



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

Sborník 3. konference
HYDROANALYTIKA 2009

HRADEC KRÁLOVÉ, 15. - 16. 9. 2009

Generální partner



Partner konference



editoři

Vladimír Sýkora, Hana Kujalová

ISBN 978-80-254-4823-6

Odborní garanti konference

Prof. Ing. Pavel Pitter, DrSc.

Mgr. Alena Čapková

Doc. Ing. Vladimír Sýkora, CSc.

Organizační výbor

Ing. Alena Nižnanská

Ing. Hana Kujalová, Ph.D.

Ing. Zuzana Cejpková, CSc.

Ing. Eva Břízová, CSc.

RNDr. Pavel Kořínek, Ph.D.

Ing. Jan Vilímeč

© CSlab spol. s r.o., 2009

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.

PŘEDMLUVA	1
SEKCE PLENÁRNÍ	3
NOVÉ NORMY PRO ANALÝZU VODY	5
Fremrová L.	
TERMINOLOGICKÉ ZVLÁŠTNOSTI A ZMĚNY V HYDROANALYTICE A HYDROCHEMII	13
Pitter P.	
JE JEŠTĚ VŮBEC CO ZLEPŠOVAT V HYDROANALYTICKÉ LABORATOŘI? (ANEŽ ZLEPŠOVÁNÍ NEMUSÍ BÝT FORMALITA).....	19
Klokočnicková E.	
METROLOGICKÁ NÁVAZNOST A NEJISTOTA VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ U VYBRANÝCH HYDROANALYTICKÝCH STANOVENÍ	21
Čapková A.	
VZORKOVÁNÍ A PŘEDÚPRAVA VZORKŮ – LEGISLATIVNÍ TEORIE VERSUS PRAXE	27
Medek J.	
NEJISTOTY VZORKOVÁNÍ ODPADNÍ VODY	29
Kořínek P., Nižnanská A., Břizová E.,	
ODBĚRY VZORKŮ VODY Z POVRCHOVÝCH VOD TEKOUČÍCH VE VODOHOSPODÁŘSKÉ LABORATOŘI PLZEŇ, POVODÍ VLTAVY, STÁTNÍ PODNIK	35
Zelený L.	
OVĚŘENÍ VZORKOVÁNÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK.....	39
Váňa M., Kučera J., Handová V., Jokešová M., Bindzar J.	
TUKY A OLEJE JAKO DŮLEŽITÝ UKAZATEL KVALITY ODPADNÍCH VOD.....	45
Vilímec J.	
NOVĚ POUŽÍVANÉ SUMÁRNÍ UKAZATELE ORGANICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ VE VODÁCH	51
Jankovská M.	
HLEDÁNÍ VZTAHU MEZI HODNOTAMI PARAMETRŮ CHSK_{Cr} A TOC V POVRCHOVÝCH VODÁCH	53
Vymazalová E., Belušová V., Palečková H., Průcha K.	
MĚŘENÍ HODNOT DOC A CHSK_{Cr} V ODPADNÍ VODĚ OPTICKOU SONDOU.....	61
Wanner F., Váňa M., Mrázek V.	
BROMIČNANY, CHLOREČNANY A CHLORITANY V DEZINFEKČNÍCH PROSTŘEDCÍCH	65
Tomešová H., Burda R., Outratová L., Hušková R.	
ÚPRAVA VODY POMOCÍ FOSFOREČNANŮ A JEJÍ VLIV NA (NE)DODRŽENÍ HYGIENICKÝCH LIMITŮ PRO OLOVO V PITNÉ VODĚ	75
Pomykačová I., Nešpůrková L., Kožíšek F., Dvořáková A., Gari D. W., Němcová V., Kantorová J.	
POROVNÁNÍ SPEKTROFOTOMETRICKÝCH KONCOVEK PRO STANOVENÍ CHSK_{Mn}	79
Kollerová L., Smrčková Š.	
PROBLEMATIKA STANOVENÍ KATIONTOVÝCH TENZIDŮ S DISULFINOVOU MODŘÍ	87
Macharová H., Sýkora V., Kujalová H.	
OPTIMALIZACE PODMÍNEK MĚŘENÍ RADIOLOGICKÝCH UKAZATELŮ V OBLASTI VELMI NÍZKÝCH AKTIVIT.....	93
Ivanovová D., Hanslík E.	
LÉČIVA JAKO ANTROPOGENNÍ ZÁTĚŽ VODNÍHO EKOSYSTÉMU.....	105
Smrčková Š., Smrček S., Břichnáčová Habartová V.	

STANOVENÍ VYBRANÝCH PESTICIDŮ A LÉČIV VE VODÁCH POMOCÍ UPLC/MS/MS.....	113
Ferenčík M., Schováňková J.	
STANOVENÍ VYBRANÝCH LÉČIV VE VODÁCH TECHNIKOU LC/MS/MS.....	123
Kule L., Dolenská P., Koželuh M.	
MUSK XYLEN A DALŠÍ SYNTETICKÉ MOŠUSOVÉ LÁTKY V POVRCHOVÝCH VODÁCH ČR .	131
Očenášková V., Pospíchalová D., Donátová H., Pudil F.	
STANOVENÍ CHLORFENOLŮ V SEDIMENTECH A KALECH S VYUŽITÍM EXTRAKCE ASE....	141
Jursíková K., Kotková B., Pospíchalová D.	
STANOVENÍ ORGANOSTANNANŮ (OTC) V POVRCHOVÝCH VODÁCH.....	143
Koutník M., Sedláková L., Komárek K.	
STANOVENÍ GLYFOSÁTU A AMPA VE VODÁCH METODOU HPLC S FLUORESCENČNÍ DETEKCÍ.....	151
Svobodová A., Donátová H.	
SROVNÁNÍ METOD MSPE A LLE PRO EXTRAKCI HALOGENOVANÝCH AROMATICKÝCH SLOUČENIN	157
Elcnerová M., Komárek K., Knittlová P.	
POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ STANOVENÍ ATRAZINU VE VODÁCH METODOU ELISA A SEPARAČNÍMI TECHNIKAMI HPLC, GC/MS.....	163
Šturm F., Marková D., Tomková K., Dvorská P., Šafářová P., Šimůnková P., Pecan L., Král P., Řezníček P., Mácha V., Plicka J.	
SEKCE POSTEROVÁ.....	169
VYUŽITIE OZONIZÁCIE NA ZVÝŠENIE BIOLOGICKEJ ROZLOŽITELNOSTI ODPADOVÝCH VÔD S OBSAHOM BENZOTIAZOLOVÝCH DERIVÁTOV	171
Kassai A., Tkáčová J., Tóthová L., Krascenits Z., Derco J.	
UKAZOVATELE ZNEČISTENIA PODZEMNÝCH VÔD V MPS.....	177
Šuster L., Tkáčová J., Shearman A.	
VÝZNAM PARAMETRU POC PŘI STANOVENÍ ORGANICKÉHO UHLÍKU	181
Macharová H., Sýkora V., Kujalová H.	
VARIANTNÍ MOŽNOSTI PŘEDÚPRAVY PEVNÝCH MATERIÁLŮ PRO STANOVENÍ EOX.....	185
Handová V., Jánošíková V., Patakiová N., Kotková B.	
STANOVENÍ VYBRANÝCH FENOLŮ METODOU HPLC S FLUORESCENČNÍM A DAD DETEKTOREM PO SPE EXTRAKCI.....	191
Truxová I.	
VYUŽITÍ NANOČÁSTIC KOVOVÉHO ŽELEZA PRO ODSTRAŇOVÁNÍ KONTAMINACE ZE ZNEČIŠTĚNÝCH VOD	197
Turková E., Škorvan O., Šváb M., Pečenka M.	
VÝBĚR A POUŽITÍ REFERENČNÍCH LÁTEK PŘI STANOVENÍ BSK₅.....	205
Manda J., Sýkora V., Kujalová H.	
STANOVENÍ NÍZKÝCH KONCENTRACÍ VODÍKU	207
Procházka J., Dohányos M.	
STANOVENÍ CHSK_{Cr} VYBRANÝCH KVARTÉRNÍCH PYRIDINIOVÝCH SOLÍ	211
Cypris M., Sýkora V., Francová J.	

VYUŽITÍ EXTRAKCE MAGNETICKOU TUHOU FÁZÍ PRO IZOLACI MOTOROVÉ NAFTY Z KONTAMINOVANÝCH VZORKŮ VODY A SROVNÁNÍ JEJÍ VÝTĚŽNOSTI S EXTRAKČÍ ROZPOUŠTĚDLEM	215
Elcnerová M., Komárek K., Knittlová P.	

STANOVENÍ ORGANOSTANNANŮ VE VODÁCH METODOU HEADSPACE SPME-GC/MS	221
Sedláková L., Koutník M., Komárek K.	

REJSTŘÍK AUTORŮ.....	223
-----------------------------	------------

INZERCE.....	227
---------------------	------------

VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí.....	229
CSLab spol. s r.o.	231
Česká asociace pro vodu CzWA.....	233
MERCK spol. s r.o.	235
Pražské vodovody a kanalizace, a.s.....	237
Laboratoř MORAVA s.r.o.....	239
Monitoring s.r.o.	241
EKO-LAB Žamberk spol. s r.o.	243
Noack ČR, spol. s.r.o.	245
GEMATEST spol. s.r.o.	247

PŘEDMLUVA

V roce 2009 se koná v pořadí třetí bienální konference „Hydroanalytika“, opět v tradičním místě Hradci Králové. Předchozí akce lze považovat za úspěšné, protože se jich vždy zúčastnil poměrně vysoký počet odborných pracovníků z různých pracovišť zahrnujících jak provozní laboratoře, tak i laboratoře výzkumných a školských institucí. Dosavadní výsledky hodnocení ukazují, že pozornost by měla být nadále věnována různým skupinám organických látek, nikoli jen jedné vybrané skupině, která zajímá jen omezený okruh specialistů. Kromě toho mají nadále význam nové informace o odběru vzorků vod, normotvorných a legislativních aspektech, vyhodnocování výsledků a akreditaci laboratoří. Tomu odpovídá i přehled odborných aspektů na třetí konferenci „Hydroanalytika“.

Ukazuje se, že tyto konference odrážejí současný vývoj analyzátorové techniky v hydroanalytice a reagují na přítomnost nových druhů kontaminantů v přírodních, užitkových a odpadních vodách, které se zahrnují do skupiny tzv. PPCP (pharmaceutical and personal care products) a POP (persistent organic pollutants). Z tohoto hlediska je největší pozornost věnována stanovení různých léčiv ve vodách vybranými instrumentálními analytickými technikami, stanovení mošusových látek, pesticidů a nově i organostannanů. Zvláštní pozornost je věnována i stanovení tuků a olejů, s čímž souvisí i terminologické problémy s různými názvy skupiny těchto látek: extrahovatelné látky, oleje a tuky, lipofilní látky, nepolární látky aj. Zde lze očekávat diskusi týkající se jednotnosti v pojmenování. Skupina tenzidů stále poutá pozornost hydroanalytiků, protože problémem jsou kationtové tenzidy, jejichž aplikace je stále významnější, avšak přijatelná metoda pro jejich sumární stanovení stále ještě chybí. Podle očekávání je určitá pozornost věnována také poměrům některých významných sumárních ukazatelů, zvláště poměru CHSK : TOC (DOC), což je způsobeno tendencí postupně eliminovat stanovení CHSK (COD), vzhledem k aplikaci drahých a toxických chemikálií. Zde je však obtížné vyrovnat se s rozdílným významem obou těchto ukazatelů, které postihují odlišné chemické vlastnosti organických látek, zejména pokud se týká kyslíkového ekvivalentu. Zdá se, že pokus o eliminaci stanovení CHSK (COD) nemá velkou naději na úspěch. Proto rozšíření chemických individuů o další látky dichromanem těžko oxidovatelných má svůj význam. Pokud se týká separačních technik je opět věnována pozornost extrakci magnetickou tuhou fází, která má určité přednosti před ostatními technikami. V posledních letech je ve všech odvětvích chemie věnována pozornost tzv. nanotechnologiím. Proto i z hydrochemického hlediska je velmi atraktivní přednáška o chemickém chování nanočástic železa, jejichž reaktivita je mimořádná a nachází uplatnění i při odstraňování kontaminace podzemních vod.

Organizátoři konference uvítají jakékoli připomínky a náměty, které by mohly zvýšit odbornou úroveň hydroanalytických konferencí a případně rozšířit jejich tématický okruh. Pro tento účel budou k dispozici anketní listky. Doufám, že i třetí konference „Hydroanalytika 2009“ splní svůj účel, bude úspěšná a zúčastní se jí opět nadprůměrný počet zájemců.

Pavel Pitter

SEKCE PLENÁRNÍ

NOVÉ NORMY PRO ANALÝZU VODY

Lenka Fremrová

HYDROPROJEKT CZ a.s., Tábořská 3, 140 16 Praha 4
e-mail: lenka.fremrova@hydroprojekt.cz

V tomto referátu je uveden přehled norem pro analýzu vody vydaných v roce 2009 a informace o rozpracovaných normách.

Do soustavy českých technických norem bylo zavedeno překladem několik evropských a mezinárodních norem. Příslušné normy ČSN jsou uvedeny dále:

ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Stanovení bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, fosforečnanů a síranů

Tato část ISO 10304 určuje metodu stanovení rozpuštěných bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, orthosfosforečnanů a síranů ve vodách, např. v pitné, podzemní, povrchové a odpadní vodě, ve vyluzích a mořské vodě kapalinovou chromatografií iontů. Dolní mez stanovitelnosti je $\geq 0,05$ mg/l pro bromidy a dusitany a $\geq 0,1$ mg/l pro chloridy, fluoridy, dusičnany, orthofosforečnany a sírany. Pracovní rozsah může být rozšířen na nižší koncentrace, pokud je vzorek náležitě upraven (např. podmínky pro stopovou analýzu, předkoncentrace), nebo je použit UV detektor (pro bromidy, dusičnany a dusitany).

Vzorek se upraví, aby se odstranily nerozpuštěné látky, siřičitany a ionty kovů, pokud je to nutné. Sledované anionty jsou separovány kapalinovou chromatografií. Jako stacionární fáze se používá měnič aniontů a jako mobilní fáze pro izokratickou nebo gradientovou eluci se používají vodné roztoky solí slabých jedno- nebo dvojsytných kyselin (např. uhličitanu a hydrogenuhličitanu). K detekci se užívá vodivostní detektor (CD). Dostatečně nízká konduktivita mobilních fází má zásadní význam pro práci s CD. Proto se CD často kombinují s potlačovací kolonou (s měničem kationtů), která snižuje konduktivitu mobilní fáze a převádí separované anionty na odpovídající kyseliny. K provedení této analýzy není požadován UV detektor, ale může být použit pro bromidy, dusičnany nebo dusitany, pokud je požadována vyšší citlivost nebo v případě rušivých vlivů matrice pro CD. Pokud se používá, mohou být bromidy, dusičnany a dusitany měřeny při $\lambda = 200$ nm až $\lambda = 215$ nm.

Norma byla předána v červnu 2009 do schvalovacího řízení Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ). Po vydání nahradí normu ČSN EN ISO 10304-1 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody z roku 1997 a ČSN EN ISO 10304-2 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 2: Stanovení bromidů, chloridů, dusičnanů, dusitanů, ortofosforečnanů a síranů v odpadních vodách z roku 1998.

ČSN EN ISO 11348 (75 7734) Jakost vod – Stanovení inhibičního vlivu vzorků vod na světelnou emisi *Vibrio fischeri* (Zkouška na luminiscenčních bakteriích)

- Část 1: Metoda s čerstvě připravenými bakteriemi

- Část 2: Metoda se sušenými bakteriemi

- Část 3: Metoda s lyofilizovanými bakteriemi.

ČSN EN ISO 11348 popisuje tři metody stanovení inhibice luminiscence emitované mořskými bakteriemi *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177). Tato metoda je použitelná pro:

- odpadní vody;
- vodné výluhy a průsakové vody;
- sladké vody (povrchové a podzemní vody);
- slané a brakické vody;
- jednotlivé látky, zředěné ve vodě.

Inhibice emise světla kultur *Vibrio fischeri* se stanovuje v koncentrační řadě. Ve zkumavkách se smíchají určené objemy zkoušeného vzorku nebo ředěného vzorku se suspenzí luminiscenčních bakterií. Kritériem zkoušení je snížení luminiscence, měřené po expozici 15 min nebo 30 min, a volitelně po 5 min. V úvahu se bere korekční faktor (f_{KT}), který je měřítkem změn intenzity kontrol během doby expozice. Pomocí koncentračních řad je možné stanovit inhibiční účinek vzorku vody jako nejvyšší neúčinné ředění (LID) nebo jako hodnoty EC_{20} , popř. EC_{50} (EC je účinná koncentrace). Norma byla vydána tiskem v květnu 2009 a nahradila normu ČSN EN ISO 11348 z roku 2000.

ČSN EN ISO 15088 (75 7762) Jakost vod – Stanovení akutní toxicity odpadních vod pro jikry dania pruhovaného (*Danio rerio*)

Tato norma specifikuje metodu stanovení stupňů ředění nebo koncentrací jako míry akutního toxického účinku odpadní vody pro jikry během 48 h. Tato norma je použitelná také pro čištěné městské odpadní vody a průmyslové odpadní vody. Tato norma byla připravena jako náhrada zkoušky akutní toxicity pro ryby. Pokud se používá pro odpadní vody, poskytuje stejné nebo podobné výsledky jako zkouška akutní toxicity pro ryby (např. podle ČSN ISO 7346-1 Jakost vod – Stanovení akutní letální toxicity látek pro sladkovodní ryby [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] – Část 1: Statická metoda nebo ČSN ISO 7346-2 Jakost vod – Stanovení akutní letální toxicity látek pro sladkovodní ryby [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)] – Část 2: Obnovovací metoda). Pokud se používá pro jednotlivé látky, je možná různá citlivost obou vývojových stadií organismu.

V ředicích řadách se odměřený objemový zlomek odpadní vody smíchá s ředící vodou, čímž vzniknou definovaná ředění, *D*. Po expozici oplodněných jiker ve zkoušených sadách v mikrodestičkách po dobu 48 h je stanoveno ředění, při kterém není pozorován žádný toxický účinek (LID). Jako pozitivní kontrola se zkouší roztok referenční látky 3,4-dichloranilinu s koncentrací 3,7 mg/l s 10 oplodněnými jikrami. Tato norma může být bez změny uspořádání zkoušky používána také k výpočtu hodnot EC₅₀, založených na vztahu dávka-odezva. Norma byla vydána tiskem v květnu 2009.

Oprava 1 ČSN EN ISO 9308-1 (75 7836) Jakost vod – Stanovení *Escherichia coli* a koliformních bakterií – Část 1: Metoda membránových filtrů

Oprava 1 normy obsahuje především nové znění článku 8.3 s upozorněním na to, že některé kmeny *Klebsiella oxytoca* mají pozitivní test na tvorbu indolu. Aby se zamezilo falešně pozitivním výsledkům při stanovení *Escherichia coli*, je vhodné navíc provést potvrzující test s β -glukuronidázou (*E. coli* má pozitivní reakci, *K. oxytoca* negativní). K opravě 1 normy byly připojeny tři vysvětlující národní poznámky, které usnadňují její používání (obsahují např. informace o způsobu provedení testu s β -glukuronidázou). Oprava normy byla předána v květnu 2009 do schvalovacího řízení Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.

ČSN EN ISO 22032 (75 8056) Jakost vod – Stanovení vybraných bromovaných difenyletherů v sedimentech a čistírenských kalech – Metoda plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie po extrakci

Tato norma specifikuje metodu pro stanovení vybraných polybromovaných difenyletherů (PBDE) v sedimentech a kalech plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS) s ionizací nárazem elektronů (EI) nebo s negativní chemickou ionizací (NCI). Při použití GC-EI-MS je tato metoda použitelná pro vzorky obsahující 0,05 $\mu\text{g/kg}$ až 25 $\mu\text{g/kg}$ tetra- až oktabromovaných kongenerů a 0,3 $\mu\text{g/kg}$ až 100 $\mu\text{g/kg}$ dekabromdifenyletheru (BDE-209). Při použití GC-NCI-MS je možné stanovit přibližně desetkrát nižší koncentrace. Riziko nesprávné interpretace rušivých látek je menší u EI vzhledem k větší specifičnosti. Podle této normy je možné analyzovat také další bromované difenylethery po dostatečné validaci v každém jednotlivém případě.

Bromované difenylethery jsou extrahovány z vysušeného vzorku organickým rozpouštědlem. Extrakt se čistí např. preparativní kolonovou chromatografií s několika vrstvami silikagelu. Po zkoncentrování se bromované difenylethery separují kapilární plynovou chromatografií a jsou detekovány buď hmotnostní spektrometrií v modu monitoringu vybraného iontu (GC-MS) s ionizací nárazem elektronů nebo s negativní chemickou ionizací. Pro stanovení koncentrace bromovaných difenyletherů ve vzorku se používá kalibrace celého postupu s vnitřním standardem. Norma byla předána v květnu 2009 do schvalovacího řízení Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.

V dubnu 2009 byly vydány revize norem ČSN ISO 6107-2 (75 0175) Jakost vod – Slovník – Část 2 a ČSN ISO 6107-7 (75 0175) Jakost vod – Slovník – Část 7, které nahradily příslušné části ČSN ISO 6107 z roku 1996.

V 1. pololetí roku 2009 bylo vydáno několik norem ČSN a odvětvových technických norem vodního hospodářství (TNV), které zpracovali členové technické normalizační komise č. 104 „Jakost vod“:

ČSN 75 7347 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných anorganických solí (RAS) v odpadních vodách – Gravimetrická metoda po filtraci filtrem ze skleněných vláken

Požadavek na samostatné stanovení anorganických látek v odpadních vodách s názvem "rozpuštěné anorganické soli (RAS)" je obsažen v legislativních přepisech ČR týkajících se požadavků na jakost odpadních vod a poplatků za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Pro stanovení RAS není možné použít ČSN 75 7346 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných látek, kapitola 5 Stanovení rozpuštěných látek žíhaných.

ČSN 75 7346 umožňuje různou předúpravu vzorku (filtraci) v závislosti na druhu vody a účelu stanovení. Pro legislativní požadavky je však nezbytné způsob úpravy vzorku odpadní vody jednoznačně definovat, a tím stanovení RAS oddělit od obecného stanovení rozpuštěných látek žíhaných (RL550) v přírodních a užitkových vodách. Kromě toho analýza odpadních vod, zejména průmyslových, má některá svá specifika.

Norma ČSN 75 7347 specifikuje uzanční referenční gravimetrickou metodu stanovení rozpuštěných anorganických solí pro účely hodnocení znečištění odpadních vod podle legislativních požadavků. Stanovení RAS je jen přibližnou mírou obsahu anorganických rozpuštěných látek v odpadní vodě. Teplota žíhání 550 °C je volena tak, aby došlo ke spálení organického uhlíku, ale aby změny v anorganickém složení odparku byly pokud možno malé. Těmto změnám však nelze nikdy zcela zabránit. Amonné soli sublimují nebo se zcela rozkládají, rozkládají se také některé dusičnany, uhličitany a chloridy v závislosti na celkovém iontovém složení vody. Proto RAS odhadnuté ze zbytku po žíhání odparku obvykle podceňují skutečný obsah anorganických rozpuštěných látek. Metodu lze použít pro vzorky odpadních vod s koncentrací RAS od 100 mg/l do 2 500 mg/l (při zkoušeném objemu vzorku 100 ml). Pracovní rozsah lze rozšířit použitím menšího zkoušeného objemu vzorku. Vzorek odpadní vody se zfiltruje filtrem ze skleněných vláken se střední velikostí pórů $1,0 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$. Známý objem filtrátu se odpaří do sucha a odparek se vysuší při teplotě 105 °C. Pak se odparek vyžihá při teplotě 550 °C. Hmotnost zbytku po žíhání (RAS) se stanoví vážením. Norma byla vydána tiskem v dubnu 2009, současně byla zrušena TNV 75 7347 z roku 2003.

ČSN 75 7440 Jakost vod – Stanovení celkové rtuti termickým rozkladem, amalgamací a atomovou absorpční spektrometrií

Tato norma platí pro stanovení celkové rtuti ve vzorcích všech druhů vod. V základním provedení je metoda použitelná pro analýzu vzorků vod bez předchozí chemické úpravy. Alternativně je možno tuto metodu použít ke stanovení rtuti ve vyluzích tuhých vzorků (např. kalů) nebo ve vzorcích po úplném rozkladu. Postupy provedení výluhů nebo rozkladů nejsou součástí této normy. Pracovní rozsah metody závisí na zkoušeném objemu vzorku a na použitém analyzátoru. Pro zkoušený objem 500 μl je pracovní rozsah od 0,1 $\mu\text{g/l}$ do 50 $\mu\text{g/l}$. Obvyklý dynamický rozsah analyzátoru je od 0,05 ng do 600 ng (absolutní hmotnost rtuti ve zkoušeném objemu). Pro vyšší koncentrace se používá menší zkoušený objem, obvykle 200 μl , nebo se vzorek ředí. Ředěním se zlepší shodnost a správnost výsledků. Vzhledem k paměťovému efektu není vhodné při analýze čistě vody rutinně používat vyšší oblast rozsahu přístroje. Stanovení nižších koncentrací Hg než 0,1 $\mu\text{g/l}$ je možné po zkoncentrování vzorku opakovaným dávkováním zkoušeného objemu a odpařením vzorku přímo v dávkovacím zařízení přístroje.

K uvolnění rtuti ze vzorku dochází řízeným ohřevem ve spalovací trubici přístroje. Nejdříve se vzorek vysuší a potom proběhne termický rozklad v proudě kyslíku při teplotě od 850 °C do 900 °C. Produkty rozkladu jsou proudem kyslíku unášeny do druhé části spalovací trubice vyplněné katalyzátorem, jehož teplota je udržována na 750 °C. Zde dochází k dokončení oxidace, zachycení halogenů, oxidů dusíku a oxidů síry. Rozkladné produkty jsou dále vedeny do amalgamátoru, který je temperován na 120 °C, stejně jako měřicí kyvety. V amalgamátoru se selektivně zachytí páry rtuti, které jsou potom krátkodobým intenzivním ohřevem vytěsněny do dvou měřicích kyvet (dva měřicí rozsahy). Absorbance (zpravidla plocha píku) se měří při 253,7 nm jako funkce koncentrace rtuti. Norma byla vydána tiskem v dubnu 2009, současně byla zrušena TNV 75 7440 z roku 1998.

ČSN 75 7455 Jakost vod – Stanovení dusičnanů – Fotometrická metoda s 2,6-dimethylfenolem – Metoda ve zkumavkách

V roce 2005 byla zrušena norma na stanovení dusičnanů ve vodách ISO 7890-1 Water Quality – Determination of nitrate – Part 1: 2,6-dimethylphenol spectrometric method. V ČR byla příslušná norma ČSN ISO 7890-1 Jakost vod – Stanovení dusičnanů – Část 1: Spektrometrická metoda s 2,6-dimethylfenolem zrušena v říjnu 2006. Ukázalo se však, že podle této normy se v laboratořích v ČR pracuje i nadále, především podle její modifikované podoby ve zkumavkách, kdy metoda je velice praktická a i úsporná z pohledu spotřeby chemikálií. Metoda je jednoduchá a rychlá. Z výše uvedených důvodů navrhlí členové technické normalizační komise č. 104 „Jakost vod“ vypracování samostatné ČSN pro stanovení dusičnanů ve vodách reakcí s 2,6-dimethylfenolem.

Norma ČSN 75 7455 specifikuje absorpční fotometrickou metodu stanovení dusičnanů ve zkumavkách. Zkouška je použitelná k rozboru pitné nebo surové vody. Dále je vhodná jako metoda stanovení dusičnanů (v roztoku po oxidační mineralizaci) při stanovení dusíku v odpadních vodách podle ČSN EN ISO 11905-1 Jakost vod – Stanovení dusíku – Část 1: Metoda oxidační mineralizace peroxodisíranem. Metodou podle ČSN 75 7455 lze stanovit koncentraci dusičnanů do 50 mg/l ve zkoušeném objemu vzorku 500 μl při použití zkumavek s průměrem 16 mm. Mez stanovitelnosti je 1 mg/l. Dusičnany reagují s 2,6-dimethylfenolem v přítomnosti kyseliny sírové a kyseliny fosforečné za vzniku cihlově červeného 2,6-dimethyl-4-nitrofenolu. Hodnota absorbance reakčního produktu se měří fotometricky. Norma byla vydána tiskem v dubnu 2009.

ČSN 75 7623 Jakost vod – Stanovení radia 226 emanometricky bez koncentrování

Tato norma platí pro stanovení objemové aktivity radia 226 (^{226}Ra) ve vodách scintilačně emanometrickou metodou bez koncentrování ^{226}Ra srážením. Metoda je určena ke stanovení objemové aktivity ^{226}Ra ve vzorcích

s velmi nízkou koncentrací nerozpuštěných látek, např. ve vzorcích podzemních a pitných vod. Při stanovení je nutné dodržet ustanovení ČSN 75 7600 Jakost vod – Stanovení radionuklidů – Všeobecná ustanovení. Vzorek se po úpravě převede do emanační nádoby. Provzdušněním se odstraní zůstatkový ^{222}Rn . Radioaktivní přeměnou ^{226}Ra vzniká v emanační nádobě ^{222}Rn , který je po uplynutí stanovené doby vytěšňován vymřelým plynem do cirkulačního okruhu se scintilačním detektorem. Změřený počet impulsů od ^{222}Rn a jeho krátkodobých dceřiných produktů emitujících záření alfa se přepočte na odpovídající objemovou aktivitu ^{226}Ra . Norma byla vydána tiskem v dubnu 2009, současně byla zrušena TNV 75 7623 z roku 1999.

ČSN 75 7835 Jakost vod – Stanovení termotolerantních koliformních bakterií a Escherichia coli

Tato norma určuje metodu pro stanovení termotolerantních (fekálních) koliformních bakterií a Escherichia coli. Metoda může být použita pro stanovení termotolerantních (fekálních) koliformních bakterií ve všech typech vod kromě těch, u nichž přítomnost nerozpuštěných látek ruší filtraci nebo vysoký počet jiných organismů inhibuje růst stanovovaných bakterií. Pro stanovení Escherichia coli je metoda určena zejména pro povrchovou vodu, kdy nadměrný růst doprovodné mikroflóry znemožňuje použití metody podle ČSN EN ISO 9308-1 Jakost vod – Stanovení Escherichia coli a koliformních bakterií – Část 1: Metoda membránových filtrů a kdy zároveň nelze použít metodu nejpravděpodobnějšího počtu podle ČSN EN ISO 9308-3 Jakost vod – Stanovení Escherichia coli v povrchových a odpadních vodách – Část 3: Miniaturizovaná metoda stanovení v tekutém médiu (stanovení MPN) (zejména při nižších počtech E. coli ve vzorku).

Zkoušený podíl vzorku nebo zředěný vzorek se přefiltruje přes membránový filtr, který se pak přenesou na selektivní kultivační agarové médium s laktózou. Naočkované misky s membránovými filtry se kultivují po dobu 18 h až 24 h při teplotě 44 °C. Spočítají se kolonie termotolerantních koliformních bakterií. Při stanovení Escherichia coli se vyhodnocené membránové filtry přenesou na kultivační médium s 4-methyl-umbelliferyl- β -D-glukuronidem, na němž se kultivují další 2 h až 4 h ve tmě při teplotě 36 °C. Po sekundární kultivaci se pod UV lampou spočítají kolonie Escherichia coli, vykazující světle modrou fluorescenci. Norma byla vydána tiskem v březnu 2009, současně byla zrušena TNV 75 7835 z roku 1999.

TNV 75 7055 Jakost vod – Odběr vzorků – Návod pro odběr vzorků ke stanovení těkavých organických látek (VOC)

Vhodný odběr vzorků je nezbytnou podmínkou použitelných analytických výsledků. Těkavé organické látky jsou látky náchylné ke ztrátám i znečištění během vzorkování, dopravy a uchovávání vzorků. Jde o látky s vysokou tenzí par, nízkým bodem varu, omezeně mísitelné s vodou. Lze očekávat jejich ztráty v důsledku fotolýzy, těkání, mikrobiálního a chemického rozkladu. Na druhé straně mohou VOC do vzorků difundovat z ovzduší a z prostředí, což může vést k vyšším stanoveným koncentracím. Koncentrace VOC ve vodě je proměnlivá a vodné roztoky jsou poměrně nestabilní. To klade zvýšené nároky na odběr vzorků a manipulaci s nimi.

Norma TNV 75 7055 poskytuje návod pro odběr vzorků vod ke stanovení VOC a pro bezpečnou dopravu, manipulaci a uchování těchto vzorků před začátkem analýzy. Je určena k odběru vzorků, které jsou analyzovány za účelem porovnání výsledků stanovení s legislativními limity. Není určena pro speciální případy. Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod ke stanovení VOC na znečištěných místech jsou uvedeny v ČSN ISO 5667-18 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 18: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod na znečištěných místech. Obecné informace o odběru vzorků z různých vodních útvarů jsou uvedeny v příslušných částech ČSN ISO 5667 Jakost vod – Odběr vzorků. Norma TNV 75 7055 byla vydána tiskem v únoru 2009.

TNV 75 7552 Jakost vod - Stanovení těkavých organických látek (VOC) – Metoda zakoncentrování mikroextrakcí tuhou fází (SPME) z parního prostoru (head space) a stanovení plynovou chromatografií

Tato norma popisuje metodu stanovení koncentrace vybraných VOC v pitné, podzemní, povrchové a odpadní vodě plynovou chromatografií po izolaci a zakoncentrování mikroextrakcí tuhou fází (SPME) z parního prostoru nad kapalinou. Pracovní rozsah závisí na matici, na analyzované sloučenině a na použitém detektoru plynového chromatografu. V normě jsou v tabulce uvedeny těkavé aromatické a halogenované uhlovodíky, pro které je metoda SPME vhodná.

Těkavé organické látky se extrahují z plynné fáze nad vzorkem vody mikroextrakcí tuhou fází. Mikroextrakce se provádí chemicky modifikovaným křemenným vláknem, jehož povrch je pokryt vhodným adsorbentem (polymerem). Během extrakce je vlákno umístěno v prostoru nad vzorkem v uzavřené vialce. Po ukončení extrakce se vlákno z vialky vyjme a vloží se přímo do injektoru plynového chromatografu, kde dojde k tepelné desorpci. Analyzované látky jsou tak vneseny na kolonu plynového chromatografu, kde dojde k jejich rozdělení. Následuje detekce jednotlivých sloučenin vhodným detektorem. Látky, jejichž stanovení metodou podle této normy bylo ověřeno, uvádí tabulka v příloze B této normy. V příloze C jsou obsaženy příklady chromatografických podmínek. Norma byla vydána tiskem v únoru 2009.

Při prověření TNV v oblasti jakosti vod a posouzení možnosti jejich transformace do ČSN v roce 2007 bylo doporučeno transformovat šestnáct TNV do ČSN. Transformace by se měla uskutečnit v letech 2008 až 2010. V letošním roce členové technické normalizační komise č. 104 „Jakost vod“ rozpracovali návrhy několika norem:

ČSN 75 7385 Jakost vod - Stanovení železa a manganu – Metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie (transformace TNV 75 7385)

Pro stanovení Fe a Mn metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie není vydána norma ČSN EN ISO, ČSN EN, ČSN ISO ani ČSN. V praxi se TNV 75 7385 používá zejména pro stanovení vyšších koncentrací Fe a Mn. Při zkouškách způsobilosti v roce 2007 použila tuto metodu pro analýzu odpadní vody s úspěchem většina laboratoří, tj. 64 % pro Fe a 66 % pro Mn..

ČSN 75 7415 Jakost vod - Stanovení celkových kyanidů (transformace TNV 75 7415)

Pro stanovení celkových kyanidů byla v roce 2003 vydána ČSN EN ISO 14403 Jakost vod – Stanovení veškerých kyanidů a volných kyanidů kontinuální průtokovou analýzou. Kontinuální průtoková analýza je však náročná na instrumentaci, proto se používá v menším počtu laboratoří než TNV 75 7415.

ČSN 75 7477 Jakost vod - Stanovení síranů odměrnou metodou s dusičnanem olovnatým (transformace TNV 75 7477)

Pro stanovení síranů jsou vedle TNV 75 7477 k dispozici tři normy:

1. ČSN EN ISO 10304-1 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody,
2. ČSN EN ISO 10304-2 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 2: Stanovení bromidů, chloridů, dusičnanů, dusitanů, ortofosforečnanů a síranů v odpadních vodách,
3. TNV 75 7476 Jakost vod – Stanovení rozpuštěných síranů – Gravimetrická metoda s chloridem barnatým.

Metoda popsaná v TNV 75 7477 představuje oproti uvedeným normám klasickou alternativu odměrného stanovení pro laboratoře, které nedisponují nákladnou instrumentací. Používá se stále úspěšně v řadě laboratoří proto, že představuje méně pracnou metodu ve srovnání s gravimetrií podle TNV 75 7476.

ČSN 75 7520 Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK_{Cr}) (transformace TNV 75 7520)

Pro stanovení CHSK_{Cr} jsou vedle TNV 75 7520 k dispozici dvě normy:

1. ČSN ISO 6060 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku,
2. ČSN ISO 15705 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr}) – Metoda ve zkumavkách.

Mezinárodní normy, na rozdíl od TNV 75 7520, úplně nepokrývají potřeby praxe. ČSN ISO 6060 je použitelná pro vzorky vody s hodnotou CHSK_{Cr} od 30 mg/l do 700 mg/l; přesahuje-li CHSK_{Cr} hodnotu 700 mg/l, vzorek vody se ředí. ČSN ISO 15705 je použitelná pro neředěné vzorky vody s hodnotou CHSK_{Cr} až do 1 000 mg/l; vzorky vody s vyšší hodnotou CHSK_{Cr} vyžadují zředění. V ČSN ISO 6060 nejsou zahrnuty používané varianty odměrného stanovení, např. stanovení hodnot nižších než 30 mg/l. V ČSN ISO 15705 není zahrnuto fotometrické stanovení, které se neprovádí ve zkumavkách, ale v kyvetách, např. 50 mm. Technické připomínky k normám ČSN ISO 6060 a ČSN ISO 15705 jsou takového charakteru, že nebylo možno je začlenit do vydaných ČSN ISO formou národních poznámek. Proto bude provedena revize textu TNV 75 7520 a její transformace do ČSN. Metodu podle TNV 75 7520 mají akreditovanou všechny laboratoře, které stanovení CHSK_{Cr} provádějí.

ČSN 75 7625 Jakost vod – Stanovení radonu 222 kapalinovou scintilační měřicí metodou (transformace TNV 75 7625)

Tato norma je určena ke stanovení objemové aktivity radonu 222 ve vzorcích čirých podzemních vod, pitných vod včetně vod balených, přírodních minerálních vod, balených vod stolních a kojeneckých. Pro toto stanovení neexistuje alternativní metoda. Vývoj přístrojové techniky směřuje k rozšiřování metod založených na využívání kapalinových scintilačních spektrometrů a lze tak očekávat širší využití v blízké budoucnosti. V roce 2005 byla vydána změna normy, která uvádí vyjadřování výsledku stanovení v souladu s revidovanou ČSN 75 7600 Jakost vod – Stanovení radionuklidů – Všeobecná ustanovení. Je potřebná transformace této TNV na ČSN a zapracování změny z roku 2005.

ČSN 75 7837 Jakost vod - Stanovení koliformních bakterií v nedesinfikovaných vodách (transformace TNV 75 7837)

Pro stanovení koliformních bakterií a *Escherichia coli* jsou k dispozici dvě normy:

1. ČSN EN ISO 9308-1 Jakost vod – Stanovení *Escherichia coli* a koliformních bakterií – Část 1: Metoda membránových filtrů
2. ČSN EN ISO 9308-3 Jakost vod – Stanovení *Escherichia coli* v povrchových a odpadních vodách – Část 3: Miniaturizovaná metoda stanovení v tekutém médiu (stanovení MPN).

ČSN EN ISO 9308-1 je vhodná hlavně pro stanovení *Escherichia coli* a koliformních bakterií v desinfikovaných a jiných pitných vodách s nízkým počtem bakterií. ČSN EN ISO 9308-3 se používá pro stanovení pouze *Escherichia coli* v povrchových a odpadních vodách. Ani jedna z těchto norem však není vhodná pro stanovení koliformních bakterií v nedesinfikovaných vodách. TNV 75 7837 se používá zejména pro stanovení koliformních bakterií v povrchových vodách a v těch pitných vodách, kde nadměrný růst doprovodné mikroflory znemožňuje použití metody podle ČSN EN ISO 9308-1.

V plánu technické normalizace na rok 2009 je také zavedení několika norem ISO překladem. Budou zpracovány např. normy:

Revize ČSN ISO 10523 Jakost vod – Stanovení pH

Revize ČSN ISO 5667-17 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 17: Pokyny pro odběr vzorků plavenin

ČSN ISO 6107-3 Jakost vod – Slovník – Část 3, Dodatek 1

Revize ČSN ISO 6107-5 Jakost vod – Slovník – Část 5

Revize ČSN ISO 6107-6 Jakost vod – Slovník – Část 6

ČSN ISO 6107-8 Jakost vod – Slovník – Část 8, Dodatek 1

TRANSFORMACE TECHNICKÉ NORMALIZACE V ČESKÉ REPUBLICE

Podle rozhodnutí Ministerstva průmyslu a obchodu byl ke dni 31.12.2008 zrušen Český normalizační institut (ČNI) a tím také došlo ke zrušení pověření této právnické osoby k zabezpečení tvorby a vydávání technických norem. Od 1.1.2009 zabezpečuje tvorbu a vydávání českých technických norem Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ).

Ministerstvo průmyslu a obchodu určilo tři základní priority, které jsou součástí procesu transformace technické normalizace v ČR:

zlepšení dostupnosti ČSN, a to především využitím internetového přístupu k elektronické formě norem (přístup pouze pro čtení, popřípadě také s možností tisku);

výrazné zlevnění ČSN, a to až na 50 % cen platných v roce 2008;

zlepšení srozumitelnosti ČSN, což se týká jejich obsahu, používané terminologie a kvality překladů evropských (EN) a mezinárodních (ISO) norem do českého jazyka. Součástí transformace je také vytváření podmínek pro to, aby co největší počet ČSN byl dostupný v českém jazyce.

Normy ČSN jsou přístupné hlavně v elektronické formě – přístup k ČSN je umožněn prostřednictvím internetu jak individuálním zájemcům, tak zástupcům průmyslu, vědy a výzkumu i odborným společnostem, sdružením apod. Přístup je umožněn za jednotné stanovených podmínek k celému fondu platných ČSN s odstupňovaným limitem povolených stránek k tisku. Podrobnosti o této službě a přihlašovací formulář naleznete na internetu na stránkách ÚNMZ (www.unmz.cz, **nadpis „ČSN online“**).

Dostupnost tištěných technických norem by měla být zlepšena jednak snížením ceny až o 50 % (v závislosti na počtu stran), jednak jejich distribucí subjekty, kterým bude jejich tisk umožněn. V roce 2009 začne fungovat síť distributorů tištěných ČSN, kteří budou navazovat na služby, které zajišťoval Český normalizační institut. Pultový prodej tištěných norem v Informačním centru ÚNMZ v ulici Biskupský dvůr v Praze 1 bude zachován.

V oblasti tvorby technických norem je cílem ÚNMZ, kdy jeho přímými smluvními partnery budou oborově a sektorově orientovaná **Centra technické normalizace** (CTN). CTN potom budou uzavírat smlouvy s jednotlivými zpracovateli norem.

Centrum technické normalizace je označení, které ÚNMZ propůjčuje do užívání právnickým osobám, jež se aktivně účastní procesu tvorby technických norem na úrovni mezinárodních a evropských normalizačních organizací, přejímání evropských a mezinárodních technických norem do soustavy českých technických norem a tvorby původních ČSN a s tím spojené další činnosti, jako např. připomínkování, formulace odborných vyjádření a stanovisek, účasti na činnosti technických normalizačních komisí apod.

Centrum technické normalizace v HYDROPROJEKTU CZ a.s. zajišťuje tvorbu norem v těchto oblastech:

- vodárenství
- kanalizace
- jakost vod
- analýza kalů a nakládání s kaly
- hydrologie
- hydrotechnika
- hydromeliorace
- odpadové hospodářství
- kvalita půdy.

Informace o normách vodního hospodářství jsou dostupné na internetu na adrese www.hydroprojekt.cz, pod nadpisem Technická normalizace.

Pokud máte zájem se zúčastnit připomínkového řízení k návrhům konkrétních ČSN, doporučuji Vám sledovat Věstník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (je dostupný na internetu na stránkách ÚNMZ: www.unmz.cz). Ve věstníku jsou zveřejňovány zahájené normalizační úkoly, k nimž se můžete přihlásit u zpracovatele návrhu normy.

TERMINOLOGICKÉ ZVLÁŠTNOSTI A ZMĚNY V HYDROANALYTICE A HYDROCHEMII

Pavel Pitter

*Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha
Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Pavel.Pitter@vscht.cz*

Účelem této přednášky je seznámit pracovníky v oboru hydrochemie a hydroanalytiky s některými připravovanými nebo již uskutečněnými terminologickými změnami a upozornit na některé zvláštnosti a případně i nesrovnalosti.

UKAZATEL CELKOVÝ NEBO VEŠKERÝ

Ve starších normách nebo publikacích převažoval název „veškerý“. V posledních letech však tento název je postupně nahrazován názvem „celkový“. Ve starších normách se dosud vyskytuje název „veškeré kyanidy“, „veškerý oxid uhličitý“, „veškeré látky“ aj. Nahlédneme-li do výkladového slovníku jazyka českého znamená slovo „veškerý“ jsoucí všeho druhu, úplně všechen, bez výjimky, beze zbytku, úplný soubor. U většiny sumárních analytických stanovení nelze však stanovit veškerý obsah uvažovaných látek. Např. nelze stanovit veškeré kyanidy, protože při jejich stanovení nereagují stabilní kyanokomplexy kobaltu, rtuti a zlata a některé organické kyanosloučeniny. Obdobně nelze stanovit veškerý fosfor, protože za daných podmínek nejsou stanoveny některé organofosforové sloučeniny. Jako další příklad mohou sloužit veškeré látky, protože při stanovení RL105 se již rozkládají hydrogenuhlíčitany a unikají těkavé látky, takže nelze hovořit o veškerých látkách, ale o látkách celkových. To se týká většiny dalších sumárních ukazatelů v hydroanalytice. Proto je na místě preferovat název „celkový“ před „veškerý“, protože výsledky sumárních stanovení (ale i jednotlivých komponent) jsou dány předepsanými podmínkami příslušného analytického stanovení. Z uvedených důvodů je nutné počítat s tím, že při revizi a nových vydání norem bude dosud někde uvedený název „veškerý“ nahrazen názvem „celkový“. Názvu „celkový“ je nejbližší anglický ekvivalent „total“, který se zkracuje značkou „T“ (TOC, TOD, TN_b, TS, TDS), která již byla do značné míry převzata i do české literatury. Pokud se týká teoreticky vypočítaných hodnot některých ukazatelů používá se značka Th (theoretical), např. ThOD, ThOC, aby se zajistil rozdíl od významu značky T.

CELKOVÝ CHLOR A CELKOVÝ AKTIVNÍ CHLOR

V tomto případě je nutné upozornit na zásadní nesrovnalost v terminologii, která se stále ještě vyskytuje v hydroanalytice a hydrochemii. Tak jako se rozumí pod názvy celkový fosfor, celkový dusík, celkové železo, celkový organický uhlík apod. všechny stanovitelné formy existence těchto složek, tak pod pojmem celkový chlor se musí rozumět nejenom látky přicházející v úvahu při hygienickém zabezpečení vody chlorací (kyselinu chlornou, chlornany, chloraminy, molekulární chlor, oxid chloričitý, chloritany, chlor obsažený v přítomných organických látkách), ale především také chloridy. Stejně tak jako se vyjadřuje celkový obsah fosforu jako P, celkový obsah dusíku jako N, celkový obsah síry jako S, celkový obsah železa jako Fe atd., měl by se vyjadřovat obsah celkového chloru jako Cl. Protože při dezinfekci vody se dominantně používá molekulární chlor, chlornan, chloraminy a oxid chloričitý byl v hydroanalytice a vodárenství zaveden pojem „celkový aktivní chlor“, čímž se rozumí formy existence chloru, které za daných podmínek uvolňují z jodidů jod. Dělí se na „volný aktivní chlor“ (především kyselinu chlornou, chlornanový anion, oxid chloričitý a molekulární chlor) a „vázaný aktivní chlor“ (chloraminy a některé organické chlorderiváty). Pokud se stanovuje aktivní chlor po chloraci vody hovoří se o „zbytkovém aktivním chloru“. Je proto zapotřebí odlišovat koncentraci celkového chloru od koncentrace celkového aktivního chloru. V obou případech by se měly výsledky udávat v mg/l jako Cl nikoli jako Cl₂ z následujících důvodů.

Rozpustí-li se molekulární chlor ve vodě dochází při hodnotách pH obvyklých v přírodních vodách okamžitě k jeho hydrolyze na HClO a ClO⁻. Při hodnotách pH nad 4,0 je v roztoku molekulární chlor přítomen již jen v nepatrných rovnovážných koncentracích a jako molekula Cl₂ převažuje teprve při hodnotách pH kolem 2 a nižších. Z toho vyplývá, že molekulární chlor není v obvyklých podmínkách ve vodách přítomen v této formě. Proto vyjadřování obsahu aktivního chloru v mg/l jako Cl₂ je zkreslující, protože dominujícími formami je nedisociovaná kyselina chlorná a chlornanový anion. Tato otázka byla v literatuře již vícekrát řešena. Jedná se např. o normy ASTM, metody EPA a další publikace, kde se výsledky obsahu aktivního chloru v roztocích vyjadřují v mg/l jako Cl a u výrobků používaných pro dezinfekci vody, v textilním a papírenském průmyslu v g/l jako Cl [1-7].

Protože při úpravě vody a v hydroanalytice se dosud tradičně používá vyjadřování aktivního chloru v mg/l jako Cl₂ je nutné se zabývat otázkou, zda výsledky vyjádřené jako Cl₂, resp. jako Cl se liší či nikoli. Dá se dokázat, že hodnoty jsou stejné. To znamená, že hodnota tohoto převodního koeficientu je rovna jedné. Koeficient pro

přepočet údajů z Cl_2 na Cl má tvar $M(\text{Cl}_2) = 2 M(\text{Cl})$, kde M jsou molární hmotnosti Cl_2 (70 g/mol), resp. Cl (35 g/mol). Musí platit, že $c(\text{Cl}_2) = 2 c(\text{Cl})$. Dosazením molárních hmotností chloru při celkové koncentraci chloru 1 mmol/l vychází v obou případech stejná hmotnostní koncentrace celkového chloru 70 mg/l, ať je vyjádřena jako Cl nebo jako Cl_2 . To znamená, že v případech hmotnostních koncentrací jsou údaje v obou případech stejné:

$$\rho(\text{Cl}_2) = \rho(\text{Cl})$$

Z výše uvedených důvodů by v případě sloučenin chloru mělo být preferováno vyjadřování koncentrace jak celkového chloru, tak i celkového aktivního chloru jako prvek v mg Cl na litr, stejně jako je tomu v případě celkového fosforu, dusíku aj. Tento způsob nezkrsluje představu o skutečném zastoupení různých forem existence chloru ve vodě a tím také o jejich reaktivitách. Rozdíly v hmotnostních koncentracích při vyjadřování jako Cl_2 , resp. jako Cl nejsou. Důsledně je zapotřebí odlišovat obsah chloru od obsahu aktivního chloru.

TERMÍN „INDEX“ V NÁZVECH NĚKTERÝCH HYDROANALYTICKÝCH POSTUPŮ

V osmdesátých letech minulého století se poprvé objevuje termín „index“ v ISO normách zabývajících se hydroanalytikou, a to při stanovení aniontových tenzidů (MBAS index). V roce 1996 vychází novelizované znění této normy a v roce 2006 norma na stanovení aniontových tenzidů průtokovou analýzou se stejným termínem [8]. Druhou oblastí kam pronikl termín „index“ do ISO norem je stanovení COD_{Cr} (chemical oxygen demand index) a stanovení COD_{Mn} (permanganate index) [9]. Třetí oblastí je stanovení fenolového indexu (phenol index) [10]. Čtvrtou oblastí, kam pronikl termín index, je stanovení NEL (hydrocarbon oil index, HOI) [11]. V roce 2007 došlo ke změně názvu hydrocarbon oil index na determination of the low volatile lipophilic substances index, termín index byl však zachován. Teprve v roce 2009 bylo v tomto případě upuštěno od termínu „index“, což lze považovat za první zásadní odklon od tohoto termínu, a hovoří se jen o stanovení málo těkavých lipofilních látek [12].

Je nutno dodat, že např. v Amerických standardních metodách [13] a ani v metodách EPA [14] se pro různá sumární stanovení termín „index“ nepoužívá a ani aplikace v normách ISO není důsledná. Např. se nehovoří o stanovení AOX indexu, SCCA indexu (short chain chlorinated alkanes), indexu huminových látek apod. Jestliže se v ISO používá název „COD index“, pak by měl být i „BSK index“. Význam slova index je rozsáhlý. Jde o seznam, rejstřík, rozlišující znak připojovaný k různým symbolům, ukazatel, poměr dvou číselných hodnot aj. V normách ISO se dosud používá termín index pro vyjádření sumární koncentrace tenzidů, fenolů a uhlovodíků vyjádřených v určitém standardu a také obsahu organických látek vyjádřeného jako COD. Při další aplikaci tohoto termínu se pak uvádějí nevhodné formulace, jako např. se hovoří o „obsahu indexu“ nebo o „koncentraci indexu“.

Z uvedených důvodů lze považovat termín „index“ pro některá hydroanalytická stanovení za nešťastný a proto TNK 104 („Technická normalizační komise Jakost vod“) nedoporučila a nedoporučuje zavádět tento termín do ČSN a ani do překladů norem ČSN ISO a ČSN EN, protože by to znamenalo značný zásah do zvyklostí nejenom v normách zabývajících se hydroanalytikou, ale i ve vyhláškách a nařízeních týkajících se posuzování jakosti různých druhů vod.

BEZROZMĚRNÝ A BEZROZMĚROVÝ, REFERENTNÍ A REFERENČNÍ

V dalších odstavcích bych chtěl upozornit na dvě formální terminologické nesrovnalosti, které je zapotřebí sjednotit. Týká se to „bezrozměrné nebo bezrozměrové veličiny“ a „referenční nebo referenční elektrody“.

Podíváme-li se pravidel českého pravopisu najdeme za sebou dvě slova: rozměrný a rozměrový. Každé toto slovo znamená něco jiného. Rozměrný znamená mající velké rozměry, rozsáhlý, rozlehlý. Naopak v matematice, fyzice a chemickém inženýrství se často provádí rozměrová analýza, rozměrový rozbor a hovoří se o rozměrových symbolech a rozměrových exponentech. Proto veličina nemůže být „bezrozměrná“, jak se někdy chybně uvádí, ale „bezrozměrová“. Tak je tomu ve většině středoškolských učebnic a tabulek. Také metrologové, kteří překládali normy ISO 31 Quantities and units (Veličiny a jednotky), části 0, 5 a 8 používají důsledně termín „bezrozměrová veličina“ (veličina s rozměrem jedna). Proto lze doporučit důsledně používat a hovořit jen o „bezrozměrových veličinách“.

Ve fyzikálně-chemických učebnicích a v učebnicích analytické chemie nacházíme jak termín „referenční elektroda“ (např. Brdička, Holzbecher a Churáček), tak i „referenční elektroda“ (např. Hála a Reiser, Vodrážka). U firem, nabízejících různé měřicí elektrody (např. Merck, WTW, Hach-Lange), převládá název „referenční elektroda“, což kvituji s povděkem. V analytické chemii je situace jednodušší, tam se většinou hovoří o referenčních roztocích, referenčních metodách, referenčních etalonech, referenčních vzorcích, tedy všude tam, kde jde o nějaké porovnání, o nějaký vztah k něčemu. Protože oba termíny jsou uváděny v odborné literatuře o elektrochemii přibližně se stejnou četností je vhodné zamyslet se nad jejich oprávněností. Terminologie by měla vycházet z definice cizích slov v českém jazyce bez ohledu na to, jak který významný odborník použil ten nebo onen výraz ve své publikaci (publikacích), často jen z tradičního hlediska.

Podíváme-li se do výkladových či encyklopedických slovníků cizích slov zjistíme, že „referenční“ znamená z odborného hlediska porovnávací, porovnatelný, vztažný. A takto právě funguje elektroda argentchloridová,

kalomelová aj. V odborné literatuře se vyskytují běžně názvy referenční systém (systém, k němuž je vztažen hodnocený jev), referenční vzorek, referenční interval, referenční skupina aj. Také při překladech slova „reference electrode“ a „Bezugselektrode“ se v technických slovnících používá termín „referenční elektroda“.

Dále v těchto slovnících uváděná slova referent, referentský, referentství, referentsvo apod. znamenají ovšem něco docela jiného. Samotné slovo „referenční“ s vysvětlením významu tohoto slova jsem nikde nenašel. Lze proto doporučit, aby nesmyslný termín „referenční elektroda“ vymizel z chemické literatury.

LÁTKY LIPOFILNÍ, EXTRAHOVATELNÉ, OLEJE A TUKY

Samostatným problémem je terminologie týkající se skupiny látek extrahovatelných rozpouštědlem a gravimetricky stanovitelných. Zde existuje značná terminologická nejednotnost, ačkoli ve většině případů základní princip metod je shodný. Hovoří se o stanovení extrahovatelných látek (ČSN 75 7508), stanovení málo těkavých lipofilních látek (ISO/DIS 11349) nebo o stanovení tuků a olejů (ČSN 75 7509, americké standardní metody [13], EPA Metoda 413.1, [14]). Podrobný přehled různých metod je uveden v příručce [15], kde lze nalézt bohatý seznam literatury. O těchto metodách bude pojednáno v dalších přednáškách na této konferenci, kde bude možné uplatnit diskusní připomínky.

POMĚRY MEZI NĚKTERÝMI UKAZATELI

Volba hodnot ukazatelů jakosti vod závisí nejenom na jejich hygienickém nebo technickém významu, ale v úvahu je nutné brát i přijatelnost jejich vzájemných poměrů, které nelze volit libovolně. To se týká celkových anorganických a organických rozpuštěných látek. Pokud se týká anorganických látek jde o stanovení RL105, RL550 (RAS) v mg/l a konduktivity κ v mS/m. V obou případech jde o stanovení stejné skupiny látek. Při stanovení konduktivity nejsou sice stanoveny neelektrolyty (Si), avšak křemík je ve vodách zastoupen jen v nízkých koncentracích a hodnotu RL105 a RL550 (RAS) příliš neovlivňuje. Výsledné úvahy mohou být zkresleny přítomností iontově rozpuštěných organických látek ve vyšších koncentracích, které ovlivní jak konduktivitu, tak i hodnotu RL105 a RL550.

Pokud se týká poměru RL105/ κ u přírodních vod a vody pitné, který byl podrobně vyhodnocen v lit. [16,17], byla v ČR u pitné vody v síti veřejných vodovodů, u povrchových vod a podzemních vod hydrogenuhlíkatého a síranového typu zjištěna průměrná hodnota tohoto poměru 7,8. Obvykle se počítá s hodnotou 8,0. To se týká i většiny minerálních vod, pokud se stanovuje RL180. Anomálně se projevuje amonný kation, který při stanovení RL550 (RAS) sublimuje, takže do této hodnoty není zahrnut (to se může týkat např. odpadních vod z výroby dusíkatých hnojiv). Tato v podstatě stejná hodnota převodního koeficientu je způsobena tím, že molární vodivosti většiny silných elektrolytů se příliš neliší, takže ani základní kvalitativní složení přírodních vod hodnotu konduktivity příliš neovlivňuje. Protože stanovení konduktivity je poměrně rychlé, lze z konduktivity s přijatelnou přesností odhadnout hodnotu RL550 (RAS), nebo i RL105, pokud je obsah organických látek zanedbatelný. Tomu např. odpovídají údaje z vyhlášky č. 275/2004 Sb. o požadavcích na jakost balených vod, kde u pramenité vody vychází poměr RL105: κ = 8,0 a u kojenecké vody 7,1. Naproti tomu z údajů bývalé vyhlášky č. 376/2000 Sb. týkající se pitné vody, vychází uvedený poměr 4,0, což je u přírodních vod zcela nereálné.

Další diskusi si zaslouží i poměr dvou ukazatelů, které vystihují sumární organické znečištění CHSK(COD) a TOC resp. DOC. Jde o údaje týkající se jak CHSK_{Mn}, tak i CHSK_{Cr}. Poměr mezi ThSK (teoretickou spotřebou kyslíku) nebo CHSK (COD) a TOC je mírou stupně, do kterého je organická látka oxidována. Čím je poměr menší, tím je stupeň oxidace větší. V obecné chemii se hovoří o oxidačním čísle (OXČ) atomů reagujících látek, jehož průměrnou hodnotu lze vypočítat z poměru ThSK(COD) a TOC [18]. OXČ je významným ukazatelem, podle kterého lze posoudit pravděpodobnost úspěšnosti aerobního či anaerobního biologického čištění odpadních vod. Kromě toho lze odhadnout kvalitativní posouzení organického znečištění vod. Pokud se tento poměr během úpravy nebo čištění vod příliš nemění, znamená to, že charakter znečištění zůstává pravděpodobně stejný. Tuto skutečnost lze prakticky využít. Při úpravě surové podzemní vody, kdy kvalitativní a kvantitativní změny ve složení organických látek nejsou nijak výrazné, bývá poměr CHSK_{Mn}(COD_{Mn}) a TOC(DOC) přibližně konstantní. Toho lze využít k přepočtu snadno dostupných údajů CHSK_{Mn} na TOC(DOC), jehož získání analyzátorovou technikou je provozně a finančně náročnější. Tento problém se poněkud zjednodušuje aplikací různých kyvetových testů. V praxi to znamená, že opakovanými analýzami surové a upravené podzemní vody v dané lokalitě lze získat přijatelnou průměrnou hodnotu uvedeného poměru a pak běžně v laboratorii stanovovat jen CHSK_{Mn} a hodnotu TOC(DOC) odhadovat s přijatelnou přesností. To však platí vždy jen pro danou lokalitu.

Podle údajů SZÚ v Praze z roku 2000 a 2001 byla zjišťovány obě hodnoty ve 108 vzorcích pitné vody z veřejných vodovodů monitorovaných měst. Statistickým vyhodnocením poměru TOC/CHSK_{Mn} byl získán aritmetický průměr 1,37, medián 1,40, minimum 0,24 a maximum 2,36. Údaje jednoznačně ukazují, že současně uváděné mezní hodnoty obou ukazatelů mohou vést k určitým rozporům, protože TOC upravené pitné vody může být větší, ale i menší než CHSK_{Mn}, protože závisí na složení přítomných organických látek [20]. Proto

přibližně konstantní hodnoty převodního koeficientu lze získat jen u stejného zdroje podzemních vod, tj. pro vodu s přibližně stejným kvalitativním složením.

V případě povrchových a zejména v případě odpadních vod nebývá hodnota poměru CHSK(COD) a TOC(DOC) konstantní, protože organické znečištění se může v závislosti na době odběru značně lišit a kolísat podle zdrojů znečištění [18]. Proto hodnota uvedeného poměru se může značně kolísat a přibližnou konstantnost poměru $CHSK_{Cr} : TOC$ ze očekávat nejvýše u odpadních vod ze stejného zdroje. Tato otázka se v posledních letech značně diskutuje v souvislosti s problémem toxických látek používaných při stanovení $CHSK_{Cr}$ s perspektivními úvahami o eliminaci ukazatele $CHSK_{Cr}$ a jeho náhradou stanovením TOC(DOC). Vilímc [19] zjistil, že v přítocích na ÚČOV a dalších 17 malých ČOV v pražské aglomeraci byla pro odtoky zjištěna průměrná hodnota převodního koeficientu 2,6 a pro přítoky 3,6. V SRN byl doporučen jednotný převodní koeficient 4,0. Podstatný je závěr, že hodnota převodního koeficientu se může významně lišit podle odběrového místa v závislosti jak na složení odpadních vod, tak na analyzující laboratoři a analytické metodě použité pro stanovení TOC [19].

Z uvedeného je patrné, že v případě povrchových a odpadních vod nelze ani při analýze vod ze stejného zdroje získat přijatelnou konstantní hodnotu poměru $CHSK_{Cr} : TOC$. U povrchových a odpadních vod a při biologickém čištění odpadních vod a při samočištění v tocích mají kyslíkové ekvivalenty svůj význam pro srovnatelnost s hodnotou BSK_5 a pro zhodnocení kyslíkového režimu v těchto vodách. Z tohoto poměru lze odhadnout a porovnat do jakého stupně jsou organické látky biologicky stabilizovány [18]. Proto úvahy o eliminaci stanovení $CHSK_{Cr}(COD_{Cr})$ jako jednoho z ukazatelů znečištění lze považovat za předčasné. Všechny tři ukazatele týkající se obsahu organických látek ve vodách (CHSK, TOC, BSK) mají svůj význam, ze kterých lze odhadnout nejenom kvantitativní, ale i kvalitativní složení přítomných organických látek a jejich chemické a biochemické chování.

STANOVENÍ BARVY

Na závěr referátu bych chtěl ještě informovat, že i v normotvorné činnosti může dojít k některým překvapením. Týká se to revize normy pro stanovení barvy (ČSN EN ISO 7887) z roku 1996, ke které nebyly v podstatě žádné podstatné připomínky a vyhovovala našim hydroanalytickým zvyklostem. V této normě se výsledky vyjadřují jednotně v mg/l Pt.

K velkému překvapení se v navrhované revizi této normy (ISO/DIS 7887) z roku 2009 objevuje opět jednotka barvy CU (color unit) (dřívější Hazenova jednotka), která je však definována opět v mg/l Pt s tím, že $1\text{ CU} = 1\text{ mg/l Pt}$ [20]. Normu reviduje DIN. Lahůdkou je, že jako argument se přímo v úvodu normy konstatuje, že důvodem je zmatek, protože elementární platina nemůže být přítomna ve vzorku vody a proto vyjadřování barvy vody v mg/l Pt je nevhodné. Je to stejný nesmysl, jako konstatování, že nelze vyjadřovat koncentraci železa, zinku, rtuti atd. ve vodě v mg/l Fe, Zn, Hg atd., protože tam tyto prvky nejsou obsaženy v této formě. Jinak z hlediska metodiky nepřináší novelizované znění zásadní změny s tím, že se preferuje stanovení barvy výpočtem spektrálního absorpčního koeficientu při vlnové délce maximální absorpce, případně ještě dalších zvolených vlnových délek. Nejčastěji se volí 436 nm, 525 nm a 620 nm. Kromě toho se v této normě a jejich předchozích vydáních v publikaci JAWWA z roku 1981 chybně uvádí jméno autora CROWPER místo správného jména CROWTHER.

LITERATURA

- [1] ASTM D 2022-89 (reapproved 2003): Standard test methods of sampling and chemical analysis of chlorine- containing bleaches
- [2] EPA Method 330.3:Chlorine, total, residual (titrimetric, iodometric) 1978.
- [3] Determination of available chlorine content in bleachers and cleaners. Product safety reference manual. Book, 5 – Laboratory policies and procedures. Consumer chemicals and containers regulations (Canada 2003).
- [4] Chaurasia A., Verma K.K.: Fresenius J. Anal.Chem. 351, 335 (1995).
- [5] Sakamoto R. a kol.: Analytical Sciences 19, 1445 (2003).
- [6] Feng Y., Smith D.W., Bolton J.R.: J. Environ. Eng. Sci. 6, 277 (2007).
- [7] Kadera F., Umeda M., Yamada A.: Anal. Chim. Acta 537, 293 (2005).
- [8] ISO 7875-1:1984. EN 903:1993. ISO/DIS 16265:2006.
- [9] ISO 8467:1993. ISO 15705:2002.
- [10] ISO 6439:1990. ISO 14402:1999.
- [11] ISO/DIS 9377-1: 2000. ISO 9377-2:2000. ISO/DIS 9377-4:1999.
- [12] ISO/DIS 11349 Water quality – Determination of lipophilic substances of low volatility – Gravimetric method.

- [13] APHA: Standard methods for the examination of water and wastewater. Vyd. 21. Washington 2005.
- [14] EPA methods and guidance for analysis of water. CD-ROM, Version 2.. EPA Washington 20460.
- [15] Belcheva R.: Oil and greases and petroleum hydrocarbon analysis. In: Nollet L.M. (Ed.) Handbook of water analysis. Dekker, New York 2000.
- [16] Pitter P., Kratzer K., Puman P.: SOVAK 10, 231 (2001).
- [17] Pitter P.: Sborník Hydrochémia 2002, 42 (2002).
- [18] Pitter P.: Hydrochemie. 4. vydání . Vydavatelství VŠCHT. Praha 2009.
- [19] Vilímec J.: SOVAK 17, 35 (2008).
- [20] ISO/DIS 7887 Water Quality – Examination and determination of colour (2009).

JE JEŠTĚ VŮBEC CO ZLEPŠOVAT V HYDROANALYTICKÉ LABORATOŘI? (ANEK ZLEPŠOVÁNÍ NEMUSÍ BÝT FORMALITA)

Eva Klokočníková

Český institut pro akreditaci, o.p.s.

Norma ČSN EN ISO/IEC 17025 „Posuzování shody – Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří“ ukládá laboratořím, aby jejich prohlášení o politice kvality obsahovalo závazek vedení laboratoře k trvalému zlepšování efektivnosti systému managementu. Měly by k tomu využívat politiku kvality, cíle kvality, výsledky interních a externích auditů, analýzy dat, opatření k nápravě, preventivních opatření a přezkoumání systému managementu.

Norma ČSN EN ISO/IEC 17025 vyžaduje od laboratoří, aby se aktivně zabývaly všemi možnostmi, které by mohly napomoci dalšímu zlepšování efektivnosti systému managementu. Péče o kvalitu vodohospodářských dat začala v tehdejší ČSFR již v devadesátých letech pod vedením Výzkumného ústavu vodohospodářského. Takzvané „Metodické řízení vodohospodářských laboratoří“ pokrývalo sice v té době činnost asi 50 státních vodohospodářských laboratoří, ale později umožnilo vznik rozsáhlého systému sledování kvality práce těchto laboratoří, které prováděl „ASLAB – Akreditační středisko laboratoří pro rozbor vod“, které bylo založeno v roce 1991. Současně vznikla také možnost akreditace laboratoří Českým institutem pro akreditaci, který zahájil svoji činnost ve stejném roce. Bylo to právě včas, protože po revoluci v roce 1989 začalo v tehdejší Československé republice přibývat vodohospodářských laboratoří jako hub po dešti. Bylo potřeba dohlédnout na činnost těchto laboratoří, které poskytovaly významná vodohospodářská data pro státní správu a další jejich využití, pomocí mezilaboratorních porovnávání zkoušek a pomocí posuzování splnění požadavků normy ČSN EN 45001 s všeobecnými kritérii pro činnost zkušebních laboratoří. V dobách největší slávy bylo v adresáři ASLAB uloženo více než 600 českých i slovenských laboratoří, které se aktivně účastnily mezilaboratorních porovnávání zkoušek. Přibývalo i laboratoří s „Osvědčením o akreditaci“ a s „Osvědčením o správné činnosti laboratoře“. Historie zlepšování činnosti hydroanalytických laboratoří zahrnuje tedy více než dvacetileté období usilovné práce především svědomitých pracovníků laboratoří pro zlepšování kvality výsledků analýz vod.

Úroveň v analytických laboratořích zaznamenala obrovský pokrok, který lze srovnat snad jenom s rychlostí rozvoje výpočetní techniky za posledních dvacet let. A tak se oprávněně ptáme, jestli lze vůbec ještě něco zlepšit na špičkových pracovištích, se špičkovými odborníky, pracujícími na špičkových přístrojích. Kde hledat další rezervy a další nápady pro zlepšování? Ptejme se hlavně pracovníků, kteří v analytických laboratořích pracují. Jejich nápady, náměty, připomínky by měly být zachyceny ihned po jejich vzniku, aby nebyly zapomenuty. Laboratoře by měly vést tím nejjednodušším způsobem záznamníky nápadů, které budou snadno dostupné všem pracovníkům v laboratoři nejlépe na intranetu. Dalším zdrojem nápadů pro zlepšování jsou samozřejmě záznamy z interních auditů a přezkoumání systému jakosti.

Důvody ke zlepšení činnosti laboratoře mohou být například: lepší uspokojení potřeb zákazníka, vedoucí k udržení zákazníka a získání zákazníků dalších, splnění náročných požadavků akreditace případně autorizace, vlastní pocit zodpovědnosti za poskytované služby, atd. Velké rezervy mají laboratoře ve vlastní práci se zákazníkem. Do laboratoře vchází neinformovaný zákazník, který je například legislativou donucen k tomu, aby vstoupil do jednání o zakázce s laboratoří. Laboratoř by měla umět podat zákazníkovi informace o své nabídce takovou formou, aby je pochopil i naprostý laik. Odcházet by měl zákazník poučený, zákazník, který alespoň v základních rysech tuší, jaké služby laboratoř poskytuje a k čemu budou sloužit výsledky jím dodaných vzorků. Důležitá je také informace o způsobech zajištění kvality výsledků, které laboratoř poskytuje a informace o akreditaci.

Největším zdrojem chyb vnášených do procesu zkoušení je stále ještě vzorkování. Laboratoř by měla vytvořit pro své zákazníky takové podmínky, aby vzorky analyzované v laboratoři byly odebrány standardním – nejlépe akreditovaným postupem. Jen neustálé přesvědčování zákazníků o tom, že výsledek analýzy bude věrohodný pouze tehdy, bude-li odebrán postupem splňujícím požadavky akreditace, může vést ke skutečně spolehlivým výsledkům. Pouze tehdy, pokud je vzorek odebrán akreditovanou laboratoří nebo akreditovanou vzorkovací skupinou, může vlastní analýza poskytnout věrohodné výsledky analýz. Velkým zdrojem chyb je také přeprava vzorků do laboratoře a jejich uskladnění. Laboratoř by měla vytipovat všechna kritická místa na cestě vzorku na laboratorní stůl a snažit se, aby tato cesta co nejméně ovlivnila vlastní výsledek analýzy. Podobně je nutné ošetřit i způsob značení vzorků tak, aby záměna vzorků byla v podstatě vyloučená. Celou řadou preventivních opatření je nutné zajistit, aby každý vzorek procházel laboratoří zcela jednoznačnou cestou, která je kdykoliv dohledatelná.

Laboratoře by měly postupně obnovovat své přístroje a zařízení dle nejmodernější nabídky firem. Argument o ceně není úplně na místě, protože zakoupení nového přístroje může přivést do laboratoře další zákazníky a ušetřit případně pracovní síly. Novější přístroje jsou také mnohdy energeticky úspornější a mohou pracovat i mimo

pracovní dobu zaměstnanců laboratoře. Prostory a podmínky prostředí v laboratoři významně přispívají ke spokojenosti osob pracujících v laboratoři a tím i k zlepšení kvality poskytované služby.

Velké možnosti zlepšování lze najít v oblasti personální. Personální politika laboratoře by měla vést k ochotě pracovníků k dalšímu vzdělávání, samostudiu i k aktivnímu publikování odborných zkušeností. Odměňování v laboratoři by sice nemělo vycházet z počtu zpracovaných vzorků, ale určitě je na místě finanční motivace ke kvalitě a získávání nových zákazníků. V laboratoři by bylo potřeba také zlepšit zastupitelnost v provádění různých typů zkušebních činností. Nezřídka se setkáváme s tím, že odborníka na speciální analýzy formálně zastupuje člověk, který nemá dostatečné vzdělání ani praxi pro dané analýzy. Jak to probíhá v laboratoři ve skutečnosti, akreditační komise většinou nezjistí.

Velké možnosti zlepšování lze najít v oblasti využívání kontrolních a referenčních materiálů. Zde není šetření laboratoře na místě a mohlo by se projevit ve zcela zásadním snížení kvality poskytované služby. Zejména v oblasti mikrobiologických zkoušek v používání referenčních materiálů laboratoře ještě přeshlapují a nevyužívají dostatečně možnosti na trhu.

Další možnosti ke zlepšování lze najít v celé škále činností nazvaných zajištění jakosti. Laboratoře by měly používat takových metod zkoušení, které splňují potřeby zákazníka a které jsou pro daný typ zkoušky vhodné. Vzhledem k tomu, že většina zákazníků nepatří k informovaným odborníkům, je zodpovědnost za výběr metody zcela na laboratoři a to i v případě, že zákazník striktně vyžaduje použití již nevhodné nebo zastaralé metody.

Dalším zdrojem ke zlepšení činnosti laboratoře je účast v mezilaboratorních porovnávání zkoušek. Laboratoře by měly aktivně vyhledávat ty nejvhodnější programy zkoušení způsobilosti, aktivně se zajímat o kvalitu těchto programů a zvyšovat četnost účasti v programech pro jednotlivé analýzy zejména tam, kde laboratoř používá pro stanovení stejného analytu několika validovaných metod. Laboratoře by mohly zlepšit využití vlastních výsledků mezilaboratorních zkoušek při vyhledávání neshodné práce a navrhování nápravných opatření. Laboratoře by měly mít co nejpodrobnější plán účasti v mezilaboratorních porovnání zkoušek a tento plán by měly dodržet. Frekvence účasti vyžadovaná pro akreditované laboratoře je frekvence skutečně minimální, každá kvalitní laboratoř by měla pochopit, že bez externího porovnávání s jinými laboratořemi nelze zjistit systematickou chybu měření.

Největší rezervy však lze nalézt v laboratorní dokumentaci. Dokumenty používané laboratoři jsou dosti často příliš obecné, formální, opisované z literatury bez velkého přínosu pro vlastní laboratoř. Mnohdy sice vyhovují požadavkům normy, ale nevyhovují laboratoři a používání nevhodných dokumentů může dokonce velmi významně snížit kvalitu naměřených dat. Všichni pracovníci laboratoře by měli využívat přezkoumávání dokumentů k jejich zjednodušení a k omezení se na ty informace, které jsou pro laboratoř nezbytné. Zejména primární záznamy laboratoři jsou občas stále ještě nepřehledné, opravované nedovoleným způsobem bez identifikace autora záznamu. Přitom záznamy jsou tím nejdůležitějším důkazem o provedené zkušební činnosti. Osoby pracující v laboratoři by měly být motivovány k vedení dostatečných, přehledných a úplných záznamů.

Vizitkou akreditované laboratoře je výstupní dokument. Jeho podoba, přehlednost, odkazy na získané certifikáty kvality i „přátelská“ tvář tohoto dokumentu by neměla zákazníky odrážet od kontroly poskytnutých dat a zájem o interpretaci naměřených výsledků. Velké rezervy lze najít ve využití nejistoty výsledků k interpretaci naměřených dat a k jejich porovnání s limitními hodnotami. Vzhledem k tomu, že legislativa většinou s nejistotou výsledku nepracuje, je dodržování požadavku na využití nejistoty výsledku při posuzování shody pro laboratoře obtížná. Zde by se měla spojit odborná veřejnost se zástupci státní správy a najít způsob využití této důležité doprovodné hodnoty výsledku při rozhodování o splnění limitních požadavků.

Celkový pořádek v laboratoři je neposledním důkazem o tom, že laboratoř věnuje poskytované službě dostatečnou pozornost. Špatná evidence zejména externích dokumentů, špatná evidence a inventarizace přístrojů a zařízení pak může způsobit problémy při auditech ale i při hledání chyb a příčin neshodné práce.

Možností zlepšování akreditovaných služeb je celá řada. Právě akreditace je nejsilnějším motivačním prvkem k jejich vyhledávání. Akreditace laboratoři je skutečně tím nejlepším mechanismem k zabezpečení kvality a odborné způsobilosti laboratoře. Vždyť co je silnějším argumentem pro udržení pořádku v laboratoři než hrozící dozorová návštěva akreditačního orgánu. Každá činnost, která stojí za to, aby byla dělána, stojí za to, aby byla dělána dobře a byla neustále zlepšována. Vždycky dělejte všechno tak, jak nejlépe dovedete a nemůžete mít s auditory kvality žádné problémy.

METROLOGICKÁ NÁVAZNOST A NEJISTOTA VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ U VYBRANÝCH HYDROANALYTICKÝCH STANOVENÍ

Alena Čapková

HYDRAC

Mozambická 623/6, 160 00 Praha 6

e-mail: alena.capkova@klikni.cz

Metrologické návaznosti a nejistotě analytických výsledků (jako znakům jejich kvality) bylo věnováno předchozí sdělení [1]. Cílem tohoto příspěvku je aktualizovat uvedené informace, upozornit na nové normativní dokumenty a na některé problémy spojené s metrologickou návazností a nejistotou výsledků hydroanalytických stanovení, které byly v předchozím sdělení jen stručně zmíněny.

NOVĚ VYDANÉ A NAVRŽENÉ NORMATIVNÍ DOKUMENTY

Minulé tři roky byly na nové dokumenty z oblasti metrologie a nejistoty úrodné. Byl vydán nový Metrologický slovník a několik dokumentů, které se týkají nejistoty.

Metrologický slovník

Předchozí sdělení obsahovalo informaci o prvním návrhu třetího vydání Mezinárodního metrologického slovníku (VIM) z roku 2004 [2]. Konečný návrh třetího vydání, zpracovaný JCGM/WG 2 v roce 2006, byl připomínkovan osmi organizacemi sdruženými v JCGM (BIPM, IEC, ISO, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML a ILAC) a v roce 2007 vydán jako ISO/IEC Guide 99 [3], v roce 2008 pak jako dokument JCGM [4]. Český překlad vyšel v březnu 2009 jako TNI 01 0115 [5]. TNI (technické normalizační informace) jsou dokumenty informativního charakteru. Obsahují technické požadavky, které ještě nemají předpoklad zpracování na úrovni norem (z různých důvodů existuje perspektivní, nikoliv však okamžitá možnost vydání normy). Vybrané termíny z TNI 01 0115 [5], které souvisí s metrologickou návazností a nejistotou, uvádí následující tabulka.

Porovnání vybraných metrologických a statistických termínů

3. vydání VIM [3] (2007)	TNI 01 0115 [5] (2009)	ISO 3534-1 [6] (1993)	ČSN ISO 3534-1 [7] (1994)
measurement accuracy accuracy of measurement accuracy	přesnost měření přesnost	accuracy	přesnost exaktnost
measurement trueness trueness of measurement trueness	pravdivost měření správnost měření pravdivost	trueness	správnost
measurement precision precision	preciznost měření preciznost	precision	shodnost preciznost
measurement bias bias	vychýlení měření bias	bias	strannost vychýlení
measurement uncertainty uncertainty of measurement uncertainty	nejistota měření nejistota	uncertainty	nejistota
uncertainty budget	balance nejistoty	neuvedeno	neuvedeno
metrological traceability	metrologická návaznost	neuvedeno	neuvedeno
measurement standard etalon	etalon standard měření standard	neuvedeno	neuvedeno
true quantity value true value of quantity true value	pravá hodnota veličiny pravá hodnota skutečná hodnota	true value (of a quantity)	konvenčně pravá hodnota (veličiny)

Z tabulky vyplývá, že oproti prvnímu návrhu [2], který preferoval nejistotu měření, je ve třetím vydání VIM uveden i tradiční přístup k výsledkům měření a jejich chybám, včetně tradičních pojmů (např. accuracy). Při překladu VIM do češtiny byly zmíněny největší rozpory se statistickou terminologií [7, 8] používanou v českých překladech technických norem. Význam VIM však není jen terminologický. Jde především o slovník

výkladový, který obsahuje u jednotlivých pojmů příklady nejen z oboru fyzikálních měření, ale i chemie, laboratorní medicíny a biologie.

Nové dokumenty týkající se nejistoty

Trend, který se objevuje v posledních letech, je v souladu se známými principy a zásadami GUM [9], EURACHEM/CITAC [10], ale lépe slouží potřebám praxe. V hydroanalytice je to trend vítaný, protože většinou nelze vytvořit úplný matematický model postupu měření a formální použití modelu, který nezahrnuje všechny významné zdroje nejistoty, poskytuje nereálně nízké hodnoty nejistoty.

Základním rysem tohoto trendu je důraz na „empirický postup“ vyhodnocení nejistoty, který je v některých dokumentech nazýván postupem „alternativním“, „black-box“, „shora dolů“ nebo „globálním“. Na rozdíl od „exaktního“ a formálního postupu „zdola nahoru“ („krok za krokem“) je výhodou empirického postupu, že k vyhodnocení nejistoty využívá údaje z validace a řízení kvality. Využití údajů ze zkoušení způsobilosti je věnována na této konferenci samostatná přednáška.

Sympatickým rysem novějších dokumentů je, že obsahují příklady z oblasti analýzy vody. Již v roce 2003 vyšla Příručka pro výpočet nejistoty měření v environmentálních laboratořích [11]. Tento dokument, často citovaný jako NORDTEST, je dostupný na internetu. Byl zpracován autory z Norska, Švédska, Finska a Dánska jako praktická, srozumitelná a obecná pomůcka pro rutinní laboratoře. V příkladech obsahuje výpočet nejistoty stanovení amoniakálního dusíku ve vodě, BSK v odpadní vodě a PCB v sedimentu. Výchozí údaje k příkladům jsou uvedeny v přílohách.

Empirický postup, jako platný a praktický, propaguje ve svých dokumentech EUROLAB. Dvě poslední technické zprávy z roku 2006 a 2007 [12, 13], přeložené v roce 2008 do češtiny, jsou dostupné na webových stránkách EUROLAB-CZ. Vzhledem k tomu, že akreditované hydroanalytické laboratoře mají nejistotu svých zkušebních postupů vyhodnocenou, lze oba dokumenty doporučit jako pomůcku při revizi a upřesnění stávajícího odhadu nejistoty. Pro praxi jsou inspirativní nejméně dva příklady uvedené ve zprávě [13]. Je to Příklad 4: Porovnávání a kombinování vypočtené a experimentální variability – studie nejistoty přípravy vzorku v chemické analýze a Příklad 5: Stanovení amoniakálního dusíku ve vodě – ověření odhadu nejistoty.

Uvedený trend se projevuje i v technických normách. V roce 2009 byla vydána technická specifikace ISO/TS 13530 [14]. Jde o revidované vydání, které ruší a nahrazuje předchozí verzi ISO/TR 13530:1997, u nás vydanou jako ČSN P ENV ISO 13530 Jakost vod – Pokyny pro řízení jakosti rozboru vod. V roce 2008 byl připomínkován návrh ISO/CD 11352:2008 Jakost vod - Stanovení nejistoty měření výsledků chemických a fyzikálně-chemických metod založené na údajích získaných při validaci a řízení kvality [15]. Oba dokumenty odkazují v bibliografii nejen na EURACHEM/CITAC [10], ale i na NORDTEST [11] a EUROLAB [13]. ISO/CD 11352:2008 je třetím návrhem dokumentu, k jehož koncepci nebyly podstatné připomínky. Vydání normy ISO lze proto očekávat v roce 2011. Je to pozitivní zpráva. Dosud se v hydroanalytických normách odkazuje na dokument [10], který je obecný a jeho přímé použití v rutinní hydroanalytické laboratoři není snadné.

U radiologických metod není navržen samostatný dokument pro stanovení nejistoty. V nových návrzích norem na stanovení jednotlivých radiologických ukazatelů je postup výpočtu nejistoty měření podrobně uveden přímo v kapitole „Vyjadřování výsledků“ v každé normě, s odkazem na pokyn [16]. Tento pokyn obsahuje stanovení nejistoty měření aktivity jako příklad v příloze H.4. Používá se postup „krok za krokem“ založený na matematickém modelu postupu měření.

Nejnovější (2009) je návrh mezinárodní normy na stanovení nejistoty mikrobiologických metod ISO/CD 29201 [17]. Je to již pátá verze dokumentu, jehož zpracování bylo zahájeno v roce 2006. V návrhu jsou uvedeny oba postupy jak „krok za krokem“, tak i postup „globální“.

Základní dokument GUM byl v roce 2008 aktualizován [18] a doplněn o modelování metodou Monte Carlo [19].

Základní informace o ISO/CD 11352:2008

ISO/CD 11352:2008 [15] popisuje vyhodnocení nejistoty určené pro rutinní laboratoře v oboru analýzy vod. Postup je empirický, použitelný i tam, kde personál nemá hlubší znalosti metrologie a statistiky. Princip je shodný s postupem uvedeným ve 4. kapitole technické zprávy [12]. Vychází z vybraných reprezentativních údajů o řízení kvality a validaci, které jsou v laboratořích k dispozici. Jsou uvedena kritéria pro posouzení reprezentativnosti těchto údajů. Mají-li tyto údaje pokrýt co nejvíce identifikovaných zdrojů nejistoty, musí reprezentovat:

- celý analytický proces (včetně úpravy vzorku);
- různé podmínky v laboratoři (čas a parametry prostředí);
- typ analyzovaných vzorků (kontrolní vzorky s matricí a koncentrací odpovídající reálným vzorkům).

Berou se v úvahu náhodné a systematické chyby. Do jedné míry, kterou je nejistota u_c , se sloučí reprodukovatelnost uvnitř laboratoře u_{Rw} (charakteristika náhodné variability) s vychýlením metody a laboratoře u_{bias} (charakteristikami pravdivosti), podle vztahu:

$$u_c = \sqrt{(u_{Rw})^2 + u_{bias}^2}$$

Je uveden vývojový diagram postupu. Jsou uvažovány nestabilní kontrolní referenční materiály (dále jen RM), RM bez matrice a různé způsoby kvantifikace vychýlení (výtěžnost, PT).

Předpokládá se, že zkušební postup je provozován v laboratoři, ve které funguje systém prokazování a řízení kvality, proto není nutné stanovovat nejistotu pro každý individuální výsledek. Pokud nejistota významně závisí na matici nebo na koncentraci, doporučuje se vyhodnotit nejistotu pro každou matici a pro každý koncentrační rozsah zvlášť. V podrobnostech se odkazuje na GUM [9] a na ISO/TS 21748 [20].

PROBLÉMY S METROLOGICKOU NÁVAZNOSTÍ A NEJISTOTOU VÝSLEDKŮ HYDROANALYTICKÝCH STANOVENÍ

Problémy s návazností a nejistotou výsledků hydroanalytických stanovení vyplývají z „empirického“ charakteru používaných zkušebních metod a složitosti matrice. Nastávají v praxi zejména u stanovení skupinových ukazatelů, vlastností vody a také u stanovení ukazatelů celkových, na což se někdy zapomíná.

Skupinové (sumární) ukazatele a vlastnosti vody

Jsou to např. RL, RAS, CHSK, BSK, AOX, fenoly, lipofilní látky, extrahovatelné látky, oleje a tuky, MBAS, huminové látky, barva a zákal, charakterizující přítomnost určité skupiny látek ve vodě, nebo komplexní vlastnost vody. Navzdory vývoji, který směřuje k exaktnějším metodám stanovení chemických individuů, mají skupinové ukazatele stále svůj význam v praxi i v legislativě. Uzanční metody stanovení skupinových ukazatelů patří mezi metody „empirické“ (ukazatel je metodou definován, výsledek je přímo závislý na použité analytické metodě). To představuje určitý problém pokud jde o návaznost, nejistotu a tedy i porovnatelnost výsledků.

Návaznost. Prokazování návaznosti výsledků stanovení skupinových ukazatelů je obtížné. Odlišnost od návaznosti výsledků stanovení chemických individuů spočívá v tom, že stanovenou referencí není etalon (RM), ale analytický postup, tj. uzančení referenční normalizovaná metoda. Je-li k dispozici pouze jedna referenční metoda, která jednoznačně určuje postup, zařízení, podmínky měření, způsob výpočtu a vyjádření výsledků, je prokázání návaznosti možné. V případě, že je normalizovaných metod stanovení skupinového ukazatele více, nastávají problémy. Je nutno jednu z nich určit jako referenční a u ostatních prokazovat ekvivalenci. Nepodaří-li se to, je prokázání návaznosti jen částečné.

Určení referenčního analytického postupu je stále nedorozšenou otázkou. Podle jakých kritérií určit referenční metodu? Hlediska jsou různá. Metrologické hledisko preferuje primární metody, tj. klasické metody s výpočtem (gravimetrii, titraci, coulometrii), u nichž se měří fyzikální veličiny a výsledek se vypočítá podle exaktního vztahu. Praxe preferuje méně pracné instrumentální metody, ty však vyžadují kalibraci a tedy i použití vhodného kalibračního RM (viz dále). K významným kritériím dále patří koncentrační rozsah a účinnost (metodou by měl být stanovitelný co největší počet látek dané skupiny). Uplatňují se i jiná hlediska než odborná, např. hledisko minimální produkce toxických odpadů.

Má-li být uzančení normalizovaná metoda stanovení skupinového ukazatele stanovenou referencí (referenční metodou), má definovat i uzančení kontrolní RM (s hodnotou a nejistotou získanou danou metodou). Tento RM slouží k verifikaci postupu v laboratoři, řízení kvality a případně k prokazování ekvivalence. U postupů s kalibrací je třeba definovat další nezávislý uzančení kalibrační RM. Zde jsou nedostatky i v normalizovaných metodách. Některé z nich neuvádějí žádný RM, jiné naopak uvádějí několik RM. Otázkou je vhodnost uzančního RM a určení kritérií pro jeho výběr. Kritéria mohou být různá, např. definované složení RM, RM dostupný v přijatelné kvalitě, RM stabilní ve vodném roztoku, RM co nejvíce odpovídající látkám, které se vyskytují v reálných vzorcích vod, apod. Není-li vhodný RM definován nebo není dostupný, je prokazování metrologické návaznosti náročnější (kalibrace všech měřidel ovlivňujících veličin) a obtížněji se vyhodnocuje nejistota.

Nejistota. Vyhodnocení „krok za krokem“ není vhodné, protože použití rovnice nebo modelu nevede k reálným hodnotám. „Empirické“ vyhodnocení nejistoty je vhodnější. Je zde však problém s kontrolním RM pro řízení kvality (viz výše), který u skupinových stanovení vždy jen omezeně reprezentuje reálné analyzované vzorky (matrice, koncentrace). Z toho vyplývá i omezená využitelnost údajů z řízení kvality pro reálný odhad reprodukovatelnosti uvnitř laboratoře, který je základním vstupním údajem pro výpočet nejistoty podle ISO/CD 11352:2008 [15].

Riziko, že nejsou zahrnuty všechny zdroje náhodné variability, je značné. Zpravidla chybí příspěvky složení reálných vzorků (zastoupení látek ve stanovované skupině), nehomogenity reálných vzorků (přítomnost

stanovovaných látek v NL) a úpravy vzorků před analýzou. K posouzení míry tohoto rizika je třeba kromě mezilehlé směrodatné odchylky z RD, vypočítané z výsledků analýz kontrolního RM, ještě vypočítat směrodatnou odchylku z opakovaných stanovení v reálných vzorcích (a to na různých koncentračních úrovních). Obě směrodatné odchylky se pak zkombinují. ISO/CD 11352:2008 [15] při této kombinaci nevylučuje dvojí započítání; na rozdíl od zprávy EUROLAB [13], která v příkladu 4 poskytuje návod jak dvojí započítání vyloučit.

Pokud jde o vychýlení, mají uzanční skupinová stanovení „bias“ metody = 0. Při vyhodnocení nejistoty se uvažuje pouze „bias“ laboratoře, které se experimentálně kvantifikuje v rámci validace s použitím kontrolního RM (viz výše). Ve validačních záznamech se občas i v případě těchto stanovení objevuje „selektivita a specifčnost“, tyto charakteristiky však nemají u skupinových stanovení reálný smysl.

Celkové ukazatele

Výsledek stanovení celkového fosforu, celkového dusíku, celkového železa, celkových kyanidů nebo celkového organického uhlíku zahrnuje pouze ty formy, které jsou analyticky stanovitelné použitou metodou. Veškerý obsah uvažovaných látek stanovit nelze (viz přednáška prof. Pittera na této konferenci). Výsledky stanovení celkových ukazatelů jsou tedy závislé na použité analytické metodě a metody jejich stanovení jsou „empirické“. To má vážné důsledky pro návaznost, nejistotu a tedy i porovnatelnost výsledků. Problémy jsou zde podobné jako u skupinových ukazatelů uvedených výše. Závislost na analytické metodě je tím větší, čím je matrice složitější. Velká je zejména v odpadní vodě a povrchové vodě.

Návaznost. Prokazování metrologické návaznosti výsledků stanovení „celkových“ látek je odlišné od návaznosti výsledků stanovení stejných látek „rozpuštěných“. Etalon (RM) je stanovenou referencí pouze pro rozpuštěnou formu. Pro celkový ukazatel je stanovenou referencí normalizovaný postup (zejména postup úpravy vzorku, kterou se převedou různé formy výskytu látky na jednu rozpuštěnou, analyticky stanovitelnou formu). Na rozdíl od skupinových ukazatelů, je normalizovaných metod stanovení celkového ukazatele obvykle několik, proto je nutno téměř vždy jednu z nich určit jako referenční a u ostatních prokazovat ekvivalenci. Referenční metodou je ta, kterou lze dosáhnout největší účinnosti (výťažnosti).

Referenční postup stanovení celkového ukazatele má zahrnovat kalibrační RM a kontrolní RM, jehož složení umožní verifikaci postupu úpravy vzorku (uvolnění stanovitelné formy, např. rozkladem). I zde jsou v normalizovaných metodách ještě nedostatky (viz výše). Vhodný je takový RM, u kterého je známa hodnota výťažnosti získaná danou metodou a příslušná nejistota.

Nejistota. Vyhodnocení „krok za krokem“ je možné, ale vede k podhodnocení nejistoty, protože formální přístup (rovnice, model) obvykle nezahrnuje nejistotu úpravy vzorku (rozkladu, mineralizace). Je však možné porovnat a zkombinovat nejistotu vypočítanou „krok za krokem“ se směrodatnou odchylkou z opakovaných měření reálných vzorků, viz zpráva EUROLAB [13], příklad 4. „Empirické“ vyhodnocení nejistoty je praktičtější. Pokud se kontrolní RM analyzuje celým postupem, tj. včetně úpravy vzorku, je riziko omezené reprezentativnosti údajů z řízení kvality menší než u skupinových stanovení. Zpravidla chybí pouze příspěvek nehomogenity reálných vzorků (např. přítomnost stanovovaných látek v NL). K posouzení míry tohoto rizika lze opět použít směrodatnou odchylku z opakovaných stanovení v reálných vzorcích. Obě směrodatné odchylky se pak zkombinují stejně jako u skupinového stanovení (viz výše) a získá se reálný odhad reprodukovatelnosti uvnitř laboratoře, který je základním vstupním údajem pro výpočet nejistoty podle ISO/CD 11352:2008 [15].

Metoda stanovení celkového ukazatele je „empirická“, proto, „bias“ metody = 0. Pro vyhodnocení nejistoty se použije pouze „bias“ laboratoře, tj. nekorigovatelné vychýlení experimentálně zjištěné s použitím RM (viz výše).

ZÁVĚRY PRO PRAXI

Vyhodnocení nejistoty není rutinní ani formální činnost. Cílem je dospět k reálné hodnotě nejistoty každodenně produkovaných výsledků. K dosažení tohoto cíle však není nezbytně nutné prohlubovat znalosti statistiky a metrologie laboratorního personálu. Podle ISO/CD 11352:2008 je důležitější prohlubovat:

- znalosti o stanovovaném ukazateli (pochopit význam jeho definice);
- znalost analytického postupu (zlepšit schopnost identifikace zdrojů variability a vychýlení výsledků);
- znalosti o charakteru analyzovaných vzorků (zhodnotit možný vliv nehomogenity a složení matrice);
- schopnost posoudit reprezentativnost údajů z validace a řízení kvality použitých k vyhodnocení nejistoty.

LITERATURA

- [1] Čapková A.: Klasické a současné pojetí jakosti analytických výsledků, Sborník Hydroanalytika 2005.
- [2] International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM), Draft 2004.
- [3] ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).

-
- [4] JCGM 200:2008 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 2008.
 - [5] TNI 010115 Mezinárodní metrologický slovník – Základní a všeobecné pojmy a přidružené termíny (VIM), ÚNMZ 2009.
 - [6] ISO 3534-1:1993 Statistics – Vocabulary and symbols – Part 1: Probability and general statistical terms.
 - [7] ČSN ISO 3534-1:1994 Statistika – Slovník a značky Část 1: Pravděpodobnost a obecné statistické termíny.
 - [8] ČSN ISO 5725:1997 Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření.
 - [9] ISO/IEC Guide 98:1995 Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM).
 - [10] Quantifying uncertainty in analytical measurement, EURACHEM/CITAC Guide 4, Second edition 2000, (Překlad vydán jako Kvalimetrie 11 Stanovení nejistoty analytického měření, EURACHEM-ČR, Praha 2001).
 - [11] Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. Version 1.3 Nordtest project 1589-02 (2003) <http://www.nordtest.org>.
 - [12] EUROLAB Technical Report 1/2006 Guideto the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results (EUROLAB Technická zpráva 1/2006 Pokyn pro vyhodnocení nejistoty měření výsledků kvantitativních zkoušek, EUROLAB-CZ, Praha 2008) <http://www.eurolabcz.cz/documents>.
 - [13] EUROLAB Technical Report 1/2007 Measurement Uncertainty revisited: Alternative approches to uncertainty evaluation (EUROLAB Technická zpráva 1/2007 Revize nejistot měření: alternativní přístupy k vyhodnocení nejistot, EUROLAB-CZ, Praha 2008)) <http://www.eurolabcz.cz/documents>.
 - [14] ISO/TS 13530:2009 “Water quality – Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis [Revision ISO/TR 13530:1997]“.
 - [15] ISO/CD 11352:2008 Water quality – Determination of measurement uncertainty of chemical and physicochemical methods based on validation and analytical quality control data, ISO 2008.
 - [16] JCGM 100:2008 GUM 1995 with minor corrections, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, JCGM 2008.
 - [17] ISO/CD 29201:2009 Water quality – The variability of test results and the uncertainty of measurement of microbiological enumeration methods, ISO 2009.
 - [18] ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections).
 - [19] ISO/IEC Guide 98-3:2008/ Suppl 1:2008 Propagation of distribution using a Monte Carlo method.
 - [20] ISO/TS 21748:2004 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation (Vydána překladem jako ČSN P ISO/TS 21748:2005 Návod pro použití odhadů opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a správnosti při odhadování nejistoty měření).

VZORKOVÁNÍ A PŘEDÚPRAVA VZORKŮ – LEGISLATIVNÍ TEORIE VERSUS PRAXE

Jiří Medek

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

Odběr a předpraha vzorků je zpravidla nutnou a nedílnou součástí procesu vzniku analytických dat, tj. analytik se nemůže tvářit, že tato část procesu získání relevantního svědectví o obsahu analytu v původním vzorku neexistuje. Možnost získat analytické výsledky přímo na místě v reálném vzorku vody v jeho reálném prostředí je omezena pouze na některé ukazatele (např. teplota, elektrická konduktivita, pH, redox potenciál, obsah rozpuštěného kyslíku apod.), resp. vyžaduje složitou přístrojovou techniku a technické zabezpečení (měřicí stanice, on-line monitory, hloubkové sondy), resp. lze touto cestou získat spíše orientační či polokvantitativní výsledky (např. použití terénních testů). Vzhledem k této skutečnosti stojíme obvykle před otázkou, jak odebrat reprezentativní vzorek pro následné analýzy a jak s ním manipulovat, aby jeho složení při zahájení analýzy odpovídalo co možná nejvěrněji jeho původní realitě. Jedná se tedy o vytvoření alternativního postupu a mechanismu k měření na místě, přičemž je třeba mít trvale na zřeteli, aby zkoušené objemy, odebrané pro jednotlivá stanovení, byly homogenní a reprezentovaly celý vzorek, resp. reprezentovaly původní vlastnosti sledované vody. Přitom je potřeba zohlednit jednak technické možnosti a odbornou erudici laboratoře či vzorkařské skupiny, jednak následné vazby na analytický postup (metodu) zkoušení, ale také způsob dalšího využití dat, tj. požadavky zákazníka a požadavky legislativy. Jedná se tedy o složitý proces, který zpravidla vyžaduje jak striktní dodržení vybraných pravidel a okrajových podmínek, tak i nalezení jistého kompromisu.

Odběry vzorků vod jsou tématem, které je prezentováno poměrně často, existuje řada mezinárodně platných norem (zejm. ČSN EN 25667-1,2, ČSN ISO 5667-4 až 14), které uvádějí jak obecné principy a pokyny, tak specifikují konkrétní přístupy a požadavky. Proto jsem svoji pozornost zaměřil na následující proces, tj. na manipulaci se vzorkem mezi odběrem a analýzou („sample handling“), ož je oblast neméně důležitá a někdy trochu opomíjená a podceňovaná. Tak jako u vzorkování je hlavním požadavkem získání reprezentativního vzorku pro analýzu, je u manipulace se vzorkem klíčové jeho uchování v podobě, která nezmění jeho původní vlastnosti, resp. zachová reprezentativní vypovídací schopnost. Existují zde vazby jak na vlastní vzorkování na jedné straně, tak na následnou analytiku na straně druhé. Musíme také zohlednit technické možnosti včetně způsobu dopravy, způsobu a možnosti skladování apod. Klíčový bývá účel sledování, tj. způsob dalšího využití analytických dat. Zohlednit bychom rovněž měli legislativní rámec, který často podmiňuje využitelnost získaných dat pro dané účely.

Legislativní rámec této problematiky v České republice tvoří:

- ČSN 75 7300 Jakost vod – Chemický a fyzikální rozbor – Všeobecná ustanovení a pokyny, část 11 (květen 2007)
- ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi (září 2004)
- TNV 75 7315 Jakost vod – Úprava vzorků odpadních vod před chemickou analýzou (květen 2007)
- Vyhláška č. 293/2002 Sb. – příloha č.1 - Předběžná úprava vzorků

První dvě výše uvedené normy představují víceméně nekonfliktní a akceptovatelný odborný text, který obsahuje mnoho cenných zásad, poznámek a připomínek a který je cenný tím, že zpravidla připouští alternativy a variantní řešení. Při podrobném studiu norem nalezneme některé drobné nesrovnalosti, které však nepovažují za podstatné. Např. v normě ČSN EN ISO 5667-3 se podle tabulky 1 (fyzikální a chemický rozbor) má odebírat vzorek pro stanovení uranu do plastové či skleněné vzorkovnice z borokřemičitého skla a okyselit na pH 1 až 2, zatímco podle tabulky 4 (radiochemický rozbor) se má odebírat výhradně do plastových vzorkovnic a okyselovat na hodnotu pH méně než 1.

Složitější je situace s odvětvovou technickou normou TNV, resp. s přílohou k vyhlášce, ve kterých se objevuje řada diskutabilních pasáží a přístupů, které jsou sice striktně stanoveny, ale nelze je v mnoha případech technicky realizovat či striktně dodržet, protože by mohl být vzorek znehodnocen pro následnou analýzu, resp. by mohla být porušena základní zásada, že analytický vzorek má být reprezentativním odrazem reálného vzorku vody. Z předpisů není jasné, kde leží hranice mezi předúpravou vzorku a prvním krokem analýzy. Osobně se domnívám, že způsob mineralizace vzorku pro stanovení kovů či způsob extrakce po derivatizaci včetně určení typu kyseliny (úprava vzorku pro stanovení pentachlorofenolu) do předúpravy nepatří, neboť se jedná o nedílnou

součástí analytického laboratorního procesu. Rovněž filtrace při stanovení rozpuštěných anorganických solí není předúpravou, ale fyzikálním principem, na kterém je zkouška založena. Předepsaná forma předúpravy (zejm. filtrace, resp. určení konzervačního činidla) může v mnoha případech ovlivnit výsledek měření, resp. při použití některých analytických koncovek znehodnotit vzorek. To se týká např. úpravy pH přidavkem kyseliny sírové před stanovením dusičnanů, odchylně předepsané úpravy vzorku pro stanovení jednotlivých forem dusíku, které se např. průtokovou analýzou (SFA/CFA) stanovují z jednoho podílu vzorku, či předepsané filtrace u analytů, které se vyskytují pouze v rozpuštěné formě (např. dusitany či dusičnany). Rovněž některé úvahy o experimentálním ověření vlivu filtrace na koncentraci analytu ve vzorku, resp. o experimentálním ověření doby uchování konzervovaného vzorku pro konkrétní typ odpadní vody a konkrétní způsob konzervace vzorku jsou při znalosti problematiky vypouštěných odpadních vod a jejich variability pouze teoretickou utopií. Diskutabilní je také technická proveditelnost, resp. otázka, zda se mají předúpravy provádět na místě odběru v terénu či až v laboratoři, zda je lze provést a zda je lze provést kvantitativně, resp. zda je daný postup možno použít i pro směsné vzorky, které se podle platné legislativy rovněž odebírají.

Z těchto všech pohledů považují technickou normu a přílohu vyhlášky za velmi problematické, neboť její striktní dodržování není vždy možné, a tak se laboratoře v dobré víře a pro dobro věci od striktního předpisu odchylují. Z obecně právního hlediska je to špatný přístup, ale z odborně technického hlediska nemají laboratoře jinou možnost.

Závěrem mi dovoluji shrnout, že při odběrech a úpravě vzorků odpadních vod je žádoucí respektovat účel stanovení, požadavky (tj. objednávku) zákazníka a požadavky legislativy, nicméně je nutné brát zřetel i na navazující analytické postupy a na technické možnosti. Základním cílem vždy musí zůstat požadavek na získání relevantního svědectví o obsahu analytu v původním vzorku. V praxi to vyžaduje ne vždy slepé dodržování někdy nešťastně formulovaných norem či vyhlášek, ale naopak hledání kompromisu, při kterém se musí uplatnit jak legislativní požadavky a účel analýzy, tak odborné znalosti a profesionální přístup pracovníků laboratoří, ale i zdravý rozum. Samozřejmostí je také dodržování pravidel systému managementu a zásad řízení kvality, a to zejména u akreditovaných subjektů. V neposlední řadě je třeba zohlednit ekonomická hlediska, neboť i odborně zdůvodněné postupy a přístupy musí mít svoji ekonomickou únosnost.

NEJISTOTY VZORKOVÁNÍ ODPADNÍ VODY

Pavel Kořínek, Alena Nižnanská, Eva Břízová,

CSlab spol. s r.o., Bavorká 856, 155 00 Praha 5
e-mail: cs slab@cs slab.cz

1. ÚVOD

V tomto příspěvku jsou publikovány výsledky úkolu Nejistoty vzorkování z Programu rozvoje metrologie z 2007 č. VIII/7/07 a z roku 2008 č. IX/4/08 Úřadu pro normalizaci a měření, ve kterém CSlab spol. s r. o. řešil nejistoty vzorkování a celkové nejistoty u některých ukazatelů odpadní vody, a to u chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou (CHSK_{Cr}), celkového anorganického dusíku (N_{anorg}), nerozpuštěných látek (NL), celkového fosforu (P_{celk}) a rozpuštěných anorganických solí (RAS) v letech 2007 a 2008. V roce 2008 byl rozsah ukazatelů rozšířen o absorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX), biochemickou spotřebu kyslíku (BSK_5), uhlovodíky $\text{C}_{10} - \text{C}_{40}$, celkový dusík (N_{celk}) a celkový organický uhlík (TOC). Jedná se většinou o zpoplatněné ukazatele dle vyhlášky č. 293/2002 Sb. Ministerstva životního prostředí ČR o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových v platném znění.

V současné době se nejistota vzorkování dostává do popředí zájmu nejen těch, co produkují data, tedy zkušebních laboratoří, ale i těch, kteří na základě výsledků analýz provádějí hodnocení. Odběr vzorků vždy přispívá k celkové nejistotě měření. Používané analytické metody umožňují a často i vyžadují použití menších zkoušených objemů. Pokud zkoušený vzorek nebude reprezentativní pro původní materiál, je zřejmé, že ani analytický výsledek nebude odpovídat reálnému stavu. Pro zajištění platnosti analýzy je tedy odběr vzorku kritickým krokem.

Nejistoty analýz jsou v současné době ve většině laboratoří zpracovány na velmi dobré úrovni, přičemž příspěvek nejistoty odběru vzorku není v nejistotě měření zahrnut. Problematické nejistoty vzorkování se již delší dobu věnuje společný výbor sdružení EURACHEM, EUROLAB, CITAC a Nordtest. Výsledkem společné práce je dokument [1].

2. METODIKA VÝPOČTU A VÝSLEDKY

Při stanovení nejistot jsme vycházeli z dokumentu [1] a [4].

Nejistoty měření jsme tedy určili:

I. Z výsledků mezilaboratorního porovnávání vzorkování (MPZ) na čistírně odpadních vod za účasti 50 odběrových skupin.

Tyto skupiny odebíraly dle výše citované legislativy následující vzorky:

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.

Hodnotu nejistoty měření v MPZ jsme vypočítali dle [4]. Jedná se o přístup s mezilaboratorní validací a u standardních zkušebních postupů se pravdivost a preciznost určují mezilaboratorním porovnáním [3]. Hlavními parametry získávanými z těchto studií jsou s_r směrodatná odchylka opakovatelnosti a s_R mezilaboratorní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti. Pro účely odhadu nejistoty měření byla použita s_R [4]. Parametr směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r není běžně vhodný jako odhad nejistoty, protože nezahrnuje závažné příspěvky nejistoty.

Výsledky tohoto porovnávání jsou dostatečně robustní (vzorky byly odebrány více odběrovými skupinami, které používají různou techniku).

Výsledky MPZ jsou uvedeny v tabulkách P1 a P2.

II: Z výsledků experimentu s vybranými akreditovanými vzorkovacími skupinami

V roce 2007 se tohoto experimentu účastnilo osm vzorkovacích skupin a v roce 2008 deset.

Tyto skupiny provedly dva prosté odběry, tyto vzorky rozdělily na dva dílčí vzorky a vždy provedly dvě analýzy každého vzorku dle doporučené literatury [5] [(schéma S1A1, S1A2, S2A1, S2A2, S – vzorkování, A – analýza). Výsledky byly zpracovávány s využitím programu ANOVA. Pro výpočet parametrů byl použit postup uvedený v literatuře [5]. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1, 2 a P3.

III: Pro zajištění metrologické návaznosti výsledků obdržely laboratoře kontrolní vzorek pro sledované ukazatele.

Kontrolní vzorky byly zpracovány podle testu vychýlení z Kvalimetrie 14 [2].

$$|x_e - x_c| \leq k \sqrt{u_e^2 + u_c^2} \quad (5)$$

- x_e a x_c je experimentálně stanovená hodnota a hodnota příslušného standardu

- u_e a u_c je nejistota experimentálně stanovená a nejistota vztažné hodnoty, k je příslušný faktor rozšíření.

Většina zúčastněných laboratoří poskytuje věrohodné výsledky.

CSlab spol. s r.o. vybral pro uskutečnění mezilaboratorního porovnávání a experimentu čistírny odpadních vod v Kroměříži (nátok na aktivaci - 12.6 a 13.6.2007- akce PT/S/OV/1/2007) a v Karviné (odtok - 27.5. a 28.5.2008 – akce PT/S/OV/1/2008).

Tabulka 1 Výsledky experimentu (průměr), směrodatné odchylky vzorkování, analýzy a celkové v mg.l^{-1} a vypočítané rozšířené nejistoty v roce 2007

Ukazatel	$\bar{x}$	$S_{\text{odběru}}$ mg.l^{-1}	$S_{\text{analýzy}}$ mg.l^{-1}	$S_{\text{celková}}$ mg.l^{-1}	$U'_{\text{odběru}}$ %	$U'_{\text{analýzy}}$ %	$U'_{\text{celková}}$ %
CHSK _{Cr}	607,39	2,87	4,51	5,35	0,95	1,49	1,76
N _{anorg}	39,85	1,17	0,49	1,27	5,87	2,46	6,37
NL	91,41	5,61	2,78	6,26	12,3	6,08	13,7
P _{celk}	11,69	0,21	0,16	0,26	3,59	2,74	4,52
RAS	883,56	9,51	14,17	17,07	2,15	3,20	3,86

Tabulka 2 Výsledky experimentu, směrodatné odchylky vzorkování, analýzy a celkové a vypočítané rozšířené nejistoty v roce 2008 (výsledky AOX jsou uvedeny v $\mu\text{g.l}^{-1}$)

Ukazatel	$\bar{x}$	$S_{\text{odběru}}$ mg.l^{-1}	$S_{\text{analýzy}}$ mg.l^{-1}	$S_{\text{celková}}$ mg.l^{-1}	$U'_{\text{odběru}}$ %	$U'_{\text{analýzy}}$ %	$U'_{\text{celková}}$ %
CHSK _{Cr}	23,10	0,82	0,92	1,24	3,99	3,57	5,35
N _{anorg}	9,22	0,17	0,15	0,23	1,63	1,87	2,48
NL	3,34	0,25	0,22	0,33	6,48	7,39	9,82
P _{celk}	0,53	0,01	0,03	0,04	6,43	1,74	6,66
RAS	486,00	8,44	4,33	9,48	0,89	1,74	1,95
AOX	63,16	5,05	11,03	12,03	17,46	8,00	19,21
BSK5	2,02	0,09	0,12	0,14	5,81	4,22	7,18
C10-40 ^{*)}	0,91	0,04	0,08	0,09	8,72	3,90	9,55
N _{celk}	10,44	0,13	0,27	0,30	2,61	1,25	2,89
TOC	7,65	0,26	0,54	0,60	7,02	3,34	7,77

^{*)} Výsledky byly vyhodnoceny z akce PT/S/OV/2/2008 ČOV Plzeň, protože z akce PT/S/OV/1/2008 byly hodnoty tohoto ukazatele pod mezí stanovitelnosti.

3. DISKUZE

V literatuře se většinou uvádí, že nejistota odběru vzorku je mnohem větší než nejistota analýz. To se nám nepotvrdilo.

Rok 2008 – odtok z čistírny

Větší nejistota vzorkování vůči analýze je u parametrů silně ovlivněných podílem částic, tj. Pcelk., TOC a AOX. U CHSK_{Cr} se to neprojevuje, protože v odtoku je již dominantní rozpuštěný podíl CHSK_{Cr}. Nerozpuštěné látky mají výsledek již blízko meze stanovitelnosti, tudíž jsou podíly obou typů nejistot vyrovnané. Odtok byl homogenní. AOX by se měl pro tyto účely filtrovat, tím, že uvedený soubor zachycuje jak filtrované, tak nefiltrované vzorky, dochází k velkému rozptýlu výsledků. Důležitým krokem je předběžná úprava vzorků, která je upravena právními předpisy, a to takto: NL - ruční roztřepání, celkový fosfor, CHSK_{Cr} - homogenizace, ostatní ukazatele – filtrace.

Rok 2007

Velmi zajímavým způsobem se projevuje nejistota odběru vzorku u nerozpuštěných látek. Tyto látky byly ve vzorkovaném objektu rozptýleny s dominantnějším výskytem u dna žlabu. Parametr tedy pravděpodobně ovlivnila nestejná hloubka odběru vzorku. Jinak i nátok na aktivaci byl homogenní.

Variační koeficienty reprodukovatelnosti u sledovaných ukazatelů (rok 2007 a 2008, Tabulka P1 a P3) jsou větší než vypočtené nejistoty analýz a vzorkování u experimentu. Je to způsobené tím, že se MPZ účastnilo více laboratoří, tedy tento soubor je robustní a ukazatele byly sledovány v delším časovém období. Výsledky nejistot z experimentu jsou nad očekávání velmi nízké (vzorkovací objekty byly homogenní).

Výsledky testu vychýlení laboratoří byly velmi dobré a dokládají velmi vysokou úroveň výsledků poskytovaných laboratořemi

4. ZÁVĚR

Pro stanovení jednotlivých ukazatelů byla ověřena metrologická návaznost měření pomocí komerčních RM používaných laboratořemi. Lze konstatovat, že většina zúčastněných laboratoří poskytuje věrohodné výsledky.

Velmi omezujícím faktorem pro experimentální zjišťování nejistot je značná ekonomická náročnost, zvláště pro studii prováděnou jednou laboratoří. Pravděpodobně nejvýhodnější a nejvíce robustní je stanovení příspěvku nejistoty odběru vzorku pomocí mezilaboratorních porovnání odběru vzorků. Tento závěr je v souladu s [4].

Z hlediska zpoplatněných ukazatelů je nejvýznamnější hodnota nejistoty měření na koncentrační úrovni limitní hodnoty. Studie ukázaly, že tyto hodnoty jsou výrazně nižší než se očekávalo. Nejistota měření je koncentračně závislý parametr. Z hlediska legislativy jsou nejvýznamnější nejistoty měření na koncentrační úrovni limitní hodnoty. Rozšířené nejistoty stanovené v těchto úkolech jsou pro většinu sledovaných ukazatelů významně nižší než nejistoty měření uváděných laboratořemi. Z hlediska reprezentativnosti a použití v legislativě je vhodné zpracovávat pro vyhodnocení maximálních nejistot soubory hodnot naměřených v rámci mezilaboratorních porovnávacích zkoušek.

5. LITERATURA

- [1] Eurachem / CITAC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. EUROLAB, Nordtest and the UK RSC Analytical Methods Committee. First Edition 2007.
- [2] Kvalimetrie 14. Používání referenčních materiálů v chemické analýze. Metodická příručka. Kolektiv autorů (2004). EURACHEM ČR.
- [3] ČSN ISO/IEC 5725-2: Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření. Český normalizační institut 2007.
- [4] Eurolab – Technical Report No. 1/2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. March 2007
- [5] Nordic Innovation Centre. Uncertainty from samplig. NT TR 604. Final draft June 2007.
- [6] Nižnanská, A. – Kořínek, P. – Břízová, E.: Zprávy ze zkoušení způsobilosti CSLab s r.o. Praha PT/OV/1/2007 a PT/OV/1/2008.

6. PŘÍLOHA

Tabulka P1: Výsledky ukazatelů PT/S/OV/1/2007 a PT/S/OV/1/2008

Ukazatel/jednotka		Počet laboratoří	Průměr	Směrodatná odchylka				
				opakov.	[%]	mezilab.	reprod.	[%]
PT/S/OV/1/2007								
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	42	566	10	1,8	52	52	9,2
NL VOA	[mg/l]	39	88	3	3,4	15	16	18,2
RAS VOA	[mg/l]	40	870	10	1,1	30	40	4,6
N anorganický VOA	[mg/l]	36	40,3	0,8	2,0	4,0	4,1	10,2
P celkový VOA	[mg/l]	40	11,00	0,29	2,6	1,05	1,09	9,9
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	38	432	7	1,6	53	53	12,3
NL VOB	[mg/l]	37	119	3	2,5	25	25	21,0
RAS VOB	[mg/l]	36	820	10	1,2	40	40	4,9
N anorganický VOB	[mg/l]	34	41,8	0,5	1,2	3,0	3,0	7,2
P celkový VOB	[mg/l]	35	10,32	0,20	1,9	0,91	0,93	9,0
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	13	446	13	2,9	20	24	5,4
NL VOC	[mg/l]	13	122	4	3,3	19	19	15,6
RAS VOC	[mg/l]	13	850	10	1,2	30	30	3,5
N anorganický VOC	[mg/l]	12	41,2	0,5	1,2	2,9	2,9	7,0
P celkový VOC	[mg/l]	13	10,82	0,40	3,7	0,48	0,62	5,7
PT/S/OV/1/2008								
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	35	22,9	1,1	4,8	2,3	2,5	10,9
RAS VOA	[mg/l]	36	481	9	1,9	16	19	4,0
N celkový VOA	[mg/l]	31	10,3	0,4	3,9	0,9	1,0	9,7
N anorganický VOA	[mg/l]	22	9,0	0,2	2,2	0,6	0,6	6,7
AOX VOA	[μg/l]	15	61	3	4,9	13	14	23,0
TOC VOA	[mg/l]	12	8,6	0,2	2,3	1,2	1,2	14,0
BSK-5 VOA	[mg/l]	27	2,5	0,2	8,0	1,0	1,0	40,0
NL VOA	[mg/l]	29	4	0	0,0	2	2	50,0
P celkový VOA	[mg/l]	28	0,52	0,01	1,9	0,03	0,03	5,8
C10 - C40 VOA	[mg/l]	12	2,4	1	41,7	2,4	2,6	108,3
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	35	24,4	1,4	5,7	4,0	4,2	17,2
RAS VOB	[mg/l]	35	471	8	1,7	22	23	4,9
N celkový VOB	[mg/l]	30	10,7	0,3	2,8	0,8	0,9	8,4
N anorganický VOB	[mg/l]	21	9,7	0,4	4,1	0,7	0,8	8,2
AOX VOB	[μg/l]	16	70	3	4,3	18	18	25,7
TOC VOB	[mg/l]	13	8,8	0,3	3,4	1,4	1,5	17,0
BSK-5 VOB	[mg/l]	26	2,8	0,1	3,6	0,8	0,8	28,6
NL VOB	[mg/l]	29	5	0	0,0	2	2	40,0
P celkový VOB	[mg/l]	28	0,63	0,02	3,2	0,06	0,07	11,1
C10 - C40 VOB	[mg/l]	12	1,4	0,4	28,6	1,2	1,2	85,7
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	12	23,8	1,2	5,0	2,0	2,3	9,7
RAS VOC	[mg/l]	12	470	8	1,7	14	16	3,4
N celkový VOC	[mg/l]	11	11,0	0,3	2,7	0,6	0,7	6,4
N anorganický VOC	[mg/l]	9	9,7	0,1	1,0	0,3	0,4	4,1
AOX VOC	[μg/l]	7	64	4	6,3	15	16	25,0
TOC VOC	[mg/l]	7	8,7	0,2	2,3	1,1	1,1	12,6
BSK-5 VOC	[mg/l]	11	2,4	0,1	4,2	0,6	0,6	25,0
NL VOC	[mg/l]	12	5	0	0,0	2	2	40,0
P celkový VOC	[mg/l]	12	0,65	0,11	16,9	0,12	0,16	24,6
C10 - C40 VOC	[mg/l]	8	1,0	0,1	10	0,3	0,3	30,0

VOB - vlastní odběr vzorku typu „B“, VOA - vlastní odběr vzorku typu „A“, VOC - vlastní odběr vzorku typu „C“, počet laboratoří, které dodaly výsledky

Tabulka P2: Hodnoty a rozšířené nejistoty v PT/S/OV/1/2007 a PT/SOV/1/2008 z MPZ

Ukazatel/jednotka		Laboratoře celkem	Průměr	Průměr U _{lab}	Průměr U _{lab} %
PT/S/OV/1/2007					
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	40	566	68	12,0
NL VOA	[mg/l]	37	88	13	14,8
RAS VOA	[mg/l]	38	870	100	11,5
N anorganický VOA	[mg/l]	25	40,3	4,9	12,2
P celkový VOA	[mg/l]	38	11,00	1,17	10,6
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	35	432	54	12,5
NL VOB	[mg/l]	34	119	19	16,0
RAS VOB	[mg/l]	33	820	90	11,0
N anorganický VOB	[mg/l]	25	41,8	5,4	12,9
P celkový VOB	[mg/l]	33	10,32	1,14	11,0
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	12	446	62	13,9
NL VOC	[mg/l]	12	122	18	14,8
RAS VOC	[mg/l]	12	850	90	10,6
N anorganický VOC	[mg/l]	8	41,2	4,8	11,7
P celkový VOC	[mg/l]	12	10,82	1,18	10,9
PT/S/OV/1/2008					
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	35	22,9	3,3	14,4
RAS VOA	[mg/l]	36	481	48	10,0
N celkový VOA	[mg/l]	31	10,3	1,3	12,6
N anorganický VOA	[mg/l]	22	9,0	1,1	12,2
AOX VOA	[μg/l]	15	61	13	21,3
TOC VOA	[mg/l]	12	8,6	1,3	15,1
BSK-5 VOA	[mg/l]	27	2,5	0,4	16,0
NL VOA	[mg/l]	29	4	1	25,0
P celkový VOA	[mg/l]	28	0,52	0,06	11,5
C10 - C40 VOA	[mg/l]	12	2,4	0,6	25,0
CHSK-Cr VOB	[mg/l]	35	24,4	3,5	14,3
RAS VOB	[mg/l]	35	471	47	10,0
N celkový VOB	[mg/l]	30	10,7	1,4	13,1
N anorganický VOB	[mg/l]	21	9,7	1,2	12,4
AOX VOB	[μg/l]	16	70	14	20,0
TOC VOB	[mg/l]	13	8,8	1,2	13,6
BSK-5 VOB	[mg/l]	26	2,8	0,5	17,9
NL VOB	[mg/l]	29	5	1	20,0
P celkový VOB	[mg/l]	28	0,63	0,07	11,1
C10 - C40 VOB	[mg/l]	12	1,4	0,3	21,4
CHSK-Cr VOC	[mg/l]	12	23,8	3,5	14,7
RAS VOC	[mg/l]	12	470	43	9,1
N celkový VOC	[mg/l]	11	11,0	1,5	13,6
N anorganický VOC	[mg/l]	9	9,7	1,4	14,4
AOX VOC	[μg/l]	7	64	14	21,9
TOC VOC	[mg/l]	7	8,7	1,2	13,8
BSK-5 VOC	[mg/l]	11	2,4	0,4	16,7
NL VOC	[mg/l]	12	5	1	20,0
P celkový VOC	[mg/l]	12	0,65	0,07	10,8
C10 - C40 VOC	[mg/l]	8	1,0	0,2	20,0

Laboratoře celkem – 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

Tabulka P3: Výsledky jednotlivých typů vzorků v roce 2007 a v roce 2008

Ukazatele	Jednotky	VCR VOA	VCR VOB	VCR VOC	$U'_{celková}$ %	U uváděné v MPZ v % (VOA)
PT/S/OV/1/2007					rok 2007	
CHSK-Cr	[mg/l]	9,2	12,3	5,4	1,8	12,0
NL	[mg/l]	18,2	21,0	15,6	13,7	14,8
RAS	[mg/l]	4,6	4,9	3,5	3,9	11,5
N anorganický	[mg/l]	10,2	7,2	7,0	6,4	12,2
P celkový	[mg/l]	9,9	9,0	5,7	4,5	10,6
PT/S/OV/1/2008					rok 2008	
CHSK-Cr	[mg/l]	10,9	17,2	9,7	5,4	14,4
RAS	[mg/l]	4,0	4,9	3,4	2,0	10,0
N celkový	[mg/l]	9,7	8,4	6,4	2,9	12,6
N anorganický	[mg/l]	6,7	8,2	4,1	2,5	12,2
AOX	[mg/l]	23,0	25,7	25,0	19,2	21,3
TOC	[mg/l]	14,0	17,0	12,6	7,8	15,1
BSK-5	[mg/l]	40,0	28,6	25,0	7,2	16,0
NL	[mg/l]	50,0	40,0	40,0	9,8	25,0
P celkový	[μg/l]	5,8	11,1	24,6	6,7	11,5
C10 - C40	[mg/l]	108,3	85,7	30	9,6	25,0

VCR – variační koeficient reprodukovatelnosti, $U'_{celková}$ – rozšířená nejistota měření z experimentu

ODBĚRY VZORKŮ VODY Z POVRCHOVÝCH VOD TEKOUČÍCH VE VODOHOSPODÁŘSKÉ LABORATOŘI PLZEŇ, POVODÍ VLTAVY, STÁTNÍ PODNIK

Luboš Zelený

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

Povodí Vltavy, státní podnik, jako správce povodí podle ustanovení § 54 zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů, vykonává správu povodí, kterou se rozumí správa významných vodních toků, včetně činností spojených se zjišťováním a hodnocením kvality povrchové vody ve vodních tocích v povodí Vltavy. Programy na sledování kvality vody v jednotlivých profilech sestavuje útvár povrchových a podzemních vod ve spolupráci s provozními středisky jednotlivých závodů, útvarem vodohospodářských laboratoří a útvarem plánování v oblasti vod. Sledování kvality povrchových vod zajišťuje útvár vodohospodářských laboratoří, vzorky povrchové vody z vodních toků jsou odebírány ve sledovaných profilech obvykle 1 x měsíčně.

K problematice odběru vzorků z povrchových vod tekoucích je k dispozici celá řada odborných publikací a normativních předpisů. Uvedený příspěvek vychází ze zmiňované literatury a je doplněn o praktické zkušenosti při odběru vzorků vodohospodářské laboratoře (dále jen VHL) Plzeň, Povodí Vltavy, státní podnik.

TYPY VZORKŮ

Vodohospodářská laboratoř Plzeň odebírá na povrchových vodách tekoucích pouze vzorky prosté (jednorázové čili dílčí). Vzorek se odebere jednorázově do vzorkovnice. Jedná se o hlavní druh vzorků pro běžné monitorování kvality vody. Pokud by se odebíraly směšné vzorky, sestávaly by se ze slití dvou nebo více prostých vzorků za určených podmínek do jedné vzorkovnice.

ZAŘÍZENÍ K ODBĚRU VZORKŮ

Vzorkovnice

Pro biologické a mikrobiologické zkoušky se používají sterilní skleněné vzorkovnice o objemu 250-2000 ml se zabroušenou zátkou překrytou alobalem. Pro základní chemické zkoušky se používají plastové vzorkovnice o objemu 1 až 2 litry, případně plastové kanystry o objemu 5 až 10 litrů. Pro speciální stanovení, nebo pro případy nutnosti konzervace vzorků, se používají speciální samostatné vzorkovnice. Pro stanovení chloru se používá skleněná vzorkovnice hnědé barvy se zábrusem a plnou skleněnou zátkou o objemu 250 ml. Pro stanovení veškerých parametrů CFA (ionty) a CHSK_{Mn} se používají speciální skleněné vzorkovnice s modrým plastovým šroubovým uzávěrem o objemu 250 ml. Hranatá skleněná vzorkovnice se zábrusem a skleněnou zátkou o objemu 365 ml slouží pro stanovení AOX, skleněná vzorkovnice bílé barvy se zábrusem a skleněnou zátkou o objemu 250 ml pak pro stanovení syntetických komplexotvorných látek (EDTA). Pro stanovení uhlovodíků s počtem atomů uhlíku v řetězci od 10 do 40 (C10-40), polychlorovaných bifenyly (PCB), organochlorových pesticidů (OCP), chlorovaných fenolů (CP) a mošusových látek (MUSK) se používají skleněné vzorkovnice bílé barvy se zábrusem a skleněnou zátkou o objemu 1000 ml. Skleněná vzorkovnice hnědé barvy se zábrusem a skleněnou zátkou o objemu 1000 ml slouží pro stanovení triazinových herbicidů (TRIA), rovněž skleněná vzorkovnice hnědé barvy se zábrusem, ale s plnou skleněnou zátkou a bílou páskou (k rozlišení od předešlé) o objemu 1000 ml pak slouží pro stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAU). Pro stanovení léčiv (FARMAKA) a fenoxys kyselin (FENOXY) se používá hnědá skleněná vzorkovnice se širokým hrdlem s bílým plastovým šroubovacím víčkem o objemu 60ml (tzv. tabletovka). Skleněná ampule o objemu 40 ml s plynotěsným šroubovým uzávěrem se používá pro stanovení těkavých organických látek (TOL). Pro stanovení celkových forem kovů se používá speciální skleněná vzorkovnice s modrým plastovým šroubovým uzávěrem o objemu 100 ml, pro rozpuštěné formy pak plastová vzorkovnice s bílým víčkem o objemu 25 ml. Pro stanovení rozpuštěné rtuti se používá hnědá skleněná vzorkovnice s plastovým bílým víčkem o objemu 25 ml. V mimořádných případech (např. při havarijním znečištění) může být tento rozsah vzorkovnic rozšířen.

Zařízení k manuálnímu vzorkování

Pokud nelze vzorek vody odebrat do vzorkovnice přímo, používá se nádoba z plastu o objemu 1 až 5 litrů, upevněná na přiměřeně dlouhé tyči (případně s teleskopickou úpravou délky). V rámci přípravy na vzorkování musí být zařízení vyčištěné vodou, případně s přidavkem detergentu. Před vlastním vzorkováním se musí nádoba vždy několikrát propláchnout odebíranou vodou.

FILTRACE VZORKŮ V TERÉNU

Vzorky na stanovení rozpuštěných forem kovů se v terénu filtrují do připravených čistých 25 ml bílých plastových vzorkovnic. Vzorek na stanovení rozpuštěné rtuti se filtruje do skleněné hnědé vzorkovnice po vylití destilované vody, která zabraňuje případné kontaminaci vzorkovnice při transportu. Pro filtraci se použije plastová stříkačka o objemu 60 ml a stříkačkové filtry Profil-La-Pha-Pack, materiál Nylon, porozita 0,45 μm . Filtry jsou čisté, první filtrovaný podíl slouží k proplachu filtru. Pro každý vzorek se použije nový filtr. Stříkačku lze použít opakovaně, před nasunutím filtru se musí opakovaně propláchnout reálným vzorkem. První filtrovaný podíl (3–5 ml) slouží k proplachu filtru, přefiltrované množství vzorku do vzorkovnice by mělo být 20 ml. Celý postup předpokládá dodržení základních požadavků na čistotu: nedotýkat se filtrů a stříkaček na místech, která přicházejí do styku se vzorkem, uchovávat nové filtry a používané stříkačky v čisté krabici, aby se zabránilo možné kontaminaci.

TERÉNNÍ MĚŘÍCÍ PŘÍSTROJE

Teplotu vody, rozpuštěný kyslík a případně celkový a volný chlor stanovují vzorkaři VHL Plzeň v terénu. Konduktivita a pH je zatím měřeno pouze v laboratoři. Všechny přístroje se připravují k měření v laboratoři, v terénu se provede pouze jejich kontrola. Pro všechny měřicí přístroje platí stejná pravidla jako pro jiná měřicí zařízení laboratoře (evidenční dokumenty, provozní deníky apod.).

MĚŘENÍ TEPLOTY VODY

K měření teploty vody se používá kalibrovaný digitální nebo rtuťový skleněný teploměr, obvykle pro rozsah -30 až 40 °C a multimetr HQ20 pro rozsah -10,0 až 110 °C. Tam, kde to místní podmínky umožňují, se teplota vody měří ponořením teploměru pod hladinu vody. Není-li možné přímé měření, měří se ve vzorkovnici ihned po odběru. Vzorkovnice musí být před odběrem vytemperována ponořením do vody a nesmí být při měření vystavena působení tepelných zdrojů, přímého slunečního záření ani mrazu. Teplota se zaznamená po ustálení rtuťového sloupce, případně hodnoty na digitálním teploměru GTH 175/Pt a na displeji přístroje HQ20. Hodnota teploty naměřená na rtuťovém teploměru se zaokrouhluje na půl stupně, hodnota teploty naměřená digitálním teploměrem a přístrojem HQ20 se zaokrouhluje na 1 desetinné místo.

MĚŘENÍ ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU

Pro měření rozpuštěného kyslíku se používá multimetr HQ₂₀, který využívá technologii HACH-LDO (Luminiscent Dissolved Oxygen). Na rozdíl od konvenční elektrochemické metody se kyslíková LDO sonda nekalibruje. Velmi rychlá odezva je necitlivá vůči chemickým vlivům (H₂S aj.). Plastový senzor obsahuje fluorescenční molekuly citlivé na kyslík, které po ozáření modrým světlem z LED zdroje emitují červené světlo, přičemž se mění doba emise červeného světla jež je nepřímě úměrná koncentraci kyslíku. Drift je kompenzován referenční červenou LED k interní kalibraci optiky. Metoda HACH-LDO byla nově akceptována USEPA agenturou vedle elektrochemické a Winklerovy titrační metody jako třetí a nejpřesnější způsob měření rozpuštěného kyslíku ve vodách. Metody lze použít pro měření rozpuštěného kyslíku ve všech typech vod v koncentraci 0,01 – 20,00 mg/l $\pm$ 0,01 mg/l.

MĚŘENÍ VOLNÉHO A CELKOVÉHO CHLORU

Pro stanovení volného a celkového chloru v terénu se používá kapesní kolorimetr HACH. Chlor volný je chlor přítomný jako kyselina chlorná, chlornanový iont nebo rozpuštěný elementární chlor. Chlor celkový je chlor přítomný jako volný chlor nebo vázaný chlor nebo v jejich směsi. Volný chlor reaguje s N,N diethyl-1,4-fenyldiaminem (dále jen DPD) za vzniku červené sloučeniny při pH 6,2–6,5. Celkový chlor reaguje s DPD za přítomnosti nadbytku jodidu draselného. Obě formy chloru se stanovují spektrofotometricky. Metody lze použít pro stanovení volného a celkového chloru ve všech typech vod v koncentraci 0,02 – 2,00 mg/l.

MÍSTO ODBĚRU VZORKŮ

VHL Plzeň sleduje v pravidelných měsíčních cyklech celou řadu profilů na povrchových vodách tekoucích. Většina profilů slouží pro zajištění provozního monitoringu, další jsou určeny požadavky jednotlivých zákazníků. Pro všechna tato místa (dále jen profily) jsou zpracovávány dokumenty, které jsou uloženy v útvaru povrchových a podzemních vod. Tento útvar je v rámci podniku pověřen zadáváním požadavků na odběr (a četnost odběrů) povrchových vod pro útvar laboratoří. Dokumenty obsahují: identifikační číslo profilu, název toku, místo odběru, číslo hydrologického pořadí dle vodohospodářské mapy, říční kilometr, GPS souřadnice, charakteristickou vodnost v daném profilu pro Q₃₅₅, Q₂₇₀, Q_{prům}, Q_{1letý}, název hydrologické stanice pro měření průtoků, přepočítací koeficient průtoků, plochu povodí k místu odběrového profilu, typ profilu, druh monitorovací sítě, typ odběru a název laboratoře, která provádí monitoring. Dílčí dokumenty jsou rovněž k dispozici v laboratoři, která monitoring provádí, součástí zmíněných dokumentů je kromě detailních popisů

jednotlivých odběrových míst i pomůcka ke správnému vyplnění odběrové průvodky a pomocná tabulka s jednotlivými typy vzorkovnic používanými pro odběr vzorků na tekoucích povrchových vodách.

ODBĚR VZORKŮ

Pokud je to možné, odebírá se vzorek ručně, přímo do vzorkovnic, nejlépe bez použití ručního teleskopického vzorkovače (omezí se tím možnost případné kontaminace vzorku) v místě proudící vody. Vzorek vody pro mikrobiologické a biologické zkoušky je třeba odebrat sterilně (nedotýkat se vnitřních částí vzorkovnice a zátky, po odběru vzorkovnice ihned zazátkovat a překrýt hliníkovou folií). Vzorek se odebírá vždy jako první cca do 2/3 objemu vzorkovnice. Vzorek vody pro stanovení syntetických komplexotvorných látek (EDTA) se odebere cca do 4/5 objemu vzorkovnice, do které se před monitorovací akcí v laboratoři přidá 3 ml formaldehydu. Vzorek vody pro stanovení polyaromatických látek (PAU) a chlóru se odebere vždy bez vzduchové bubliny. Pro analýzu tekavých organických látek (TOL) se vzorek odebere do skleněných ampulí vždy bez vzduchové bubliny. Vzorkovnice pro stanovení speciálních organických látek (PCB, OCP, CP, C₁₀₋₄₀, TRIA a MUSK) se nabírají do 3/4 objemu, zhruba po zahrnutí lahve. Vzorkovnice pro stanovení léčiv (FARMAKA) a fenoxysy kyselin (FENOXY) se plní zhruba do své poloviny. Vzorkovnice pro stanovení celkových obsahů kovů se plní mezi vystouplé prstence pod spodní hranou víčka vzorkovnice, do které se před monitorovací akcí v laboratoři přidá 2 ml HNO₃. Vzorkovnice pro stanovení rozpuštěných forem prvků se plní cca na 20 ml k hornímu zúžení. Vzorkovnice pro stanovení rozpuštěné rtuti se plní k hornímu zúžení. Ostatní zde nejmenované vzorkovnice (většinou pro parametry základní chemie a chlorofyl *a*) se odebírají plné. Výjimkou je odběr za velkého mrazu, kdy hrozí zmrznutí vzorku během transportu a následné roztržení vzorkovnice. V takovém případě se pod zátkou vzorkovnice ponechává větší vzduchová bublina. V zimním období se při zamrzlé hladině musí prosekat v ledu dostatečně velký otvor, vyjmout z hladiny zmrázky a před odběrem několik minut počkat, než dojde k odplavení případných nečistot.

KONZERVACE, DOPRAVA A UCHOVÁVÁNÍ 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 *a* (filtrace a extrakce) se většinou provádějí ihned po návratu z terénu. Vzorky pro stanovení celkových forem kovů se konzervují před odjezdem na monitorovací akci přidáním přesně stanoveného množství koncentrované HNO₃, rozpuštěné formy kovů se konzervují až po příjezdu do laboratoře. Vzorky pro stanovení CHSKMn se konzervují po příjezdu do laboratoře přidáním přesně stanovené dávky 7,5 mol H₂SO₄. Vzorky pro stanovení EDTA se konzervují před odjezdem 3 ml formaldehydu.

OZNAČOVÁNÍ VZORKŮ A ZÁZNAMY

Každá odebraná vzorkovnice musí být jednoznačně a nesmazatelně označena. O každém odběru musí být řádně vyplněna odběrová průvodka. Pro pravidelný monitoring jsou zpracovány odběrové průvodky hromadně na dobu jednoho kalendářního roku. Na předtištěném formuláři odběrové průvodky je vyplněn název toku, místo odběru, číslo profilu, počet vzorkovnic a jejich sestava. Při odběru se do průvodky doplní další údaje: jméno vzorkaře, datum odběru, čas odběru, podmínky odběru (teplota vzduchu, oblačnost, srážky, zbarvení a pach vody), teplota vody, v případě potřeby oxidovatelnost DPD a oxidované formy Mn, přítomnost makrofyty, rozpuštěný kyslík, případně další okolnosti mající vztah k odběru (např. průtokové poměry, vizuální výskyt NEL apod.). Po ukončení akce se na průvodku doplní označení automobilu, kterým byla akce zajištěna, počet ujetých kilometrů a podpis vzorkaře. Osoba pracující v laboratoři, která zapisuje odebrané vzorky do laboratorní databáze Labsys doplní poté na průvodku své jméno, datum a čas zápisu vzorků a jejich evidenční čísla. Takto vyplněná průvodka je uložena v sekretariátu laboratoře. Odběrová průvodka pro nestandardní monitoring nemá jednoznačně určený formát a vyplňuje se s ohledem na přání zákazníka. Vzorkař, který takový odběr provádí, však při vyplňování ručí za to, že vzorek bude i zpětně zcela jasně a jednoznačně identifikovatelný. V mimořádném případě vodohospodářské havárie se obvykle sepisuje při odběru nestandardní odběrový protokol ve spolupráci s orgány státní správy, příp. s Policií ČR.

ZABEZPEČENÍ KVALITY VZORKOVÁNÍ

Důraz je především kladen na funkčnost a čistotu vzorkovacích přístrojů a pomůcek, na správnou manipulaci se zkušebními vzorky a na vzdělávání a odbornou terénní praxi osob pracujících v laboratoři, kteří provádějí vzorkování. Plán kontrol zahrnuje duplicitní vzorek, kontrolu čistoty vzorkovnic, kontrolu možné kontaminace při odběru vzorku, kontrolu terénních měřicích, odběrových a dávkovacích přístrojů.

BEZPEČNOST PRÁCE

Rámcově je dána zákoníkem práce a Pracovním a personálním řádem podniku. Každá osoba pracující v laboratoři provádějící odběr absolvuje 1x ročně školení bezpečnosti a ochrany zdraví při práci, jehož součástí je i bezpečnost práce při odběrech vzorků. Odběry v rámci monitoringu kvality vod se provádí zásadně ve dvoučlenných týmech. Pokud odběr vzorku představuje v případě nepříznivé hydrologické situace (i s použitím jištění) pro vzorkaře riziko, lze výjimečně odběrový bod částečně posunout nebo odběr neprovést. Tuto skutečnost je nutno zapsat do průvodky s popisem okolností a se zdůvodněním rozhodnutí. Za všech okolností musí být dodržovány i místní bezpečnostní požadavky zadavatele zakázky. Jestliže je pro odběr vzorků nutno použít malé motorové plavidlo, smí ho řídit pouze osoba s průkazem způsobilosti vůdce malého plavidla. Při odběru vzorků broděním v řece nebo potoce se doporučuje používat tyč nebo podobný nástroj pro bezpečné zjištění hloubky vody, měkkých nánosů apod. Při odběru musí být vzorař jištěn další osobou ze břehu. Způsob jištění musí být přiměřený odběrovým podmínkám, od běžného vizuálního dozоровání po jištění lanem apod.

Při odběru vzorků lze vstupovat na zamrzlou vodní plochu pouze za předpokladu, že tloušťka ledu je min. 6 cm až 8 cm a neobsahuje velké množství bublin a spočívá na vodní hladině. Při odebírání vzorků musí být vzorař odebírající vzorky jištěn další členem odběrového týmu pomocí lana minimálně 10 m dlouhého. Vzorkaři musí být vybaveni předepsanými osobními ochrannými pracovními pomůckami.

LITERATURA:

- 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.
- Langhans J. et Placer J. (2003): Vzorkování povrchových vod. – In: Helán V. (ed.), Odběry vzorků, str. 84-91.
- Bartáček J. et Soukupová K. (2008): Vývoj jakosti povrchové vody ve vodních tocích v povodí Vltavy. – In: Sborník Magdeburského semináře o ochraně vod 2008, str. 173.

NORMATIVNÍ ODKAZY

- ČSN EN ISO 5667-1 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků.
- ČSN EN ISO 5667-3 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 3: Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi.
- ČSN ISO 5667-6 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 6: Návod pro odběr vzorků z řek a potoků.
- ČSN ISO 5667-14 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 14: Pokyny k zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi.
- ČSN EN ISO 19458 Odběr vzorků pro mikrobiologickou analýzu.
- ČSN 75 7342 Jakost vod – Stanovení teploty.
- ČSN ISO 7393-2 a ČSN ISO 7393-2 Změna Z1 Jakost vod. Stanovení volného a celkového chloru. Část 2: Kolorimetrická metoda s N,N-diethyl-1,4-fenyldiaminem pro běžnou kontrolu.

OVĚŘENÍ VZORKOVÁNÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK

Miroslav Váňa*, Jiří Kučera*, Veronika Handová*, Marcela Jokešová*, Jan Bindzar**

**Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, veřejná výzkumná instituce
Podbabská 30, 160 00 Praha 6
miroslav_vana@vuv.cz*

***Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Ústav technologie vody a prostředí
Technická 5, 166 28 Praha 6*

ABSTRAKT

Novelizované znění nařízení vlády č. 61/2003 Sb. ukládá odebírat u zvláště nebezpečných látek 24-hodinový směsný vzorek při současném měření denního množství odpadní vody. Jednodušší postup sledování je možno zvolit při vypouštění množství menším, než je uvedeno v tabulce 2 přílohy 4 nařízení vlády č. 61/2003 Sb. Pro tyto případy uvedené nařízení vlády umožňuje stanovovat vybrané zvláště nebezpečné látky jako stanovení AOX. Těkavé zvláště nebezpečné látky vypouštěné do kanalizace přímo z výroby lze podle metodického pokynu k nařízení vlády č. 229/2007 Sb. vzorkovat 24-hodinovým směsným vzorkem pouze v případech, kdy bylo předem ověřeno, že se koncentrace stanovovaných ukazatelů po dobu odběru statisticky významně nemění.

V příspěvku budou publikovány výsledky ověření metodiky odběru vzorků na reálné odpadní vodě, ve které byly těkavé organické látky stanoveny různými postupy (analýza z klasicky připraveného směsného vzorku a analýza samostatných prostých vzorků). Tím se ověřilo, jak významný je, zvláště v teplejším období roku, únik těkavých látek stanovovaných jako součást parametru TOL nebo AOX při mísení dílčích vzorků.

ÚVOD

Novelizované znění nařízení vlády č. 61/2003 Sb. ukládá provádět u zvláště nebezpečných látek 24 hodinový směsný vzorek při současném měření denního množství odpadní vody. Jednodušší postup sledování je možno zvolit při vypouštění množství menším, než je uvedeno v tabulce 2 přílohy 4 nařízení vlády č. 61/2003 Sb. Pro tyto případy výše uvedené nařízení vlády umožňuje stanovovat vybrané zvláště nebezpečné látky jako stanovení AOX. Těkavé zvláště nebezpečné látky vypouštěné do kanalizace přímo z výroby lze podle metodického pokynu k nařízení vlády č. 229/2007 Sb. vzorkovat 24-hodinovým směsným vzorkem pouze v případech, kdy bylo předem ověřeno, že se koncentrace stanovovaných ukazatelů po dobu odběru statisticky významně nemění.

Naším cílem bylo ověřit metodiku odběru vzorků na reálné odpadní vodě, ve které budou těkavé organické látky stanoveny různými postupy (analýza z klasicky připraveného směsného vzorku a analýza samostatných prostých vzorků). Tím se ověřilo, jak významný je, zvláště v teplejším období roku, únik těkavých látek stanovovaných jako součást parametru TOL nebo AOX při mísení dílčích vzorků.

METODIKA

V roce 2008 bylo provedeno měření v areálu podniku Spolchemie v Ústí nad Labem, které navazovalo na měření a analýzy provedené v předcházejících letech a jejím cílem bylo potvrdit úbytek těkavých organických látek ve velmi složité matici. Naměřeny byly dvě série vzorků na odtoku ze závodu, kdy současně byly odebírány jak prosté vzorky, tak i směsné vzorky pomocí automatického vzorkovače Sigma. Vzhledem ke kontinuálnímu průtoku odpadní vody a její konstantní kvalitě a též z důvodu nedostatku finančních prostředků byly odebírány vzorky v 20 minutovém intervalu (ne ve dvouhodinovém, jak ukládá NV), avšak se vzorky bylo nakládáno jako se 24-hodinovými směsnými vzorky (směsné vzorky byly ve vzorkovači uloženy 24 hodin v otevřené vzorkovnici). Vzorkovač byl po celou dobu chlazen. Ve vzorcích byly stanoveny současně TOL a AOX.

Kromě výše uvedených měření bylo provedeno měření modelových vzorků, které byly připraveny nadávkováním směsí různě těkavých organických látek, konkrétně se jednalo o 1,2-chlorfenol a 1,4-chlorfenol (jako zástupce méně těkavých látek) a chloroformu (zástupce těkavějších chlorovaných uhlovodíků) do odtoku z ČOV (zajištění komplikované matrice). Připravené vzorky byly analyzovány jako prostý vzorek a dále jako směsný vzorek. Slévání bylo zajištěno pomocí automatického vzorkovače Sigma do společné vzorkovnice. Vzorky byly ponechány ve vzorkovači 24 hodin v otevřených vzorkovnicích. Vzorkovač byl vyplněn chladicím médiem. Ve vzorcích byly stanoveny organické látky jako AOX.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

Výsledky stanovení AOX u modelových vzorků

Celkem byly provedeny čtyři sady experimentů s modelovými vzorky. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1-4. Vyhodnocován byl úbytek koncentrace AOX ve směsných vzorcích ve srovnání s průměrem koncentrace prostých vzorků. V současnosti platná norma pro stanovení AOX ve vodách (ČSN EN ISO 9562 Jakost vod - Stanovení organicky vázaných halogenů (AOX)) povoluje 10% odchylku dvou paralelních stanovení - v tabulkách je tato skutečnost naznačena dvojitou čarou oddělující ztráty s nižší a vyšší ztrátou než 10 %.

Tabulka 1: Výsledky experimentu s modelovými vzorky ze dne 28.8.2008

Ozn. vzorku	Teoretická koncentrace AOX (µg/l)	Koncentrace AOX (µg/l) v prostých vzorcích	Ztráta AOX (%)
Matrice	58*	58	-
+10	68	66	2,94
+20	78	75	3,84
+30	88	86	2,27
+50	108	110	-1,85
+100	158	137	13,29
+150	208	187	10,10
Směsný vzorek	118	114	3,39

* hodnota byla potvrzena kontrolním stanovením na VŠCHT Praha

Tabulka 2: Výsledky experimentu s modelovými vzorky ze dne 11.9.2008

Ozn. vzorku	Teoretická koncentrace AOX (µg/l)	Koncentrace AOX (µg/l) v prostých vzorcích	Ztráta AOX (%)
Matrice	49*	49	-
+10	59	60	-1,69
+20	69	68	1,45
+30	79	-	-
+50	99	106	-7,07
+100	149	140	6,04
+150	199	162	18,60
Směsný vzorek	109	90	17,43

* hodnota byla potvrzena kontrolním stanovením na VŠCHT Praha

Tabulka 3: Výsledky experimentu s modelovými vzorky ze dne 2.10.2008

Ozn. vzorku	Teoretická koncentrace AOX (µg/l)	Koncentrace AOX (µg/l) v prostých vzorcích	Ztráta AOX (%)
Matrice	74	74	-
+10	84	81	3,57
+20	94	92	2,12
+30	104	95	8,65
+50	124	110	11,29
+100	174	150	13,79
+150	224	190	15,17
Směsný vzorek	134	97	27,6

Tabulka 4: Výsledky experimentu s modelovými vzorky ze dne 27. 11. 2008

Ozn. vzorku	Teoretická koncentrace AOX (µg/l)	Koncentrace AOX (µg/l) v prostých vzorcích	Ztráta AOX (%)
Matrice	99	99	-
+10	109	110	-0,91
+20	119	120	-0,84
+30	129	130	-0,77
+50	149	150	-0,67
+100	199	180	9,55
+150	249	210	15,67
Směsný vzorek	159	150	5,66

Z výsledků experimentů s modelovou vodou vyplývá, že při slévání 24-hodinového směsného vzorku dochází k nezanedbatelným ztrátám těkavých organických látek stanovených jako AOX od koncentrace cca 150 µg/l. Do této koncentrace jsou rozdíly mezi průměrem koncentrací prostých vzorků a koncentrací směsného vzorku minimální.

Výsledky stanovení AOX a TOL na reálné odpadní vodě

Odběr vzorků byl proveden dne 2.10.2008 v areálu podniku Spolek pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem. Byly odebrány dvě sady vzorků, sléváno bylo vždy šest vzorků o stejném objemu. Teplota odpadní vody se pohybovala v době odběru mezi 13-15°C, teplota vzduchu cca 20°C. Vzorky byly jímány do skleněných lahví umístěných v chladicí přenosce. Vzhledem k vysoké koncentraci chloridů (cca 10 g/l) bylo nutné vzorky ředit. Výsledky stanovení koncentrace AOX jsou uvedeny v tabulce 5 – 6, výsledky stanovení koncentrace jednotlivých látek viz. tabulka 7-8.

Tabulka 5: Výsledky odběru vzorků na reálné OV ze dne 2.10.08

Ozn. vzorku	Koncentrace AOX (µg/l)
I/1	1800
I/2	1600
I/3	2100
I/4	1700
I/5	1900
I/6	2500
Směsný vzorek	1900
Prům. koncentrace prostých vzorků	1933
Ztráta AOX (%)	1,71

Tabulka 6: Výsledky odběru vzorků na reálné OV ze dne 2.10.08

Ozn. vzorku	Koncentrace AOX (µg/l)
II/1	2000
II/2	1700
II/3	2000
II/4	1800
II/5	1900
Směsný vzorek	1900
Prům. koncentrace prostých vzorků	1880
Ztráta AOX (%)	- 1,05

Tabulka 7: Odběr vzorků na reálné OV ze dne 2.10.08, 1. sada vzorků

Ukazatel	Průměr prostých vzorků (µg/l)	Směsný vzorek (µg/l)	Ztráta (%)
Chloroform	15,83	14,68	7,3
1,2-dichlorethan	0,12	0,43	-258,3
Benzen	1,51	1,35	10,6
Trichlorethen	12,04	8,54	29,1
Bromdichlormethan	1,09	0,88	19,3
Toluen	27,61	29,81	-8,0
Tetrachlorethen	26,19	28,92	-10,4
(m + p) xylen	3,66	2,66	27,3
o-xylen	0,38	0,29	23,7
Tribrommethan	0,97	0,82	15,5
m-dichlorbenzen	0,15	0,10	33,3
p-dichlorbenzen	< 0,05	< 0,05	-
o-dichlorbenzen	< 0,05	< 0,05	-
1,3,5-trichlorbenzen	0,09	0,08	11,1
1,2,4-trichlorbenzen	0,29	0,30	-3,4
Hexachlorbutadien	0,12	0,10	16,7
1,2,3-trichlorbenzen	< 0,05	< 0,05	-

Tabulka 8: Odběr vzorků na reálné OV ze dne 2.10.08, 2. sada vzorků

Ukazatel	Průměr prostých vzorků (µg/l)	Směsný vzorek (µg/l)	Ztráta (%)
Chloroform	13,33	11,37	14,7
1,2-dichlorethan	0,09	< 0,05	-
Benzen	0,88	0,72	18,2
Trichlorethen	11,45	5,61	51,0
Bromdichlormethan	1,03	0,66	35,9
Toluen	1,88	0,40	78,7
Tetrachlorethen	41,55	17,01	59,1
(m + p) xylen	0,45	0,32	28,9
o-xylen	0,10	< 0,1	-
Tribrommethan	0,74	0,48	35,1
m-dichlorbenzen	0,19	0,08	57,9
p-dichlorbenzen	< 0,05	< 0,05	-
o-dichlorbenzen	< 0,05	< 0,05	-
1,3,5-trichlorbenzen	0,11	0,08	27,3
1,2,4-trichlorbenzen	0,26	0,19	26,9
Hexachlorbutadien	0,45	0,22	51,1
1,2,3-trichlorbenzen	< 0,05	< 0,05	-

Ověření vzorkování těkavých organických látek probíhalo ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu i v roce 2003. Výsledky stanovení jednotlivých organických látek jsou uvedeny v tabulce 9 – 10. Odběry prostých a směsných vzorků proběhly 15.-16.4.2003 a 15.-16.7.2003 v dvouhodinových intervalech po dobu 24 hodin. Teplota odpadní vody se pohybovala v době odběru v dubnu mezi 17-18°C, teplota vzduchu cca 20°C a v červenci mezi 27-29°C, teplota vzduchu 28-31°C.

Vzorky byly jímány do umělohmotné lahve umístěné v chladničce, kde teplota dosahovala 6-8°C v červenci byla lednice mimo provoz.

Tabulka 9: Odběr vzorků na reálné OV 15.-16.4.2003

Ukazatel	Průměr prostých vzorků (µg/l)	Směsný vzorek (µg/l)	Ztráta (%)
Naftalen	0,017	0,010	41,2
Chloroform	12,7	9,2	27,6
1,2-dichlorethan	2,2	2,6	-18,2
Benzen	0,92	0,67	27,2
Trichlorethen	6,7	3,0	55,2
Bromdichlormethan	382	195	49,0
Toluen	16,4	10,3	37,2
Xylen	4,6	2,3	50,0
p-dichlorbenzen	1,4	1,5	-7,1
1,3,5-trichlorbenzen	0,65	0,46	29,2
1,2,4-trichlorbenzen	0,72	0,25	65,3
Hexachlorbutadien	0,26	0,32	-23,1
1,2,3-trichlorbenzen	0,92	0,20	78,3
o-dichlorbenzen	1,2	0,90	25,0
m-dichlorbenzen	1,5	0,91	39,3
Tetrachlorethen	32,8	14,9	54,6
Bromoform	4,9	2,2	55,1

Tabulka 10: Odběr vzorků na reálné OV 15.-16.7.2003

Ukazatel	Průměr prostých vzorků (µg/l)	Směsný vzorek (µg/l)	Ztráta (%)
Naftalen	11 828	15 000	-26,8
Chloroform	6,5	0,46	92,9
1,2-dichlorethan	9,8	1,8	81,6
Benzen	0,64	< 0,1	-
Trichlorethen	16,0	1,6	90,0
Bromdichlormethan	32,9	3,5	89,4
Toluen	20 616	27,0	99,9
Xylen	3,7	0,40	89,2
p-dichlorbenzen	0,45	0,10	77,8
1,3,5-trichlorbenzen	0,40	0,04	90,0
1,2,4-trichlorbenzen	0,51	0,05	90,2
Hexachlorbutadien	0,51	0,07	86,2
1,2,3-trichlorbenzen	1,1	0,12	89,1
o-dichlorbenzen	0,65	0,10	84,6
m-dichlorbenzen	1,3	0,10	92,3
Tetrachlorethen	22,5	2,9	87,1
Bromoform	3,2	0,34	89,4

Z měření s reálnou odpadní vodou ze Spolku pro chemickou a hutní výrobu je patrné, že při stanovování těkavých organických látek jako parametru AOX nebyl zaznamenán úbytek těkavých organických látek.

Významné změny byly zaznamenány při stanovení koncentrace jednotlivých těkavých organických látek, a to jak jejich nárůst, tak pokles. Z velikosti ztráty vyjádřené v procentech plyne její závislost na teplotě odpadní vody a prostředí.

Při porovnávání výsledků koncentrací těkavých organických látek stanovených jako parametr AOX nebyly shledány významné rozdíly mezi odběrem prostých a směsných vzorků. Tento výsledek lze vysvětlit vysokými koncentracemi AOX a jejich zaokrouhlováním a dále náročnou manipulací se vzorkem (vysoká koncentrace chloridů vyžadovala velké zředění analyzovaného vzorku) při které mohlo dojít k úniku těkavých složek a ve vzorků byly stanovovány už pouze méně těkavé složky.

ZÁVĚR

Při stanovení těkavých organických látek jako souhrnného parametru AOX nebyly do koncentrace cca 100 - 150 µg/l zaznamenány významnější rozdíly mezi odběrem prostých vzorků a jejich spočítaným průměrem a sléváním směsného vzorku.

Z provedených měření s reálnou odpadní vodou vyplývá, že při vzorkování těkavých organických látek pomocí směsného vzorku může docházet k významnému zkreslení výsledků stanovení.

Hlavní příčinou zkreslených výsledků obsahu těkavých organických látek v odváděných odpadních vodách je především manipulace se vzorkem při jeho slévání a odběr do otevřené láhve. Správné hodnoty lze docílit pouze odběrem prostých vzorků.

LITERATURA

Koller, J.; Zavadil, E. (1992): Stanovení organických látek chlorovaných látek metodou AOX,

ČTVHS MŽP ČR

ČSN EN ISO 9562 Jakost vod – Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)

NV 61/2003 Sb. ve znění 229/2007 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

Metodický pokyn odboru ochrany vod MŽP k NV 61/2003 Sb. ve znění 229/2007 Sb.

Kristová, A. (1993) Registr průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky, textová část,

VÚV T.G.M., v.v.i, Ostrava, s. 17-18

Kristová, A. (1993) Registr průmyslových zdrojů znečištění – část nebezpečné látky, přílohy,

VÚV T.G.M., v.v.i, Ostrava, příloha 6, s. 1

TUKY A OLEJE JAKO DŮLEŽITÝ UKAZATEL KVALITY ODPADNÍCH VOD

Jan Vilímec

*Pražské vodovody a kanalizace a.s., Ke Kablu 971, 102 00 Praha 10,
e-mail: jan.vilimec@pvk.cz*

ÚVOD

Látky lipidového typu (tuky a oleje potravinářského původu) dnes představují velký problém ve stokové síti, protože na mnoha místech dochází k jejímu zanášení tukovými nánosy, které mohou v některých případech vést k ucpávání a někdy až k narušení kanalizace. Příčinami tohoto stavu jsou špatně udržované či dokonce vůbec nenainstalované lapače tuků u velkých restaurací a jídelen, ilegální používání drtičů odpadků i vylévání větších objemů tuků do odpadů v domácnostech. Také na čistírnách odpadních vod přinášejí tuky problémy s ucpáváním různých potrubí, zanášením používaných měřicích sond a pokud se tuky neodstraní v mechanickém stupni čištění a projdou do aktivačních nádrží, podporují tam růst vláknitých mikroorganismů se všemi dopady na vznik pěny a zhoršenou sedimentovatelnost kalu. Provozovatelé stokových sítí i čistíren odpadních vod proto potřebují spolehlivou analytickou metodu k identifikaci problémových míst a hlavních zdrojů znečištění, která popíše reálnou situaci a zachytí skutečně látky tukového typu.

V roce 2000 byla zrušena norma ČSN 83 0540, část 30 [1], která se zabývala stanovením veškerých tuků a olejů v odpadních vodách. Jako náhrada byly již delší dobu používány metody pro stanovení extrahovatelných látek (EL) založené na měření absorpce infračerveného záření (ČSN 75 7506 - IR) [2] nebo gravimetrii (ČSN 75 7508 - GR) [3]. Oba tyto postupy jsou uznané, neposkytují však srovnatelné výsledky (každým z nich se stanoví jiná skupina látek) a pro přepočty koncentrací EL na koncentraci tuků a olejů nelze najít vyhovující regresní vztah, protože se pro různé typy vzorků mění koncentrace uhlovodíků a dalších polárních i nepolárních extrahovatelných látek, zahrnutých v ukazateli EL. Výsledky extrahovatelných látek stanovené více používanou metodou IR mohou být mj. silně ovlivněny dalšími složkami vzorku, které nutně nemusí být tukové či olejové povahy (např. ropnými látkami, součástmi potravin či jinými látkami absorbujícími v infračervené oblasti spektra).

Po vstupu ČR do EU v roce 2004 bylo používání freonu jako rozpouštědla pro účely normy ČSN 75 7506 zakázáno a i když byla v březnu 2005 přijata změna Z1 této normy umožňující používání jiného typu fluorovaného rozpouštědla či 1,1,2,2-tetrachlorethenu [4], problémy s popisem chování tuků a olejů v odpadních vodách na základě výsledků stanovení extrahovatelných látek to nijak nevyřešilo.

Z těchto důvodů byl po diskusi v odborné skupině Analytika a měření AČE ČR iniciován vznik nové normy pro stanovení tukových látek vycházející z původního postupu ČSN 83 0540/30, který byl ovšem výrazně upraven na základě praktických zkušeností laboratoří s cílem snížení pracnosti a celkového zjednodušení postupu. Výsledkem je norma ČSN 75 7509 s názvem Jakost vod – Stanovení tuků a olejů v odpadních vodách – Gravimetrická metoda po odpaření vzorku [5], která byla vydána na jaře 2008. Stanovení je založeno na odpaření vzorku vody při 105 °C, extrakci odparu petroletherem či jiným vhodným rozpouštědlem, odstranění rozpouštědla jeho odpařením a gravimetrickém stanovení vyextrahovaných látek, vysušených při 105 °C. V normě je rovněž navržen kontrolní vzorek pro interní systém řízení kvality laboratoře, což umožňuje tento postup také akreditovat.

Dalším cílem odborné skupiny Analytika a měření AČE ČR je prosazení ukazatele tuky a oleje (TO) do novelizovaných legislativních předpisů a kanalizačních řádů. V březnu 2009 byl vydán aktualizovaný Kanalizační řád hlavního města Prahy [6] s limitem 100 mg/l pro koncentraci tuků a olejů v prostém vzorku, což znamená návrat k původnímu limitu ukazatele tuky z devadesátých let. Také v návrhu novely vyhlášky 428/2001 Sb. připravovaném sdružením SOVAK se pro přílohu 15 navrhuje nahrazení ukazatele extrahovatelné látky ukazatelem tuky a oleje s limitem 60 mg/l pro dvouhodinový směsný vzorek [7].

SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ STANOVENÍ TO A EL

V tabulce 1 je uvedeno srovnání výsledků stanovení TO a EL naměřených v laboratoři oddělení laboratorní kontroly odpadních vod PVK a.s. ve vzorcích z provozoven veřejného stravování, potravinářského průmyslu, lapolů a podobných provozů.

Tabulka 1. Výsledky stanovení tuků a olejů a EL ve vzorcích producentů odpadních vod

Typ vzorku	Tuky a oleje (mg/l)	EL (mg/l)	Poměr TO/EL
Stravování A	69	420	0,16
Stravování B	96	230	0,42
Stravování C	50	92	0,54
Stravování D	13000	15000	0,87
Stravování E	54	67	0,81
Potravinářství A	320	450	0,71
Potravinářství B	3200	4700	0,68
Potravinářství C	92	110	0,84
Potravinářství D	71	99	0,72
Potravinářství E	<10	15	xxx
Potravinářství F	92	110	0,84
Potravinářství G	690	750	0,92
Potravinářství H	92	136	0,68
Mlékárna A	63	120	0,53
Mlékárna (potok)	30	17	1,76
Mlékárna B	251	227	1,11
Lapol A	58	56	1,04
Lapol B	5200	1700	3,06
Lapol restaurace A	96	230	0,42
Lapol restaurace B	50	92	0,54
Prádelna	280	260	1,08
Nemocnice A	83	110	0,75
Nemocnice B	16	17	0,94

Z tabulky 1 je patrná prakticky nemožná korelovatelnost výsledků obou metod. I když většina výsledků tuků a olejů je menších než výsledků EL, objevuje se v tabulce i řada případů, kdy bylo stanoveno více TO než EL s maximem pro vydatný tukový lapol B s poměrem TO/EL 3 (tučně zvýrazněno). V případě jiného vzorku s vysokým obsahem tuků (stravování D) však byla naměřena hodnota TO nižší než EL. Zde by bylo možné usuzovat, že při stanovení EL pro lapol B byla překročena kapacita extrakčního činidla (vzorek málo naředěn), což ovšem v praxi není příliš pravděpodobné. Naproti tomu lze uvést i extrémní případ druhého typu s poměrem TO/EL 0,16 (stravování A), kde je hodnota EL 6x vyšší než TO. Zde se může jednat o ovlivnění výsledku EL přítomností látek intenzivně absorbujících infračervené záření (aromáty, ...).

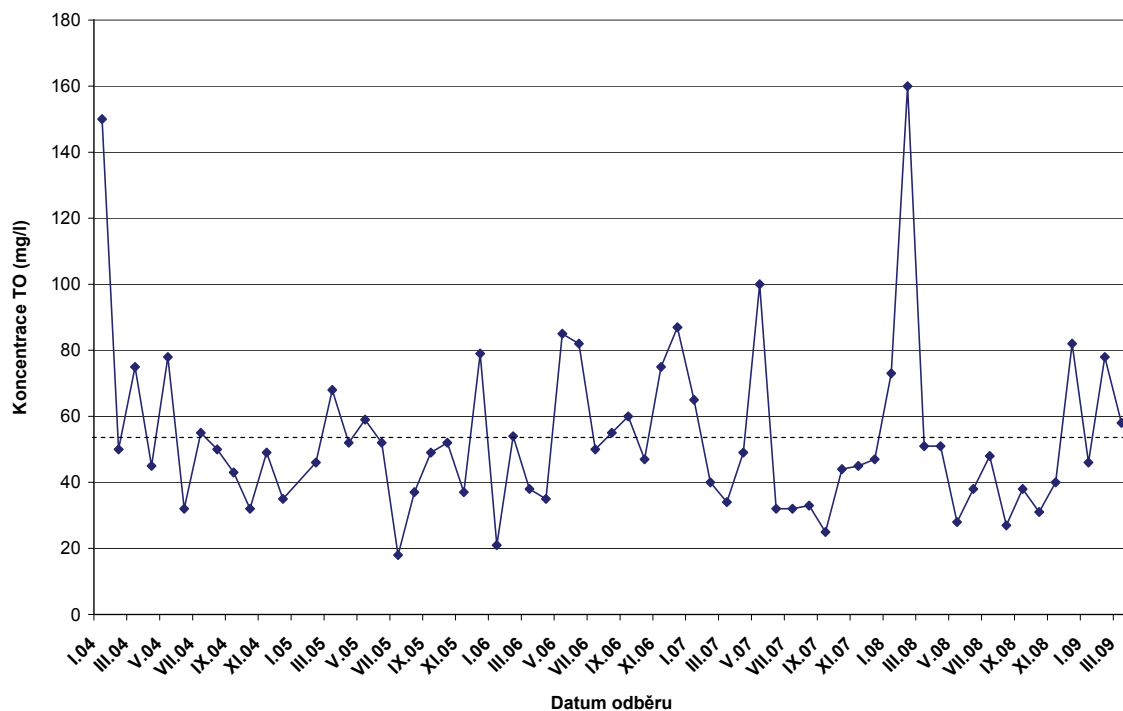
Tabulka 2. Výsledky stanovení tuků a olejů a EL ve vzorcích ze stokové sítě

Typ vzorku	Tuky a oleje (mg/l)	EL (mg/l)	Poměr TO/EL
Havárie dešť. kanal.	140	160	0,88
Průzkum na síti A	<10	26	xxx
Průzkum na síti B	73	66	1,11
Průzkum na síti C	140	140	1,00
Průzkum na síti D	43	84	0,51
Průzkum na síti E	<10	54	xxx
Průzkum na síti F	140	150	0,93
Průzkum na síti G	<10	34	xxx
Průzkum na síti H	<10	51	xxx
Průzkum na síti I	48	69	0,70
Stoka 1	47	57	0,82
Stoka 2	53	83	0,64
Stoka 3	74	100	0,74
Stoka 4	44	55	0,80
Stoka 5	66	41	1,61
Stoka 6	31	26	1,19
Stoka 7	25	27	0,93
Stoka 8	55	30	1,83
Stoka 9	26	41	0,63
Stoka 10	18	44	0,41
Stoka 11	16	53	0,30
Stoka 12	38	50	0,76
Stoka 13	50	65	0,77
Stoka 14	460	652	0,71
Fekální vůz A	450	660	0,68
Fekální vůz B	430	530	0,81
Havarijní přítok na PČOV	6800	1240	5,48

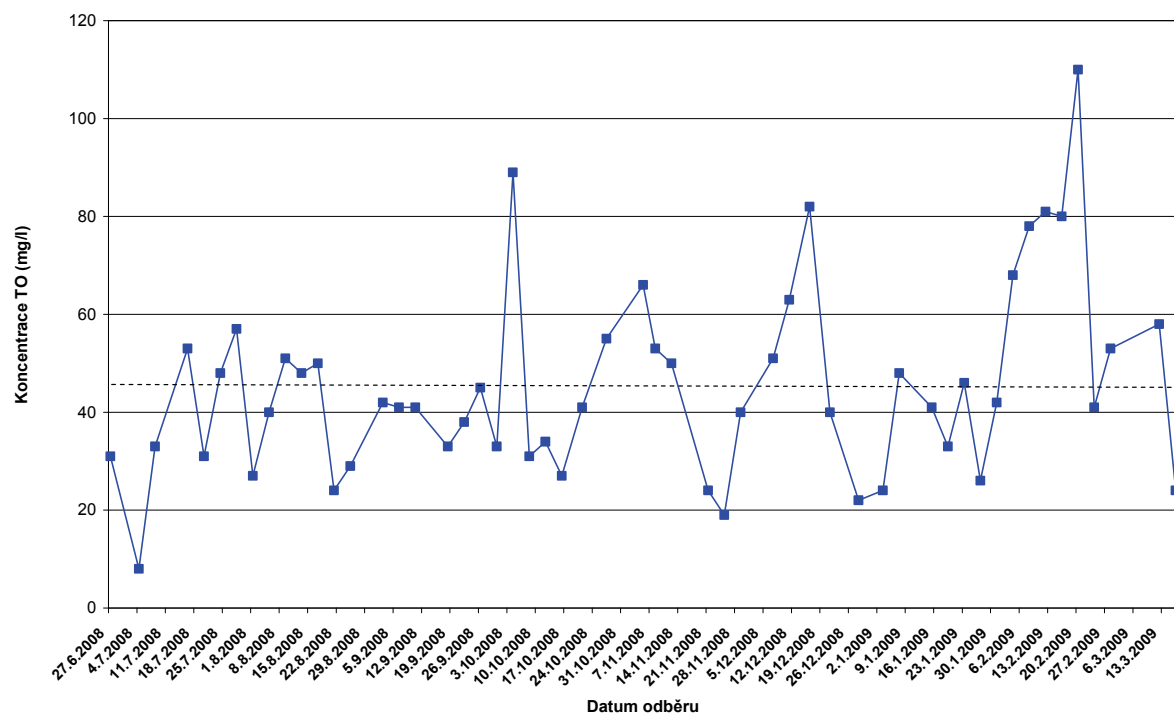
V tabulce 2 jsou pak uvedeny výsledky stanovení TO a EL ve vzorcích odebraných na stokové síti v rámci průzkumů nebo pravidelného sledování stokové sítě. Podobně jako v tabulce 1 i zde je většina výsledků TO nižších než EL, výraznou výjimku představuje havarijní případ, kdy bylo v přítoku na menší ČOV zjištěno 5 x více tuků než extrahovatelných látek. U tohoto typu vzorků se nevyskytuje opačný extrém, kdy by bylo zjištěno výrazně více TO než EL, matrice je zde vyváženější a zřejmě neskýtá taková úskalí jako u odpadních vod přímo z potravinářských provozů. Je ovšem zřejmé, že ve větší či menší míře jsou výsledky EL obvykle poněkud nadhodnoceny vůči reálnému obsahu tuků.

VSTUPY TUKŮ A OLEJŮ NA ÚČOV PRAHA

Na obrázcích 1 a 2 jsou uvedeny koncentrace tuků a olejů zjištěné v přítoku na ÚČOV Praha. Je zřejmé, že jak v dlouhodobém (obr.1), tak i střednědobém horizontu (obr. 2) se příležitostně objevují excesy s koncentracemi TO až nad 100 mg/l.



Obrázek 1. Průběh koncentrace tuků a olejů v přítoku na Ústřední čistírnu odpadních vod v Praze v letech 2004 – 2009 (sledování 1x měsíčně, průměrná hodnota 54 mg/l)



Obrázek 2. Průběh koncentrace tuků a olejů v přítoku na Ústřední čistírnu odpadních vod v Praze od léta 2008 do jara 2009 (sledování 7 x měsíčně, průměrná hodnota 45 mg/l)

Obvykle se koncentrace TO na vstupu na pražskou ÚČOV pohybují mezi 20 až 80 mg/l s průměrem kolem 50 mg/l. Z toho vyplývá, že na řadě míst pražské stokové sítě musí koncentrace TO dosahovat velmi vysokých hodnot a proto tam pak může docházet k problémům s ucpáváním až narušováním kanalizace.

ZÁVĚR

Znovuzavedení ukazatele tuky a oleje by mělo přinést lepší přehled o skutečných zdrojích a emisích tukových látek do kanalizace než při používání výsledků stanovení extrahovatelných látek. Řada laboratoří bude muset toto stanovení v nové podobě reaktivovat, vzhledem k poměrné jednoduchosti by to nemělo představovat žádný velký problém.

Vzhledem k poměrně vysoké úrovni koncentrace tuků a olejů v pražské stokové síti je limit pražského Kanalizačního řádu 100 mg/l odpovídající. Pro stokové sítě v menších městech, kde jsou obvykle i menší průměry potrubí, je velmi vhodný přísnější limit 60 mg/l navrhovaný v příloze 15 novelizované vyhlášky 428/2001 Sb.

SEZNAM LITERATURY

- [1] ČSN 83 0540 Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod. Část 30: Stanovení veškerých, tuků a olejů (1987).
- [2] ČSN 75 7506 Jakost vod – Stanovení extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (EL_{IR}) (2002).
- [3] ČSN 75 7508 Jakost vod – Stanovení extrahovatelných látek gravimetrickou metodou (2003)
- [4] ČSN 75 7506 ZMĚNA Z1 Jakost vod – Stanovení extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (EL_{IR}) (2005).
- [5] ČSN 75 7509 Jakost vod – Stanovení tuků a olejů v odpadních vodách – Gravimetrická metoda po odpaření vzorku (2008).
- [6] Kanalizační řád kanalizace pro veřejnou potřebu v povodí Ústřední čistírny odpadních vod Praha. PVS, a.s., Praha 2009
- [7] Návrh SOVAK na novelu vyhlášky 428/2001 Sb., říjen 2008.

NOVĚ POUŽÍVANÉ SUMÁRNÍ UKAZATELE ORGANICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ VE VODÁCH

Monika Jankovská

Monitoring, s.r.o.

V současné době je v oblasti analýz vod často diskutována změna metodik stanovení sumárního obsahu organických látek a hlavně porovnání výsledků jednotlivých metod.

Již několik let dochází k postupnému nahrazování parametru NEL (nepolární extrahovatelné látky) metodou FTIR stanovením uhlovodíků C_{10} - C_{40} metodou GC. V letošním roce pak obdobně dochází k přechodu od stanovení EL (extrahovatelné látky) metodou FTIR ke stanovení tuků a olejů gravimetricky. Tento příspěvek je stručným shrnutím poznatků, ke kterým jsme při paralelních analýzách těchto parametrů výše uvedenými metodami došli na našem pracovišti.

Postupné nahrazování původních metod novými souvisí s tím, že jako předúprava pro stanovení NEL i EL byla používána extrakce do freonu (ledonu 113). Vzhledem k zákazu užívání freonu v oblasti analýzy vody, jsou nové metody založeny na jiném principu, který extrakci freonem nebo jiným chlorovaným rozpouštědlem nevyžaduje. Stanovení uhlovodíků C_{10} - C_{40} se provádí v různých typech vod (povrchové, podzemní, odpadní), zatímco gravimetrické stanovení tuků a olejů je určeno pouze pro vody odpadní.

Dle našich zkušeností jsou NEL stále ještě často požadovány v oboru sanací u vod podzemních i povrchových a stejně často i ve vodách odpadních. Jedná se často o zakázky, kde cílové limity byly stanoveny v minulosti. Oproti tomu stanovení tuků a olejů v odpadních vodách je prozatím vyžadováno jen velmi sporadicky a to v souvislosti s požadavky kanalizačního řádu PVK. V obou případech jsou však též velmi často vzneseny požadavky na paralelní stanovení „starou i novou“ metodou a to hlavně s cílem zjistit korelaci takto získaných výsledků.

Všechna výše uvedená stanovení jsou stanovení skupinová (sumární) a proto se jedná o stanovení uzanční, při jejichž realizaci je nutno vycházet z postupů uvedených v příslušných normách. Vzhledem k tomu, že principy těchto metod se významně liší uvádíme dále stručné shrnutí těchto metod, včetně případných kladů či záporů pro analyzující laboratoře.

POROVNÁNÍ STANOVENÍ NEL A UHLOVODÍKŮ C_{10} - C_{40}

Nepolární extrahovatelné látky (NEL) se stanovují metodou FTIR dle ČSN 757505 po extrakci do freonu (ledonu 113), který je v současnosti nahrazen jinými typy chlorovaných rozpouštědel (např. tetrachloretem nebo rozpouštědlem S-316 firmy Horiba). Polární látky se z extraktu odstraňují sorpcí na silikagelu nebo florisilu.

Uhlovodíky C_{10} - C_{40} se stanovují plynovou chromatografií dle ČSN EN ISO 9377-2 po extrakci do uhlovodíkového rozpouštědla (např. petrolether nebo n-hexan). Polární látky se z extraktu odstraňují sorpcí na florisilu nebo silikagelu. Vlastní stanovení zahrnuje uhlovodíky mezi n-dekanem a n-tetranktanem.

Z hlediska časové a finanční náročnosti lze na základě porovnání obou metod konstatovat, že nově užívaná metoda pro stanovení C_{10} - C_{40} vyžaduje větší investice při pořízení přístrojového vybavení, vykazuje významně vyšší finanční nároky na spotřební materiál a vlastní stanovení včetně vyhodnocení je časově náročnější. Výhodou nově zavedené metody je eliminace užití chlorovaných rozpouštědel v laboratoři. Dále je nutno zmínit, že stanovení uhlovodíků C_{10} - C_{40} nezahrnuje uhlovodíky eluující před C_{10} (např. podstatná část automobilového benzínu) a v těchto případech je nutno toto stanovení ještě doplnit dalšími ukazateli např. skupinou BTEX.

Z hlediska porovnatelnosti výsledků lze konstatovat, že až na případy kontaminace automobilovým benzinem se korelace mezi výsledky stanovení uhlovodíků C_{10} - C_{40} a NEL pohybuje mezi 50-150 %. Při kontaminaci motorovou naftou a motorovými oleji vykazují většinou výsledky obou stanovení velmi dobrou shodu od 80 do 95 %.

Větší problémy se vyskytují v oblasti vod odpadních, kde velmi záleží na typu použitého sorbentu a na typu znečištění. ČSN EN ISO 9377-2 přímo uvádí (ve změně Z1 z května 2007), že k odstranění polárních látek lze namísto původně jediné uváděného florisilu použít sikagel, avšak pouze tehdy pokud poskytuje stejné výsledky jako florisil. V ČSN 757505 jsou uváděny alternativně oba sorbety, s tím že standardně laboratoře používají silikagel. Jako příklad uvádím vody z dehtových jímek silně kontaminované PAU. Silikagel tyto látky zcela sorbuje, zatímco florisil nikoliv. Rozdíly ve výsledcích analýz C_{10} - C_{40} za užití florisilu a NEL za užití silikagelu jako sorbentu mohou činit i více než 200 %.

POROVNÁNÍ STANOVENÍ EL A STANOVENÍ TUKŮ A OLEJŮ V ODPADNÍCH VODÁCH

Extrahovatelné látky (EL) se stanovují metodou FTIR dle ČSN 757506 po extrakci do freonu (ledonu 113), který je v současnosti nahrazen jinými typy chlorovaných rozpouštědel (např. tetrachloretenem nebo rozpouštědlem S-316 firmy Horiba).

Tuky a oleje v odpadních vodách se stanovují gravimetricky dle ČSN 757509. Vzorek je nejprve nutno odpařit a vysušit při 105 °C, poté se odparek extrahuje v Soxhletově extrakčním přístroji petroletherem nebo hexanem. Po ukončení extrakce, se oddestiluje přebytek rozpouštědla a zbylý extrakt je sušen při 105 °C. Vlastní určení množství tuků a olejů se provádí gravimetricky.

Z hlediska časové a finanční náročnosti lze na základě porovnání obou metod konstatovat, že nově užívaná metoda pro stanovení tuků a olejů v odpadních vodách, nevyžaduje oproti stanovení EL investice v řádu statisiců na pořízení přístrojového vybavení. Vykazuje však vyšší finanční nároky na spotřební materiál a i prostorové nároky v laboratoři jsou významně vyšší. Vlastní stanovení je oproti původnímu stanovení EL pracnější a hlavně časově náročnější (jedna analýza trvá cca 8 hod). Obecně lze konstatovat, že se jedná o nahrazení rychlé instrumentální metody metodou časově náročnou vyžadující velký podíl lidské práce. Jedinou výhodou nově zavedené metody je eliminace užití chlorovaných rozpouštědel v laboratoři.

Ze zatím získaných zkušeností v naší laboratoři s porovnatelností výsledků obou metod lze konstatovat, že se korelace mezi výsledky stanovení tuků a olejů v odpadních vodách a EL pohybuje mezi 20-300 %, je tedy ještě významně hůře předvídatelná než u stanovení uhlovodíků C_{10} - C_{40} a NEL.

Závěrem bychom rádi upozornili na možnost stanovení extrahovatelných látek metodou plynové chromatografie, tedy stejnou metodou jako uhlovodíky C_{10} - C_{40} , ale bez užití sorbentu. Toto stanovení má úskalí v tom, že zahrnuje pouze uhlovodíky lehčí než je n-tetrakontan. Dle našich zkušeností se však těžší uhlovodíky ve vodách vyskytují minimálně. Výhodou takového stanovení je, že je lze provádět současně se stanovením uhlovodíků C_{10} - C_{40} (jedenkrát proměřit extrakt bez přídavku sorbentu a jedenkrát po odstranění polárních látek). Toto stanovení podává v případě provozních zkoušek, havárií apod. relativně rychlou informaci o stavu kontaminace a jeho změnách.

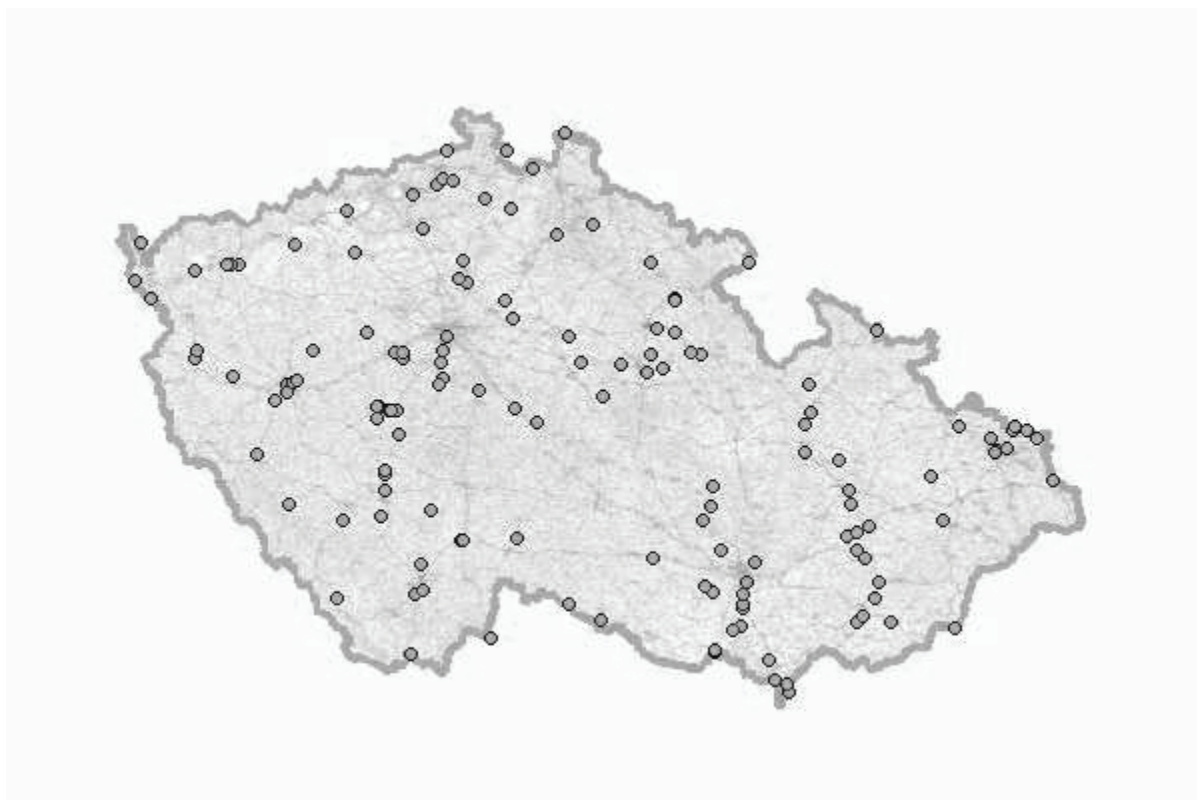
HLEDÁNÍ VZTAHU MEZI HODNOTAMI PARAMETRŮ CHSK_{Cr} A TOC V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Eva Vymazalová, Vladimíra Belušová, Hedvika Palečková, Karel Průcha

Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.Masaryka, v.v.i.

ÚVOD

V příspěvku bychom chtěli navázat na přednášku Ing. Vilímce [1], ve které se zabýval vztahem ukazatelů CHSK_{Cr} a TOC v odpadních vodách. Vyhodnocením dat získaných analýzami jsme se snažili nalézt vztah mezi těmito parametry ve vodách povrchových. V pražské laboratoři VÚV T.G.M. v.v.i. jsme v rámci Situačního monitoringu povrchových vod získali rozsáhlý soubor dat. V roce 2007 byly prováděny pravidelné měsíční analýzy vzorků ze 72 odběrových míst v Čechách, v roce 2008 jsme pravidelně měsíčně analyzovali vzorky povrchových vod z 26 profilů, na těchto profilech jsme prováděli analýzy ještě v lednu a únoru 2009. Podařilo se nám shromáždit 864 souborů výsledků v roce 2007, 312 souborů v roce 2008 a 52 souborů v roce 2009, celkem tedy 1228 souborů dat v poměrně dlouhém časovém rozpětí 26 měsíců. Tato data jsme použili pro hledání vztahu mezi ukazateli CHSK_{Cr} a TOC.



Obr. 1 Mapa odběrových míst Situačního monitoringu [2], pro účely tohoto příspěvku byly použity výsledky z profilů v české části

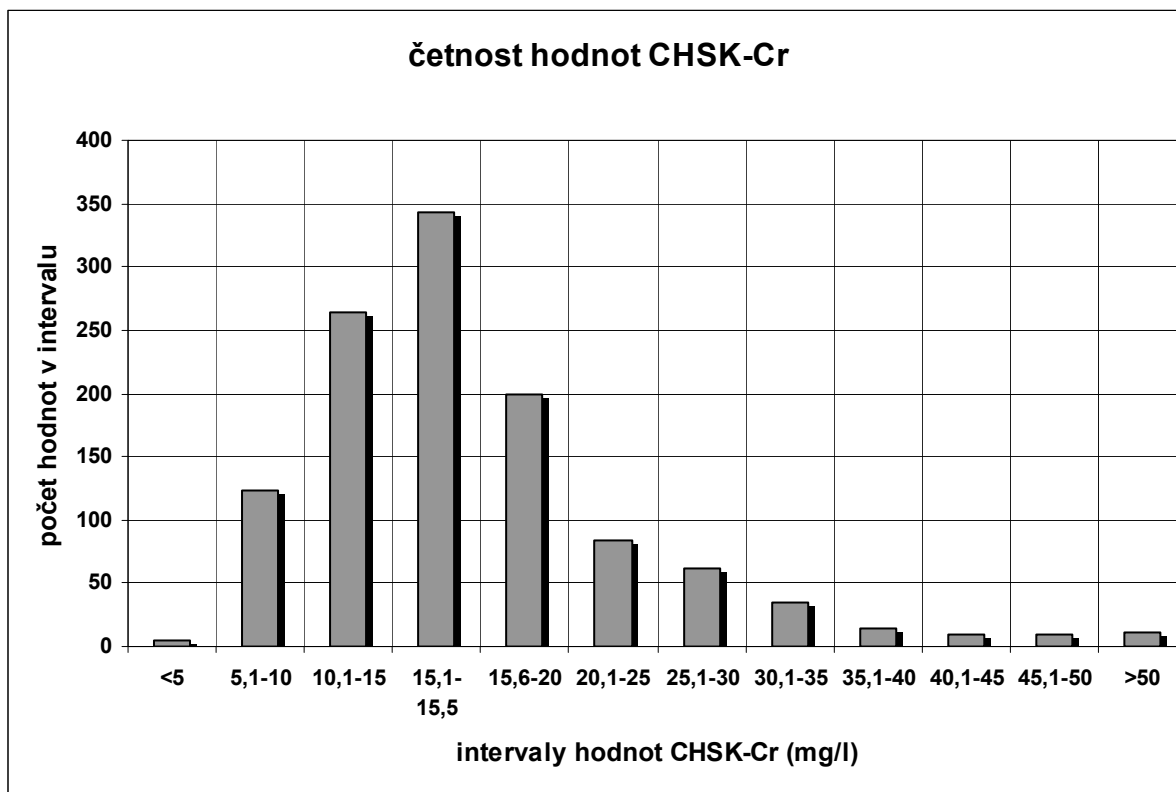
POUŽITÉ METODY

V Referenční laboratoři složek životního prostředí a odpadů VÚV T.G.M., v.v.i. je zavedena metoda na stanovení TOC více než 20 let. V současné době používáme ke stanovení TOC analyzátor TOC/TN FORMACS^{HT} firmy SKALAR a pracujeme dle normy ČSN EN 1484 [3].

Stanovení CHSK_{Cr} jsme v roce 2007 prováděli titračně podle TNV 75 720 [4]. V průběhu roku 2007 jsme přešli od titrační metody podle TNV 75 7520 ke stanovení kyvetovým testem SPEKTROQUANT pro rozsah měření 4-40 mg/l. Po dobu 2 měsíců jsme prováděli stanovení CHSK_{Cr} paralelně oběma metodami (cca 200 vzorků) a po statistickém zpracování výsledků, které prokázalo dobrou shodu obou metod, jsme přešli ke stanovení CHSK_{Cr} kyvetovými testy. U vzorků s vyšším obsahem nerozpuštěných látek jsme i nadále používali klasickou titrační metodu.

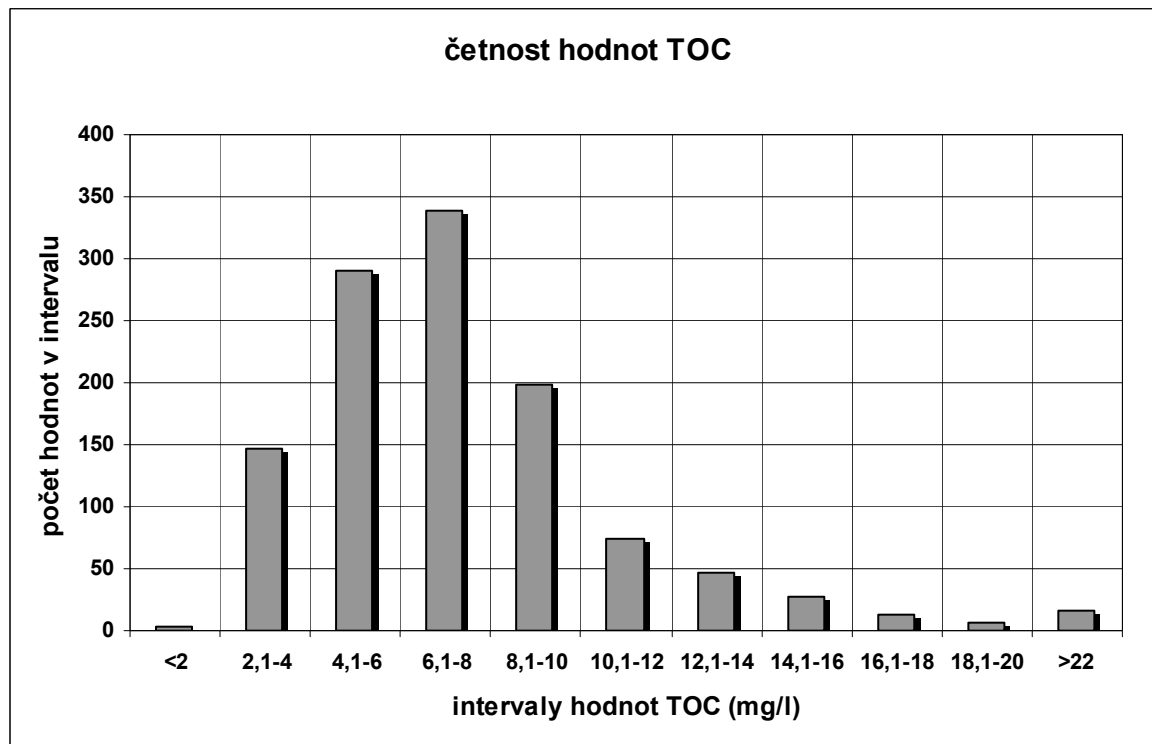
VÝSLEDKY A JEJICH VYHODNOCENÍ

V grafech (obr.2,3) jsou znázorněny četnosti výskytu naměřených hodnot CHSK_{Cr} a TOC



Obr.2 Četnost výskytu hodnot CHSK_{Cr} (mg/l) naměřených ve sledovaných profilech v daném období

Nejvíce naměřených hodnot CHSK_{Cr} (69,5%) je v intervalu 10,1-20,0 mg/l



Obr.3 Četnost výskytu hodnot TOC (mg/l) naměřených ve sledovaných profilech v daném období

Nejvíce naměřených hodnot TOC (71%) bylo v intervalu 4,1-10,0 mg/l

Pro vyhodnocení byly použity průměry hodnot poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ ze všech měření na jednotlivých profilech s vyloučením odlehlých hodnot. V tabulce 1 je uveden příklad profilu Bílina – Ústí nad Labem. Ze zpracování byla vyloučena data z odběru 17.12.2008, kdy byly nalezeny výrazně vyšší hodnoty u všech skupinových stanovení organických látek. I vypočtená hodnota poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ byla vyšší než v ostatních měsících. Ve vzorku byly nalezeny řádově vyšší obsahy organických látek – většiny sledovaných PAU, některých kongenerů PCB, syntetických mošusových látek, některých TOL a OCP, C_{10} - C_{40} .

Tabulka 1 Výsledky skupinových stanovení organických látek v profilu Bílina – Ústí n.Labem v roce 2008

Odběr	Profil	BSK5	CHSK-Mn	CHSK-Cr	TOC	CHSK-Cr/TOC
28/1/2008	Bílina-Ústí n.Labem	6.3	9.77	25	12.9	1.9
25/2/2008	Bílina-Ústí n.Labem	6.5	6.56	22	8.27	2.7
25/3/2008	Bílina-Ústí n.Labem	6.1	7.12	22	6.53	3.4
22/4/2008	Bílina-Ústí n.Labem	5.3	6.16	22.8	8.93	2.6
27/5/2008	Bílina-Ústí n.Labem	2.4	6	20.8	8.85	2.4
23/6/2008	Bílina-Ústí n.Labem	2.7	6.49	23	8.56	2.7
22/7/2008	Bílina-Ústí n.Labem	10	5.68	21	7.18	2.9
25/8/2008	Bílina-Ústí n.Labem	2.6	7.07	28.4	9.83	2.9
22/9/2008	Bílina-Ústí n.Labem	4.4	8.57	29.5	10.6	2.8
21/10/2008	Bílina-Ústí n.Labem	3.2	7.24	25.2	8.56	2.9
24/11/2008	Bílina-Ústí n.Labem	8.5	8.84	31	8.58	3.6
17/12/2008	Bílina-Ústí n.Labem	29.0	21.9	74.4	14.9	5.0

VI. VYHODNOCENÍ

1. Průměrná hodnota poměru $CHSK_{Cr}/TOC$ byla vypočtena z hodnot poměrů $CHSK_{Cr}/TOC$ v jednotlivých sledovaných profilech v daném časovém období. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2 Poměr $CHSK_{Cr}/TOC$ pro jednotlivé sledované profily, n–počet měření v daném profilu ve sledovaném období

Místo odběru	n	$CHSK_{Cr}/TOC$
Berounka - Bukovec	26	2.8
Berounka - Lahovice	12	2.95
Berounka - Srbsko	26	2.8
Bílina - Ústí nad Labem	25	2.86
Blanice - Heřmaň	12	2.45
Blanice - Radonice	12	2.74
Chomutovka - Postoloprty	12	2.61
Chrudimka - Nemošice	26	2.82
Cidlina - Sány	26	2.92
Divoká Orlice - Čestlice	12	2.8
Doubrava - Bílý Halštrov	12	2.7
Doubrava - Záboří nad Labem	12	2.79
Jizera - Předměřice	26	2.8
Jizera - Příšovice	12	2.7
Kamenice - Spálov	12	2.97
Labe - Debrné	26	2.59
Labe - Děčín	12	2.58
Labe - Hradec Králové	12	2.98

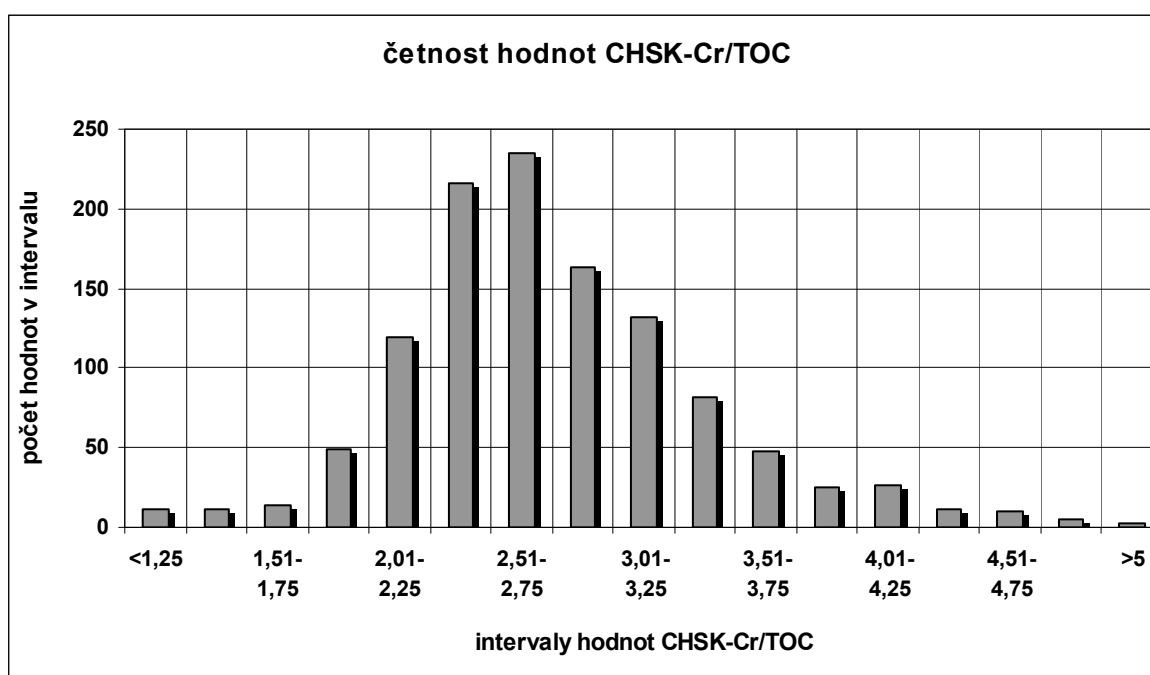
Místo odběru	n	CHSK _{Cr} /TOC
Labe - Liběchov	26	2.88
Labe - Lysá nad Labem	26	2.86
Labe - Němčice	26	2.98
Labe - Obříství	26	3.03
Labe - Schmilka	26	2.64
Labe - Valy	26	2.94
Litavka - Beroun	12	3.01
Loděnický p. - Hostim	12	2.86
Lomnice - Ostrovec	12	2.52
Loučná - Dašice	25	3.31
Lužická Nisa - pod Hrádkem n.Nisou	26	2.85
Lužnice - Bechyně (SM)	26	2.73
Lužnice - České Velenice (nad) - jez	12	2.63
Lužnice - Veselí nad Lužnicí	12	2.75
Maše - Dolní Dvořiště	12	2.79
Maše - Roudné	12	2.51
Mandava - Varnsdorf	12	2.84
Metuje - Jaroměř	12	2.96
Mže - Plzeň	12	2.33
Mže - Stříbro	26	2.88
Nežárka - Veselí nad Lužnicí	12	2.84
Odrava - hranice (Slapany)	12	2.46
Ohře - hranice	12	2.59
Ohře - Hubertus	12	2.51
Ohře - Terezín	26	2.66
Ohře - Želina	26	2.65
Orlice - Nepasice	26	2.76
Otava - Sušice	12	2.66
Otava - Topělec	25	2.84
Ploučnice - Březiny (ústí)	25	2.59
Radbuza - Dobřany pod (Šlovice)	12	2.4
Rakovnický potok - Křivoklát	12	2.97
Sázava - Pikovice	26	2.88
Sázava - Zruč nad Sázavou	26	3.01
Skalice - Varvažov	12	2.6
Smědá - Ves u Černous	12	2.56
Stěna - Otovice	12	3.16
Střela - Borek	12	2.75
Svatava - Sokolov	12	2.8
Teplá - Karlovy Vary	12	2.57
Tichá Orlice - Žďár nad Orlicí	12	3.07
Úhlava - Doudlevec	12	2.53
Úhlava - Svrčovec	12	2.94
Úpa - Jaroměř	12	2.9
Úslava - Doubravka	12	2.56
Vltava - Březi/Boršov	26	2.64

Místo odběru	n	CHSK _{Cr} /TOC
Vltava - Hluboká nad Vltavou	12	2.66
Vltava - Pěkná	26	2.54
Vltava - Podolí	12	2.87
Vltava - Solenice	12	2.78
Vltava - Vrané	12	2.58
Vltava - Zelčín	26	2.81
Volyňka - Nemětice	12	2.85
	Celkem: 1226	Průměr: 2,76

Průměrná hodnota poměru CHSK_{Cr}/TOC vypočtená z hodnot u jednotlivých sledovaných profilů v daném časovém období je **2,76**

Rozsah vypočtených hodnot CHSK_{Cr}/TOC je 2,33-3,31

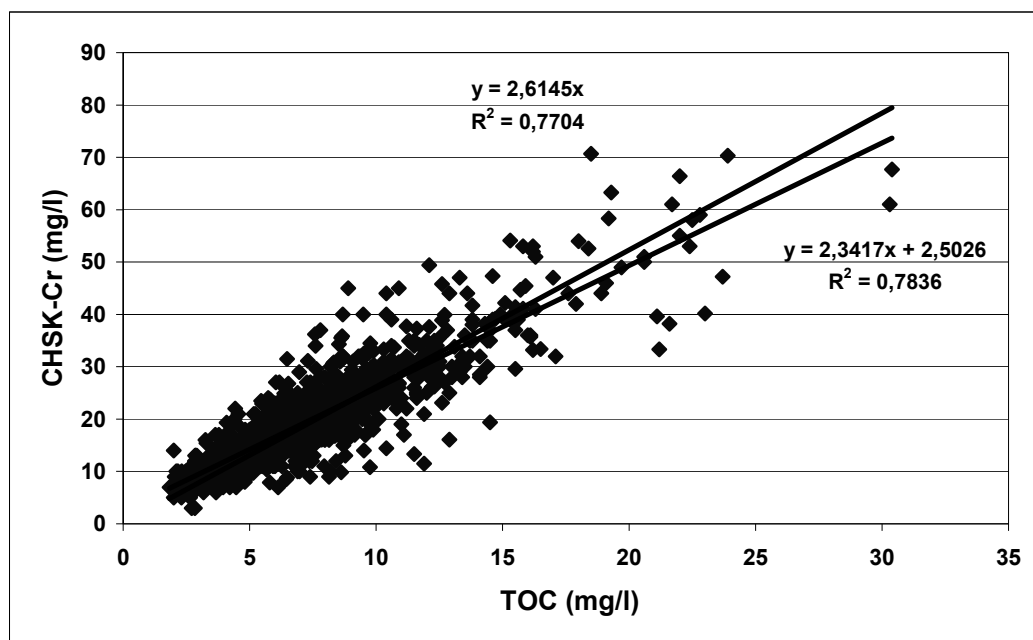
Četnost výskytu hodnot poměru CHSK_{Cr}/TOC je znázorněna na obr.4



Obr.4 Četnost výskytu hodnot CHSK_{Cr}/TOC vypočtených z hodnot naměřených ve sledovaných profilech v daném období

Nejvíce hodnot poměru CHSK_{Cr}/TOC (53%) se pohybuje v intervalu 2,26-3.

2. Všechny naměřené hodnoty CHSK_{Cr} a TOC byly vyhodnoceny pomocí regresní přímky závislosti CHSK_{Cr} a TOC (obr. 5)

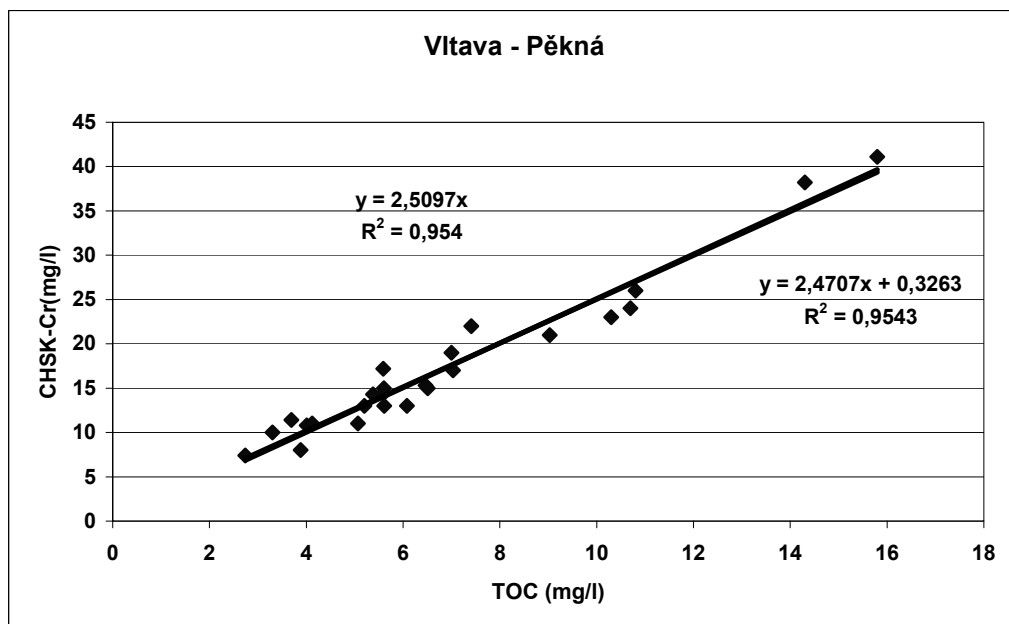


Obr. 5 Vyhodnocení závislosti CHSK_{Cr} a TOC pomocí regresní přímky procházející počátkem (horní přímka) a obecné regresní přímky

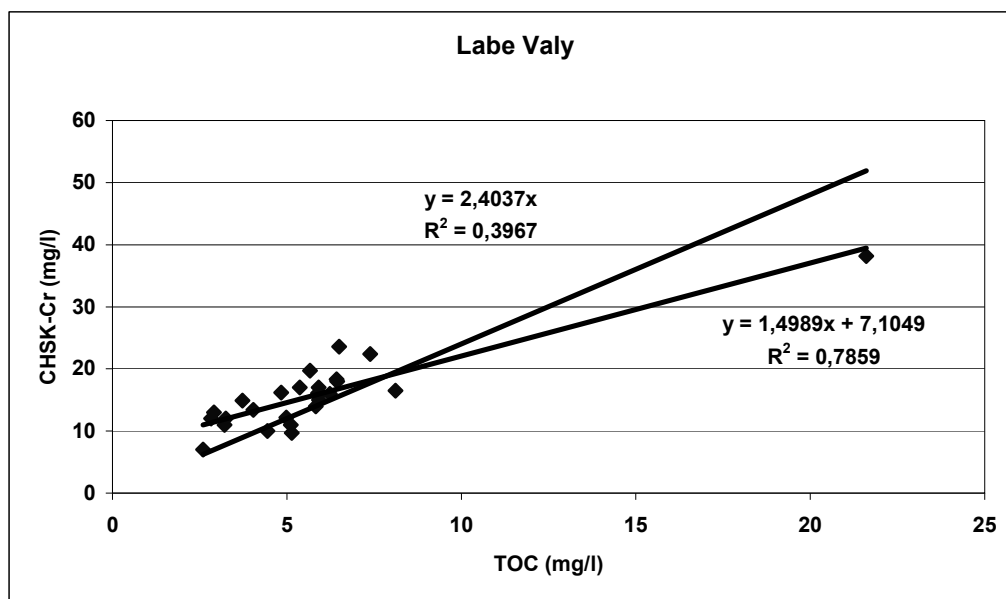
3. Naměřené hodnoty v jednotlivých profilech byly vyhodnoceny formou regresních přímek závislosti CHSK_{Cr} a TOC. Na obrázcích 6 a 7 jsou uvedeny závislosti CHSK_{Cr} a TOC ve dvou profilech:

Vltava- Pěkná – nízký obsah organických látek

Labe-Valy – vyšší obsah organických látek



Obr. 6 Závislost CHSK_{Cr} a TOC v profilu Vltava- Pěkná – nízký obsah organických látek



Obr. 7 Závislost CHSK_{Cr} a TOC v profilu Labe-Valy – vyšší obsah organických látek

DISKUSE

V letech 2007-2009 bylo v pražské laboratoři VÚV T.G.M. v.v.i. v rámci Situačního monitoringu povrchových vod analyzováno celkem 1228 vzorků povrchových vod ze 72 odběrových míst v Čechách. Odběry vzorků z jednotlivých profilů byly prováděny v pravidelných měsíčních intervalech po dobu 26 měsíců. Podařilo se shromáždit rozsáhlý soubor dat, který byl využit k hledání vztahu mezi parametry CHSK_{Cr} a TOC. Pro jednotlivé odběrové lokality byly vypočteny hodnoty poměru $\text{CHSK}_{\text{Cr}}/\text{TOC}$ ve sledovaném období. U většiny sledovaných profilů (53%) se poměr $\text{CHSK}_{\text{Cr}}/\text{TOC}$ pohybuje v intervalu 2,26-3. Vypočítané hodnoty v jednotlivých profilech jsou v intervalu 2,33-3,31.

ZÁVĚR

Zpracováním dat získaných v rámci Situačního monitoringu povrchových vod jsme se pokusili najít poměr mezi parametry CHSK_{Cr} a TOC, který byl doposud hledán převážně pro odpadní vody [1].

V literatuře [5] je uváděna teoretická hodnota poměru $\text{CHSK}_{\text{Cr}}/\text{TOC}$ 2,67.

V rámci Situačního monitoringu povrchových vod bylo prováděno dlouhodobé pravidelné sledování povrchových vod na rozsáhlém území. Vyhodnocením získaných dat byla určena průměrná hodnota poměru $\text{CHSK}_{\text{Cr}}/\text{TOC}$ 2,76.

LITERATURA

- [1] Vilímeček J. (2007): Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) v odpadních vodách a jeho vztah k ukazateli CHSK_{Cr} . In: Sborník 1.konference Hydroanalýtika 2007. 90-93.
- [2] http://hydro.chmi.cz/arrowdb_p/index.php?ag=pov
- [3] ČSN EN 1484 Jakost vod – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC).
- [4] TNV 75 7520. Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK_{Cr}).
- [5] Pitter P. (1999): Hydrochemie. VŠCHT Praha.

MĚŘENÍ HODNOT DOC A CHSK_{Cr} V ODPADNÍ VODĚ OPTICKOU SONDOU

Filip Wanner, Miroslav Váňa, Vojtěch Mrázek

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, veřejná výzkumná instituce

ABSTRAKT

Jedním z důležitých parametrů při kontinuálním řízení provozu čistíren odpadních vod je koncentrace organických látek na odtoku resp. na přítoku. Tuto hodnotu je možné naměřit i pomocí optické sondy, která měří UV absorpenci při vlnové délce 254 nm (SAC 254).

V příspěvku jsou prezentovány první výsledky souběžného měření absorpčního koeficientu při vlnové délce 254 nm a stanovení filtrované CHSK_{Cr} resp. DOC na různých typech odpadních vod.

KLÍČOVÁ SLOVA

CHSK_{Cr}, DOC, TOC, on-line měření

ÚVOD

Neustále se zvyšující požadavky na jakost vypouštěných odpadních vod nutí provozovatele čistíren odpadních vod (ČOV) neustále hledat nové možnosti, jak zvyšovat účinnost a stabilitu čistícího procesu. Jeden z možných způsobů je i kontinuální řízení provozu ČOV na základě online měření důležitých parametrů čistícího procesu. S rozvojem analyzátorů schopných online měřit tyto parametry s přesností a spolehlivostí obdobnou klasickým laboratorním zkouškám, získává tento způsob řízení ČOV stále více na popularitě. V posledních několika letech bylo v odborné literatuře popsáno několik příkladů úspěšné aplikace kontinuálního řízení ČOV. Výrazných úspěchů bylo dosaženo především při optimalizaci procesu odstraňování dusíkatého znečištění. Střídání oxické fáze pro proces nitrifikace a anoxické fáze pro proces denitrifikace v aktivační nádrži podle předem zadaného časového intervalu bylo nahrazeno dynamickým střídáním těchto fází na základě online naměřených hodnot koncentrace N-NH_4^+ a N-NO_3^- . Systém tak dokáže lépe reagovat na aktuální koncentraci dusíkatého znečištění v přítékajících odpadních vodách. Zavedení tohoto způsobu řízení přineslo výrazné zvýšení účinnosti a stability procesu odstraňování všech forem dusíku [1,2]. Online měření lze ale využít i pro řadu jiných účelů. Řízení výkonu dmychadel nejenom na základě koncentrace rozpuštěného kyslíku, ale i koncentrace N-NH_4^+ vede k stabilizaci procesu nitrifikace a snížení nákladů na provoz dmychadel díky menší spotřebě elektrické energie [3]. Měřením koncentrace nerozpuštěných látek v aktivační nádrži lze udržovat požadovanou koncentraci aktivovaného kalu v systému a zároveň optimalizovat proces odkalování a zpracování přebytečného aktivovaného kalu [4]. Online měření lze využít i pro řízení dávkování koagulantů k srážení fosforu v odpadních vodách.

I z uvedeného výčtu dosud instalovaných aplikací online měření na ČOV je patrné, že problematika odstraňování organického znečištění zůstává v poslední době na okraji zájmu. To je dáno především skutečností, že naprostá většina provozovatelů ČOV nemá na rozdíl od dusíkatého znečištění větší potíže plnit předepsané emisní limity pro CHSK_{Cr}. Pokud ale v rámci chystané novely vodního zákona skutečně dojde ke změně limitů zpoplatnění organického znečištění, bude pochopitelně snahou všech provozovatelů ČOV nejenom v ukazateli CHSK_{Cr} plnit předepsaný emisní limit ale především dosahovat co nejnižších odtokových koncentrací. I z tohoto důvodu se do budoucna jako vhodné jeví na ČOV online měřit i koncentraci organického znečištění.

METODIKA

Pro ověření vhodnosti online měřit organické znečištění na ČOV byla použita procesní sonda vybavená kontrolerem. Tato sonda měří koeficient spektrální absorpce při vlnové délce 254 nm (SAC254). Tento absorpční koeficient se používá k analýze pitných, povrchových, odpadních a průmyslových vod. Výsledky měření jsou k dispozici během několika sekund po vložení sondy do vzorku.

Naším záměrem bylo zjistit, zda parametr SAC254 naměřený sondou koreluje s běžně používanými hodnotami CHSK_{Cr} a TOC a zda tedy lze naměřený absorpční koeficient spolehlivě přepočítat na ostatní parametry podle empiricky stanovených vzorců. Vzhledem k tomu, že sonda je založena na optickém principu, nezahrnuje podíl organických látek, které jsou v odpadní vodě obsaženy ve formě nerozpuštěných látek. K postižení tohoto podílu je třeba měření doplnit o další sondu, která měří zákal. Vyhodnocení obou signálů a „kalibrací“ sond na daný druh odpadní vody může vést k získání správných hodnot.

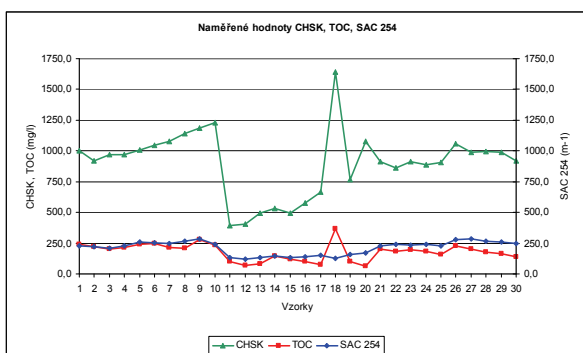
Pro naše první měření nebyla sonda na měření zákalu k dispozici, z tohoto důvodu jsou nestandardně vyhodnocováni pouze korelační koeficienty. Na přednášce na konferenci budou prezentovány výsledky, které byly naměřeny oběma sondami.

Pro porovnání byl ke každé naměřené hodnotě SAC254 současně odebrán i prostý vzorek odpadní vody, který byl zfiltrován pro stanovení koncentrace CHSK a rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Pro zjištění, zda opravdu je ke stanovení správné hodnoty CHSK a TOC pomocí optické sondy třeba použít i sondu na měření zákalu, byla v odpadní vodě stanovena i hodnota CHSK v nefiltrovaném vzorku a hodnota TOC. Všechny analýzy byly provedeny v laboratořích VÚV T.G.M., v.v.i.

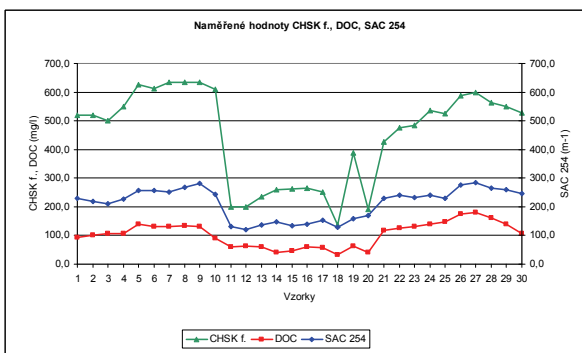
VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Vzhledem k tomu, že hodnota absorpance při vlnové délce 254 nm závisí především na konkrétním složení organických látek obsažených v odpadních vodách, dalo se předpokládat, že se nám nepodaří nalézt obecně platné přepočítací koeficienty pro jednotlivé ukazatele, jak se ostatně uvádí i v odborné literatuře [5]. Z tohoto důvodu byla každá sledovaná lokalita i profil byl vyhodnocen samostatně.

Na první lokalitě byla sonda nainstalována na přítok na ČOV. Na obrázcích 1 a 2 je znázorněn průběh hodnot CHSK a TOC, respektive filtrované CHSK a DOC v porovnání s spektrálním absorpčním koeficientem. Především na obrázku 2 je vidět, že hodnota SAC 254 celkem dobře koreluje s hodnotami filtrované CHSK a DOC. Ovšem výrazné změny koncentrace nefiltrované CHSK nejsou zachyceny stejně nápadnou změnou absorpance, na některé „skoky“ v koncentraci CHSK pak hodnota SAC 254 téměř nereaguje, což dokládá, že pro zachycení těchto prudkých změn, pravděpodobně způsobených nerozpuštěnými látkami, je třeba použít i sondu na měření zákalu.

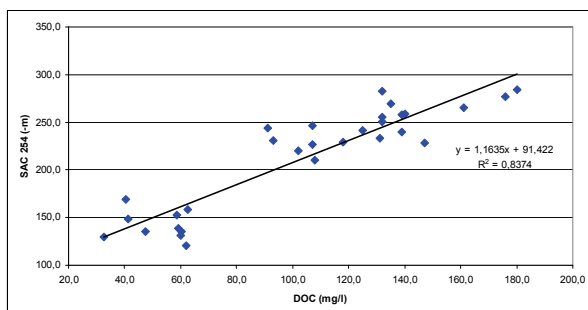


Obr. 1 Hodnoty CHSK, TOC a SAC 254

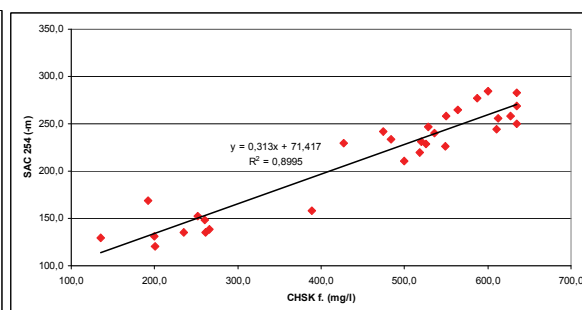


Obr. 2 Hodnoty CHSK f., DOC a SAC 254

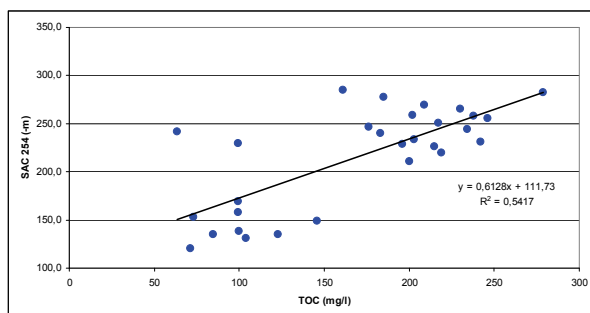
Na obrázcích 3 až 6 je postupně znázorněna závislost DOC, filtrované CHSK, TOC a CHSK na SAC 254. V tomto profilu byla zaznamenána velmi dobrá korelace mezi SAC 254 a parametry udávající koncentraci organických látek v rozpuštěné formě, koeficient regrese R^2 má hodnotu 0,84 pro DOC a 0,9 pro filtrovanou CHSK. Korelace mezi SAC 254 a CHSK, respektive TOC je překvapivě vysoká. Bylo předpokládáno, že hodnota korelace bude vzhledem k nepoužití korekce na zákal u přítoku velmi nízká.



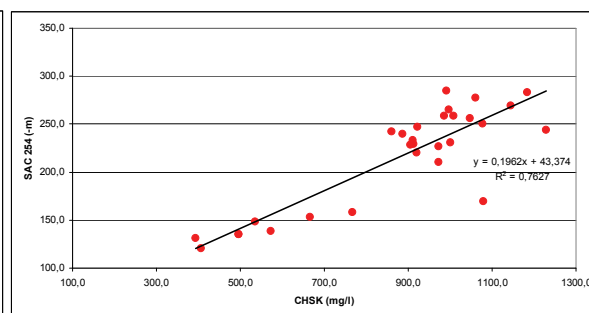
Obr. 3 Závislost DOC na SAC 254



Obr. 4 Závislost CHSK f. na SAC 254

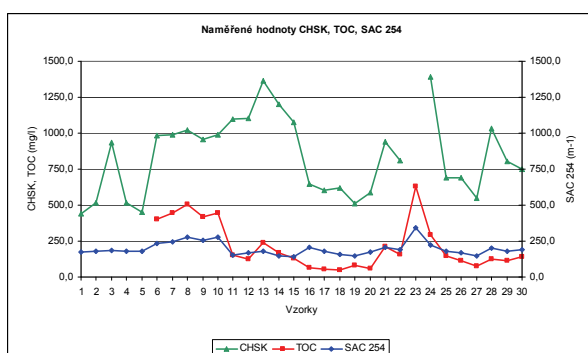


Obr. 5 Závislost TOC na SAC 254

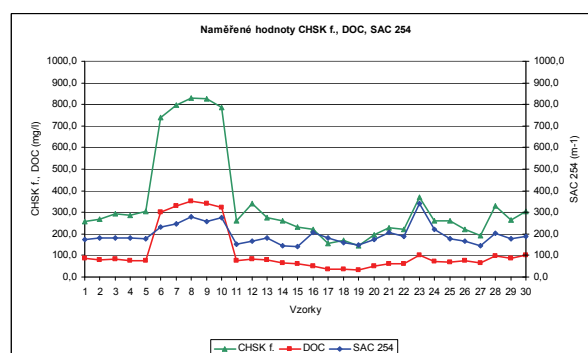


Obr. 6 Závislost CHSK na SAC 254

Na druhé lokalitě byla optická sonda nainstalována opět na přítoku, přičemž zhruba polovinu přítékající odpadní vody tvoří průmysl. Na obrázcích 7 a 8 je znázorněn průběh hodnot CHSK a TOC, respektive filtrované CHSK a DOC v porovnání s SAC 254. Opět lze spatřit, že v některých případech SAC 254 reaguje pozvolna či vůbec na některé významné změny koncentrace především CHSK jak ve filtrovaném vzorku, tak zejména v nefiltrovaném vzorku.

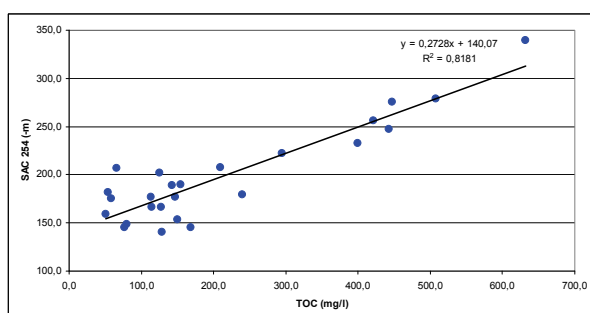


Obr. 7 Hodnoty CHSK, TOC a SAC 254

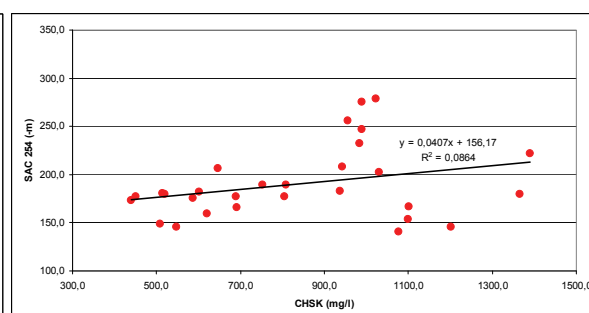


Obr. 8 Hodnoty CHSK f., DOC a SAC 254

Na obrázcích 9 a 10 je znázorněna závislost SAC 254 na TOC a CHSK, které v tomto případě mají zcela odlišnou charakteristiku. Zatímco absorpční koeficient s hodnotou TOC dosahuje zřetelné shody, tak v porovnání s CHSK je závislost na SAC 254 velice nízká. Tuto skutečnost je možné vysvětlit přítomností chemických látek v odpadní vodě, které se za podmínek CHSK neoxidují.



Obr. 9 Závislost TOC na SAC 254



Obr. 10 Závislost CHSK na SAC 254

ZÁVĚR

První zkušenosti z měření spektrálního absorpčního koeficientu o vlnové délce 254 nm procesní optickou sondou její porovnání s parametry CHSK, CHSK f., DOC a TOC je možné shrnout do následujících bodů:

Byla potvrzena skutečnost, že výsledky měření a získané korelace mezi SAC 254 s ostatními parametry z jedné lokality nelze aplikovat na ostatní lokality bez „kalibrace“ sond na tuto odpadní vodu. Z toho plyne fakt, že nelze stanovit univerzální přepočítávací koeficient mezi SAC 254 a CHSK či TOC platný pro vícero lokalit.

Online měření SAC 254 je vhodné pro monitorování a řízení provozu ČOV. Provozovatelům ČOV může SAC 254 upozornit na nežádoucí jevy na ČOV prakticky ihned při jeho vzniku. Měření SAC 254 nemůže však nahradit parametry CHSK či TOC coby ukazatel organického znečištění v odpadní vodě.

V dané konkrétní lokalitě je možné najít závislost mezi SAC 254 a ostatními parametry, ze které lze pro tuto lokalitu určit přepočítávací koeficient. Takto vypočítané hodnoty ať už CHSK, DOC či TOC mají ale pouze orientační charakter.

Pro nalezení dobré korelace mezi hodnotami je nezbytné použít současně s optickou sondou i sondu na korekci zákalu.

LITERATURA:

- [1] Srb M., Wanner J., Pečenka M., Kočárník M., Stará D., Kolár M., Lón J., Proske L. (2008): Aplikace RBC řídicí strategie na ČOV Česká Ves – Jeseník. Odpadové vody 2008, sborník přednášek, Štrbské Pleso 2008, s. 230-237
- [2] Srb M., Hloušek T., Kolár M., Stará D., Wanner J. (2009): Řízení provozu oběhové aktivace na ČOV Mělník. Odpadní vody – WASTEWATER 2009, sborník přednášek, Plzeň 2009, s. 261-271
- [3] Todt V., Hrubý T., Mareš J. (2009): Zkušenosti s řízením výkonu dmychadel podle analyzátorů N-NH_4^+ na ÚČOV Praha. Odpadní vody – WASTEWATER 2009, sborník přednášek, Plzeň 2009, s. 250-260
- [4] Hayden V., Kolár M. (2008): Prínosy online merania koncentrácie aktivovaného kalu na ČOV Poprad-Matejovce. Odpadové vody 2008, sborník přednášek, Štrbské Pleso 2008, s. 304-311
- [5] Pitter (1999): Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, str. 305

BROMIČNANY, CHLOREČNANY A CHLORITANY V DEZINFEKČNÍCH PROSTŘEDCÍCH

Hana Tomešová, Richard Burda, Lenka Outratová, Radka Hušková

*Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Útvar kontroly kvality vody
e-mail: hana.tomesova@pvk.cz*

Příspěvek navazuje na minulá sdělení na konferencích Hydroanalytika, kde jsme představili metodu stanovení aniontů na iontovém chromatografu včetně nového postupu stanovení bromičnanů s využitím postkolonové derivatizace a kde jsme se zmínili o kvalitě chlornanu sodného, který se používá k dezinfekci pitné vody a dotuje pitnou vodu bromičnany.

Bromičnany se v laboratoři Pražských vodovodů a kanalizací, a.s. (PVK) analyzují od roku 2004. V roce 2008 přibýly další dva analyty – chlorečnany a chloritany. Pro stanovení se používá vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC), bromičnany, chlorečnany a chloritany se analyzují spolu s dalšími anionty – fluoridy, chloridy, bromidy, dusičnany, sírany – podle norem ČSN EN ISO 10304-1 [6], ČSN EN ISO 15061 [5], ČSN EN ISO 10304-4 [7], EPA 300.1 [3], EPA 317 [4].

Ze zkušeností postupně vyplynula nutnost stanovovat uvedené analyty nejen v pitné vodě, ale i v dezinfekčním prostředku určeném ke chlórování vody – v roztoku chlornanu sodného (NaClO). Analýzy v pitné vodě i ve vodném roztoku NaClO (eventuelně v jiných dezinfekčních prostředcích, např. v Savu) nabízí laboratoř PVK také externím zákazníkům ze všech regionů ČR.

Z analýz ředěných roztoků NaClO vyplynula skutečnost, že bromičnany, chlorečnany a chloritany se v něm vyskytují ve významných množstvích. Touto skutečností jsme se jako provozovatelé vodovodu začali zabývat, a to zejména v souvislosti s Vyhláškou č. 409/2005 Sb. [9] o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody.

ANALYTIKA BROMIČNANŮ, CHLOREČNANŮ A CHLORITANŮ

Při stanovení bromičnanů se projevují výrazné rušivé vlivy u některých typů vod. Proto byla pro jejich analýzu zvolena kombinace dvou metod: Iontová chromatografie s vodivostní detekcí a následně postkolonová derivatizace s UV/VIS detekcí – absorpance při 450 nm. V případě nejasností ve smyslu identifikace přítomnosti bromičnanů na vodivostním detektoru je druhá detekce ideálním potvrzením. V případě dalších pochybností lze použít k potvrzení výsledků metodu standardního přídatku, popř. ředění vzorků.

Stanovení chlorečnanů se provádí iontovou chromatografií bez použití postkolonové derivatizace.

Stanovení chloritanů se provádí iontovou chromatografií v kombinaci s postkolonovou derivatizací.

PŮVOD BROMIČNANŮ, CHLOREČNANŮ A CHLORITANŮ V PITNÉ VODĚ

Bromičnany vznikají jako vedlejší produkt ozonizace, pokud jsou ve vodě přítomny bromidové ionty. Na základě naší více než 4-leté zkušenosti s analýzou různých zdrojů a typů vod si troufáme tvrdit, že bromidy nejsou hlavním zdrojem bromičnanů v pitné vodě v ČR. Koncentrace bromidů ve vzorcích vod, které jsme analyzovali, byly většinou pod mezí stanovitelnosti, nepřesáhly 0,10 mg/l (mezí stanovitelnosti bromidů v laboratoři PVK je 0,05 mg/l).

Bromičnany mohou být přítomny v chemických látkách a přípravcích, které se používají k úpravě vody na vodu pitnou. Z pohledu dotace bromičnanů do pitné vody je významný chlornan sodný (NaClO), který používají provozovatelé vodovodů k dezinfekci pitné vody.

Při ověřování analytické metody jsme zjistili, že v různých šaržích roztoku NaClO se vyskytuje složka, která v záznamu chromatografu vykazuje pík v retenčním čase bromičnanového aniontu. Následně jsme ověřili, že se skutečně jedná o bromičnanový anion, který se vyskytuje jako nežádoucí nečistota v některých šaržích NaClO.

Chlorečnany mohou v nízkých koncentracích vznikat ve vodě při fotolýze kyseliny chlorné nebo při aplikaci oxidu chloričitého jako dezinfekčního činidla. Chlorečnany jsou rovněž obsaženy v NaClO, a to v některých šaržích až v jednotkách procent. Následně jsou vnášeny do vody při jejím hygienickém zabezpečení. Chlorečnany nepatří mezi ukazatele jakosti různých druhů vod, které předepisuje platná legislativa.

Chloritany vznikají při aplikaci oxidu chloričitého a rovněž jsou přítomny v NaClO. Vzhledem ke své toxicitě jsou chloritany limitovány v pitné vodě Vyhláškou č. 252/2004 Sb. [8] v platném znění, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, s mezní hodnotou 200 µg/l. Chloritany způsobují methemoglobinaemii, stav související s poruchou tvorby hemoglobinu.

LEGISLATIVNÍ POŽADAVKY – HYGIENICKÉ LIMITY PRO BROMIČNANY, CHLOREČNANY, CHLORITANY

Stanovení bromičnanů a chloritanů v pitné vodě se provádí na základě požadavků definovaných Vyhláškou č. 252/2004 Sb. [8] v platném znění. Nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro bromičnany v pitné vodě je 10 µg/l, v balené vodě je NMH 3 µg/l, pro chloritany je mezní hodnota (MH) 200 µg/l. Hygienický limit pro chlorečnany v pitné vodě Vyhláška č. 252/2004 Sb. [8] v platném znění nedefinuje.

Nutnost sledování kvality chlornanu sodného vyplývá z Vyhlášky č. 409/2005 Sb. [9], o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody. V této vyhlášce je dán požadavek na čistotu NaClO, který se používá k dezinfekci vody, viz dále.

CHLORNAN SODNÝ – CHARAKTERISTIKA, LEGISLATIVNÍ RÁMEC

Chlornan sodný, sodium hypochlorite solution, NaClO, obsahuje 6 – 14 % aktivního chlóru a používá se k hygienickému zabezpečení pitné vody, pro zajištění její mikrobiologické nezávadnosti.

Vyhláška č. 252/2004 Sb. [8] stanovuje u spotřebitele maximální povolený obsah volného chlóru v pitné vodě, mezní hodnota (MH) je 0,30 mg/l.

Vedle toho platí Vyhláška č. 409/2005 Sb. [9], která je stejně jako Vyhláška dříve uvedená, prováděcím právním předpisem Zákona č. 258/2000 Sb. [10] o ochraně veřejného zdraví v platném znění. Vyhláškou [9] je dán požadavek na čistotu chlornanu sodného určeného pro dezinfekci pitné vody. Uvádí koncentraci aktivního chlóru až 160 g/l, kromě maximálního obsahu As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se je uveden požadavek na obsah bromičnanů (BrO_3^-), kdy obsah bromičnanů nesmí v koncentrovaném výrobku přesáhnout 30 mg/kg výrobku (to je 24 mg/l po přepočtu na koncentraci bromičnanů v 1 litru). Dále je Vyhláškou [9] definován obsah chlorečnanu sodného (NaClO_3), který nesmí přesáhnout hodnotu 5,4 % aktivního chlóru. Vyhláška [9] neudává maximální povolený obsah chloritanů v chlornanu sodném.

Zákon č. 258/2000 Sb. [10] o ochraně veřejného zdraví v platném znění v § 5 stanoví povinnost výrobců a dovozců zajistit, aby výrobky odpovídaly prováděcímu právnímu předpisu, tj. vyhlášce [9].

Provozovatel vodovodu je povinen doložit orgánu ochrany veřejného zdraví (OOVZ) skutečnost, že používá k úpravě vody na vodu pitnou pouze chemické látky a přípravky v souladu s Vyhláškou [9]. Toto potvrzení je součástí provozního řádu vodovodu v souladu se zákonem [10].

Od ledna 2008 je v platnosti norma ČSN EN 901 (75 5835) – Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Chlornan sodný [14].

Uvádí, že uživatelé tohoto výrobku by se měli sami ubezpečit, že čistota odpovídá národním předpisům pro úpravu vody určené k lidské spotřebě (v našich podmínkách vyhláška [9]).

Dále jsou uvedena kritéria čistoty:

- Minimální obsah aktivního chlóru 12 %.
- Hlavní a vedlejší příměsi jsou NaCl, NaOH, Na_2CO_3 , NaClO_3 . Obsah chlorečnanu sodného nesmí překročit 5,4 % (m/m) aktivního chlóru v době dodání výrobcem, výrobek musí být prostý viditelných usazenin a suspendovaných látek. Chlorečnan sodný je vedlejším produktem výrobního procesu a může se vytvořit v průběhu skladování.
- Požadavky na maximální obsah As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, NaBrO_3 . Pro styk s pitnou vodou se může použít pouze NaClO označený jako „Druh 1“. Max. obsah NaBrO_3 = 2,5 g/kg aktivního chlóru, tj. **10-ti násobek** přípustný dle Vyhlášky [9].

Z bilančního výpočtu pro obsah bromičnanů v pitné vodě vychází, že v případě obvyklého dávkování NaClO v kvalitě vyhovující méně přísné normě [14], nepřekročí obsah BrO_3^- NMH stanovenou vyhláškou [8], tj. 10 µg/l. Podrobněji je bilance popsána v závěrečném odstavci příspěvku.

Norma [14] uvádí rovněž podmínky skladování. NaClO musí být chráněn před světlem a zejména před přímým slunečním zářením. Stálost výrobku je značně ovlivněna teplem, světlem, hodnotou pH a přítomností těžkých kovů. Roztok se postupně rozkládá a tím dochází ke snížení koncentrace využitelného (aktivního) chlóru a uvolnění oxidačního plynu. Také se zvyšuje koncentrace chlorečnanu.

POSTUP STANOVENÍ BROMIČNANŮ, CHLOREČNANŮ, CHLORITANŮ A CHLÓRU V KONCENTROVANÉM NaClO

Ve společnosti PVK není laboratoř vybavená na analýzy koncentrovaného NaClO, a tak jsme analyzovali roztoky ředěného NaClO. To je i v souladu s postupem uvedeným v ČSN EN 901 (75 5835) Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě [14]. V současnosti má laboratoř PVK pro analýzu vodných roztoků dezinfekčních prostředků akreditovanou metodu.

Byly testovány roztoky NaClO od různých výrobců resp. dodavatelů: Ing. Petr Švec-Penta, Merck, s.r.o, GHC Invest, s.r.o., Spolana, a.s. Z výsledků opakovaných měření vyplynulo, že v některých výrobcích není obsah

bromičnanů a chlorečnanů v souladu s Vyhláškou [9], často byla zjištěna jejich koncentrace významně převyšující povolené limitní hodnoty, jak ukazují výsledky v tabulkách 1 a 2.

Mnohonásobně naředěný koncentrát NaClO jsme analyzovali na iontovém chromatografu. Výsledkem byla koncentrace bromičnanů, chlorečnanů a chloritanů v chlоровaném vzorku vody. Následným přepočtem s ohledem na použité ředění jsme získali koncentraci bromičnanů, chlorečnanů a chloritanů v koncentrovaném roztoku NaClO. Pro ředění jsme používali jednak přímo pitnou vodu nebo demineralizovanou vodu. Po prvních analýzách se potvrdilo, že druh ředící vody je nevýznamný. Nadále byla většina testů prováděna s demineralizovanou vodou, kdy hlavním cílem bylo určení koncentrace bromičnanů, chlorečnanů a chloritanů v koncentrovaném NaClO. Vzhledem k mnohonásobnému ředění NaClO je nejistota stanovení vysoká, byla odhadnuta na 30 %. Pro upřesnění a potvrzení jsme analýzy opakovali vždy s několika různými poměry ředění.

Koncentraci volného chlóru jsme sledovali v ředěných vzorcích NaClO obvyklým postupem – akreditovanou metodou s využitím komerčně dodávané DPD reagentie (N,N-diethyl-1,4-fenylendiamin). Měření jsme prováděli na terénním přístroji od firmy Hach. Po přepočtu s ohledem na ředění jsme získali koncentraci volného chlóru s nejistotou 30 %, respektive procentuální obsah volného chlóru v koncentrátu NaClO.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Při analýze bromičnanů, chlorečnanů a chloritanů jsme zvolili dvojí pohled:

1. Zjištění obsahu bromičnanů, chlorečnanů, chloritanů a chlóru v koncentrovaném NaClO různého původu, tedy i v NaClO používaném běžně ve vodárenských provozech.
2. Jaký je příspěvek bromičnanů do pitné vody dezinfikované chlornanem sodným v různých lokalitách ČR.

Výsledky stanovení obsahu chlóru, bromičnanů, chlorečnanů a chloritanů v různých šaržích NaClO shrnují následující tabulky č. 1 a 2. Výsledky jsou řazeny chronologicky, tučným písmem jsou zvýrazněny koncentrace nedosahující (chlór, min. 12 %) nebo převyšující (bromičnany, max. 30 mg/kg, chlorečnany, max. 5,4 % volného chlóru) povolené limity. Výsledky z tabulek jsou pro přehlednost shrnuty rovněž v grafech.

Tabulka č. 1: Obsah chlóru a bromičnanů v dezinfekčním prostředku NaClO

Výrobce NaClO, datum analýzy	Obsah volného Cl ₂	Obsah volného Cl ₂	Koncentrace BrO ₃ ⁻	Koncentrace BrO ₃ ⁻
	g/l	%	mg/l	mg/kg
Penta 1, X.2004	22	1,7	400	500
Penta 2, X.2004	17	1,3	296	370
Penta, XII.2004	26	2,1	1030	1288
Merck, VIII.2005	250	20	–	–
Penta, VIII.2005	270	21,6	1500	1875
Penta, V.2006	120	9,6	136	170
GHC Invest 1, IV.2006	128	10,2	108	135
GHC Invest 2, IV.2006	140	11,2	148	185
GHC Invest 3, IV.2006	148	11,8	148	185
GHC Invest 4, IV.2006	144	11,5	128	160
GHC Invest 5, IV.2006	148	11,8	124	155
Neznámá šarže 1, IV.2006	150	12,0	175	219
Neznámá šarže 2, IV.2006	120	9,6	1150	1438
Neznámá šarže 3, IV.2006	120	9,6	488	610
Spolana, VI.2006	133	11	31	39
GHC Invest 6, IX.2006	128	10,2	352	440
GHC Invest 7, VIII.2007	116	9,3	220	275
GHC Invest Z, I.2008	92	7,4	240	300
GHC Invest S, I.2008	92	7,4	112	140
Neznámá šarže P, I.2008	112	9,0	440	550
GHC Invest C, I.2008	68	5,4	2380	2975
GHC Invest B1, I.2008	104	8,3	2840	3550

Výrobce NaClO, datum analýzy	Obsah volného Cl ₂	Obsah volného Cl ₂	Koncentrace BrO ₃ ⁻	Koncentrace BrO ₃ ⁻
	g/l	%	mg/l	mg/kg
GHC Invest BN, II.2008	58,4	4,7	960	1200
GHC Invest H, II.2008	11,2	0,9	360	450
GHC Invest SK, II.2008	132,8	10,6	440	550
GHC Invest U, II.2008	113,6	9,1	2460	3075
GHC Invest B2, II.2008	118,4	9,5	2540	3175
GHC Invest S, VI.2008	120	9,6	520	650
GHC Invest K, VII.2008	130	10,4	26,2	33
GHC Invest S, VIII.2008	128	10,2	23,4	29
GHC Invest K, VIII.2008	112	9,0	24,6	31

Tabulka č. 2: Obsah chlóru, bromičnanů, chlorečnanů a chloritanů v dezinfekčních prostředcích – Savu a NaClO

Výrobce, datum analýzy	Pořadí vzorku	Obsah volného Cl ₂	Obsah volného Cl ₂	Koncentrace BrO ₃ ⁻	Koncentrace BrO ₃ ⁻	Koncentrace ClO ₃ ⁻	Koncentrace NaClO ₃	Koncentrace ClO ₂ ⁻
	(použito v grafu)	g/l	%	mg/l	mg/kg	mg/l	% aktivního Cl ₂	mg/l
GHC Invest P, IV.2008		168	13,4	480	600	4600	3,5	200
Eurošarm, IV.2008		130	10,4	220	275	7000	6,9	100
Savo P, IV.2008		32	3	9,8	12	1640	6,5	354
Savo K, IV.2008		40	3,7	3,2	4	560	1,8	208
Neznámá šarže, V.2008		126	10,1	276	345	16428	16,6	196
GHC Dezinfik, V.2008		142	11,4	36,8	46	2974	2,7	78
Eurošarm, V.2008		132	10,6	202	253	8012	7,7	120
Neznámá šarže, XI.2008	1	76	6,1	59,2	74	18100	30,2	412
GHC Dezinfik 1, XI.2008	2	50	4,0	26,2	33	22420	57,2	45
GHC Dezinfik 2, XI.2008	3	142	11,4	38	48	5684	5,1	249
GHC Dezinfik 3, XI.2008	4	137	11,0	37	46	7824	7,3	260
GHC Dezinfik 4, XI.2008	5	126	10,1	32	40	9216	9,3	207
GHC Dezinfik 1, I.2009	6	123	9,8	34,6	43	5776	6,0	521
GHC	7	136	10,9	31,4	39	2524	2,4	619

Výrobce, datum analýzy	Pořadí vzorku	Obsah volného Cl ₂	Obsah volného Cl ₂	Koncentrace BrO ₃ ⁻	Koncentrace BrO ₃ ⁻	Koncentrace ClO ₃ ⁻	Koncentrace NaClO ₃	Koncentrace ClO ₂ ⁻
	(použito v grafu)	g/l	%	mg/l	mg/kg	mg/l	% aktivního Cl ₂	mg/l
Dezinfik 2, I.2009								
GHC Dezinfik 1, II.2009	8	125	10,0	30,8	39	3456	3,5	481
GHC Dezinfik 2, II.2009	9	121	9,7	40,4	51	10432	11,0	276
GHC Dezinfik 3, II.2009	10	145	11,6	39,6	50	7360	6,5	498
GHC Dezinfik 1, III.2009	11	37	3	26,4	33	21048	72,6	20
GHC Dezinfik 2, III.2009	12	124	9,9	84,8	106	13100	13,5	252
GHC Dezinfik 3, III.2009	13	139	11,1	34,4	43	3284	3,0	524
GHC Dezinfik 1, IV.2009	14	138	11,0	24,8	31	2228	2,1	507
GHC Dezinfik 2, IV.2009	15	136	10,9	26,4	33	3017	2,8	480
Neznámá šarže, IV.2009	16	66	5,2	74,4	93	36112	70,2	213
GHC Dezinfik 3, IV.2009	17	137	10,9	28,4	36	4926	4,6	486
GHC Dezinfik, V.2009	18	110	8,8	41,6	52	5619	6,5	156

Z tabulek je patrné, že obsahy volného chlóru, bromičnanů, chlorečnanů a chloritanů v jednotlivých šaržích NaClO jsou rozdílné. Z toho vyplývala potřeba stanovovat analyty vždy s různým poměrem ředění. Ředící poměr se pohyboval od 1 : 2 000 až do 1 : 1 000 000. Vzhledem k tomu, že NaClO bylo nutné před analýzami mnohonásobně ředit, je nejistota výsledků vysoká (30 %).

Přesto považujeme výsledky za významný podklad pro rozhodování při provozování vodovodů.

Obsah **volného chlóru** (tabulka č. 1 a 2) nedosahoval limitu 12 %, tedy hodnoty definované normou [14]. Průměrný obsah volného chlóru během našich měření byl 10 %. S úvahou nejistoty stanovení 30 % nevyhověl obsah chlóru normě v 30 % případů, jak je vidět přehledně v následujících grafech.

Obsah **bromičnanů** (tabulka č. 1) byl v období 2004 – červenec 2008 s výjimkou NaClO ze Spolany a od firmy Merck výrazně vyšší než povoluje vyhláška [9] (max. 30 mg/kg, tj. 24 mg/l). Byly naměřeny koncentrace 100 až 500 mg/l, ale i koncentrace výrazně nad 1000 mg/l.

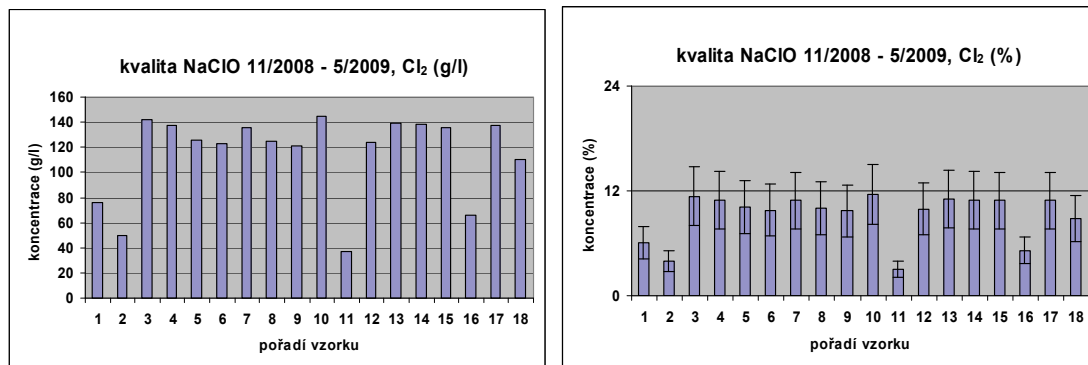
V období cca od července 2008 (tabulka č. 2) je pozorován z pohledu bromičnanů významný pokles, resp. zvýšení kvality dodaného NaClO. Souvisí to se skutečností, že po první sérii výsledků došlo k jednání s firmou GHC Invest, s.r.o. a následně začala zmíněná firma dodávat NaClO vyšší jakosti, tj. chlornan sodný – GHC Desinfik potravinářský. Koncentrace bromičnanů v dodávaném NaClO se na rozdíl od předchozího období pohybují velmi blízko limitní hodnoty 30 mg/kg. Přehledně jsou výsledky zobrazeny v grafech, 40 % vzorků nevyhovělo Vyhlášce [9].

Od října 2008 je zároveň sledován v laboratoři PVK obsah chlorečnanů a chloritanů.

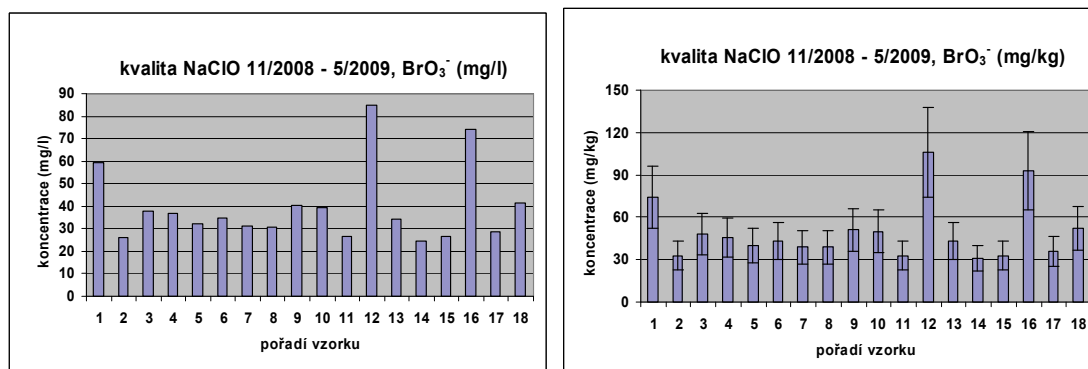
Obsah **chlorečnanů** (tabulka 2) nevyhověl ve 40 % měření Vyhlášce [9] (maximální obsah chlorečnanu sodného (NaClO_3) je 5,4 % aktivního chlóru). Přehledně jsou měření opět uvedena v následujících grafech. Kolísání obsahu chlorečnanu v jednotlivých šaržích je významné, relativní směrodatná odchylka vyplývající z našich měření byla cca 90 %. Obsah chlorečnanů významně souvisí s obsahem volného chlóru v NaClO resp. se stářím NaClO .

Maximální povolený obsah **chloritanů** v chlornanu sodném není definován ani Vyhláškou [9] ani normou [14]. Následující grafy znázorňují kolísání kvality NaClO . Zobrazují koncentrace chlóru, bromičnanů, chlorečnanů a chloritanů v různých šaržích NaClO v období 11/2008 – 5/2009 (vzorky 1 – 18 z tabulky č. 2). V grafech jsou hodnoty z období, kdy byl již dodáván NaClO vyšší potravinářské kvality, bromičnany se v NaClO nalézaly v koncentracích blízkých limitní hodnotě 30 mg/kg. Grafy znázorňují zároveň 30% nejistoty stanovení.

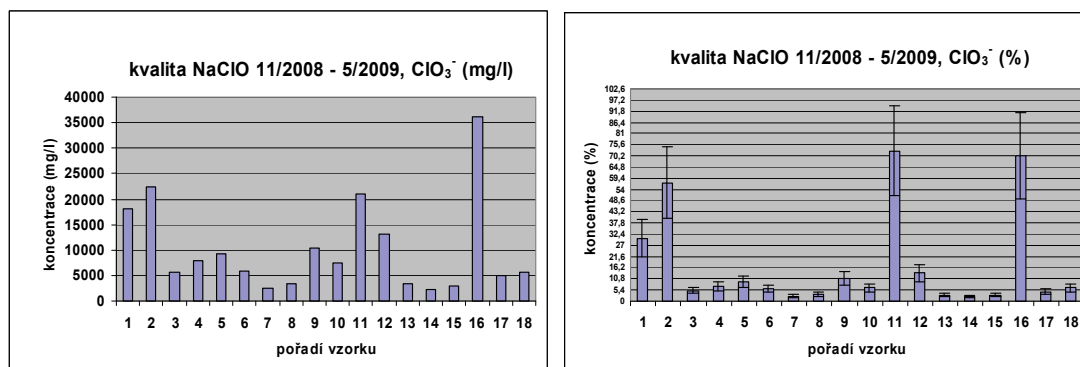
Limitní minimální obsah aktivního chlóru je 12 %, 5 vzorků nevyhovělo (30 %):



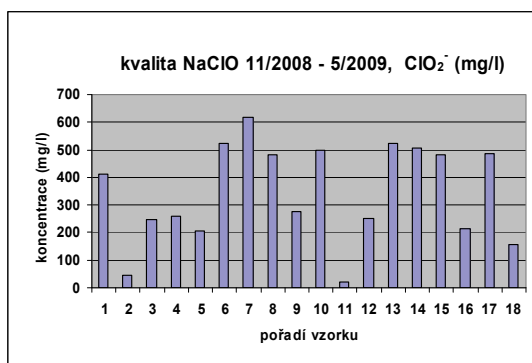
Limitní nejvyšší hodnota pro bromičnany je 30 mg/kg, 8 vzorků nevyhovělo (40 %):



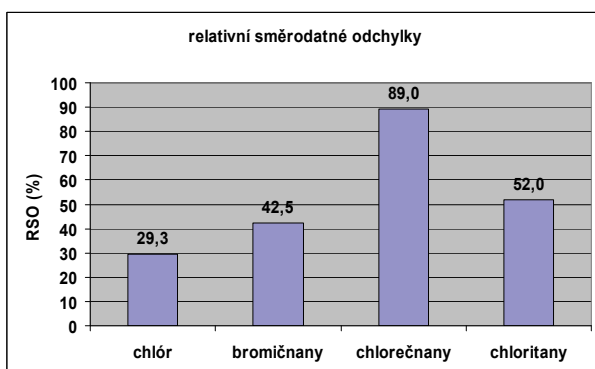
Limitní nejvyšší hodnota pro chlorečnany je 5,4 % aktivního chlóru, 7 vzorků nevyhovělo (40 %):



Limitní hodnota pro chloritany není definována.



Následující graf znázorňuje relativní směrodatné odchylky měření (chlór, bromičnany, chlorečnany, chloritany) u vzorků 1 – 18 z tabulky č. 2. Kvalita jednotlivých šarží NaClO významně kolísá u všech analytů, největší rozdíly jsou pozorovány u chlorečnanů (cca 90 %).



V tabulce č. 3 jsou shrnuty výsledky, které vyjadřují příspěvek bromičnanů do pitné vody dezinfikované chlornanem sodným uvedené kvality (z pohledu obsahu bromičnanů). Výsledky jsou měřeny v lednu a únoru 2008, tj. v období, kdy firma GHC Invest dodávala NaClO nižší kvality. Nálezy bromičnanů byly vysoké jak v NaClO, tak v upravené pitné vodě. Tučným písmem jsou vtištěny koncentrace nedosahující (chlór, min. 12 %) nebo převyšující (bromičnany, max. 24 mg/l) povolené limity v NaClO. Zvýrazněny jsou rovněž koncentrace bromičnanů převyšující povolený limit v pitné vodě (10 µg/l).

Tabulka č. 3: Koncentrace BrO_3^- v pitné vodě dezinfikované chlornanem sodným

Vzorek pitné vody	Volný Cl_2 při odběru	Dávka NaClO	Obsah volného Cl_2 v NaClO	Koncentrace BrO_3^- v NaClO	Koncentrace BrO_3^- ve vzorku pitné vody	Koncentrace BrO_3^- ve vzorku pitné vody
	mg/l	ml / m ³	%	mg/l	mg/l	µg/l
VDJ 1 - přítok	0,02	–	–	–	<0,001	<1
VDJ 1 - po dezinfekci NaClO	0,23	3,64	7,4	240	0,0011	1,1
VDJ 1 - odtok	0,09	–	7,4	240	0,0015	1,5
Distribuční síť k VDJ 1	0,02	–	7,4	240	0,0012	1,2
VDJ 2 - přítok	0,02	–	–	–	<0,001	<1
VDJ 2 - odtok	0,11	2,8	7,4	120	0,0033	3,3
Distribuční síť k VDJ 3	neměřeno	neznámá	9,0	440	0,009	9
Distribuční síť k VDJ 3	neměřeno	neznámá	9,0	440	0,009	9
Distribuční síť k VDJ 4	neměřeno	neznámá	11,5	432	0,0043	4,3

Vzorek pitné vody	Volný Cl ₂ při odběru	Dávka NaClO	Obsah volného Cl ₂ v NaClO	Koncentrace BrO ₃ ⁻ v NaClO	Koncentrace BrO ₃ ⁻ ve vzorku pitné vody	Koncentrace BrO ₃ ⁻ ve vzorku pitné vody
	mg/l	ml / m ³	%	mg/l	mg/l	µg/l
Distribuční síť k VDJ 4	neměřeno	neznámá	11,5	432	0,0048	4,8
VDJ 5 - přítok	–	–	–	–	<0,001	<1
VDJ 5 - odtok	neměřeno	neznámá	5,4	2380	0,0014	1,4
Zdroj pitné vody 1	–	–	–	–	<0,001	<1
Odtok z úpravní vody 1	0,08	neznámá	8,3	2840	0,0405	40,5
Opakovaný odběr z úpravní vody 1	neměřeno	neznámá	9,5	2540	0,0360	36
Distribuční síť k úpravní vody 1	0,07	neznámá	8,3	2840	0,045	45
Opak. odběr v distr. síti z úpravní vody 1	neměřeno	neznámá	9,5	2540	0,0280	28
Distribuční síť k VDJ 6	0,05	neznámá	9,1	2460	0,073	73
Opak. odběr v distribuční síti k VDJ 6	neměřeno	neznámá	9,1	2460	0,073	73
Distribuční síť k VDJ 7	0,29	neznámá	4,7	960	0,0108	10,8
Distribuční síť k úpravní vody 2	0,24	neznámá	0,9	360	0,0156	15,6

Dávka NaClO není ve vodárenských zařízeních sledována v jednotkách ml / m³, NaClO je dávkován v poměru zdvihy čerpadla / množství upravované pitné vody tak, aby obsah volného chlóru vyhověl Vyhlášce [8].

Reálné ředění NaClO při dezinfekci pitné vody (běžné dávkování NaClO v provozu) jak ve vodojemech, tak v některých zdrojích je obvykle 1 : 100 000. Tento poměr ředění představuje přírůstek cca 10 ml NaClO na 1 m³ vody. Toto dávkování by mělo zajistit chloraci pitné vody v souladu s Vyhláškou [8].

Velmi důležitým parametrem při chloraci vody je samozřejmě obsah volného chlóru v NaClO, minimální obsah aktivního chlóru je dle normy [14] 12 %. Vzhledem k tomu, že roztoky chlóru podléhají na světle velmi rychle fotochemickému rozkladu, je nutné uchovávat roztok NaClO ve tmě. Exspirace NaClO udávaná výrobcem je velmi krátká – v létě 3 týdny, v zimě 5 týdnů.

ZÁVĚR

Z našich zkušeností a na základě výsledků, které jsou shrnuty v tabulkách, vyplývá, že pokud byl NaClO „čerstvý“ a skladovaný vhodným způsobem, obsah volného chlóru byl více než 10 %. V takovém případě nebylo riziko vnášení bromičnanů a chlorečnanů do vody spolu s NaClO kritické. To platí pouze v případě, že se použilo ředění 100 000. Při uvedeném poměru ředění a koncentraci bromičnanů cca 100 mg/l v NaClO by se koncentrace bromičnanů v reálných vzorcích vod měla pohybovat v rozmezí 0,001 mg/l až 0,005 mg/l.

Vzhledem k současné situaci, cca od července 2008, kdy firma GHC Invest dodává NaClO v kvalitě blízké požadavkům Vyhlášky [9], riziko vnášení bromičnanů do pitné vody je velmi sníženo.

Problém nastává v případě, kdy je NaClO již „zvětralý“ např. nevhodným uskladněním a neobsahuje dostatečné množství volného chlóru. Při chlórování na účinnou koncentraci volného chlóru pak může snadno dojít k výraznému navýšení koncentrace bromičnanů, neboť ředící poměr je nižší adekvátně k obsahu volného chlóru. Je tedy bezpodmínečně nutné uchovávat NaClO v podmínkách definovaných výrobcem, dodržovat dobu expirace a znát aktuální obsah volného chlóru v NaClO.

Kolísání obsahu chlorečnanů v NaClO rovněž přímo souvisí s koncentrací volného chlóru v NaClO. Se zvyšujícím se stářím roztoku NaClO se podíl chlorečnanů vzhledem k obsahu volného chlóru v roztoku zvyšuje. Ovšem vzhledem k tomu, že Vyhláška [8] neuvádí limit pro obsah chlorečnanů v pitné vodě, je koncentrace chlorečnanů v pitných vodách sledována jen ojediněle.

Technolog by měl být o kvalitě aplikovaného NaClO informován (koncentrace volného chlóru, bromičnanů a chlorečnanů v dané šarži) alespoň orientačně (s 30% nejistotou), aby na základě skutečnosti stanovil případně nižší dávku NaClO pro dezinfekci vody, aby „aplikovaná dávka bromičnanů“ do pitné vody nepřesáhla povolený hygienický limit. Je na místě vyžadovat garanci kvality od výrobce NaClO s možností vrácení nekvalitní dodávky. Zároveň by technolog měl vždy zvážit, zda je nutná předúprava surové vody za použití NaClO, jehož aplikací se zvyšuje riziko dotace bromičnanů do pitné vody.

SEZNAM LITERATURY

1. Horáková M. a kolektiv: Analytika vody, Vydavatelství VŠCHT, Praha 2003
2. Aplikační list firmy Dionex, Application Note 136
3. EPA 300.1, The Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, 1997
4. EPA 317, Determination of Inorganic Oxyhalide Desinfection By-products in Drinking Water Using Ion Chromatography With The Addition of a Postcolumn Reagent for Trace Bromate Analysis, květen 2000
5. ČSN EN ISO 15061 (75 7410) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných bromičnanů – Metoda kapalinové chromatografie iontů, duben 2002
6. 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, únor 1997
7. ČSN EN ISO 10304-4 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 4: Stanovení chlorečnanů, chloridů a chloritanů v málo znečištěných vodách, březen 2000
8. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb., částka 82, duben 2004 a její novelizace č. 187/2005 Sb., květen 2005, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody
9. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 409/2005 Sb., částka 141, září 2005, o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody
10. Zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví a související předpisy
11. Tomešová H., Outratová L.: sborník z konference Hydroanalytika 2005, CSLab spol. s r.o. 2005
12. Kožíšek F., Hygienické minimum pro pracovníky ve vodárenství, SOVAK, Praha 2006
13. Tomešová H., Outratová L.: sborník z konference Hydroanalytika 2007, CSLab spol. s r.o. 2007
14. ČSN EN 901 (75 5835) Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Chlornan sodný, leden 2008
15. Hušková R.: Bromičnany v pitné vodě, sborník z konference Voda Zlín 2008
16. Pitter P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT, Praha 2009

ÚPRAVA VODY POMOCÍ FOSFOREČNANŮ A JEJÍ VLIV NA (NE)DODRŽENÍ HYGIENICKÝCH LIMITŮ PRO OLOVO V PITNÉ VODĚ

Ivana Pomykačová¹⁾, Ludmila Nešpůrková¹⁾, František Kožíšek^{1,2)}, Alena Dvořáková¹⁾,
Daniel W. Gari¹⁾, Vladimíra Němcová³⁾, Jana Kantorová³⁾

¹⁾ Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 10042 Praha 10; ivana.pomykacova@szu.cz

²⁾ 3. lékařská fakulta UK, Praha

³⁾ Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě

ÚVOD

Nové poznatky o nepříznivých účincích i velmi nízkých dávek olova na vyvíjející se nervovou tkáň vedly Světovou zdravotnickou organizaci v roce 1993 k doporučení zpřísnit limitní hodnotu pro olovo v pitné vodě z 50 µg/l na 10 µg/l. Evropská komise následně převzala toto doporučení a učinila jej závazným prostřednictvím směrnice Rady 98/83/ES (o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu). Na základě reálného zhodnocení situace v jednotlivých členských zemích EU však odložila platnost tohoto limitu až do roku 2013 s tím, že v mezidobí (2000-2013) platí hodnota 25 µg/l.

Protože se ví, že přísnějšího limitu 10 µg/l nelze dosáhnout bez zavedení různých nápravných opatření, stanovily si země EU různé strategie ke splnění tohoto cíle. Zatímco některé vsadily na výměnu olověného potrubí, jiné vzhledem k vysokým nákladům s tím spojeným přistoupily k centrální úpravě vody, která má minimalizovat plumbosolvataci (uvolňování olova z olověného potrubí, olověných pájek nebo jiných olovo obsahujících materiálů ve styku s pitnou vodou). Příkladem tohoto postupu je Velká Británie, kde se úprava vody řeší pomocí dávkování fosforečnanů. Tento proces začal postupně v roce 1994 a dnes je asi 80 % pitné vody v Anglii a Walesu upravováno tímto způsobem.

V České republice se v posledních 10-15 letech také v některých místech začala úprava vody pomocí fosforečnanů používat, ale jejím účelem vůbec není otázka ovlivnění obsahu olova, ale zmírnění koroze nechráněných ocelových potrubí a tím snížení druhotného zaželeznění vody v distribuční síti (a s tím spojených problémů jako je zákal nebo barva vody). Pro tyto účely jsou vhodné obě existující formy (orthofosforečnany i polyfosforečnany) a proto se obě tyto formy u nás používají. Podle orientačního průzkumu provedeného Státním zdravotním ústavem (SZÚ) v roce 2007 se dávkování fosforečnanů používalo v ČR asi na 60 vodárnách, z toho orthofosforečnany se používaly asi na 28 vodárnách a polyfosforečnany na 18 vodárnách; u ostatních vodáren nebyla přesná forma fosforečnanů kolegům z hygienických stanic známa.

Když jsme od spolupracovníků projektu COST Action 637 (Metals and Related Substances in Drinking Water) zjistili, že se ve Velké Británii používá výhradně jedna forma fosforečnanů (orthofosforečnany), protože druhá forma (polyfosforečnany) má mít opačné vlastnosti a naopak podporuje korozi olověného materiálu [1], rozhodli jsme se experimentálně ověřit vliv u nás používaných forem fosforečnanů na plumbosolvataci.

METODIKA

V kovohutích jsme nechali zhotovit 12 m nového olověného potrubí o vnitřním průměru 18 mm a čistotě Pb 99,99%; vnitřní povrch nebyl nijak speciálně upraven. Před testováním byly trubky odmaštěny a promývány 1 měsíc vodovodní vodou. Poté jsme postupně provedli dvě série pokusů s dvěma různými vodami a různými formami fosforečnanů.

Použité vody:

- pražská vodovodní voda (konduktivita 44,8 mS/m; pH 7,18; celková tvrdost 1,97 mmol/l),
- uměle připravená voda (demineralizovaná voda s přísadkou 50 mg NaCl, 50 mg Na₂SO₄ a 37 mg Ca(OH)₂ na litr zkušební vody; konduktivita 30,4 mS/m, pH 7,7, celková tvrdost 0,47 mmol/l) určená podle vyhlášky č. 409/2005 Sb. k testování nezávadnosti kovových výrobků.

Použité formy fosforečnanů – v první sérii byly použity čisté chemikálie (orthofosforečnany Na₃PO₄ · 12 H₂O a polyfosforečnany (NaPO₃)_n), zatímco v druhé sérii dva reálné přípravky používané k úpravě vody:

- Albaphos K 50 L Neu (směs fosforečnanu sodného (90%) a polyfosforečnanu sodného (10%)),
- Siliphos (polyfosfát sodno-vápenato-hořečnatý).

Kusy trubek o délce 1 m byly na jednom konci utěsněny (gumová zátka obalená parafilmem) a po okraj naplněny vodou (kontrola), resp. vodou s příslušnou formou fosforečnanu v koncentraci odpovídající 5 mg/l P₂O₅, což je maximum povolené pro úpravu pitné vody. Vzorky byly postupně odebrány po stagnaci 24 hodin (3 po sobě jdoucí výluhy), 72 hodin (3 po sobě jdoucí výluhy) a 96 hodin (2 po sobě jdoucí výluhy) v 1. sérii,

resp. 24 hodin (3 po sobě jdoucí výluhy) a 72 hodin (3 po sobě jdoucí výluhy) ve 2. sérii. Vedle olova se stanovoval obsah také dalších kovů (Cd, Cr, Cu, Ni, Sn), koncentrace byly na úrovních meze stanovitelnosti. Dále byla u vzorků vody stanovena též hodnota pH a konduktivita a u druhé série i obsah fosforečnanů a celkového fosforu. Obsah kovů a celkového fosforu byl stanoven metodou ICP-MS, fosforečnany metodou iontové chromatografie. Po ukončení první série byly trubky propláchnuty vodovodní vodou (24 hodin), poté byly po dobu 1 měsíce nenaplňeny a před zahájením druhé série byly trubky po dobu 1,5 měsíce opět proplachovány vodovodní vodou.

– První série pokusů

- Umělá voda + orthofosforečnany +
- Umělá voda + polyfosforečnany
- Umělá voda (kontrola)
- Vodovodní voda + orthofosforečnany +
- Vodovodní voda + polyfosforečnany +
- Vodovodní voda (kontrola)

– Druhá série pokusů

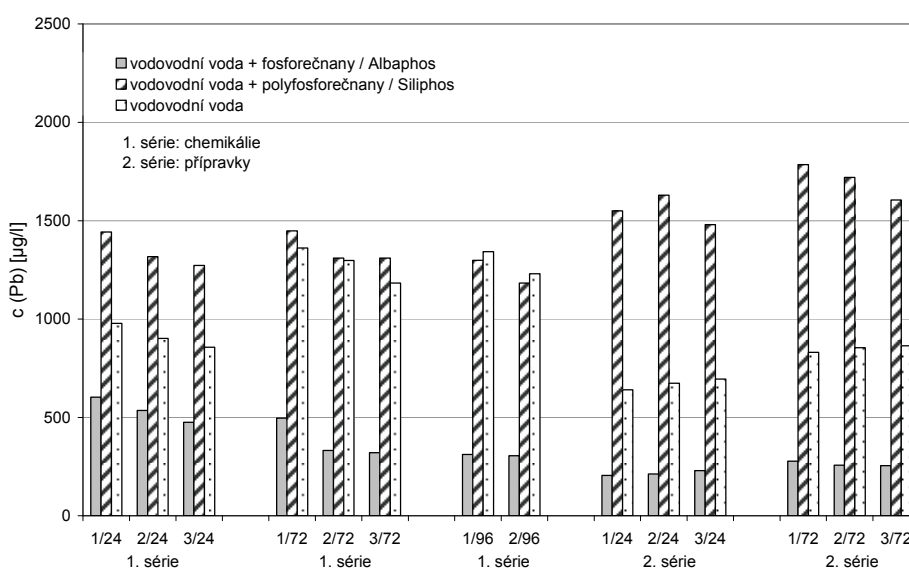
- Umělá voda + Albaphos
- Umělá voda + Siliphos
- Umělá voda (kontrola)
- Vodovodní voda + Albaphos
- Vodovodní voda + Siliphos
- Vodovodní voda (kontrola)

Všechny výluhy (A až F) byly prováděny duplicitně – protože mezi duplicitními vzorky nebyly významné rozdíly, je uváděn jen průměr z obou stanovení. Z trubek A z první série (umělá voda + orthofosforečnany) byl v druhé sérii proveden výluh se stejnou formou fosforečnanů (umělá voda + Albaphos), podobně u ostatních trubek B-F – viz tabulka výše.

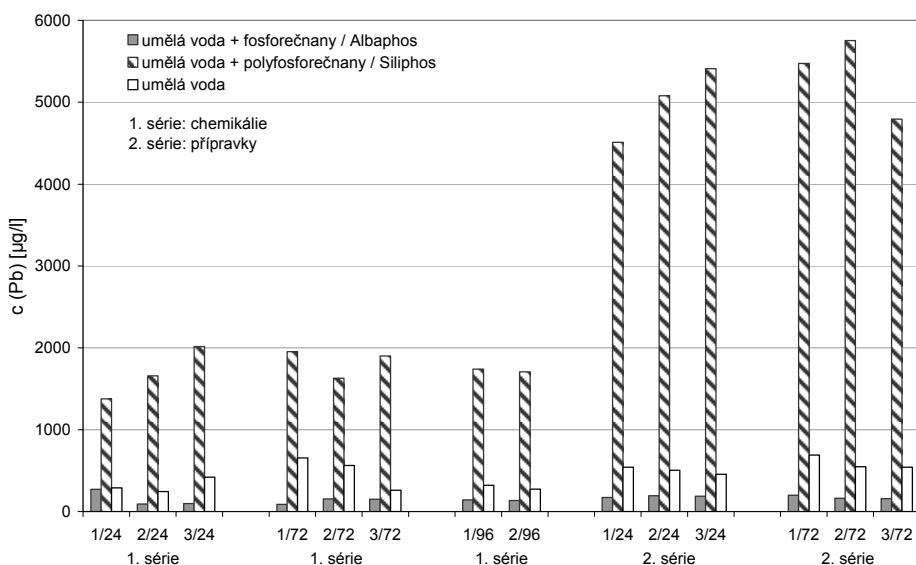
VÝSLEDKY

Výsledky porovnávající obsah olova ve výluzích v obou typech vod s přidavkem různých forem fosforečnanů jsou uvedeny na grafech 1 a 2. Vodovodní voda měla vyšší korozivní vlastnosti než uměle připravená voda, její korozivita se také lišila mezi první a druhou sérií, což je zřejmě způsobeno měnícím se složením v čase (jedná se o povrchový zdroj vody). Přidavkem orthofosforečnanů (resp. směsi s jejich převahou /90%/) došlo u obou vod k výraznému snížení výluhu olova do vody o více než 50% původních hodnot. Na druhou stranu přidavkem polyfosforečnanů (čisté chemikálie i komerčního přípravku) došlo k podstatnému nárůstu plumbosolvatace, rovněž u obou druhů vod. Nárůst byl v některých případech několikanásobný.

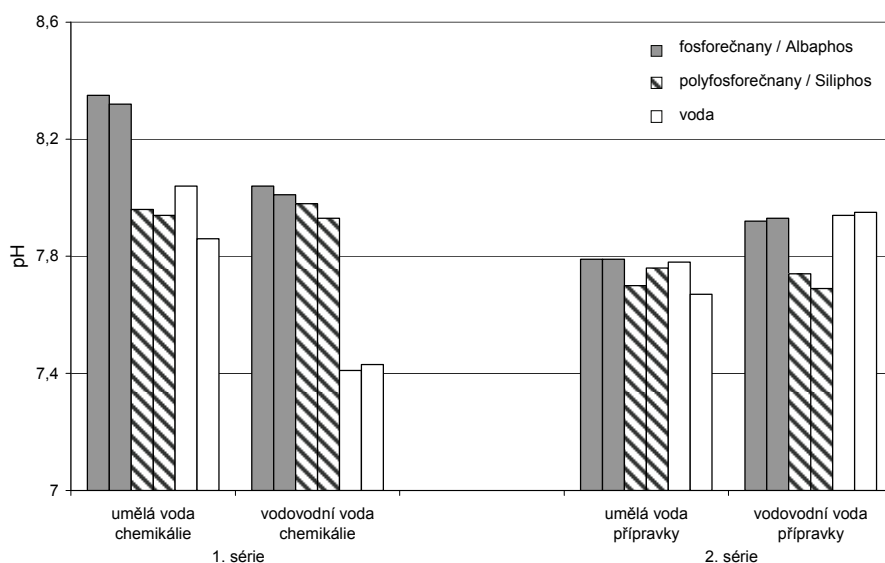
Vliv přidavku fosforečnanů na hodnotu pH upravované vody je uveden na grafu 3. Z grafu je patrné, že dávkování přípravků neměnilo v podstatě hodnotu pH vody. Při dávkování čistých chemikálií došlo k mírnému nárůstu pH, zvláště u vodovodní vody, který však nemůže sám o sobě vysvětlit pozorované změny v plumbosolvataci po přidání látek.



Obrázek 1 – Výsledky koncentrací olova v jednotlivých výluzích do vodovodní vody; v první sérii pokusů použity čisté chemikálie, v druhé sérii reálné přípravky k úpravě vody



Obrázek 2 – Výsledky koncentrací olova v jednotlivých vyluzích do umělé vody (voda připravená dle vyhlášky 409/2005 Sb.); v první sérii pokusů použity čisté chemikálie, v druhé sérii reálné přípravky k úpravě vody



Obrázek 3 – Výsledky duplicitních stanovení pH umělé a vodovodní vody s přidávkou chemikálií/přípravků nebo bez přidávků (voda); v první sérii pokusů použity čisté chemikálie, v druhé sérii reálné přípravky k úpravě vody (testováno o cca 2 měsíce později)

ZÁVĚRY

Naše pokusy potvrdily zahraniční informaci, že dávkování polyfosforečnanů do pitné vody významně zvyšuje plumbosolvataci materiálů obsahujících olovo, což pro dosud existující objekty s olověnými rozvody napojené na vodovody využívající tuto úpravu představuje riziko zvýšených koncentrací olova ve vodě, častější nedodržení přísnějšího limitu a s tím i spojené vyšší zdravotní riziko. Protože však toto riziko je preventabilní pouhou záměnou jednoho chemického přípravku za jiný, připravuje Státní zdravotní ústav aktualizaci staršího metodického doporučení k použití fosforečnanů při úpravě pitné vody [2], kde ke stávajícím výhradám bude rovněž doporučeno nepoužívat přípravky na bázi polyfosforečnanů tam, kde se dosud vyskytují domovní rozvody z olova nebo jen staré olověné přípojky, protože i ony mohou mít vliv na překročení limitní hodnoty olova u spotřebitele [3].

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek byl zpracován v rámci grantového projektu MŠMT „Kovy a související látky v pitné vodě“ (program COST č. j. 1715/2007-32).

LITERATURA

- [1] Hayes C. Operational experience in the use of inhibitors – a UK-wide perspective. Prezentace na workshopu „Metals in Distribution Systems and Domestic Installations“; Karlsruhe, 29.-30.11.2004.
- [2] Kožíšek F. Hygienické a zdravotní námitky proti používání přípravků na bázi (poly)fosforečnanů při úpravě vody. *SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací*, 11(7-8): 248-249; 2002.
- [3] Kubeš M. Vliv olověných přípojek na kvalitu dodávané pitné vody. *SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací*, 9(2): 47-48; 2000.

POROVNÁNÍ SPEKTROFOTOMETRICKÝCH KONCOVEK PRO STANOVENÍ CHSK_{Mn}

Lubica Kollerová, Štěpánka Smrčková

ÚTVP VŠCHT v Praze

Lubica.Kollerova@vscht.cz, Stepanka.Smrckova@vscht.cz

ÚVOD

Stanovení CHSK_{Mn} patří mezi základní ukazatele rozborů vod pitných a s nízkým obsahem organických látek. Mezná koncentrace pro pitnou vodu je 3 mg/l [1]. Jedná se o skupinové stanovení látek, založené na schopnosti manganistanu draselného tyto látky oxidovat. Oxidace se provádí za uzančnicích podmínek. Vyhodnocení se provádí zpětnou titrací manganistanem [2,3].

Titrační koncovka činí stanovení náročným na čas a obsluhu. V literatuře lze najít odkazy na spektrofotometrickou koncovku. Reakcí, které je možné využít je celá řada. Porovnáním vybraných reakcí se zabýváme v tomto článku.

STANOVENÍ CHSK_{Mn}

Podmínky oxidace jsou ve stanovení normované uzančně [3,4]. Reakce probíhá v kyselém prostředí v přítomnosti manganistanu draselného. Počáteční koncentrace manganistanu je 0,2857 mmol/l. Pro slepé stanovení je doporučována maximální spotřeba manganistanu 0,1 ml [5]. Oxidační podmínky jsou zajištěny podmínkou minimálního množství 60% nespotebovaného manganistanu. Rozmezí koncentrací manganistanu v průběhu správného stanovení jsou uvedeny v tabulce č. 1.

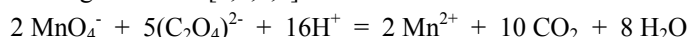
Tabulka č. 1: Teoretické koncentrace manganistanu v oxidační reakci CKSK_{Mn}

	CHSK _{Mn} v mg/l	spotřebovaný manganistan v mmol/l	nespotřebovaný manganistan v mmol/l
slepé stanovení	0,32	0,006	0,280
spotřeba 10 %	1,6	0,029	0,257
spotřeba 60 %	9,6	0,171	0,114

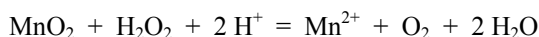
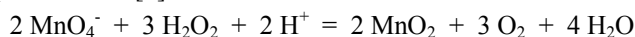
Reakce oxidace probíhá podle rovnice [2,3,4,5]:



Po přidavku šřavelanu sodného dojde k jeho oxidaci nespotebovaným manganistanem draselným. Přebytečný šřavelan je zpětně titrován manganistanem [2,3,4,5]:

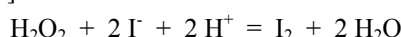


Reakce s převedením na aktivní jod se vyskytuje zejména v japonských textech. Po proběhnutí oxidace se vzorek nechá vychladnout. Následně se přidá kyselý roztok peroxidu vodíku, kdy dojde k redukci nespotebovaného manganistanu draselného podle rovnic [6]:



Reakce s manganistanem probíhá v kyselém prostředí. Dosažení potřebné hodnoty pH je zajištěno již kyselými podmínkami při oxidační fázi stanovení. Rychlost reakce se zvyšuje se snižující se hodnotou pH, proto se doporučuje reakci provádět při pH = 1 až 2. Reakce s oxidem manganičitým probíhá pomaleji než reakce s manganistanem draselným [6].

Následně se ke vzorku přidá roztok jodidu draselného. Ten je ve směsi zbylým peroxidem vodíku oxidován na jód s tvorbou trijodidu podle reakcí [6]:



Pro oxidaci jodidu na jód se obvykle požaduje kyselé prostředí [2,3,4,5]. V tomto případě však může proběhnout oxidace jodidu i přítomným rozpuštěným kyslíkem. Vzhledem k citlivosti spektrofotometrického stanovení je třeba tuto nežádoucí oxidaci potlačit a to zvýšením hodnoty pH na 5 – 6. Tato hodnota se udržuje pomocí octanového tlumivého roztoku a rychlost oxidace je podporována katalýzou molybdenanovým iontem. [6]

KONCOVKY STANOVENÍ CHSK_{Mn}

Vlastní oxidace podléhá uzančením podmínkám (teplota 98 °C, oxidační prostředí, doba oxidace). Tyto podmínky byly ve všech testovaných vzorcích dodrženy. Vzorky s obsahem oxidovatelných látek byly modelovány pomocí roztoku šťavelanu sodného. Po oxidaci byly vzorky zpracovány následujícími postupy:

- titrační koncovka [3,4,5]
stanovení bylo provedeno standardním postupem tj. přidavkem šťavelanu a titrací manganistanem,
- přímé stanovení manganistanu
vzorek byl po oxidaci převeden do kyvety a za horka byla odečtena absorbance,
- přímé stanovení jodu [7]
do 50 ml odměrné baňky se připraví 7 ml zoxidovaného vzorku, přidá se 0,82 ml roztoku peroxidu, přidá se 7 ml tlumivého roztoku s molybdenanem, 35 ml roztoku jodidu, doplní se po rysku demineralizovanou vodou a odečte se absorbance,
- stanovení jodu s DPD [8]
do 50 ml odměrné baňky se odpipetuje 40 ml směsi, přidají se 4 ml tlumivého roztoku, 2 ml roztoku DPD, doplní se po rysku demineralizovanou vodou, absorbance se odečte v čase 2 minuty.

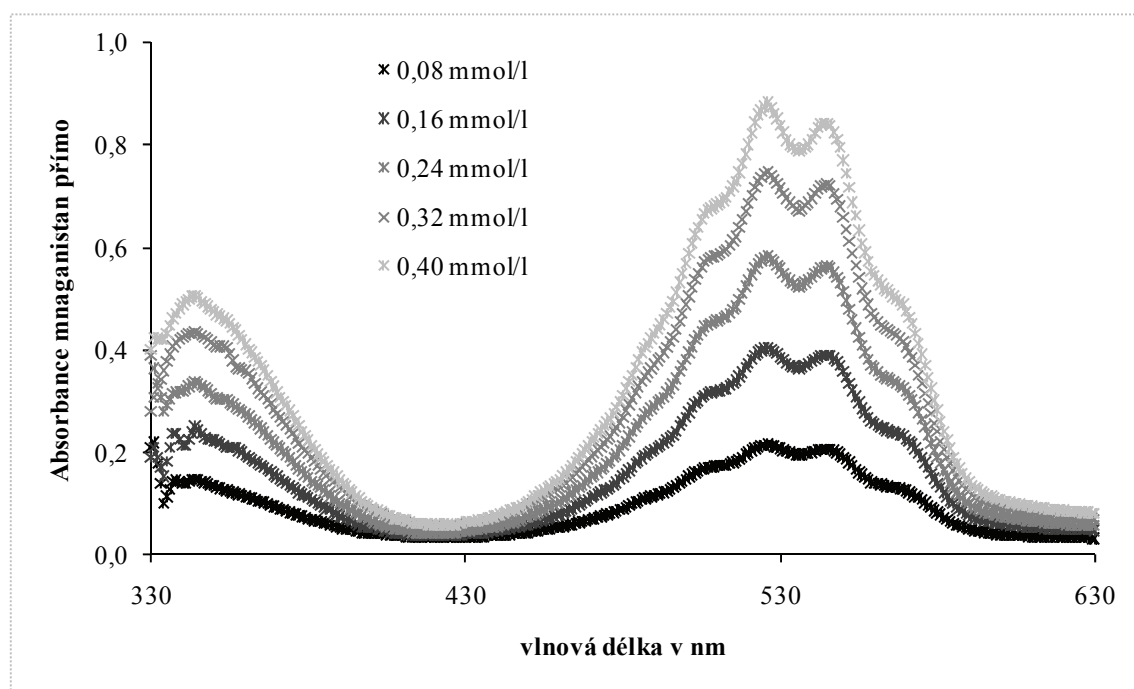
VÝSLEDKY A DISKUSE**Manganistan draselný**

Jak je patrné z tabulky č. 1, po správně provedené oxidaci, se koncentrace nespotřebovaného manganistanu draselného pohybuje v rozmezí 0,29 až 0,11 mmol/l. Možnost přímého stanovení manganistanu jsme testovaly na řadě kalibračních závislostí s různým rozsahem koncentrací v kyvetách s optickou dráhou 1 a 5 cm. Roztoky jsme proměřily v rozsahu 330 až 800 nm viditelného spektra. Koncentrační rozsahy a parametry kalibračních závislostí pro vlnovou délku 526 nm jsou shrnuty v tabulce č. 2.

Tabulka č. 2: Koncentrační rozsahy manganistanu draselného a parametry kalibračních závislostí [9]

kyveta	koncentrační rozsah [mmol/l]	vlnová délka 526 nm		
		úsek	směrnice	koeficient R ²
1 cm	0,0800 – 0,4000	-0,0164	2,22	1,0000
	0,0640 – 0,3200	-0,0163	2,21	1,0000
	0,0481 – 0,2404	-0,0476	2,56	0,9764
	0,0320 – 0,1600	-0,0201	2,27	0,9999
	0,0160 – 0,0800	-0,0189	2,16	0,9960
5 cm	0,0160 – 0,0800	0,0335	11,06	1,0000
	0,0128 – 0,0640	0,0338	11,23	0,9999
	0,0096 – 0,0480	0,0354	11,33	0,9999
	0,0064 – 0,0320	0,0346	11,22	0,9999
	0,0032 – 0,0160	0,0300	11,38	0,9992

Absorpční spektrum manganistanu poskytuje dvě absorpční maxima okolo vlnových délek 545 a 526 nm. Průměrný absorpční molární dekadický koeficient ϵ pro tyto vlnové délky je 2400. Odhad meze stanovitelnosti podle 10 násobku směrodatné odchylky demineralizované vody je 0,019 a 0,019 mmol/l. V kyvetě s optickou dráhou 1 cm byla průměrná hodnota směrnice 2,28 se směrodatnou odchylkou 0,16 a v kyvetě s optickou dráhou 5 cm byla průměrná hodnota směrnice 11,24 se směrodatnou odchylkou 0,19. Na grafu č. 1 je znázorněno absorpční spektrum manganistanu v kyvetě s optickou dráhou 1 cm pro koncentrační rozsah 0,08 až 0,40 mmol/l.



Graf č. 1: Absorpční spektrum manganistanu draselného

Aktivní jod přímo

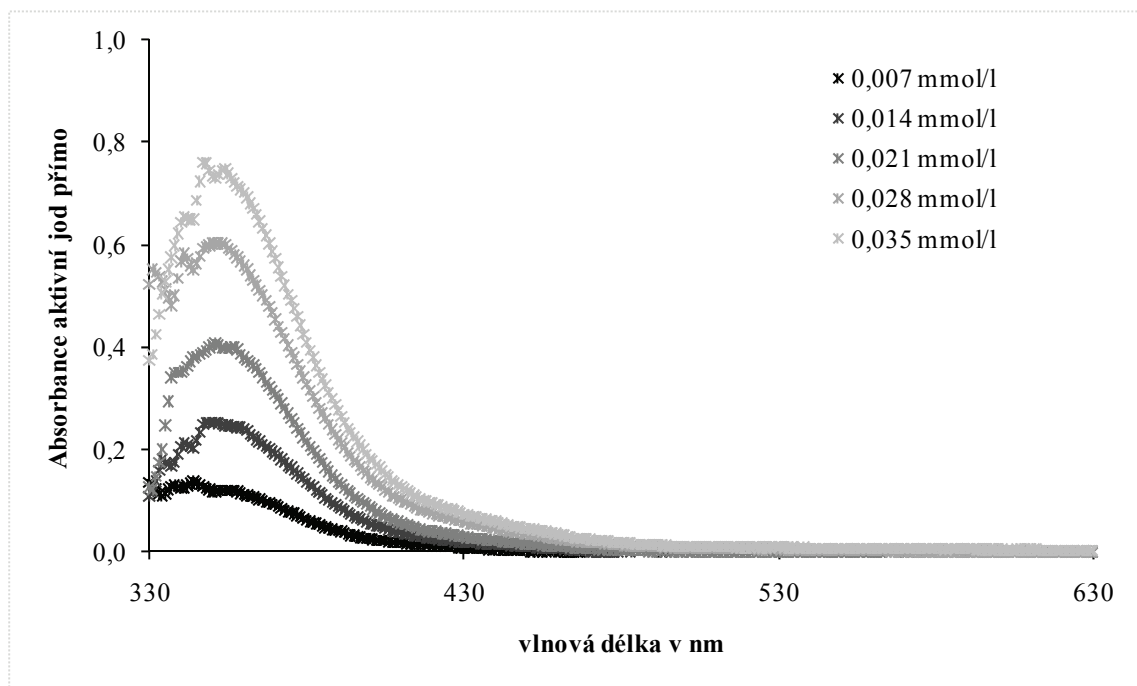
Roztoky aktivního jodu jsme připravovaly postupem z definovaných koncentrací jodičnanu draselného. Po přidavku jodidů v kyselém prostředí dojde ke kvantitativnímu vývoji jodu. Přímé stanovení aktivního jodu jsme testovaly na řadě kalibračních závislostí s různým rozsahem koncentrací v kyvetách s optickou dráhou 1 a 5 cm. Roztoky jsme proměřily v rozsahu 330 až 800 nm viditelného spektra. Koncentrační rozsahy a parametry kalibračních závislostí pro vlnovou délku 350 nm jsou shrnuty v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3: Koncentrační rozsahy aktivního jodu a parametry kalibračních závislostí [9]

kyveta	koncentrační rozsah [mmol/l]	vlnová délka 350 nm		
		úsek	směrnice	koefficient R^2
1 cm	0,0071 – 0,0353	-0,2150	22,32	0,9978
	0,0056 – 0,0282	-0,1748	22,46	0,9974
	0,0042 – 0,0212	-0,2150	22,32	0,9978
	0,0034 – 0,0169	-0,1074	23,10	0,9990
	0,0028 – 0,0141	-0,1083	24,78	0,9988
5 cm	0,0014 – 0,0071	-0,0390	118,7	0,9998
	0,0011 – 0,0056	-0,0443	121,2	0,9989
	0,0008 – 0,0042	-0,0310	108,7	0,9939
	0,0006 – 0,0028	-0,0043	120,0	0,9985
	0,0003 – 0,0014	-0,0116	104,2	0,9930

Absorpční spektrum přímo stanoveného aktivního jodu má maximum okolo vlnové délky 350 nm. Průměrný absorpční molární dekadický koeficient ϵ pro tuto vlnovou délku je 20000. V kyvetě s optickou dráhou 1 cm byla průměrná hodnota směrnice 23,00 se směrodatnou odchylkou 1,05 a v kyvetě s optickou dráhou 5 cm byla průměrná hodnota směrnice 114 se směrodatnou odchylkou 7,6. Odhad meze stanovitelnosti podle 10 násobku směrodatné odchylky demineralizované vody je 0,34 mmol/l. Absorpční spektrum přímého stanovení aktivního jodu v kyvetě s optickou dráhou 1 cm pro koncentrační rozsah 0,007 až 0,035 mmol/l je znázorněna na grafu č. 2.

Oblast okolo 350 nm se nachází blízko hranice viditelného světla, a proto se u ní vyskytuje větší výskyt nepravidelností v zaznamenané absorbanci. Větší rozptyl hodnot při nízkých vlnových délkách je patrný i z grafu č. 3. Může se to projevit zhoršenou opakovatelností a reprodukovatelností výsledků.



Graf č. 2: Absorpční spektrum aktivního jodu

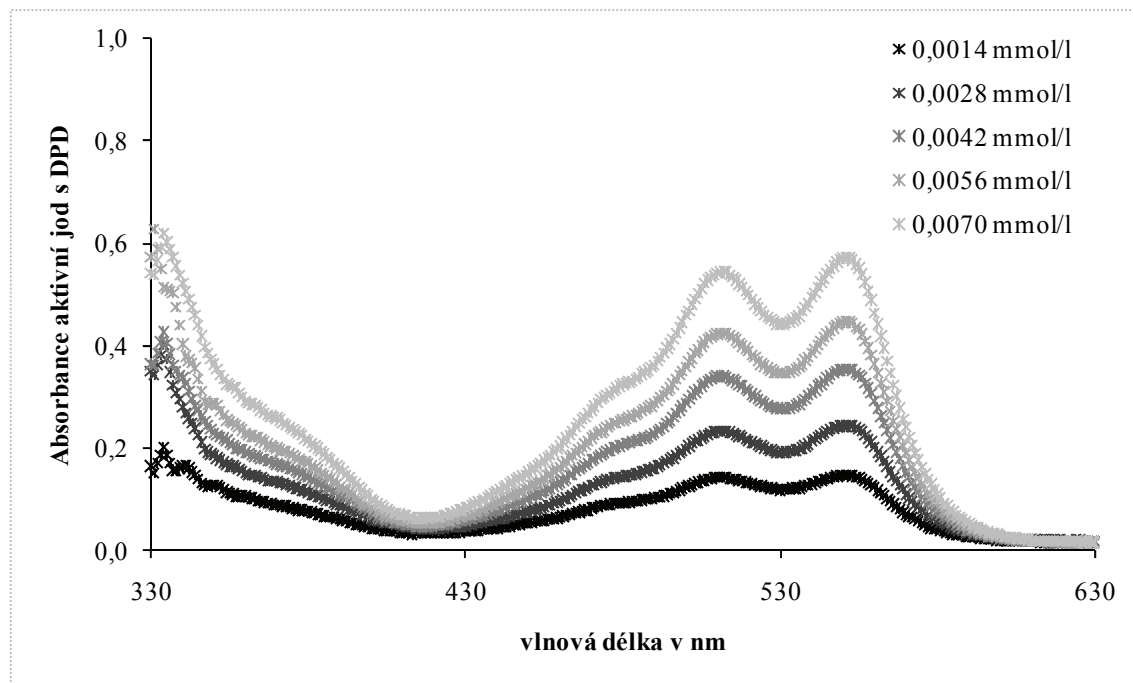
Aktivní jod s DPD

Roztoky aktivního jodu se připraví postupem z definovaných koncentrací jodičnanu draselného. Po přidavku jodidů v kyselém prostředí dojde ke kvantitativnímu vývoji jodu. Připravený roztok jodu se neutralizuje a roztok se vybarví prostřednictvím tlumivého roztoku s hodnotou pH 6,5 a činidla DPD. Stanovení bylo testováno na řadě kalibračních závislostí s různým rozsahem koncentrací v kyvetách s optickou dráhou 1 a 5 cm. Roztoky jsme proměřily v rozsahu 330 až 800 nm viditelného spektra. Koncentrační rozsahy a parametry kalibračních závislostí pro vlnovou délku 552 nm jsou shrnuty v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4: Koncentrační rozsahy aktivního jodu a parametry kalibračních závislostí s DPD [9]

kyveta	koncentrační rozsah [mmol/l]	vlnová délka 552 nm		
		úsek	Směrnice	koefficient R^2
1 cm	0,0071 – 0,0353	-0,0476	6,25	0,9989
	0,0056 – 0,0282	-0,0744	13,38	0,9981
	0,0042 – 0,0212	-0,0753	15,25	0,9987
	0,0034 – 0,0169	-0,0633	16,07	0,9969
	0,0028 – 0,0141	-0,0476	15,64	0,9989
5 cm	0,0014 – 0,0071	0,0371	74,81	0,9990
	0,0011 – 0,0056	0,0235	75,43	0,9985
	0,0008 – 0,0042	0,0223	71,26	0,9973
	0,0006 – 0,0028	0,0469	66,83	0,9963
	0,0003 – 0,0014	0,0333	64,17	0,9896

Absorpční spektrum aktivního jodu s DPD poskytuje dvě absorpční maxima okolo vlnových délek 512 a 552 nm. Průměrné absorpční molární dekadické koeficienty ϵ pro tyto vlnové délky jsou 12500 a 13200. Odhad meze stanovitelnosti podle 10 násobku směrodatné odchylky demineralizované vody je 0,019 a 0,018 mmol/l. V kyvetě s optickou dráhou 1 cm byla průměrná hodnota směrnice 13,32 se směrodatnou odchylkou 4,08 a v kyvetě s optickou dráhou 5 cm byla průměrná hodnota směrnice 70,50 se směrodatnou odchylkou 4,92. Absorpční spektrum aktivního jodu s DPD v kyvetě s optickou dráhou 5 cm pro koncentrační rozsah 0,014 až 0,070 mmol/l je znázorněna na grafu č. 3.



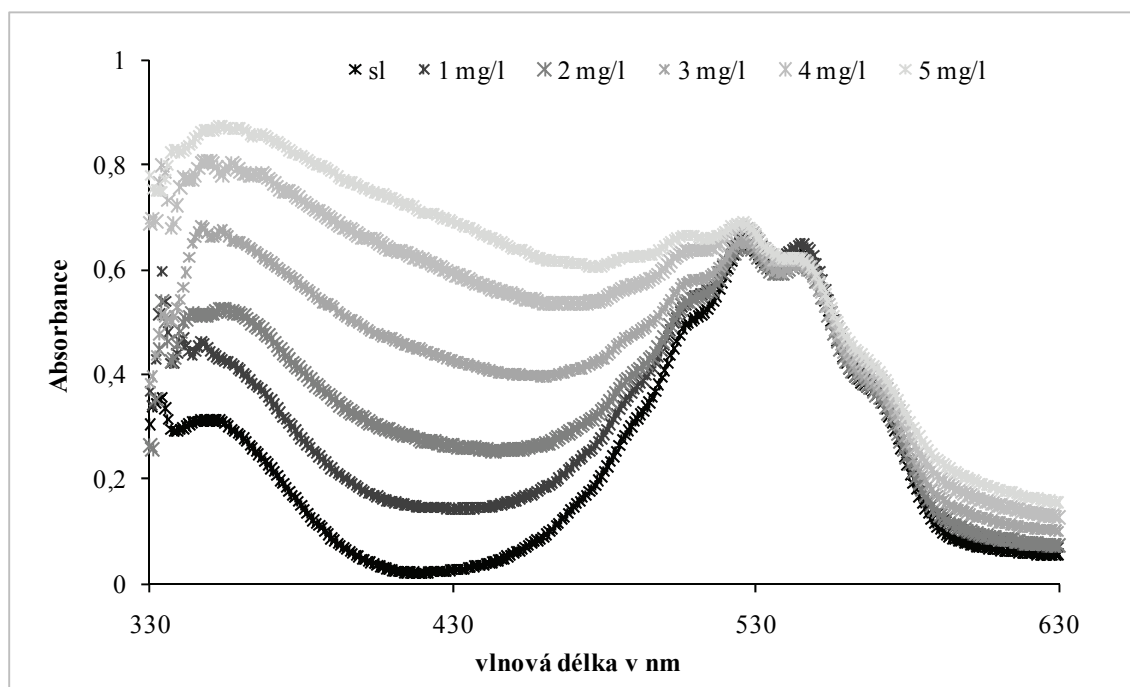
Graf č. 3: Absorpční spektrum aktivního jodu s DPD

Obvyklá doporučovaná vlnová délka je okolo 510 nm [8]. Z vyhodnocení parametrů kalibračních závislostí, absorpčního molárního koeficientu vyplývá, že nejvhodnější vlnové délky se vyskytují v druhém maximu okolo 550 nm. Citlivost stanovení při 552 nm je proti vlnové délce 515 nm v průměru o 7% vyšší. Tato skutečnost je patrná i z grafu č. 3. Stanovení aktivního jodu s DPD poskytuje menší citlivost než stanovení přímé, ale výsledky mají větší reprodukovatelnost.

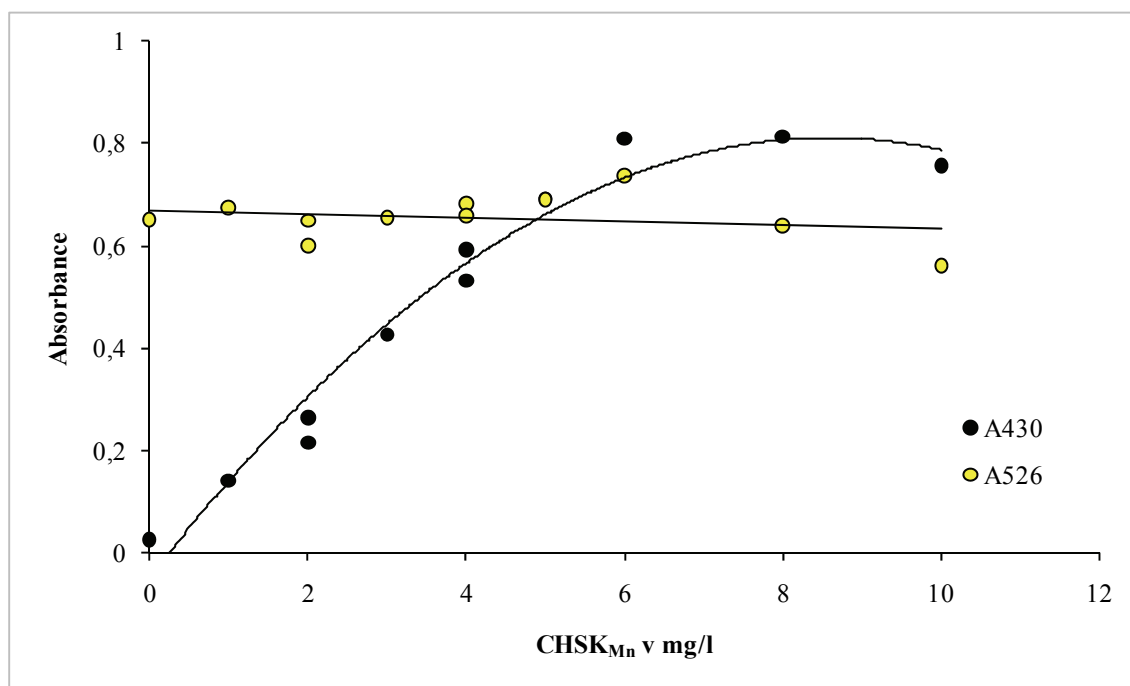
Spektrofotometrická koncovka CHSK_{Mn}

Nejvyšší koncentrace CHSK_{Mn} , která odpovídá maximální spotřebě manganistanu, je 9,6 mg/l. Připravené rozsahy koncentrací byly 2 až 10 mg/l a 1 až 5 mg/l. Vzorky po oxidaci byly převedeny do kyvety s optickou dráhou 1 cm a odečteny absorbance v celém rozsahu viditelného spektra. Záznam spekter pro rozsah CHSK_{Mn} 1 až 5 mg/l je znázorněn na grafu č. 4. Pro vysvětlení odezvy při 430 nm se nabízí produkt oxidace síran manganatý, protože podle reakce vznikají ionty Mn^{2+} a reakce probíhá v prostředí kyseliny sírové.

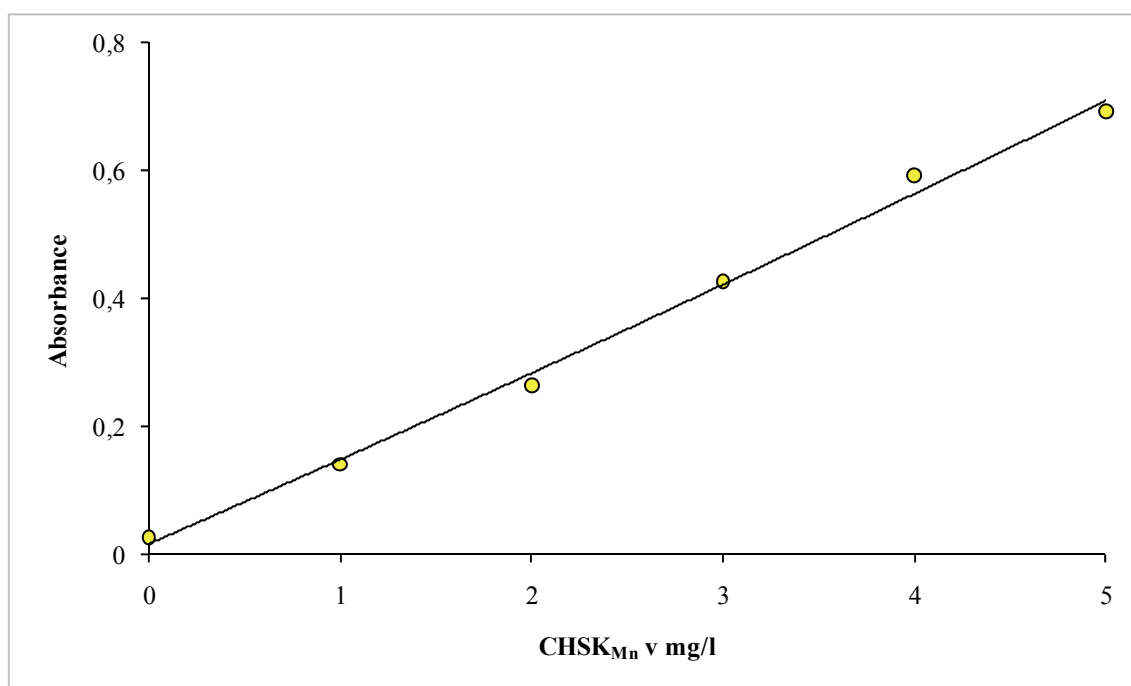
Ze získaných absorbancí je patrné, že přímé stanovení manganistanu je jako spektrofotometrická koncovka nevhodné. Naopak byla zaznamenána odezva v oblasti vlnových délek okolo 400 nm. Změna absorbancí při vlnové délce 526 a 430 nm pro oba testované rozsahy CHSK_{Mn} je znázorněna na grafu č. 5.



Graf č. 4: Absorpční spektrum zoxidovaného roztoku CHSK_{Mn}



Graf č. 5: Změna absorbance pro vlnové délky 430 a 526 nm v zoxidovaném roztoku CHSK_{Mn}



Graf č. 6: Kalibrační závislost produktu oxidace manganistanu při 430 nm

Absorbance manganistanu při vlnové délce 526 nm je v celém rozsahu připravené CHSK_{Mn} téměř konstantní. V rozsahu 1 až 5 mg/l je změna při vlnové délce 430 nm zajímavá. Pro závislost mezi produktem oxidace manganistanu a absorbcí 430 nm jsme získali hodnotu směrnice 0,1427 s úsekem -0,045. Koeficient R^2 byl 0,9970. Tato závislost je znázorněna na grafu č. 6. Nezanedbatelnou výhodou tohoto vyhodnocení koncentrace je, že kritická koncentrace 3 mg/l se nachází uprostřed grafu. Pro případné vyhodnocení ve spektrofotometrických zkumavkách je tento způsob také vhodný, protože jejich optická dráha je blízká 1 cm. Odhadovaná mez stanovitelnost ze směrodatné odchylky je pro 10 slepých stanovení 0,58 mg/l.

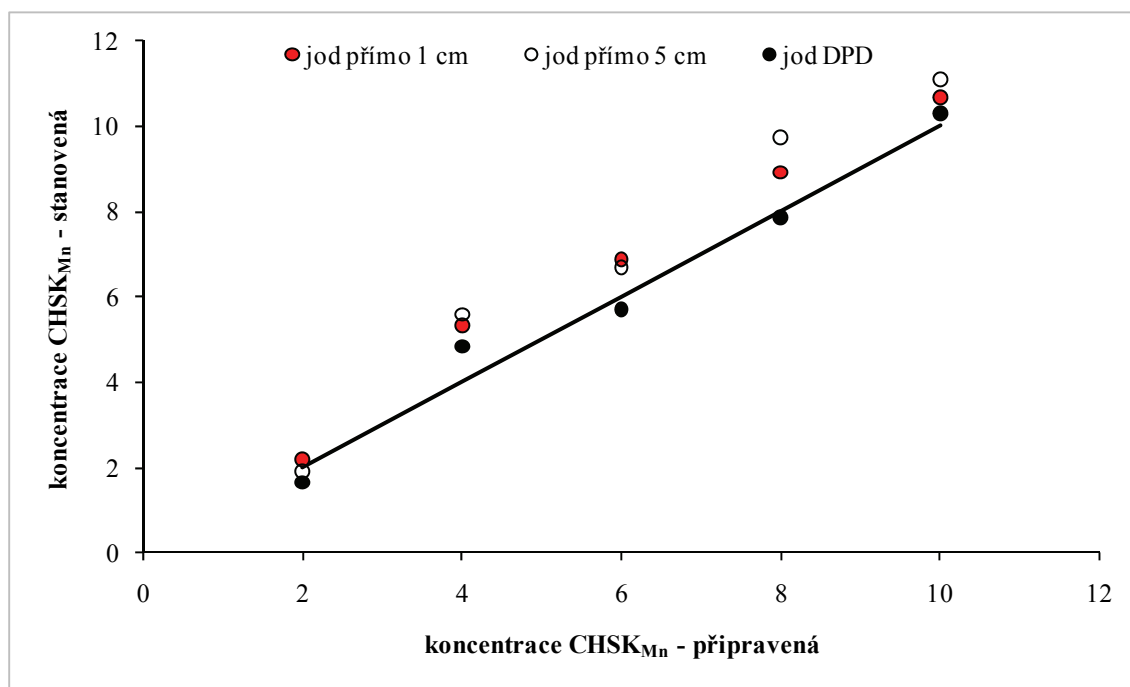
Porovnání spektrofotometrických výsledků

Spektrofotometricky jsme získali několik sad výsledků, které jsou uvedeny v tabulce č. 4. Jedním z postupů byl aktivní jod při 350 nm v kyvetě s optickou dráhou 1 cm. Pro stanovení s DPD musely být vzorky ředěny a tak jsme získaly i hodnoty pro aktivní chlor při 350 nm v kyvetě s optickou dráhou 5 cm.

Tabulka č. 4: Výsledky spektrofotometrických koncovek CHSK_{Mn} [9]

CHSK _{Mn} mg/l	jod přímo 1 cm		jod přímo 5 cm		jod s DPD 5 cm	
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
2	2,2	109	1,9	96	1,7	83
4	5,3	133	5,6	140	4,8	121
6	6,9	115	6,7	111	5,7	95
8	8,9	111	9,7	122	7,9	98
10	10,7	107	11	111	10,3	103

Z hodnot, uvedených v tabulce č. 4 vyplývá, že výsledky stanovení aktivního jodu s DPD korespondují s připravenou koncentrací lépe než výsledky přímého stanovení jodu. Graficky jsou výsledky znázorněny na grafu č. 7.



Graf č. 7: Kalibrační závislost produktu oxidace manganistanu při 430 nm

Opět je patrné, že aktivní jod s DPD poskytuje stabilnější výsledky. Ze zkušeností z této fáze experimentů lze vyvodit závěr, že spektrofotometrická koncovka CHSK_{Mn} přes aktivní jod je zbytečně komplikovaná. Pracuje se s několika roztoky, jejichž koncentraci je nutné aktualizovat a do výpočtu zahrnout. Další nevýhodou tohoto postupu je nutnost vzorky před spektrofotometrickým vyhodnocením ředit.

ZÁVĚR

Aktivní jod lze stanovit přímo a vyhodnotit intenzitu zbarvení při vlnové délce 350 nm. Mez stanovitelnosti odhadujeme na 0,34 mmol/l. Stanovení je zatíženo nevyhovující reprodukovatelností hodnot absorbancí. Stanovení aktivního chloru s DPD poskytuje dvě absorpční maxima okolo vlnových délek 512 a 552 nm. Vyšší vlnová délka poskytuje přibližně o 7% vyšší citlivost. Odhadovaná mez stanovitelnosti je 0,019 mmol/l.

Přímé stanovení manganistanu poskytuje dvě absorpční maxima okolo vlnových délek 526 a 545 nm. Maxima poskytují podobné výsledky, odhadovaná mez stanovitelnosti je 0,019 mmol/l. Toto stanovení není pro spektrofotometrickou koncovku CHSK_{Mn} použitelné. Použitelné je přímé stanovení oxidačního produktu při vlnové délce 430 nm v kvetě s optickou dráhou 1 cm pro koncentrační rozsah CHSK_{Mn} 1 až 5 mg/l.

PODĚKOVÁNÍ

Výsledky byly získány v rámci výzkumného záměru MSM6046137308.

LITERATURA

1. Vyhláška č.252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů.
2. Pitter P. (2009): Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT Praha
3. Horáková M. a kol. (2003): Analytika vody. Skriptum VŠCHT Praha
4. Horáková M., Lischke P., Grünwald A. (1989): Chemické a fyzikální metody analýzy vod. SNTL
5. ČSN CHSK manganistanem
6. Nimura Y., Itakagi K., Nanba K.: Dep. Fish., Univ. Tokyo, Japan. Nippon Suisan Gakkaishi (1992), 58 (6), str. 1129 – 1139
7. Srb M. (2006): Problematika modifikace stanovení CHSK_{Mn} ve zkumavkách. Diplomová práce VŠCHT
8. ČSN EN ISO 7393-2 Jakost vod (2000): Stanovení volného a celkového chloru. Kolorimetrická metoda s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem pro běžnou kontrolu. Praha.
9. Kudrnová H (2009): Spektrofotometrické stanovení vyšších koncentrací manganistanu. Diplomová práce VŠCHT

PROBLEMATIKA STANOVENÍ KATIONTOVÝCH TENZIDŮ S DISULFINOVOU MODŘÍ

Hana Macharová, Vladimír Sýkora, Hana Kujalová

*Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
hana.macharova@vscht.cz*

ABSTRAKT

Pro analytické stanovení kationtových tenzidů byla vypracována řada metod, žádná z nich ale dosud nebyla zvolena za standardní. Stanovení kationtových tenzidů je značně problematické vzhledem k tvorbě inaktivních komplexů při reakci s aniontovými tenzidy, kdy jsou kationtové tenzidy prakticky neprokazatelné. Stanovení dále ztěžuje řada rušivých vlivů a značná sorpce kationtových tenzidů na různé materiály. V ČR je stanovení kationtových tenzidů odkázáno na německou normu DIN 38 409 na stanovení kationtových tenzidů metodou s disulfinovou modří. Částečně podobný postup je i podle HMSO (1981).

V této práci budou prezentovány postupy podle HMSO (1981).

TEORETICKÁ ČÁST

Tenzidy, neboli povrchově aktivní látky (PAL), jsou skupinou organických látek, které se při nízké koncentraci absorbují na fázovém rozhraní, a tím snižují mezifázovou energii. Z chemického hlediska je dělíme do čtyř skupin – aniontové, kationtové, amfolytické a neiontové. [1]

Do skupiny kationtových tenzidů patří dusíkaté organické sloučeniny: vyšší primární, sekundární a terciální aminy a kvartérní amoniové sloučeniny ve formě solí s anorganickou nebo organickými kyselinami, a to nejčastěji chloridy nebo methanosulfáty. Kationtové tenzidy ve vodě disociují na povrchově aktivní kationty. V roztoku nemohou být současně přítomny kationaktivní a anionaktivní, protože se vzájemně srážejí a vznikají nerozpustné slabě ionizované soli, při nižších koncentracích tvoří zřejmě komplexy. Naopak s neiontovými tenzidy se kationtové tenzidy snášejí dobře a mohou být využívány společně. Nejvýznamnější skupinu tvoří sloučeniny kvartérní amoniové nebo pyridiniové, kde na jedné ze čtyř kovalentních vazeb bývá navázán zpravidla nasycený dlouhý hydrofobní alkylový řetězec. [2]

Vzhledem k velké produkci i širokému použití tenzidů (to zvláště platí pro tenzidy aniontové a neiontové) by měli být tenzidy stanovovány ve všech druzích vod. Analytické stanovení ve vodách však provází řada problémů. Hlavní problém stanovení tenzidů obecně spočívá v rozsáhlém spektru vyráběných a používaných tenzidů. Byly proto vypracovány analytické metody, kterými se stanoví alespoň sumární obsah jednotlivých druhů (skupin) tenzidů, jedná se tedy o skupinová stanovení. Nejlépe se to podařilo u tenzidů aniontových a s určitými výhradami i u tenzidů neiontových, nejméně pak u tenzidů kationtových. S postupným rozvojem nových technologií v oblasti detergentů a se zvyšujícími se požadavky zákazníků, zastoupení aniontových tenzidů klesá na úkor kationtových a hlavně neiontových. Předpokládá se, že produkce kationtových tenzidů bude stále stoupat a vzhledem k jejich vlastnostem a odbouratelnosti, je proto nutné jejich analytické metody dále zdokonalovat. Problematika kationtových tenzidů je tedy poměrně nová. [2]

Pro kvantitativní stanovení kationtových tenzidů byla vypracována celá řada metod spektrofotometrických, odměrných a gravimetrických, žádná z nich ale dosud nebyla zvolena za standardní. Stanovení kationtových tenzidů je značně problematické vzhledem k již výše zmíněné tvorbě inaktivních komplexů při reakci s aniontovými tenzidy, kdy jsou kationtové tenzidy prakticky neprokazatelné. Stanovení dále ztěžuje řada rušivých vlivů a značná sorpce kationtových tenzidů na různé materiály (např. sklo). [2]

Spektrofotometrické stanovení kationtových tenzidů

Pro stanovení velmi nízkých koncentrací jsou použitelné jen metody spektrofotometrické, kdy jde v podstatě o reakci kationtu tenzidu s aniontem barviva. O vzniklé sloučenině se obvykle hovoří jako o komplexu. Barevný komplex se extrahuje z vody organickým rozpouštědlem a jeho intenzita se měří na fotometru.

Jako aniontové barvivo jsou používány disulfinová modř (nejvíce), bromfenolová modř, Orange II, bromthymolová modř, atd.

Negativní chybu stanovení způsobují aniontové tenzidy, naproti tomu pozitivní chyba je způsobena některými kationty netenzidového charakteru.

V ČR je stanovení kationaktivních tenzidů odkázáno na DIN 38 409 využívající jako standard distearyldimethylamonium bromid [3].

Jako standard pro stanovení byl dříve užíván cetyltrimethylamonium bromid (hexadecyltrimethylamonium bromid), který byl následně nahrazen Septonexem (carbethoxypentadecyltrimethylamonium bromid).

Stanovení s disulfínovou modří

Disulfínová modř je nejvíce používaným barvivem pro stanovení kationtových tenzidů. Metoda stanovení s disulfínovou modří je vhodná pro vzorky obsahující další tenzidy a rušivé látky po izolování kationtových tenzidů projitím vzorku ionexy. Lze říci, že dříve se uplatňovala spíše fotometrická metoda s bromfenolovou modří, zatímco nyní je nejvíce používána metoda s disulfínovou modří. Nebyla však nikde zdůvodněna příčina odklonu od bromfenolové modří k disulfínové modří s uvedením přesností a nedostatků. [4]

Nevýhodou metody s disulfínovou modří, stejně jako ostatních metodik pro kvantifikaci kationtových tenzidů, je nutnost sestavení kalibračních křivek pro jednotlivé tenzidy. Výsledné zbarvení může ovlivnit jak intenzita promíchávání fázi, tak hodnota pH vodné fáze.

Anorganické ionty jako chloristany a jodidy mohou při vysokých koncentracích soutěžit s disulfínovou modří v tvorbě extrahovatelných komplexů s kvartérními aminy [5].

Pravděpodobně jako první použili disulfínovou modř pro stanovení kationtových tenzidů Maiti a Saha [6]. Tito extrahovali komplexy vzniklé mezi primárními aminy s dlouhým řetězcem a disulfínovou modří z okyseleného roztoku do trichlormethanu. Poukázali na to, že aromatické a heterocyklické aminy za těchto podmínek nereagují.

Disulfínová modř je používána i při stanovení podle **DIN 38 409** [7] i podle **HMSO** [8].

Vpostupu [8] **HMSO** je navíc uveden i značně zjednodušený postup pro vzorky bez obsahu aniontových tenzidů.

Postup pro vzorky obsahující aniontové tenzidy v postupu [8] je oproti DIN [7] zkrácen o izolaci látek aktivních k disulfidové modří sublatací. K původnímu vzorku je přidáno předepsané množství aniontového tenzidu a tato směs je odpařena, odparek rozpuštěn v methanolu a tento methanolický roztok je veden na aniontový iontoměnič. Zachycený eluát je poté opět odpařen. Odparek je tentokrát rozpuštěn ve vroucím trichlormethanu. Trichlormethanový extrakt je převeden do odměrné baňky vhodné velikosti. Alikvotní podíl je v centrifugační tubě smíchán s acetátovým tlumičem o pH 5, roztokem disulfínové modří a destilovanou vodou. Po asi jedné minutě intenzivního promíchávání a asi po půl minutě odstředění dojde k rozdělení vrstev. Injekční stříkačkou nebo Pasterovou pipetou je odebrána dolní trichlormethanová vrstva ke změření absorbance při 628 nm proti trichlormethanu. Kalibrační křivka je doporučena sestavit pro každý kationtový tenzid zvlášť, nebo lze jako standard použít cetyltrimethylamonium chlorid (hexadecyltrimethylamonium bromid). Činidlem je disulfínová modř připravena rozpuštěním 0,16 g disulfidové modří ve 20 ml 10% ethanolu a dalším naředěním do 250 ml destilované vody.

Postup pro stanovení kationtových tenzidů ve vodných vzorcích bez přítomnosti aniontových tenzidů spočívá ve smíchání vzorku (objem do 15 ml), acetátového tlumiče a činidla disulfínová modř s 10 ml trichlormethanu. Směs je opět po dobu 2 minut promíchávána a odstřeďována a po rozdělení vrstev je v dolní trichlormethanové vrstvě měřena absorbance při 628 nm proti trichlormethanu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST A VÝSLEDKY

Zkoumané látky a přehled dále používaných zkratk:

- *látky obsahující jeden delší a tři methylové skupiny:* ethyltrimethylamonium jodid (Et3MAI), hexyltrimethylamonium bromid (Hx3MABr), trimethyloctylamonium bromid (Oc3MABr), dodecyltrimethylamonium bromid (Do3MABr), hexadecyltrimethylamonium bromid (hxDc3MABr);
- *látky obsahující tři delší a jednu methylovou skupinu:* triethylmethylamonium bromid (3EtMABr), tributylmethylamonium bromid (3BMABr), methyltriocylamonium bromid (3OcMABr);
- *látky obsahující všechny alkyly stejné délky:* tetramethylamonium bromid (4MABr); tetraethylamonium bromid (4EtABr); terapropylamonium bromid (4PrABr); tetrabutylamonium bromid (4BABr), a tetrahexylamonium bromid (4HxABr).

Testované látky byly dodány od firem Merck a Sigma Aldrich.

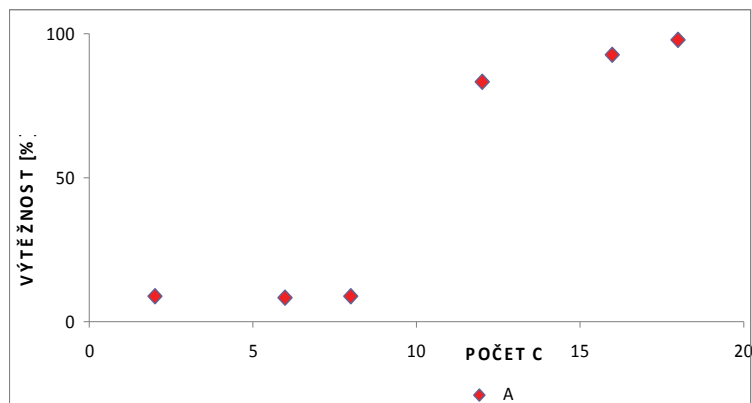
V této práci jsme se zabývali stanovením kationtových tenzidů hlavně podle postupu v [8] pro vzorky bez obsahu aniontových tenzidů, který je uveden výše, jediná změna byla při promíchávání. Byl studován vliv délky řetězce na jednotlivá stanovení používaná pro stanovení koncentrace kationtových tenzidů. Při práci byly používány kvartérní amoniové soli (QAC), obsahující alkyly různých délek a různého počtu. Jejich přehled je uveden výše v textu. Některé z těchto sloučenin ale nelze označit přímo za kationtové tenzidy, protože nesplňují podmínku, že tenzidy musí obsahovat alespoň jeden dlouhý hydrofobní řetězec (délka alkyly C8 až C24) [9]. Přesto budou dále popsány a používány některé metodiky sloužící pro kvantitativní stanovení kationtových tenzidů, aby bylo možno určit, od jaké délky řetězce se tyto soli chovají jako kationtové tenzidy.

Vzorek a činidla byly dávkovány do 250ml Erlenmayerových baněk a ty byly po uzavření 2 minuty intenzivně promíchávány na magnetických míchačkách. Objem vzorku a všech použitých činidel byl dvojnásobný kvůli snadnějšímu odebrání dolní trichlormethanové vrstvy pro měření absorbance. Organická fáze byla odebrána skleněnou pipetou nebo kapátkem tak, aby se do květy nedostala žádná vodná fáze. Absorbance byla měřena

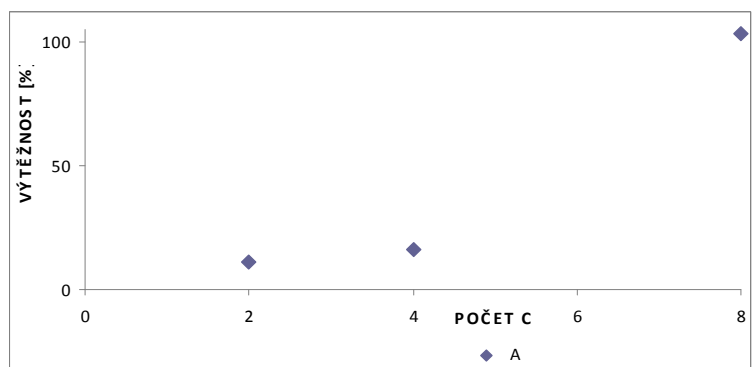
při 628 nm v 1cm a 5cm kyvetě podle rozsahu koncentračních řad. Kalibrační křivky byly připraveny se standardem Septonexem (carbethoxypentadecyltrimethylamonium bromid) a hexadecyltrimethylammonium bromidem. Mezi těmito standardy nebyl významný rozdíl ve výtěžnosti [10], proto byl z praktických důvodů ve většině případů používán Septonex.

Získané výtěžnosti podle [8] jsou zobrazeny na následujících obrázcích 1, 2, a 3.

U QAC, které obsahují jeden dlouhý alkylový řetězec (obr. 1), nelze stanovit ty s řetězcem kratším než 8 uhlíkových atomů. Výtěžnost okolo 80 % je dosažena u Do3MABr. U QAC s delším alkylovým řetězcem je výtěžnost vyšší. Výtěžnost stoupá s délkou alkylového řetězce. Ale zároveň roste i výtěžnost s počtem těchto řetězců (obr. 2 a 3).



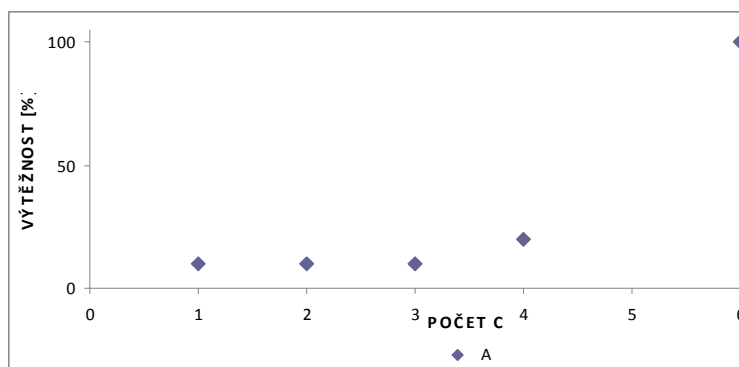
Obrázek 1: Výtěžnost stanovení některých QAC obsahujících tři methylové a jeden dlouhý alkylový řetězec (počet C) podle [8] pro standard Septonex. (A – výtěžnost dané látky metodou uvedenou v [8] v %)



Obrázek 2: Výtěžnost stanovení některých QAC obsahujících jeden methylový a tři stejně dlouhé alkylové řetězce (počet C) podle [8] pro standard Septonex. (A – výtěžnost dané látky metodou uvedenou v [8] v %)

Pokud QAC obsahovala 3 methylové skupiny a jednu butylovou (B3MABr), byla výtěžnost okolo 5 %, u 3BMABr je stanovován s výtěžností asi 15 %. Výraznější nárůst výtěžnosti je u QAC s delšími řetězci. Oc3MABr byl stanovován s výtěžností okolo 10 %, sůl obsahující 3 oktylové skupiny (3OcMABr) je v tomto případě stanoven ze 100 %.

Nárůst výtěžnosti s počtem dlouhých alkylových řetězců potvrzuje i obr. 3. Při porovnání se sloučeninami, které obsahují pouze jeden tento dlouhý řetězec, dochází k nárůstu výtěžnosti, který je dobře vidět na butylových a hexylových skupinách, konkrétně B3MABr (výtěžnost asi 5%) vs. 4BABr (výtěžnost asi 20-25 %) a Hx3MABr (výtěžnost okolo 5-10 %) ve srovnání s 4HxABr (výtěžnost 90 – 100 %). Ale při porovnání se sloučeninami, které obsahují 3 dlouhé řetězce (obr. 2), už nedochází ve výtěžnosti k výrazným změnám, konkrétní případ je 3BMABr – výtěžnost okolo 15 %, 3HxMABr stanovován nebyl.

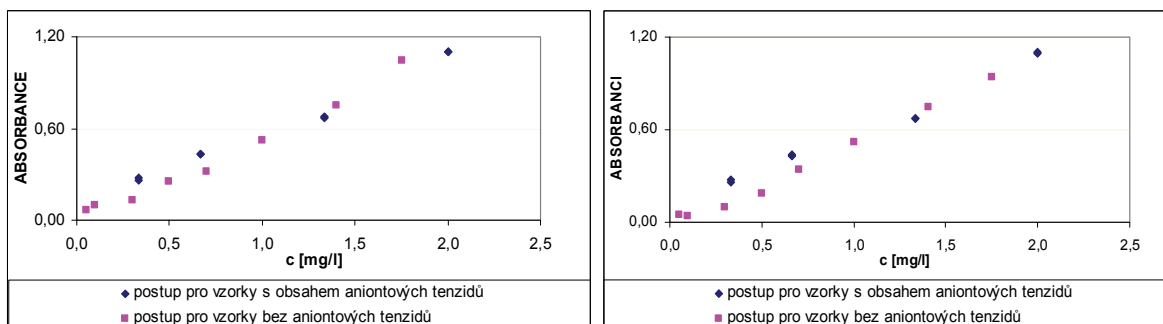


Obrázek 3: Výtěžnost stanovení některých QAC obsahujících všechny alkylové řetězce o stejné délce (počet C) podle [8] pro standard Septonex. (A – výtěžnost dané látky metodou uvedenou v [8] v %)

Vzorky obsahující aniontové tenzidy:

V dalším kroku jsme přistoupili ke stanovení kationtových tenzidů u vzorků, které obsahují nebo mohou obsahovat aniontové tenzidy podle postupu [8], který je uveden výše. Kalibrační křivka byla připravena standardním postupem s následující změnou, kterou bylo přidání známého množství aniontového tenzidu n-dodecylsulfátu sodného, místo předepsaného Marlonu 350 (alkylbenzensulfonát). Stejně jako v předchozích případech k separaci vrstev bylo použito intenzivní míchání namísto odstředění. Nutno dodat, že stanovení kationtových tenzidů u vzorku, jenž obsahuje aniontové tenzidy, je značně časově náročné. Pro stanovení jednoho vzorku je nutno počítat se zhruba 6 až 8 hodinami.

Srovnání kalibračních křivek získaných proměřením kalibračních roztoků hexadecyltrimethylamonium bromidu metodou dle [8] postupem pro vzorky s a bez obsahu aniontových tenzidů je uvedeno na obrázcích 4.



Obrázky 4: Srovnání kalibračních křivek pro standard hexadecyltrimethylamonium bromid podle metodiky [8] postupem pro vzorky obsahující aniontové tenzidy a pro vzorky bez aniontových tenzidů

Z dosud naměřených hodnot nelze vyvozovat zcela přesné závěry. Předběžně se ale ukazuje, že absorbance vzorku, který byl zpracován podle [8] postupem pro vzorky obsahem aniontových tenzidů se nijak výrazně neliší od absorbance vzorku zpracovaného postupem bez obsahu aniontových tenzidů. To znamená, že u vzorků, které s jistotou neobsahují aniontové postupy lze použít jednoduché stanovení a tyto získané koncentrace lze srovnat se vzorky, které prošli složitějším postupem pro vzorky obsahující aniontové tenzidy. Tento předpoklad je ale nutné samozřejmě potvrdit dalšími měřeními u konkrétních vzorků a látek.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zavést metodu pro stanovení kationtových tenzidů. V první části práce se jednalo hlavně o metodu pro vzorky bez obsahu aniontových tenzidů podle HMSO (1981), dalším cílem je lépe propracovat a zavést stanovení kationtových tenzidů pro vzorky obsahující aniontové tenzidy. Tento postup se ukázal jako značně náročný a jeho zavedení do laboratorní praxe nebude jednoduché. Naopak postup pro stanovení koncentrace kationtových tenzidů u vzorků bez obsahu aniontových tenzidů je velmi jednoduchý ve srovnání s ostatními metodami.

- Projevila se závislost výtěžnosti tetraalkylamoniových solí na délce a počtu alkylových řetězců.
- Práce bude dále pokračovat zavedením postupu pro stanovení kationtových tenzidů podle DIN 38 409.

PODĚKOVÁNÍ:

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení výzkumného záměru MSM 6046137308 financovaného MŠMT ČR a GAČR 203/09/1349.

LITERATURA

- [1] Pitter P.: Hydrochemie, VŠCHT Praha, ISBN 978-80-7080-701-9, 2009
- [2] Horáková M., Pitter P., Rybáková E.: Stanovení nízkých koncentrací kationaktivních tenzidů ve vodách. *Hydrochémia*, 1979, 217-243
- [3] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 648/2004 ze dne 4. března 2004 o detergentech
- [4] Colichman E. L.: Photometric method for determination of quaternary ammonium salts. *Anal. Chem.* 1947, 19, 430-431
- [5] Biswas H. K., Mandal B. M.: Extraction of anions into chloroform by surfactant cations: relevance to dye extraction method of analysis of long chain amines. *Anal. Chem.*, 1972, 44, 1636-1640
- [6] Maiti, S., Saha, M.: Micro-normal estimation of long chain aliphatic amines by dye-partition technique. *Sci.Cult. (Calcutte)*, 1966, 32, 249-250
- [7] DIN 38 409 Teil 20 Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppen H)
- [8] HMSO (1981) Analysis of surfactants in waters, wastewaters and sludges, 1981. Methods for the examination of waters and associated materials, SCA, Her Majesty's Stationery Office, London, ISBN 0 11 751605 8.
- [9] van Ginkel, C. G.: Biodegradation of cationic surfactants, 1995, 183-203. In D. R. Karsa and M.R. Porter (eds.), *Biodegradability of Surfactants*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, United Kingdom
- [10] Macharová H., Sýkora V., Šantová P.: Přehled stanovení kationových tenzidů. Sborník konference *Hydrochémia 2008* (14. – 15. 5. 2008, Bratislava), str. 71 – 80, Slovenská vodohospodářská spoločnosť ZSVTS při VUVH Bratislava (ISBN 978-80-89062-55-3)

OPTIMALIZACE PODMÍNEK MĚŘENÍ RADIOLOGICKÝCH UKAZATELŮ V OBLASTI VELMI NÍZKÝCH AKTIVIT

Diana Ivanovová, Eduard Hanslík

Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.Masaryka, v.v.i.
diana_ivanovová@vuv.cz, eduard_hanslik@vuv.cz

1. ÚVOD

Obecně se uvádí, že podmínky stanovení by měly být nastaveny tak, aby nejmenší detekovatelná objemová aktivita (obdoba meze stanovitelnosti) byla na úrovni 1/10 limitu, ke kterému je dané měření vztahováno. V některých radiologických analýzách je tento požadavek možné dosáhnout jen velmi obtížně (např. stanovení celkové objemové aktivity alfa, případně beta v kojenecké vodě). Pro laboratoře, které provádí měření a hodnocení přírodních radionuklidů ve vodě dodávané k veřejnému zásobování pitnou vodou a balené vodě požadované na základě atomového zákona [1] a vyhlášky SÚJB č. 307/2002 Sb. v platném znění [2] jsou v současnosti závazná doporučení SÚJB [3,4], která stanovují poměrně přísná kritéria na nejmenší detekovatelnou objemovou aktivitu a nejistoty měření (Tabulka 1). V příspěvku budou podrobně rozebrány možnosti laboratoří, jak tyto požadavky splnit u nejčastěji stanovovaných ukazatelů: celková objemová aktivita alfa metodou Měření směsi odparku vzorku vody se scintilátorem ZnS (Ag) (Metoda A) a metodou Měření zbytku po žihání okénkovým proporcionálním nebo scintilačním detektorem (Metoda B) [5] a celková objemová aktivita beta [6].

Tabulka 1: Požadavky na nejmenší detekovatelnou objemovou aktivitu (c_{ND}) a nejistotu měření podle [3,4]

	nejmenší detekovatelná objemová aktivita (c_{ND})			nejistota *)
	Kojenecká voda	Pitná voda	Minerální voda	
celková objemová aktivita alfa	< 0,03 Bq/L	< 0,05 Bq/L	< 0,10 Bq/L	< 10 %
celková objemová aktivita beta	< 0,03 Bq/L	< 0,10 Bq/L	< 0,10 Bq/L	< 10 %

*) bude upřesněno dále

2. NEJMENŠÍ DETEKOVELNÁ OBJEMOVÁ AKTIVITA (c_{ND})

Parametr nejmenší detekovatelná objemová aktivita (c_{ND}) se vypočte podle vzorce uvedeného v ČSN 75 7600 [7]:

$$c_{ND} = \frac{u^2}{t_v \cdot \eta \cdot V \cdot R} + 2u \sqrt{\frac{N_p \left(1 + \frac{t_p}{t_v}\right)}{\eta \cdot t_p \cdot V \cdot R}} \quad (1)$$

kde u je kvantil normálního rozdělení pro zvolenou hladinu významnosti α ; pro běžná stanovení se volí $\alpha = \beta = 0,5$, tj. $u = 1,645$;

t_v celková doba měření vzorku (s);

η účinnost měření;

V objem vzorku (L);

R chemický výtěžek;

N_p počet impulsů pozadí za celkovou dobu měření;

t_p celková doba měření pozadí (s).

Laboratoř má tedy několik možností, jak dosáhnout požadované hodnoty c_{ND} : prodloužit dobu měření vzorku a pozadí nebo zvětšit objem zpracovávaného vzorku. V případě ostatních parametrů je jejich „zlepšení“ velmi obtížné - snížit pozadí by bylo pravděpodobně možné pouze v případě, že je nějakým způsobem kontaminován přístroj nebo je špatně nastaven, za standardních podmínek ovšem je tato hodnota poměrně stabilní; parametr

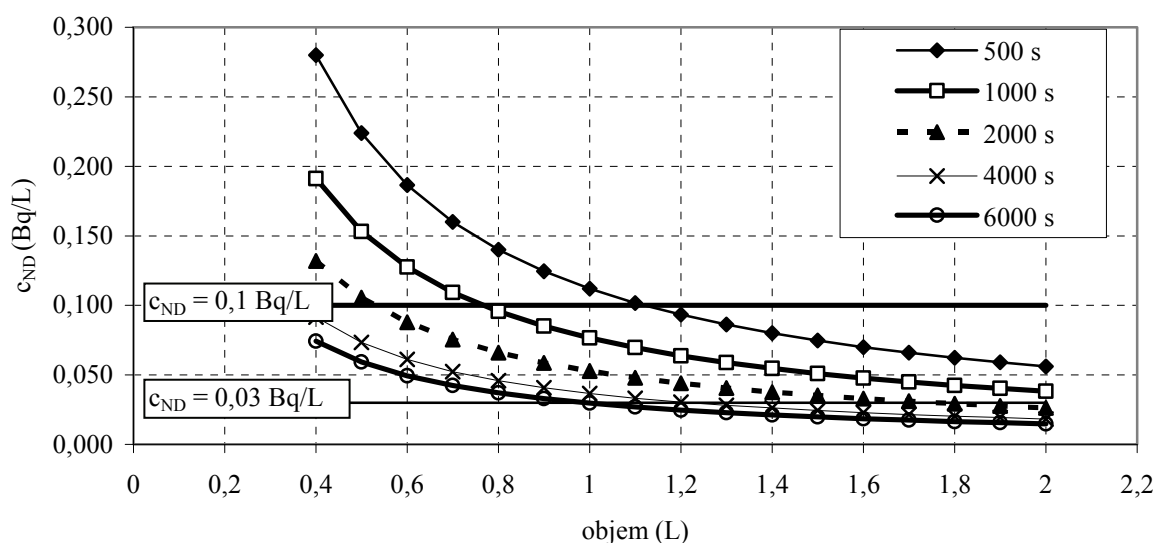
účinnost a chemický výtěžek jsou obvykle dány typem matrice stanovovaného vzorku a jejich navýšení obvykle není příliš reálné. Podrobněji se tedy budeme věnovat volbě doby měření vzorku a pozadí a zpracovávaného objemu. Modelově byl vyhodnocen parametr c_{ND} se změnami parametry, které vycházejí ze zkušenosti Referenční laboratoře VÚV T.G.M., v.v.i. oddělení Radiologie. V prvním případě byla vzata stejná doba měření pozadí jako vzorku (i), v druhém případě byla zvolena dvojnásobná doba měření pozadí než vzorku (ii).

a) Stanovení celkové objemové aktivity beta

Jedná se o základní radiologické stanovení, u kterého nebývá problém s dosažením $c_{ND} < 0,1 \text{ Bq/L}$ (pitné a minerální vody). V případě kojeneckých vod $c_{ND} < 0,03 \text{ Bq/L}$ už laboratoř musí zvážit podmínky měření. V tabulce 2 a 3 a grafech 1 a 2 je zpracována závislost c_{ND} na době měření a zpracovaném objemu vzorku v případech (i) a (ii) za modelové situace 40 impulsů pozadí za 1000 s a účinnosti 42 %.

Tabulka 2: Závislost $c_{\beta ND}$ na době měření (i) a zpracovaném objemu vzorku, hodnoty splňující $c_{\beta ND} < 0,1 \text{ Bq/L}$ jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{\beta ND} < 0,03 \text{ Bq/L}$ jsou vyznačeny xxx

doba měření vzorku a pozadí (s)	objem							
	0,4	0,6	0,8	1	1,1	1,2	1,7	L
500	0,280	0,187	0,140	0,112	0,102	0,093	0,066	Bq/L
1000	0,191	0,128	0,096	0,077	0,070	0,064	0,045	Bq/L
2000	0,132	0,088	0,066	0,053	0,048	0,044	0,031	Bq/L
4000	0,092	0,061	0,046	0,037	0,033	0,031	0,022	Bq/L
6000	0,074	0,049	0,037	0,030	0,027	0,025	0,017	Bq/L

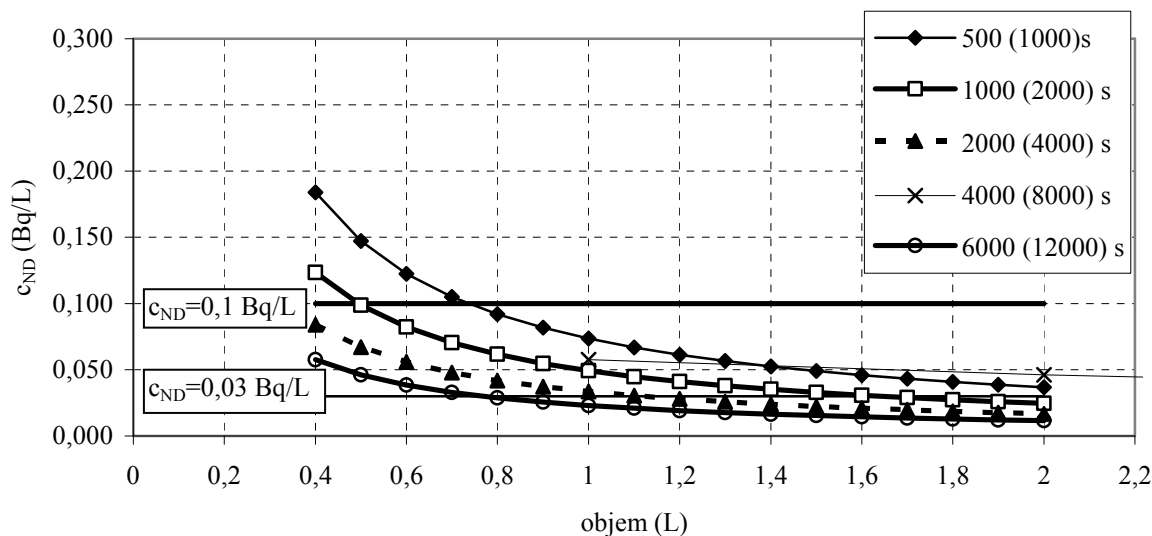


Graf 1: Závislost $c_{\beta ND}$ na době měření (i) a zpracovaném objemu vzorku

Nutno podotknout, že objem zpracovávaného vzorku není možné volit libovolně. Podle [6] by měla být plošná hmotnost vzorku měřeného na misce 10 mg/cm^2 ; takže v případě, že laboratoř používá jeden typ měřicích misek (standardně misky o průměru 50 mm), je objem vzorku limitován navázkou preparátu na měřicí misku 200 mg.

Tabulka 3: Závislost $c_{\beta\text{ND}}$ na době měření (ii) a zpracovaném objemu vzorku, hodnoty splňující $c_{\beta\text{ND}} < 0,1$ Bq/L jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{\beta\text{ND}} < 0,03$ Bq/L jsou vyznačeny xxx

dobu měření vzorku (pozadí) (s)	objem							
	0,4	0,5	0,6	0,8	1,1	1,6	2	L
500 (1000)s	0,184	0,147	0,123	0,092	0,067	0,046	0,037	Bq/L
1000 (2000) s	0,123	0,099	0,082	0,062	0,045	0,031	0,025	Bq/L
2000 (4000) s	0,084	0,067	0,056	0,042	0,031	0,021	0,017	Bq/L
4000 (8000) s	0,058	0,046	0,038	0,029	0,021	0,014	0,012	Bq/L
6000 (12000) s	0,046	0,037	0,031	0,023	0,017	0,012	0,009	Bq/L



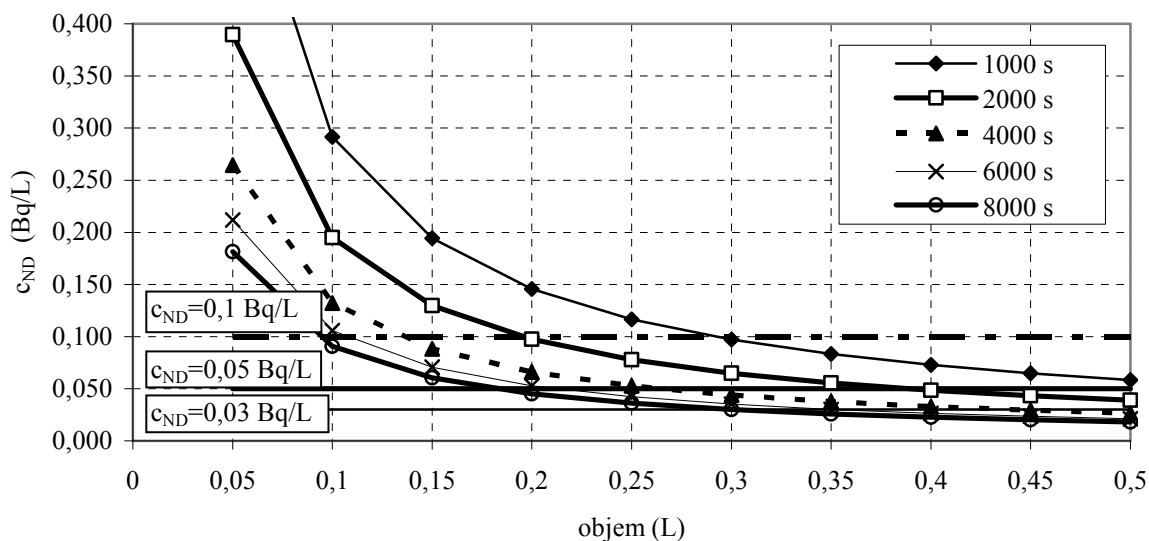
Graf 2: Závislost $c_{\beta\text{ND}}$ na době měření (ii) a zpracovaném objemu vzorku

b) Stanovení celkové objemové aktivity alfa metodou Měření směsi odparku vzorku vody se scintilátorem ZnS (Ag) (Metoda A)

V tabulce 4 a 5 a grafech 3 a 4 je zpracována závislost $c_{\alpha\text{ND}}$ na době měření a zpracovaného objemu v případech (i) a (ii) za modelové situace 7 impulsů pozadí za 1000 s a účinnosti 50 %.

Tabulka 4: Závislost $c_{\alpha\text{ND}}$ (metodou A) na době měření (i) a zpracovaném objemu vzorku, hodnoty splňující $c_{\alpha\text{ND}} < 0,1$ Bq/L jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{\alpha\text{ND}} < 0,05$ Bq/L jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{\alpha\text{ND}} < 0,03$ Bq/L jsou vyznačeny xxx

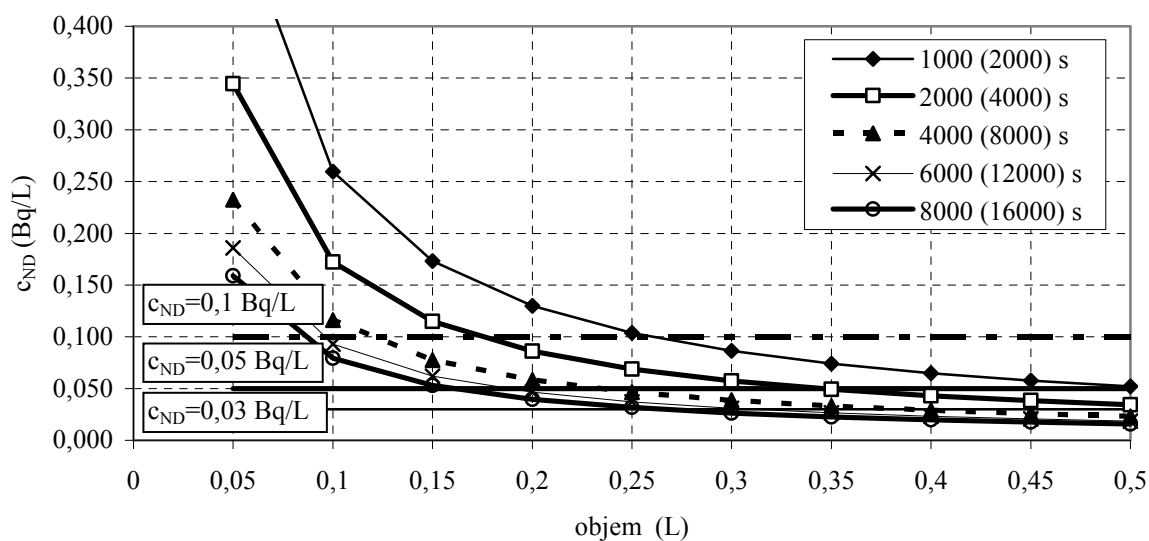
dobu měření vzorku a pozadí (s)	objem							
	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	L
1000 s	0,194	0,146	0,117	0,097	0,083	0,073	0,065	Bq/L
2000 s	0,130	0,097	0,078	0,065	0,056	0,049	0,043	Bq/L
4000 s	0,088	0,066	0,053	0,044	0,038	0,033	0,029	Bq/L
6000 s	0,071	0,053	0,042	0,035	0,030	0,026	0,024	Bq/L
8000 s	0,060	0,045	0,036	0,030	0,026	0,023	0,020	Bq/L



Graf 3: Závislost c_{aND} (metodou A) na době měření (i) a zpracovaném objemu vzorku

Tabulka 5: Závislost c_{aND} (metodou A) na době měření (ii) a zpracovaném objemu vzorku, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,1 \text{ Bq/L}$ jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,05 \text{ Bq/L}$ jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,03 \text{ Bq/L}$ jsou vyznačeny xxx

dobu měření vzorku a pozadí (s)	objem							L
	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,5	
1000 (2000) s	0,173	0,130	0,104	0,087	0,074	0,065	<u>0,052</u>	Bq/L
2000 (4000) s	0,115	0,086	0,069	0,057	<u>0,049</u>	<u>0,043</u>	<u>0,034</u>	Bq/L
4000 (8000) s	0,078	0,058	<u>0,047</u>	<u>0,039</u>	<u>0,033</u>	<u>0,029</u>	<u>0,023</u>	Bq/L
6000 (12000) s	0,062	<u>0,046</u>	<u>0,037</u>	<u>0,031</u>	<u>0,027</u>	<u>0,023</u>	<u>0,019</u>	Bq/L
8000 (16000) s	<u>0,053</u>	<u>0,040</u>	<u>0,032</u>	<u>0,026</u>	<u>0,023</u>	<u>0,020</u>	<u>0,016</u>	Bq/L



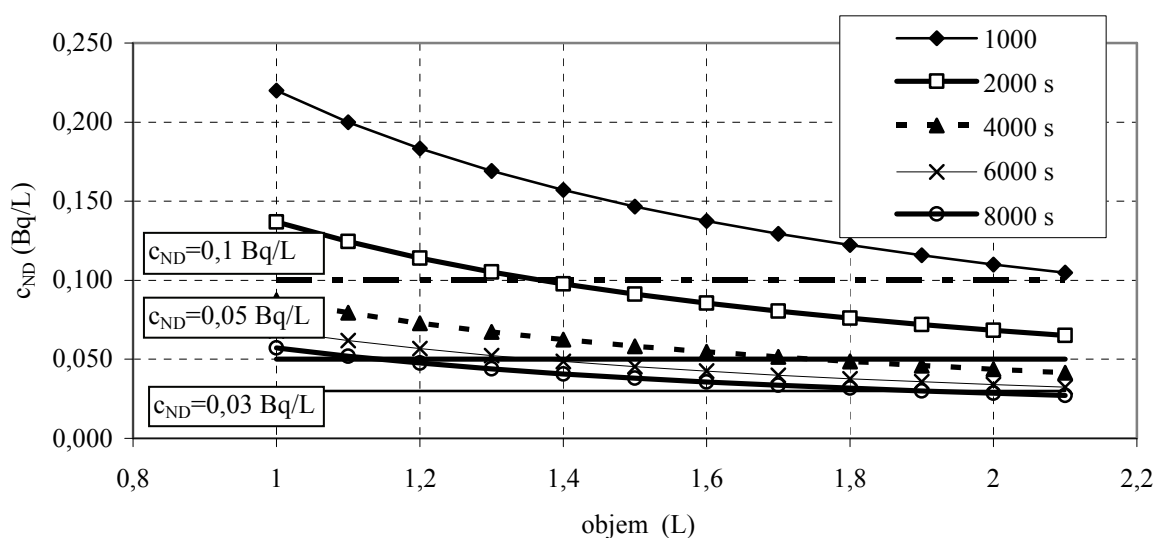
Graf 4: Závislost c_{aND} (metodou A) na době měření (ii) a zpracovaném objemu vzorku

c) Stanovení celkové objemové aktivity alfa metodou Měření zbytku po žíhání okénkovým proporcionálním nebo scintilačním detektorem (Metoda B)

V tabulce 6 a 7 a grafech 5 a 6 je zpracována závislost c_{aND} na době měření a zpracovaném objemu vzorku v případech (i) a (ii) za modelové situace 0,7 impulsů pozadí za 1000 s a účinnosti 3 %.

Tabulka 5: Závislost c_{aND} (metodou B) na době měření (i) a zpracovaném objemu vzorku, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,1$ Bq/L jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,05$ Bq/L jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,03$ Bq/L jsou vyznačeny xxx

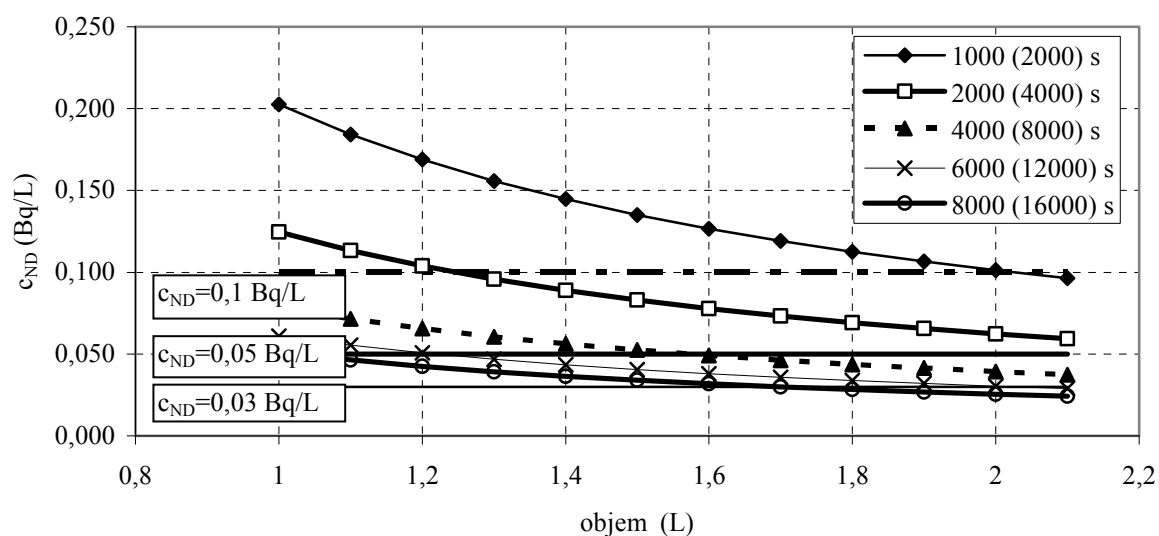
doba měření vzorku a pozadí (s)	objem						
	1	1,2	1,3	1,7	1,8	2,1	L
1000	0,220	0,183	0,169	0,129	0,122	0,105	Bq/L
2000	0,137	0,114	0,105	0,081	0,076	0,065	Bq/L
4000	0,087	0,073	0,067	0,051	0,049	0,042	Bq/L
6000	0,068	0,057	0,052	0,040	0,038	0,032	Bq/L
8000	0,057	0,048	0,044	0,034	0,032	0,027	Bq/L



Graf 5: Závislost c_{aND} (metodou B) na době měření (i) a zpracovaném objemu vzorku

Tabulka 6: Závislost c_{aND} (metodou B) na době měření (ii) a zpracovaném objemu vzorku, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,1$ Bq/L jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,05$ Bq/L jsou vyznačeny xxx, hodnoty splňující $c_{aND} < 0,03$ Bq/L jsou vyznačeny xxx

doba měření vzorku a pozadí (s)	objem						
	1	1,2	1,5	1,7	2	2,1	L
1000 (2000) s	0,203	0,169	0,135	0,119	0,101	0,096	Bq/L
2000 (4000) s	0,125	0,104	0,083	0,073	0,062	0,059	Bq/L
4000 (8000) s	0,079	0,066	0,052	0,046	0,039	0,037	Bq/L
6000 (12000) s	0,061	0,051	0,041	0,036	0,030	0,029	Bq/L
8000 (16000) s	0,051	0,043	0,034	0,030	0,026	0,024	Bq/L



Graf 6: Závislost c_{aND} (metodou B) na době měření (ii) a zpracovaném objemu vzorku

3. NEJISTOTY

Nejistotou se podle [3,4] rozumí relativní kombinovaná standardní nejistota u_r (%) při hodnotě objemové aktivity rovné nebo vyšší než je trojnásobek v Tabulce 1 uvedené nejmenší detekovatelné hodnoty, která se vypočte na základě dílčích standardních nejistot u_{ri} (%) spojených s provedením měřicí metody (Tabulka 7) s použitím vztahu:

$$u_r = \sqrt{\sum_i u_{ri}^2} \quad (2)$$

Tabulka 7: Podklady pro odhad relativní standardní nejistoty [3,4]

zdroj nejistoty	způsob stanovení	obvyklá nejistota u_{ri} (%)
odměření objemu vzorku pro zpracování	z kalibračního listu, z údajů na použité odměrné nádobě	0,5 až 2
zpracování vzorku na preparát pro měření	z rozptylu výsledků opakované analýzy téhož vzorku	3 až 6
měření preparátu ze vzorku a měření pozadí	podle vztahu (3)	2 až 30
aktivita etalonu použitého pro stanovení účinnosti	z certifikátu etalonu	0,5 až 2
příprava kalibračního roztoku ředěním etalonu	z kalibračního listu, z údajů na použitých odměrných nádobách	0,2 až 2
dávkování kalibračního roztoku	z kalibračního listu	0,5 až 2
příprava preparátu pro stanovení účinnosti	z rozptylu výsledků opakované přípravy preparátu	2 až 4
měření preparátu pro stanovení účinnosti	podle vztahu (4)	1 až 2
měření preparátu ze vzorku s přidavkem	podle vztahu (5)	1 až 2

Vzhledem k tomu, že v oblasti velmi nízkých aktivit nabývá největšího významu nejistota měření, omezíme se v následující úvaze na dílčí nejistoty počítané podle následujících vztahů.

Odhad relativní standardní nejistoty u_{ri} (%) spojené s měřením preparátu ze vzorku (vzorku bez přídavku) a s měřením pozadí:

$$u_{ri}(\%) = 100 \cdot \frac{\sqrt{\frac{N_v}{t_v^2} + \frac{N_p}{t_p^2}}}{\frac{N_v}{t_v} - \frac{N_p}{t_p}} \quad (3)$$

Odhad relativní standardní nejistoty u_{ri} (%) spojené s měřením preparátu pro stanovení účinnosti a s měřením pozadí:

$$u_{ri}(\%) = 100 \cdot \frac{\sqrt{\frac{N_E}{t_E^2} + \frac{N_p}{t_p^2}}}{\frac{N_E}{t_E} - \frac{N_p}{t_p}} \quad (4)$$

Odhad relativní standardní nejistoty u_{ri} (%) spojené s měřením preparátu ze vzorku s přídavkem a s měřením preparátu ze vzorku bez přídavku:

$$u_{ri}(\%) = 100 \cdot \frac{\sqrt{\frac{N_{PR}}{t_{PR}^2} + \frac{N_v}{t_v^2}}}{\frac{N_{PR}}{t_{PR}} - \frac{N_v}{t_v}} \quad (5)$$

kde N_v je počet impulsů za celkovou dobu měření preparátu ze vzorku (vzorku bez přídavku);
 N_{PR} počet impulsů za celkovou dobu měření preparátu ze vzorku s přídavkem;
 N_E počet impulsů za celkovou dobu měření preparátu pro stanovení účinnosti;
 N_p počet impulsů pozadí za celkovou dobu měření;
 t_v celková doba měření preparátu ze vzorku (vzorku bez přídavku) (s);
 t_{PR} celková doba měření preparátu ze vzorku s přídavkem (s);
 t_E celková doba měření preparátu pro stanovení účinnosti (s);
 t_p celková doba měření pozadí (s).

Nejdříve byly vybrány reálné vzorky, u kterých byly spočítány odpovídající nejistoty (číslo v závorce za nejistotou odkazuje na vztah, podle kterého byla spočítána). Následně byly nejistoty teoreticky přepočítány pro různé časy měření, tak jak bylo použito výše: (i) doba měření vzorku a pozadí jsou shodné, (ii) doba měření pozadí je dvojnásobná než doba měření vzorku. Dále byla pro tyto časy spočítána kapacita laboratoře. Kapacita byla počítána pro celých 24 h, resp. 7 dní, (v době automatických zařízení je to reálný předpoklad) a jeden přístroj s jedním detektorem.

a) Stanovení celkové objemové aktivity beta

Tabulka 8: Příklad reálných vzorků o přibližné celkové objemové aktivitě beta 0,1 Bq/L (pro $c_{ND}=0,03$ Bq/L)

č. vz.	objem (L)	t_p (s)	t_v (s)	t_E (s)	účinnost (%)	c (Bq/L)	c_{ND} (Bq/L)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (3) (%)
1	2	4000	2000	2000	42%	0,116	0,035	12,2	2,1
2	2	4000	2000	2000	42%	0,115	0,035	12,5	2,1
3	2	4000	2000	2000	42%	0,081	0,038	11,8	2,1
4	1	4000	2000	2000	41%	0,109	0,070	22,5	2,1
průměr					41%	0,105	0,045	14,7%	2,1%

V případě tohoto ukazatele byla kapacita laboratoře počítána pro denní sérii vzorků: 1 x pozadí, 1 x standard KCl a vlastní vzorky (dopočet do 24h).

Tabulka 9: Závislost uvažovaných nejistot na době měření a odpovídající kapacita laboratoře, odvozeno ze vzorků z Tabulky 8, podmínky splňující nejistotu 10 % jsou vyznačeny tučně

t_p (s)	t_v (s)	t_E (s)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (3) (%)	kapacita laboratoře	
					den	týden
1000	1000	1000	22,6	3,0	84,4	591
2000	2000	2000	16,0	2,1	41,2	288
4000	4000	4000	11,3	1,5	19,6	137
6000	6000	6000	9,2	1,2	12,4	87
2000	1000	1000	20,8	3,0	83,4	584
4000	2000	2000	14,7	2,1	40,2	281
8000	4000	4000	10,4	1,5	18,6	130
12000	6000	6000	8,5	1,2	11,4	80

Tabulka 10: Příklad reálných vzorků o přibližné celkové objemové aktivitě beta 0,3 Bq/L (pro $c_{ND}=0,1$ Bq/L)

č. vz.	Objem (L)	t_p (s)	t_v (s)	t_E (s)	účinnost (%)	c (Bq/L)	c_{ND} (Bq/L)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (3) (%)
1	2	4000	2000	2000	39,5	0,285	0,022	5,2	2,1
2	2	4000	2000	2000	39,5	0,303	0,022	5,0	2,1
3	2	4000	2000	2000	39,5	0,269	0,022	5,4	2,1
4	1	4000	2000	2000	39,5	0,279	0,022	5,3	2,1
průměr					39,5	0,284	0,022	5,2	2,1

Tabulka 11: Závislost uvažovaných nejistot na době měření a odpovídající kapacita laboratoře, odvozeno ze vzorků z Tabulky 10, podmínky splňující nejistotu 10 % jsou vyznačeny tučně

t_p (s)	t_v (s)	t_E (s)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (3) (%)	kapacita laboratoře	
					den	týden
1000	1000	1000	7,6	3,0	84,4	591
2000	2000	2000	5,3	2,2	41,2	288
4000	4000	4000	3,8	1,5	19,6	137
6000	6000	6000	3,1	1,2	12,4	87
2000	1000	1000	7,3	3,0	83,4	584
4000	2000	2000	5,2	2,1	40,2	281
8000	4000	4000	3,7	1,5	18,6	130
12000	6000	6000	3,0	1,2	11,4	80

a) Stanovení celkové objemové aktivity alfa metodou A

Tabulka 12: Příklad reálných vzorků o přibližné celkové objemové aktivitě alfa 0,1 Bq/L (pro $c_{ND}=0,03$ Bq/L)

č. vz.	objem (L)	t_p (s)	t_v, t_{PR} (s)	účinnost (%)	c (Bq/L)	c_{ND} (Bq/L)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (4) (%)
1A	0,25	8000	4000	55	0,096	0,053	20,5	0,4
1B	0,25	8000	4000	55	0,102	0,053	19,6	0,4
2A	0,25	8000	4000	61	0,135	0,038	13,4	0,4
2B	0,25	8000	4000	61	0,118	0,038	14,6	0,4
průměr				58	0,113	0,046	17,0	0,4

V případě ukazatele celková objemová aktivita alfa metodou A byla kapacita laboratoře počítána pro denní sérii vzorků: 1 x pozadí, vlastní vzorky tvořené dvojicí vzorek a vzorek s přidavkem.

Tabulka 13: Závislost uvažovaných nejistot na době měření a odpovídající kapacita laboratoře, odvozeno ze vzorků z Tabulky 12, podmínky splňující nejistotu 10 % jsou vyznačeny tučně

t_p (s)	t_v, t_{PR} (s)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (4) (%)	kapacita laboratoře	
				den	týden
1000	1000	36,6	0,8	42,7	298,9
2000	2000	25,9	0,6	21,1	147,7
4000	4000	18,3	0,4	10,3	72,1
6000	6000	15,0	0,3	6,7	46,9
8000	8000	12,9	0,3	4,9	34,3
2000	1000	34,1	0,8	42,2	295,4
4000	2000	24,1	0,6	20,6	144,2
8000	4000	17,0	0,4	9,8	68,6
12000	6000	13,9	0,3	6,2	43,4
16000	8000	12,1	0,3	4,4	30,8

Tabulka 14: Příklad reálných vzorků o přibližné celkové objemové aktivitě alfa 0,150 Bq/L (pro $c_{ND}=0,05$ Bq/L)

č. vz.	objem (L)	t_p (s)	t_v, t_{PR} (s)	účinnost (%)	c (Bq/L)	c_{ND} (Bq/L)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (4) (%)
1A	0,25	8000	4000	85	0,141	0,032	11,0	0,3
1B	0,25	8000	4000	85	0,128	0,032	11,7	0,3
2A	0,25	8000	4000	73	0,151	0,035	11,5	0,4
2B	0,25	8000	4000	73	0,174	0,035	10,5	0,4
průměr				79	0,149	0,033	11,2	0,4

Tabulka 15: Závislost uvažovaných nejistot na době měření a odpovídající kapacita laboratoře, odvozeno ze vzorků z Tabulky 14, podmínky splňující nejistotu 10 % jsou vyznačeny tučně

t_p (s)	t_v, t_{PR} (s)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (4) (%)	kapacita laboratoře	
				den	týden
1000	1000	23,5	0,7	42,7	298,9
2000	2000	16,6	0,5	21,1	147,7
4000	4000	11,7	0,4	10,3	72,1
6000	6000	9,6	0,3	6,7	46,9
8000	8000	8,3	0,3	4,9	34,3
2000	1000	22,3	0,7	42,2	295,4
4000	2000	15,8	0,5	20,6	144,2
8000	4000	11,2	0,4	9,8	68,6
12000	6000	9,1	0,3	6,2	43,4
16000	8000	7,9	0,3	4,4	30,8

a) Stanovení celkové objemové aktivity alfa metodou B**Tabulka 16: Příklad reálných vzorků o přibližné celkové objemové aktivitě alfa 0,1 Bq/L (pro $c_{ND}=0,03$ Bq/L)**

č. vz.	objem (L)	t_p (s)	t_v (s)	t_E (s)	účinnost (%)	c (Bq/L)	c_{ND} (Bq/L)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (3) (%)
2A	0,25	8000	4000	3000	2,3	0,107	0,044	19,1	1,6
2B	0,25	8000	4000	3000	2,3	0,123	0,044	17,4	1,6
průměr					2,3	0,115	0,044	18,3	1,6

V případě stanovení celkové objemové aktivity alfa metodou B byla počítána pouze kapacita laboratoře pro sérii 1x pozadí a vlastní vzorky. Kalibrace se provádí obvykle pro delší období, a tak nebyla zahrnuta doba měření standardu do této série.

Tabulka 17: Závislost uvažovaných nejistot na době měření a odpovídající kapacita laboratoře, odvozeno ze vzorků z Tabulky 16, podmínky splňující nejistotu 10 % jsou vyznačeny tučně

t_p (s)	t_v (s)	t_E (s)	u_{ri} (2) (%)	u_{ri} (3) (%)	kapacita laboratoře	
					den	týden
1000	1000	1000	54,0	4,6	85,4	598
2000	2000	2000	38,2	3,2	42,2	295
4000	4000	4000	27,0	2,3	20,6	144
6000	6000	6000	22,1	1,9	13,4	94
8000	8000	8000	19,1	1,6	9,8	69
16000	16000	16000	13,5	1,1	4,4	31
2000	1000	1000	51,7	4,6	84,4	591
4000	2000	2000	36,5	3,2	41,2	288
8000	4000	4000	25,8	2,3	19,6	137
12000	6000	6000	21,1	1,9	12,4	87
16000	8000	8000	18,3	1,6	8,8	62
32000	16000	16000	12,9	1,1	3,4	24

4. SHRNUTÍ

Byly posouzeny vlivy parametrů doby měření vzorku, pozadí a standardu (resp. vzorku s přídavkem) a objemu vzorku zpracovaného pro měření na nejmenší detekovatelnou objemovou aktivitu a nejistotu měření. Hodnoceny byly metody stanovení - celková objemová aktivita beta a celková objemová alfa (metoda A a B) u pitné a kojenecké vody. Ukázalo se, že v praxi lze hodnoty c_{ND} a nejistot ovlivnit hlavně dobou měření.

Z rozboru experimentálních dat a výpočtů vyplynulo, že splnění požadavku na nejistotu stanovení do 10% vyžaduje významně delší doby měření než pro splnění požadavku na hodnotu c_{ND} . V případě stanovení celkové objemové aktivity alfa metodou B se ukazuje, že pro dosažení hodnot uvedených parametrů c_{ND} a nejistoty měření, jsou třeba dlouhé doby měření kolem 5 – 10 hodin.

Zvláštní případ představují minerální vody, u kterých vedle doby měření je limitujícím faktorem mineralizace, resp. koncentrace rozpuštěných látek. V tomto případě je možné postupovat podle ČSN 75 7610 – Jakost vod – Stanovení celkové objemové aktivity alfa srážecí metodou.

5. LITERATURA

- [1] Zákon č. 18/1997 Sb., o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření (atomový zákon) a o změně a doplnění některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů
- [2] Vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 307/2002 Sb., o radiační ochraně ve znění vyhlášky Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 499/2005 Sb., kterou se mění vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 307/2002 Sb., o radiační ochraně
- [3] Měření a hodnocení obsahu přírodních radionuklidů ve vodě dodávané k veřejnému zásobování pitnou vodou, doporučení SÚJB, 2009
- [4] Měření a hodnocení obsahu přírodních radionuklidů v balené vodě, doporučení SÚJB, 2009
- [5] ČSN 75 7611 Jakost vod – Stanovení celkové objemové aktivity alfa, Český normalizační institut, 2005
- [6] ČSN 75 7612 Jakost vod – Stanovení celkové objemové aktivity beta, Český normalizační institut, 2004
- [7] ČSN 75 7600 Jakost vod – Stanovení radionuklidů – Všeobecná ustanovení, Český normalizační institut, 2003

LÉČIVA JAKO ANTROPOGENNÍ ZÁTĚŽ VODNÍHO EKOSYSTÉMU

Štěpánka Smrčková^a, Stanislav Smrček^b, Věra Břichnáčová Habartová^b

^a Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

^b Katedra organické a jaderné chemie Př. F. UK v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2
e-mail: stepanka.smrckova@vscht.cz, smrcek@natur.cuni.cz

1. ÚVOD

Jedním z významných primárních zdrojů znečištění životního prostředí je farmaceutický průmysl. Jeho produkty jsou cíleně vyvíjeny tak, aby vykazovaly co nejvyšší specifický biologický účinek současně při co nejnižších efektivních dávkách. Kromě toho musí z farmakokinetického hlediska vykazovat také vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti např. odpovídající lipofilitu. Vzhledem ke svému kontinuálnímu vstupu do životního prostředí, své biologické aktivitě a schopnosti kumulace v ekosystému se ukazují jako potenciálně nebezpečné pro vyšší organismy a člověka. Je tedy potřeba hledat nejen způsoby, jak tyto chemikálie odstraňovat z odpadních vod představujících významný zdroj uvedeného znečištění. Neméně významný je i vývoj efektivní, časově nenáročné a ekonomicky únosné metody pro monitoring osudu těchto xenobiotik v životním prostředí. Odhaduje se [1], že asi 3000 různých chemických látek představuje množství účinných složek humánních léčiv jenom z farmakoterapeutických skupin analgetik, antibiotik, antidiabetik, β -blokátorů, kontraceptiv, hypolipidemik, antidepresiv a kontrastních látek. Pozornost je však soustředěna na pouze asi 150 z nich.

1.1 Míra výskytu léčiv v životním prostředí

Ohledně přítomnosti léčiv v životním prostředí je pozornost věnována především vodám přitékajícím na čistírnu odpadních vod a vodám toto zařízení opouštějícím, nicméně rezidua těchto látek, ať už v primární formě nebo ve formě jejich metabolitů, byla nalezena i ve vodě podzemní či pitné. Mezi léčiva nalezená v pitné vodě v Německu, Itálii, Velké Británii či Kanadě patří klofibrová kyselina, benzafibrát, gemfibrozil, karbamazepin, ibuprofen, diklofenak, fenazon a propyfenazon [1]. Co se týče odpadních vod, z výsledků mezinárodní studie [2] provedené na základě dat ze 113 publikovaných prací (1997 - únor 2007) plyne, že čistírenským procesům je podrobeno nejčastěji 31 látek v pořadí steroidní hormony, nesteroidní antirevmatika, antibiotika, hypolipidemika, antiepileptika, β -blokátory, kontrastní látky, desinfekční prostředky a vasodilatancia. Dle tohoto materiálu se obsah např. ibuprofenu, naproxenu a diklofenaku v přítoku pohybuje mezi 0,11 až 611 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, v odtoku pak v rozmezí 0,002 až 33,9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Ze souhrnu publikovaných výsledků [3] stanovení těchto léčiv v letech 2000 až 2006 bylo zjištěno, že se jejich množství přitékající na čistírnu odpadní vody pohybuje v koncentračním rozsahu 0,050 až 91 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, přečištěná odpadní voda pak obsahuje tyto látky obvykle v množství mezi 0,02 až 8,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Získaná data se týkají nejen mnohých zemích Evropy (Německo, Francie, Itálie, Velká Británie, Španělsko, Řecko, Itálie), ale i USA. Costi et al. [4] uvádějí pro obsah ibuprofenu v odtoku z čistíren odpadních vod 0,01 až 8,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 0,02 až 12,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pro naproxen. Poněkud širší koncentrační rozmezí (0,002 až 24,6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) pro obsah ibuprofenu v odtoku z několika čistíren odpadních vod uvedli Méndez-Arriaga et al. [5]. Z nemocnic pak odtéká ibuprofen v koncentračním rozmezí 1,5 až 151 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [4]. Na účinnosti čistírenských procesů a na spotřebě předepisovaných i volně prodejných farmaceutických preparátů pak závisí jejich obsah v povrchových vodách. V případě uvedených nesteroidních antirevmatik se jedná o koncentrační rozmezí 8,0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ až 1,6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [4].

1.2 Vliv na živé organismy

Poněkud složitějším tématem je problém, zda a jak nízké (obecně $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ až stovky $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) nicméně dlouhodobé koncentrace účinných složek léčiv a jejich, v porovnání s výchozí látkou, mnohdy i biologicky aktivnějších metabolitů přítomných v životním prostředí ovlivňují život lidí a volně žijících zvířat. Studium vlivu takových xenobiotik se dosud omezuje především na α -ethynylestradiol a diklofenak. [6]

Množství v jakém jsou v přečištěných odpadních vodách přítomny salicylová kyselina, diklofenak, propranolol, klofibrová kyselina, karbamazepin a fluoxetin odpovídá jejich nejnižší koncentraci, při které mají již toxický efekt na vodní organismy. Maximální hodnota koncentračního rozmezí v jakém se vyskytují v přečištěné odpadní vodě propranolol nebo fluoxetin je již toxická pro zooplankton a biocenózu stojatých vod. [1]

Histologické vyšetření pstruha duhového (*Oncorhynchus mykiss*), který byl 28 dní vystaven účinku diklofenaku, odhalilo poškození ledvin. Dalšími následky byly poškození žaber, hepatocytů a úbytek glykogenu v játrech. Jako nejnižší pozorovaná koncentrace vyvolávající uvedené nálezy byla stanovena hodnota 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Na rozdíl od diklofenaku, ibuprofen (100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) nebyl po 42 dnech působení na medaku japonskou (*Oryzias latipes*) příčinou podobných následků, což může být zdůvodněno množstvím, které v *in vitro* systému vyvolá 50% inhibici aktivity cyklooxygenázy COX-2. Závata tvorby cyklooxygenázy znamenala u rybek danio pruhované (*Danio rerio*) poruchy embryonálního vývoje, nicméně tento efekt u embrya savců prokázán nebyl. Obecně nesteroidní antirevmatika (NSAIDs) ovlivňují ovulaci a vývoj savců. [7]

Od osmdesátých let minulého století je známo, že syntetická kontraceptiva (17 α -ethynylestradiol) v kombinaci se steroidními estrogeny (17 α -estradiol) a estronem u samců ryb způsobí zvýšenou tvorbu vitelogeninu, až do té míry, že dojde ke změně jejich pohlaví [8-10]. Syntetický estrogen 17 α -ethynylestradiol jako účinná složka většiny syntetických kontraceptiv ovlivňuje reprodukci ryb již od koncentrace 1 ng·l⁻¹ [10]. Zvýšená tvorba vitelogeninu u samců střevlí z čeledi kaprovitých (*Pimephales promelas*) v důsledku přidavku syntetického estrogenu (5 až 6 ng·L⁻¹) do povrchové vody izolovaného jezera v kanadské provincii Ontario byla během sedmiletého experimentu prokázána americkými vědci [11]. Podobně jako v případě změny pohlaví samců ryb v přítomnosti estrogenů dochází k poruchám plodnosti u rybích samic v přítomnosti androgenů.

Známé riziko představují také antibiotika, která způsobují rezistenci potenciálně patogenních bakteriálních kmenů. Rezistence bakterií tedy jejich schopnost přežít a množit se v přítomnosti odpovídajícího antibiotika, které je pak neúčinné (antibiotický paradox), může mít za následek značně komplikovaný průběh zdánlivě banálního onemocnění bakteriálního původu.

1.3 Fyzikálně-chemické metody eliminace léčiv a jejich metabolitů

S větší či menší úspěšností lze v závislosti na fyzikálně-chemických vlastnostech forem výskytu léčiv využít celou řadu separačních procesů. Koagulace, flokulace nejsou pro separaci rozpuštěných organických látek příliš efektivní (účinnost koagulace nižší než 25 % [12]), zatímco oxidační procesy jako chlorace (účinnost chlorace v rozmezí méně než 10 až více než 90 % [12]) a ozonizace jsou v závislosti na struktuře odstraňované látky a na dávce oxidačního činidla pro snížení koncentrace některých kontaminantů poměrně účinné. Jako oxidační činidla se nejčastěji používají chlor, oxid chloričitý, chlornan sodný, ozon (nejefektivnější), případně peroxid vodíku ve spojení s UV zářením. Organické látky, obsahující heteroatomy (O, N, S) s volnými elektronovými páry, mohou být úplně oxidací rozloženy nebo pouze převedeny na dále biologicky rozložitelné meziproducty. [13]

Oxidaci v důsledku chlorace podléhají např. acetaminofen a diklofenak. Co se týče naproxenu, v důsledku chlorace vzniká během 6 min pět nestabilních meziproductů. Oxid chloričitý je jako oxidační činidlo efektivní pouze pro několik látek (např. diklofenak). V porovnání s ozonem reaguje pomaleji, avšak rychleji než chlor se sulfonamidy a makrolidovými antibiotiky nebo estrogeny, ale narozdíl od chloru nereaguje s ibuprofenem [13]. Oxidace chlornanem sodným vede po 30 min ke kompletnímu rozkladu indometacinu a propyfenazonu, po 24 h byl zaznamenán více než 80% úbytek naproxenu a diklofenaku, ale za stejných podmínek menší než 20% úbytek u ibuprofenu, ketoprofenu, fenoprofenu, gemfibrozilu a klofibrové kyseliny [12]. Po reakci s ozonem či peroxidem vodíku ve spojení s UV zářením (UV/H₂O₂) podlehe z 32 % resp. 39 % rozkladu diklofenak [13]. Podle Andreozziho et al. [14] došlo po 1 min působením ozonu nebo peroxidu vodíku s UV zářením (UV/H₂O₂) na vodný roztok karbamazepinu, kyseliny klofibrové, diklofenaku, sulfamethoxazolu, ofloxacinu a propranololu ke kompletnímu rozkladu těchto složek uvedené modelové směsi. Po 3 až 5 min nastal růst řas, pro něž jsou produkty rozkladu zdrojem uhlíku. Ze zhodnocení [15] rozložitelnosti 30 léčiv z farmakoterapeutických skupin nesteroidních antirevmatik (mimo jiných acetaminofen, fenoprofen, ketoprofen, naproxen, diklofenak, indometacin), antiarytmik, antiepileptik, antibiotik, neoplastik, bronchodilatátorů oxidací ozonem, fotolýzou UV zářením a kombinovanými procesy UV/H₂O₂, a O₃/UV vyplynulo, že právě kombinované procesy, kdy dochází ke vzniku volných radikálů ·OH, jsou, v porovnání s aplikací samotného UV záření, pro většinu sledovaných látek (kromě ketoprofenu) mnohem účinnější. K podobnému závěru dospěli i Juan et al. [16]. Obecně je nejefektivnějším způsobem pro odstranění sledovaných látek oxidace ozonem v kombinaci s UV zářením.

Zdá se, že oxidace ibuprofenu lze dosáhnout volnými radikály ·OH, vznikajícími při eliminaci této látky ultrazvukem (300 kHz, 80 W). Během 30 min došlo k 98% rozkladu sledovaného analytu [5].

Účinnost odstranění ibuprofenu, naproxenu, diklofenaku, karbamazepinu, diazepam a dvou parfemačních látek (tonalit a galaxolid) z odpadní vody fyzikálně-chemickým procesem jakým je flotace závisí na teplotě a počáteční koncentraci tuků a pohybuje se v rozmezí od 20 do 75 %. [17]

Pomocí aktivního uhlí mohou být principiálně odstraněny všechny organické látky, avšak sorpční kapacita tohoto materiálu je omezena dobou kontaktu, přítomností interferujících přírodních organických látek a rozpustností organického kontaminantu. Pro čištění vody vzhledem k léčivům je možné využít vedle jiných adsorbentů (melanin, montmorillonit nebo polymerní adsorbenty) řadu různých druhů aktivního uhlí, dřevěné aktivní uhlí (salicylová kyselina) nebo aktivní uhlí připravené z odpadu z meruněk (naproxen) [18]. Aktivní uhlí z rýžových lusků se ukázalo jako efektivní sorpční materiál pro odstranění naproxenu, diklofenaku, fenoprofenu, ketoprofenu, indometacinu a propyfenazonu, přičemž adsorpce ibuprofenu a klofibrové kyseliny byla negativně ovlivněna ostatními analyty [12]. Pro porovnání účinnosti eliminace naproxenu a karbamazepinu byly vybrány jednak granulované aktivní uhlí vyrobené z černého uhlí, jednak aktivní uhlí na bázi kokosových slupek. Obecně byl karbamazepin v nedisociovaném stavu eliminován snáze než naproxen v aniontové formě. Sorpční materiál vyrobený z kokosových slupek byl účinnější pro oba analyty, nicméně přítomnost rozpuštěných přírodních organických látek v analyzovaném vzorku vody (odtok z čistírny odpadních vod) kapacitu sorbetu snižuje [19].

Reverzní osmóza a nanofiltrace představují neselektivní separační metody, zatímco mikrofiltrace a ultrafiltrace jsou účinné pro odstranění kontaminantů se specifickými vlastnostmi. Efektivita jednotlivých stupňů čištění odpadní vody (membránový bioreaktor, reverzní osmóza, nanofiltrace nebo kombinace reverzní osmózy s UV zářením či nanofiltrace s UV zářením) byla porovnána např. v práci Kima et al. [20]. Účinnost membránového bioreaktoru byla téměř 99% pro steroidní hormony, acetaminofen, ibuprofen a kofein, ale nulová v případě naproxenu, diklofenaku a karbamazepinu. U následující reverzní osmózy a nanofiltrace, jak v kombinaci s UV zářením či bez něj, byla prokázána více než 95% účinnost pro všechny sledované analyty.

1.4 Biologické metody eliminace organických látek

Biologický stupeň čištění odpadních vod je založen na principu přeměny organických látek mikroorganismy. Biologickými způsoby čištění jsou vegetační čistírny, biofiltry, diskové filtry, stabilizační nádrže, aktivační systémy, oxidační příkopy a zemní filtry.

Jako druhý stupeň biologického čištění odpadních vod lze aplikovat tzv. vegetační kořenové čistírny. Princip čištění spočívá v převedení mechanicky předčištěné vody zemním ložem, které je osazeno vodními makrofyty. Při průtoku vody kořenovou zónou dochází, kromě odstraňování dusíku a fosforu, k mikrobiálnímu rozkladu organických látek a fytořemediaci. Makrofyty (skřipinec jezerní, sítna, orobínek širokolistý, orobínek úzkolistý, rákos obecný) rostou ve vrstvě šterku nebo písku. Jiným typem zemního lože je rákos obecný rostoucí ve vrstvě zeminy. Mezi další vegetační způsoby čištění patří nízko- a vysokozátěžové půdní filtry s vegetací, průtočné kanály a žlaby s makrofyty, průtočné nádrže s plovoucími nebo vzplývavými vodními rostlinami, průtočné žlabové bioeliminátory s řasovými nárosty a přerostlé plochy na čištění odpadních vod s vegetací. [21]

1.5 Analytické metody stanovení léčiv a jejich metabolitů

Analytické metody stanovení léčiv ve formě primárních sloučenin či ve formě jejich metabolitů za účelem monitoringu jejich vstupu a osudu ve vodním ekosystému jsou v současné době spíše na experimentální úrovni a dosud nepatří k rutinně využívaným postupům. Odborná literatura uvádí celou škálu již vyvinutých a reálně otestovaných postupů, nicméně v současné době patrně neexistuje závazná norma. Prvním signálem nápravy jsou dva doporučené postupy stanovení léčiv a produktů osobní péče, steroidů a hormonů ve vodě, půdě, sedimentu a biologickém materiálu vydané Americké agenturou pro ochranu životního prostředí (EPA, U.S. Environmental Protection Agency) [22].

Vzhledem k očekávaným stopovým koncentracím léčiv a jejich metabolitů v analyzovaných vodách a s ohledem na citlivost instrumentálních analytických metod je třeba analyzovaný vzorek před vlastním kvantitativním stanovením předupravit. Během předúpravy dochází k separaci analytů současně s jejich zkoncentrováním.

Klasická metoda extrakce z kapaliny do kapaliny (Liquid-Liquid Extraction, LLE) je separační metoda, která zejména v případě analýzy pitné vody, předchází následné separaci analytu např. metodou extrakce do pevné fáze (SPE). Cílem je snížení potřebného objemu analyzovaného vzorku pro SPE. Extrakce pevnou fází (Solid Phase Extraction, SPE) je v současné době nejčastější technika dostupná pro rychlou a selektivní přípravu vzorku.

Pro izolaci, zkoncentrování nebo i čištění sledovaných analytů je možné také použít membránové extrakční disky (SPEC DISC technologie). Extrakční disky se vyznačují vysokou účinností, konstantní průtokovou rychlostí, vysokou návratností a reprodukovatelností a oproti klasickým SPE kolonkám výrazně nižší spotřebou rozpouštědel.

Většina identifikovaných nebo kvantifikovaných analytů pomocí GC může být efektivně separována pomocí mikroextrakce pevnou fází (SPME), nicméně pro termolabilní nebo málo těkavé analyty jako např. léčiva a jejich metabolity je vhodnější analytickou koncovkou vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). [23]

Jako efektivní alternativa pro izolaci a zkoncentrování léčiv z vodného roztoku se jeví metoda extrakce dutým vláknem [24,25].

V poslední době se pro předúpravu analyzovaného vzorku vody před vlastním kvantitativním stanovením především organických látek objevila možnost jejich separace na polymerním povlaku míchadla (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE). Izolace a zkoncentrování polárních analytů lze poměrně efektivně provést pomocí komerčně dostupného polyfluorotetraethylenového magnetického míchadla (15 x 4,5 mm) s 20 mm povlakem polyuretanové pěny. [26]

Po separaci a zkoncentrování analytů některou z výše uvedených separačních metod, nejčastěji však metodou SPE, následuje jak kvalitativní, tak i kvantitativní stanovení pomocí instrumentální analytické metody. Jako nejvyužívanější se ohledně stanovení léčiv či jejich metabolitů jeví metoda plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC/MS či GC/MS/MS), případně vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (HPLC/MS (ESI) či HPLC/MS/MS), [27,28,29-31]. Některé postupy však neumožňují stanovení kyselých a neutrálních analytů v jednom kroku, polární látky je třeba před nástřikem do GC/MS chromatografického systému derivatizovat [4].

Dále se jako alternativní řešení pro stanovení řady léčiv se nabízí také HPLC/PIF (vysokoúčinná kapalinová chromatografie s fotometricky indukovanou fluorimetrií [32] nebo tzv. nadkritická fluidní chromatografie s vysokorozlišovací separací s UV detekcí (Supercritical Fluid Chromatography, pSFC) [33].

Prezentovaná práce je zaměřena nejen na prozkoumání jedné z možností biologické eliminace vybraných léčiv z farmakoterapeutické skupiny nesteroidních antirevmatik (ibuprofen, naproxen, diklofenak), ale také na vývoj co nejjednoduššího a pokud možno ekonomicky nenáročného postupu separace a kvantitativního stanovení vybraných analytů metodou SPE/HPLC-UV s isokratickou elucí.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a přístroje

Použité chemikálie (dihydrogenfosforečnan sodný dihydrát, chlorovodíková kyselina, octová kyselina) byly čistoty p.a. (PENTA). Dále byla použita organická rozpouštědla methanol, acetonitril (pro HPLC, LAB SCAN). Roztoky ibuprofenu (IB) byly připraveny z preparátu dodaného firmou ZENTIVA a. s., vodné roztoky sodné soli naproxenu (NPX) a sodné soli diklofenaku (DFK) byly připraveny z preparátů dodaných firmou Sigma Aldrich.

Jako biologický materiál byly použity dva kultivary slunečnice roční (*Helianthus annuus* cv. Belem, *Helianthus annuus* cv. Extrasol), biologický materiál byl poskytnut firmou MONSANTO ČR, s.r.o..

K úpravě hodnoty pH byl využit přístroj pH 340/ION (WTW). Separace cílových analytů metodou SPE byla prováděna s použitím 26místné odsávací linky pro SPE (Supelco). Pro vlastní zkoncentrování byly použity polypropylenové SPE kolony Oasis HLB (225 mg; 60 μ m, Waters). Ke zvýšení stupně zkoncentrování odpařením elučního roztoku bylo použito zařízení TCS-Trockentemperier Systém, VapoTherm, (Labor Technik Barkey). Pro odstranění organického rozpouštědla z výsledného eluátu byl použit Argon 4.8 (Linde).

Pro kvantitativní stanovení analytů metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie na reverzní fázi s UV detekcí (HPLC-UV) byl použit kapalinový chromatografický systém INGOS, vysokotlaké čerpadlo LCP 5020, autosampler LCS 5040, UV detektor LCD 5000. Podmínky analýzy byly následující: analytická kolona - Reprosil 100 C-18, 5 μ m (4 x 250 mm), mobilní fáze:

pro IB - methanol / acetonitril / 1% kyselina octová (1:1:0,7, v/v/v),

pro NPX - methanol / acetonitril / 1% kyselina octová (2:1:2, v/v/v),

pro DFK - 0,2% dihydrogenfosforečnan sodný dihydrát / methanol (1:4, v/v), průtoková rychlost - 1 ml·min⁻¹, objem nástriku - 20 μ l, detekce-UV (IB) 230 nm, detekce-UV (NPX) 271 nm, detekce-UV (DFK) 280 nm. Chromatografická data byla zpracována a vyhodnocena programem Clarity (Data Apex).

2.2 Pracovní postupy

Z preparátu IB, NPX či DFK byl připraven základní roztok o hmotnostní koncentraci 200 mg·L⁻¹. Ze základních roztoků byly ředěním demineralizovanou vodou získány modelové roztoky v koncentračním rozsahu analytu 0,020 až 1,0 mg·L⁻¹. Směsné vodné roztoky s obsahem analytů 0,040 či 0,60 mg·L⁻¹ byly připraveny ředěním základních roztoků demineralizovanou vodou nebo kultivačním médiem dle Murashiga-Skooga.

Příprava *in-vitro* kultur slunečnice roční a fytoextrakční experimenty byly provedeny dle postupů rutinně používaných v laboratoři rostlinných biotransformací na Katedře organické a jaderné chemie Př.F. UK v Praze.

Vysterilizovaná semena byla vnesena do 500 mL Erlenmayerových baněk s 50 mL sterilního kultivačního media. Následovala kultivace rostlin při 25°C s dvanáctihodinovým světelným režimem (12 h světlo/12 h tma). Po dosažení jejich optimální velikosti bylo stávající kultivační medium odsáto a nahrazeno 50 mL čerstvě připraveného media obohaceného o cílové analyty, po opatrném promíchání byly rostliny dále kultivovány za výše uvedených podmínek až do ukončení fytoextrakčního procesu. Poté byly rostliny vyjmuty, kultivační medium ze čtyřech paralelních fytoextrakčních experimentů sloučeno a přefiltrováno přes filtr ze skleněných vláken (GF/C, MANEKO spol. s. r. o.), pomocí 2 mol·L⁻¹ HCl byla upravena hodnota pH. Následovala separace analytů metodou SPE (Oasis HLB 225 mg; 60 μ m), pro každou časovou hladinu byla provedena vždy 2 nezávislá stanovení analytů, tj. 8 fytoextrakčních experimentů, slepé stanovení (rostliny byly po zvolenou dobu kultivovány bez přítomnosti analytů) a kultivační medium s analyty (bez rostlin).

Přes předem předupravenou SPE kolonku (6 mL methanol, 6 mL demineralizovaná voda, ~ 1 mL·min⁻¹) bylo převedeno 50 mL vodného roztoku sledovaných analytů o požadované hodnotě pH nebo asi 200 mL filtrovaného kultivačního media po fytoextrakci o hodnotě pH 2 a 5 mL demineralizované vody (~ 3 mL·min⁻¹). Po vysušení náplně kolony následovala eluce na náplni kolony zachycených analytů 5 mL methanolu jako elučního činidla (~ 1 mL·min⁻¹). U analyzovaných roztoků cílových analytů v koncentračním rozmezí 0,020 až 0,10 mg·L⁻¹ byl prekoncentrační faktor po odstranění methanolu z výsledného eluátu pomocí argonu navýšen rozpouštěním pevného zbytku v 0,5 mL methanolu (prekoncentrační faktor 100).

Stanovená hmotnostní koncentrace analytů byla s ohledem na stupeň zkoncentrování získána metodou HPLC-UV na základě výpočtu z hodnoty plochy píku (IB-retenční čas 7,78 min, NPX-retenční čas 7,70 min, DFK-retenční čas 6,60 min) pomocí kalibrační závislosti odezvy detektoru na hmotnostní koncentraci analytu.

Účinnost metody SPE/HPLC-UV vzhledem k danému analytu (η [%]) byla vypočtena po vynásobení podílu stanovené hmotnostní koncentrace ρ [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$] (s ohledem na stupeň zkoncentrování) a počáteční hmotnostní koncentrace analytu v analyzovaném roztoku hodnotu 100.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro izolaci a zkoncentrování vybraných analytů z vodného roztoku o hodnotě pH 2 nebo 7 byl na základě řady publikovaných prací [18,44,48,60,61,66,71,77,82-86,88,92,93,104] a s ohledem na doporučený postup stanovení PPCPs, steroidů a hormonů ve vodě, půdě sedimentu a biologickém materiálu (EPA 1694) [22] vybrán makroporézní poly(N-vinylpyrrolidon-divinylbenzen) kopolymer, tj. hydrofilně-lipofilní sorbent označovaný jako Oasis HLB. Jako analytická koncovka byla zvolena instrumentální analytická technika HPLC-UV.

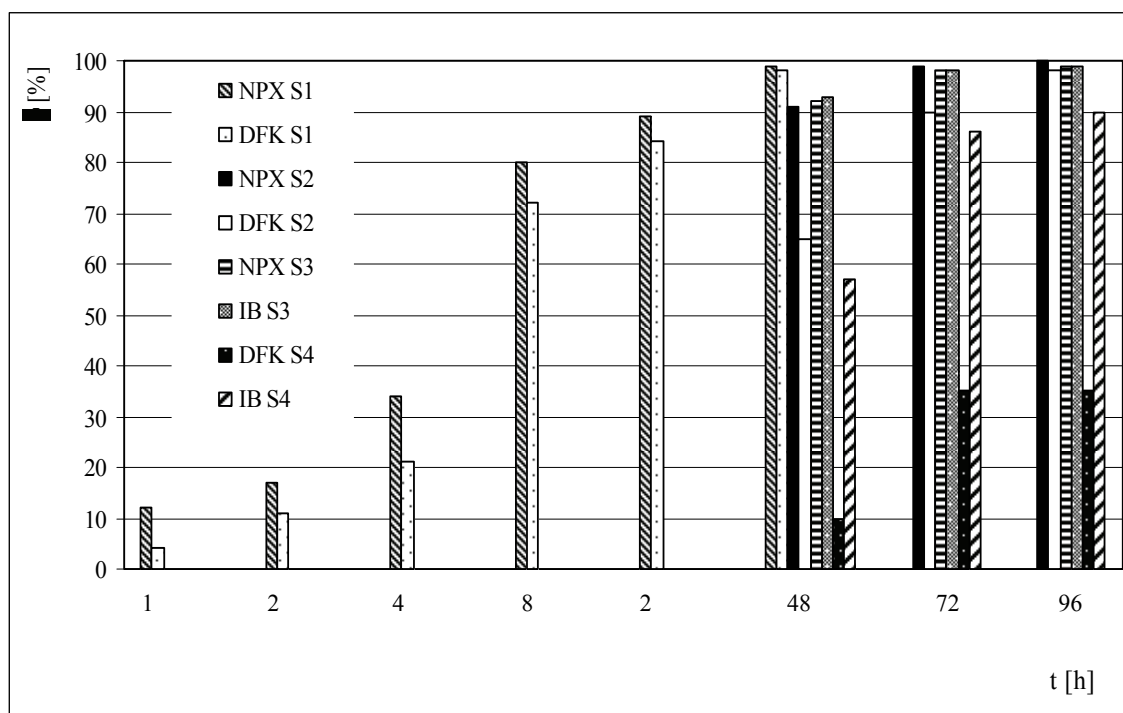
V první fázi experimentální činnosti byla zjištěna účinnost stanovení vybraných analytů v monokomponentních vodných roztocích o koncentračním rozsahu 0,020 až 1,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Získané výsledky byly dostatečně vysoké i reprodukovatelné (IB ~ 100 %, NPX ~ 78 % nezávisle na hodnotě pH analyzovaného roztoku, DFK ~ 73 % při pH 2 a ~ 100 % pro pH 7). Dále byl ověřen vyvinutý postup pro stanovení cílových analytů ve směsném či nebo trikomponentním vodném roztoku či v kultivačním mediu (Murashig-Skoog) při hodnotě pH 2 s objemem elučního činidla 5 mL. Jak je vidět z dat uvedených v tabulce 1, výsledky stanovení cílových analytů jsou ve všech směsných roztocích v souladu s výsledky výše uvedenými (viz. monokomponentní vodné roztoky).

Tab. 1 Účinnost stanovení IB, NPX a DFK metodou SPE (Oasis HLB)/HPLC-UV ve směsném vodném roztoku a v kultivačním mediu (Murashig-Skoog)

ρ_0 [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	analyty	IB η [%]	NPX η [%]	DFK η [%]
0,060 / H_2O	NPX / DFK	-	77	78
0,060 / MED	NPX / DFK	-	70	73
0,40 / H_2O	NPX / DFK	-	75	74
0,40 / H_2O	IB / NPX	104	77	-
0,40 / H_2O	IB / DFK	103	-	75
0,40 / H_2O	IB / NPX / DFK	103	77	75
0,60 / H_2O	NPX / DFK	-	73	72
0,60 / MED	NPX / DFK	-	75	75

η [%]	průměrná účinnost stanovení analytů metodou SPE/HPLC-UV, $\eta = (\rho/\rho_0) \cdot 100$, průměr ze dvou nezávislých stanovení
ρ_0 [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	připravená hmotnostní koncentrace analytů v modelovém směsném roztoku (0,060 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
MED	kultivační medium dle Murashiga-Skooga
-	nestanoveno

V poslední fázi bylo přistoupeno k fytoextrakčním *in vitro* experimentům s cílem určit účinnost fytoextrakce, tedy míru schopnosti dvou kultivarů slunečnice roční odstranit cílové analyty, přičemž výsledky byly vyhodnoceny z hlediska závislosti účinnosti fytoextrakčního procesu na době kultivace viz. obrázek 1.



Obr. 1 Závislost účinnosti fytoextrakce NPX, DFK, IB z dikomponentních směsí S1 (NPX + DFK; $0,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) rostlinami kultivaru slunečnice seté *Hellianthus annuus* cv. Belem, S2 (NPX + DFK; $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), S3 (NPX + IB; $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), S4 (DFK + IB; $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) rostlinami kultivaru slunečnice seté *Hellianthus annuus* cv. Extrasol na čase

Z grafického znázornění závislosti účinnosti fytoextrakčního procesu na čase je pro směs S1 zřejmé, že již po 8 h kultivace došlo k odstranění 80 % počátečního množství NPX a 72 % z počátečního množství DFK, poté nastalo výrazné zpomalení. Počáteční rychlá kinetika procesu souvisí s adsorpcí analytů především na vlásečnicový kořenový systém s velkou plochou. Po rychlé sorpci následovalo vyrovnání koncentrace analytů na povrchu kořenů a v kultivačním mediu. Po 8 h lze dále sledovat již pozvolný pokles množství analytu v mediu související s extrakcí nebo translokací extrahovaného materiálu v rostlinné tkáni. Oba cílové analyty byly téměř kompletně odstraněny po 48 h kultivace (NPX z 99 %, DFK z 98 %). U kultivaru *Hellianthus annuus* cv. Extrasol bylo v co do složení stejné dikomponentní směsi S2, avšak s počáteční koncentrací obou analytů (NPX, DFK) $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dosaženo 100% resp. 98% účinnosti až po 96 h kultivace. Tato skutečnost dokazuje závislost kinetiky fytoextrakce na počátečním obsahu analytů, nikoli rozdílnost fytoextrakční schopnosti použitých kultivarů.

Současné lze pozorovat, že kultivar cv. Extrasol vykazuje vysokou fytoextrakční účinnost pro odstranění NPX ze směsi s IB (S3) a to pro oba analyty, zatímco fytoextrakce DFK je přítomností IB (S4) výrazně zpomalena, od 3. dne kultivace stagnuje. Za zásadní proces je nutno považovat transport spojený se vstupem vody do kořenového systému. V tomto případě budou pro vstup analytů do kořenové tkáně zcela rozhodujícím faktorem fyzikálně-chemické vlastnosti sledovaných látek, rozpustnost a stupeň disociace za použitých podmínek. Určitým příspěvkem mohou být i elektronové interakce, tj. vliv záporného náboje disociovatelné molekuly a vliv nukleofilního centra tvořeného atomem dusíku v molekule DFK. Při interakci IB a DFK v přibližně ekvimolárních koncentracích může dojít k potlačení disociace IB vlivem DFK jako silnější kyseliny, IB v elektroneutrální formě je při použitých nízkých koncentracích ještě dostatečně rozpustný, aby mohl sledovat vodní transport. Vstup DFK do tkáně je pak silně omezen interakcí záporně nabitého aniontu se záporně nabitými skupinami povrchu kořenových buněk. Vzájemnému vlivu ve smyslu acidobazické rovnováhy nasvědčuje i poměrná snadnost extrakce obou látek z monokomponentních roztoků. Nelze ovšem vyloučit další procesy na rozhraní rostlina-kultivační medium, některé publikované výsledky naznačují i vliv metabolismu buněk po symplastickém transportu, vyloučit nelze ani možnost transportu jako protiiont aktivně transportovaných anorganických iontů. Ačkoliv jsou tyto procesy pro návrh fytoextrakčních technologií zásadní, nejsou dosud zcela jednoznačně popsány.

4. ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že vyvinutý postup stanovení cílových analytů (IB, NPX, DFK) metodou SPE/HPLC-UV byl úspěšně aplikován pro jejich stanovení v kultivačním mediu po sterilních *in vitro* kultivačních

experimentech. Získané výsledky naznačují, že rostliny slunečnice roční (*Helianthus annuus* cv. Belem i *Helianthus annuus* cv. Extrasol) by byly schopny z předčištěné odpadní vody odstranit naproxen i diklofenak poměrně efektivně.

PODĚKOVÁNÍ

Práce byla provedena za finanční podpory za finanční podpory výzkumných záměrů a grantů: MSM 6046137308, MSM 0021620857, COST OC044 a COST OC09024.

LITERATURA

- [1] Richardson S. D.: Anal. Chem. 80, 4373 (2008).
- [2] Miége C., Choubert J. M., Robeiro L., Eusébe M., Coquery M.: Wat. Sci. Technol. 57, 49 (2008).
- [3] Chmelina P.: Diplomová práce, VŠCHT v Praze, 2008.
- [4] Costi E. M., Goryacheva I., Sicilia M. D., Rubio S., Pérez-Bendito D.: J. Chromatogr. A 1210, 1 (2008).
- [5] Méndez-Arriaga F., Torres-Palma R. A., Pétrier C., Esplugas S., Gimenez J., Pulgarin C.: Wat. Res. 42, 4243 (2008).
- [6] Richardson S. D. Anal. Chem. 78, 4021 (2006).
- [7] Flippin J. L., Huggett D., Foran Ch. M.: Aquat. Toxicol. 81, 73 (2007).
- [8] Daughton Ch. G., Ternes T. A.: Environ. Health Perspect. 107, 907 (1999).
- [9] Cargouët M., Perdiz D., Mouatassim-Souali A., Tamisier-Karolak S., Levi Y.: Sci. Total. Environ. 324, 55 (2004).
- [10] Ternes T. A.: Trends Anal. Chem. 20, 419 (2001).
- [11] Kidd K. A., Blanchfield P. J., Mills K. H., Palace V. P., Švand R. E., Lazorchak J. M., Flink R. W.: PNAS 104, 8897 (2007).
- [12] Simazaki D., Fujiwara J., Manabe S., Matsuda M., Asami M., Kunikane S.: Wat. Sci. Technol. 58, 1129 (2008).
- [13] Khetan S. K., Collins T. J.: Chem. Rev. 107, 2319 (2007).
- [14] Andreozzi R., Campanella L., Frayssé B., Garric J., Gonnella A., Lo Giudice R., Marotta R., Pinto G., Pollio A.: Water. Sci. Technol. 50, 23 (2004).
- [15] Kim I. H., Tahala H., Iwasaki T., Takano T., Morioka T., Kato Y.: Wat. Sci. Technol. 57, 195 (2008).
- [16] Juan F., Hu Ch., Hu X., Qu J., Yang M.: Wat. Res. (2009), doi: 10.1016/j.waters.2009.01.008.
- [17] Carballa M., Omil F., Lema J. M.: Elektron. J. Environ. Agric. Food Chem. ISSN 1579-4377. www.usc.es/biogrup/2003%20MartaCarballa%20-%20EJEAFChe.pdf, 30.1.2009.
- [18] Önal Y., Akmill-Basar C., Sarici-Özdemir C.: J. Hazard. Mater. 148, 727 (2007).
- [19] Yu Z., Peldszus S., Huck P. M.: Wat. Res. 42, 2873 (2008).
- [20] Kim S. D., Chao J., Kim S. In., Vanderford B. J., Snyder S. A.: Wat. Res. 41, 1013 (2007).
- [21] http://vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=P020, 20.10.2008.
- [22] EPA Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment and Biosolids by HPLC/MS/MS, December 2007.
- [23] <http://chemicke-listy.cz/Buletin/buletin272/fusek.html>, staženo 29.9.2008.
- [24] Müller S., Möder M., Schrader S., Popp P.: J. Chromatogr. A 985, 99 (2003).
- [25] Wen X., Tu Ch., Lee H. K.: Anal. Chem. 76, 228 (2004).
- [26] Silva A. R., Portugal F. C. M., Nogueira J. M. F.: J. Chromatogr. A 1209, 10 (2008).
- [27] Ternes T. A.: Wat. Res. 32, 3245 (1998).
- [28] Strenn B., Clara M., Gans O., Kreuzinger N.: Wat. Sci. Technol. 50, 269 (2004).
- [29] Loos R., Hanke G., Eisenreich S. J.: J. Environ. Monit. 5, 384 (2003).
- [30] Roberts P. H., Thomas K. V.: Sci. Tot. Environ. 356, 143 (2006).
- [31] Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K. L.: Sci. Tot. Environ. 225, 109 (1999).
- [32] Gonzáles-Barreiro C., Lores M., Calais M. C., Cela R.: J. Chromatogr. A 993, 29 (2003).
- [33] Brunelli C., Zhao Y., Brown M. H., Sandra P.: J. Chromatogr. A 1185, 263 (2008).

STANOVENÍ VYBRANÝCH PESTICIDŮ A LÉČIV VE VODÁCH POMOCÍ UPLC/MS/MS

Martin Ferenčík, Jana Schovánková

*Povodí Labe, státní podnik, Odbor vodohospodářských laboratoří (OVHL), Víta Nejedlého 951,
500 03 Hradec Králové 3, e-mail: ferencik@pla.cz, schovankova@pla.cz*

ÚVOD

Pesticidy jsou látky používané ve velkých množstvích (desítky až stovky tisíc kilogramů pro jednotlivé aktivní látky) na ochranu rostlin v zemědělství [1] i v nezemědělských oblastech (odtravňování na chodnících, parkovištích, dopravních komunikacích a jinde). Léčiva se používají hojně v humánní i veterinární medicíně a jejich vnos není omezen pouze na lokální zdroje (farmaceutický průmysl, lékařská zařízení, zařízení pro chov hospodářských zvířat), ale i plošný (použití léků v domácnostech, aplikace chlěvské mrvy a kalů z komunálních čistíren obsahující rezidua léčiv na zemědělsky využívané plochy).

Nejčastěji používané metody pro stanovení pesticidů ve vodách jsou založeny na extrakci kapalina-kapalina s použitím dichlormethanu, ethylacetátu, atd., nebo extrakce na pevné fázi (SPE) s využitím extrakčních kolonek či disků s různými sorbenty, či extrakce na pevném vlákně (SPME) a další, a následná analýza pomocí chromatografické metody (plynová či kapalinová chromatografie s využitím různých detektorů) po předchozím zkoncentrování. Plynová chromatografie je omezena na látky, které jsou dostatečně tepelně stabilní, aby nedocházelo k jejich rozkladu při zplynění v nástřiku či na koloně. Polárnější či iontové látky se musejí derivatizovat. Kapalinová chromatografie má širší záběr než plynová chromatografie (z pohledu polarit a velikosti molekul analyzovaných látek), ale ultrafialová detekce (UV) bývá méně citlivá a méně selektivní, než plynová chromatografie. Stanovením vybraných pesticidů se zabývají například některé normy [2, 3, 4]. Použití hmotnostního detektoru jak v plynové, tak i v kapalinové chromatografii, zvyšuje citlivost i selektivitu měření. Použití tandemové hmotnostní spektrometrie MS/MS, ať iontové pasti, či pro kvantitativní stanovení nejčastěji používané trojitě kvadrupólové hmotnostní spektrometrie, výrazně zvyšuje citlivost i selektivitu pro stopové stanovení v komplexních vzorcích. Stanovením farmak a chemických látek pro každodenní potřebu (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) ve vodách a v pevných matricích se zabývá U.S. EPA norma [5].

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie ve spojení s tandemovým spektrometrem (HPLC/MS/MS) umožňuje velice citlivé stanovení širokého spektra látek s využitím měření v režimu měření přechodu prekurzor-produkt (Single Reaction Monitoring, SRM, či Multiple Reaction Monitoring, MRM). Objevení ionizace za atmosférického tlaku pomocí elektrospreje (ESI) a spojení s hmotnostním spektrometrem v 80. letech minulého století skupinou J.B. Fenna (Nobelova cena za chemii v roce 2002) umožnila prudký rozvoj HPLC/MS techniky. Při této ionizaci je eluent z HPLC zaveden do iontového zdroje, kde dochází k ionizaci v kapalně fázi vlivem vloženého napětí (kV) na kapiláru elektrospreje. Mobilní fáze je odpařena protiproudem vyhřátého dusíku, dochází ke zmenšování kapiček aerosolu, koncentruje se povrchový náboj až dochází k opakované Coulombické explozi a vzniku kvazimolekulárních iontů $[M+H]^+$, $[M-H]^-$ či vzniku různých aduktů se složkami mobilní fáze $[M+NH_4]^+$, $[M+Na]^+$ atd. Tento způsob ionizace je vhodný pro polární a iontové látky a je velice šetrný, a proto se využívá i pro analýzu látek s relativní molekulární hmotností větší než 1000 (biopolymery, nekovalentní komplexy, organokovy, vysokomolekulární syntetické polymery, atd.). Pro méně polární látky se mohou použít další techniky ionizace za atmosférického tlaku: chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI) nebo i pro nepolární látky se může použít fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI) [6].

Pro dosažení maximální citlivosti metody HPLC/MS/MS se musí optimalizovat HPLC metoda: složení a pH mobilní fáze (methanol, acetonitril, těkavé pufr: mravenčan a octan amonný; kyselina mravenčí a octová, hydroxid amonný), použitá stacionární fáze, gradient, průtok mobilní fáze a teplota kolonového termostatu. Pro zvýšení citlivosti vlivem zúžení chromatografických pík (3-6 sekund na základní linii) se používají sorbenty s velikostí částic pod 2 μm , tzv. ultraúčinná kapalinová chromatografie (UPLCTM, UHPLC), kdy se používají tlaky až 15 000 psi (~1000 bar, 100 MPa) [7]. Odezva hmotnostního detektoru je závislá na účinnosti ionizace, která je ovlivněna mnoha parametry: složení a průtok mobilní fáze, teploty a průtoky desolvatačního plynu a kóny, potenciál na spreji, nastavené hmotnostní rozlišení (jednotkové či jiné), tlak kolizního plynu v kolizní cele (druhý kvadrupól) a samozřejmě naladění optimálních přechodů prekurzor - produkt a příslušné napětí na kóně a kolizní energie v kolizní cele pro jednotlivé stanovované látky. Někdy je možné zvolit podmínky, které vedou k dostatečné citlivosti pro velkou skupinu látek, ale někdy jsou vlastnosti látek (polarita, disociační konstanta (pK_a), ionizovatelnost při daném složení mobilní fáze) natolik odlišné, že je nutné měřit látky při různých chromatografických podmínkách. Při analýze látek se stejnými přechody (SRM) je nutné je chromatograficky separovat. Také je vhodné oddělit balastní látky ze vzorku od sledovaných látek, aby nedocházelo k ovlivnění ionizace látek ve zdroji. To je možné buď vhodně zvoleným

chromatografickým systémem (mobilní fáze – stacionární fáze), či předčištěním vzorku pomocí selektivní extrakce (extrakce kapalina – kapalina, SPE, gelové permeační chromatografie (GPC), apod.). ESI ionizace je značně ovlivněna koelujícími látkami z matrice vzorku či mobilní fáze. Dochází k potlačení ionizace (Ion Suppression) nebo také ke zvýšení odezev (Ion Enhancement). Tyto děje jsou pro jednotlivé látky značně odlišné a je možné je eliminovat metodou izotopového zředování (izotopově značený vnitřní standard dané látky musí mít stejný retenční čas) nebo metodou standardního přídatku standardu ke vzorku. APCI a APPI ionizace nejsou tak ovlivněny matričními efekty (k ionizaci dochází v plynné fázi), ale mají obecně pro polární látky menší odezvy.

Sledováním pesticidů a léčiv pomocí HPLC/MS/MS se zabývá nepřeberný počet autorů. Například Stoob [8] se zabýval sledováním některých léčiv a pesticidů pomocí on-line spojení SPE-LC-MS/MS v povrchových vodách. Nevýhodou tohoto spojení je omezení chemismem použité SPE kolonky (cartridge), která má schopnost zkoncentrovat za daných podmínek jen určitou skupinu látek o podobných chemických vlastnostech. Metodu založenou na přímém nástřiku vody a následné analýze různých léčiv a pesticidů pomocí LC/MS/MS použil Seitz, [9].

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Odběr vzorků se provádí do litrových skleněných zábrusových vzorkovnic z tmavého skla, případně menších (min. cca 40 ml), které se před použitím umyjí horkou vodou, opakovaně se vypláchnou destilovanou vodou a vysuší při 150 °C. Vzorky se uchovávají v chladu a temnu a zpracovávají se do týdne (nejlépe do 48 hod.) od odběru (dodání), případně je možné je zamrazit. Po rozmrazení je nutno vzorky zpracovat do 48 hod. V případě obsahu chloru se přidá do vzorkovnic před odběrem cca 80 mg thiosíranu sodného na 1 l vzorku. Vzorky jsou před analýzou přefiltrovány přes stříkačkové filtry z nylonu 0,2 µm. Každý vzorek je měřen paralelně metodou standardního přídatku, koncentrace analytů 100 ng/l.

PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Tandemový hmotnostní spektrometr na principu trojitého kvadrupólu WATERS Premiér XE s vakuovým systémem, kolizním plynem (Ar > 99,9%) a s generátorem dusíku (> 95%).

Kapalinový chromatograf Waters Acquity UPLC + autosampler s chlazením vzorků + termostat kolon (chlazení i topení) + přepínač 4 kolon, kolony a příslušenství.

Kolona ACQUITY UPLC® HSS T3 1,8 µm, 2,1x100 mm.

Kolona ACQUITY UPLC® BEH C18 1,7 µm, 2,1x50 mm.

Předkolona Van Guard™ BEH C18 1,7 µm.

Předkolona Van Guard™ HSS T3 1,8 µm.

Odstředivka s rotorem na zkumavky 10 ml s otáčkami max. 6000 otáček/min., Jouan.

Laboratorní sklo, mikrostříkačky a plastové stříkačky.

Papírové filtry, stříkačkové membránové filtry 0.2 µm PTFE, Nylon.

Automatická pipeta s nastavitelným objemem 100-1000 µl, polypropylénové špičky.

Ultrazvuková lázeň Bandelin Sonorex Super 10P.

pH – metr Eutech PC 510.

Váhy s váživostí 0,1 mg.



Obrázek č. 1: Sestava kapalinového chromatografu Waters Acquity UPLC s WATERS Premier XE MS/MS

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

ESI+

K 950 μ l vzorku se přidá 50 μ l methanolického roztoku vnitřního standardu s octanem amonným. Koncentrace vnitřních standardů je 100 ng/l.

ESI-

K 950 μ l vzorku se přidá 50 μ l methanolického roztoku vnitřního standardu s octanem amonným a kyselinou octovou. Koncentrace vnitřních standardů je 250 ng/l,

Vzorky jsou chlazeny v termostatu autosampleru při cca 4°C a nastříkuje se 250 μ l metodou přeplněné smyčky. Mobilní fáze se pravidelně vyměňuje, nejlépe každý den.

UPLC Separace

ESI+ (pozitivní mód) pro stanovení pesticidů a léčiv

Kolona ACQUITY UPLC[®] HSS T3 1,8 μ m, 2,1x100 mm

Průtok mobilní fáze: 0,3 ml/min

Teplota: 40 °C

Složení mobilní fáze: A – 5mM octan amonný v methanolu, B – 5mM octan amonný v 5 %-ní methanolu

Tabulka č.1: Gradient pro ESI+ (pozitivní mód) pro stanovení pesticidů a léčiv

Čas (min)	průtok (ml/min)	A (%)	B (%)	křivka
počáteční	0.3	0	100	
1.0	0.3	0	100	6
2.0	0.3	50	50	11
7.0	0.3	80	20	6
7.5	0.3	100	0	6
9.5	0.4	100	0	1
12.2	0.4	100	0	6
14.5	0.4	0	100	1
15.0	0.3	0	100	1
25.0	0.0	0	100	11

ESI+ Stanovení rentgenokontrastních látekKolona ACQUITY UPLC[®] HSS T3 1,8 μ m, 2,1x100 mm

Průtok mobilní fáze: 0,1-0,2 ml/min

Teplota: 40°C

Složení mobilní fáze: A – 0,01%-ní kyselina mravenčí v acetonitrilu, B – 10mM mravenčan amonný/0,5%-ní kyselina mravenčí/1% acetonitrilu

Tabulka č.2: Gradient pro ESI+ Stanovení rentgenokontrastních látek

Čas (min)	průtok (ml/min)	A (%)	B (%)	křivka
počáteční	0.1	5	95	
1.0	0.1	5	95	6
5.0	0.2	50	50	6
6.0	0.2	100	0	6
7.0	0.2	100	0	11
8.0	0.1	5	95	6
9.0	0.1	5	95	6
12.0	0.0	5	95	11

ESI- Stanovení fenoxycarboxylových kyselin a léčivKolona ACQUITY UPLC[®] BEH C18 1,7 μ m, 2,1x50 mm.

Průtok mobilní fáze: 0,5 ml/min

Teplota: 40°C

Složení mobilní fáze: A - methanol, B - 5% methanolu

Tabulka č.3: Gradient pro ESI- Stanovení fenoxycarboxylových kyselin a léčiv

Čas (min)	průtok (ml/min)	A (%)	B (%)	křivka
počáteční	0.5	0	100	
1.5	0.5	0	100	11
3.75	0.5	89	11	6
4.0	0.5	100	0	1
4.8	0.5	100	0	11
5.3	0.5	0	100	6
5.8	0.5	0	100	1
11.0	0.0	0	100	11

Hmotnostní spektrometr měří v režimu Multiple reaction Monitoring (MRM), kdy se na kvadrólu MS₁ vybrané pseudomolekulové ionty sledovaných látek [M+H]⁺ pro pozitivní mód a [M-H]⁻ ionty pro negativní mód při optimálním napětí na kóně (Cone Voltage, CV) podrobí kolizi při optimální kolizní energii (Collision energy, CE) a na kvadrólu MS₂ se měří vybrané produktové ionty, specifické pro danou látku. V jednom okně, segmentu, se měří několik MRM přechodů pro několik látek. Doba, po kterou se měří daný přechod se nazývá Dwell Time, pro ESI+ 10 ms, pro ESI- 25 -75 ms. Doba mezi jednotlivými přechody (Inter-channel Delay) 10 ms. Přechod, kdy prekurzor přechází na produkt se označuje prekurzor > produkt a vyjadřuje velikosti poměru hmotnosti iontu a jeho náboje (m/z).

Tabulka č.4: Základní nastavení hmotnostního analyzátoru

Polarita	ESI+	ESI-
Kapilára (V)	3500	3500
Kona (V)	Závislé na přechodu	
Extraktor (V)	3	3
RF Čočka (V)	0.1	0.1
Teplota iontového zdroje (°C)	120	120
Desolvatační teplota (°C)	350	400
Průtok dusíku kónou (L/h)	100	50
Průtok desolvatační (L/h)	700	1000
Průtok argonu kolizní celou (ml/min)	0.05	0.05
LM 1 Rozlišení	12.5	13.5
HM 1 Rozlišení	12.5	13.5
Ion Energie 1	0.5	0.5
Vstup (Entrance)	2	1
Kolizní energie (eV)	Závislé na přechodu	
Výstup (Exit)	2.0	0.0
LM 2 Rozlišení	12.5	13.5
HM 2 Rozlišení	12.5	13.5
Ion Energie 2	3.0	3.0
Detektor- fotonásobič (V)	620	675

Přesnost měření hmot u kvadrupólového přístroje je přibližně jednotková a ověřuje se pomocí roztoku připraveného smícháním 10 % mravenčí kyseliny, 0,1 mol/l NaOH a acetonitrilu v poměru 1:1:8. Tento roztok se používá k ověření hmot v rozsahu 50 – 2000 m/z pomocí kalibračního souboru NaFPos.cal . Provádí se po odstavení stroje, výpadku elektřiny, případně jednou za půl roku.

Přechody se určují přímou infuzí roztoku stanovované látky (cca 10 ng/ul) pomocí stříkačky, za současného průtoku mobilní fáze o přibližném složení jako při LC analýze. Optimalizují se obecné parametry , které jsou společné pro všechny látky analyzované při dané analýze (teploty, průtoky, napětí v iontovém zdroji) a dále se pro každou látku optimalizuje napětí na kóně (CV) a pro každý přechod se optimalizuje kolizní energie (CE).

Tyto údaje pro sledované látky jsou uvedeny v následujících tabulkách č. 5-7.

Tabulka č.5: Stanovení rentgenokонтрастních látek

Pozitivní mód, Dwell time 25ms, Inter-channel delay 10ms

čas, min	látka	kvant. přechod	CV	CE	konfir. přechod	CV	CE
5,02	Iopamidol	777.7 > 558.7	35	22	777.7 > 386.8	35	42
5,3	Iohexol	821.7 > 803.5	35	20	821.7 > 602.6	35	26
5,37	Iomeprol	777.7 > 404.8	35	42	777.7 > 686.5	35	22
5,43	Diatrizoate	614.7 > 361.0	36	17	614.7 > 233.1	36	36
5,52	Iopromid	791.8 > 572.7	40	26	791.8 > 558.7	40	26

Tabulka č.6: Stanovení fenoxycarboxylových kyselin a léčiv

Negativní mód, Dwell time 25-75 ms, Inter-channel delay 10ms

čas, min	látka	kvant. přechod	CV	CE	konfir. přechod	CV	CE	IST
3,02	Dicamba	218.9 > 174.9	11	7	220.9 > 176.9	11	7	2
3,15	Bentazone	239.1 > 174.9	37	20	239.1 > 196.9	37	20	1
3,16	Bentazone D6, ISTD1	245.1 > 131.9	37	26				
3,55	2,4-D 6xC13, ISTD2	225.0 > 166.8	20	16				
3,57	2,4-D	219.0 > 160.8	17	16	219.0 > 124.8	17	26	2
3,61	MCPA D6, ISTD3	205.0 > 146.9	20	20				
3,64	MCPA	198.9 > 140.8	24	16	198.9 > 104.8	24	16	3
3,81	Dichlorprop	233.0 > 160.8	17	16				2
3,85	2,4,5-T	252,9 > 194.9	20	20				2
3,86	MCPP	213.0 > 140.9	24	16				2
4,35	MCPB D6, ISTD4	233.1 > 146.8	16	18				
4,37	MCPB	227.1 > 140.8	15	10				4
4,39	Diclofenac	293.9 > 161	17	12	293.9 > 213.8	17	20	
4,49	Ibuprofen	205.0 > 160.8	18	8				

ZPŮSOB VYHODNOCENÍ

Kvalitativní vyhodnocení se provádí porovnáním absolutních retenčních časů pro daný kvantifikační přechod. Kde je intenzivní konfirmační přechod, využívá se poměru kvantifikačního a konfirmačního přechodu. Pro kvantitativní vyhodnocení se používá metoda izotopového zředování, pokud je k dispozici izotopově značený standard, nebo metody kalibrační přímky na vnější standard.

Tabulka č.7: Stanovení pesticidů a léčiv v pozitivním módu

Pozitivní mód, Dwell time 10 ms, Inter-scan delay 10 ms, Inter-channel delay 10 ms

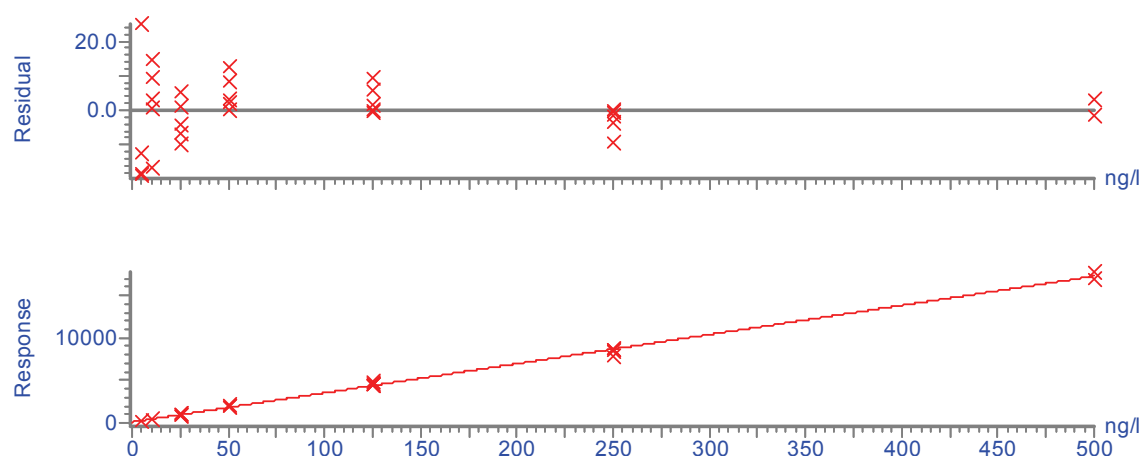
RT min	látka	kvant. přechod	CV	CE	konfir. přechod	CV	CE	MRM seg.	ISTD
4,26	Sulfamethoxazol	254.1 > 156	29	16	254.1 > 92	29	28	1	1
4,35	Thifensulfuron-methyl	388.1 > 167.0	26	15	388.1 > 205.1	24	24	1	1
4,35	Nicosulfuron	411.2 > 182	25	18	411.2 > 213.1	25	18	1	1
4,43	Kofein	194.9 > 109.9	35	22	194.9 > 137	35	18	1	1
4,50	Chlorsulfuron	358,1 > 166,9	29	17	358,1 > 140.9	29	17	1	1
4,59	Desisopropyl atrazin	174.0 > 131.9	32	18	174.0 > 95.9	32	18	1	2
4,61	Trimethoprim	291.0 > 229.9	39	24	291.0 > 260.9	39	24	1	2
4,80	Metamitron	203.1 > 175.1	32	16	203.1 > 104	32	26	1	1
4,98	Desethylatrazin	188.1 > 145.9	45	16	188.1 > 103.9	45	26	1	2
5,15	Metoxuron	229.2 > 72	26	18	229.2 > 156	26	22	1	1
5,55	Triflusulfuron-methyl	493.1 > 264.1	27	20	493.1 > 461.1	27	12	2	1
5,70	Hexazinone	253.3 > 171	26	16	253.3 > 71.1	26	35	2	2
5,74	Simazine	202.1 > 132	33	18	202.1 > 124.1	33	20	2	2
5,90	Carbamazepin	237.2 > 194.1	32	22	237.2 > 179	32	34	2	1
6,01	Monolinuron	215.0 > 126	23	20	215.0 > 147.9	23	14	3	1
6,20	Chlortoluron	213.2 > 72	25	20	213.2 > 46.1	25	14	3	1
6,23	Metobromuron	259.1 > 148	24	16	259.1 > 170.1	24	22	3	1
6,38	Methabenzthiazuron	222.1 > 149.9	21	32	222.1 > 123	21	43	4	1

RT min	látka	kvant. přechod	CV	CE	konfir. přechod	CV	CE	MRM seg.	ISTD
6,40	Atrazin	216.2 > 174	32	18	216.2 > 96	32	24	4	2
6,43	Atrazin D5, ISTD2	221.2 > 179.1	36	18	221.2 > 101.1	36	26	4	
6,43	Isoproturon D6, ISTD1	213.2 > 78	25	18	213.2 > 171	25	16	4	
6,43	Metazachlor	278.2 > 134	18	24	278.2 > 210.1	18	10	4	2
6,45	Isoproturon	207.2 > 72	26	20	207.2 > 165.1	26	14	4	1
6,49	Lenacil	235.2 > 153	22	18	235.2 > 135.8	22	32	4	2
6,51	Diuron	233.1 > 72	24	20	235.1 > 72	27	22	4	1
7,04	Ethofumesat	287.0 > 258.9	28	10	287.0 > 120.9	28	16	5	2
7,07	Linuron	249.1 > 160.0	26	20	249.1 > 133	26	38	5	1
7,08	Sebuthylazine	230.2 > 174	32	26	230.2 > 131.9	32	26	5	2
7,23	Propazin	230.2 > 188.1	33	18	230.2 > 146	33	24	5	2
7,26	Chlorbromuron	295.1 > 124.9	26	34	295.1 > 182	26	18	5	1
7,39	Terbuthylazine	230.2 > 174	32	26	230.2 > 96.0	33	26	5	2
7,49	Propyzamid	256.0 > 189.7	23	14	256.0 > 172.7	23	24	5	2
7,84	Prometryn	242.1 > 199.9	35	18	242.1 > 157.8	35	24	5	2
7,92	Terbutryn	242.0 > 185.9	29	18	242.0 > 90.9	29	26	5	2
7,96	Alachlor	270.2 > 162	23	22	270.2 > 238.1	23	10	5	2
8,00	Metolachlor	284.2 > 252.2	24	16	284.2 > 176.1	24	26	5	2
8,35	Propiconazol	342.0 > 68.9	35	22	342.0 > 158.7	35	26	5	2

VÝSLEDKY A DISKUSE

Na následném obrázku č.2 je ukázka kalibrace pro carbamazepin (10-500 ng/l), pět opakování na každé hladině.

Compound name: Carbamazepin
 Correlation coefficient: $r = 0.998624$, $r^2 = 0.997250$
 Calibration curve: $34.3435 \cdot x + 91.5036$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



Obrázek č.2: Kalibrační závislost pro carbamazepin

V následujících tabulkách č. 8-9 jsou uvedeny pracovní charakteristiky pro jednotlivé analýzy: pracovní rozsah a nejistoty měření získané z regulačních diagramů.

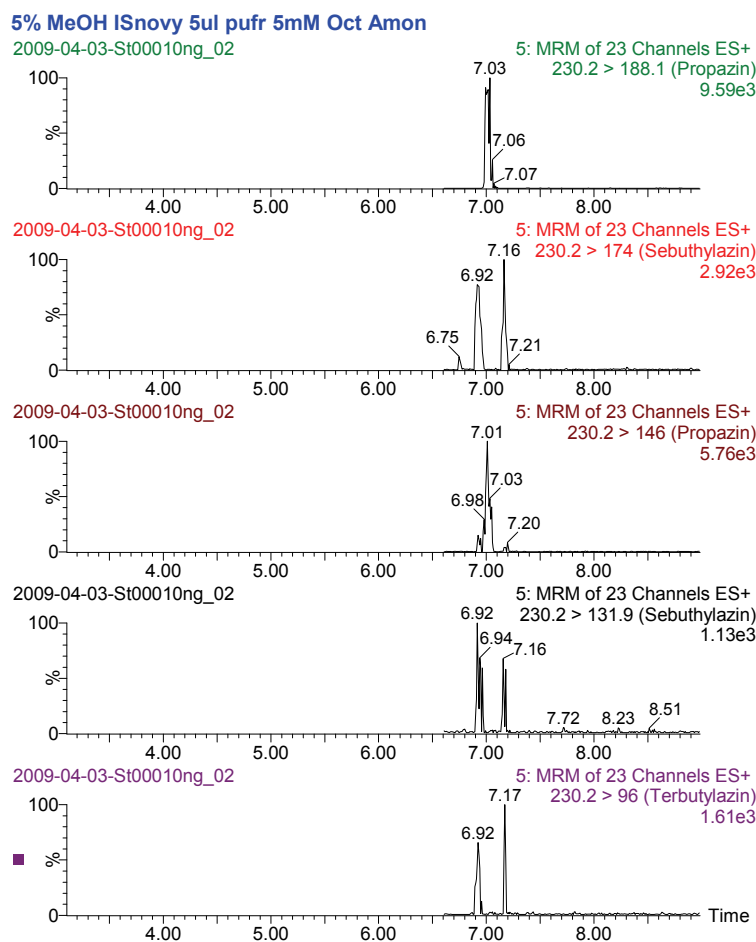
Tabulka č.8: Pracovní charakteristiky pro ESI+

Parametr	Pracovní rozsah vody	Pracovní rozsah pevné vzorky	Nejistota
	ng/l	µg/kg sušiny	%
Sulfamethoxazol	20-1000	20-1000	30
Thifensulfuron-methyl	20-1000	20-1000	25
Nicosulfuron	50-1000	50-1000	30
Kofein	100-1000	100-1000	30
Desisopropyl atrazin	20-1000	20-1000	30
Trimethoprim	10-1000	10-1000	25
Metamitron	20-1000	20-1000	30
Desethylatrazin	20-1000	20-1000	25
Metoxuron	20-1000	20-1000	25
Triflusaluron-methyl	10-1000	10-1000	25
Hexazinone	10-1000	10-1000	25
Simazine	20-1000	20-1000	25
Carbamazepin	10-1000	10-1000	25
Monolinuron	20-1000	20-1000	25
Chlortoluron	20-1000	20-1000	25
Metobromuron	20-1000	20-1000	30
Methabenzthiazuron	20-1000	20-1000	25
Atrazin	10-1000	10-1000	25
Isoproturon	20-1000	20-1000	25
Lenacil	10-1000	10-1000	25
Diuron	10-1000	10-1000	25
Ethofumesat	20-1000	20-1000	30
Linuron	20-1000	20-1000	25
Sebuthylazine	20-1000	20-1000	25
Propazin	10-1000	10-1000	25
Chlorbromuron	50-1000	50-1000	30
Terbuthylazine	20-1000	20-1000	25
Propyzamid	10-1000	10-1000	30
Prometryn	10-1000	10-1000	25
Terbutryn	10-1000	10-1000	25
Alachlor	20-1000	20-1000	25
Metolachlor	10-1000	10-1000	25
Propiconazol	50-1000	50-1000	30

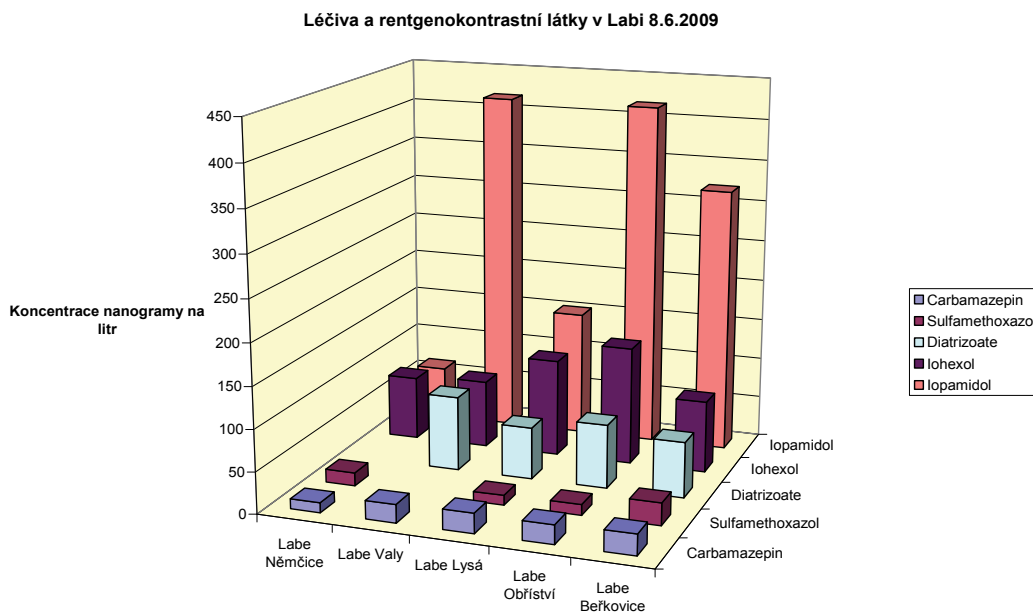
Tabulka č. 9: Pracovní charakteristiky pro ESI- a rentgenokонтрастní látky

Parametr	Pracovní rozsah	Nejistota
	ng/l	%
Bentazon	20-1000	30
2,4-D	20-1000	30
MCPA	20-1000	30
Dichlorprop	20-1000	30
2,4,5-T	20-1000	30
MCPP	20-1000	30
MCPB	50-1000	30
Diclofenac	20-1000	30
Ibuprofen	20-1000	30
Iopamidol	100-1000	30
Iohexol	100-1000	30
Iomeprol	100-1000	30
Diatrizoate	100-1000	30
Iopromid	100-1000	30

Na následujícím obrázku č. 3 je ilustrována důležitost chromatografické separace, pro stanovení látek se stejnými přechody: sebutylazin (RT=6,92 min) a terbutylazin (RT= 7,16 min) na přechodu 230,2 > 174 a 230,2 > 146 na koncentrační hladině 10 ng/l. V čase 7,03 min eluuje propazin, ale ten má selektivní přechod 230,2 > 188,1, resp. 230,2 > 146.



Obrázek č.3: Chromatogramy jednotlivých přechodů (SRM) pro sebutylazin, propazin a terbutylazin.



Obrázek č. 4: Nálezy léčiv a rentgenokontrastních látek v nanogramech na litr v Labi dne 8.6.2009

ZÁVĚR

Popsaná metoda založená na přímém nástřiku vody (povrchové, pitné, atd.) a následné analýze UPLC/MS/MS je dostatečně citlivá pro stanovení vybraných pesticidů a farmak (mez stanovitelnosti v rozmezí 10 - 50, resp. 100 ng/l pro jednotlivé látky). Metoda je zatížena matričními vlivy, které ovlivňují výtěžek extrakce. Proto je nutné měřit vzorky paralelně metodou se standardním přídatkem a korigovat na aktuální výtěžek pro danou látku v daném vzorku. Metoda je nenáročná na přípravu vzorku a umožňuje doplňovat sledované látky o další látky, které jsou za daných podmínek separovány a ionizují při daném složení mobilní fáze.

SEZNAM LITERATURY

1. Spotřeba pesticidů – účinné látky v roce 2007, Státní rostlinolékařská správa, Praha – Tišnov, Česká republika, http://www.srs.cz/portal/page/portal/SRS_Internet_CS/or/or_spotr_pripr/2007
2. ČSN EN ISO 10695, Jakost vod - Stanovení vybraných sloučenin s organicky vázaným dusíkem a fosforem – Metody plynové chromatografie, Český normalizační institut, 1.4.2001.
3. ČSN EN ISO 10695, Jakost vod - Stanovení vybraných fenoxyalifatických herbicidů, včetně bentazonu a hydroxybenzonitrilů, plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií po extrakci tuhými fázemi a derivatizací, Český normalizační institut, 1.10.2003.
4. ČSN EN ISO 15913, Jakost vod - Stanovení vybraných herbicidů - Metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie s UV detekcí po extrakci do tuhé fáze (SPE), Český normalizační institut, 1.11.1998.
5. U.S. EPA Metod 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., December 2007.
6. Gross, J.H.: Mass Spectrometry - A Textbook, 1st ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2004, ISBN 3-540-40739-1.
7. Grumbach, E.S., Wheat, T.E., Mazzeo, J.R.: The Application of Ultra Performance LCTM for High Speed, High Resolution Chromatographic Methods; Eastern Analytical Symposium, November 16th, 2005, <http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/wa43197.pdf>
8. Stoob, K., Singer, H., Götz, Ch., Ruff, M., Müller, S.: Fully automated online solid-phase extraction coupled directly to LC-MS/MS: Quantification of sulphonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters., J. Chromatography A, 1097, 138-147, 2005.
9. Seitz, W., Schultz, W., Weber, W.H.: Novel application of highly sensitive liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry for the direct detection of ultra-trace levels of contaminants in water., Rapid Commun. Mass Spectrom., 20, 2281-2285, 2006.

STANOVENÍ VYBRANÝCH LÉČIV VE VODÁCH TECHNIKOU LC/MS/MS

Lumír Kule, Pavla Dolenská, Milan Koželuh

*Povodí Vltavy, státní podnik, Vodohospodářská laboratoř Plzeň,
Denisovo nábřeží 14, 304 20 Plzeň
kule@pvl.cz, dolenska@pvl.cz, kozeluh@pvl.cz*

1. ÚVOD

Technika kapalinové chromatografie s detektorem umožňujícím násobnou hmotnostní detekci (LC/MS/MS) patří mezi nejmladší analytické techniky a zároveň mezi metody s dynamickým vývojem. Tato technika se dosud používala převážně ve farmaceutických společnostech, nyní se však stále více rozšiřuje do oblasti sledování kvality vod. Hlavním důvodem tohoto trendu je nutnost sledování nových typů organických látek, např. léčiv, hormonů, silně polárních pesticidů, které je často nemožné stanovit jinou analytickou technikou. Kromě uvedených skupin analytů lze touto technikou stanovit i široký rozsah již sledovaných látek, jako jsou např. triazinové herbicidy, fenoxalkánové kyseliny, deriváty kys. močové, chlorované fenoly a mnoho dalších. V současnosti jsou na trhu nejčastěji prodávány systémy s trojitým kvadrupólem, systémy pracující na principu iontové pasti a systémy TOF (time of flight). Mezi hlavní výhody techniky LC/MS/MS patří vysoká citlivost a zároveň velká selektivita stanovení. Mezi „klasické“ techniky předúpravy vodných vzorků patří např. extrakce kapalina-kapalina nebo extrakce na tuhou fázi (SPE). Díky vysoké citlivosti MSD lze však v této technice využít i přímý nástřik nezakonzentrovaného a nečistěného vodného vzorku a přitom dosáhnout srovnatelných mezí stanovitelnosti (jednotky - desítky ng/l). Jednoduchá předúprava vzorku zaručuje velkou úsporu času i materiálového vybavení a zároveň je možné stanovit i silně polární a nestabilní látky, které se jen velmi obtížně extrahují.

Tato práce se zabývá stanovením třech analytů ze skupiny léčiv, které byly od začátku roku 2009 zahrnuty do provozního monitoringu povrchových vod Povodí Vltavy, metodou přímého nástřiku vodného vzorku. Jedná se o Ibuprofen, Diclofenac a Karbamazepin, které patří mezi nejčastěji užívaná léčiva. Tyto látky se dostávají do vodního ekosystému především z čištění odpadních vod, protože se nedají zcela odstranit běžnými způsoby čištění odpadních vod.

Ibuprofen:

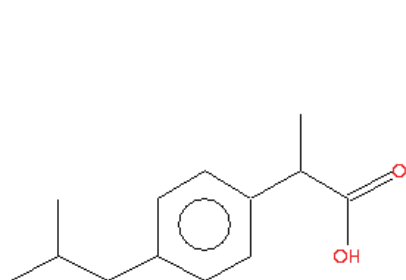
Toto léčivo patří do skupiny antiflogistika, analgetika a antipyretika. Užívá se při mírných a středních bolestech různého původu (především bolesti kloubů, svalů, zubů, hlavy a menstruační bolesti), zvýšené teplotě a při zánětech. Prodává se pod různými komerčními názvy, např. Apo-Ibuprofen, Brufen, Dolgit, Ibalgin, Nurofen aj.

Diclofenac:

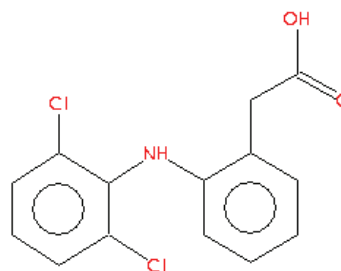
Tento lék patří do skupiny antiflogistika, antirevmatika a analgetika. Používá se ve formě sodných nebo draselných solí při léčbě bolestivých poúrazových a pooperačních stavů s projevy otoku či zánětu, bolestí zad a bolestí při menstruaci. Dále se používá při akutních i chronických zánětech kloubů a měkkých tkání pohybového ústrojí provázených bolestivostí, otoky a kloubní ztuhlostí. Prodává se pod různými komerčními názvy, např. Voltaren, Voltarol, Diclon, Difen, Voveran, Dicloflex aj.

Karbamazepin:

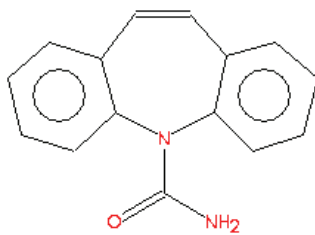
Toto léčivo patří do skupiny antiepileptika a antineuralgika. Požívá se k léčbě epilepsie, bolestí v oblasti obličejové (trojklanný nerv) a bolestivých křečových stavů různého původu (např. bolesti nervů při cukrovce nebo roztroušené skleróze). Používá se i k prevenci epileptických záchvatů při odvykací léčbě závislosti na alkoholu a k léčbě bipolární afektivní poruchy. Prodává se pod různými komerčními názvy, např. Timonil, Neurotol, Finlepsin aj.



Ibuprofen



Diclofenac

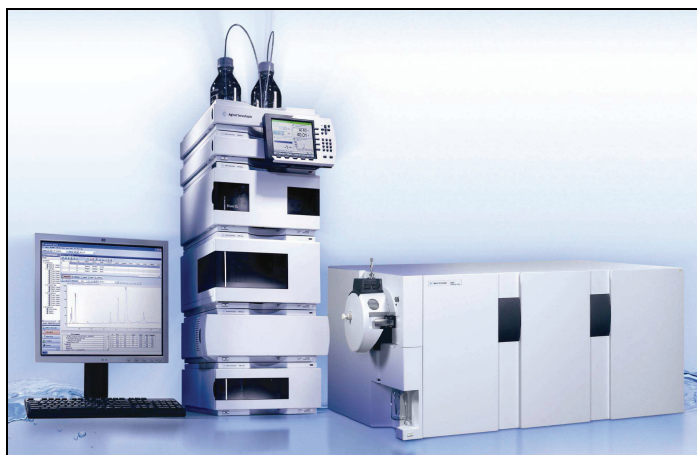
**Karbamazepin**

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

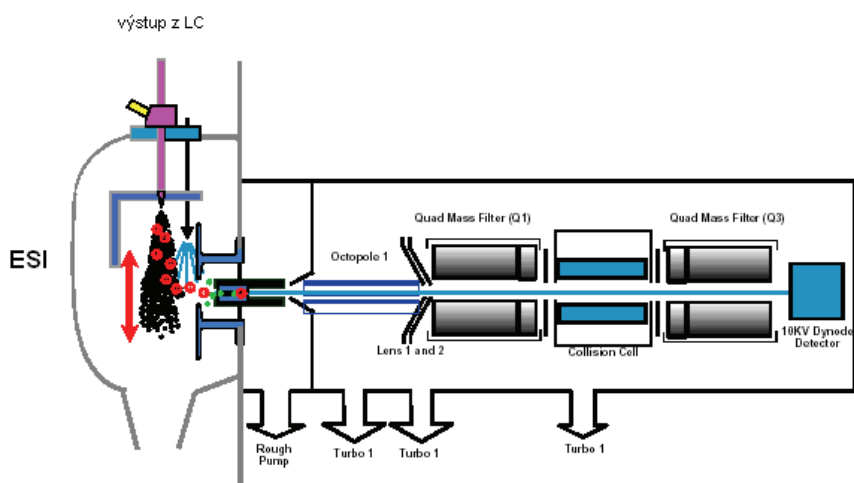
2.1. Použité zařízení

Pro stanovení uvedených analytů používáme systém kapalinového chromatografu Agilent 1200 Series RRLLC s binárním vysokotlakým gradientem a detektor Agilent 6410 Triple Quadrupole se dvěma hyperbolickými kvadrupóly mezi kterými je umístěná hexapólová kolizní cela. Jako reakční plyn se používá dusík o čistotě ECD. Zdrojem sušícího plynu je generátor dusíku Peak Scientific N110DR. Možné ionizační techniky jsou ESI+, ESI-, APCI+ a APCI-. Rychlost scanu je >5200 amu/s. Systém umožňuje přímý nástřik vzorku až do objemu 1500 µl, tlakový limit je 600 bar.

Obr. 1: Kapalinový chromatograf 1200 Series RRLLC s detektorem 6410 Triple Quadrupole



Obr. 2: Schéma hmotnostního analyzátoru Triple Quadrupole 6410 Agilent Technologies



2.2. Analýza vzorků vod metodou LC/MS/MS:

Předúprava vzorků:

Vzorky povrchových vod pro stanovení léčiv se odebírají do hnědých skleněných vzorkovnic a konzervují zamražením. Předúprava vzorků vod spočívá pouze v odstředění 5 minut při 3500 ot/min. Poté následuje už jen úprava pH přidavkem konc. kys. octové (v případě měření v ESI- $\text{pH} \leq 3$) a přidavek směsi vnitřních standardů.

Ibuprofen a Diclofenac stanovujeme přímým nástřikem 1000 μl vodného vzorku, který obsahuje 5 % metanolu (přídavek ve formě směsného roztoku vnitřních standardů) při použití ionizace ESI-. Meze stanovitelnosti pro Ibuprofen a Diclofenac jsou 50 ng/l. Rozšířená nejistota při použití koeficientu $k = 2$ je pro Ibuprofen 35 % a pro Diclofenac 30 %.

Parametry LC: kolona: Zorbax Eclipse-XDB 4,6 x 100 mm, ϕ částic 3,5 μm

mobilní fáze: A: voda + 0,05% kys. octové

B: metanol + 0,05% kys. octové

průtok MF: 0,25 ml/min

gradientový program:	čas (min)	% B
	2,0	5
	2,1	50
	9,0	100
	14,0	100
	14,1	5

Parametry QQQ: MRM mód

teplota sušícího plynu: 250 °C

průtok sušícího plynu: 9 l/min

tlak v nebulizéru: 45 psi

napětí na kapiláře: 3000 V

Karbamazepin stanovujeme přímým nástřikem 500 μl vodného vzorku, který obsahuje 5 % metanolu (přídavek ve formě směsného roztoku vnitřních standardů) při použití ionizace ESI+. Mez stanovitelnosti pro Karbamazepin je 20 ng/l. Rozšířená nejistota při použití koeficientu $k = 2$ je 25 %.

Parametry LC: kolona: Zorbax Eclipse-XDB 4,6 x 50 mm, ϕ částic 1,8 μm

mobilní fáze: A: voda + 0,1% kys. mravenčí + 5 mM mravenčanu amonného

B: metanol + 0,1% kys. mravenčí + 5 mM mravenčanu amonného

průtok MF: 0,25 ml/min

gradientový program:	čas (min)	% B
	0,2	5
	1,0	30
	8,0	60
	13,0	100
	16,0	100
	16,1	5

Parametry QQQ: MRM mód

teplota sušícího plynu: 350 °C

průtok sušícího plynu: 9 l/min

tlak v nebulizéru: 45 psi

napětí na kapiláře: 3000 V

Tabulka 1: Parametry MRM

Látka	MRM 1	Frag. (V)	CE (V)	MRM 2	Frag. (V)	CE (V)
Ibuprofen	205,2 → 161	70	0			
Ibuprofen D3	208,1 → 164,2	70	0			
Diclofenac	294,1 → 250,1	70	6	294,1 → 213,9	70	16
Diclofenac D4	298,1 → 254	70	6	298,1 → 216,9	70	18
Karbamazepin	237,1 → 194	120	18	237,1 → 192,1	120	32
Karbamazepin D10	247,2 → 204,2	120	20	247,2 → 202,1	120	31

3. VÝSLEDKY A DISKUSE:

Metoda LC/MS/MS pro stanovení Karbamazepinu, Diclofenacu a Ibuprofenu při použití ionizace ESI+ a ESI- byla vytvořena a zvalidována v druhé polovině roku 2008 a v dubnu 2009 byla akreditována u Českého institutu pro akreditaci (ČIA). Uvedená léčiva jsou stanovována v rámci provozního monitoringu povrchových vod Povodí Vltavy od ledna 2009 na 31 vybraných odběrových místech – profilech. V grafech na Obr. 3 je uveden celkový výskyt pozitivních nálezů těchto léčiv v období leden-květen 2009 vyjádřený v %. Obecně se dá říci, že největší nálezy jsou pravidelně nalézány na profilech pod velkými čistírnami odpadních vod, což samozřejmě souvisí s užíváním těchto léčiv a jejich splachy do odpadních vod.

V případě Diclofenacu bylo 53 % nálezů pod mezí stanovitelnosti (50 ng/l). V intervalu 50 – 99 ng/l bylo 22 % nálezů, zatímco v intervalu 100-999 bylo 24 % nálezů. Pozitivní nálezy větší než 1000 ng/l tvořily 1 %. Nejvyšší pozitivní nález 1700 ng/l byl nalezen na profilu Mže-Stříbro 12.5.2009 (viz. Tabulka 2 a Obr. 4).

U Ibuprofenu bylo pod mezí stanovitelnosti (50 ng/l) jen 36 % nálezů. V intervalu 50 – 99 ng/l bylo 28 % nálezů, zatímco v intervalu 100-999 bylo 35 % nálezů. Pozitivní nálezy větší než 1000 ng/l tvořily 1%. Nejvyšší pozitivní nález 10 000 ng/l byl nalezen na profilu Zákolanský potok - Kralupy 11.5.2009 (viz. Tabulka 2 a Obr. 4).

Nálezy Karbamazepinu byly v 39 % pod mezí stanovitelnosti (20 ng/l). V intervalu 50 – 99 ng/l bylo 49 % nálezů, zatímco v intervalu 100-999 bylo 12 % nálezů. Pozitivní nálezy větší než 1000 ng/l nebyly nalezeny. Nejvyšší pozitivní nález 450 ng/l byl nalezen na profilu Zákolanský potok - Kralupy 4.2.2009 (viz. Tabulka 2 a Obr. 4).

V Tabulce 2 a 3 a na Obrázku 4 a 5 jsou uvedeny nálezy těchto léčiv na vybraných profilech Povodí Vltavy. Z těchto měření je vidět v některých případech relativně velký rozptyl pozitivních nálezů těchto léčiv v uvedených lokalitách, který může souviset s režimem vypouštění vyčištěných odpadních vod. Zatím bylo bohužel naměřeno příliš málo dat na kvalifikované vyloučení odlehlých hodnot. Výše uvedená léčiva jsou látky semipolární a dá se proto předpokládat jejich částečná sorbce na pevných částicích v tocích (sedimenty, plaveniny, biologické materiály apod.). Bylo by proto do budoucna velice zajímavé stanovovat uvedená léčiva i v pevných materiálech.

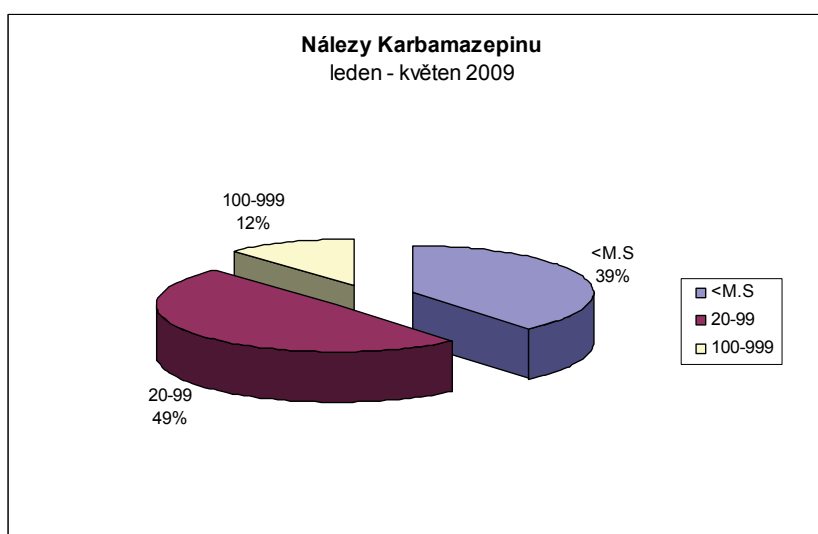
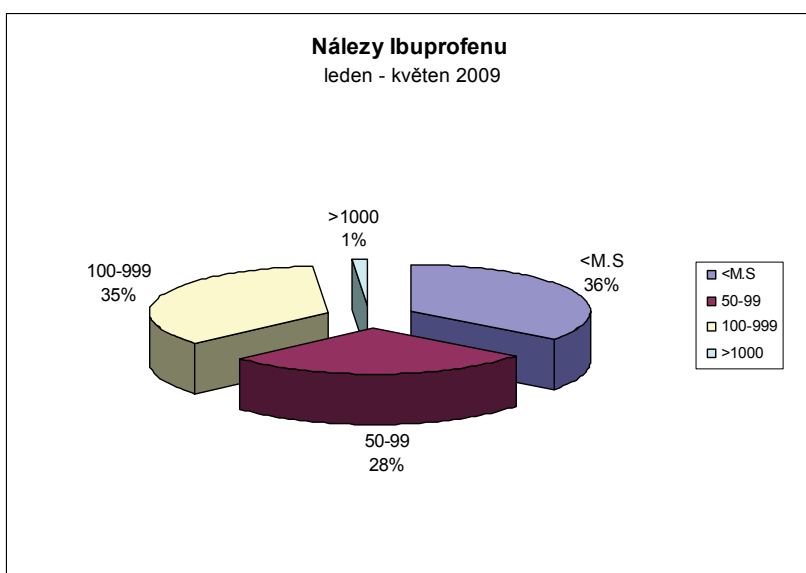
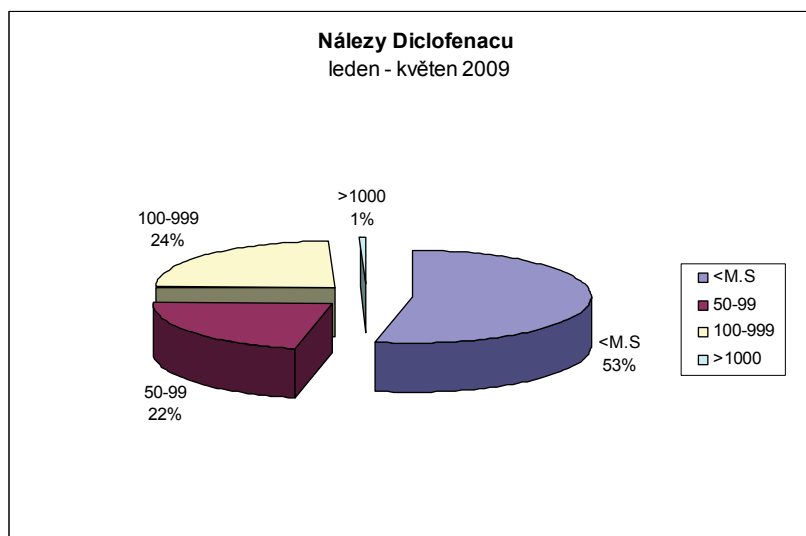
Při měření metodou přímého nástřiku velkého objemu vzorku bylo prokázáno, že běžné povrchové vody není nutné před analýzou filtrovat, ale stačí provést odstředění vzorku (je však nutné používat on-line předfiltry pro ochranu LC kolony). Při analýze přímým nástřikem velkého objemu vzorku však dochází ke zhoršení rozlišení a snížení životnosti dané kolony.

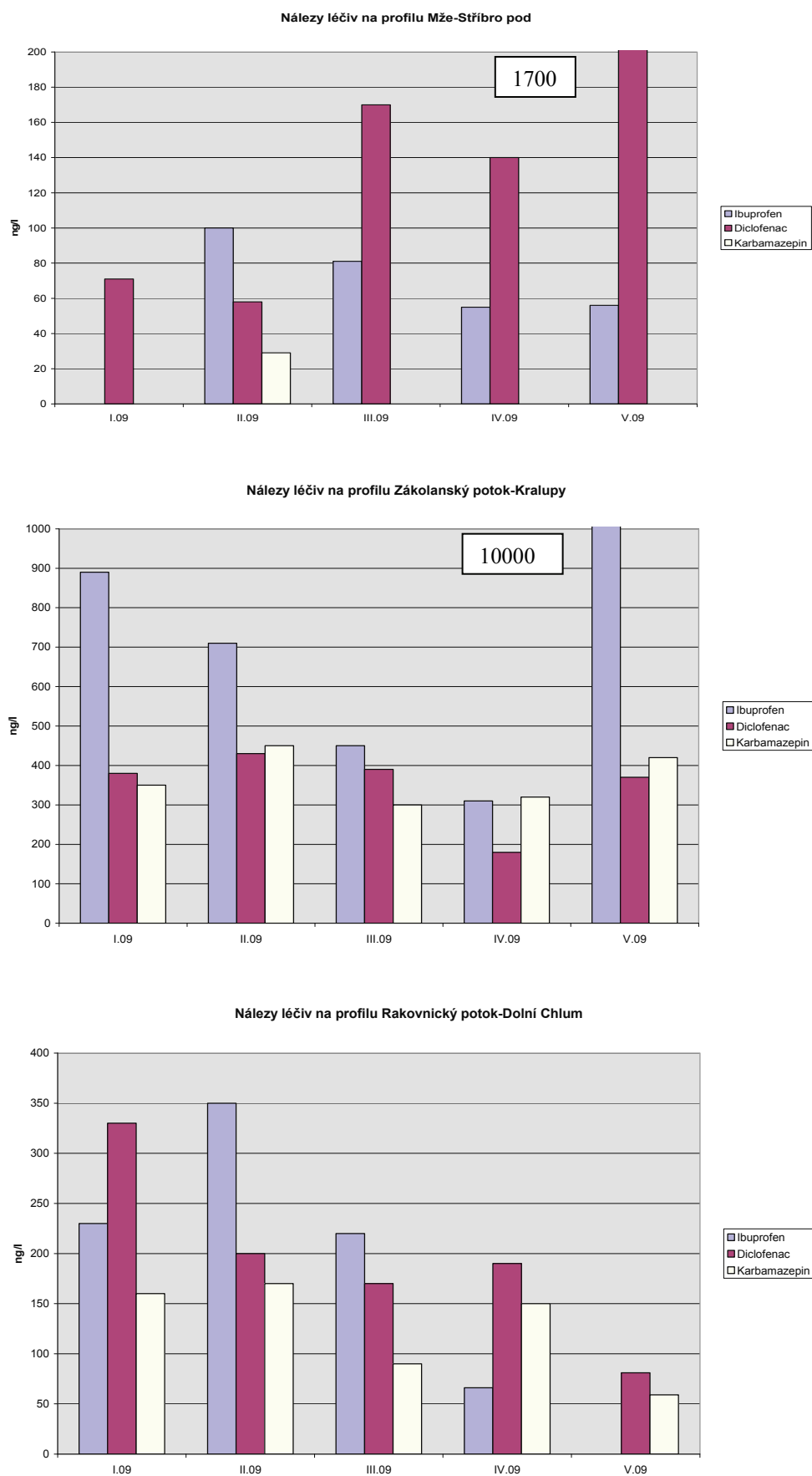
Tabulka 2: Nálezy léčiv v povrchových vodách na vybraných profilech (ng/l)

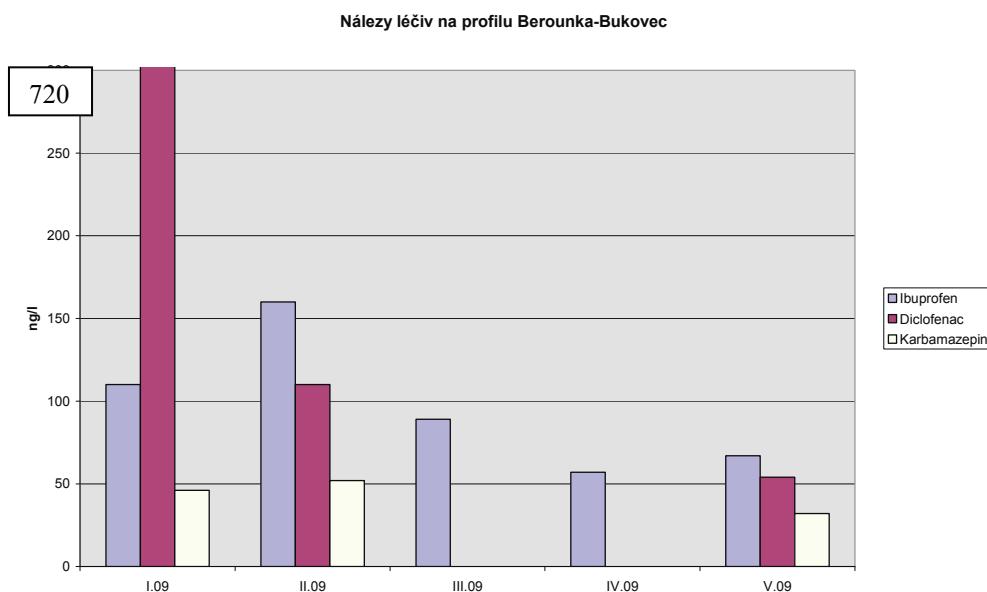
profil	datum	Ibuprofen	Diclofenac	Karbamazepin	profil	datum	Ibuprofen	Diclofenac	Karbamazepin
Mže Stříbro pod	I-09	< 50	71	< 20	Zákolanský potok Kralupy	I-09	890	380	350
	II-09	100	58	29		II-09	710	430	450
	III-09	81	170	< 20		III-09	450	390	300
	IV-09	55	140	< 20		IV-09	310	180	320
	V-09	56	1700	< 20		V-09	10000	370	420

Tabulka 3: Nálezy léčiv v povrchových vodách na vybraných profilech (ng/l)

profil	datum	Ibuprofen	Diclofenac	Karbamazepin	profil	datum	Ibuprofen	Diclofenac	Karbamazepin
Rakovnický potok Dolní Chlum	I-09	230	330	160	Berounka Bukovec	I-09	110	720	46
	II-09	350	200	170		II-09	160	110	52
	III-09	220	170	90		III-09	89	< 50	< 20
	IV-09	66	190	150		IV-09	57	< 50	< 20
	V-09	< 50	81	59		V-09	67	54	32

Obr. 3: Nálezy léčiv v povrchových vodách Povodí Vltavy (ng/l)

Obr. 4: Nálezy léčiv v povrchových vodách na vybraných profilech (ng/l)

Obr. 5: Nálezy léčiv v povrchových vodách na vybraných profilech (ng/l)

4. ZÁVĚR

V této práci jsme ověřili možnost měřit Karbamazepin, Diclofenac a Ibuprofen metodou LC/MS/MS při použití přímého nástřiku velkého objemu vodného vzorku a zhodnotili nálezy těchto léčiv v povrchových vodách Povodí Vltavy. Byl zjištěn velmi četný výskyt těchto látek v povrchových vodách v řádu desítek až stovek ng/l.

Metoda přímého nástřiku má bezpochyby mnoho významných výhod (úspora pracovní síly, času a chemikálií, možnost stanovit i silně polární a málo stabilní látky, které se nedají stanovit předúpravou pomocí SPE). Na druhou stranu má metoda nástřiku velkého objemu nečištěného vzorku nevýhody v horším rozlišení (větší šířce píků), delší analýze a kratší životnosti kolony.

5. POUŽITÁ LITERATURA

1. Wolfram Seitz, Wolfgang Schulz and Walter H.Weber: Novel applications of highly sensitive liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry for the direct detection of ultra-trace levels of contaminants in water, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006, 20: 2281-2285
2. EPA Metod 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS, December 2007
3. Christopher Borton, Hesham Globarah, Loren Olson: Analysis of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in River Water, *Application Note Applied Biosystems* 2007
4. Chin-Kai Meng, Stehen L.Werner and Edward T.Furlong: Determination of Pesticides in Water by SPE and LC/MS/MS in Both Positive and Negative Ion Modes, *Application Note Agilent Technologies* 2006
5. www.sukl.cz, heslo Karbamazepin, Diclofenac a Ibuprofen

MUSK XYLEN A DALŠÍ SYNTETICKÉ MOŠUSOVÉ LÁTKY V POVRCHOVÝCH VODÁCH ČR

Věra Očenášková¹, Danica Pospíchalová¹, Hana Donátová¹, František Pudil²

¹Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v.v.i., Podbabská 30, Praha 6

²VŠCHT, FPBT, Ústav chemie a analýzy potravin

ÚVOD

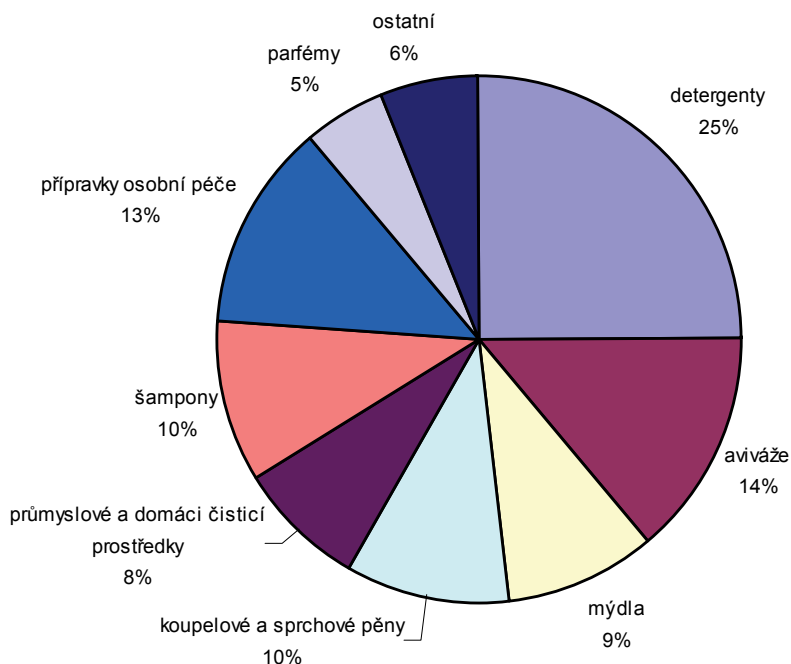
Evropská komise pro chemické látky ECHA v říjnu loňského roku sestavila z 15 látek tzv. kandidátský seznam „velmi znepokojivých látek (SVHC – substances of very high concern)“. Z těchto látek bylo vybráno 7 prioritních sloučenin, které projdou procesem autorizace. Na základě této autorizace nebude možno uvedené látky dále používat bez specifických omezení. Jednou z těchto látek je musk xylen – 5-terc-butyl-2,4,6-metaxylen, CAS N° 81-15-2. Musk xylen je rovněž uveden ve Směrnici evropského parlamentu a rady 2008/105/ES ze dne 16. prosince 2008 o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky v příloze III mezi látkami podléhajícími přezkumu pro případnou identifikaci jako prioritní látky nebo prioritní nebezpečné látky.

Musk xylen patří mezi syntetické mošusové látky (SML). Jejich historie sahá až do roku 1888, kdy Albert Baur poprvé vyrobil syntetický mošus (pracoval na výrobě výbušnin a jeden z jeho reakčních produktů měl sladkou mošusovou vůni) a záhy ho uvedl na trh pod názvem Musk Baur, Musk B nebo také Tonquinol. Ve stejném roce Schnauffer a Hupfeld vyrobili musk xylen. Jeho cena tehdy byla 300 dolarů za libru, dnes se cena syntetických mošusů pohybuje mezi 2 – 10 dolary. Syntetické mošusové látky velmi rychle nahradily do té doby používané přírodní pižmové látky, které byly ve voňavkářství důležité odedávna.

Syntetické mošusové látky lze rozdělit do tří skupin:

1. Nitromošusové sloučeniny – jedná se o syntetické dinitro a trinitrobenzeny s typickou pižmovou vůní a tvoří přibližně 35 % celosvětové roční produkce SML. Jsou uvedeny v tabulce 1. Nejvýznamnějšími zástupci jsou musk xylen a musk keton.
2. Polycyklické mošusové sloučeniny – jsou to substituované deriváty indanu a tetralinu. Tvoří 61 % světové produkce SML. Nejrozšířenějšími představiteli této skupiny jsou Galaxolide (HHCB) a Tonalide (AHTN). Jsou uvedeny v tabulce 2.
3. Makrocyclické mošusové látky jsou svou strukturou nejbližší přírodním pižmům. Jejich výrobní cena je však vysoká a organoleptické vlastnosti horší než u předchozích dvou skupin.

Pro voňavkářský průmysl mají syntetické mošusy velký význam. Nejen že mají samy teplou, smyslnou a dlouhotrvající vůni, ale zároveň slouží jako fixativum pro další vonné látky. Kromě již uvedených výrobků se musk xylen a ostatní mošusy používají také do osvěžovačů vzduchu. V následujícím grafu je znázorněno použití SML v EU podle jednotlivých typů produktů.



Musk xylen se do jednotlivých přípravků přidává ve velmi nízkých koncentracích (zdroj: Wikipedia). Pokud přípravek obsahuje více než 0,1 % musk xyleny, musí o tom být zákazník informován.

PRODUKT	Hmotnostní %
Pleťové krémy	0,0075
Deodoranty	0,0075
Šampony	0,01
Čistící prostředky pro domácnost	0,02
Voda po holení	0,03
Toaletní mýdlo	0,04
Osvěžovače vzduch	0,07
Kolínské a toaletní vody	0,075
Parfémy	0,05 – 0,1

Spotřeba musk xyleny výrazně poklesla v 80. letech, kdy se poprvé objevily zprávy o jeho nálezech v životním prostředí. Japonští badatelé identifikovali musk xylen a musk keton v rybách z řeky Tama v Tokiu. Tyto nálezy vedly k tomu, že použití musk xyleny je v Japonsku zakázáno již od roku 1982. V Evropě je použití musk xyleny stále povoleno (podle Kosmetické direktivy), kromě přípravků pro orální péči. V Evropě se v současnosti SML nevyrábějí, jejich hlavním světovým producentem je Čína.

Musk xylen a další mošusové látky byly nalezeny v povrchových vodách, mušlicích, garnátech, rybách, v lidské tukové tkáni a mateřském mléce, v sedimentech, kalcích a dalších matricích. Vyskytují se v pitných vodách i ve vzduchu.

Všechny syntetické mošusové látky jsou mimořádně chemicky stabilní, mají nízkou biodegradabilitu a jsou silně lipofilní. Musk xylen je explozivní a karcinogenní – míra rizika byla uznána jako hraniční hodnota a musk xylen se tak stal příkladem nejnižší hladiny takových rizik, které je třeba již uvažovat. Je velmi persistentní (vP) a velmi bioakumulativní (vP) ve vodním prostředí (označení jako vPvB substance) a je první sloučeninou, která byla shledána jako „substance of very high concern“ (SVHC) právě pro tyto vlastnosti.

První informace o výskytu SML v Labi jsou ze sledování ARGE ELBE v letech 1998 – 1999, kdy byly stanovovány SML v sedimentovatelných plaveninách v německé části Labe od hraničního profilu s ČR Schmilka až po Grauerort a kumulace těchto látek v konzumních rybách. Kontaminace ryb v české části Labe byla sledována ve stejném období. U ryb odlovených v lokalitě Hřensko (hraniční profil se SRN) byly nalezeny nejvyšší koncentrace tonalidu a galaxolidu (3194 mg/kg a 1289 mg/kg tuku).

STANOVENÍ SYNTETICKÝCH MOŠUSOVÝCH LÁTEK

Syntetické mošusové látky byly vyextrahovány z 1 litru vzorku vody do 10 ml vhodného rozpouštědla (např. pentan, hexan). Extrakt byl vysušen bezvodým síranem sodným a zakonzentrován na přesný objem. Takto připravený vzorek byl analyzován metodou GC-MS v SIM modu. Čištění extraktu u povrchových vod není nutné. Sekundární kontaminace při zpracování vzorku je velmi snadná.

Analýzy byly prováděny nejprve na plynovém chromatografu HP 5890 Serie II vybaveném hmotnostně selektivním detektorem 5971A, autosamplerem a vyhodnocovací PC jednotkou se softwarem ChemStation, později na plynovém chromatografu Agilent Technologies 6890N s víceúčelovým automatickým dávkovačem vzorků Gerstel MPS 2, hmotnostně selektivním detektorem Agilent 5973 a vyhodnocovací PC jednotkou se softwarem MSD Productivity ChemStation. Vlastní chromatografická analýza probíhala na křemenné kapilární koloně DB-XLB o délce 30 m, vnitřním průměru 0,25 mm a tloušťce filmu stacionární fáze 0,25 µm. Teplotní program byl upraven takto: počáteční teplota 60 °C (2 min), teplotní gradient 20 °C/min do 160 °C (0 min), 3 °C/min do 200 °C (0 min) a 20 °C/min do 250 °C (7 min). Teplota nástřiku byla 250 °C. Jako nosný plyn bylo použito helium o konstantním průtoku 1 ml/min. V současné době je používána kolona HP-5MS.

Mez stanovení (GC-MS) je pro nitromošusové látky 5 ng/l a pro polycyklické mošusové látky 2,5 ng/l.

VÝSKYT SML V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Výskyt syntetických mošusových látek v povrchových vodách je v České republice sledován od roku 2002, kdy byly v projektu Výskyt a pohyb nebezpečných látek v hydrosféře ČR (VaV 650/03/00) sledovány čtyři nejrozšířenější SML – musk xylen, musk keton, Galaxolide a Tonalide. Musk xylen byl nalezen pouze ve vzorcích z řeky Bíliny v Ústí nad Labem, v ostatních vzorcích byl v některých případech v detekovatelném množství pod mezí stanovitelnosti. Maximální naměřená koncentrace v řece Bílině byla 40 ng/l, průměr za rok 2002 v tomto profilu byl 18 ng/l.

Musk keton byl kvantifikován asi v 50 % vzorků, jeho koncentrace s výjimkou řeky Bíliny nepřesahovala 10 ng/l. Nejvyšší naměřená koncentrace v řece Bílině byla 30 ng/l, roční průměr 14,5 ng/l.

Polycyklické mošusové látky byly nalezeny ve všech analyzovaných vzorcích povrchové vody. Koncentrace HHCB se pohybovaly od 17 ng/l v řece Moravě, odběrné místo Lanžhot, do 551 ng/l ve vzorku z profilu Zelčín na řece Vltavě. V průměru nejvyšší byla koncentrace HHCB v Čechách v řece Bílině v Ústí nad Labem, na Moravě v řece Svatce v Rajhradě. Koncentrace AHTN byly řádově nižší, pohybovaly se od 3,7 ng/l v řece Moravě, profil Lanžhot, do 73 ng/l v řece Bílině v Ústí nad Labem.

V dalších letech (2003 – 2006) byly syntetické mošusové látky sledovány ve vybraných profilech českých řek. Například v roce 2004 byla nejvyšší koncentrace galaxolidu nalezena v řece Bílině v profilu Ústí nad Labem (284 ng/l), tonalidu v Labi v Děčíně (93 ng/l) a musk xylen a musk keton rovněž v řece Bílině v profilu Ústí nad Labem (1,47 ng/l a 8,2 ng/l). V roce 2005 byly nejvyšší koncentrace galaxolidu, tonalidu i musk ketonu nalezeny v řece Svatce v profilu Rajhrad (306 ng/l, 60 ng/l a 19 ng/l).

V letech 2007-2009 byly sledovány v rámci situačního monitoringu ve 111 profilech řek Čech a Moravy

V roce 2007 byla nejvyšší nalezená koncentrace pro musk xylen 9,14 ng/l v profilu Bílina Ústí nad Labem, pro musk keton 21,2 ng/l v profilu Mandava Varnsdorf, pro galaxolide 11 400 ng/l v profilu Mandava Varnsdorf a pro tonalide 2340 ng/l ve stejném profilu. Galaxolide byl nalezen ve všech analyzovaných vzorcích povrchových vod, tonalide v 80,5 % vzorků, musk keton v 2,3 % a musk xylen v 0,91 % vzorků.

V roce 2008 byla nejvyšší nalezená koncentrace pro musk xylen 36,1 ng/l v profilu Odra Jakubčovice, pro musk keton 61,6 ng/l v profilu Sázava Pikovice, pro galaxolide 1720 ng/l v profilu Bílina Ústí nad Labem a pro tonalide 193 ng/l ve stejném profilu. Galaxolide byl nalezen ve všech analyzovaných vzorcích povrchových vod, tonalide v 92 % vzorků, musk keton v 6,4 % a musk xylen v 1,2 % vzorků.

Nálezy musk xylen v povrchových jsou naprosto ojedinělé a od počátku sledování výskytu mošusových látek v povrchových vodách ČR se četnost výskytu musk xylen snižuje. Koncentrace musk xylen je v jednotkách ng/l, výjimku tvoří především řeka Bílina, kde jsou nálezy hojnější a koncentrace se pohybují v desítkách ng/l.

Syntetické mošusové jsou typickým příkladem komunálního znečištění vodních toků a dopadem antropogenního znečištění na všechny složky životního prostředí. Objevili se i návrhy používat SML jako indikátor komunálního znečištění povrchových vod. V tocích se projevuje vliv městských aglomerací, např. vliv Brna na profil Svatka Rajhrad, či Prahy v profilu Vltava Libčice. Rovněž je patrný sezónní vliv, kdy se nejvyšší nálezy vyskytují ke konci roku (listopad, prosinec).

ZÁVĚR

Musk xylen byl v povrchových vodách ČR byl nalezen pouze v přibližně 1 % analyzovaných vzorků a jeho koncentrace se obvykle pohybuje v jednotkách ng/l. Syntetické mošusové látky, především galaxolide a tonalide, byly nalezeny až na výjimky ve všech analyzovaných vzorcích vod. V roce 2004 byl příspěvek galaxolidu k celkové kontaminaci v průměru 80 % a tonalidu 20%. V průběhu dalších let docházelo se snižování podílu tonalidu na celkové kontaminaci. V roce 2008 je poměr HHCB/AHTN v průměru 90/10. Příspěvek ostatních mošusových látek je zanedbatelný.

Musk xylen a další syntetické mošusové látky byly jedním z parametrů sledovaných v rámci situačního monitoringu chemického a ekologického stavu povrchových vod.

Data zpracovaná v tomto příspěvku byla naměřena v Referenční laboratoři složek životního prostředí a odpadů VÚV T.G.M., v.v.i. pro ČHMÚ, kterému děkuji za jejich poskytnutí a pro VÚV T.G.M., v.v.i.

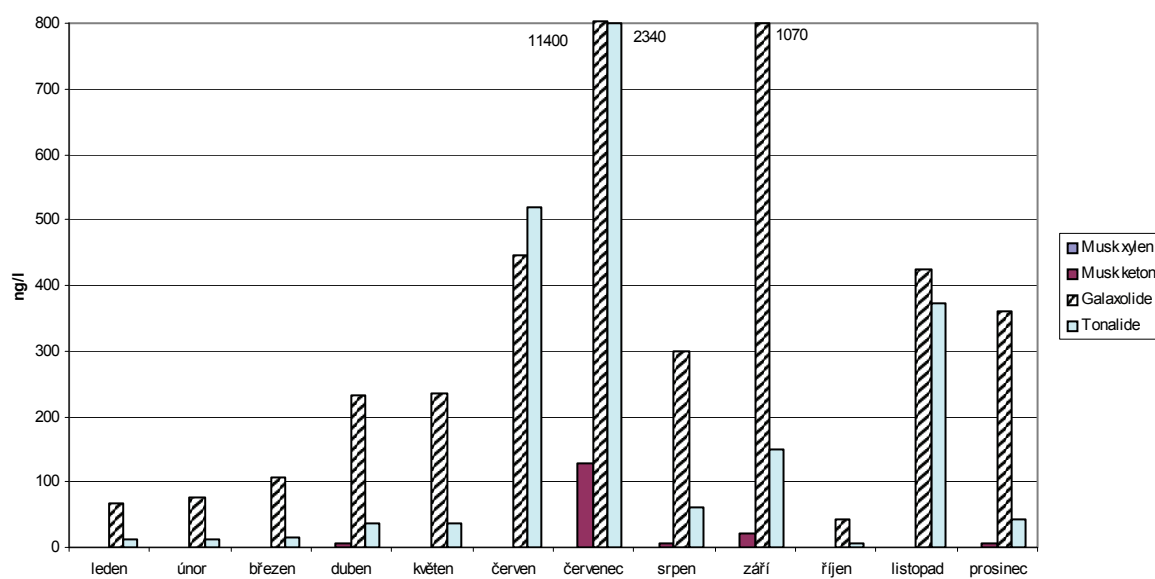
Tabulka 1: Nitromošusové sloučeniny

Strukturní vzorec	Sumární vzorec	Chemický název (Akronym)	Obchodní název	CAS No.
	$C_{12}H_{15}N_3O_6$	1- <i>tert</i> -butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzen (MX)	Musk xylene	81-15-2
	$C_{14}H_{18}N_2O_5$	4-acetyl-1- <i>tert</i> -butyl-3,5-dimethyl-2,6-dinitrobenzen (MK)	Musk ketone	81-14-1
	$C_{13}H_{18}N_2O_4$	1- <i>tert</i> -butyl-2,6-dinitro-3,4,5-trimethylbenzen	Musk tibetene	145-39-1
	$C_{12}H_{16}N_2O_5$	1- <i>tert</i> -butyl-3,5-dinitro-2-methoxy-4-methylbenzen	Musk ambrette	83-66-9
	$C_{14}H_{20}N_2O_4$	4,6-dinitro-1,1,3,3,5-pentamethylindan	Musk moskene	116-66-5

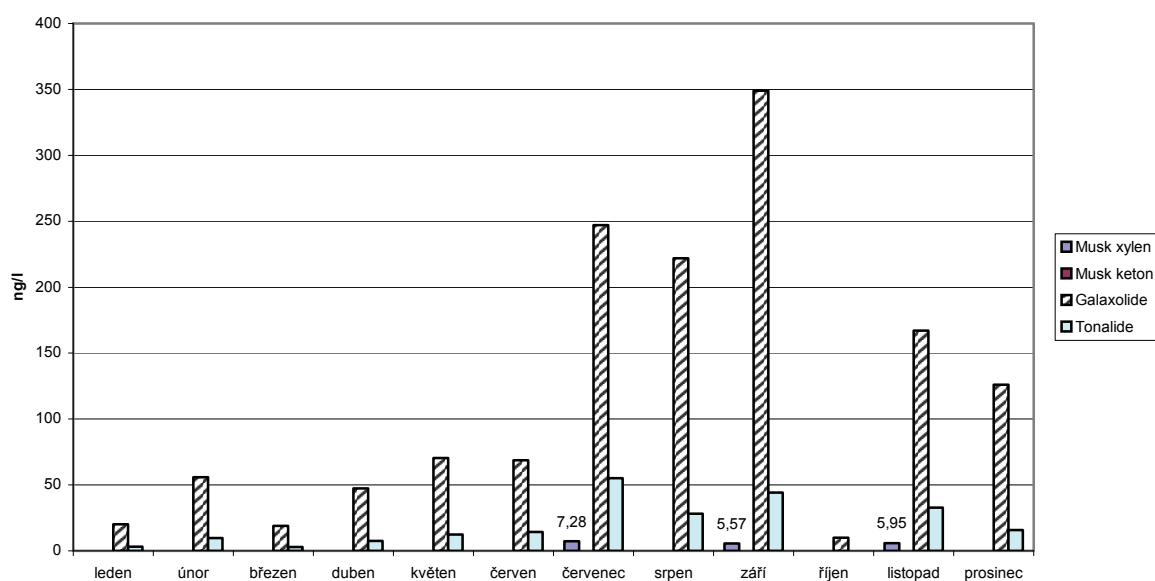
Tabulka 2: Polycyklické mošusové sloučeniny

Strukturní vzorec	Sumární vzorec	Chemický název (Akronym)	Obchodní název	CAS No.
	$C_{18}H_{26}O$	1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta[g]-2-benzopyran (HHCB)	Galaxolide □ Abbalide □ Pearlide □	1222-05-5
	$C_{18}H_{26}O$	1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)-ethanone (AHTN)	Tonalide □ Fixolide □	1506-02-1 21445-77-7
	$C_{17}H_{24}O$	1-[6-(1,1-dimethylethyl)-2,3-dihydro-1,1-dimethyl-1H-inden-4-yl]-ethanone (ADBI)	Celestolide □ Crysolide □	13171-00-1
	$C_{17}H_{24}O$	1-(2,3-dihydro-1,1,2,3,3,6-hexamethyl-1H-inden-5-yl)-ethanone (AHDI)	Phantolide □	15325-35-0
	$C_{14}H_{22}O$	1,2,3,5,6,7-hexahydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4H-inden-4-one (DPMI)	Cashmeran □	33704-61-9
	$C_{18}H_{26}O$	1-(3-ethyl-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)-ethanone (ATTN)	Versalide □	88-29-9

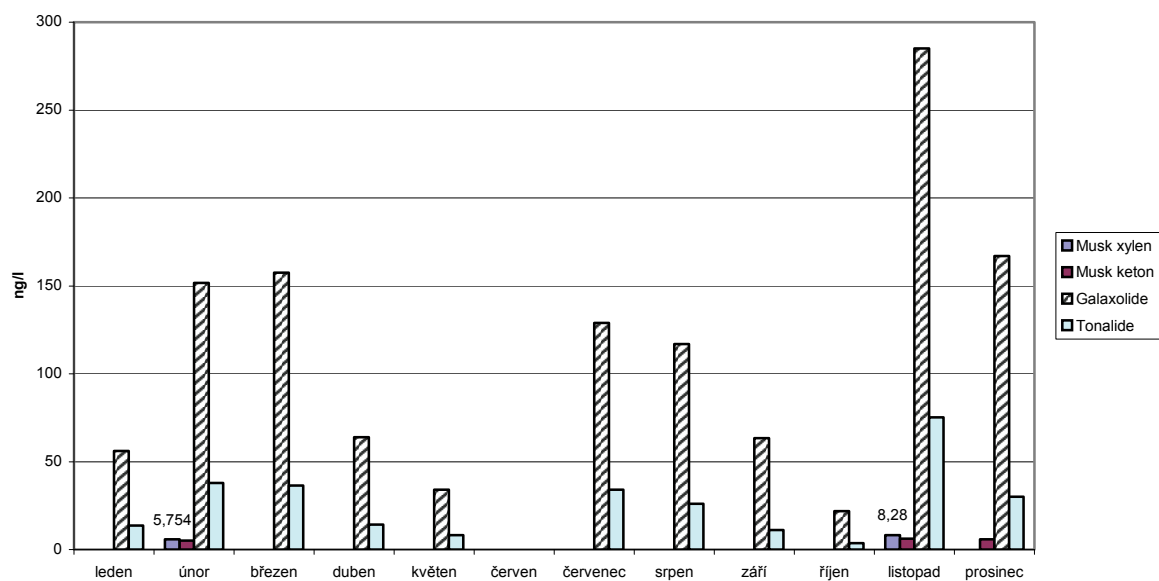
Mandava Varnsdorf 2007



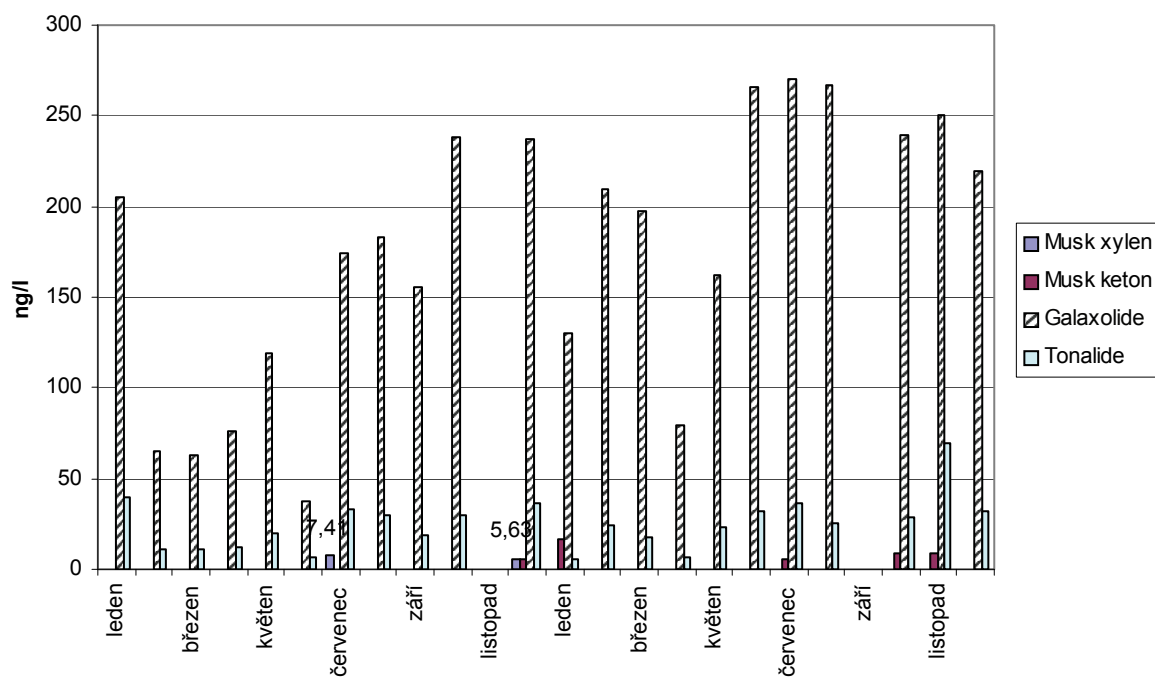
Svratka Rajhrad 2007



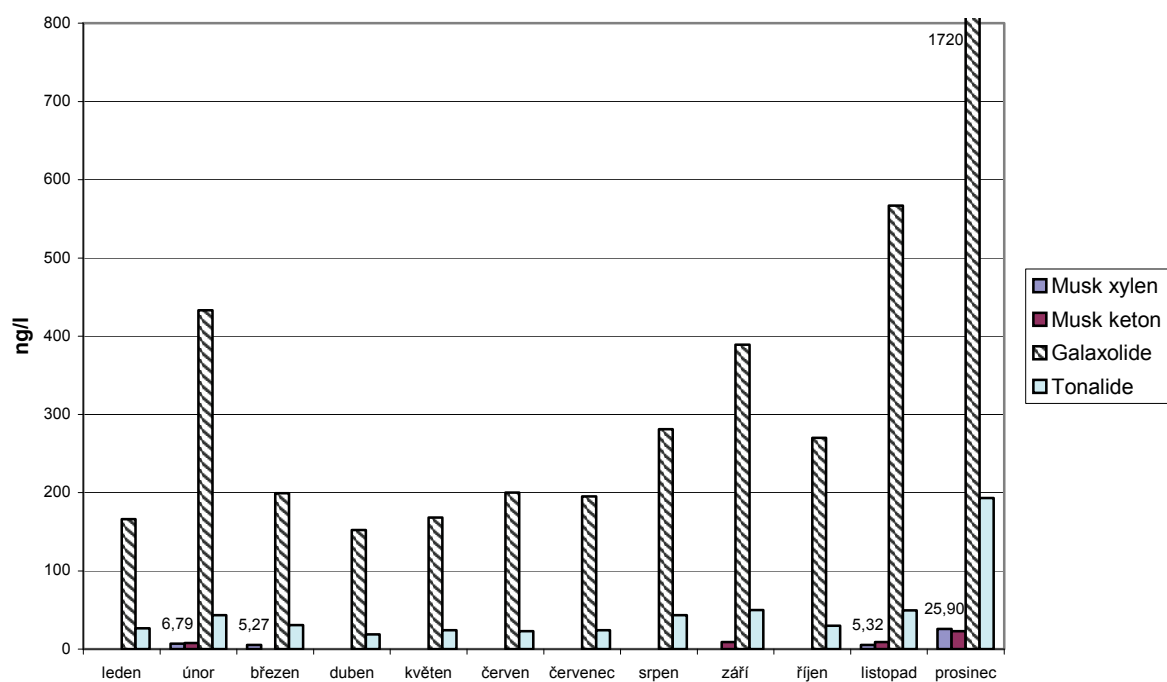
Trkmanka Podívín 2007



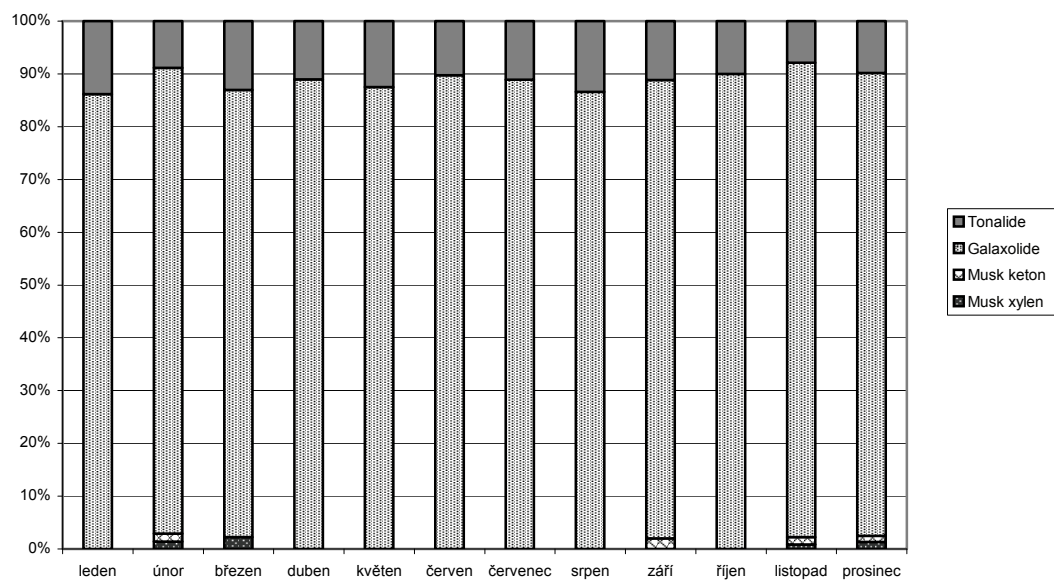
Dřevnice Otrokovice 2007 - 2008



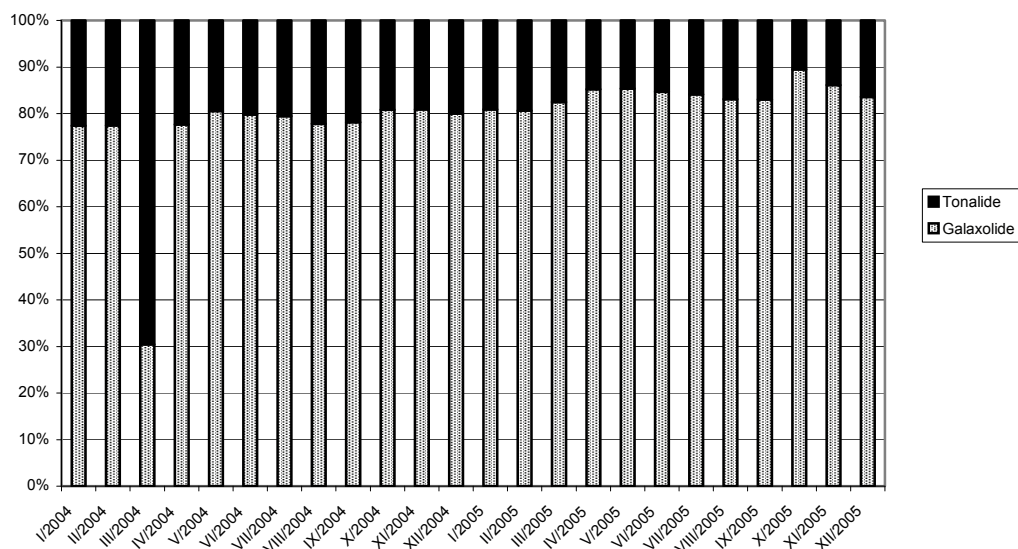
Bílina Ústí nad Labem 2008



Příspěvek jednotlivých kontaminantů k celkovému zatížení SML v profilu Bílina Ústí nad Labem (2008)



Příspěvek jednotlivých kontaminantů k celkovému zatížení SML v profilu Rajhrad
(Svratka) v letech 2004 - 2005



POUŽITÁ LITERATURA

- SAGARIN, E.: The Science and Art of Perfumery, Google Books
- GATERMANN R., HELLOU J., HUEHNERFUSS H., RIMKUS G., ZITKO V.: Polycyclic and nitromusk in the environment: A comparison between Canadian and European aquatic biota. *Chemosphere* 38(1999) 14, 3431-3441
- YAMAGISHI, T., NIYAZAKI, T., HORII, S., KANEKO, S.: Identification of musk xylene and musk ketone in freshwater fish collected from the Tama river, Tokyo. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 26(1981) 656-662
- YAMAGISHI, T., NIYAZAKI, T., HORII, S., AKIYAMA, K.: Synthetic musk residues in biota and water from Tama river and Tokyo bay (Japan). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 12(1983) 83-89
- HAHN J.: Untersuchungen zum Vorkommen von Moschus-xylol in Fischen. *Deut. Lebensm.-Rundsch.* **89** (1993) 175-177
- GATERMANN R., HUEHNERFUSS H., RIMKUS G., WOLF M., FRANKE S.: The distribution of nitrobenzene and other nitroaromatic compounds in North Sea. *J. Mar. Pollut. Bull.* **30** (1995) 221-227
- RIMKUS G.G., WOLF M.: Nitro musk fragrances in biota from freshwater and marine environment. *Chemosphere* **30** (1995) 641-651
- RIMKUS G. G., RIMKUS B., WOLF M.: Nitromusk in human adipose tissue and breast milk. *Chemosphere* **29** (1994) 421 - 432
- LIEBL B., EHRENSTORFER S.: Nitro musks in human milk *Chemosphere* **27** (1993) 2253 - 2260
- MUELLER S., SCHMID P., SCHLATTER CH.: Occurrence of nitro and non-nitro benzoid musk compounds in human adipose tissue. *Chemosphere* **33** (1996) 1, 17-28
- RIMKUS G. G., BUTTE W., GEYER H. J.: Critical considerations on the analysis and bioaccumulation of musk xylene and other syntetic nitromusks in fish. *Chemosphere* **35** (1997) 1497 - 1507
- VaV 650/03/00 Výskyt a pohyb nebezpečných látek v hydrosféře ČR, dílčí úkol Výzkumný monitoring vybraných nebezpečných látek v povrchových a podzemních vodách ČR., zadavatel: Český hydrometeorologický ústav, Praha 2003
- RIMKUS G., BRUNN H.: Synthetische Moschusduftstoffe – Anwendung, Anreicherung in der Umwelt und Toxikologie – Teil 1 Herstellung, Anwendung, Vorkommen in Lebensmitteln, Aufnahme durch den Menschen. *Ernaehrungs-Umschau* **43** (1996) 442 – 449
- FROMME H., OTTO T., PILZ K., NEUGEBAUER F.: Levels of synthetic musks, bromocyclene and PCB in eel (*Anguilla anguilla*) and PCBs in sediment samples from some waters of Berlin/Germany. *Chemosphere* **39** (1999) 10, 1723-1735
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES ze dne 16. Prosince 2008 o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky

- EC (2005): Risk Assessment Report Vol. 55, 2005 pro 5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene), CAS 81-15-2, EINECS: 201-329-4
- RPA (2008): Data on manufacture, import, export, uses and releases of musk xylene (CAS N°81-15-2) as well as information on potential alternatives to its use. Zpráva připravená pro ECHA
- ECHA (2008): Support document for identification of 5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-M-xylene as substance of very high concern
- ECHA (2009): Prioritization and annex XIV background information pro 5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene)
- ECHA (2009): Justification for the draft recommendation of inclusion in annex XIV pro 5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene)
- OSPAR Commission (2004): OSPAR background document on musk xylene and other musks
- HAJŠLOVÁ, J., GREGOR, P., CHLÁDKOVÁ, V., ALTEROVÁ, K.: Musk compounds in fish from Elbe River, *Organohalogen Compd.* 39(1998)253-256
- WIEGEL, S., HARMS, H., REINCKE, H., STACHOL, B., WOLF, S.(2000): Syntetické vonné mošusové látky v Labi. Sborník 9. Magdeburský seminář o ochraně vod, str. 269 - 270
- http://echa.europa.eu/chem_data/candidate_list_en.asp
- PECK, A. M., HORNBuckle, K.C.: Environmental sources, occurrence, and effects of synthetic musk fragrances. *J. Environ. Monit.* 8 (2006) 874-879

STANOVENÍ CHLORFENOLŮ V SEDIMENTECH A KALECH S VYUŽITÍM EXTRAKCE ASE

Kristýna Jursíková, Barbora Kotková, Danica Pospíchalová

VÚV T.G.M. Praha, Podbabská 30
kristyna_jursikova@vuv.cz

ÚVOD

Chlorfenoly (CP) patří mezi stále sledované prioritní polutanty patrně kvůli jejich persistenci i negativnímu vlivu na živé organismy. Do životního prostředí se dostávají pouze v důsledku lidské činnosti. Mají nežádoucí účinky na imunitní systém, jsou toxické pro rostliny, houby i vodní živočichy, proto byly používány jako herbicidy, pesticidy, fungicidy, insekticidy.

Tradiční metody pro stanovení chlorfenolů v pevných matricích jsou tvořeny několikanásobnou extrakcí analytů do vhodného organického rozpouštědla (např. hexan, dichlormethan), zkoncentrováním a čištěním extraktu i výslednou analýzou na plynovém chromatografu [1,2]. Tyto techniky jsou poměrně pracné a zdlouhavé a navíc vyžadují použití velkého objemu mnohdy toxického rozpouštědla.

Metoda použitá pro stanovení chlorfenolů v kalech s sedimentech v tomto příspěvku je nazývána ASE (accelerated solvent extraction) též PLE (pressurized liquid extraction). V cele z nerezové oceli probíhá extrakce pevné matrice rozpouštědlem za vysoké teploty a tlaku, za podmínek které výrazně zvyšují rychlost extrakčního procesu a snižují objem použitého rozpouštědla.

Natlakováním cely je možné uchovat organické rozpouštědlo v kapalně fázi i při relativně vysokých extrakčních teplotách. Navíc při vyšších teplotách vzrůstá rychlost difúze, rozpustnost analytů a přenos hmoty a klesá viskozita a povrchové napětí rozpouštědla. Tyto změny zvyšují kontakt analytu s rozpouštědlem, zlepšují extrakci, která může být provedena rychleji a s menším množstvím rozpouštědla oproti klasickým metodám [3,4].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Extrakce analytů z pevné matrice probíhala na přístroji ASE 300 od firmy Dionex. Během extrakce probíhala v cele in situ derivatizace chlorfenolů na acetáty směsí rozpouštědel toluen, acetanhydrid, pyridin v poměru objemů (100:1:0,5) za teploty 120°C, tlaku 14 MPa po dobu 8 minut [5]. Volný objem cely byl vyplněn inertním materiálem hydromatrixem.

Získaný extrakt byl čištěn technikou GPC na přístroji od firmy Waters skládající se z autosampleru, čerpadla, UV/VIS detektoru a sběrače frakcí. Analyty byly separovány od nečistot na koloně Envirogel od fy Waters. Jako mobilní fáze byl použit dichlormethan.

Výsledné analýzy byly provedeny na plynovém chromatografu 6890N s hmotnostním detektorem 5973N GC-MS od fy Agilent měřícím v SIM modu na koloně Restek RTx-5silMS 30 m×250 μm× 0,25μm. Ionty použité ke kvantifikaci jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1: Mode SIM, ionty vybrané k identifikaci a kvantifikaci

Sloučenina	Kvantifikační ionty	Kvalifikační ionty
monoCP	130	128, 170
diCP	161,9	163,9; 204
triCP	195,9	197,9; 240
tetraCP	231,8	229,8; 272
pentachlorfenol	265	263,8; 267,8; 306

VÝSLEDKY

Před vlastním měřením reálných vzorků byla metoda testována na CRM 118–100 od firmy RTC obsahující 2–chlorfenol, 2,4–dichlorfenol, 2,4,5–trichlorfenol, 2,4,6–trichlorfenol a pentachlorfenol. Výtěžnosti jednotlivých chlorfenolů se pohybovaly v rozmezí 70–130 % a reprodukovatelnost se pohybovala v rozsahu 10–17 % RSD.

Byly provedeny pokusy při nichž byly vzorky hydromatrixu uměle kontaminovány směsným roztokem chlorfenolů Phenol Mix 10 od firmy Ehrenstorfer, tak aby výsledná koncentrace byla 250 µg/kg. Výtěžnosti jednotlivých analytů se pohybovaly v rozsahu 116–132 % a reprodukovatelnost byla v rozmezí 10–12 % RSD.

ZÁVĚR

Byla vyvinuta metoda pro stanovení chlorfenolů v pevných matricích.

Tato metoda je rychlá, levná a velice citlivá je-li spojena s GC–MS.

Reprodukovatelnost stanovení chlorfenolů pro koncentraci 250 µg/kg je v rozsahu 10–12 % RSD podle typu látky.

LITERATURA

- [1] A. J. Wall, G. W. Stratton: Chemosphere, Vol. 22, (1991), 99–106
- [2] S. R. Wild, S. J. Harrad, K. C. Jones: Wat.Res., Vol. 27, (1993), 1527–1534
- [3] E. Björklund, T. Nilsson, S. Bøwadt: Trends Anal. Chem., Vol. 19, 7, (2000), 434–445
- [4] L. Ramos, E. M. Kristenson, U. A. Th. Brinkman: J. Chromatogr. A, 975, (2002), 3–29
- [5] J. Pörschmann, J. Plugge, R. Toth: J. Chromatogr. A, 909, (2001), 95–109

STANOVENÍ ORGANOSTANNANŮ (OTC) V POVRCHOVÝCH VODÁCH

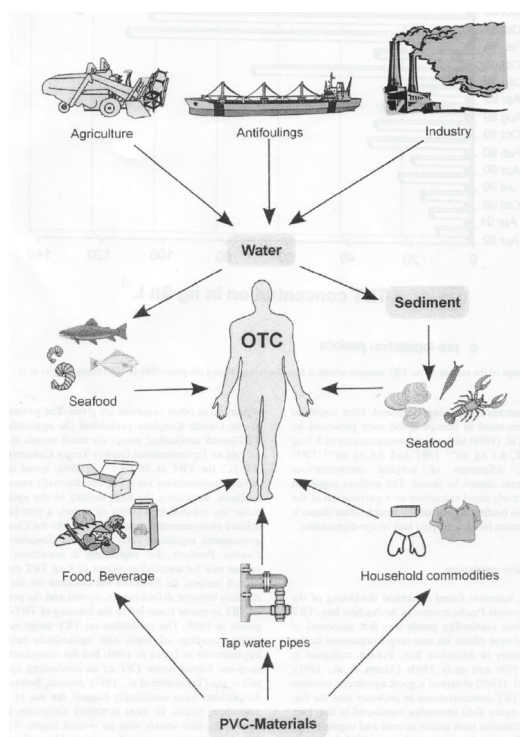
Milan Koutník^{a)}, Lenka Sedláková^{b)}, Karel Komárek^{b)}

^{a)} Povodí Labe, Hradec Králové, ^{b)} Univerzita Pardubice, FCHT

1 ÚVOD

Organostannany (OTC – organotin compounds), dříve nazývané organocínité sloučeniny, jsou s výjimkou methylstannanu látky pouze antropogenního původu. Jejich výroba v globálním měřítku v roce 1992 dosahovala 50 000 tun (7% spotřeby cínu). [1]

Obecně se jedná o látky obsahující kation $R_nSn^{(4-n)+}$, kde R je uhlovodíkový zbytek. Hlavní využití (70%) mají při výrobě mono a dialkylcínu při výrobě PVC, dále jako biocidy, konzervanty dřeva a nátěry proti tvorbě nárostů na trupech lodí.



Obr.1 Schéma pohybu organostannanů v životním prostředí [1]

2 TOXICITA

Teratogenní a mutagenní vlastnosti nebyly prokázány, je však podezření, že látky mohou účinkovat jako endokrinní disruptory. [1] Toxicita roste s klesající délkou řetězce. Látky jsou nebezpečné ve vodním prostředí, kde pro biotu ve vodě je kritická už koncentrace v řádu nanogramů na litr (pro tributylstannan). Byly pozorovány negativní účinky na řasy, zooplankton, měkkýše a potěry. Na vyšší trofické úrovni pak dochází k bioakumulaci v tukových tkáních.

V přírodě vlivem slunečního záření a působením bakterií probíhá postupný rozklad na méně substitované sloučeniny.

3 STRUČNÝ PŘEHLED POUŽÍVANÝCH ANALYTICKÝCH METOD

Pro určení množství organostannanů v reálných vzorcích se používá technika plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní, plamenově fotometrickou detekcí, nebo atomovou absorpční spektroskopií. Další alternativou je využití hmotnostně spektrometrické detekce s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS).

Získání analytů z matrice je provedeno extrakcí kapalina/kapalina nebo extrakcí na pevné fázi, případně různými modifikacemi těchto technik. Před vlastní analýzou je nutno látky zderivatizovat. K tomu účelu se používají Grignardova činidla, tetraethylborát sodný, nebo tetrakis(4-fluorophenyl)borát sodný.

4 VLASTNÍ STANOVENÍ

Po provedení rešerže literatury byla zvolena technika mikroextrakce tuhou fází za současné derivatizace tetraethylborátem sodným NaBEt_4 s následným stanovením plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí (SPME GC/MS). Cílem bylo co nejvíce zjednodušit a zautomatizovat přípravu vzorků.

Pro SPME bylo použito vlákno s polydimethylsiloxanem (PDMS 100 μm). Analyty byly extrahovány z plynné fáze (metoda headspace). Byly hledány optimální chromatografické podmínky, nastavení hmotnostního spektrometru a podmínky extrakce - množství derivatizační činidla, vliv vysolovacího efektu, objem vzorku ve vialce, teplota extrakce.

Rovnovážné parametry SPME vlákna při stanovení:

10 ml vialka

množství vody ve vialce 0,9 až 4,75 ml

extrakční teplota 35 až 50°C

extrakční čas 30 min

frekvence míchání 250 rpm

desorpční čas 2 min

Nastavení plynového chromatografu:

Nosný plyn helium

Teplota nástřiku 250°C

Mód bez děliče (splitless)

Desorpce 2 minuty (40ml/min)

Teplotní program 60°C(3 min), 145°C(5°C/min), 190°C (20°C/min), 290°C(50°C/min), 290°C(3 min)

Kolona 30m , 250 μm , df 0,25 μm , fáze HP5

Průtok nosného plynu 0,9 ml/min

Teplota rozhraní GC/MS 290°C

Nastavení MS detektoru:

Měřicí mód SIM

Teplota zdroje 150°C

Teplota quadropólu 250°C

Zkoumané látky, kvantifikační ionty-stanovované analyty (m/z):

Monobutylstannan (MBS) 179

Dibutylstannan (DBS) 263

Tributylstannan (TBS) 263

Trifenylstannan (TphS) 351

Tetrabutylstannan (TTBS) 291

Zkoumané látky, kvantifikační ionty-látky ve vnitřním standardu (m/z):

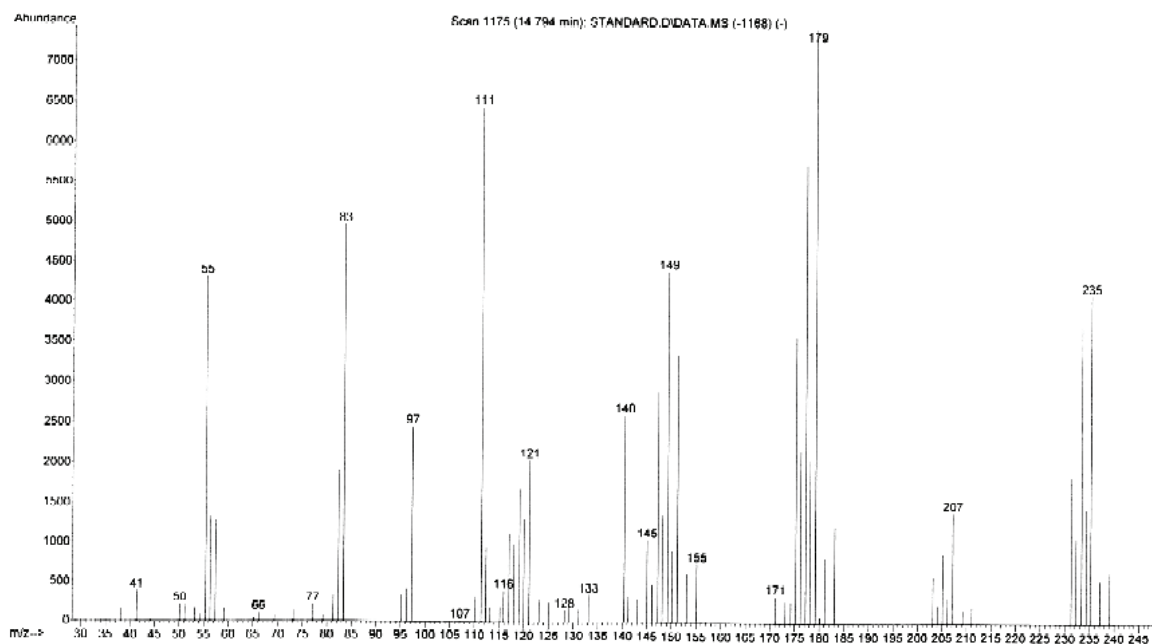
Monooktylstannan (MOS) 179

Dipropylstannan (DPS) 233

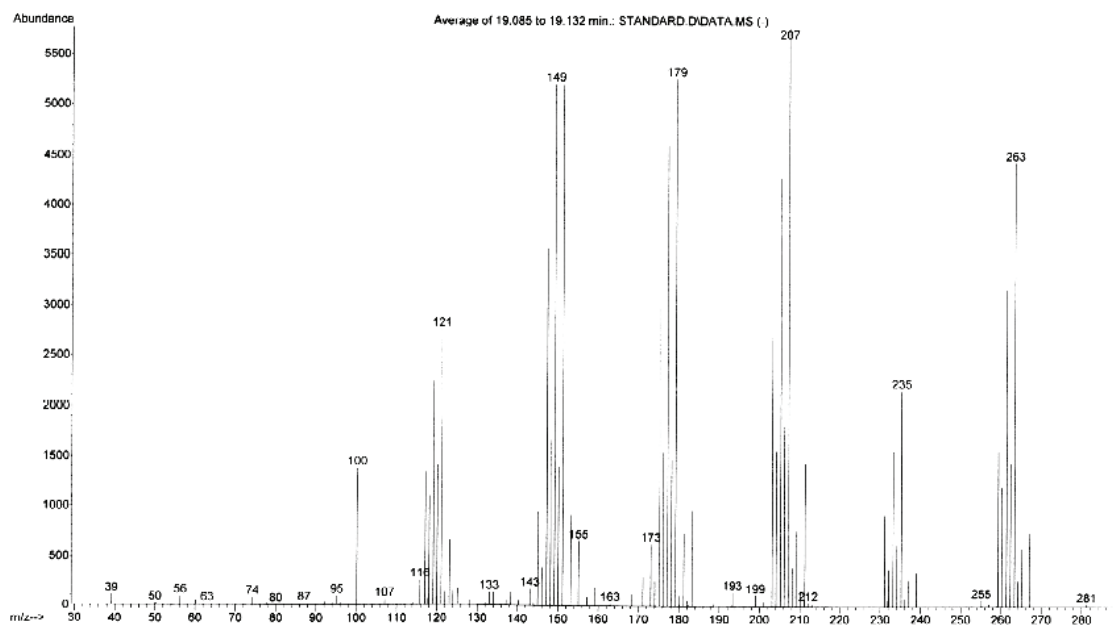
Tripropylstannan (TPS) 193

Tetrapropylstannan (TTPS) 249

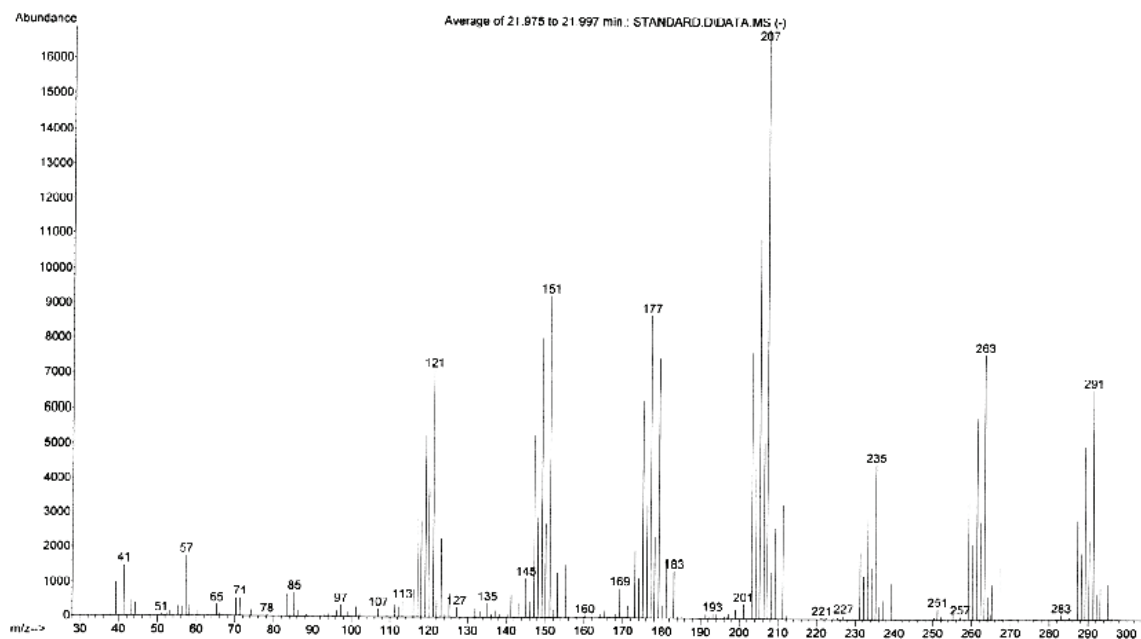
Ionty pro kvantifikaci byly vybrány po předchozím změření celého spektra daných látek v módu scan. Doba setrvání na měřeném iontu (dwell time) činila 100 milisekund. Pro každou látku byly dále vybrány 2 až 3 další potvrzovací ionty, jejichž dwell time byl nastaven v rozmezí 50 až 100 milisekund tak, aby byl získán dostatečný počet bodů přes pík.



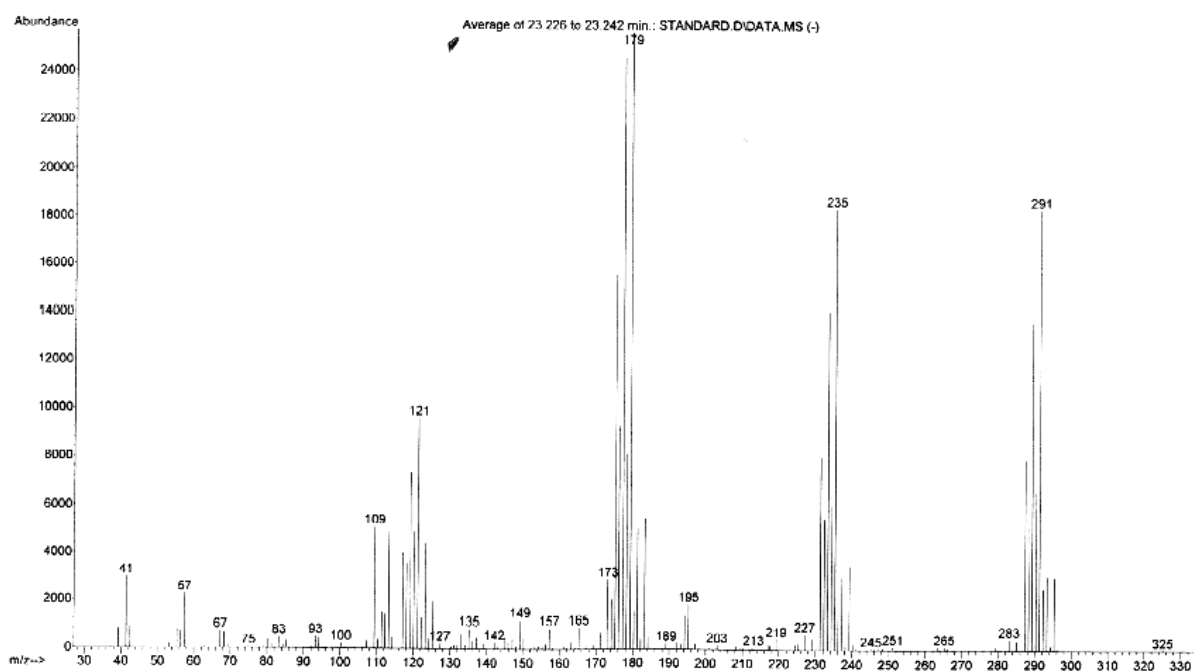
Obr.2 Spektrum MBS



Obr.3 Spektrum DBS



Obr.3 Spektrum TBS



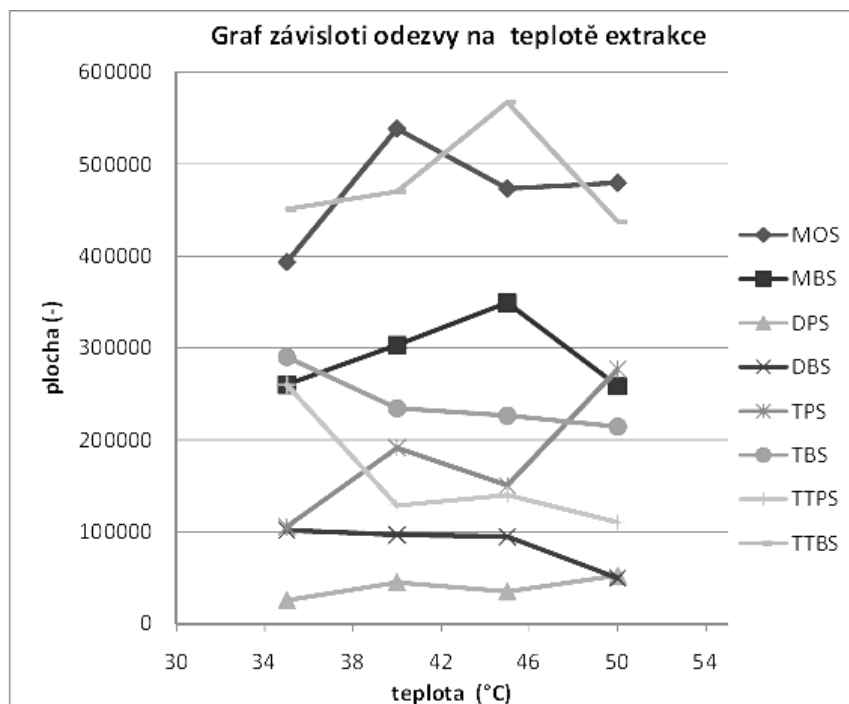
Obr.4 Spektrum TTBS

5 OPTIMALIZACE PODMÍNEK PRO SPME

Pro zjištění parametrů byly připraveny 10ml vialky pro SPME s milipurovanou vodou a 1M octanovým pufrům (objem se lišil v závislosti na zkoumaných parametrech) a byl přidán roztok se standardy o výsledné koncentraci $4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a derivatizační činidlo. Byly porovnány odezvy při použití 2% vodného roztoku NaBEt_4 a 20% roztoku NaBEt_4 v tetrahydrofuranu (THF). Výťažnost extrakce byla zkoumána při teplotě 35, 40, 45 a 50°C doba byla 30 min, stejný čas byl použit pro všechna měření. Počet opakování měření tři. Následně byly provedeny experimenty pro ověření vlivu vysolovacího efektu, zkoumán vliv změny poměru derivatizačního činidla ku vzorku a porovnány odezvy při použití různého množství vzorku ve vialce.

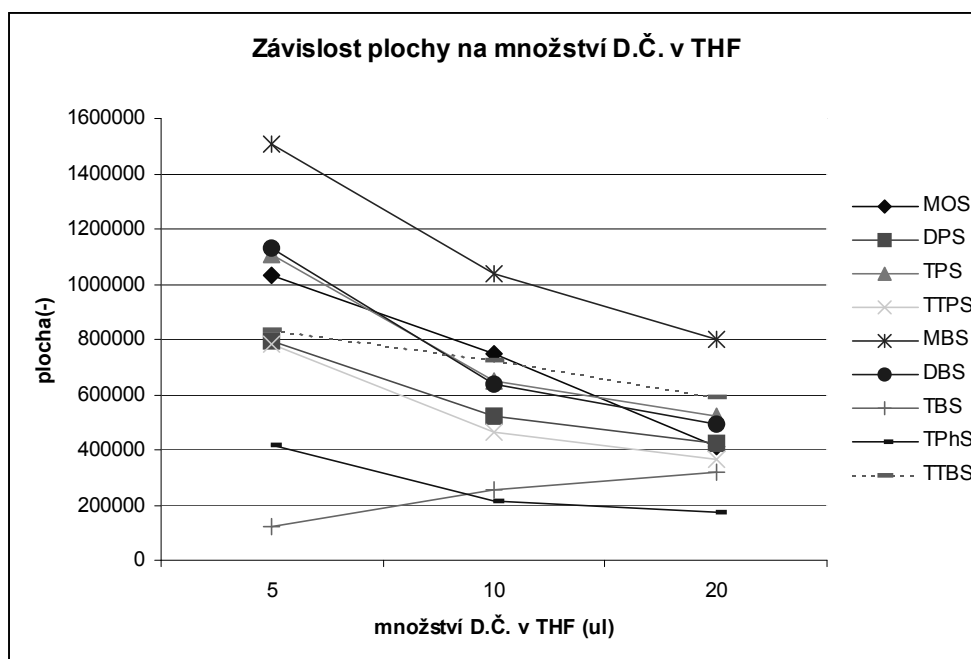
Po stanovení optimálních podmínek extrakce byla naměřena data pro zjištění opakovatelnosti, správnosti, linearity, meze detekce a meze stanovitelnosti.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE



Obr. 5 Graf závislosti odezvy na teplotě extrakce

Za vhodnou teplotu extrakce pro další experimenty bylo zvoleno 45°C



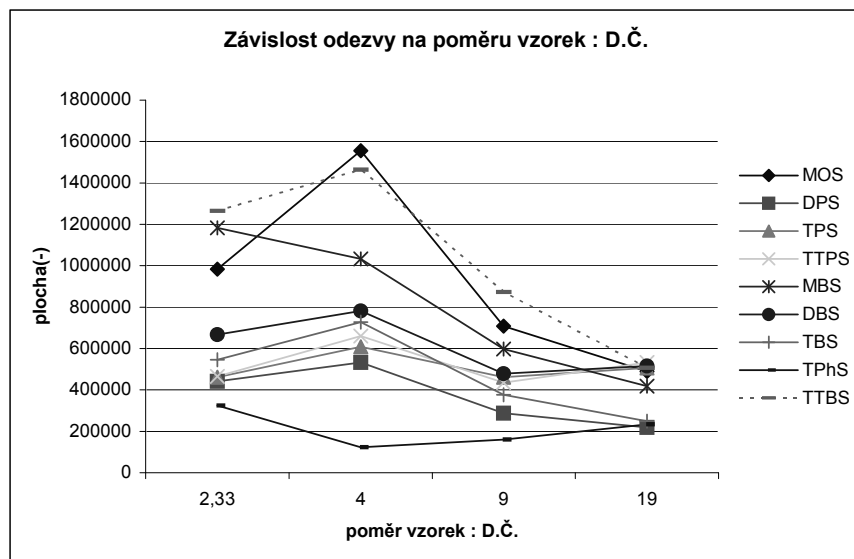
Obr. 6 Graf závislost plochy na množství derivatizační činidla v THF (v µl)

Pro potvrzení, že změna odezev je vyvolána pouze vlivem množství NaBEt₄, nikoliv změnou objemu THF, byla provedena sada měření se stejným přídatkem D. Č. jako v první sérii (5 µl), ale bez dalšího naředění THF.

Tabulka I.: Data pro zjištění vlivu použití D.Č. s ředěním a bez ředění THF

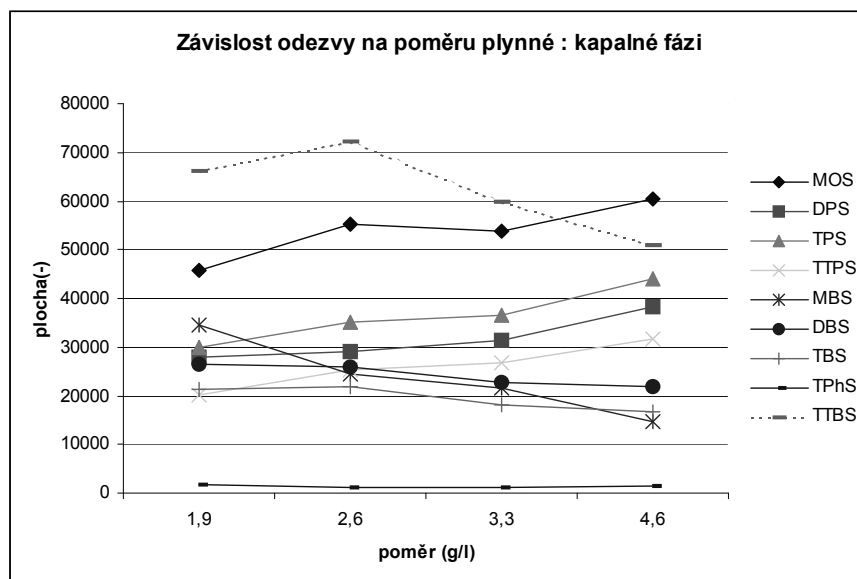
D.č. (B) (μ l)	Plocha (-)								
	MOS	DPS	TPS	TTPS	MBS	DBS	TBS	TPhS	TTBS
ředěné	1032333	792952	1105983	785044	1506845	1130880	123152	415475	837230
bez ředění	539418	536512	732653	402818	1039748	705404	402760	177701	604071

Z obr. 6 vyplývá, že s rostoucím množstvím D. Č. klesá odezva. Výjimkou je pouze TBS. Při použití 5 μ l D. Č. bez naředění viz. tabulka I., byla výtěžnost extrakce oproti měření se stejným množstvím D. Č. s naředěním výrazně nižší.



Obr. 7 Závislost odezvy na poměru vzorek : D.Č. (2% vodný roztok)

Nejvhodnější poměr vzorek ku D. Č. (vodný roztok) odečtený z grafu je 4 : 1. Porovnáním hodnot získaných měření po derivatizaci vodným a tetrahydrofuranovým roztokem bylo zjištěno, že odezvy TBS a TTBS po derivatizaci vodným roztokem D. Č. jsou několikanásobně vyšší, byl tedy používán v dalších experimentech.

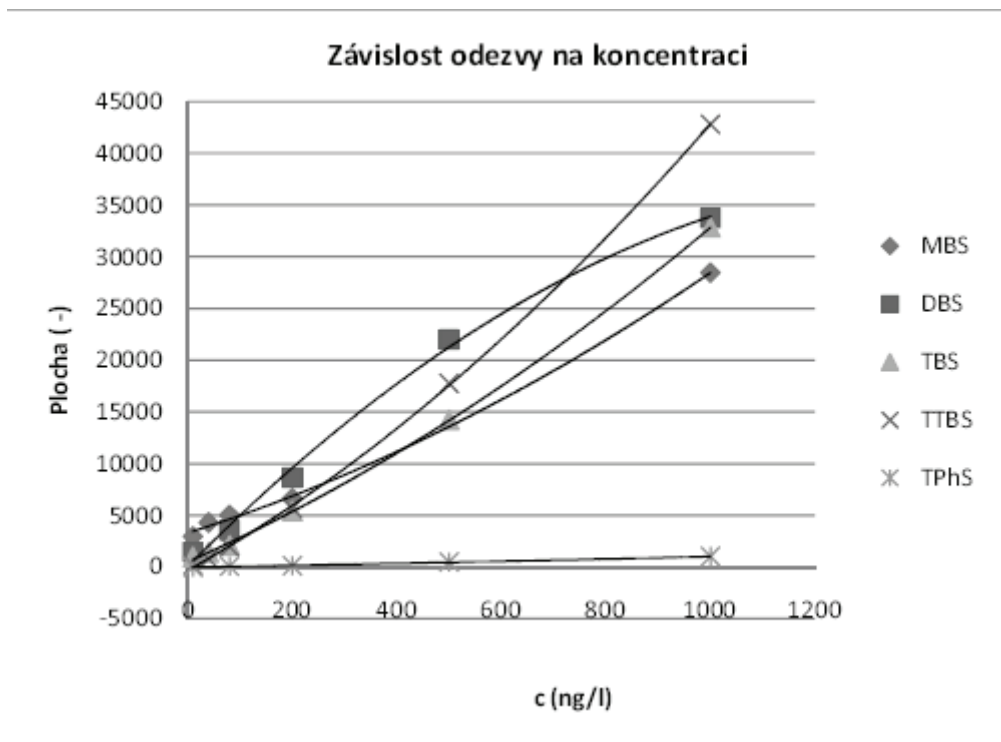


Obr. 8 Graf závislosti odezvy analytů na poměru plynné ku kapalná fázi

Pro další měření byl zvolen poměr plynné ku kapalná fázi 2,6:1.

Porovnáním dat získaných měření s přidavkem a bez přidavku nasyceného roztoku NaCl bylo zjištěno, že vysolovací efekt je zanedbatelný – deriváty látek samotných jsou dostatečně nepolární pro přechod do plynné fáze.

Pro kalibraci bylo připraveno šest koncentračních hladin (10, 40, 80, 200, 500, 1000 ng·l⁻¹). Do 10 ml vialek byly dávkovány 2 ml ultračistě vody, vnitřní standard (200 ng·l⁻¹), 20 µl derivatizačního činidla 250 µl tlumivého roztoku a roztoky standardu v metanolu se stoupající koncentrací. Po nadávkování byly vialky uzavřeny a umístěny do autosampleru.



Obr. 9 Závislost odezvy analytů na jejich koncentraci

Tabulka II.: Rovnice regrese a korelační koeficienty pro závislost odezvy na koncentraci

Látka	Rovnice regrese	R ²
MBS	$y = 0,009x^2 + 15,94x + 3302$	0,998
DBS	$y = -0,017x^2 + 50,92x + 83,65$	0,996
TBS	$y = 0,01x^2 + 22,26x + 525,5$	0,999
TPhS	$y = 0,000x^2 + 0,851x - 10,95$	0,997
TTBS	$y = 0,014x^2 + 28,37x - 320,4$	0,999

Tabulka III.: Rovnice regrese a korelační koeficienty pro závislost poměru odezev analytů ku vnitřním standardům na jejich koncentraci

Poměr	Rovnice regrese	R ²
MBS / MOS	$y = 1E-06x^2 - 1E-05x + 0,463$	0,989
DBS / DPS	$y = -9E-06x^2 + 0,013x + 1,240$	0,941
TBS / TPS	$y = -2E-07x^2 + 0,001x + 0,066$	0,998
TPhS / TPS	$y = -6E-08x^2 + 8E-05x + 0,011$	0,460
TTBS / TTPS	$y = -8E-07x^2 + 0,004x - 0,025$	0,999

Při analýze těchto látek dochází k rychlé kontaminaci iontového zdroje, pravděpodobně vlivem přidaného derivatizačního činidla, a tím dochází k poklesu citlivosti. To se nejvýznamněji projevuje pro TPhS, který při zvolených podmínkách měření poskytuje nejnižší odezvu.

Hodnoty korelačních koeficientů vypočtené z grafu kalibračních křivek s korekcí na vnitřní standard jsou oproti prostému vynesení ploch píku proti koncentraci látek nižší. Látky zvolené za vnitřní standardy tedy nekorigují uspokojivě výtěžnost. Vhodnější je přímá kalibrace na měřené látky.

7 ZÁVĚR

Tyto sloučeniny jsou používány při výrobě plastů, zejména PVC. Jejich stanovení je proto obdobně problematické jako stanovení ftalátů. Veškeré použité laboratorní nádobí je nutné před použitím dekontaminovat vyluhováním v 10% kyselině dusičné přes noc. Výsledné hodnoty slepého pokusu se i přesto pohybovaly v desítkách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$, nejvyšší hodnoty dosahovaly pro MBS. Při snaze o jejich odstranění bylo použito nové PDMS vlákno, nové mikrostříkačky (aby se zamezilo paměťovému efektu) a nově namíchaný pufr. Jejich hodnotu se podařilo snížit, avšak ne zcela eliminovat. Při použití velkého množství derivatizačního činidla ($250\text{ }\mu\text{l}$ na 1 ml vzorku) byla pozorována rychlá kontaminace iontového zdroje hmotnostního spektrometru a velmi výrazný pokles citlivosti. Problematickým se ukázalo i jeho následné čištění. Z toho důvodu bylo sníženo až na $20\text{ }\mu\text{l}$ na 1 ml vzorku.

Přes základní optimalizaci podmínek pro extrakci je nutné ve vývoji této metody nadále pokračovat s cílem snížení hodnot slepého pokusu-respektive stabilizaci jeho hodnot. To je zásadním předpokladem snížení meze detekce (z desítek na jednotky až desetiny nanogramů na litr) a zvýšení opakovatelnosti metody a korelačních koeficientů pro některé látky.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Hoch M.: Applied Geochemistry 16, 719-743 (2001)

STANOVENÍ GLYFOSÁTU A AMPA VE VODÁCH METODOU HPLC S FLUORESCENČNÍ DETEKCÍ

Alena Svobodová, Hana Donátová

VÚV T.G.M. Praha

ÚVOD

Rozšířená aplikace herbicidních přípravků na bázi glyfosátu generuje problémy s možnou kontaminací životního prostředí, s čímž souvisí nutnost monitorovat přítomnost glyfosátu a kyseliny aminomethylfosfonové (AMPA) jako jeho hlavního metabolitu ve všech složkách životního prostředí i v zemědělských produktech.

V první části příspěvku jsou popsány vlastnosti a použití stanovených látek a je uveden přehled používaných metod přípravy vzorků a analytických postupů k jejich stanovení ve vodách včetně dostupných norem a povolených limitů.

V dalších částech je popsáno zařízení, na kterém se provádělo měření, testované kolony a chromatografické podmínky stanovení. Jsou zde rovněž shrnuty dosavadní výsledky a získané zkušenosti.

1 SPECIFIKACE SLEDOVANÝCH LÁTEK

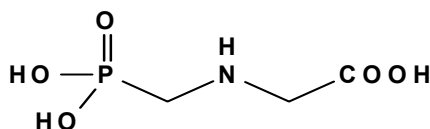
Glyfosát – Glyphosate

IUPAC názvosloví: N-(phosphonomethyl)glycine

CAS Number: 1071-83-6

Molekulová hmotnost: 169,08 g/mol

Strukturní vzorec:



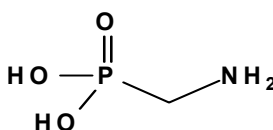
AMPA – kyselina aminomethylfosfonová

IUPAC názvosloví: Aminomethylphosphonic acid

CAS Number: 1066-51-9

Molekulová hmotnost: 111,04 g/mol

Strukturní vzorec:



2 VLASTNOSTI A POUŽITÍ

Glyfosát je bílá krystalická látka bez zápachu, s nízkou tenzí par, vysokou rozpustností ve vodě a silnou sorpcí na pevné částice. Ve většině organických rozpouštědel je nerozpustný nebo se rozpouští jen omezeně.

Jedná se o slabou organickou kyselinu, iontová forma výskytu závisí na pH prostředí.

Používá se jako širokospektrální systémový neselektivní herbicid aplikovaný postřikem přímo na list rostlin na zemědělských plochách, v lesích i na plochách s všeobecným použitím.

Jeho výhodou je rychlý účinek daný rychlým prostupem z nadzemních částí rostlin do podzemních a dále pro savce nízká akutní i chronická toxicita po orálním užití a dermálním kontaktu.

Na rostliny působí glyfosát tím, že blokuje aktivitu enzymů, které rostliny používají při tvorbě aminokyselin, nezbytných k vytvoření proteinů podmiňujících růst.

Protože živočichové získávají aminokyseliny přímo z potravy a popsáný biosyntetický proces u nich neprobíhá, není pro ně glyfosát toxický ani jinak nebezpečný.

Pokud byly u člověka pozorovány nepříznivé účinky po požití přípravku na bázi glyfosátu, byly vysvětlovány jako účinky pomocných látek pro aplikaci přípravku. V každém případě je nutné při práci dodržovat hygienická pravidla.

Vzhledem k silným adsorpčním vlastnostem se glyfosát váže na půdní částice, z nichž se může louhovat a druhotně ho mohou absorbovat necílové rostliny. Vzhledem k nízké mobilitě glyfosátu v půdě se nepředpokládá významná kontaminace podzemních vod. Do povrchových vod se glyfosát dostává po přímých aplikacích v bezprostřední blízkosti toků. Nálezy glyfosátu byly potvrzeny i několik kilometrů po proudu toku od místa aplikace.

V odborné literatuře se uvádí, že v půdách má glyfosát střední perzistenci s poločasem rozpadu 12 hodin až 7 týdnů, z jiného zdroje pochází údaj až 174 dní.

Degradace glyfosátu probíhá především mikrobiálně. Za aerobních podmínek probíhá rychleji než v anaerobních podmínkách. Podíl chemického rozkladu a fotolýzy je zanedbatelný. Při degradaci jsou štěpeny vazby mezi uhlíkem a dusíkem za vzniku AMPA, hlavního metabolitu glyfosátu ve vodě a půdě.

Tato sloučenina se samostatně komerčně nevyužívá. Má podobnou chemickou strukturu a vlastnosti jako glyfosát.

Glyfosát byl vyvinut v roce 1971 ve firmě Monsanto a první herbicidy na jeho bázi začala firma vyrábět v roce 1974. Po roce 1980 se staly jedněmi z nejpoužívanějších na světě.

Nejznámějším komerčním přípravkem na bázi glyfosátu je Roundup (výrobce Monsanto), který obsahuje isopropylaminovou sůl glyfosátu v ekvivalentu 360 mg/l volné kyseliny. Glyfosát je také aktivní látkou přípravků Touchdown (Zeneca Ag Products), Touchdown Quattro (Syngenta). Uvedené přípravky jsou běžně dostupné i na trhu v ČR.

Přípravky se aplikují v množství 0,7 – 3,5 kg/ha a pro ilustraci odhad jejich spotřeby v USA se pohybuje v řádu tisíců tun ročně.

3 MOŽNOSTI STANOVENÍ

Vzhledem k polárnímu charakteru, nízké těkavosti, nízké rozpustnosti v organických rozpouštědlech a vysoké rozpustnosti ve vodě je stanovení glyfosátu a AMPA oproti dalším herbicidům běžně používaným v zemědělství relativně komplikované, často s nízkou výtěžností.

Problematická je i detekce, protože tyto látky v molekule postrádají chromofory i fluorofory.

Pro přípravu vzorků byla vyvinuta řada metod, zahrnujících kombinace koncentračního kroku, čištění extraktu a derivatizace.

Protože klasickou extrakci organickými rozpouštědly nelze vzhledem k polárnímu charakteru stanovovaných sloučenin použít, využívá se extrakce na pevnou fázi SPE v in-line i off-line provedení.

Vzhledem k amfoternímu charakteru glyfosátu lze pro SPE použít anion- i cation-exchange sorbenty.

U některých postupů se nejprve glyfosát a AMPA zderivatizují. Adiční sloučeniny pak lze ze vzorku vody vyextrahovat metodou kapalina – kapalina, protože jejich polarita je nižší než u výchozích sloučenin.

Vlastní analytické stanovení lze rovněž provádět několika způsoby, preferují se metody vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s fluorescenčním detektorem a HPLC s hmotnostní detekcí v single nebo tandemovém uspořádání.

Dále lze použít plynovou chromatografii (GC) s hmotnostní detekcí (MS), ale i s detektory ECD a NPD. Možné je využití iontové chromatografie s UV, vodivostní nebo ICP - MS detekcí, popř. kapilární elektroforézy s elektrochemiluminiscenční detekcí.

Pro fluorescenční detekci glyfosátu a AMPA je nutné provést reakci s derivatizačními činidly, při které vznikají fluoreskující deriváty.

Derivatizaci lze provádět dvěma způsoby, jako pre- nebo post- kolonovou.

Jako derivatizační činidlo pro pre-kolonovou derivatizaci se používá např. 9-fluorenylmethylchloroformiát (FMOC-Cl). Dalšími činidly pro tento typ derivatizace jsou dansylchlorid, p-toluensulfonylchlorid nebo phenylisothiokyanát.

K činidlům pro post- kolonovou derivatizaci patří např. o-phthaldialdehyd (OPA), ninhydrin a činidlo Al^{+3} -morin. Oproti běžné HPLC instrumentaci tyto metody vyžadují zařízení k provádění post-kolonové derivatizace.

Pro GC/MS se jako derivatizační činidlo používá směs anhydridu kyseliny trifluoroctové a trifluoroethanolu, která převádí glyfosát a AMPA na dostatečně těkavé deriváty.

Alternativní metodou k chemickým metodám stanovení glyfosátu a AMPA ve vodách je metoda ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay).

4 PŘEHLED POŽADOVANÝCH LIMITŮ

Maximální povolená dávka pro člověka podle Světové zdravotnické organizace WHO (program Water Sanitation and Health) činí 0,3 mg glyfosátu/kg tělesné váhy a den.

Na evropský trh byl glyfosát jako účinná látka prostředků na ochranu rostlin zařazen na základě směrnic Evropské unie 91/414/ EEC a 2001/99/EC, o uvádění přípravků na ochranu rostlin na trh. Ve zvláštním ustanovení Přílohy 1 je pro glyfosát uvedeno, že členské státy musí věnovat pozornost ochraně podzemních vod v ohrožených oblastech, zejména s ohledem na jiná použití než v zemědělství.

Prováděcí vyhláška Sanco/221/2000 (2003) k směrnici 91/414/EEC o stanovení závažnosti aktivních látek uvedených ve směrnici a jejich relevantních metabolitů pro podzemní vodu (tj. včetně glyfosátu a AMPA) povoluje s odkazem na Směrnici EU o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu 98/83/EC maximální zbytkovou koncentraci na úrovni 0,1 µg/l.

Podle Americké agentury pro ochranu životního prostředí EPA je maximální povolená koncentrace glyfosátu v pitné vodě 0,7 mg/l.

Limitní hodnota Směrnice pro ochranu vodních organismů CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) je stanovena na 65 µg/l.

Řádově vyšší hodnotu pro glyfosát ve vodách 2 mg/l povolují Water Quality Management Criteria Items vydané japonským Ministry of Health, Labour and Welfare Ordinance v roce 2003.

V české legislativě se limitní hodnoty pro glyfosát objevují ve vyhlášce Ministerstva zdravotnictví 272/2008 Sb., o stanovení maximálních limitů reziduí pesticidů v potravinách a surovinách. Jsou zde uvedeny prozatímní MLR (maximální limity reziduí, mg/kg) pro glyfosát v potravinách rostlinného a živočišného původu, např. v obilninách, ovoci, zelenině, vejcích, mase a mléčných výrobcích. Pro ilustraci povolená hodnota pro pšenici je 10 mg/kg, hrozny 0,5 mg/kg, mléko a mléčné výrobky 0,05 mg/kg.

Požadavek ČHMÚ na mez stanovitelnosti glyfosátu pro monitoring jakosti vod ve vodárenských nádržích je 0,05 µg/l.

5 PŘEHLED NOREM PRO STANOVENÍ GLYFOSÁTU A AMPA VE VODÁCH

Od roku 1990 je pro stanovení glyfosátu v pitné a surové vodě účinná norma EPA Method 547 založená na metodě HPLC s post-kolonovou derivatizací a fluorescenční detekcí.

Stejný princip využívá i norma DIN 38407-22, která vyšla v roce 2001.

Od listopadu 2008 platí norma ISO 21458:2008 založená na metodě HPLC s pre-kolonovou derivatizací pomocí FMOC-Cl a fluorescenční detekcí.

6 STANOVENÍ PODLE NORMY ISO 21458:2008

Norma je určena pro stanovení glyfosátu a jeho metabolitu AMPA v pitné, podzemní a povrchové vodě s mezí stanovitelnosti 0,05 µg/l. Je založena na derivatizaci glyfosátu a AMPA pomocí derivatizačního činidla FMOC-Cl v alkalickém prostředí a stanovení pomocí HPLC s fluorescenční detekcí. Deriváty glyfosátu a AMPA se separují na vhodné chromatografické kolony a následně jsou detekovány na fluorescenčním detektoru. Analyty se identifikují pomocí retenčních časů nebo metodou standardního přídatku a kvantifikace se provádí pomocí kalibračních křivek sestavených z odezev standardů o různých koncentracích zpracovaných celým postupem.

Negativní chybu stanovení může způsobit přítomnost dvoumocných kationtů Ca, Cu, Fe a Zn, která může vést ke vzniku komplexů. V přítomnosti volného chloru ve vodě upravované na pitnou může docházet k oxidaci analytů.

U vod s tvrdostí, v normě vyjádřenou jako koncentrace c/CaCO₃/, větší než 3 mmol/l se proto doporučuje předúprava pomocí přídatku kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu draselného nebo kyseliny šťavelové. Pokud voda obsahuje volný chlor, přidá se thiosíran sodný.

Kvůli adsorpci analytů na skleněný povrch se doporučuje používat plastové vzorkovnice a zkumavky. Pokud se použije skleněné nádobí (např. vialky do autosamplerů) nesmí se v žádném případě mýt žádnými detergenty ani korozivními látkami.

Ke zpracování se odebere podíl upraveného vzorku vody, do kterého se přidá interní standard, pufr a diethylether. Směs se protřepe a nechá usadit. Odebere se vodná fáze, do ní se přidá acetonitril (ACN) a derivatizační činidlo. Derivatizace se ukončí přidáním kyseliny fosforečné. Ke směsi se přidá další diethylether. Směs se intenzivně protřepe a nechá stát. Poté se alikvótní část vodné fáze převede do vialky k analýze.

K měření lze použít dva typy analytických kolon, jednak kolonu s polární stacionární fází (silikagel s navázanými NH₂ skupinami) nebo kolonu s reverzní fází (silikagel modifikovaný oktadecylovými řetězci C18).

Podle použité kolony se nastaví chromatografické podmínky. Optimální kombinace vlnových délek pro nastavení fluorescenčního detektoru je 260 nm pro excitaci a 310 nm pro emisi.

Kalibrace se provádí celým postupem na externím standardu. Pokud jsou standardy i vzorky zpracovávány za stejných podmínek, předpokládá se, že výtěžnost derivatizace je stejná. Lze využít i kalibrace na vnitřní standard. Jako vnitřní standard jsou v normě doporučeny tyto sloučeniny: monohydrát kyseliny L-cysteové, o-phospho-L-serin a kyselina 2-aminoethylfosfonová.

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem práce bylo ověřit postup stanovení glyfosátu a AMPA ve vodách podle normy ISO 21458:2008 v podmínkách laboratoře VÚV T.G.M. Praha.

Příprava vzorků

Jako vhodná voda pro testování metody byla vytipována přírodní pramenitá voda Rosana firmy Rosa Bohemia s. r.o.

Pro sestavení kalibračních křivek byly připraveny koncentrace glyfosátu a AMPA v rozsahu 0,05 – 0,1 – 0,5 – 1,0 – 2,0 µg/l. Výrobce standardů je Dr. Ehrenstorfer.

Vzorky vody s přidavky standardů byly zpracovány postupem přesně podle návodu normy ISO 21458:2008.

Měření

Vzorky byly měřeny na kapalinovém chromatografu Waters, který se skládá ze separačního modulu Alliance 2695, tvořeného vysokotlakým gradientovým čerpadlem, vakuovým odplyňovačem mobilní fáze, autosamplerem a termostatem kolon. Dále byl v sestavě zapojen programovatelný fluorescenční detektor Waters 474. Zařízení je vybaveno chromatografickým softwarem Empower.

V první fázi byla separace analytů testována na kolonách se stacionární fází silikagel s C18: Atlantis T3 (150 x 3 mm, 3 µm, Waters), Nucleosil 100-5 C18-AB (300 x 4 mm, 5 µm, Grom), Purospher STAR RP-18e (250 x 3 mm, 5 µm, Merck), X-Bridge C18 (150 x 3 mm, 3 µm, Waters).

Separace na kolonách probíhala při teplotě 27 - 30 °C. U všech kolon byla jako mobilní fáze použita směs ACN/dihydrogenfosforečnanový pufr (pH = 7). U kolon s vnitřním průměrem 3 mm byl průtok mobilní fáze nastaven na 0,64 ml/min, u 4 mm kolon na 1 ml/min. Byla použita gradientová eluce, kdy se složení mobilní fáze mění v závislosti na čase podle tabulky 1.

Tabulka 1 Závislost složení mobilní fáze na čase

čas (min)	ACN (%)	pufr (%)
0	7	93
25	57	43
27	95	5
35	95	5
37	7	93

Fluorescenční detektor byl po celou dobu analýzy nastaven na vlnové délky 260/310 nm. Doba mezi dvěma nástřiky na kolonu, tj. včetně kondicionace, je 45 min. Identifikace analytů byla provedena na základě shody jejich retenčních časů s retenčními časy individuálních sloučenin.

Dále byla testována kolona LiChroCART se sorbentem LiChrospher 100 NH₂ (250 x 4 mm, 5 µm) od firmy Merck. Podmínky měření byly následující: izokratická eluce ACN/dihydrogenfosforečnanový pufr (pH = 5,4) v poměru 30/70 (v/v), průtok 1 ml/min, teplota 30 °C. Celková doba mezi nástřiky byla 20 min.

8 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Jako rozpouštědlo pro ředění standardů se používá voda, norma doporučuje minerální vodu o známé konstantní tvrdosti. Glyfosát a AMPA se ve vodě rozpouštějí velice neochotně.

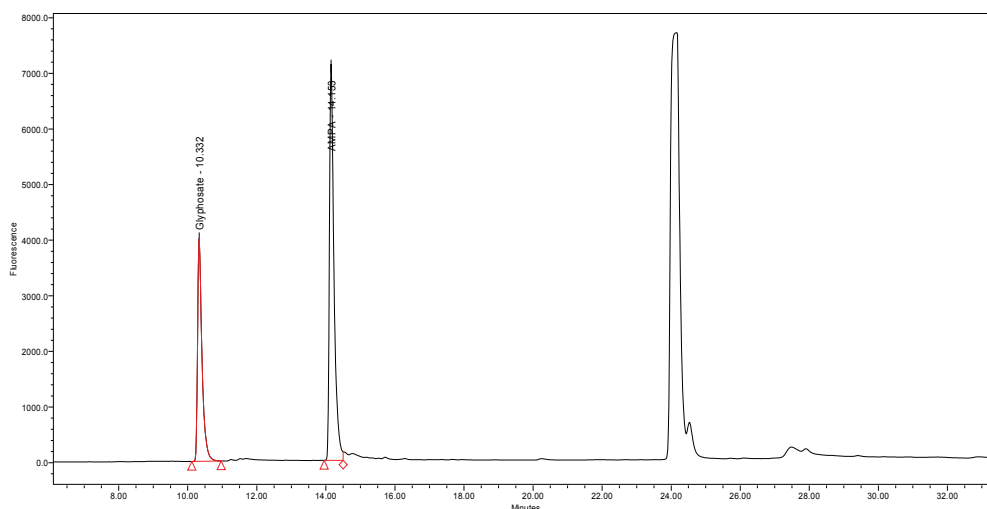
Při práci s roztoky standardů glyfosátu a AMPA je nutné kontrolovat dobu expirace, základní roztok o doporučené koncentraci 1 g/l může být skladován 1 rok, naředěné pracovní roztoky pouze 1 týden.

Na základě naměřených výsledků bylo zjištěno, že FMOC-Cl deriváty glyfosátu a AMPA mají na všech testovaných C18 kolonách srovnatelné odezvy v podobných retenčních časech.

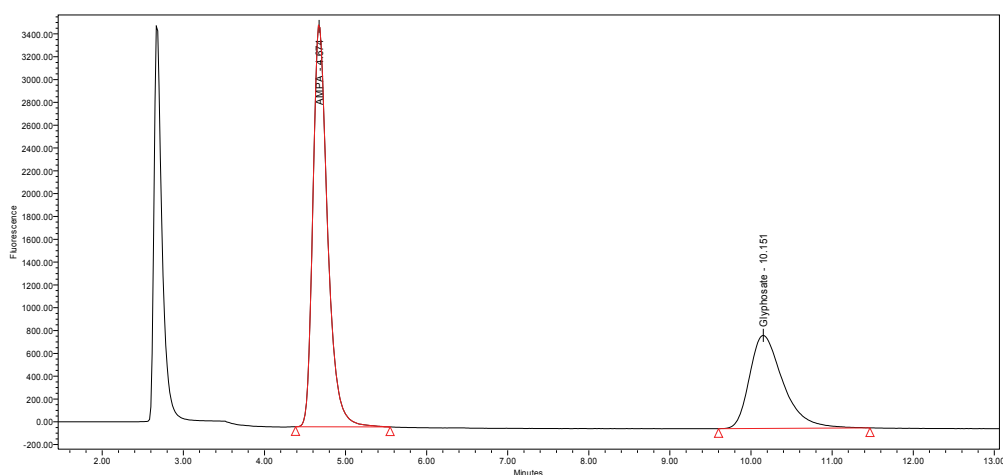
Na NH₂ koloně jsou odezvy analytů nižší, koncentrace 0,05 µg/l už měřitelná není. Doba analýzy na NH₂ koloně je sice kratší, ale nevýhodou této kolony je podle literatury nízká životnost a změny retenčních časů během stárnutí kolony.

Na obr. 1 a 2 jsou ukázky chromatografického dělení.

V oblasti eluce analytů je detektor nastaven na nejvyšší citlivost. Odezva piku odpovídajícího přebytku Fmoc-Cl je potlačena snížením citlivosti detektoru, protože tento pík by na chromatogramu dominoval několikanásobně vyšší odezvou oproti odezvám stanovovaných látek.



Obr.1 Záznam analýzy standardu glyfosátu a AMPA na koloně s C18 fází



Obr.2 Záznam analýzy standardu glyfosátu a AMPA na koloně s NH₂ fází

K dalším měřením byla vybrána kolona Grom se sorbentem Nucleosil 100-5 C18-AB doplněná předkolonkou se stejným sorbentem. Pro měřitelnost koncentrace 0,05 µg/l je nutný objem nástřiku na kolonu 50 µl.

Na této koloně byla provedena validační měření, tj. potvrzena linearita kalibračních křivek, ověřena mez stanovitelnosti a zjištěna opakovatelnost celým postupem z vícenásobných měření na dvou koncentračních úrovních.

V průběhu března 2009 odebrána řada vzorků povrchových vod, které byly zpracovány podle výše popsaného postupu. Jednalo se o vzorky vod z rybníků v Praze a okolí. Pro kontrolu byla u všech vzorků změřena koncentrace c/CaCO₃, která se pohybovala mezi hodnotami 0,65 a 3,9 mmol/l. U těchto vzorků nebyly potvrzeny žádné nálezy glyfosátu ani AMPA, což odpovídá situaci, že v tomto ročním období se glyfosátové herbicidy neaplikují, tj. do vody se nedostávají.

Tyto vzorky byly rovněž naspikovány standardními roztoky glyfosátu a AMPA na koncentrační úroveň 0,5 µg/l a byla u nich vyhodnocena výtěžnost metody, která u glyfosátu dosahovala v průměru 74,9 % a u AMPA 97,6 %. Bylo ověřeno, že stanovení není rušeno žádnými látkami přítomnými v reálných vzorcích.

V současné době probíhají odběry dalších vzorků vod, výsledky však zatím nejsou k dispozici.

9 ZÁVĚR

Bylo ověřeno, že postup specifikovaný v normě ISO 21458:2008 lze aplikovat na rutinní stanovení glyfosátu a AMPA ve vodných vzorcích včetně zajištění deklarované meze stanovitelnosti 0,05 µg/l.

Zároveň je nutné konstatovat, že příprava vzorků k měření vyžaduje vysoký podíl manuální práce a je relativně časově náročná.

LITERATURA

- U.S. EPA Method 547 Determination of glyphosate in drinking water by direct aqueous injection HPLC with post column derivatisation and fluorescence detection, 1990
- DIN 38407-22 German standard method for examination of water, waste water and sludge – Jointly determinable substances (Group F) – Part 22: Determination of glyphosate and AMPA by HPLC, post-column derivatisation and fluorescence detection (F 22), 2001
- ISO 21458 Water Quality – Determination of glyphosate and AMPA – Method using high performance liquid chromatography (HPLC) and fluorometric detection
- International Programme on Chemical Safety EHC 159, 1994
- WHO/SDE/WSH/03.04/97 (update 2005)
- Směrnice Evropské unie 98/83/EC, o jakosti vody určené pro lidskou spotřebu
- Směrnice Evropské unie 91/414/EEC, o uvádění přípravků na ochranu rostlin na trh
- Směrnice Evropské unie 2001/99/EC, kterou se mění směrnice 91/414/EEC za účelem zařazení účinných látek glyfosátu a thifensulfuron-methylu na trh
- Vyhláška Ministerstva zdravotnictví 272/2008 Sb., o stanovení maximálních limitů reziduí pesticidů v potravinách a surovinách
- FAO Corporate Document Repository, 4.17 Glyphosate, 1997
- Applied Biosystem, Application Note Glyphosate, 2006
- Shimadzu Application News, Analysis of Glyphosate, No. L313A
- M.D. Muller a kol., CIPAC Symposium Braunschweig, 2006
- M. Ibanez a kol., Journal of Chromatography A, 1134 (2006) 51 – 55
- E. Le Fur a kol., Analysis, 2000, 28, 813 – 818
- M. Ibanez a kol., Journal of Chromatography A, 1081 (2005) 145 – 155
- Z. Guo a kol., Journal of Chromatography A, 1100 (2005) 160 – 167
- E.A. Scribner a kol., USGS SIR 2007 – 5122
- I. Freuze a kol., Journal of Chromatography A, 1175 (2007) 197 – 206
- C. Hidalgo a kol., Journal of Chromatography A, 1035 (2004) 153 - 157
- E. Alexa a kol., Proceedings, 43rd Croatian and 3rd International Symposium on Agriculture. Opatija. Croatia 2008 (100 – 105)
- T.V. Nedelkoska a kol., Analytica Chimica Acta, 511 (2004) 143 – 153
- J.B. Byer a kol., Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 6052 – 6057

SROVNÁNÍ METOD MSPE A LLE PRO EXTRAKCI HALOGENOVANÝCH AROMATICKÝCH SLOUČENIN

Michaela Elcnerová, Karel Komárek a Petra Knittlová

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice*

1. SOUHRN

V této práci byl stanovován 1,4-dichlorbenzen, 1,4-dibrombenzen, 2,4- dichloranilin ve vzorcích vody. Jako prekoncentrační krok byla použita extrakce magneticky modifikovanými sorbenty (MSPE) a extrakce kapalina - kapalina (LLE). Získané extrakty byly analyzovány na plynovém chromatografu s plamenovým ionizačním detektorem. Výtěžky obou těchto metod byly porovnány.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Extrakční techniky

Extrakce se řadí mezi nejčastější a nejvýhodnější metody pro izolaci látek znečišťujících vody. Tyto metody by šlo rozdělit do dvou skupin a to podle toho, jestli se látky extrahují do kapaliny nebo adsorbují na tuhou fázi.

Extrakce kapalina – kapalina (LLE) [1,2] se řadí mezi jednoduché metody pro separaci a prekoncentraci organických kontaminantů ze vzorků vod. Přesto má tato technika řadu nevýhod: tvorba emulzí, použití velkého množství rozpouštědel, časová náročnost aj. Proto je zde snaha o miniaturizaci extrakce. Mezi tyto metody se řadí mikroextrakce na jedné kapce (SDPE) [3], mikroextrakce na dutém vlákne (HF-LPME) [4,5] a disperzní mikroextrakce kapalina – kapalina [6].

Další skupinou extrakcí je extrakce na tuhé fázi. Tou se zabývá např. tým okolo Lu a Quilho [7], kteří sledovali závislosti sorpce halogenovaných látek na aktivní uhlí, jednalo se zde o metodu vsádkovou, zaměřili se hlavně na studium výtěžnosti v závislosti na četnosti a velikosti pórů. Další skupina kolem A. Brauna [8] prováděla environmentální analýzy xenobiotik, přičemž celá studie byla zaměřena hlavně na halogenované deriváty organických sloučenin v životním prostředí. I v tomto případě je patrná snaha o zmenšení objemu organického rozpouštědla, takto vznikla mikroextrakce na tuhé fázi [9].

Vedle těchto extrakčních metod existuje celá řada jiných technik např. superkritická fluidní extrakce [10], která se používá pro vyšší uhlovodíky, membránová a vtištěná SPE, tyto metody jsou vysoce selektivní.

2.2. Extrakce magnetickou tuhou fází (MSPE)

Princip magnetické extrakce je adsorpce stanovované látky na magnetické částice a následné oddělení sorbentu s naadsorbovanými látkami od vody pomocí vnějšího magnetického pole.

Pro separaci v magnetickém poli je potřebné základní vybavení, především vhodně zvolený magnetický sorbent a vhodný magnetický separátor [11].

Průmyslové separátory využívají silné permanentní magnety popř. elektromagnety. V laboratořích se nejčastěji využívají magnety na bázi vzácných zemin.

V případě, že se pracuje s látkami diamagnetickými je potřeba vytvořit komplex magnetický nosič – molekula stanovované látky. Nejčastěji používanými materiály pro přípravu magnetických nosičů a sorbentů jsou práškové oxidy železa magnetit a maghemit dále pak oxidy chromu, práškové železo, nikl a jiné. V některých případech je vhodné pracovat s tzv. magnetickými kapalinami (suspenze velice jemných magnetických částic ve vhodné nemagnetické nosné kapalině)

Pro přípravu magneticky modifikovaných sorbentů jsou známy 3 základní metody

1. povrchová modifikace magnetovce nebo jiného magnetického materiálu, většinou se provádí silylace
2. zabudováním jemných magnetických částic do struktury polymerů nebo biopolymerů
3. zabudování magnetické částice do struktury anorganických porézních materiálů

V minulosti byla separace využívající magnetické vlastnosti látek používána hlavně ke koncentrování železných rud [12], ale v posledních letech je tato separace použita i v mnoha mimo hutních odvětví [13]. Pomocí magneticky modifikovaných sorbentů byly analyzovány ve vzorcích kontaminovaných vod organická barviva [14-18], neionické tenzidy [19-21], produkty biorozkladu, alifatické uhlovodíky, letecký petrolej a nafta [22,23]

2.3. Chlorované deriváty

Chlorované deriváty organických sloučenin jsou hojně používány v mnoha oborech lidské činnosti, mají široké spektrum použití např. slouží jako rozpouštědla, pesticidy, teplonosná média a jiné, tudíž lze tyto nalézt v životním prostředí. Jelikož chlorované aromáty jsou vysoce toxické a pro životní prostředí představují vysoké riziko, jsou tyto látky sledovány.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Chemikálie a standardy

Zásobní roztok nitrovaných aromatických sloučenin byl připraven do 50 ml odměrné baňky odvážením 0,25g jednotlivých standardů do acetonu. Zásobní roztok byl uchován v lednici při teplotě 4 °C. Modelový vzorek vody byl připraven do 50 ml odměrné baňky s destilovanou vodou okyselenou 5% HCl na pH 1-2 přidáním 15ml zásobního roztoku. Takto připravený modelový vzorek byl rovněž uchováván v lednici při teplotě 4 °C. K extrakci magnetickou tuhou fází byly použity tato magneticky modifikovaná aktivní uhlí : aktivní uhlí typu Silcarbon (Brenntag ČR s.r.o., Praha) a aktivní uhlí typu HS1 (Lubočné závody, Slovensko). Sorbenty byly magneticky modifikovány v laboratoři. Magneticky modifikované aktivní uhlí , které bylo použito při extrakci, bylo nutno nejprve zředit destilovanou vodou do 10 ml kalibrované zkumavky tak, aby byl poměr sorbent: destilovaná voda, 1:3. Při vlastní extrakci bylo používáno vždy stejné množství takto připravené suspenze (0,2 ml). V tab. 1 je uvedena hmotnost sušiny v 0,2ml použitých suspenzích obou aktivních uhlí

Tabulka I: Hmotnost sušiny magneticky modifikovaných sorbentů v 0,2 ml vodné suspenze, výsledná hmotnost je průměrnou hodnotou 3 měření.

Magneticky modifikovaný sorbent	Hmotnost sušiny v 0,2 ml suspenze
HS 1	27,5
Silcarbon	8,68

3.2. Extrakce magnetickou tuhou fází (MSPE)

Do kónických uzavíratelných zkumavek bylo odpipetováno 10 ml předem připraveného modelového roztoku vody se studovanými látkami. K této směsi bylo přidáno 0,2 ml suspenze magneticky modifikovaného aktivního uhlí. Takto připravená extrakční směs byla míchána pomocí laboratorní třepačky typu Vortex Reax Top po zvolenou dobu rychlostí 2400 rpm.min⁻¹. Po uplynutí doby sorpce (doba kdy dochází ke styku s kontaminovaným vzorkem vody) bylo magneticky modifikované aktivní uhlí odseparováno ke stěnám zkumavky pomocí permanentního magnetu a vodná fáze byla odlita. Do zkumavky se sorbentem bylo přidáno zvolené množství acetonu a suspenze byla opět míchána na téže laboratorní třepačce při stejných otáčkách. Potom byl promytý magneticky modifikovaný sorbent odseparován opět pomocí permanentního magnetu a odlitý extrakt byl použit k analýze pomocí plynové chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem.

3.3. Optimalizace procesu extrakce připravenými magneticky modifikovanými sorbenty

Pro zjištění optimálních podmínek extrakce na magneticky modifikovaných částicích aktivního uhlí typu Silcarbon a typu HS1 byly použity vzorky vody kontaminované studovanými látkami o koncentraci 1,5mg.l⁻¹.

V extrakčním procesu byly optimalizovány čtyři proměnné, na kterých závisí výtěžnost extrakce. Jako první proměnnou byla volena doba sorpce, tj. doba po kterou je kontaminovaný vzorek vody ve styku se sorbentem. Druhou optimalizovanou veličinou byla doba eluce, tj. doba po kterou je ve styku eluční rozpouštědlo se sorbentem s naadsorbovanými látkami. Třetí veličina byl objem elučního činidla a poslední čtvrtou veličinou bylo zjištění počtu opakovaných elucí. Při zjišťování optimálních podmínek se postupovalo tak, že se postupně měnila jedna optimalizovaná veličina, zatímco ostatní veličiny byly konstantní. Tyto optimalizační kroky byly prováděny pro každý sorbent. Optimalizace extrakce zvoleným magneticky modifikovaným aktivním uhlím byla prováděna na modelových vzorcích vod, které byly kontaminovány směsí 1,4-dichlorbenzen, 1,4-dibrombenzen, 2,4-dichloranilin. Nalezené optimální podmínky jsou uvedeny v tab. II.

Tabulka II: Zjištěné optimální podmínky extrakce 1,4-dichlorbenzenem, 1,4-dibrombenzenem a 2,4-dichloranilin z vody pro jednotlivá magneticky modifikovaná aktivní uhlí

Aktivní uhlí	Silcarbon	HS1
doba sorpce [min]	2	3
doba eluce [min]	3	1
objem elučního činidla [ml]	2	3
počet opakovaných elucí [-]	2	2

3.4. Extrakce kapalina – kapalina

K 10 ml vzorku vody, okyselené kyselinou chlorovodíkovou na pH 2, v uzavíratelné 250 ml Erlenmeyerově baňce se přidají 3 ml toluenu. Po uzavření se baňka míchá 6 min na laboratorní míchačce. Po ukončené extrakci se obsah baňky převede do dělicí nálevky, kde se odseparuje organická a vodná fáze. Získaný extrakt se převede do vialky a proces extrakce se opakuje ještě dvakrát s 3 ml extrakčního rozpouštědla. Spojené extrakty se vysuší bezvodým Na_2SO_4 . Zahuštěný extrakt na 1 ml byl analyzován plynovou chromatografií s palmenovým ionizačním detektorem.

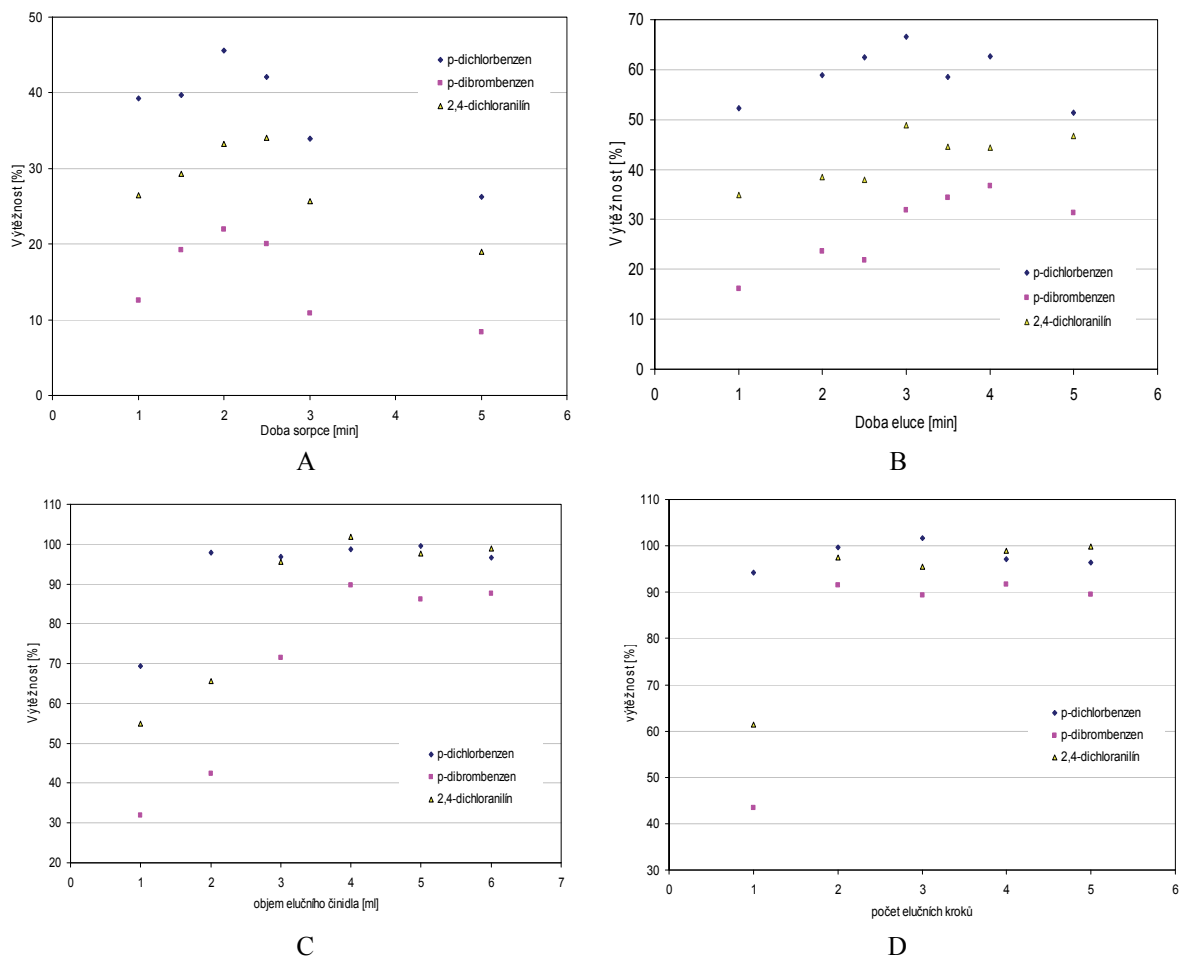
3.5. Plynová chromatografie

Ke stanovení vyextrahovaných látek byla použita plynová chromatografie. Stanovení bylo prováděno na plynovém chromatografu HRGC 5300 (Carlo Erba, Milano) s plamenovým ionizačním detektorem a s připojenou chromatografickou stanicí Clarity (DataApex s.r.o., ČR). Jako nosný plyn bylo použito helium o střední lineární rychlosti $44,4 \text{ cm.s}^{-1}$. Vzorek byl do plynového chromatografu dávkován manuálně pomocí mikrostříkačky Hamilton. K separaci byla použita křemenná kapilární kolona Zebron ZB 5. Kolona byla dlouhá 15 m, o vnitřním průměru kolony 0,53 mm a tloušťce filmu stacionární fáze $3 \mu\text{m}$.

Pracovní podmínky pro analýzu chlorovaných látek byly následující: teplota nástřiku a byla stejná jako teplota detektoru 260°C . Výchozí teplota kolony byla 110°C , na které byla udržována po dobu 1 minuty. Poté byla teplota kolony zvýšena lineární rychlostí $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ na teplotu 200°C kde byla držena další 3 minuty.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky z průběhu optimalizace jsou graficky znázorněny na obr. 1 (A, B, C a D).



Obr.1. Výsledky z optimalizace extrakce směsi 1,4-dichlorbenzenu, 1,4-dibrombenzenu a 2,4-dichloranilinu z vody pro magneticky modifikovaný sorbent typu Silcarbon na:

A) doba sorpce pro dobu eluce - 1min/(1x1/ml acetonu); B) době eluce pro dobu sorpce - 2 min (1x1/ml acetonu); C) množství elučního rozpouštědla (aceton), kterým byla provedena - 1x eluce doba sorpce - 2 min a doba eluce - 3 min

□ – 1,4-dibrombenzen, ◇ - 1,4-dibrombenzen, ▲ – 2,4-dichloranilin

V tab. III a tab. IV: jsou uvedené výsledné výtěžnosti extrakce 1,4-dichlorbenzenu, 1,4-dibrombenzenu a 2,4-dichloranilin pro koncentraci $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ i spolu s optimálními podmínkami pro obě aktivní uhlí z vody

Tabulka III: Výtěžnosti extrakce 1,4-dichlorbenzenu, 1,4-dibrombenzenu a 2,4-dichloranilin za uvedených optimálních podmínek, pro magneticky modifikované aktivní uhlí typu Silcarbon. Výsledky výtěžností a RSD jsou průměrnou hodnotou 3 extrakcí, přičemž se u každé extrakce použily výsledky ze tří analýz.

Magneticky modifikované aktivní uhlí	Silcarbon		
doba sorpce [min]	2	výtěžnost [%]	RSD [%]
doba eluce [min]	3		
objem metanolu [ml]	2		
počet opakovaných elucí	2		
1,4-dichlorbenzen [mg.l^{-1}]	1,5	96,16	3,88
1,4-dibrombenzen [mg.l^{-1}]	1,5	97,28	2,35
2,4-dichloranilin [mg.l^{-1}]	1,5	97,26	1,88

Tabulka IV: Výtěžnosti extrakce 1,4-dichlorbenzenu, 1,4-dibrombenzenu, 2,4-dichloranilinu za uvedených optimálních podmínek pro magneticky modifikované aktivní uhlí typu HS1. Výsledky výtěžností a RSD jsou průměrnou hodnotou 3 extrakcí, přičemž se u každé extrakce použily výsledky tří analýz.

Magneticky modifikované aktivní uhlí	HS1		
doba sorpce [min]	3	výtěžnost [%]	RSD [%]
doba eluce [min]	1		
objem acetonu [ml]	3		
počet opakovaných elucí	2		
1,4-dichlorbenzen [mg.l^{-1}]	1,5	97,13	2,37
1,4-dibrombenzen [mg.l^{-1}]	1,5	97,42	2,14
2,4-dichloranilin [mg.l^{-1}]	1,5	97,72	2,01

V tab.V: jsou uvedené výsledné výtěžnosti extrakce kapalina-kapalina (LLE) 1,4-dichlorbenzenu, 1,4-dibrombenzenu a 2,4-dichloranilin pro koncentraci $1,5 \text{ mg.ml}^{-1}$ i spolu s podmínkami uvedenými v tabulce

Tabulka V: Výtěžnosti extrakce kapalina – kapalina (LLE) 1,4-dichlorbenzenu, 1,4-dibrombenzenu a 2,4-dichloranilin za uvedených podmínek extrakce. Výsledky výtěžností a RSD jsou průměrnou hodnotou 3 extrakcí, přičemž se u každé extrakce použily výsledky tří analýz.

Extrakce kapalina - kapalina			
doba extrakce [min]	6	výtěžnost [%]	RSD
objem extrakčního činidla [ml]	3		
počet extrakčních kroků	3		
1,4-dichlorbenzen [mg.l^{-1}]	1,5	92,25	1,18
1,4-dibrombenzen [mg.l^{-1}]	1,5	97,2	1,54
2,4-dichloranilin [mg.l^{-1}]	1,5	93,82	2,24

5. ZÁVĚR

Poznatky a výsledky z extrakce 1,4-dichlorbenzenu, 1,4-dibrombenzenu, 2,4-dichloranilinu jasně ukázaly, že extrakce magneticky modifikovanými aktivními uhlí je jednoduchá, instrumentálně nenáročná i relativně levná metoda. Při porovnání výtěžků obou extrakčních technik se ukázalo, že je výhodnější extrakce pomocí magneticky modifikovaných aktivních uhlí. Je velice pravděpodobné, že množství dalších podobných aplikací bude dále přibývat.

POUŽITÁ LITERATURA

1. N. Hirayama, M. Deguchi, H. Kawasumi, T. Hanjo: *Talanta*, 65 (2005) 255-260
2. S. P. Bjerggard, K. E. Rasmussen: *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 934-941
3. M. Gupta, A. Jain, K. K. Vema: *Talanta*, 71 (2007) 1039-1046
4. J. Xiong, B. Hu: *J. of Chromatos. A*, 1193 (2008) 7-18
5. K. J. Chia, S. D. Huang: *J. of Chromatos. A*, 1103 (2006) 158-161
6. L. Fu, X. Liu, J. Hu, X. Zhao, H. Wang, X. Wang: *Anal. Chim. acta*, 632 (2009) 289-295
<http://www.ohiolink.edu/etd/view.cgi?acc%5Fnum=ucin1154970426-3.3.2009>
7. A. Braun, A. Ledin, L. A. Reitzel, P. L. Bjerg, T. H. Christensen: *Wat. Res.*, 38 (2004) 3845-3858
8. X. Li, J. Chen, L. Du: *J. of Chromatos. A* 1140 (2007) 21-28
9. M. Šafaříková, L. Ptáčková, I. Kibriková, I. Šařík: *Chemosphere* 59 (2005) 831
10. Šafařík, N. Nymburská, M. Šafaříková: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69 (1997) 1
11. M. Šafaříková, I. Šafařík: *Chem. listy* 89 (1995) 280
12. M. Šafaříková, L. Ptáčková, I. Kibriková, I. Šařík: *Chemosphere* 59 (2005) 831
13. Šafařík, N. Nymburská, M. Šafaříková: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69 (1997) 1
14. Šařík, M. Šafaříková: *Wat. Res.* 36 (2002) 196
15. Šafařík, M. Šafaříková, N. Vrtochová: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60 (1995) 34
16. Šafařík, M. Šafaříková, F. Weyda, E. Mosiniewicz-Szablewska, A. Slawska-Waniewska: *J. Magn. Magn. Mat.* 293 (2005) 371
17. M. Šafaříková, I. Kibriková, L. Ptáčková, T. Hubka, K. Komárek, I. Šafařík: *J. Magn. Magn. Mat.* 293 (2005) 377
18. T. Hubka, M. Kandelová, K. Komárek, M. Šafaříková, I. Šafařík: *Chem. listy* 100 (2006) 711
19. M. Šafaříková, P. Luňáčková, K. Komárek, T. Hubka, I. Šafařík: *J. Magn. Magn. Mat.* 311 (2007) 405
21. K. Komárek, M. Šafaříková, I. Šafařík, M. Kandelová: *Chem. listy* 100 (2006) 71
22. K. Komárek, M. Šafaříková, M. Kandelová, I. Šafařík: *ChemZi* 1 (2005) 267
23. L. Vlková, V. Církva: *Chem. Listy* 99 (2005) 125-130
24. S. Totevová, M. Prouza, V. Brenner, K. Demnerová: *Chem. listy* 91 (1997) 858-866
25. http://www.cojeco.cz/index.php?s_term=&s_lang=2&detail=1&id_desc=5051, 26.2.2009

POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ STANOVENÍ ATRAZINU VE VODÁCH METODOU ELISA A SEPARAČNÍMI TECHNIKAMI HPLC, GC/MS

František Šturm¹⁾, Dana Marková²⁾, Květa Tomková¹⁾, Pavla Dvorská¹⁾, Petra Šafářová¹⁾,
Petra Šimůnková¹⁾, Ladislav Pecení³⁾, Pavel Král⁴⁾, Petr Řezníček⁴⁾,
Vlastislav Mácha⁵⁾, Jan Plicka⁶⁾

¹⁾ SEDIUM RD s.r.o., Pardubice

²⁾ Zdravotní ústav, Hradec Králové

³⁾ Ústav informatiky Akademie věd ČR, v.v.i.

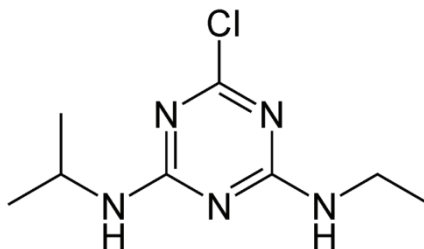
⁴⁾ Královéhradecká provozní, a.s., Hradec Králové

⁵⁾ Vodohospodářské laboratoře, s.r.o., Pardubice

⁶⁾ IMMUNOTECH a.s., Praha

1. CHARAKTERISTIKA ATRAZINU

Atrazin (viz obr. 1), 2-ethylamino-4-chlor-6-isopropylamino-1,3,5-triazin, molekulová hmotnost $M_r = 216$ g/mol, je s-triazinový herbicid, který efektivně inhibuje fotosyntézu. Používá se k hubení širokolistých a travnatých plevelů. Atrazin je jeden z nejrozšířenějších herbicidů, jehož biologický poločas rozpadu v půdách je v rozmezí jednoho týdne až jednoho roku, takže je dlouhodobě detekován v povrchových i podzemních vodách.



Obr. 1.: Strukturní vzorec atrazinu

Lidé jsou vystaveni účinkům atrazinu především pitím kontaminované vody. Rychle se vstřebává do trávicího traktu, rychle je absorbován plicemi a také neporušenou kůží. Při vyšších dávkách je neurotoxický a způsobuje poruchy motoriky, koordinace, ochrnutí údů, respirační úzkost. U lidí, kteří jsou vystaveni účinkům velkého množství atrazinu, se mohou projevit symptomy jako průjem, zvracení, oční nebo kožní dráždění a bolesti žaludku. Atrazin poškozuje hormonální systém (endokrinní disruptor), může ovlivnit reprodukci a vývoj plodu již při malých dávkách [1].

V mnoha státech je jeho používání již zakázáno, v České republice od 1. 8. 2005. Pro Českou republiku je stanovena limitní koncentrace obsahu pesticidů atrazinu či desethylatrazinu v pitné vodě na hodnotu 0,1 µg/l a tím, že suma všech pesticidních látek musí být do 0,5 µg/l [2] a v povrchových vodách 0,5 µg/l [3].

Stanovení atrazinu se běžně provádí chromatograficky (GC, HPLC) [1,4,5], nověji pak ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Přesnost a spolehlivost takovýchto testů jde na vrub přístrojové a časové náročnosti stanovení. Vedle toho imunoanalytické stanovení je časově a přístrojově nenáročná metoda, která při správném použití kvalitní validované soupravy poskytuje výsledky natolik přesné a spolehlivé, že lze odlišit vzorky s nízkým a zvýšeným obsahem atrazinu [1,6,7]. Vyloučením vzorků s nízkým obsahem atrazinu se celý postup zlevní a zefektivní a chromatografické analýze jsou podrobeny pouze ty s vyšším obsahem atrazinu [8,9].

2. POSTUP POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ STANOVENÍ ATRAZINU METODAMI ELISA A HPLC A GC/MS

Důležitou součástí validačního procesu komerčního ELISA kitu ke stanovení atrazinu v pitných a povrchových vodách, bylo porovnání s výsledky stanovení použitím metod HPLC a GC/MS.

Ke studii byly použity anonymní vzorky pitných vod, ve kterých koncentraci atrazinu vždy paralelně stanovila jedna ze tří rutinních analytických laboratoří, se kterými byla dohodnuta spolupráce. Všechny tyto laboratoře byly akreditovány dle normy ISO 17025 a stanovení atrazinu provedly separačními technikami HPLC nebo GC/MS. Vzorky vod byly přebírány po vyzvání osobně nebo zasílány ihned po odběru poštou v plastových nádobkách. Stanovení atrazinu metodou ELISA bylo vždy provedeno nejpozději do 7 dnů po přijetí vzorků do laboratoře.

Stanovení atrazinu metodou ELISA bylo provedeno dle návodu komerční soupravou Atrazine ELISA Kit, výrobce SEDIUM RD s.r.o., Pardubice. Významnou charakteristikou této soupravy je použití králičí

polyklonální protilátky, připravené ve Výzkumném ústavu veterinárního lékařství v Brně [6] se zkříženou reakcí na desethylatrazin.

Pipetovací a inkubační schéma stanovení:

- do každé jamky pipetováno 150 µl kalibrátoru, kontrolního nebo analyzovaného vzorku a 50 µl pracovního roztoku konjugátu atrazin-HRP,
- inkubace při 18 až 25°C po dobu 2 hodiny, bez třepání,
- reakční směs odsáta, jamky 4x promyty a obsah odsát,
- do každé jamky pipetováno 200 µl TMB substrátu,
- inkubace při 18 až 25°C po dobu 20 minut ve tmě, bez třepání,
- do každé jamky pipetováno 50 µl STOP roztoku,
- změřena absorbance při 450 nm.

K pipetování byly použity mikropipety NICHYRIO. K promývání byl použit automatický promývač mikrotitračních destiček - washer COLUMBUS SLT. K měření absorbance byl použit fotometr k měření mikrotitračních destiček ELISA SLT SUNRISE. K vyhodnocení analýzy byl použit program KIMsoft.

Statistické vyhodnocení bylo provedeno s využitím software S.A.S. verze 8.2. Podle vztahů (1) až (4) byly vypočteny vybrané statistické charakteristiky – senzitivita, specifita, pozitivní prediktivní hodnota PPV, negativní prediktivní hodnota NPV.

$$\text{Senzitivita} = \frac{TP}{TP+FN} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Specifita} = \frac{TN}{TN+FP} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Pozitivní PV} = \frac{TP}{TP+FP} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Negativní PV} = \frac{TN}{TN+FN} \times 100\% \quad (4)$$

TP počet správně pozitivních výsledků

TN počet správně negativních výsledků

FP počet falešně pozitivních výsledků

FN počet falešně negativních výsledků

Byla zjištěna a ověřena normalita rozdělení sledovaných parametrů a provedena korelační analýza.

3. VÝSLEDKY POROVNÁNÍ STANOVENÍ ATRAZINU

Porovnání obou metod – ELISA a separační techniky, bylo pro zjednodušení založeno na předpokladu, že rutinní analytické laboratoře pracují (i s ohledem na certifikaci ISO 17025) zcela shodně, přestože reálně mezi jejich výsledky existují rozdíly.

Výsledky stanovení atrazinu jsou uvedeny v tab. 1., vybrané statistické charakteristiky jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 1.: Výsledky stanovení atrazinu

číslo stanovení	datum analýzy ELISA	ELISA [μg/l]	hodnocení ELISA	GC/MS, HPLC [μg/l]	hodnocení GC/MS, HPLC	laboratoř
1	19.10.2007	0,067	NEG	0,070	NEG	A
2	19.10.2007	0,017	NEG	0,209	POZ	A
3	19.10.2007	0,082	NEG	0,082	NEG	A
4	19.10.2007	0,016	NEG	0,019	NEG	A
5	12.11.2007	0,059	NEG	0,070	NEG	A
6	12.11.2007	0,107	POZ	0,130	POZ	A
7	19.10.2007	0,276	POZ	0,293	POZ	B
8	9.7.2007	0,236	POZ	0,272	POZ	B
9	29.5.2008	0,087	NEG	0,044	NEG	B
10	25.5.2007	0,095	NEG	0,053	NEG	B
11	9.4.2008	0,222	POZ	0,107	POZ	B
12	9.4.2008	0,250	POZ	0,177	POZ	B
13	9.4.2008	0,083	NEG	0,056	NEG	B
14	9.4.2008	0,082	NEG	0,056	NEG	B
15	9.4.2008	0,105	POZ	0,041	NEG	B
16	9.4.2008	0,131	POZ	0,041	NEG	B
17	9.4.2008	0,533	POZ	0,665	POZ	B
18	9.4.2008	0,148	POZ	0,080	NEG	B
19	9.4.2008	0,250	POZ	0,103	POZ	B
20	21.10.2008	0,105	POZ	0,118	POZ	B
21	21.10.2008	0,189	POZ	0,185	POZ	B
22	21.10.2008	0,039	NEG	0,086	NEG	B
23	21.10.2008	<0,030	NEG	<0,025	NEG	B
24	7.11.2008	0,098	NEG	0,149	POZ	B
25	7.11.2008	0,226	POZ	0,319	POZ	B
26	7.11.2008	0,192	POZ	0,290	POZ	B
27	23.12.2008	0,030	NEG	0,046	NEG	B
28	23.12.2008	0,050	NEG	0,074	NEG	B
29	4.2.2008	0,031	NEG	0,030	NEG	C
30	4.2.2008	0,081	NEG	0,080	NEG	C
31	3.3.2008	0,034	NEG	0,040	NEG	C
32	3.3.2008	0,095	NEG	0,110	POZ	C
33	7.4.2008	0,082	NEG	0,110	POZ	C
34	7.4.2008	0,025	NEG	0,020	NEG	C
35	5.5.2008	0,037	NEG	0,030	NEG	C
36	5.5.2008	0,086	NEG	0,100	POZ	C
37	2.6.2008	0,036	NEG	0,040	NEG	C
38	2.6.2008	0,207	POZ	0,230	POZ	C
39	11.8.2008	0,039	NEG	0,040	NEG	C
40	11.8.2008	0,094	NEG	0,080	NEG	C

číslo stanovení	datum analýzy ELISA	ELISA [μg/l]	hodnocení ELISA	GC/MS, HPLC [μg/l]	hodnocení GC/MS, HPLC	laboratoř
41	1.9.2008	0,089	NEG	0,080	NEG	C
42	1.9.2008	0,048	NEG	0,030	NEG	C
43	8.10.2008	0,094	NEG	0,080	NEG	C
44	8.10.2008	0,036	NEG	0,040	NEG	C
45	7.11.2008	0,079	NEG	0,080	NEG	C
46	7.11.2008	0,038	NEG	0,030	NEG	C
47	2.12.2008	0,093	NEG	0,130	POZ	C
48	2.12.2008	0,041	NEG	0,080	NEG	C
49	17.12.2008	<0,030	NEG	0,017	NEG	C
50	17.12.2008	<0,030	NEG	<0,005	NEG	C
51	17.12.2008	<0,030	NEG	<0,005	NEG	C
52	17.12.2008	<0,030	NEG	<0,005	NEG	C
53	17.12.2008	0,294	POZ	0,423	POZ	C
54	17.12.2008	<0,030	NEG	<0,005	NEG	C
55	17.12.2008	0,715	POZ	1,100	POZ	C
56	17.12.2008	1,860	POZ	2,460	POZ	C
57	17.12.2008	0,620	POZ	0,846	POZ	C
58	17.12.2008	<0,030	NEG	<0,005	NEG	C
59	17.12.2008	<0,030	NEG	<0,005	NEG	C
60	17.12.2008	0,066	NEG	0,133	POZ	C
61	17.12.2008	<0,030	NEG	0,017	NEG	C
62	14.7.2008	0,850	POZ	0,987	POZ	C
63	14.7.2008	0,080	NEG	0,081	NEG	C
64	14.7.2008	0,130	POZ	0,108	POZ	C
65	7.11.2008	0,543	POZ	0,568	POZ	C
66	7.11.2008	0,077	NEG	0,067	NEG	C
67	7.11.2008	0,111	POZ	0,103	POZ	C

Tab. 2.: Vybrané statistické charakteristiky

počet správně pozitivních výsledků	20
počet správně negativních výsledků	37
počet falešně pozitivních výsledků	3
počet falešně negativních výsledků	7
specifita [%]	92,5
senzitivita [%]	74,1
pozitivní prediktivní hodnota [%]	87,0
negativní prediktivní hodnota [%]	84,1
účinnost [%]	85,1

Jako srovnávací byly pro výpočet vybraných statistických charakteristik použity výsledky a hodnocení stanovení metodami HPLC a GC/MS. Uvedené analýzy byly provedeny v rutinních laboratořích, k účelům této práce zde v tab. 1. označených písmeny A, B a C. Fisherův exaktní test byl použit pro zhodnocení míry závislosti hodnocení výsledků mezi metodami ELISA a HPLC, GC/MS a prokázal závislost s vysokou statistickou významností ($p < 0,0001$).

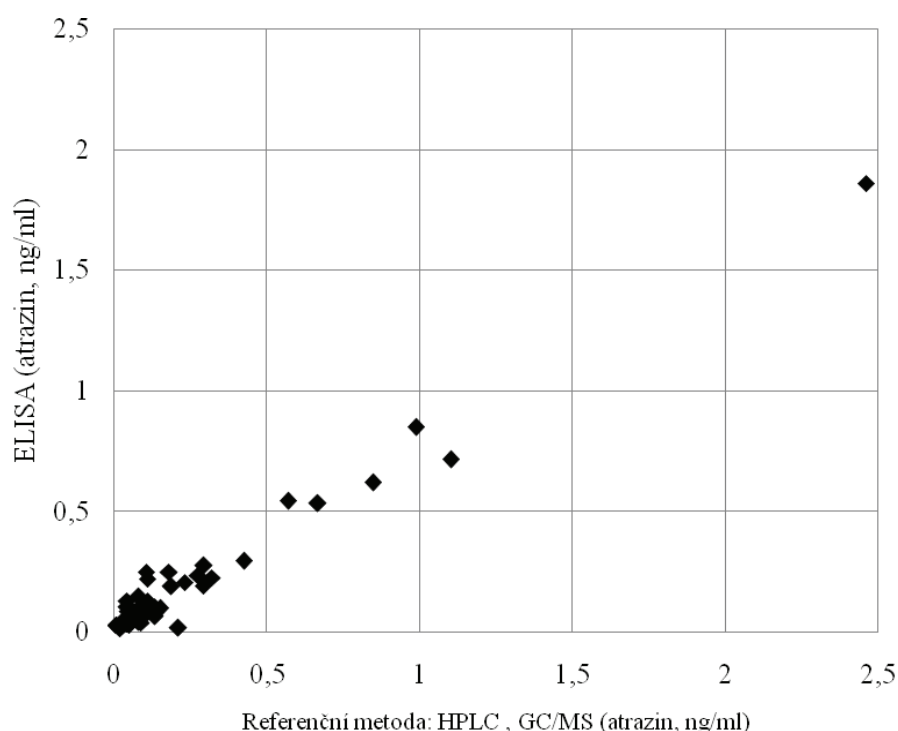
Z hodnocení numerických výsledků byly vyloučeny výsledky stanovení reprezentované pouze horním limitem ($< 0,030$ pro ELISA; $< 0,005$ pro HPLC a GC/MS). Byla ověřena normalita sledovaných parametrů, seznam testů s výsledky p-hodnot je uveden v tab. 3.

Tab. 3.: Provedené testy normality

Shapiro - Wilk	$p < 0,0001$
Kolmogorov - Smirnov	$p < 0,0100$
Cramer - von Mises	$p < 0,0050$
Anderson - Darling	$p < 0,0050$

Pro účely statistického testování byl použit neparametrický Wilcoxonův test, na jehož základě jsme zamítli hypotézu o nulovém rozdílu mezi výsledky porovnávaných metod (Wilcoxon $p = 0,0963$). Navíc medián difference mezi výsledky činil pouze 0,0035 ng/ml, což se vzhledem pro plánovaný účel využití metody ELISA nezdá být významné.

Rozdělení sledovaných parametrů není gaussovské, nebyla proto provedena regresní, ale korelační analýza. Vzhledem k rozdělení parametrů byl vypočten Spearmannův korelační koeficient $r_s = 0,783$, který se ukázal jako vysoce významný ($p < 0,0001$). Výsledky jsou znázorněny na obr. 2.



Obr. 2.: Porovnání výsledků stanovení atrazinu

4. POHLED NA PROBLEMATIKU STANOVENÍ Z HLEDISKA PROVOZOVATELE VODOVODU

I přesto, že užití pesticidních látek je v ČR již několik let zakázáno, je díky řadě historických ekologických zátěží problematika jejich výskytu v pitných vodách stále jedním z nejvýznamnějších problémů provozovatelů zdrojů pitných vod a vodovodů. V souvislosti s tím stále roste důraz na spolehlivé a dostupné analytické stanovení těchto látek.

Z pohledu provozovatele je třeba mít k dispozici na jedné straně velmi přesná a instrumentálně složitá stanovení (GC + MS apod.), která jsou nezastupitelná při kontrole kvality dodávané pitné vody u spotřebitele. V souvislosti s provozní kontrolou úrovně kontaminace v některých zdrojích nebo případně s kontrolou provozu úpraven vod pro odstranění pesticidních látek je však vhodné mít také k dispozici stanovení rychlejší, méně složitá a v neposlední řadě méně nákladné. V této souvislosti považujeme metodu ELISA za velmi vhodný nástroj, který má velkou perspektivu mít velké využití v provozní oblasti. Podmínkou pro toto využití je však z našeho hlediska doplnění této metody o možnost stejného stanovení desethylatrazinu.

5. ZÁVĚR

Byla zjištěna významná korelace mezi výsledky stanovení atrazinu ve vzorcích pitných vod metodou ELISA a separačními technikami HPLC a GC/MS. Rovněž výsledky senzitivity, specificity a prediktivních hodnot lze hodnotit jako velmi příznivé. To podporuje oprávněnost použití testované ELISA soupravy ke screeningovým měřením obsahu atrazinu v pitných vodách. Při studii se potvrdila jednoduchost provedení analýzy metodou ELISA, její časová, přístrojová a ekonomická nenáročnost. Vzorky před touto analýzou nebyly nijak upravovány, atrazin byl stanoven přímo bez nutnosti extrakce. K analýze bylo třeba jen velmi malé množství vzorku. Vzorky pitných vod byly k analýze zasílány i poštou.

Použití metody ELISA ke stanovení atrazinu v pitných a povrchových vodách není u nás obvyklé. Této metody používají pouze výzkumné instituce, rutinně využívána není. Z hlediska provozovatelů vodovodů a laboratoří se však jeví jako nový a velmi zajímavý analytický nástroj, který má velký potenciál nejen jako screeningové kvalitativní stanovení.

Cílem tohoto příspěvku je informovat co největší část odborné veřejnosti o přednostech tohoto postupu a přispět tak k jeho širšímu praktickému využití jako je tomu v zahraničí [1,6,7].

Ve sběru vzorků, stanovení atrazinu a statistickém vyhodnocování pokračujeme. Na výsledky dosavadního statistického hodnocení pohlížíme realisticky, považujeme je však za povzbudivé.

LITERATURA

1. Graziano N. a spol.: 2004 National Atrazine Occurrence Monitoring Program using the Abraxis ELISA method, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1163-1171, 2006
2. Vyhláška č.252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
3. Nařízení vlády ČR č. 61/2003 Sb. v novele č. 229/2007 Sb., Praha 2007.
4. Deng A. a spol.: Determination of Atrazine in Soil Samples by ELISA using polyclonal and monoclonal Antibodies, *Food and Agric. Immunology*, 11, 135-144, 1999
5. Mrazíková M. a spol.: Porovnání metod pro stanovení vybraných pesticidních látek (triazinových herbicidů) ve vodách, sborník 1. konference HYDROANALYTIKA 2005, ISBN 80-239-5479-2, Hradec Králové, 20.-21.9.2005
6. Fránek M. a spol.: Enzyme immunoassay for s-triazine herbicides and their application in environmental and food analysis, *Analytica Chimica Acta*, 311, 349-356, 1995
7. Sanchez-Camazano M. a spol.: Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon region, Spain, *Environ. Monit. Assess.*, 105, 11-24, 2005
8. Brena B.M. a spol.: ELISA as an affordable methodology for monitoring groundwater contamination by pesticides in low-income countries, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3896-3903, 2005
9. Close M.E., Rosen M.A.: 1998/99 national survey of pesticides in groundwater using GC/MS and ELISA, *New Zealand Journal of Marine Freshwater Research*, 35, 205-219, 2001

SEKCE POSTEROVÁ

VYUŽITIE OZONIZÁCIE NA ZVÝŠENIE BIOLOGICKEJ ROZLOŽITEĽNOSTI ODPADOVÝCH VÔD S OBSAHOM BENZTIAZOLOVÝCH DERIVÁTOV

Angelika Kassai, Jana Tkáčová, Lívia Tóthová, Zoltán Krascsenits, Ján Derco*

*Výskumný ústav vodného hospodárstva, Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku,
Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, Slovenská republika*

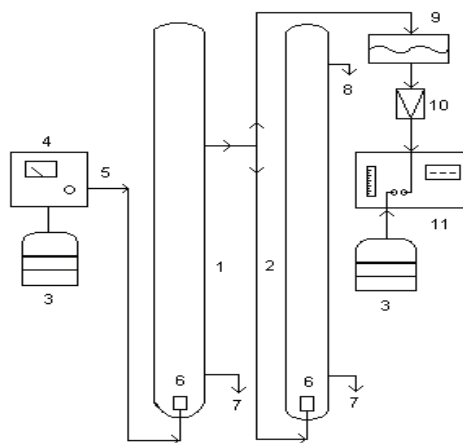
**Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

ÚVOD

Ozonizácia predstavuje perspektívny technologický postup odstraňovania alebo transformácie toxických a /alebo biologicky rezistentných látok z odpadových vôd (1). V laboratórnych podmienkach boli overované možnosti využitia ozonizácie na transformáciu biologicky rezistentných organických látok na biologicky rozložiteľné. Benzotiazolové deriváty sú používané v rôznych odvetviach chemickej výroby. Primárne ako akceleračný vulkanizačný kaučuku v gumárskom priemysle, alebo ako fungicíd v kožiarskom, papierníckom a textilnom priemysle alebo pri konečnej úprave kovov ako prípravok do náterov na kovové materiály (2). 2-MBT (2-merkaptobenzotiazolu) je silný kontaktný alergén rozpustný v roztokoch solí blízkych ľudskému potu, ktorý spôsobuje dermatitídu (3) a vyvoláva nádorové ochorenia (4). V príspevku sú stručne zhrnuté výsledky overovania možnosti využitia oxidačného procesu ozonizácie na degradáciu resp. transformáciu inak biologicky vysoko rezistentného 2-MBT (5,6). Vplyv ozonizácie na potenciálne zníženie toxických účinkov modelovej látky 2-MBT bol overovaný vykonaním limitných ekotoxikologických skúšok.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pracovalo sa pri laboratórnych podmienkach. Ozonizácia vzoriek 2-MBT bola uskutočnená v ozonizačnom reaktore s prebublávanou kolónou, ktorý bol navrhnutý a postavený v laboratóriu Oddelenia environmentálneho inžinierstva FCHPT STU v Bratislave a je znázornený na obrázku 1.



Obrázok 1
Schéma ozonizačného zariadenia

1- reaktor, 2- deštrukcia zvyškového ozónu, 3- zdroj kyslíka, 4- generátor ozónu, 5- zmes O_2 a O_3 , 6- distribúcia O_3 , 7- odber vzorky, 8- odvod plynnej zmesi, 9- oddeľovač vlhkosti, 10- filter zo sklenených vlákien, 11- UV detektor plynného ozónu

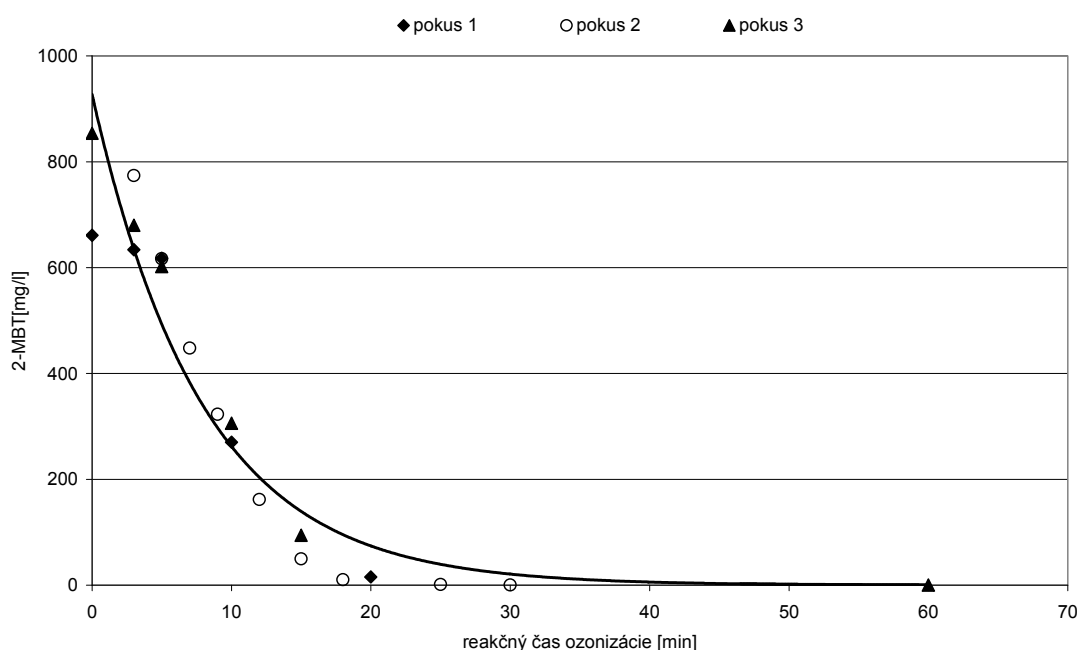
Ozonizačné zariadenie sa skladá z dvoch sklenených kolón dĺžky 170 cm s vnútorným priemerom 5,2 cm. Jedna kolóna bola naplnená vzorkou a druhá roztokom KI, obe o objeme 10 l, čomu zodpovedá výška vodného stĺpca 75,8 cm. Na generovanie ozónu ako aj na meranie koncentrácie ozónu v plynnej vzorke bol použitý UV detektor ozónu Life ODU 100 od firmy Lifetech určený na laboratórne použitie s maximálnou produkciou ozónu 5g/h. Ide o metódu, ktorá pracuje priamo s plynými vzorkami. Meria sa pri nej ich absorpčná schopnosť v UV oblasti a je založená na silnej absorpcii žiarenia s vlnovou dĺžkou 244 nm zo zdroja ortuťovej lampy. Do detekčnej komory striedavo vstupuje vzorka s ozónom a čistý kyslík a je meraná UV absorpcia. Za referenčné sa považuje meranie s čistým kyslíkom. Rozdiel medzi meraniami s kyslíkom a plynom obsahujúcim ozón napokon určí

koncentráciu ozónu vo vzorke plynu. Ozón vychádzajúci z fotometrickej komory je rozložený v katalyticko-termickom deštruktore. Displej prístroja ukazuje priamo hodnoty nameranej koncentrácie v jednotkách g.N/m^3 . Koncentrácia O_3 v plynnej fáze bola meraná po výstupe z reakčného média, kým sa nedosiahol stav saturácie reakčného média ozónom. Koncentrácia ozónu bola meraná v diskontinuálne privádzanom prúde plynnej zmesi do UV detektora. Zmes kyslíka a ozónu bola privádzaná do ozonizačnej kolóny dnom cez jemnobublinovú aeračnú fritu. Nezreagovaný ozón prechádzal z prvej kolóny do druhej, kde bol deštruovaný reakciou s jodidom draselným.

Pre účely skúmania vplyvu ozonizácie na 2-MBT a skúšok stanovenia toxicity sa uskutočnili tri pokusy ozonizácie. Na začiatku každého experimentu bol pripravený nový roztok 2-MBT s koncentráciou 1000 mg/l . Pri všetkých pokusoch bol prietok kyslíka 20 l/h a výkon generátora ozónu 70% z maximálneho výkonu. Rozdiel bol iba v dĺžke reakčného času. Prvá ozonizácia trvala 20 min , druhá 30 min a tretia 60 min . Reakčné médium sa priviedlo do reaktora na začiatku procesu a potom bol ozón privádzaný kontinuálne v priebehu celej doby reakčného času. Pri jednotlivých meraniach bola zaznamenávaná teplota v laboratóriu, tlak v ozonizačnom systéme pomocou digitálneho barometra, a to pri meraní koncentrácie O_3 na vstupe aj na výstupe a tiež tlakový rozdiel na ortuťovom manometri. V určitých časových intervaloch boli odoberané vzorky a zmeny kvality vzoriek sa sledovali pomocou štandardných veličín používaných pri stanovovaní kvality odpadovej vody. Obsah organických látok sa stotožnil s koncentráciou chemickej spotreby kyslíka (CHSK_{Cr}), respektíve s koncentráciou celkového organického uhlíka (TOC). Ďalej sa sledovala zmena pH, zmena obsahu celkového dusíka (TN) a 2-MBT ako aj jeho degradačných produktov, ktoré by mohli vznikáť počas procesu ozonizácie a to: OBT (2-hydroxybenztiazol), BT (benztiazol), ABT (2-amionbenztiazol), MeBT (2-metylbenztiazol), a MTBT (2-metyltiobenztiazol), ktorých štandardy boli pre nás dostupné. Samotné 2-MBT, BT a ich degradačné produkty boli separované pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie s reverznou fázou (RP-HPLC), pričom vzorka bola priamo dávovaná na analytickú kolónu. Po vhodnej úprave pH do rozmedzia od 6 do 8,4 boli následne uskutočnené základné limitné ekotoxikologické skúšky. Pri prvých dvoch pokusoch sa uskutočnili limitné ekotoxikologické skúšky (TOX_{lim}) iba na trofickej úrovni deštruentov (*Vibrio fischeri*) podľa STN EN ISO 11348-2. Na základe výsledkov z prvého a druhého pokusu sa pri treťom pokuse pristúpilo TOX_{lim} na úrovni konzumentov (*Daphnia magna* Straus) podľa normy STN EN ISO 6341.

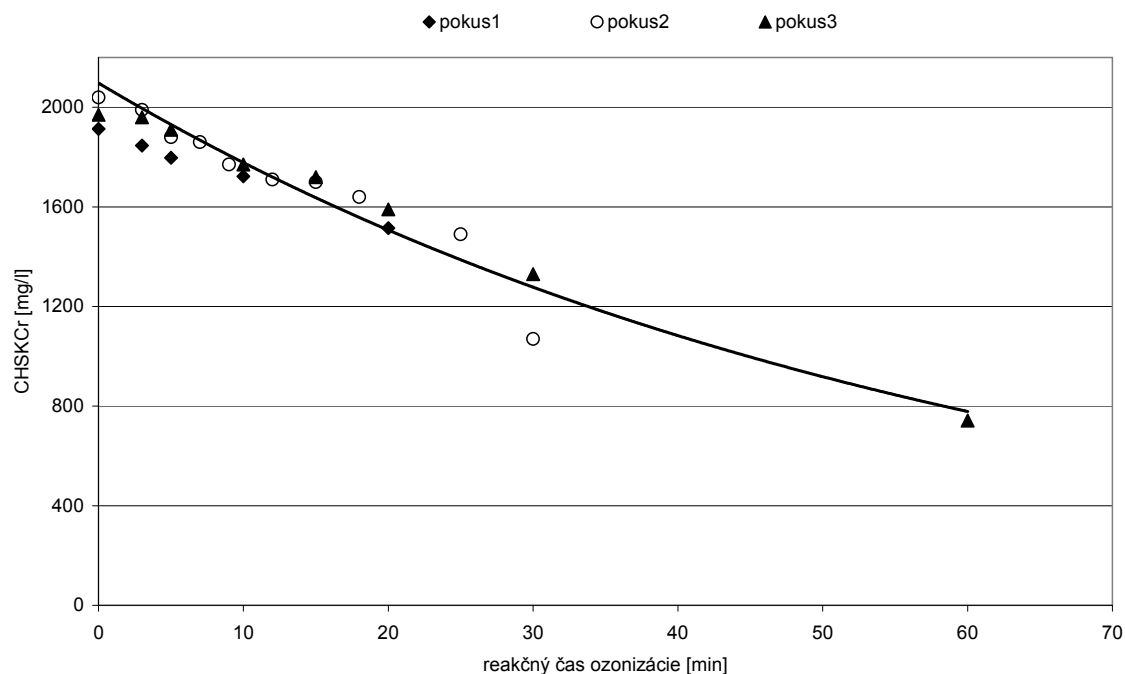
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre zmenu pH po 30 minútovej ozonizácii bol charakteristický pokles z priemernej počiatočnej hodnoty $12,2$ na $11,2$. V tom čase vzorka menila aj svoje senzorické vlastnosti, mierne zružovela. Po predĺžení reakčného času ozonizácie na 60 min sa vzorka odfarbila a jej pH sa pohybovalo v rozmedzí $5,9$ až $7,1$. Podľa výsledkov analýz koncentrácia TN sa po celú reakčnú dobu ozonizácie nezmenila (rozdiely sú zahrnuté v neistote merania). Na obrázku 2 je znázornená zmena obsahu 2-MBT počas všetkých pokusov ozonizácie.

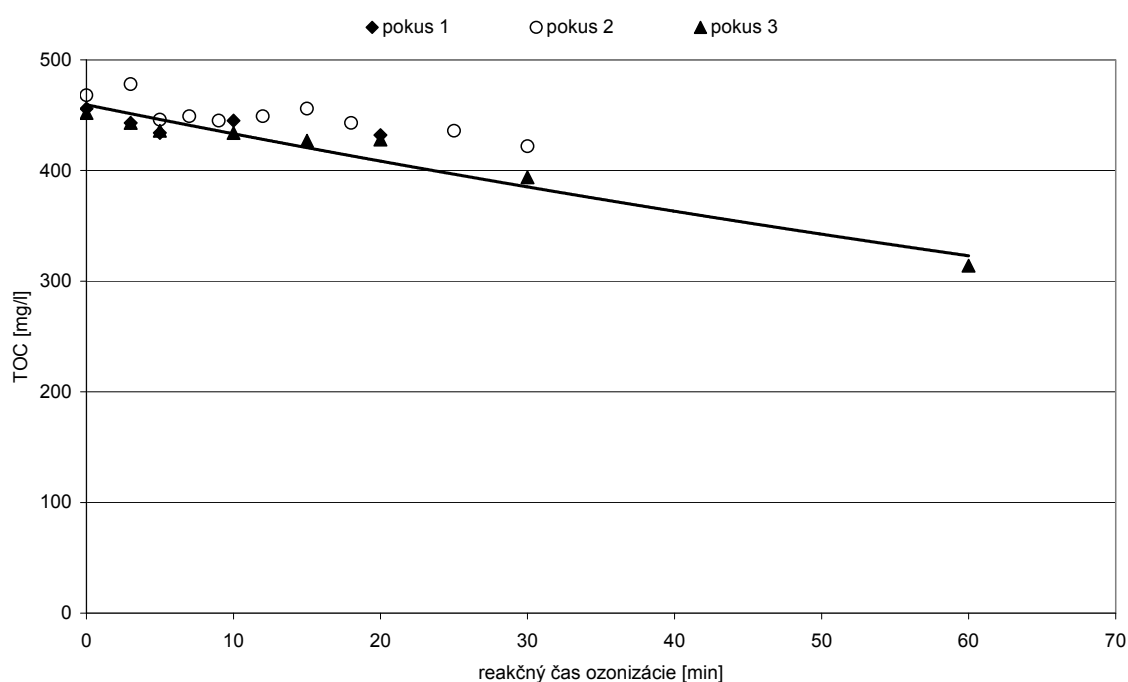


Obrázok 2
Závislosť hodnôt koncentrácie 2-MBT od trvania ozonizácie

Z uvedených časových závislostí je zrejmé, že najvýraznejší pokles koncentrácie 2-MBT nastal v priebehu prvých desiatich minút ozonizácie. Úbytok koncentrácie 2-MBT vyjadrený v percentách po 10 minútach reakcie je v priemere 61 %. Z teoretického hľadiska sa ozonizáciou dá dosiahnuť oxidácia až na CO_2 a H_2O . Predpokladalo sa, že najväčší pokles organického znečistenia sa prejaví aj vo výsledkoch z analýz skupinových ukazovateľov CHSK_{Cr} a TOC. Výsledky analýz CHSK_{Cr} sú znázornené na obrázku 3 a výsledky stanovenia TOC na obrázku 4.



Obrázok 3
Závislosti hodnôt koncentrácie CHSK_{Cr} od reakčného času ozonizácie



Obrázok 4
Závislosti hodnôt koncentrácie TOC od reakčného času ozonizácie

Percentuálny pokles chemickej spotreby kyslíka (CHSK_{Cr}) v prvých desiatich minútach ozonizácie bol v priemere iba 17 % a pokles celkového organického uhlíka (TOC) dosiahol v priemere iba 6 %. Výsledky analýz ukazovateľov CHSK_{Cr} a TOC v reakčnom čase 0; 30 a 60 minút sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Hodnoty kopncentrácií CHSK_{Cr} a TOC v reakčnom čase 0; 30 a 60 minút pre pokusy č.2 a č.3

reakčný čas [min]	CHSK_{Cr} [mg/l]		TOC [mg/l]	
	pokus č.2	pokus č.3	pokus č.2	pokus č.3
0	2040	1970	468	452
30	1070	1330	422	394
60	-	742	-	314

Predĺžením reakčnej doby na 30 minút sa znížil obsah organických látok v ukazovateli CHSK_{Cr} v priemere o 40 % a TOC v priemere o 11 %. Po 60 minútach ozonizácie sa odstránilo cca 62 % CHSK_{Cr} a 31 % TOC. Hodnota CHSK_{Cr} po 60 minútovom pokuse je 742 mg/l. Tento fakt potvrdzuje hypotézu, že ozonizáciou 2-MBT nedochádza k jeho úplnej mineralizácii, ale ku jeho transformácii na ďalšie organické látky. Dôkazom tejto teórie sú aj výsledky anlyz HPLC s UV DAD detekciou, pri ktorých sa vo vzorkách identifikovali iba 3 benziazolové deriváty. Najvyššia koncentrácia zo sledovaných BT-derivátov bola stanovená pre OBT. Ďalšou látkou, ktorá bola identifikovaná v ozonizovaných vzorkách počas experimentov, bol BT. Výsledky analýz benziazolových derivátov OBT a BT pre všetky tri pokusy sú uvedené v tabuľke 2.

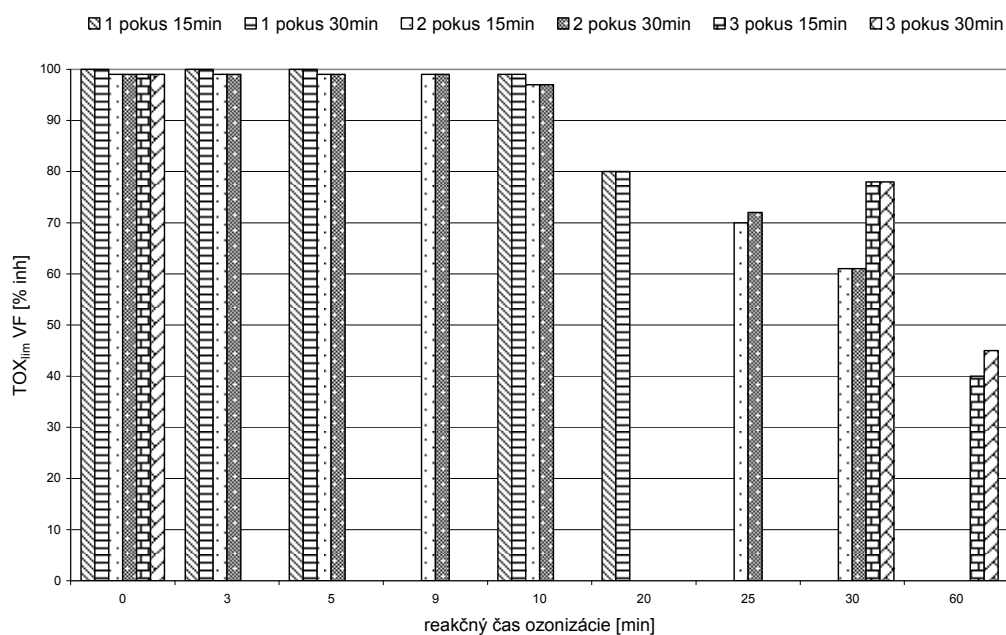
Tabuľka 2 Koncentrácia OBT a BT počas ozonizačných pokusov

pokus č.1			pokus č.2			pokus č.3		
reakčný čas	OBT	BT	reakčný čas	OBT	BT	reakčný čas	OBT	BT
[min]	[mg/l]	[mg/l]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[min]	[mg/l]	[mg/l]
0	0	0	0	4,1	0,32	0	0	0
3	1,7	0,19	3	3,9	0,56	3	1,1	0,26
5	4,8	0,67	5	12	0,7	5	3,4	0,51
10	11,9	6	7	10,2	0,67	10	8,5	4,9
20	7,7	6,6	9	9,9	0,67	15	11,2	8,7
			12	36,9	10,1	20	15,4	8,3
			15	29,9	12,2	30	4,2	1,4
			18	23	10,7	60	0,16	0,1
			25	9,2	2,6			
			30	2,5	1,1			

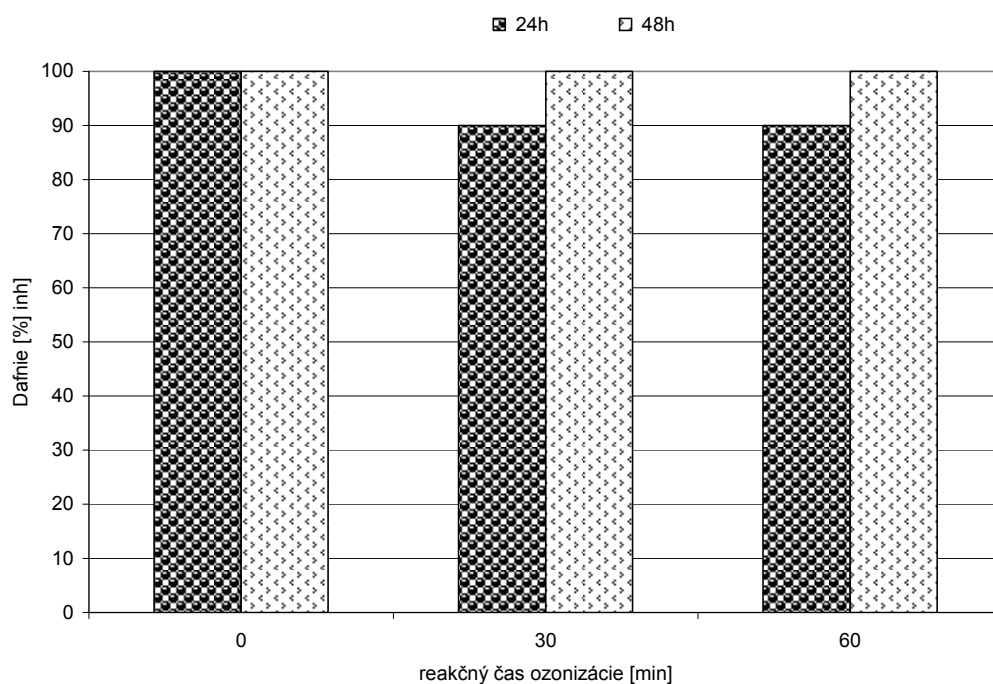
Ako posledným zo známych štandardov stanoveným v odobratých vzorkách bol MeBT. Jeho koncentrácia počas všetkých experimentov však bola blízka až rovná LOQ. Pri analyzovaní odobratých vzoriek ani v jednej sme nestanovili ABT ani MTBT. Avšak pri vyhodnocovaní záznamov z HPLC sa pri niektorých vzorkách objavovali píky dvoch pre nás neznámych látok, ktoré sme označili ako „neznáma látka A“ a „neznáma látka B“. Zastúpenie týchto látok v chromatografickom zázname sa zvyšoval v závislosti od dĺžky reakčného času ozonizácie. Ich plošné jednotky sa zvyšovali znižovaním koncentrácie 2-MBT a ďalších sledovaných benziazolových derivátov.

Výsledky získané pri analýzach limitných ekotoxikologických skúšok sú znázornené na obrázku 5.

Po vyhodnotení výsledkov z druhej ozonizácie sa hodnota TOX_{lim} pohybovala okolo 60 %. Z toho dôvodu sa predpokladalo, že by sa predĺžením reakčnej doby ozonizácie mohli dosiahnuť aj nižšie hodnoty. Vzorky z tretieho pokusu vykazovali TOX_{lim} už len v rozmedzí 40 % inh VF po 15 minútovej expozícii a 44 % inh VF po 30 minútovej expozícii. Na základe týchto výsledkov sa pristúpilo k ekotoxikologickým skúškam na ďalšej trofickej úrovni. Vzorky odobraté na limitné skúšky toxicity z tretieho pokusu ozonizácie boli ďalej použité na zistenie toxických účinkov degradačných produktov na živočíchy *Daphnia magna* Straus. Výsledky skúšky s perlóčkami sú uvedené na obrázku 6.



Obrázok 5
Výsledky limitnej skúšky (TOX_{lim}) v % inhibície *Vibrio Fischeri* po 15 a 30 minútovej expozícii v závislosti od reakčnej doby ozonizácie



Obrázok 6
Miera toxického účinku v limitnej skúške v % inhibície *Daphnia magna* Straus v závislosti od dĺžky doby reakčného času ozonizácie

ZÁVERY

Z výsledkov analýz riadenej ozonizácie modelovej vzorky s obsahom 2-MBT vyplýva, že oxidácia ozónom predstavuje aj napriek vyšším nákladom reálny proces technológií čistenia odpadových vôd s obsahom benzotiazolových derivátov. Počas 60 minútovej ozonizácie bola dosiahnutá 62 %-ná úspešnosť v odstraňovaní CHSK_{Cr} . Pokles koncentrácie 2-MBT bol najvyšší v prvých desiatich minútach reakčnej doby ozonizácie. Jeho obsah sa znížil v priemere o 80 % a 20 minútovou ozonizáciou sa dosiahlo úplné odstránenie 2-MBT z roztoku. Výsledky analýz ukazovateľov organického znečistenia CHSK_{Cr} a TOC sledovaných počas celého procesu ozonizácie dokazujú, že pri deštrukcii 2-MBT pôsobením ozónu nedochádza k jeho celkovej mineralizácii na CO_2 a H_2O , ale oxidáciou sa transformuje na benzotiazolové deriváty. Pri analýzach zameraných na zistenie rozkladového mechanizmu 2-MBT sa vo vzorkách identifikovali iba 3 známe benzotiazolové deriváty, a to OBT, BT a MeBT. Pri vyhodnocovaní záznamov z HPLC sa v chromatogramoch objavili chromatografické píky ďalších pre nás neznámych látok, ktorých UV spektrum má charakter benzotiazolových derivátov.

Vplyv ozonizácie na potenciálne zníženie toxických účinkov modelovej látky 2-MBT bol overovaný vykonaním limitných ekotoxikologických skúšok. Podľa výsledkov limitných skúšok na prvej trofickej úrovni, kedy bola vzorka vody podrobená 20 a 30 minútovej ozonizácii, táto nespĺňa požiadavku $\text{TOX}_{\text{lim}} \leq 50\%$ na kvalitu vypúšťania odpadových vôd do recipientu podľa NV SR č. 296/2005. Vzorka ozonizovaná po dobu 60 minút spĺňa požiadavku $\text{TOX}_{\text{lim}} \leq 50\%$. Z hľadiska prvej trofickej úrovne by vzorka mohla byť vypúšťaná do recipientu bez akýchkoľvek úprav. Vzhľadom na to, že modelová vzorka vody po ozonizácii obsahuje zmes rôznych benzotiazolových derivátov, ktorých toxické účinky sme samostatne netestovali, nedá sa určiť, ktorá zložka má toxické účinky na sledované organizmy. Bolo by vhodné vykonať podrobnú ekotoxikologickú štúdiu a stanoviť toxické účinky každého benzotiazolového derivátu zvlášť. Toto by však bolo finančne veľmi náročné riešenie, ktoré by sa nemuselo viesť k riešeniu problému. Do budúcnosti by bolo skôr vhodné zamerať sa na odstránenie zvyškových množstiev vznikajúcich benzotiazolových derivátov zaradením ďalšej technologickej úpravy odpadovej vody za ozonizáciu, ktorou sa tieto nižšie koncentrácie dajú odstrániť využitím adaptovaných biokultúr, t. j. biologickou deštrukciou. Touto prídavnou technológiou je možné predpokladať aj zníženie koncentrácie prítomných látok a následne nižší toxický účinok na sledované organizmy.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

1. Arslan-Alaton I: The effect of pre-ozonization on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates. *Chemosphere*, 2003, 51(9) 825-833.
2. Fiehn O., Wegener G., Jochimsen J., Jekel M.: Analysis of the ozonization of 2-merkaptobenzthiazole in water and tannery wastewater using sum parameters, liquid-and gas chromatography and capillary electroforesis. *Water Research*. 32 (4). 1075-1084, 1998.
3. Goodwin B. F. at al.: A comparison of three guinea-pig sensitization procedures for the detection of 19 reported human contact sensitizers. *Contact Dermatitis*, 7, 248-258, 1981.
4. Whittaker M. H., Gebhart A. M., Miller T. C., Hammer F.: Human health risk assesment of 2-mercaptobenzthiazole in drinking water, *Toxicol And Health*., 49-63,2004.
5. Giger W., Schaffner CH., Voutsas D.: Benzothiazole anticorrosive in municipal wasterwaters and in the aquatic environmental, *Book of abstracts Workshop-Stesa, Italy*, 19-20 jun, 2006.
6. Hauck R. D.: Syntetic slow release fertilizer amendmets, p 633-690 in *Organic Chemicals in the Soil Environment*. Edited by Goring C. A. I. and Hamaker J. W. 1972.

UKAZOVATELE ZNEČISTENIA PODZEMNÝCH VÔD V MPS

Ladislav Šuster, Jana Tkáčová, Adriana Shearman

*Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava
suster@vuvh.sk, tkacova@vuvh.sk, shearman@vuvh.sk.*

1. ÚVOD

Užívanie vôd a niektoré vodohospodárske činnosti sú podľa zákona č. 364/2004 Z.z. o vodách (vodný zákon) spoplatňované. V Nariadení vlády SR č. 755/2004 Z.z., v prílohe č. 2 sú uvenené nasledovné spoplatňované ukazovatele znečistenia podzemných vôd: chemická spotreba kyslíka (CHSK_{Cr}), nerozpustené látky (NL), fosfor celkový (P_{celk}), dusík celkový (N_{celk}), dusík amoniakálny (N-NH_4), rozpustené anorganické soli (RAS), absorbovateľné organicky viazané halogény (AOX), ortuť (Hg) a kadmium (Cd). Uvedené ukazovatele sú povinní znečisťovatelia sledovať a produkované výsledky by mali byť správne a spoľahlivé.

Na kontrolu spoľahlivosti svojich výsledkov analýz vôd implementujú laboratória vhodný systém zabezpečenia kvality, jeho riadenia a kontroly. Jednou z dôležitých zložiek systému zabezpečenia kvality je aj pravidelná účasť laboratórií v programoch skúšok spôsobilosti (PSS).

Cieľom príspevku je poskytnúť prehľad o dosahovaných výsledkoch (počty laboratórií, ich úspešnosť a kritériá hodnotenia) a o používaných metódach pri analýze vyššie uvedených spoplatňovaných ukazovateľov. Za tým účelom boli spracované výsledky z medzilaboratórnych porovnávacích skúšok (MPS) konaných v rokoch 2004-2008.

2. ORGANIZOVANIE PSS V NRL

Na Výskumnom ústave vodného hospodárstva sú organizované jednotlivé kolá MPS pre ukazovatele patriace do základného a rozšíreného rozboru pitných, povrchových a odpadových vôd už tretie desaťročie. Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku (NRL) sa na túto činnosť, organizovanie PSS, akreditovalo v roku 2006 v zmysle požiadaviek ILAC G13:2000. Realizované programy skúšok spôsobilosti zahŕňajú oblasť analýzy vôd v súlade s požiadavkami nariadení vlády Slovenskej republiky:

- č. 354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu,
- č. 296/2005 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.

3. POČET ÚČASTNÍKOV MPS

Každoročne sa zúčastní v jednotlivých kolách MPS organizovaných NRL okolo 200 účastníkov pre sledované ukazovatele. Niektoré ukazovatele sú zaradené do MPS raz, iné dvakrát ročne (jar a jeseň). Prehľad priemerného počtu účastníkov v jednej MPS je uvedený v nasledovnej tabuľke. V posledných rokoch počet účastníkov začal klesať v dôsledku regulačných opatrení niektorých rezortov a racionalizačných krokov v organizáciách. Pre niektoré ukazovatele - CHSK , NL bol pokles účastníkov až o 50 %. Pri ukazovateli AOX naopak záujem laboratórií v priebehu rokov 2004 - 2008 postupne mierne stúpa. Podobný trend je do roku 2007 aj pri ukazovateli RAS.

4. METÓDY STANOVENIA JEDNOTLIVÝCH UKAZOVATEĽOV

Výber vhodnej metódy na stanovenie jednotlivých ukazovateľov je ovplyvnený rôznymi faktormi: fyzikálnymi a fyzikálno-chemickými vlastnosťami stanovovaného ukazovateľa, limitom stanovenia a citlivosťou metódy, jej presnosťou a správnosťou, stanovovanou koncentráciou daného ukazovateľa, prítomnosťou rušivých vplyvov a pod. Dôležitú úlohu pri výbere metódy zohráva aj dostupnosť vhodnej prístrojovej techniky, jej prácnosť a samozrejme aj cena analýzy a finančné náklady spojené so zavedením metódy.

Pri spracovaní skúšobných vzoriek MPS majú účastníci postupovať rovnakým spôsobom ako pri bežných vzorkách analyzovaných v laboratóriu. Zo zoznamu metód uvádzajú účastníci v rozborových listoch už iba kódy metód (KM), podľa ktorých sú potom jednotlivé použité metódy vyhodnocované. Úspešnosť použitých metód sa mení v závislosti od náročnosti danej metódy, stanovovanej koncentrácie ukazovateľa, vhodnosti použitej metódy a iných faktorov. V Prílohe č. 4 nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z. sú uvedené odporúčané metódy na stanovenie ukazovateľov limitných hodnôt a kvalitatívnych cieľov vo vodách.

V príspevku sú hodnotené metódy, ktoré používali účastníci MPS na stanovenie daných ukazovateľov. Nie všetky sú platné a aktuálne v celom rozsahu aj v súčasnosti. Okrem odporúčaných metód používajú účastníci MPS pre stanovenia nutričov a CHSK_{Cr} aj rôzne sety (napr.: MERCK, HACH a pod.).

5. PREHĽAD ÚSPEŠNOSTI SPOPLATŇOVANÝCH UKAZOVATEĽOV

Určenie kritérií hodnotenia, t.j. parametra určujúceho rozsah (interval) prijateľných hodnôt je ovplyvnené viacerými faktormi ako sú napr. sledovaná oblasť, matrica, koncentrácia, stabilita ukazovateľa, obtiažnosť stanovenia. Veľkosť intervalu vyhovujúcich výsledkov určuje tzv. koeficient spôsobilosti (ks). Jeho hodnota je 0,1 až 0,3 z prijatej referenčnej hodnoty. V percentuálnom vyjadrení je pre sledované ukazovatele kritériom 10 až 30 % z prijatej referenčnej hodnoty.

Prehľad kritérií hodnotenia, priemerných hodnôt koeficientov spôsobilosti, koncentračných rozsahov a celkovej úspešnosti v MPS pre sledované ukazovatele v rokoch 2004-2008 sú uvedené v nasledovnej tabuľke.

Tabuľka

ukazovateľ	počet účastníkov		kritérium [%]	k _s priemer	rozsah v mg/l resp. µg/l*	celková úspešnosť [%]	
	interval	priemer				interval	priemer
CHSK _{Cr}	107 - 37	76	10	0,10	39 – 425	70 - 100	91,0
NL	103 - 38	74	10	0,10	64 - 301	55 - 92	78,2
P _{celk}	83 - 48	72	10/15	0,14	4,8 – 8,4	74 - 96	87,0
N _{celk}	70 - 27	50	10 - 20	0,15	8 – 40	62 - 98	82,7
N-NH ₄	83 - 51	62	10	0,10	1,8 - 4,6	60 - 92	78,1
RAS	78 -38	54	10/15	0,13	63 - 418	54 - 96	79,8
AOX	6 - 12	10	15 - 30	0,23	13 – 86*	43 - 100	83,2
Hg	19 - 26	23	15/20	0,19	0,2 -77*	37 – 89	73,1
Cd	37 - 22	29	15/20	0,19	0,8 – 220*	60 - 100	85,3

Celková úspešnosť ukazovateľov sa pohybuje v intervale 73,1 až 91,0 %. Najvyššia celková úspešnosť za sledované obdobie piatich rokov 91 % bola dosiahnutá pri ukazovateli CHSK_{Cr}. Viac ako 80 % celkovú úspešnosť dosahujú ukazovatele P_{celk}, N_{celk} AOX a Cd. Z toho vyplýva, že až na malé výnimky (hlavne pri nízkych koncentráciách sledovaného ukazovateľa blízko limitu stanovenia) tieto stanovenia nerobili účastníkom MPS výraznejšie problémy. V ostatných ukazovateľoch (NL, N-NH₄, RAS, a Hg) boli dosiahnuté celkové úspešnosti o niečo nižšie v rozsahu 73,1 – 79,8 %, čo je minimálny rozdiel. V jednotlivých kolách MPS bola však pre tieto ukazovatele (ale aj pre AOX) dosahovaná celková úspešnosť nižšia alebo cca rovná 60 %. Hodnota ich dosahovanej celkovej úspešnosti potvrdzuje, že to boli zriedkavé prípady. Úspešnosť sledovaných ukazovateľov v jednotlivých kolách MPS v priebehu sledovaných rokov kolíše v rozsahu hodnôt uvedenom v tabuľke. Vzrastajúci trend úspešnosti stanovenia možno pozorovať iba pre ukazovatele NL, RAS a do roku 2007 aj pre Cd. Konečný výsledok je závislý hlavne od stanovovanej koncentrácie a od toho, či boli pripravené dve rôzne koncentrácie daného ukazovateľa a adresne distribuované účastníkom. Pokles úspešnosti je pozorovaný najmä pri distribúcii vzoriek s viacerými koncentraciami. Prejavuje sa tu nedôvera niektorých účastníkov MPS ku vlastným výsledkom a ich následnému porovnávaniu s výsledkami iných účastníkov a korekcií vlastných výsledkov. Tento jav, teda zhoršenie úspešnosti daného ukazovateľa pri distribúcii dvoch rôznych koncentrácií, sa v MPS pravidelne opakuje.

Porovnaním celkovej úspešnosti s úspešnosťou jednotlivých metód používaných pre ukazovateľ CHSK_{Cr}, neboli zistené významné rozdiely. Úspešnosť použitia setov pri stanovení CHSK bola o viac ako 10 % nižšia ako pri ostatných použitých metódach.

Taktiež pri stanovovaní NL a RAS rozdiely medzi jednotlivými metódami resp. použitými filtrami sú zanedbateľné, a teda ich úspešnosť nezávisí od použitého filtra (v rozmedzí veľkosti pórov od 0,4 do 1,2 µm).

Pre stanovenie AOX z dôvodu väčšej náročnosti stanovenia nižších koncentrácií boli vzorky doteraz pripravované s koncentraciami do 10 - 100 µg/l. Napriek tomu dosahujú laboratória vysokú úspešnosť až 83 %. Úspešnosť menej ako 50 % bola dosiahnutá iba raz pre koncentraciu 13 µg/l (blízko limitu stanovenia). Pri tomto ukazovateli sa pri najbližšej MPS pre odpadové vody plánuje zvýšiť rozsah koncentrácií do 500 µg/l kvôli požiadavke laboratórií stanovujúcich vysoké koncentrácie AOX v odpadových vodách. Tieto laboratória majú vypracovanú svoju metódu na vyššie obsahy AOX a nemohli ju použiť na vzorky z MPS (príprava kalibračných kriviek nižších rozsahov, nových regulačných diagramov, CRM a pod. len z dôvodu účasti v MPS).

Pri stanovovaní celkového fosforu až 71 % účastníkov používa metódu stanovenia s molybdénanom amónnym po kyslej oxidácii (STN EN ISO 6878) s úspešnosťou 87 %. Sety používa 24 % účastníkov s takmer rovnakou 88 % úspešnosťou. Zvyšných 5 % účastníkov používa iné metódy s takmer 100 % úspešnosťou.

Pri stanovovaní celkového dusíka používa titračné metódy (stanovenie podľa Kjeldahla) takmer polovica účastníkov (48 %) s úspešnosťou 92 %. Štvrtina z nich ešte používa na mineralizáciu selén a ortuť namiesto samotného selénu. Metódu s katalytickou mineralizáciou po redukcii Devardovou zliatinou používa 16 %

účastníkov s úspešnosťou 89 %. Ostatné metódy používa 12 % účastníkov. Najvyššiu úspešnosť 95 % má chemiluminiscenčná metóda. Sety opäť používa 24 % účastníkov s 85 % úspešnosťou.

Najviac používaná metóda pre stanovenie amoniakálneho dusíka je odmerná metóda po destilácii, ktorú používa 34 % účastníkov. Indofenolovú a Nesslerovu metódu používa rovnako 24 %. V posledných troch rokoch sa pomer ale výrazne mení v prospech indofenolovej metódy, kde ju používa 40 % účastníkov na úkor odmernej (28 %) a Nesslerovej metódy (14 %). Úspešnosť týchto metód za sledované obdobie 5 rokov je na úrovni 78 %. V posledných troch rokoch je indofenolová metóda úspešná na úrovni 83 %, kým zvyšné dve na 76 %. Zastúpenie setov je v oboch prípadoch 18 %. Celková úspešnosť setov v sledovanom období piatich rokov je 65 %, avšak v posledných troch rokoch sa výrazne zvýšila na takmer 90 %. Okrem uvedených metód sa na stanovenie N-NH_4 ojedinele používa aj kapilárna izotachofóza (STN 75 7431), potenciometrická metóda (STN ISO 6778), a odmerná destilačná metóda po redukcii - metóda s fluoroglucinolom (neplatná norma STN 83 0540-13b).

Na stanovenie ortuti účastníci používajú najmä metódu obohatenia amalgamáciou (81 % zastúpenie) s úspešnosťou 78 %. Metódu atómovej absorpčnej spektrometrie (CV-AAS) s úspešnosťou 72 % používa 10 % účastníkov. Ostatné metódy dosahujú 50 % úspešnosť a nižšiu.

Pri stanovovaní kadmia sa najčastejšie používajú metódy elektrotermickej (ET-AAS) a plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (F-AAS) – obe po 33 %. Elektrochemické metódy a ICP-OES používa rovnako 16 % účastníkov. Najúspešnejšie sú metódy ICP-OES s 96 % a ET-AAS s 91 % úspešnosťou. Zvyšné dve metódy dosahujú úspešnosť 78 %.

6. ZÁVER

V práci bola sledovaná úspešnosť účastníkov MPS organizovaných NRL pre deväť vybraných ukazovateľov za obdobie rokov 2004-2008 stanovovaných vo vzorkách na koncentračnej úrovni povrchových a odpadových vôd v modelových a prírodných vzorkách. Jedná sa o stanovenie spoplatňovaných ukazovateľov podľa zákona č. 364/2004 Z.z.

Pri stanovení týchto ukazovateľov sa dosahovaná celková úspešnosť pohybovala v rozmedzí 73 – 91 % a tieto stanovenia väčšinou nerobili účastníkom MPS závažné problémy. Ako je z uvedeného zrejmé, výber metódy výrazne neovplyvňuje úspešnosť stanovenia pri jednotlivých ukazovateľoch. Úspešné zvládnutie MPS pri všetkých sledovaných ukazovateľoch je vo veľkej miere závislé od individuálnych schopností jednotlivých účastníkov a ich zvládnutia jednotlivých metód stanovenia. Ďalším dôležitým faktorom vplyvujúcim na úspešnosť v MPS je stanovenie správnych vzťažných hodnôt a kritérií hodnotenia, t.j. parametra určujúceho interval prijateľných hodnôt. Toto je úloha organizátora, ktorú sa vždy snažíme zodpovedne riešiť dôslednou prípravou MPS, používaním CRM, overených váh, overeného skla, sledovaním homogenity a stability atď. Určenie kritérií hodnotenia sa postupom rokov v záujme zlepšovania kvality produkovaných výsledkov sprísňovalo a dnes sa už prakticky nemení.

Najdôležitejším faktorom vplyvujúcim na úspešnosť stanovení jednotlivých ukazovateľov v MPS je zavedenie a dodržiavanie správnej laboratórnej praxe a interného a externého systému kontroly kvality svojich výsledkov. Hoci je veľká väčšina účastníkov MPS akreditovaná, nie vždy tomu tak musí byť, a preto individuálne dochádza ku dosahovaniu nižších úspešností v MPS. V druhej väčšine však dosiahnuté výsledky účastníkov v MPS potvrdzujú vysokú spoľahlivosť výsledkov produkovaných laboratóriami aj v takej citlivej oblasti, ako sú spoplatňované ukazovatele v rámci príslušných legislatívnych predpisov.

7. LITERATÚRA

- Šuster L. a kol.: Medzilaboratórne porovnávacie skúšky - Základný fyzikálno-chemický rozbor, MPS 2004-2008
- Shearman A. a kol.: Medzilaboratórne porovnávacie skúšky - Špeciálna anorganická analýza, MPS 2004-2008
- Vodný zákon - zákon č. 364/2004 Z.z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1999 zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov.
- Nariadenie vlády SR č. 755/2004 Z.z., ktorým sa ustanovuje výška neregulovaných platieb, výška poplatkov a podrobnosti súvisiace so spoplatňovaním užívania vôd.
- Nariadenie vlády SR č. 354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
- Nariadenie vlády SR č.296/2005 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.
- ILAC Guide 13/2000: Nariadenie pre požiadavky spôsobilosti vykonávateľov projektov skúšok spôsobilosti, ILAC, Sydney, január 2000.

VÝZNAM PARAMETRU POC PŘI STANOVENÍ ORGANICKÉHO UHLÍKU

Hana Macharová, Vladimír Sýkora, Hana Kujalová

Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
hana.macharova@vscht.cz

ABSTRAKT

Prezentovaná práce se zaměřuje na posouzení významnosti parametru POC pro instrumentální stanovení organického uhlíku. V řadě reálných vzorků byl stanoven rozpuštěný organický uhlík metodou NPOC a diferenční metodou, výsledky byly následně zhodnoceny a parametry porovnány. Práce též nastiňuje možnosti přímého stanovení parametru POC.

KLÍČOVÁ SLOVA:

POC, stanovení organického uhlíku

ÚVOD

Veškerý organický uhlík je mírou obsahu rozpuštěné a nerozpuštěné organické hmoty obsažené ve vodě. Metody pro stanovení organického uhlíku jsou založeny na oxidaci všech organických látek na oxid uhličitý buď termickou oxidací, nebo oxidací na mokré cestě (chemickou nebo fotochemickou) [1]. Vzniklý oxid uhličitý lze stanovit analýzou v infračervené oblasti spektra nebo po konverzi vodíkem na metan plameno-ionizačním detektorem. Výsledky se udávají v mg uhlíku na litr.

Pro vyhodnocení koncentrace uhlíku ve vodách se používají následující symboly [1]:

TC	(<i>Total Carbon</i>) – celkový uhlík
TOC	(<i>Total Organic Carbon</i>) – celkový organický uhlík
TIC	(<i>Total Inorganic Carbon</i>) – celkový anorganický uhlík
DOC	(<i>Dissolved Organic Carbon</i>) – rozpuštěný organický uhlík
NPOC	(<i>Non-purgeable Organic Carbon</i>) – neodtěkatelný organický uhlík
POC	(<i>Purgeable Organic Carbon</i>) – odtěkatelný organický uhlík

(tento symbol se dříve používal pro nerozpuštěný organický uhlík – *Particulate Organic Carbon*, těkavý organický uhlík byl označován zkratkou **VOC** (*Volatile Organic Carbon*)).

INSTRUMENTÁLNÍ STANOVENÍ ORGANICKÉHO UHLÍKU

Jedním ze skupinových stanovení organických látek ve vodách je stanovení celkového organického uhlíku. To je v současné době prováděno téměř výlučně instrumentálně, ačkoliv se na trhu objevila i možnost stanovení organického uhlíku zkumavkovými metodami využívajícími oxidace na mokré cestě.

Instrumentální stanovení celkového uhlíku je obecně založeno na principu oxidace organických látek na oxid uhličitý. Oxidace je u většiny současných analyzátorů prováděna termickou oxidací při teplotách 650 °C až 1000 °C za přítomnosti katalyzátorů [2]. Při tomto způsobu se oxidují všechny organické látky, což je jednou z výhod stanovení koncentrace organického uhlíku proti stanovení CHSK [1]. Některé analyzátory, hlavně pro stanovení koncentrací organického uhlíku menších než 3 mg·l⁻¹, využívají chemickou nebo fotochemickou oxidaci na mokré cestě [2]. Vzniklý oxid uhličitý je stanoven přímo analýzou v infračervené oblasti spektra nebo nepřímo po konverzi vodíkem na metan v plameno-ionizačním detektoru. Některé analyzátory využívají coulometrické, potenciometrické, nebo konduktometrické metody detekce. [2]

Jak již bylo výše řečeno, většina analyzátorů využívá pro stanovení termickou oxidaci, která probíhá při teplotách nad 650°C. Při těchto teplotách se na celkovém množství detekovaného oxidu uhličitého podílí také anorganický uhlík, který je nutné pro získání správné hodnoty koncentrace organického uhlíku eliminovat. Toto lze provést okyselením vzorku (na pH 2) a následným vytěsněním CO₂ vzniklého z anorganických forem uhlíku probubláváním inertním plynem (syntetický vzduch, dusík) před vlastním stanovením organického uhlíku. Tento přímý způsob je označován jako **metoda NPOC**. Druhým, ve většině analyzátorů použitým, způsobem je diferenční způsob vyhodnocení. Toto nepřímé stanovení (dále bude označováno jako **TOC**) nazývané **diferenční metoda** je založeno na samostatném stanovení TC a TIC, hodnota TOC je poté vypočtena z rozdílu obou stanovení.

Diferenční metoda

Tento způsob je založen na principu samostatného stanovení celkového uhlíku (TC) termickou oxidací při teplotách 650 °C až 1000 °C za přítomnosti katalyzátoru a na odděleném stanovení celkového anorganického uhlíku (TIC) v samostatné větvi analyzátoru termickou oxidací při teplotě asi 160 °C v prostředí kyseliny fosforečné, kdy se hydrogenuhlíkaty rozkládají na CO₂. Při této teplotě se ale nerozkládají kyanidy, kyanatany a thiokyanatany, které se stanoví společně s organickým uhlíkem [1]. Hodnota TOC je poté vypočtena z rozdílu obou stanovení podle vztahu (1):

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC} \quad (1)$$

Přímá metoda NPOC

Při tomto stanovení je vzorek nejprve okyselen a vzniklý CO₂ ze vzorku odvětrán např. dusíkem nebo syntetickým vzduchem. Nevýhodou tohoto způsobu je ovšem i možnost odvětrání odtěkatelných forem organických látek, a tím snížení konečné hodnoty TOC. Obsah těchto odtěkatelných organických látek (označovaných jako POC) bývá často zanedbáván a celkový organický uhlík je poté určen pouze ze stanovení neodtěkatelných organických sloučenin. Tyto neodtěkatelné organické sloučeniny se označují jako NPOC. Z tohoto důvodu je tato metoda označována také jako metoda NPOC. U této metody je důležité dodržení pH 2-3, jinak by přeměna hydrogenuhlíkatů na oxid uhličitý byla nedokonalá, stejně tak je důležité dodržení dostatečně dlouhé doby provzdušňování pro úplné odstranění vzniklého oxidu uhličitého ze vzorku. Při neúplném odvětrání nebo neúplné přeměně hydrogenuhlíkatů je tento zbývající anorganický uhlík stanoven spolu s organickým a tím dochází k navýšení jeho stanovené hodnoty. [3,4]

Mezi koncentracemi organického uhlíku získanými diferenční způsobem a jako NPOC platí vztah (2):

$$\text{TOC} = \text{NPOC} + \text{POC} \quad (2)$$

kde jako NPOC jsou označovány neodtěkatelné organické sloučeniny a jako POC odtěkatelné organické sloučeniny. [3]

U většiny typů vzorků vod ale předpokládáme, že platí vztah (3):

$$\text{TOC} = \text{NPOC} \quad (3)$$

Obsah organických látek (POC) považujeme u většiny vzorků za zanedbatelný. Tyto látky mohou být při přímém stanovení koncentrace organického uhlíku (metoda NPOC) během odvětrávání oxidu uhličitého z anorganických forem uhlíku odstraněny, a tudíž v hodnotě koncentrace organického uhlíku nestanoveny, a finální hodnota stanovené koncentrace organického uhlíku je o koncentraci POC snížena.

V poslední době se ale kromě typických matric vzorků vod objevují i vodné výluhy, u nichž je požadováno stanovit koncentraci organického uhlíku. Stanovení organického uhlíku u tohoto typu vzorků mohou doprovázet značné potíže. U některých výluhů pocházejících například ze sancí zemin znečištěnými značným množstvím ropných, fenolických a dalších látek, může zanedbání koncentrace odtěkatelných organických látek způsobit značnou chybu.

Parametr POC

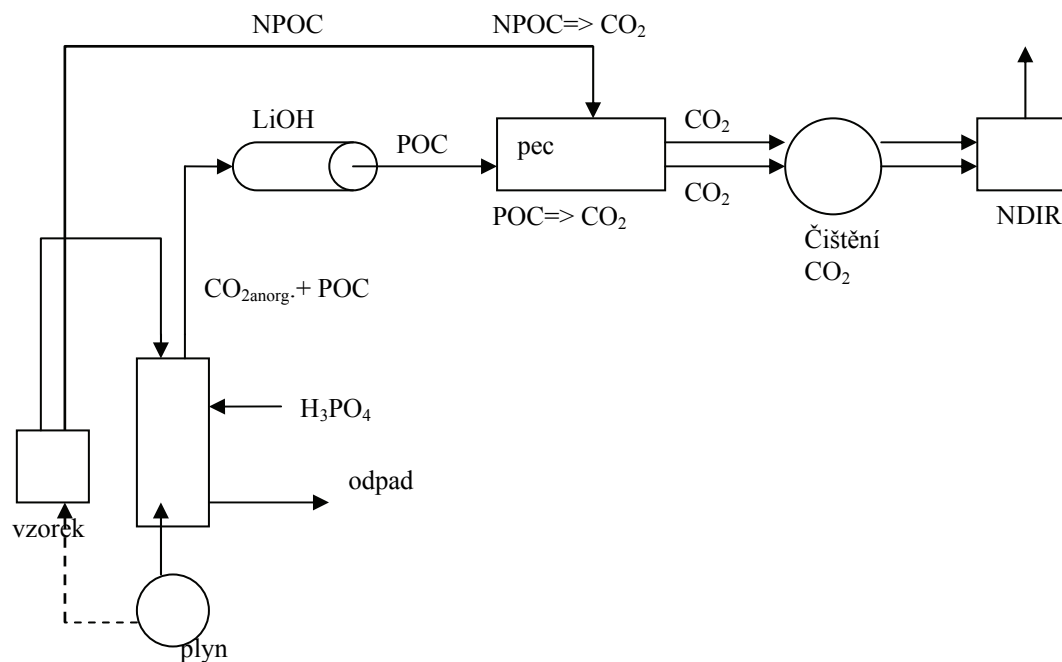
Dnes již jsou některé nové analyzátory nově vybaveny možností stanovit ve vzorku kromě NPOC i POC a to následujícím způsobem (schéma je na obrázku 1): Po nástřiku vzorku, obsahujícího jak organický, tak anorganický uhlík, do reaktoru analyzátoru dochází v kyselém prostředí reaktoru k přeměně anorganického uhlíku na CO₂. Reaktor je probubláván nosným plynem a tím dochází k uvolnění POC z nastříknutého vzorku. Nosný plyn unáší POC a CO₂ přes absorbér z LiOH, který selektivně zachytí CO₂, zbylý vzorek je z reaktoru vypuštěn do odpadu. Z absorbéru postupuje nosný plyn s obsahem POC do pece, kde probíhá termická oxidace POC na CO₂, ten je kvantifikován na NDIR detektoru.

POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Při měření byly použity analyzátory Shimadzu TOC 5000A a Shimadzu TOC-V_{CPH}.

Přístroj Shimadzu TOC 5000A je konstruován pro stanovení rozpuštěného organického uhlíku metodami TOC a NPOC. V případě diferenčního stanovení TOC se hodnota TC stanovuje termickou oxidací při teplotě 680 °C, obsah anorganického uhlíku je následně stanoven v IC reaktoru, kde v prostředí kyseliny fosforečné, dochází k přeměně anorganických forem uhlíku na CO₂. Ten je nosným plynem unášen na detektor. Jako detektor je v tomto přístroji vysokocitlivý NDIR detektor. Podobně probíhá stanovení NPOC, kdy je po odvětrání anorganického uhlíku z vialky obsahující vzorek, alikvotní podíl vzorku přímo nastříknut do spalovací trubice o teplotě 680 °C.

Přístroj Shimadzu TOC-V_{CPH} je také konstruován pro stanovení TOC a NPOC. Metoda je naprosto totožná. Kromě toho ovšem tento přístroj také umožňuje stanovení parametru POC (princip byl popsán výše).



Obr. 1: Uspořádání analyzátoru při stanovení NPOC a POC

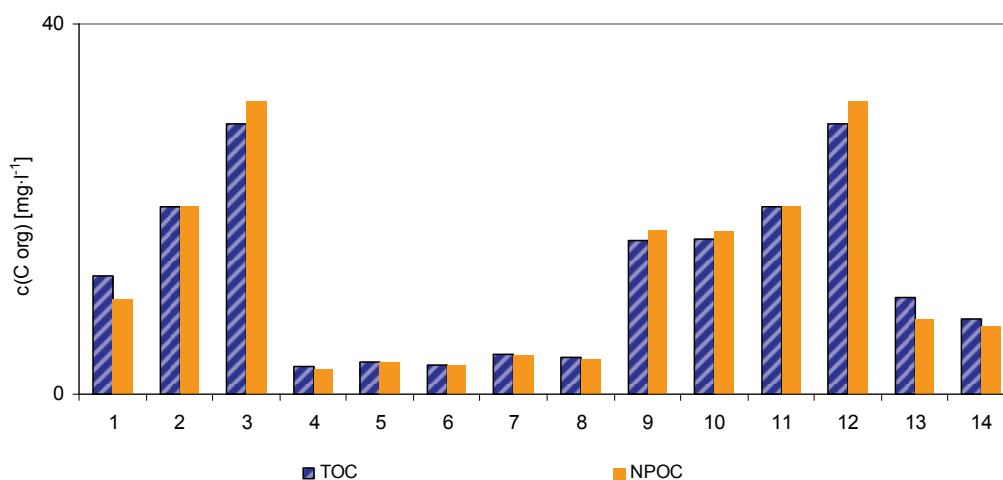
Kalibrace analyzátoru pro stanovení organického a anorganického uhlíku byla prováděna ředěním standardních roztoků hydrogenuhličitanu sodného a hydrogenftalanu draselného. Kalibrace POC se provádí ředěním standardního roztoku hydrogenuhličitanu sodného, modul obsahující LiOH je po dobu kalibrace odstaven, analyzátor si kalibrační roztok okyselí a odvětrá oxid uhličitý vzniklý z anorganického uhlíku do detektoru. Při samotné analýze POC probíhá analýza podle popisu výše.

Porovnání TOC vs. NPOC na reálných vzorcích bez obsahu POC

Srovnávány byly vzorky vody Vltavy, vzorky pocházející z chodu laboratoře a získané reálné vzorky od různých zadavatelů.

Vlastní práce spočívala v proměření obsahu organického uhlíku v reálných vzorcích pomocí obou metod. Do vialky bylo převedeno cca 20 ml vzorku. Vialky se vzorkem, ve kterých byl organický uhlík stanovován NPOC metodou, byly okyseleny. Vialky byly poté nasazeny do analyzátoru tak, aby střídavě probíhala metoda NPOC a diferenční stanovení. Při zpracování vzorku metodou NPOC proběhlo nejprve ve vialce probublávání vzorku po dobu sedmi minut pro odstranění anorganických forem uhlíku.

Výsledné hodnoty organického uhlíku, udány jako TOC a jako NPOC, byly porovnány a graficky zpracovány.



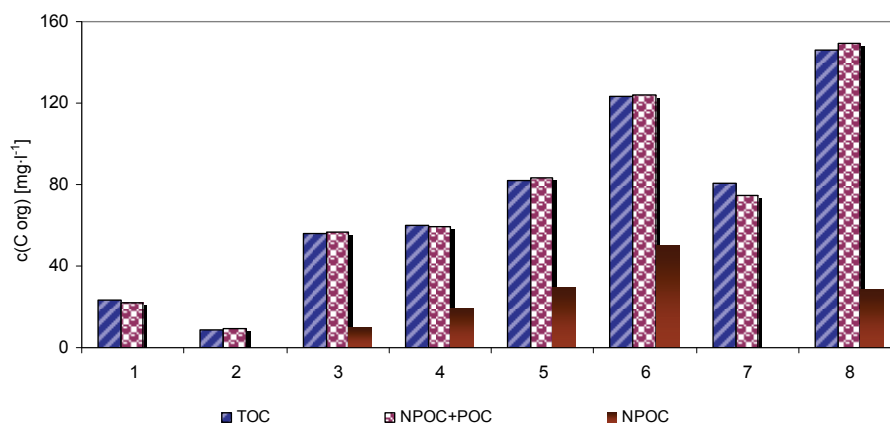
Obr. 2: Porovnání stanovení koncentrace organického uhlíku NPOC a diferenční metodou (TOC) u běžných reálných vzorků, neobsahujících těkavé organické látky

Obecně lze říct, že při stanovení organického uhlíku ve formě NPOC získáváme nižší hodnotu koncentrace organického uhlíku oproti stanovení diferenčním (viz obr. 2). Důvody jsou dva. Prvním z nich je možný obsah organických těkavých látek ve vzorku. Druhým možným důvodem může být vyšší koncentrace IC ve vzorku. Ta ovlivňuje jak hodnotu NPOC, tak hodnotu TOC. V případě NPOC existuje možnost nedostatečného dodržení pH a z toho plynoucí pomalé nebo nedokonalé přeměny hydrogenuhličitů na oxid uhličitý nebo nedostačující doby provzdušňování potřebné pro odvětrání vzniklého CO_2 , pomocí něhož je IC odstraněn ze vzorku. Hodnota TOC při diferenčním stanovení může být ovlivněna při analýze TC, kdy vyšší obsah IC může způsobit větší nepřesnost následného zjištění TOC.

Porovnání TOC vs. NPOC u vzorků obsahujících POC

Na počátku veškeré práce bylo nutné analyzátor Shimadzu TOC- V_{CPH} pro stanovení POC připravit. Pro tyto účely bylo nutné několik servisních zásahů a rovněž bylo nutné vytvořit úplně nové „prostředí“, ve kterém analýza POC probíhá. V tomto módu je připojen modul pro stanovení POC a nelze provádět odvětrávání anorganických forem uhlíku přímo ve vialce, ale je možno odvětrávat CO_2 pouze v injekční stříkačce uvnitř analyzátoru. Toto uspořádání značně zpomaluje analýzy NPOC vzorků, u kterých lze zanedbat obsah POC, protože při odvětrávání CO_2 z vialky, je TOC- V_{CPH} schopn vzorek z jedné vialky analyzovat a v druhé vialce odvětrávat anorganický uhlík ze vzorku.

V první fázi práce byly připravovány modelové vzorky obsahující jako těkavou složku toluen a/nebo hydrogenftalát draselný a/nebo hydrogenuhličitán sodný. Dále byly v laboratoři k dispozici reálné vzorky, u nichž se prokázal obsah těkavých organických látek.



Obr. 3: Porovnání stanovení koncentrace organického uhlíku NPOC a diferenční metodou (TOC) u modelových i reálných vzorků, obsahujících těkavé organické látky

Usouzením podle obr. 3 lze konstatovat, že stanovením organického uhlíku metodou NPOC nebyly stanoveny obsažené odtěkatelné organické látky. Ve srovnání s tímto dosahuje hodnota organického uhlíku stanovená diferenční metodou očekávaných výsledků, účinnost stanovení koncentrace organického uhlíku ve vzorcích obsahujících odtěkatelné látky odpovídá účinností dosahovaných při analýzách běžných vzorků.

ZÁVĚR

Z práce vyplývají následující závěry:

- Parametr POC se při stanovení vzorků obsahujících těkavé organické látky jeví jako významný - v tom případě jej nelze u metody NPOC zanedbat.
- U běžných vzorků ale rozdíl ve stanovení diferenčním a jako NPOC není významný.

PODĚKOVÁNÍ:

Príspevek byl vypracován v rámci řešení výzkumného záměru MSM 6046137308 financovaného MŠMT ČR a GAČR 203/09/1349.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Pitter P.: Hydrochemie, VŠCHT Praha, ISBN 978-80-7080-701-9, 2009
- [2] Horáková a kol.: Analytika vody, skriptum VŠCHT Praha, 2007
- [3] Bäurle G., Kubis E.: TOC-Analysis of Drinking Water, Shimadzu corporation, 2000.
- [4] Bäurle G., Kubis E.: TOC Determination By The Addition Method TOC = POC + NPOC, Shimadzu corporation, 2000.

VARIANTNÍ MOŽNOSTI PŘEDÚPRAVY PEVNÝCH MATERIÁLŮ PRO STANOVENÍ EOX

Veronika Handová, Vladimíra Jánošíková, Natálie Patakiová, Barbora Kotková

*Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka veřejná výzkumná instituce,
Podbabská 2582/30, 160 00, Praha 6*

1. ÚVOD

EOX (extrahovatelný organicky vázaný halogen) je parametr, který se používá vedle AOX a POX jako indikační parametr pro monitoring odpadů. Podle platné vyhlášky MŽP ČR 294/2005 Sb. (1) Přílohy 10 (Požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrch terénu) je limitní hodnota EOX = 1 mg.kg⁻¹. V příloze (1) č. 12 (Technické normy pro analytická stanovení) je pro stanovení EOX uveden Draft Standard DIN 38414 S17 (2). V tomto návrhu je požadováno stanovení EOX extrakcí s využitím Soxhletova extraktoru (obr 1). Při této metodě je dosaženo meze detekce 0,2 mg.kg⁻¹. Hlavní nevýhodou tohoto postupu je jeho časová náročnost. Vzhledem k využití metody ASE (Accelerated Solvent Extraction, resp. zrychlená extrakce rozpouštědlem) pro širokou škálu perzistentních organických polutantů v pevných vzorcích vodních ekosystémů se nabízí otázka, zda by tato metoda nebyla vhodná i pro sumární stanovení extrahovatelných organicky vázaných halogenů (EOX) ve vzorcích pevných odpadů.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Principy metod

2.1.1. Extrakce pomocí Soxhletova přístroje



Obr 1: Sestava dle Soxhleta

Vhodné rozpouštědlo se odpipetuje do kulové baňky s kulatým dnem a umístí do topného hnízda. Vzorek se naváží do celulosové patrony a patrona se umístí do Soxhletova nástavce. Rozpouštědlo po záhřevu na svůj bod varu kondenzuje v nástavci a vymývá analyty. Pro extrakci EOX je zapotřebí 8 hodin extrakce (resp. cca 100 cyklů).

2.1.2. Zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE)(3)



Obr 2: ASE 300 Accelerated Solvent Extractor

Navážka vzorku se extrahuje vhodně zvoleným rozpouštědlem v hermeticky uzavřených celách za zvýšené teploty a tlaku. Po ukončení extrakce je extrakt vypuštěn z cely přes fritu a vkládaný výměnný filtr do sběrné nádoby. Aby se zabránilo spékání vzorku do příliš hutné matrice (která by snížila účinnost extrakce) přidává se ke vzorku nějaký inertní materiál (např. křemenný písek nebo materiál na bázi fosilní křemeliny Hydromatrix apod.). Metoda ASE má následující nastavitelné parametry

- složení extrakčního činidla
- teplota extraktoru
- doba extrakčního cyklu
- počet cyklů
- objem proplachu

Tlak v cele není nastavitelná hodnota. Udrhuje se automaticky v oblasti 10,34 MPa, kde mírně kolísá v hysterezním intervalu. Udržení v rámci hystereze je dosaženo opakovaným vypouštěním malých objemů extraktu do sběrné nádoby a připouštěním stejného objemu čistého extrakčního rozpouštědla

2.1.3. Detekce

Alikvotní podíl extraktu je vstříknut do zonální píčky a v proudu kyslíku oxidačně spálen. Pyrolýzou vzniklá směs halogenovodíků, která je poté stanovena mikrocoulometrickou titrací.

2.2. Porovnání výsledků stanovení EOX získaných s využitím extrakce vzorku Soxhletovým přístrojem a extrakcí vzorku metodou ASE

Porovnání bylo prováděno na : následujících typech vzorků (období 2007-2009)

1. Uměle připravené vzorky zeminy distribuované ASLABem v rámci mezilaboratorních porovnávacích zkoušek OR-CH2-07 (resp. OR-CH2-09)
2. Vzorek kalu z ÚČOV Praha
3. Duplikáty reálných vzorků pevných odpadů analyzovaných laboratořemi VUV TGM Praha v.v.i, v rámci běžných analýz

2.3. Přístroje a zařízení

2.3.1. Extrakce dle Soxhleta

Sestava dle Soxhleta (obr 1), objem nástavce 30 ml

2.3.2. Metoda ASE

ASE 300 Accelerated Solvent extractor (Výrobce Dionex corp. Sunnyvale CA, USA, obr 2), velikost extrakční cely 34 ml

2.3.3.

Chlorine analyzer ECS 1200 (Výrobce Euroglas Delft)

2.4. Postup práce

2.4.1. Extrakce dle Soxhleta (SOX)

75 ml rozpouštědla (n-hexanu) se odpipetuje do kulové baňky s kulatým dnem a umístí do topného hnízda. Navážka (10-20 g) vzorku se naváže do celulózových patron a patrona se umístí do Soxhletova nástavce. Nad nástavec se umístí chladič dle Dimrotha, ve kterém proudí chladicí voda. Na topném hnízdě se nastaví taková teplota, aby počet cyklů byl 12-13/hodinu.

2.4.2. Metoda ASE (ASE)

3-7 g vzorku bylo promícháno s Hydromatrixem převedeno do cely extraktoru. Jako extrakční rozpouštědlo byl zvolen n-hexan, doba extrakčního cyklu byla nastavena na 8 minut, počet cyklů 2, to znamená, že celková doba extrakce je u této metody cca 16 minut, teplota extraktoru byla nastavena na 120 °C.

2.4.3. Detekce (obě metody)

100 µl extraktu bylo nastříknuto do duální pícky analyzátoru ECS 1200 a obsah halogenovodíků ve spalínách byl mikrocoulometricky stanoven.

3. VÝSLEDKY

Výsledky porovnání shrnují tabulky 1 až 3

Tabulka 1: Výsledky měření - standardy a reálné vzorky

Označení vzorku	$\hat{w}_{\text{EOX,SOX}}(\text{Cl})^1$ /mg.kg ⁻¹ /	s	s _{rel} %	$\hat{w}_{\text{EOX,ASE}}(\text{Cl})^2$ /mg.kg ⁻¹ /	s	s _{rel} %
OR-CH-2/07	35	0,7	2	32	5,6	18
OR-CH-2/09	70	4	6	76	10	13
Kal z ÚČOV	21			22	5,7	26
Odpad 1	21	8	38	19	8	41
Odpad 2	10			12	2,8	23
Odpad 3	0,96	0,46	48	0,96		
Odpad 4	0,3			0,68	0,11	16
Odpad 5	0,29			1,4	0,54	19
Odpad 6	0,26	0,06	23	0,69		
Odpad 7	0,47	0,08	17	2,8	2,1	75

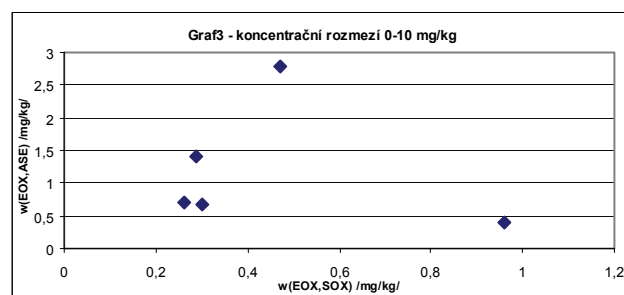
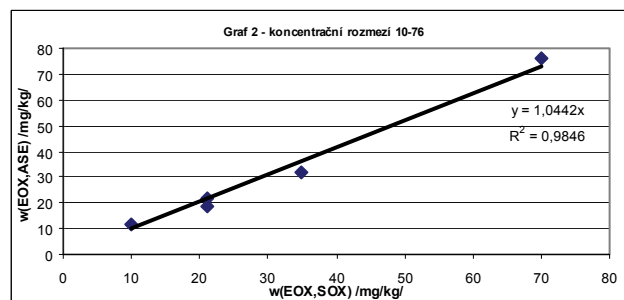
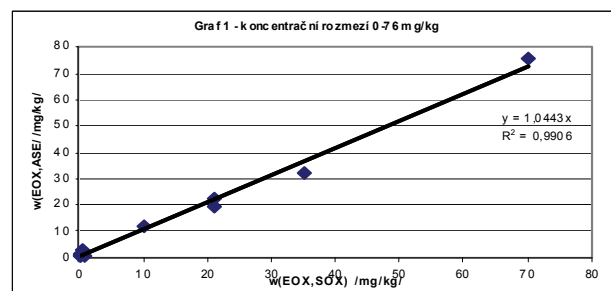
$\hat{w}_{\text{EOX,SOX}}(\text{Cl})^1$ – průměrná hodnota hmotnostního podílu EOX vyjádřený jako chloridy (mg.kg⁻¹), extrakce vzorku provedena Soxhletovým extraktorem

$\hat{w}_{\text{EOX,ASE}}(\text{Cl})^2$ – průměrná hodnota hmotnostního podílu EOX vyjádřený jako chloridy (mg.kg⁻¹), extrakce vzorku provedena metodou ASE

s – odhad směrodatné odchylky

s – relativní směrodatná odchylka

Tabulka 1 obsahuje průměrné hodnoty hmotnostního podílu EOX (vyjádřený jako chloridy) pro oba způsoby extrakce, odhady směrodatných odchylek a relativní směrodatné odchylky. Z tabulky je zřejmé, že v oblasti vyšších koncentrací dosahují Soxhletova metoda i metoda ASE dobré shody. V oblasti nižších koncentrací je situace složitější (graf 1-3).



Tabulka 2: Statistické charakteristiky obou metod

Ukazatel	SOX	ASE
Mez detekce ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,2	0,3
Mez stanovitelnosti ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,4	0,6
Pracovní interval ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,3-100	0,6 - 100
Linearita	$Y = 1,084 x$, $R^2 = 0,9998$	$Y = 1,0098 x$, $R^2 = 1$

Tabulka 2 obsahuje některé statistické charakteristiky obou metod (Mez detekce, mez stanovitelnosti, pracovní interval a rovnici regrese). Z výsledků plyne, že meze detekce i stanovitelnosti obou metod plně vyhovují požadavkům vyhlášky MŽP ČR 294/2005 Sb., závislost je v celém pracovním rozsahu lineární a má vysokou hodnotu spolehlivosti.

Tabulka 3: Porovnání pracovní náročnosti jednotlivých extrakčních metod

	SOX	ASE
Množství vzorku do práce (g)	20	5
Časová náročnost extrakce (hod)	8	0,30
Údržba zařízení	Nevyžaduje zaškolení	Vyžaduje zaškolení
Stupeň integrace	Není možné připojit na síť	Je možné připojit na síť
Možnost automatizace	částečná	plná

4. DISKUZE VÝSLEDKŮ

V oblasti vyšších koncentrací dosahují Soxhletova metoda i metoda ASE dobré shody. V oblasti nižších koncentrací je situace složitější (graf 1-3). Extrakční metoda ASE poskytuje ve většině případů výsledky výrazně vyšší (tabulka 1, graf 2). Což platí i pro velikost směrodatných odchylek. To může být způsobeno buď znečištěním extraktu (3) nebo násobením chyby díky velikosti navážky (v některých případech až 7* nižší než navážka pro stanovení Soxhletem), ev. dalšími příčinami.

Metoda ASE představuje velkou úsporu času při extrakci pevných vzorků obsahujících EOX (tabulka 3). Pokud by se podařilo prokázat srovnatelnost výsledků extrakcí různými rozpouštědly (např. hexan aceton 9:1), ušetřila by laboratoř čas a materiál věnovaný extrakci EOX předepsanou metodou dle Soxhleta. Metoda ASE se jeví jako zvláště vhodná pro rychlou indikaci kontaminace EOX v oblasti limitních hodnot. Využití ASE pro stanovení EOX ve vzorcích s obsahem EOX blízkých 1 mg.kg⁻¹ (graf 3) by mělo předcházet detailnější testování většího počtu reálných vzorků.

5. ZÁVĚR

1. Meze detekce a stanovitelnosti obou metod vyhovují požadavkům vyhlášky MŽP ČR 294/2005 (1)
2. V oblasti koncentrací EOX > 10 mg.kg⁻¹ je možno pro extrakci pevných vzorků při stanovení EOX využít mnohem rychlejší metodu ASE
3. V oblasti nižších koncentrací vyžaduje možnost využití extrakční metody ASE detailnější testování a rozbor.

LITERATURA

1. Vyhláška po podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrch terénu a změně vyhlášky č 383/2001 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady
2. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Bestimmung von ausblasbaren und extrahierbaren, organisch gebundenen Halogenen (S 17) (March 2004)
3. Kužílek, Vladimír; Jánošíková Vladimíra, Svobodová Alena: Použití metod ASE a GPC při analýzách perzistentních organických polutantů v pevných vzorcích vodních ekosystémů, VTEI, Roč.50, č.3, 3-5, 2008

STANOVENÍ VYBRANÝCH FENOLŮ METODOU HPLC S FLUORESCENČNÍM A DAD DETEKTOREM PO SPE EXTRAKCI

Ivana Truxová

VÚV T.G.M., v.v.i. Praha, pobočka Ostrava, Macharova 5, 702 00
ivana_truxova@vuv.cz

ÚVOD

V naší laboratoři bylo nutné zavést v poměrně krátkém čase metodu pro stanovení vybraných jednosytných fenolů. Jednalo se o fenol, o-kresol, m-kresol, p-kresol, α -naftol a β -naftol v povrchových vodách. Požadovaná mez stanovitelnosti byla pro všechny látky 0,1 $\mu\text{g/l}$. Pro stanovení fenolů jsou používány různé varianty separace a analytické koncovky. Na našem pracovišti jsme museli vycházet z přístrojového vybavení, zejména z volné přístrojové kapacity a významně limitující byla hodnota meze stanovitelnosti. Z těchto důvodů jsme zvolili postup, který vychází z metody popsané v aplikační literatuře firmy Phenomenex "High Recoveries of Phenols from Water with the Polymeric SPE Sorbent – strata X". Postup zkoncentrování analytů pomocí SPE byl zachován beze změn, ale instrumentální koncovka GC – MS byla v naší laboratoři nahrazena analýzou na kapalinovém chromatografu s fluorescenčním a DAD detektorem.

CHARAKTERISTIKA FENOLŮ

Fenoly mají vysloveně kyselý charakter, tím se podstatně liší od alkoholů. Většinou se vyznačují charakteristickým zápachem. Některé monocyklické fenoly se rozpouští ve vodě, ale jejich rozpustnost je malá, stoupá s rostoucím počtem hydroxylových skupin. Chemické vlastnosti fenolů určuje hydroxylová skupina vázaná přímo na aromatické jádro. Fenolová hydroxylová skupina je stálá. Tato skupina silně zvyšuje reakční schopnost aromatického jádra při substitučních reakcích. Substituční reakce nejčastěji probíhá do polohy orto a para vzhledem ke skupině OH. S rostoucím počtem aromatických jader klesá "fenolový" charakter těchto sloučenin.

Fenoly a jejich substituované sloučeniny jako chlorfenoly, nitrofenoly atd. patří mezi významné polutanty vod a jsou charakteristické svou významnou toxicitou.

PRINCIP METODY

Okyselený vzorek vody (max. 0,5 litru) je extrahován pomocí SPE – extrakce tuhou fází, eluát zahuštěn proudem dusíku téměř k suchu a analyty jsou převedeny do rozpouštědla ve kterém tyto látky analyzujeme. Analýza probíhá na kapalinovém chromatografu s fluorescenčním a DAD detektorem. Detektor DAD je používán k identifikaci sloučenin pomocí UV spekter.

PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

Aparatura pro SPE extrakci se skládá z vakuového čerpadla Vacc – Space 20 a Manifoldu (12 pozic). Zkoncentrování vodných vzorků je realizováno na sorpčních kolonkách SPE Sorbent – strataTM X (500mg/6ml polypropenová kartridž s polymerním sorbentem, který je určen k extrakci fenolů).

Vzorky analyzujeme na kapalinovém chromatografu sestava Agilent 1100, která zahrnuje kvartérní čerpadlo, degasser, autosampler, blok pro termostatování kolon, fluorescenční detektor a detektor s diodovým polem (DAD) – UV detekce s rozsahem vlnových délek 190 – 400 nm.

K separaci fenolů používáme kolonu Pinnacle II PAH 4 μm , 150 x 4,6 mm chráněnou pomocí předklonky fy Phenomenex Security GardTM - C18 4 x 30 mm.

METODA STANOVENÍ A PODMÍNKY MĚŘENÍ

Postup extrakce vodných vzorků:

1. Úprava pH vzorku na hodnotu pH 3,5 pomocí ledové kyseliny octové.
2. Kondicionace sorbentu v SPE kolonkách 5 ml metanolu a následně 5 ml ultračisté vody při nízké hodnotě vakua, spíše necháme samovolně protéci, hladinu kapaliny udržujeme stále nad sorbetem.
3. Extrakce fenolů ze vzorku vody o objemu 500 ml (nastavená hodnota vakua od – 4 psi do – 7 psi) vzorek kontinuálně protéká rychlostí cca 1kapka/s. Objem přefiltrovaného vzorku zjistíme vážením.
4. Fenoly jsou eluovány 5 ml acetonu, následně 5 ml dichlormethanu. Obě eluční rozpouštědla jsou jímána do jedné zkumavky a dále je eluát vysušen pomocí síranu sodného.

5. Zahuštění eluátu proudem dusíku téměř k suchu a převedení fenolů do rozpouštědla, ve kterém budou podrobeny analýze (složení stejné jako mobilní fáze na začátku analýzy složka A 28% : složka B 72%)

Pokud vzorky vod nejsou zpracovány do 24 hodin je nutné je okyselit na pH 3,5 proti chemické oxidaci a pro potlačení biochemické oxidace přidáme 1g síranu měďnatého na 1 litr vzorku.

Chromatografická analýza

Chromatografická analýza je řízena pomocí softwaru ChemStation. Mobilní fáze je míchána ze dvou složek. Složka A - 100% metanol, složka B - v 1litru vody rozpuštěno 0,73g kyseliny 1-heptan sulfonové, sodná sůl a 10ml kyseliny octové. Po ukončení analýzy je třeba celý HPLC systém důkladně propláchnout! Při separaci fenolů je použito gradientové eluce s následujícím průběhem: počáteční poměr složky A : B je 28 : 72, v čase 0-23 min lineární gradient na 60% složky A a následně na 80% složky A během 3 minut. Čas na zpětnou ekvilibraci kolony je 5 min po návratu k počátečnímu poměru složek. Teplota kolony je 26,5°C, průtok mobilní fáze 1,0ml/min a nástřik vzorku 20 µl. Optimální nastavení vlnových délek fluorescenčního detektoru pro fenol a kresoly bylo zvoleno Ex/Em 275/350 nm a pro naftoly 290/430 nm. Pro DAD detektor používáme vlnové délky 274 a 290 nm. Kvantitativní vyhodnocení analýzy provádíme pomocí kalibrační přímky, která je sestrojena analýzou minimálně pěti modelových vzorků zpracovaných standardním operačním postupem.

POSTUP VALIDACE

Cílem validace bylo prokázat vhodnost zavedené metody ke stanovení obsahu vybraných fenolů ve vzorcích povrchových vod. Pro zjištění přesnosti, opakovatelnosti, správnosti, reprodukovatelnosti a nejistoty metody byla analyzována řada modelových vzorků, které byly připraveny z ultra čisté vody prosté fenolů, do které bylo přidáno známé množství sledovaných analytů formou standardního přídatku certifikovaného referenčního materiálu na třech koncentračních úrovních 0,1 µg/l, 0,8 µg/l a 3,6 µg/l. Na všech koncentračních úrovních bylo měřeno minimálně pět vzorků. Dále byly analyzovány reálné vzorky se standardním přídatkem pro zjištění výtěžnosti. Reálné vzorky byly odebrány ve dvou profilech. Profil Ostravice – Slezská Ostrava je charakteristický poměrně silným znečištěním. Profil Raškov měl zastupovat povrchovou vodu neznečištěnou. K vyhodnocení validačních parametrů z naměřených dat jsme použili software Effivaldation, kde jsou také všechna data uložena. Výsledky naměřených hodnot modelových vzorků jsou v tabulce 1.

Tabulka 1

Analyt	Vloženo µg/l	Naměřeno µg/l				
		1	2	3	4	5
fenol	0,10	0,12	0,12	0,15	0,15	0,074
	0,78	0,58	0,71	0,77	0,70	0,68
	3,6	2,6	3,3	3,5	2,9	3,8
o-kresol	0,10	0,088	0,091	0,10	0,095	0,093
	0,78	0,61	0,70	0,73	0,75	0,71
	3,6	2,4	3,1	3,4	3,1	3,7
m-kresol + p-kresol	0,10	0,092	0,115	0,116	0,12	0,116
	0,78	0,57	0,71	0,75	0,73	0,68
	3,6	2,3	2,9	3,4	3,0	3,5
α-naftol	0,10	0,098	0,091	0,11	0,14	0,12
	0,78	0,63	0,79	0,81	0,77	0,72
	3,6	3,6	2,9	3,0	2,9	3,5
β-naftol	0,10	0,11	0,11	0,089	0,13	0,12
	0,78	0,61	0,58	0,60	0,60	0,61
	3,6	2,9	3,4	4,1	3,8	4,1

INTERPRETACE VALIDAČNÍCH PARAMETRŮ

Konfirmace identity znamená, že odezva analytického signálu může být přiřazena danému analytu a že nepochází od interferujících složek. Tento parametr máme ošetřen následujícím způsobem. Chromatografický pík identifikujeme tak, že porovnáme retenční čas analytu ve vzorku s retenčním časem získaným měřením referenčního materiálu. Měření musí probíhat za stejných podmínek. V případě nutnosti prokázat, že chromatografický pík, který jsme přiřadili určitému analytu, tomuto analytu skutečně odpovídá, máme možnost porovnat UV spektrum stanovovaného analytu ve vzorku s UV spektrem získaným měřením čisté látky v referenčním materiálu. Tato spektra jsme naměřili pomocí DAD detektoru při vlnové délce 274 nm pro všechny výše uvedené látky a jsou uložena v knihovně spekter (UV Spectral libraries) v analytickém programu ChemStation.

Mezi detekce (Limit of detection) analytického postupu rozumíme nejmenší množství analytu ve vzorku, které jsme schopni detekovat, ale které není nutně kvantifikovatelné jako exaktní hodnota.

Mez stanovitelnosti (Limit of determination) analytického postupu definujeme jako nejmenší množství analytu, které jsme schopni stanovit se stanovenou přesností.

Pro zjištění mezi byl zvolen postup výpočtu z kalibrační přímky. Připravili jsme řadu šesti modelových vzorků s nízkými hodnotami koncentrace rozsahu 0,015 – 0,2 µg/l. Ty byly dále podrobeny standardnímu pracovnímu postupu. Z naměřených dat byly vypočteny meze pro objem extrahovaného vzorku 0,5 litru a objem extraktu 500 µl.

Mez detekce byla pro všechny analyty stanovena na 0,05 µg/l, mez stanovitelnosti na 0,1 µg/l.

Přesnost metody je údaj o míře těsnosti shody mezi vzájemně nezávislými výsledky zkoušek a je obvykle uváděna jako odhad směrodatné odchylky. Opakovatelnost je typ přesnosti vztahující se k měřením provedeným za opakovatelných podmínek, tj. stejná metoda, stejný materiál, stejný pracovník, stejná laboratoř, krátký časový úsek.

Nejdříve byla vypočtena opakovatelnost měření na každé ze tří koncentračních úrovní.

Opakovatelnost = směrodatná odchylka měření

Relativní opakovatelnost = $100 \cdot \text{Opakovatelnost} / \text{Průměr měření}$

Závěrečné vyhodnocení je v tabulce 2. Uvádí hodnotu opakovatelnosti a relativní opakovatelnosti, vypočtené průměrováním hodnot opakovatelností na všech úrovních s ohledem na počet měření.

Tabulka 2

Analyt	Opakovatelnost	Relativní opakovatelnost %
fenol	0,2785	17,9
o-kresol	0,2804	10,3
m,p-kresol	0,2782	12,3
α-naftol	0,2021	13,0
β-naftol	0,2963	11,3

Linearita popisuje míru lineární závislosti mezi validovanou vlastností - koncentrací analytu a v našem případě velikostí odezvy detektoru tj. plochy píku.

Na vyhodnocení byla použita metoda "Korelační a QC koeficient". Bylo změřeno 10 nezávisle připravených kalibračních roztoků fenolů v koncentračním rozsahu od 0,05 ng/µl do 8,0 ng/µl. Výsledky testování jsou v tabulce 3.

Tabulka 3

Analyt	Vypočtený korelační koeficient	Testovaný korelační koeficient	Vypočtený QC	Testovaný QC	Hypotéza
fenol	0,99987	0,99	2,59	5%	přijata
m,p-kresol	0,99981	0,99	3,17	5%	přijata
o-kresol	0,99986	0,99	4,83	5%	přijata
α -naftol	0,99992	0,99	4,46	5%	přijata
β -naftol	0,99944	0,99	2,04	5%	přijata

Testovaný korelační koeficient – hodnota, jejíž dosažení se považuje za důkaz o linearitě

Testovaný QC- hodnota referenčního QC koeficientu, jejíž dosažení se považuje za důkaz o linearitě

Lineární závislost měřené veličiny - odezvy detektoru na koncentraci analytu ve vzorku byla prokázána

Správnost

Správnost metody je mírou těsnosti získané hodnoty a skutečné hodnoty obsahu analytu.

K vyhodnocení správnosti byly využity hodnoty získané analýzou modelových vzorků uvedené v tabulce 1. Výsledek vyhodnocení je v tabulce 4.

Tabulka 4

Analyt	Koncentrace $\mu\text{g/l}$	Naměřeno průměr	Výtěžnost %	Přesnost	n	Hypotéza o přesnosti
fenol	0,1	0,1228	123	0,03113	5	Přijata
	0,8	0,688	88	0,06907	5	Přijata
	3,6	3,22	89	0,47645	5	Přijata
m,p-kresol	0,1	0,093	87	0,0045	5	Přijata
	0,8	0,7	90	0,0539	5	Přijata
	3,6	3,14	87	0,4827	5	Přijata
o-kresol	0,1	0,112	112	0,01123	5	Přijata
	0,8	0,688	88	0,07085	5	Přijata
	3,6	3,02	84	0,4765	5	Přijata
α -naftol	0,1	0,112	112	0,01929	5	Přijata
	0,8	0,744	95	0,07197	5	Přijata
	3,6	3,18	88	0,34205	5	Přijata
β -naftol	0,1	0,1118	112	0,01521	5	Přijata
	0,8	0,6	79	0,01225	5	Přijata
	3,6	3,66	102	0,51284	5	Přijata

Přesnost – směrodatná odchylka hodnot měření

t – vypočtená hodnota t pro Studentův t-test

t_{krit} – kritická hodnota t (z tabulek)

Hypotéza o přesnosti – výsledek testování hypotézy o správnosti metody na dané úrovni

Závěr: Metoda dává správné výsledky na všech úrovních validované vlastnosti.

Citlivost

Citlivost je dána změnou signálu, vyvolanou jednotkovou změnou koncentrace analytu, tedy směrnici kalibrační přímky, pro jednotlivé fenoly je uvedena v tabulce 5.

Tabulka 5

Analyt	fenol	m,p-kresol	o-kresol	α -naftol	β -naftol
Citlivost	1516,56	4847,86	2494,722	3829,31	2740,37

Selektivita

Za selektivní metodu považuje takovou metodu, kdy při stanovení analytu nedochází k ovlivnění interferenčními vlivy, látkami obsaženými v matrici. Vzhledem ke zvolenému způsobu extrakce –SPE, můžeme předpokládat, že ovlivnění výsledku interferenčními vlivy bude minimální. Zatím však toto nebylo experimentálně ověřeno.

Nejistota

Nejistotu měření definujeme jako parametr, který charakterizuje rozptýlení hodnot, neboli interval, jehož krajní body určují rozmezí hodnot, ve kterém se nachází výsledek měření. Každý výsledek měření představuje odhad správné hodnoty.

Pro zjištění nejistoty byla vybrána metoda výpočtu z dat použitých pro vyhodnocení přesnosti. Vyhodnocení je v tabulce 6.

Tabulka 6

Analyt	Vypočtená hodnota	Standardní nejistota	Rel. st. nejistota	Faktor pokrytí	Rozšířená st. nej.	Rel.rozšířená nejistota
fenol	1,3436	0,27853	20,73023	2	0,557	41,5
m,p-kresol	1,31113	0,28043	21,3883	2	0,5608	42,8
o-kresol	1,27327	0,27818	21,84745	2	0,5452	42,8
α -naftol	1,34527	0,20212	15,02421	2	0,4042	30,1
β -naftol	1,45727	0,2963	20,3326	2	0,5926	40,7

Vypočtená hodnota – (průměrná) hodnota koncentrace pro níž byla vyčíslena reprodukovatelnost a nejistota výsledku

Standardní nejistota – směrodatná odchylka vyčíslená z dat pro vyhodnocení reprodukovatelnosti

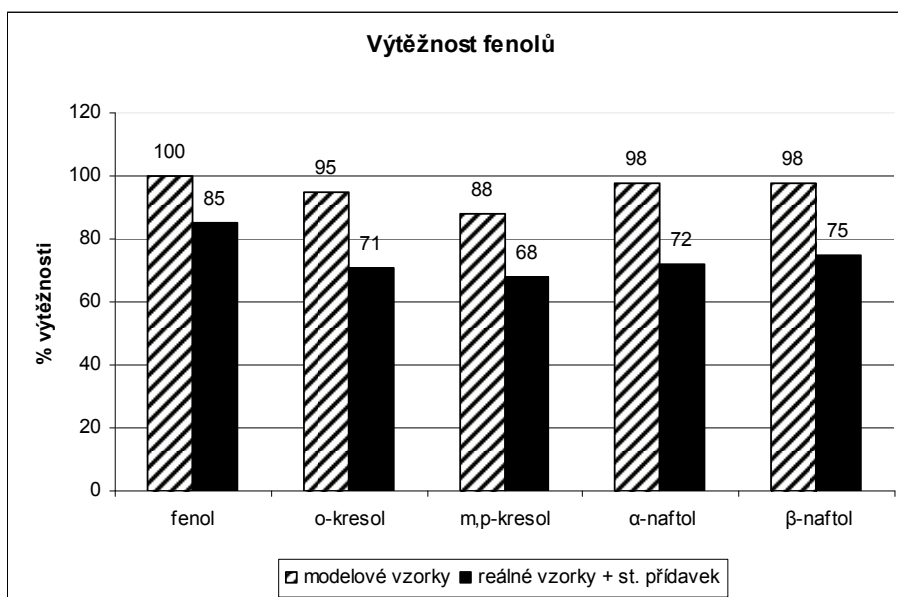
Rel. st. nejistota – relativní standardní nejistota %

Rozšířená st. nej. – rozšířená nejistota výsledku vypočtená jako součin standardní nejistoty a faktoru pokrytí

Pracovní rozsah charakterizuje rozmezí hodnot validované vlastnosti (koncentrace analytu) v němž platí vyhodnocené validační parametry jako opakovatelnost, správnost, linearita, atd.

Pracovní rozsah metody byl stanoven v rozmezí koncentrací 0,1 – 3,5 $\mu\text{g/l}$. Tento rozsah platí pro objem extrahovaného vzorku 0,5 litru a pro objem extraktu 500 μl . V tomto koncentračním rozmezí můžeme prokázat, že platí výše uvedené validační parametry. Vyšší koncentrace lze stanovit naředěním extraktu. Menší objem extrahovaného vzorku bez nové kalibrační přímky není možné. Nižší hodnoty meze stanovitelnosti však již nelze dosáhnout, protože při ověřování vlivu velikosti objemu vzorku braného k extrakci směrem k větším objemům se snižovalo % výtěžnosti fenolů. U více znečištěných vod klesala výtěžnost rychleji. S největší pravděpodobností je tento jev způsoben výrazným prodloužením SPE extrakce. Větší objem vzorku má tedy zcela opačný efekt.

Na obrázku 1 jsou graficky znázorněna % výtěžnosti fenolů. Jedná se o průměrnou výtěžnost spočítanou z výtěžností 15 modelových vzorků na třech koncentračních úrovních a u reálných vzorků rovněž o průměrnou výtěžnost spočítanou z výtěžností 15 reálných vzorků ze dvou říčních profilů se standardním přídatkem na třech koncentračních úrovních.



Obrázek 1

Procento výtěžnosti u reálných vzorků je v průměru o 15 – 26 % nižší než u modelových vzorků.

Během zavádění metody jsme také řešili problém stanovit m-kresol vedle p-kresolu individuálně, což vzhledem k charakteru fluorescenčních spekter pomocí fluorescenčního detektoru není možné. Na DAD detektoru byla nalezena vhodná vlnová délka 290 nm pro stanovení p-kresolu za současného potlačení odezvy m-kresolu. Mez stanovitelnosti se však tímto zvýšila minimálně na 0,5 µg/l. Vzhledem k tomu, že nemůžeme zvýšit objem extrahovaného vzorku je tato cesta pro nás při stanovení fenolů v povrchových vodách nevyužitelná.

ZÁVĚR

Na základě dosud dosažených výsledků v průběhu validace metody jsme prokázali, že zavedená metoda splňuje zadané limity a tudíž vyhovuje zamýšlenému záměru s tím, že výsledky m-kresolu a p-kresolu na úrovni koncentrací menších než 0,5 µg/l jsou uváděny jako součet těchto dvou izomerů.

Vývoj a ověření metody však zdaleka není ukončeno. Je třeba prokázat platnost ještě dalších validačních parametrů, zejména selektivity a robustnosti.

LITERATURA

ČSN EN 12673 (75 7544), ČSN ISO 6439 (75 7528).

Kvalimetrie 7. Validace analytických metod, EURACHEM-ČR, Praha 1998.

Kvalimetrie 9. Vhodnost analytických metod pro daný účel, EURACHEM-ČR, Praha 1998

Aplikační list firmy Phenomenex "High Recoveries of Phenols from Water with the Polymeric SPE Sorbent – strata X

Water Analysis, Organic Micropollutants – firemní literatura Hewlett Packard

VYUŽITÍ NANOČÁSTIC KOVOVÉHO ŽELEZA PRO ODSTRAŇOVÁNÍ KONTAMINACE ZE ZNEČIŠTĚNÝCH VOD

Eliška Turková*, Ondřej Škorvan**, Martin Šváb*, Martin Pečenka**

* DEKONTA, a.s. Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, e-mail: svab@dekonta.cz

** VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí,
Technická 3, 166 28 Praha 6

ÚVOD

Nanotechnologie a nanomateriály využívající částice o rozměrech od 1 do 100 nm, postupně pronikají do různých odvětví lidské činnosti včetně sanací ekologických zátěží. Z hlediska sanací kontaminovaných vod jsou velmi slibné metody založené na použití nanočástic vhodných elementárních kovů (většinou kovového železa, NZVI). Tento typ nanočástic je účinný např. při odstraňování PCB a těžkých kovů (Černík, 2006).

POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY (PCB)

Polychlorované bifenyly (PCB) patří mezi zdravotně a toxikologicky nebezpečné látky, jejichž nepříznivé účinky na živé organismy se mohou projevovat již v relativně nízkých koncentracích. Jedná se o organické látky, u nichž jsou vodíkové atomy na bifenylovém skeletu nahrazeny v různé míře atomy chloru. Počet atomů chloru v molekule PCB může být v rozmezí 1-10 a podle různých poloh umístění těchto atomů tak může teoreticky existovat 209 isomerů (kongenerů) PCB. Chemicky lze vzorec PCB zapsat obecně $C_{12}H_{10-x}Cl_x$, kde $x > 1$.

V průmyslově vyráběných směsích PCB však převládají pouze některé kongenery a jejich zastoupení často udává charakter a tedy i použití daného výrobku na bázi PCB. Dominantní kongenery jsou pak předmětem analytického sledování PCB v životním prostředí. Jejich součet se matematicky blíží celkovému obsahu PCB v dané matici a z analytického hlediska je proto i takto v praxi chápán, neboť analytické stanovení skutečně všech kongenerů PCB je nereálné. Z hlediska toxikologického však může být situace významně odlišná, neboť některé minoritní kongenery prokazují až řádově vyšší toxicitu než řada kongenerů majoritních (Holoubek, 2006).

Dopady na životní prostředí

(Integrovaný registr znečišťování životního prostředí (IRZ))

Z důvodu jejich vysoké perzistence jsou PCB přítomné v životním prostředí po celém světě. Dochází k jejich redistribuci a ke zvyšování koncentrací v mořských ekosystémech. Protože těkavost a degradovatelnost se mezi jednotlivými kongenery liší, dochází v průběhu času ke změnám ve složení směsi PCB.

V atmosféře se PCB vyskytují hlavně v plynné formě (87 – 100 %), menší množství je navázáno na pevné částice. Sorpce se zvyšuje se stupněm chlorace. Z vody a zemin v malé míře těkají do atmosféry. Z atmosféry jsou zpětně odstraňovány pomocí mokré a suché depozice. Ve vodě se PCB sorbují na sedimenty a organickou hmotu, přičemž koncentrace v sedimentech je podstatně vyšší než ve vodě. Adsorpcí mohou být PCB imobilizovány na poměrně dlouhou dobu, avšak může docházet i k jejich desorpci. Vodní sedimenty tedy mohou sloužit jako zásobníky PCB. Vodní ekosystémy jsou polychlorovanými bifenyly ohroženy nejvíce.

Degradace PCB v prostředí závisí na stupni chlorace. Perzistence se zvyšuje s rostoucím množstvím chloru v molekule. V plynné fázi mohou PCB reagovat s hydroxylovým radikálem (vzniklým fotochemicky). Doba setrvání v atmosféře se liší u jednotlivých kongenerů (10 dní až 1,5 roku). Ve vodním prostředí je jediným abiotickým degradačním procesem fotolýza. Ve vodě a zeminách může docházet k velmi pomalé biodegradaci. Mono-, di- a trichlorované bifenyly degradují poměrně rychle. Rychlost degradace je také ovlivňována polohou chloru. PCB s atomy chloru v para pozici jsou biodegradovány snáze.

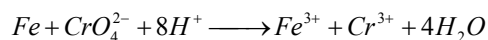
PCB se snadno akumulují v tukových tkáních. V důsledku hromadění v potravních řetězcích se nejvyšší koncentrace vyskytují u vrcholových predátorů. Nejohroženější skupinou organismů jsou mořští savci, u kterých dochází k narušení reprodukční schopnosti. PCB jsou toxické i pro ostatní vodní organismy, nejohroženější jsou raná vývojová stadia. Další skupinou ohroženou PCB jsou ptáci.

Zdravotní rizika PCB

Podrobný toxikologický výzkum postupně odhalil, že zatímco akutní toxicita PCB je nízká, výrazně nebezpečnější je chronické vystavení nízkým dávkám, vzhledem k jejich schopnosti perzistence a bioakumulace. Za nejzávažnější jsou považována karcinogenní rizika, zejména pokud jde o rakovinu slinivky břišní a rakovinu jater (Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects). Dále bylo prokázáno, že mají nepříznivý účinek na výkon imunitního systému, poškozují játra a snižují plodnost. Velmi nepříjemným se ukázala jejich značná odolnost vůči rozkladu a velmi špatná vyloučitelnost z organismu.

METODIKY TESTŮ A ANALYTICKÝCH STANOVENÍ

V rámci projektu byly současně prováděny dva typy experimentů s využitím nanoželeza: dechlorace PCB obsažených ve vodě na úrovni jejich rozpustnosti a ve vodných výluzích s použitím tenzidů z dekontaminace reálné zeminy znečištěné PCB a testy redukce Cr^{VI} ve vodách, které měly určit celkovou redukční kapacitu dodávané suspenze nanoželeza. Reakce nanoželeza s šestivalentním chromem probíhá podle známé stechiometrie dané rovnicí:



Termodynamicky preferovaným stavem systému jsou v tomto případě produkty reakce. Reakce tedy běží ochotně, ovšem pokud v systému jsou přítomné reaktanty - protony (= kyselost), $\text{Cr}(\text{VI})$ a kovové železo (= částice železa nepasivovaná produkty reakce). Probíhá-li reakce v neutrálním či mírně alkalickém prostředí, produkty reakce (hydratované oxidy železa a chromu) povrch pasivují a reakce se proto zastaví. Právě tohoto stavu je žádoucí dosáhnout při proměření tzv. "kapacity železa", kterou definujeme jako hmotnost redukovaného $\text{Cr}(\text{VI})$ na jednotku hmotnosti NZVI. Postupně bylo proto dosaženo stavu, kdy hodnota pH byla neutrální a dále se neměnila (protony jako reaktant byly tedy k dispozici – roztok nebyl příliš alkalický) a v systému byl přítomen zbytkový $\text{Cr}(\text{VI})$. Reakce se tudíž zastavila z důvodu nepřítomného aktivního povrchu NZVI. Takto provedený experiment (zjednodušeně popsáný) byl považován za „platný“ – reakce se zastavila z důvodu pasivace povrchu železa. Slabým místem může být otevřenost systému do atmosféry a možné zkreslení výsledků oxidací/pasivací železa rozpuštěným kyslíkem. Proto byly některé experimenty pro srovnání provedeny v atmosféře dusíku (v rámci technických možností).

Experimenty byly provedeny s preparáty nanoželeza s obchodními názvy NANOFEER 25 a NANOFEER 25S.

NANOFEER 25S - Vodná disperze nanočástic $\text{Fe}(0)$ se speciální patentovanou povrchovou modifikací, která je založena na kombinaci biodegradovatelného organického a anorganického stabilizátoru. Díky úzké velikostní distribuci částic a sofistikovanému stabilizačnímu procesu se produkt vyznačuje nejen vysokou reaktivitou při styku s organickými i anorganickými polutanty, ale také velmi nízkou mírou aglomerace a tudíž i vynikajícími migračními a sedimentačními vlastnostmi. Je určen především pro aplikace v reduktivních technologiích čištění kontaminovaných podzemních vod.

NANOFEER 25 - Vodná disperze nanočástic $\text{Fe}(0)$ stabilizovaných výhradně anorganickým modifikátorem. Produkt se vyznačuje extrémně vysokou reaktivitou při zachování dlouhodobé stability, ale vyšší mírou aglomerace a rychlejší sedimentaci [www.nanoiron.cz].

Stanovení obsahu železa v suspenzi

Obsah železa v dodávané suspenzi NZVI potřebný pro vyhodnocení experimentů byl stanoven po celkové mineralizaci navážky vzorku suspenze (cca 0,5 g) směsí kyselin za zvýšeného tlaku a působením mikrovln. Obsah železa v mineralizátu byl stanoven metodou ICP-MS. Vzhledem k suspenzní povaze analyzovaných vzorků byla zvláštní pozornost věnována důkladnému promíchání nádoby se suspenzí NZVI před vlastním odběrem vzorku k mineralizaci, který rovněž probíhal za neustálého míchání nádoby. Vliv nehomogenity suspenze byl tímto způsobem minimalizován. Výsledkem stanovení byl vždy obsah železa v suspenzi NZVI v mg/g suspenze.

Metodika experimentů redukce Cr^{VI} s využitím nanoželeza

Byly provedeny dvě série testů za odlišných experimentálních podmínek. První série testů byla provedena s modelovou odpadní vodou zbavenou rozpuštěného kyslíku v uzavřené reakční nádobce s dusíkovou atmosférou. Srovnávací série testů byla provedena bez eliminace vlivu kyslíku na reakci.

Chemikálie:

roztok K_2CrO_4 v destilované vodě o koncentraci chromu 100 mg/l
suspenze nanoželeza: NANOFEER 25, NANOFEER 25S

Postup:

200 ml roztoku modelové odpadní vody je v odměrném válci probubláváno dusíkem po dobu 15 minut. Do reakční nádoby je naváženo testované množství suspenze nanoželeza a ihned zalito odkysličeným roztokem chromu o koncentraci 100 mg/l. Reakční nádobka je uzavřena krytem s instalovaným lopatkovým míchadlem a otvory pro umístění pH sondy a přívodu dusíku. Po upevnění krytu je spuštěno míchání, přívod dusíku, připojená řídicí jednotka umožňuje kontinuální sledování a záznam hodnoty pH suspenze. Na reakční nádobě je vyznačena počáteční úroveň hladiny (vzhledem k velikosti reaktoru a délce testů dochází k významnému snížení objemu odparem). Po ustálení hodnoty pH je za stálého míchání odebrán vzorek (vzorek A) a přidavkem koncentrované H_2SO_4 je pH upraveno na hodnotu 7-7,15 (dolní hranice 6) a následnou sérií okyselování je hodnota pH udržována v tomto rozmezí. Po dosažení rovnovážného stavu systému kdy už nedochází k nárůstu pH nad uvedené rozmezí je objem doplněn po rysku a za stálého míchání je odebrán vzorek (vzorek B).

Odběr vzorku je prováděn pomocí skleněné stříkačky s filtračním nástavcem s CME membránou o velikosti pórů 0,45 μm . Přefiltrovaná kapalná fáze je jímána do skleněné vzorkovnice, přičemž se předpokládá, že filtrací je odstraněno z roztoku veškeré nanoželezo a tím je zabráněno pokračování reakce. Množství odebraného vzorku závisí na obsahu šestimocného chromu (vizuální zhodnocení míry zabarvení odebraného roztoku) a pohybuje se od cca 4 do 80 ml.

V případě experimentů bez použití dusíku byl postup identický s výjimkou probublávání roztoku modelové odpadní vody v odměrném válci, používání krytu na reakční nádobku a zavádění dusíku do reakční nádoby během experimentu. To znamená, že po navážení železa do nádoby bylo ihned přidáno 200 ml modelové odpadní vody, která nebyla předtím odkysličená, do nádoby bylo vloženo mechanické míchadlo a elektroda a bylo spuštěno sledování pH. Další postup je zcela identický s výše uvedeným postupem experimentu se zaváděním dusíku.

Stanovení Cr^{VI} metodou UV/VIS spektrofotometrie

Činidla:

difenylkarbazid: 0,25 g difenylkarbazidu rozpustíme v 50 ml acetonu

Postup:

Dané množství vzorku se odpipetuje do kádinky, naředí se destilovanou vodou na objem cca 50 ml a přidavkem koncentrované H_2SO_4 se upraví pH roztoku na hodnotu $1 \pm 0,3$. Takto upravený vzorek se kvantitativně převede do 100 ml odměrné baňky a doplní destilovanou vodou po rysku. Poté se do odměrné baňky přidají 2 ml roztoku difenylkarbazidu, obsah baňky se promíchá a po dvaceti minutách se měří absorbance na UV/VIS spektrofotometru při vlnové délce 540 nm. Výsledná koncentrace šestimocného chromu se stanoví na základě lineární regrese kalibrační křivky. Při měření v kyvetě s délkou optické dráhy 1 cm je rozsah kalibrační křivky 0,2 – 1 mg/l (Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 1995).

Metodika experimentů dechlorace PCB s využitím nanoželeza

Byly provedeny testy s vodným roztokem Deloru 103 (komerční technická směs PCB) a reálným výluhem z kontaminované zeminy s obsahem anionaktivního tenzidu. V případě Deloru 103 byla použita suspenze stabilizovaného železa označována jako 25S. Test byl prováděn se 3 l vodného roztoku Deloru 103 v 5 l uzavřené lahvi. Vzorek byl před započítáním testu odkysličen půlhodinovým probubláváním dusíkem. Do takto upravené reakční směsi byla přidána navážka nanoželeza a láhev byla okamžitě uzavřena. Reakční směs byla umístěna na třepačku, kde byl počet kmitů upraven tak, aby byla suspenze nanoželeza udržována ve vznosu. Po 24 a 72 h reakce byly odebrány vzorky cca 250 ml a zfiltrovány přes membránový filtr o pórovitosti 0,40 μm PRAGOPOR. V těchto vzorcích byly stanoveny koncentrace šesti indikátorových kongenerů. Zároveň s odběrem vzorku bylo měřeno pH reakční směsi.

Testy s reálným výluhem byly prováděny podle podobné metodiky jako test s roztokem Deloru. V testu byly použity pro srovnání reaktivity suspenze s označením 25 a 25S. Výluh ovšem nebyl probubláván dusíkem, protože díky vysoké koncentraci tenzidů značně pěnil. Testy byly prováděny v 250 ml Erlenmeyrově baňce se zábrusem a objemem výluhu 100 ml. Vzorky odebírané k analýzám (20 ml) byly filtrovány přes CME filtr s pórovitostí 0,45 μm .

Stanovení PCB

Koncentrace polychlorovaných bifenyly v odebraných vzorcích byla stanovována metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového zachytu po extrakci vzorků hexanem (2 hod, ultrazvuk) a odebrání vzorku extraktu. Standardem byl roztok šesti kongenerů PCB MIX III o koncentraci 0,05 $\mu\text{g/ml}$. Jedná se o stanovení koncentrací kongenerů 26, 52, 101, 153, 138, 180. Dalším způsobem vyhodnocení bylo relativní porovnání ploch 22 dobře rozlišených píků v chromatogramech vzorků po reakci s NZVI a vzorků vstupních (bez dostupného standardu pro kongenery odpovídající uvedeným 22 píkům). Toto vyhodnocení, ač je pouze relativní a nevypovídá o absolutních hodnotách koncentrací, může dobře posloužit k posouzení změn v kongenerovém složení směsi PCB v daném systému reakcí s NZVI. Z důvodu rozsahu příspěvku budou však uvedeny pouze výsledky s šesti kongenery, pro které je k dispozici standard.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Redukce Cr^{VI} ve vodách

Výsledky testů redukce šestivalentního chromu, které měly určit celkovou redukční kapacitu dodávané suspenze nanoželeza, jsou shrnuty v tabulkách 1 (testy s preparátem NANOFER 25) a 2 (preparát NANOFER 25S). V obou případech byly experimenty provedeny se stechiometrickým množstvím nanoželeza, pětinašobným a desetinásobným přebytkem.

Tabulka 1: Výsledky testů s preparátem NANOFER 25

molární přebytek (přibližně)	molární přebytek (skutečný)	navážka suspenze	dusík	vzorek	koncentrace Cr	kapacita suspenze	kapacita Fe
		(g)			(mg/l)	(mg Cr ^{VI} /g suspenze)	(mg Cr ^{VI} /g Fe)
1x	0,8	0,111	ano	A	91,8	14,8	91,4
				B	90,4	17,3	106,8
5x	4,0	0,531	ano	A	77,5	8,5	52,3
				B	65,4	13,0	80,3
10x	8,3	1,093	ano	A	50,1	9,1	56,3
				B	16,7	15,3	94,0
1x	1,1	0,146	ne	A	94,3	7,9	48,5
				B	92,4	10,5	64,5

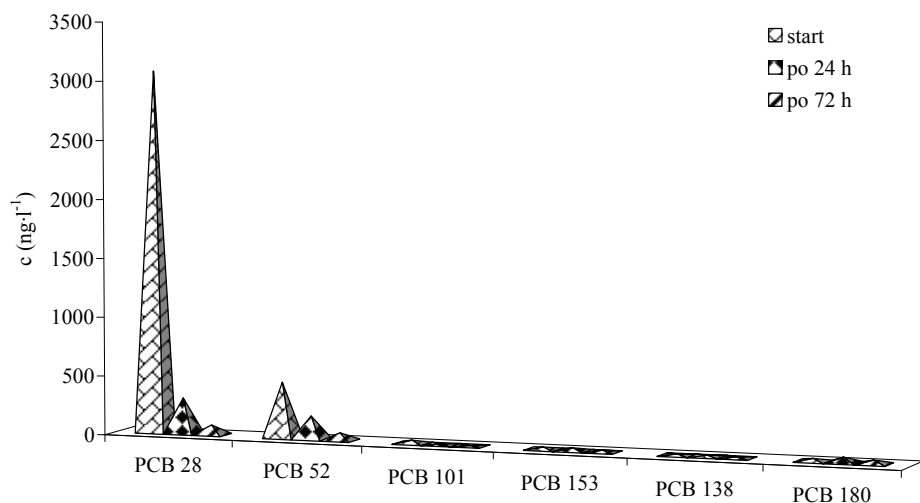
Tabulka 2: Výsledky testů s preparátem NANOFER 25S

molární přebytek (přibližně)	molární přebytek (skutečný)	navážka suspenze	dusík	vzorek	koncentrace Cr	kapacita suspenze	kapacita Fe
		(g)			(mg/l)	(mg Cr ^{VI} /g suspenze)	(mg Cr ^{VI} /g Fe)
1x	1,0	0,092	ano	A	92,7	14,3	61,8
				B	88,1	24,3	104,5
5x	6,3	0,575	ano	A	55,2	15,3	66,0
				B	45,9	18,6	80,0
10x	11,7	1,070	ano	A	16,6	15,4	66,5
				B	< 0,2	> 18,5	> 79,9
1x	1,0	0,095	ne	A	94,7	9,6	41,5
				B	94,6	9,9	42,6

Dechlorace PCB

Výsledky laboratorních testů Deloru 103 s NANOFER 25 jsou uvedeny v tabulce 3 a graficky znázorněny v grafu 1. Výsledky testů reálného výluhu s NANOFER 25 jsou shrnuty v tabulce 4 a v grafu 2. Pro preparát NANOFER 25S jsou výsledky testu uvedeny identickou formou v tabulce 5 grafu 3.

NANOFER 25S + Delor 103

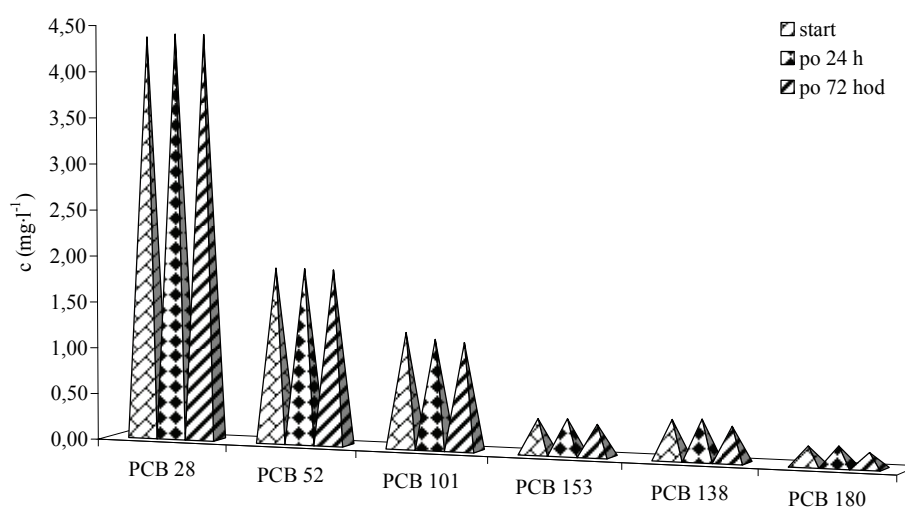


Graf 1: Výsledky testů dechlorace PCB ve vodném roztoku Deloru 103 s preparátem NANOFER 25S

Tabulka 3: Výsledky testů dechlorace PCB ve vodném roztoku Deloru 103 s preparátem NANOFER 25S

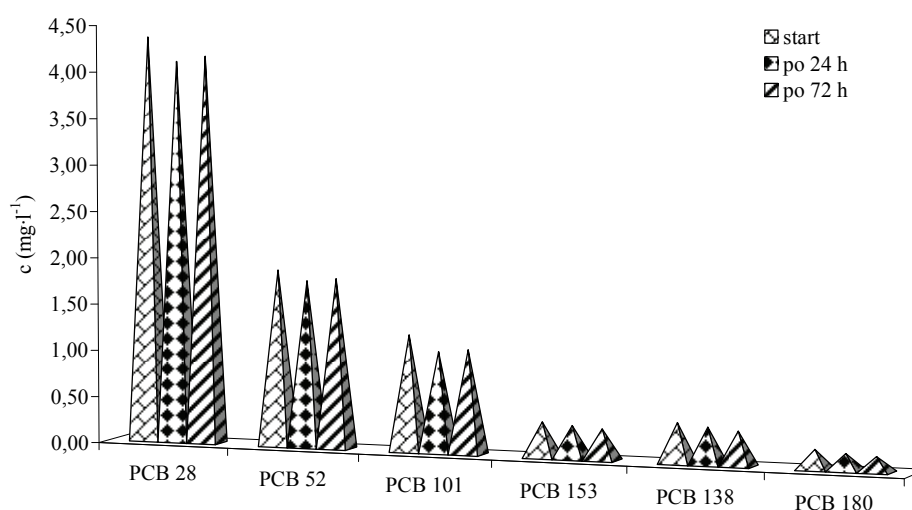
navážka suspenze (g)	Hmotnostní zlomek Fe v suspenzi	Označení kongeneru	VSTUP		po 24 h		po 72 h	
			c (ng/l)	pH	c (ng/l)	pH	c (ng/l)	pH
0,4982	14,93	PCB 28	3074,83	6,13	301,93	6,23	80,60	5,36
		PCB 52	470,69		194,17		62,57	
		PCB 101	27,26		6,44		3,37	
		PCB 153	18,03		21,87		14,50	
		PCB 138	11,24		12,15		9,60	
		PCB 180	23,72		45,07		33,03	

NANOFER 25 + výluh



Graf 2: Výsledky testů dechlorace PCB v reálném výluhu s preparátem NANOFER 25

NANOFER 25S + výluh



Graf 3: Výsledky testů dechlorace PCB v reálném výluhu s preparátem NANOFER 25S

Tabulka 4: Výsledky testů dechlorace PCB v reálném výluhu s preparátem NANO FER 25

navážka suspenze (g)	Hmotnostní zlomek Fe v suspenzi	Označení kongeneru	VSTUP		po 24 h		po 72 h	
			c (mg/l)	pH	c (mg/l)	pH	c (mg/l)	pH
0,4657	16,24	PCB 28	4,36	7,42	4,40	7,81	4,40	7,96
		PCB 52	1,89		1,90		1,89	
		PCB 101	1,25		1,18		1,16	
		PCB 153	0,38		0,39		0,34	
		PCB 138	0,43		0,45		0,38	
		PCB 180	0,21		0,22		0,17	

Tabulka 5: Výsledky testů dechlorace PCB v reálném výluhu s preparátem NANO FER 25S

navážka suspenze (g)	Hmotnostní zlomek Fe v suspenzi	Označení kongeneru	VSTUP		po 24 h		po 72 h	
			c (mg/l)	pH	c (mg/l)	pH	c (mg/l)	pH
0,4956	14,93	PCB 28	4,36	7,42	4,11	7,78	4,17	7,67
		PCB 52	1,89		1,79		1,82	
		PCB 101	1,25		1,08		1,11	
		PCB 153	0,38		0,35		0,33	
		PCB 138	0,43		0,40		0,37	
		PCB 180	0,21		0,18		0,16	

ZÁVĚR

Výsledky práce slouží jednak jako prvotní základní posouzení možností aplikace NZVI pro čištění kontaminovaných vod a jednak je možné z kvantitativně vyhodnocených experimentů s šestimocným chromem učinit první technicko-ekonomické úvahy o praktické použitelnosti metody.

Z hlediska reaktivity je zřejmé, že redukční schopnosti suspenze NZVI jsou až řádově vyšší ve srovnání s částicemi běžných rozměrů (špony, piliny), kde podobně měřené hodnoty činí 1 – 2 mg/g. Nutno podotknout, že popsanou metodikou byly již dříve proměřeny i další vzorky NZVI včetně čerstvých suspenzí připravených přímo v laboratoři, kde byla zjištěná reaktivita ještě několikanásobně vyšší. Čistě ekonomický pohled na otázku ovšem kvůli poněkud vyšší ceně NZVI v tomto případě naznačuje, že NZVI bude pravděpodobně s výhodou aplikovatelné spíše pro dočištění vod po aplikaci jiných technologií, případně pro čištění vod s jen velmi nízkou koncentrací kontaminantu, kde naopak aplikace stávajících technologií může být nevýhodná. K podobným závěrům dojdeme při pohledu na výsledky odbourávání PCB, přestože přesné bilanční vyhodnocení není k dispozici. Prostou úvahou je rovněž patrné, že pro nízké koncentrace může být aplikace NZVI vhodná. Naopak v případě výluhu s obsahem tenzidů byla zjištěná reaktivita nepatrná, což mohlo být způsobeno jednak příliš malou dávkou NZVI a jednak složením a složitostí systému s tenzidy, pravděpodobně však kombinací obou faktorů.

Výsledky prokázaly, že NZVI může být zajímavou alternativou k aplikaci stávajících technologií, avšak jeho efektivního využití by měly být podrobněji poznány dalším výzkumem.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu (ev. č. FI-IM4/143) a Vědecko-výzkumného záměru MŠMT ČR, MSM 6046137308.

POUŽITÁ LITERATURA:

Černík, M., Kvapil, P. (2006): Využití nanotechnologií v sanační praxi, Sanační technologie IX, Vodní zdroje EKOMONITOR, Luhačovice, s. 90-94, ISBN 80-86832-20-1.

Holoubek, I. (koordinátor, projekt manager) a kolektiv: Národní implementační plán pro Implementaci Stockholmské úmluvy v České republice. Projekt GF/CEH/01/003: ENABLING ACTIVITIES TO FACILITATE EARLY ACTION ON THE IMPLEMENTATION OF THE STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) IN THE CZECH REPUBLIC. TOCOEN, s.r.o., Brno v zastoupení Konsorcia RECETOX - TOCOEN & Associates, TOCOEN REPORT No. 293, Brno, leden 2006, 99 s. + 11 příloh.

Polychlorinated Byphenyls: Human Health Aspects,
<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad55.htm>, 23.6.2009

Integrovaný registr znečišťování životního prostředí (IRZ),
http://www.irz.cz/latky/polychlorovane_bifen, 23.6.2009

<http://www.nanoiron.cz>

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association,
Washington DC, 19th edn., 1995, ISBN 0-87553-223-3.

VÝBĚR A POUŽITÍ REFERENČNÍCH LÁTEK PŘI STANOVENÍ BSK₅

Jan Manda^{1,2}, Vladimír Sýkora², Hana Kujalová²

¹ GEMATEST spol. s r.o., Dr. Janského 954, 252 28 Černošice

² Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
jan.manda@vscht.cz

Metoda biochemické spotřeby kyslíku (BSK) patří mezi významná analytická stanovení ve vodohospodářské praxi. Stanovení hodnoty BSK v povrchových a odpadních vodách vyžadují některé legislativní předpisy [1,2]. Hodnota BSK je rovněž jedním ze základních ukazatelů při hodnocení účinnosti biologických čistíren odpadních vod. Je definována jako hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek v oxickém prostředí biochemickou oxidací organických, popř. anorganických látek ve vodě [3]. Její hodnota závisí na době inkubace. BSK za n dní inkubace se označuje jako BSK _{n} . Mezinárodně unifikovanou je standardizovaná, tzv. zředěvací metoda stanovení BSK₅. Metoda spočívá ve stanovení obsahu rozpuštěného kyslíku v předem upraveném vzorku vody nultého a pátého dne inkubace. V ČR je v současné době platná ČSN [4,5], která má 2 části. První část popisuje zředěvací a očkovací metodu s přidávkem allylthiomocoviny a druhá část metodu pro neředěné vzorky.

Jako referenční materiál pro ověření správnosti provádění stanovení BSK₅ předepisuje norma roztok glukózy a glutamové kyseliny obsahující 150 mg/l každé složky. Experimentálně stanovená hodnota BSK₅ tohoto roztoku je 210 ± 40 mg/l. V naší laboratoři máme zkušenosti s použitím benzoanu sodného. Jeho roztok používáme jednak pro kontrolu aktivity inokula při provádění testů biologické rozložitelnosti metodou biochemické spotřeby kyslíku v uzavřených lahvičkách [6], a také jako kontrolní vzorek při stanovení CHSK_{Cr} spektrofotometrickou semimikrometodou. Norma pro stanovení biologické rozložitelnosti metodou BSK použití tohoto referenčního materiálu přímo doporučuje, a proto jsme testovali možnost využití tohoto roztoku i pro stanovení „klasické“ BSK₅. Cílem tohoto experimentu je určení referenční hodnoty roztoku benzoanu sodného o koncentraci CHSK_{Cr} 500 mg/l, který používáme jako kontrolní vzorek pro toto stanovení.

Pro experimenty byl připraven roztok benzoanu sodného. Dále byl připraven roztok glukózy a glutamové kyseliny podle normy [4,5] pro zajištění návaznosti analytického měření [7]. Charakteristiky jednotlivých referenčních roztoků jsou uvedeny v tabulce 1. V jednotlivých roztocích byla stanovena hodnota BSK₅ postupem podle [4,5]. (Při přípravě roztoku glukózy a glutamové kyseliny bylo pozorováno pomalé rozpouštění těchto složek. Úplného rozpouštění bylo dosaženo až za cca 45 minut. Příprava roztoku benzoanu sodného byla v tomto směru bezproblémová, neboť tato látka se rozpouští prakticky okamžitě.)

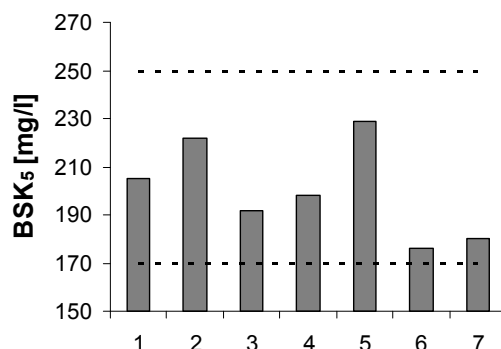
Tabulka 1: Charakteristiky referenčních roztoků

Roztok	Výchozí látka	Výrobce	Navážka [g/l]	TSK [mg/l]	BSK ₅ [mg/l]
Benzoan sodný	Benzoan sodný	Fluka	0,3004	500	273
Glukóza + glutamová kyselina	Glukóza	Aldrich	0,150	307	210 ± 40
	Glutamová kyselina	Aldrich	0,150		

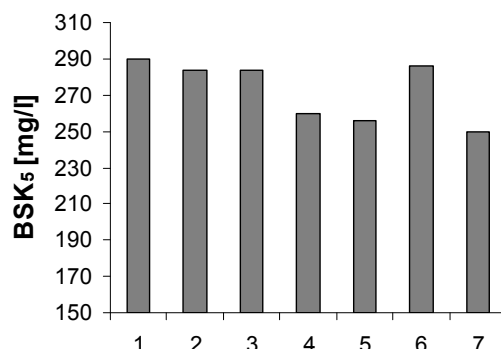
HODNOTY BSK₅ TESTOVANÝCH ROZTOKŮ

Bylo provedeno 7 sérií analýz BSK₅ testovaných roztoků. Výsledky BSK₅ referenčního roztoku glukózy a glutamové kyseliny s vyznačenými mezemi 210 ± 40 mg/l jsou uvedeny na obrázku 1. Dosažené výsledky dokumentují, že ve všech sériích byla potvrzena dostatečná aktivita inokula (žádná z hodnot není mimo předepsané meze) a stanovení BSK₅ bylo tedy provedeno správně.

Výsledky analýz pro roztok benzoanu sodného jsou uvedeny na obrázku 2. Průměrná hodnota BSK₅ získaná ze 7 analýz byla 273 mg/l.



Obrázek 1: Hodnoty BSK₅ roztoku glukózy a glutamové kyseliny s vyznačenými mezemi



Obrázek 2: Hodnoty BSK₅ roztoku benzoanu sodného

ZÁVĚRY

Předběžné výsledky testování roztoku benzoanu sodného ukazují, že využití tohoto referenčního materiálu při stanovení BSK₅ je možné. Série 7 analýz provedená v časovém období 2 měsíců poskytuje reprodukovatelné výsledky. Soubor hodnot ovšem zatím není dostačující pro určení konečné experimentální hodnoty BSK₅. Podrobnější shrnutí výsledků (upřesnění referenční hodnoty s intervalem spolehlivosti) a zkušeností bude uvedeno na posteru.

PODĚKOVÁNÍ

Príspevek byl vypracován v rámci řešení výzkumného záměru MSM 6046137308 financovaného MŠMT ČR a GAČR 203/09/1349.

LITERATURA

- [1] Nařízení vlády ČR ze dne 31.8.2007, 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, č. 229/2007 Sb., částka 73, 2774 – 2814, 2007
- [2] Vyhláška ministerstva životního prostředí ze dne 2.7.2002, o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových, č. 293/2002 Sb., částka 107, 6156 – 6174, 2002
- [3] Pitter P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2009
- [4] ČSN EN 1899-1 Jakost vod. Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSK_n) – Část 1: Zředovací a očkovací metoda s přidávkou allylthiomocoviny. 02. 1999
- [5] ČSN EN 1899-2 Jakost vod. Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSK_n) – Část 2: Metoda pro neředěné vzorky. 02. 1999
- [6] ČSN ISO 10707 Jakost vod. Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí. Metoda stanovení biochemické spotřeby kyslíku (v uzavřených lahvíčkách). 06. 1996.
- [7] MPA 30-02-08 Návažnost měřidel a výsledků měření, Český institut pro akreditaci, o.p.s., duben 2008

STANOVENÍ NÍZKÝCH KONCENTRACÍ VODÍKU

Procházka Jindřich, Dohányos Michal

Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
jindrich.prochazka@vscht.cz

ÚVOD

Proces tvorby bioplynu se skládá ze čtyř na sobě závislých pochodů – hydrolýzy, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze. Každý stupeň anaerobního rozkladu zajišťuje jiná skupina bakterií a pro správný průběh celého procesu je bezpodmínečně nutná dostatečná aktivita všech skupin bakterií. Acetogenní mikroorganismy produkující vodík jako konečný produkt svého metabolismu (syntrofní acetogeny), jsou silně závislé na jeho přítomnosti v prostředí. Vysoká koncentrace vodíku posouvá rovnováhu jejich biochemické reakce a inhibuje tak jejich růst a metabolismus redukcí vnitrobuněčných elektronových přenašečů. Důležitá jsou tedy stabilní společenstva těchto mikroorganismů s jakýmkoli hydrogenotrofními mikroorganismy, tedy těmi, které vodík spotřebovávají. Typicky jsou to metanogeny. Pokud se tedy v bioplynu začne vyskytovat vodík, svědčí to zpravidla o špatné kondici metanogenů, nebo o přetížení systému. Výskyt vodíku v bioplynu bývá spojen s poklesem pH fermentační směsi [1,2].

V kapalně fázi je možné vodík detekovat pomocí Clarkovy kyslíkové sondy s obrácenou polarizací [2]. Tato práce se ale zabývá detekcí vodíku v plynné fázi. V tomto prostředí je možné vodík stanovit například pomocí katalytického, MOx, elektrochemického, nebo tepelně vodivostního detektoru [3]. Pro tepelně vodivostní detekci je vhodné nejprve chromatograficky vydělit vodík ze směsi plynů. Pro izotermní separaci vodíku, lze použít náplňové kolony s porézními polymery s vysokým specifickým povrchem. Jako jsou například Porapack Q, Polypack 2, Separon AE, silikagel apod. Je možné použít také molekulové síta. Molekulová síta jsou syntetické zeolity, u kterých je separace látek založena na regulaci přístupu cizích molekul jednotnou velikostí otvorů [4]. Jako mobilní fázi se doporučuje použít argon, který je mnohem citlivější pro stanovení vodíku než například hélium či dusík [5,6].

Kvalitativně je při GC stanovení vodík určen na základě znalosti jeho retenčního času. Pro kvantitativní stanovení analytu ve vzorku je možné použít metody standardního přídatku, nebo kalibrační přímky. Obě metody jsou založeny na porovnání chromatogramů, konkrétně ploch pík analytu. U kalibrační přímky odpadají problémy s mícháním plynů, je ale nutné mít připravené standardy [7]. S rostoucím objemem nástřiku téhož vzorku roste množství analytu a tedy i odezva detektoru. Ta však nemusí být na nástřikovaném množství lineárně závislá a může docházet ke zkreslení výsledků [8].

V oblasti nízkých koncentrací nabývají na významu hodnoty meze detekce a meze stanovitelnosti. Mez detekce odpovídá koncentraci, pro kterou je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu. Mez stanovitelnosti odpovídá koncentraci, při které je přesnost stanovení taková, že dovoluje kvantitativní vyhodnocení. Podle uzance se v separačních metodách mez detekce vyjadřuje jako trojnásobek šumu základní linie a mez stanovitelnosti jako desetinásobek šumu základní linie. U separačních metod se pro výpočet meze detekce a meze stanovitelnosti používá hodnota signálu slepého pokusu. Pro výpočet je nutné mít k dispozici chromatogram slepého pokusu a směrnici kalibrační přímky. U slepého pokusu se určí maximální kolísání základní linie na oblasti dané 20-ti násobkem pološířky píku stanovovaného analytu. Směrnice kalibrační přímky musí být získána ze závislosti výšky píku na koncentraci, nikoli z plochy píku, která je využívána pro kvantitativní stanovení [9].

Cílem této práce je najít vhodnou metodu kalibrace a nástřikovaný objem, pro správné stanovení vodíku v koncentracích 5 – 0,1 % obj.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této práci byl použit plynový chromatograf GC 8000^{Top} firmy CE Instrumens s tepelně vodivostním detektorem HWD 800. Přístroj je vybaven dvěma kolonami, kdy jedna slouží jako měrná a druhá jako referenční. Použita byla kolona o délce 2 m a vnitřním průměru 3 mm s náplní Molecular Sieve 5A. Jako nosný plyn byl použit argon. Vzorky byly dávkovány stříkačkami Hamilton o objemech 5 ml, 1 ml, 250 µl a 50 µl.

Kalibrace i měření probíhala při těchto podmínkách:

- teplota termostatu 70 °C
- tlak argonu na měrné koloně 160 kPa
- tlak argonu na referenční koloně 10 kPa
- průtok mobilní fáze měrnou kolonou 75 ml/min
- průtok mobilní fáze referenční kolonou 2,2 ml/min

- teplota detektoru 80 °C
- teplota vlákna 140 °C
- žhavicí napětí 7 V

Při těchto podmínkách má vodík retenční čas 28 s. Vzhledem k ostatním složkám, zejména metanu, který má retenční čas 100 s, byla doba jedné analýzy nastavena na 2 minuty.

Kalibrace

Byly použity dva způsoby kalibrace. Při obou bylo využito metody kalibrační přímky, rozdíl byl ve způsobu dávkování analytu. Pro kontrolu správnosti výsledků, vyhodnocených pomocí obou kalibrací, byla použita metoda standardního přidavku.

Kalibrace různým objemem

Kalibrace byla vytvořena v rozsahu 5 až 0,5 objemových % vodíku. Tedy nástriky 50 až 5 μ l čistého vodíku. Použitý rozsah není úplně optimální pro stanovení koncentrací nižších než 0,5 %. Bohužel nebyla k dispozici stříkačka umožňující přesně nadávkovat nižší objemy plynu.

Kalibrace stejným objemem

Přístroj byl nakalibrován pomocí připravených standardů směsi vodíku a argonu. Vždy byl nastříkovan 1 mililitr standardu. Rozsah koncentrací vodíku v připravených směsích plynů byl 1 % až 0,1 %.

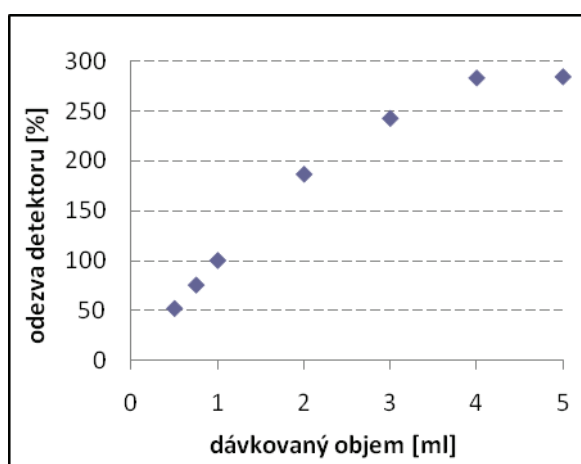
Standardní přidavek

Nejprve byla změřena plocha píku pro zkoumaný vzorek. Pak byl ke vzorku do plynové vzorkovnice přidán 1 ml čistého vodíku a tato směs proměřena. Z rozdílu ploch píků a známého přírůstku koncentrace vodíku ve směsi byla vypočtena původní koncentrace analytu.

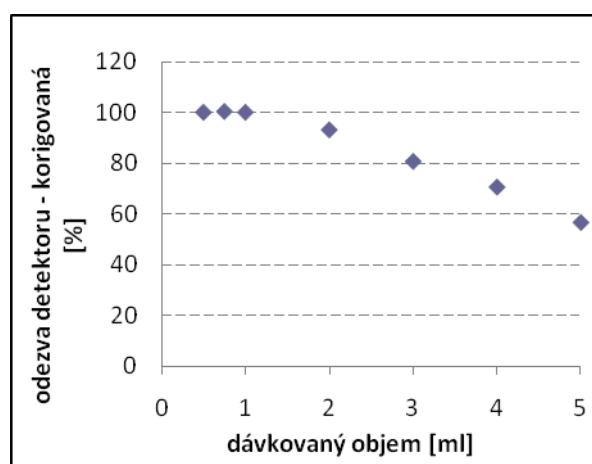
DISKUZE A VÝSLEDKY

Vliv objemu nástríku na odezvu detektoru

Při tomto experimentu byla provedena série měření, kdy byla pro různé koncentrace proměřena závislost odezvy detektoru na objemu nástríku vzorku. Předpoklad byl takový, že odezva detektoru není závislá přímo na koncentraci analytu ve vzorku, ale na množství analytu, který se dostane na detektor. Pokud by byl tento předpoklad správný, bylo by možné zlepšit citlivost metody zvětšením nastříkovaného objemu vzorku. Závislost odezvy detektoru na objemu vzorku je zachycena na obrázku 1. Na obrázku 2 je pak stejná závislost, avšak přepočtená na 1 ml. To znamená, že hodnota odezvy detektoru je podělena nastříkovaným objemem v ml. Z tohoto obrázku je patrné, že pro nízké objemy nástríků (1 ml a méně) nemá nastříkované množství plynu na kolonu významný vliv na přesnost stanovení. Totéž se ovšem nedá říct o objemech větších než 1 ml. Zde není závislost odezvy detektoru na dávkovaném množství, a tedy i množství analytu přivedeného na kolonu, lineární a se stoupajícím objemem nástríku významně klesá přesnost stanovení.



Obrázek 1 – Závislost odezvy detektoru na dávkovaném objemu



Obrázek 2 – Závislost odezvy detektoru na dávkovaném objemu, přepočtená na jeden mililitr nástríku

Z tohoto důvodu není možné použít větší objemy nástřiků pro snížení limitu stanovitelnosti vodíku. Naopak u nízkých koncentrací nebyl zaznamenán žádný závažný problém, který by bránil použití snižující se dávky čistého vodíku pro kalibraci. Toto bylo ověřeno experimentem popsáním níže.

Kalibrace

Jak již bylo zmíněno v experimentální části, byly proměřeny dvě kalibrační závislosti, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 1. Obě byly přímky s rovnicí ve tvaru

$$A = b \cdot x + c$$

Kde A je plocha píku, b směrnice kalibrační přímky, x je koncentrace analytu a c je úsek na svislé ose.

Tabulka 1 - Parametry kalibrací (objem značí kalibraci zhotovenou pomocí změn objemu vzorku o téže koncentraci analytu, směs pak kalibraci se stejným objemem nástřiku, ale měnící se koncentrací analytu)

způsob kalibrace	b	c	R^2
objem	356313	-2630	0,999619
směs	353411	-81236	0,999994

Kalibrace se liší především v hodnotě c . Méně už pak ve sklonu přímky. Kalibrace s různými objemy nástřiků je mírně příkloněná ke svislé ose. Rozdíl v hodnotě c se projeví především v oblasti nízkých koncentrací analytu.

Rozdíly mezi výsledky získanými ze stejného měření, ale vyhodnocenými pomocí obou kalibrací jsou především u nízkých koncentrací vodíku vysoké, což se dalo vzhledem k rozdílům v hodnotě c očekávat. Ověření správnosti interpretace naměřených dat bylo provedeno pomocí metody standardního přídávku. Takto byla potvrzena vyšší přesnost způsobu kalibrace s použitím sady standardů, viz tabulka 2. Tato měření – ověřování správnosti kalibrací byla provedena s nástřiky o objemu 1 ml.

Tabulka 2 - Hodnoty koncentrace analytu určené pomocí obou kalibrací a pomocí metody standardního přídávku v závorkách jsou uvedeny rozdíly oproti hodnotám zjištěným pomocí standardního přídávku

vzorek	vypočtená koncentrace analytu [% obj.]		
	objem	směs	standardní přírůstek
1	0,667 (62 %)	0,418 (1,4 %)	0,412
2	0,499 (92 %)	0,271 (4,2 %)	0,260
3	0,307 (280 %)	0,087 (7,4 %)	0,081

Důvodem velké chyby při vyhodnocení výsledků pomocí kalibrace s rozdílnými objemy čistého vodíku může být nepřesnost dávkování. Při nástřiku na kolonu, kde je tlak o 160 kPa vyšší než atmosférický, zůstane v jehle zhruba 2,6 krát více plynu, než by tomu bylo za tlaku atmosférického. Tato chyba v dávkování má rostoucí význam s klesajícím objemem nástřikovaného plynu. Výpočtem bylo zjištěno, že chyba způsobená tímto faktorem dosahuje hodnoty 1,5 % při nástřiku 5 μ l. Tento faktor tedy významně nezkruskuje výsledky.

Výrobce použitých stříkaček uvádí správnost 1 % při dávce 80 % z celkového objemu. Při kalibraci bylo ale dávkováno i 10 % z celkového objemu. Provedenými experimenty bylo zjištěno, že velikost chyby při dávkování menšího objemu plynu než je 50 % objemu stříkačky prudce roste s klesajícím objemem. A právě zde je zřejmě hlavní příčina nevhodnosti kalibrace s použitím čistého vodíku. Možným řešením by mohlo být pořízení sady stříkaček pro dávkování velmi nízkých objemů.

Na základě provedených měření lze konstatovat, že kalibrace pomocí změny objemu vzorku, se stejnou koncentrací analytu, není vhodná pro stanovení nízkých koncentrací vodíku a je tedy potřeba pracovat s konstantním objemem nástřiku a sadou směsí plynů se známým obsahem vodíku. Tyto standardy lze poměrně přesně připravit i v běžných laboratorních podmínkách.

Limity stanovení

Mez detekce (LOD – limit of detection) podle uzance odpovídá trojnásobku hodnoty šumu základní linie a je možné ji vypočítat podle následujícího vztahu:

$$LOD = \frac{3h_{max}}{b}$$

kde h_{max} je maximální kolísání základní linie a b směrnice kalibrační přímky sestavené ze závislosti výšky píků na koncentraci.

Pro mez stanovitelnosti (LOQ – limit of quantification) platí, že její hodnota odpovídá desetinásobku šumu a je definována vztahem:

$$LOQ = \frac{10h_{max}}{E}$$

Dosazením do uvedených vztahů bylo vypočteno, že hodnota LOD je 0,008 % a LOQ 0,027 %. Tyto limity jsou dostatečně nízké. Přesto však není vhodné pohybovat se při analýzách mimo rozsah kalibrace. Za limit stanovení je tedy lepší považovat nejnižší kalibrační bod.

ZÁVĚR

Cílem práce bylo najít vhodné podmínky pro stanovení koncentrací vodíku v rozsahu 0,1 až 5 % obj.

- Jako nejvhodnější objem nástřiku byl určen 1 ml plynného vzorku.
- Kalibrace pomocí změny dávky čistého analytu neposkytuje v požadovaném rozsahu správné výsledky
- Spolehlivější se zdá být kalibrace založená na přípravě standardů o různých koncentracích analytu.
- Jako limit stanovení byla určena hodnota 0,027 objemových % vodíku ve směsi.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektu VaV MŽP ČR č. SP/3g4/129/07 „Intenzifikace produkce bioplynu“

LITERATURA

- [1] Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Fialka P., Kajan M.: Anaerobní čistírenské technologie, NOEL Brno, 2002.
- [2] Straka F., Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Dědek J., Maličevský A., Novák J., Kunarová M.: Bioplyn, GAS s.r.o., Praha 2006.
- [3] Boon-Brett L., Bousek J., Moretto P.: Reliability of commercially available hydrogen sensors for detection of hydrogen at critical concentrations: Part II – selected sensors results, International journal of hydrogen energy, 34, 562 – 571, 2009.
- [4] Zábranská J., Görecki J., Dohányos M.: Analýza bioplynu jako ukazatel procesu methanizace, Hydrochémia 88, 383 – 400, Bratislava 1988.
- [5] Tadesse K., Smith A., Brydon W. G., Eastwood M.: Gas chromatographic technique for combined measurement of hydrogen and methane using previous thermal conductivity detector, Journal of Chromatography, 171, 416-418, 1978.
- [6] TR 85: Chromatographic analysis of digester Gates, Technical report digest, 8, Water research centre, 1978.
- [7] Klouda P.: Moderní analytické metody; nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava, 2003.
- [8] Rhoderick G. C.: Analysis of natural gas: the necessity of multiple standards for previous calibration; Journal of Chromatography A; 1017, 1-2, 131-139, 2003.
- [9] Douša M.: Validační program pro statistické zpracování analytických dat, <http://www.hpplc.cz/Validace/index.htm>, 16. 3. 2009.

STANOVENÍ CHSK_{Cr} VYBRANÝCH KVARTÉRNÍCH PYRIDINIOVÝCH SOLÍ

Michal Cypris, Vladimír Sýkora, Jana Francová

*Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha,
Technická 5, 166 28 Praha 6
michal.cypris@vscht.cz*

1. ÚVOD

Metoda stanovení chemické spotřeby kyslíku je jedno z nejdéle používaných analytických stanovení ve vodohospodářské praxi. Samotný počátek této metody je datován již rokem 1926, kdy Adeney a Dawson [1] poprvé publikovali metodu stanovení organických látek oxidací dichromanem. Za tuto dobu se metoda postupně vyvíjela. Jeden ze základních problémů bylo množství organických látek touto metodou stanovitelných. Důležitým počinem v tomto směru bylo zejména zavedení katalytických účinků stříbrných iontů v práci Muerse [2]. V polovině minulého století nabylo stanovení CHSK podobu, jakou ji známe dnes, a to především díky práci Moora a kol. [3,4,5]. Důležitým počinem v minimalizační metodě bylo zavedení mineralizace ve zkumavkách tzv. semimikrometody [6] a využití spektrofotometrické koncovky [7]. V současné době je stanovení CHSK stále hojně využíváno, i když některé země, např.: Švédsko, uvalily zákaz používání rtuti [8] a nahrazují CHSK jinými stanoveními.

2. KVARTÉRNÍ PYRIDINIUM HALOGENIDY

Tato práce se zabývá stanovením CHSK určité skupiny kationtových tenzidů a to kvartérních pyridinium halogenidů. Některé látky sice jako tenzidy označit nelze, jelikož nemají dlouhý hydrofóbní řetězec v molekule, ale pro studium vlivu délky tohoto řetězce na jejich reaktivitu jsou nezbytné.

Zřejmě nejznámějším kvartérním pyridinium halogenidem je hexadecylpyridinium chlorid. Tato látka se používá zejména jako dezinfekční činidlo např.: v ústních vodách či jiných dezinfekčních přípravcích.

Další využití našly kvartérní pyridinium halogenidy jako iontové kapaliny. Některé kvartérní pyridinium halogenidy totiž vykazují výborné vlastnosti jako organická rozpouštědla a nahrazují tak běžně používaná rozpouštědla. Hojně se využívají například v analytické chemii při chromatografiích apod. [9]

Je vidět, že tyto látky našly své využití v běžné praxi a vzhledem k jejich rozpustnosti ve vodě (údaje z bezpečnostního listu pro hexadecylpyridinium chlorid udávají rozpustnost ve vodě při 20 °C 50 g/l) je s nimi nutné počítat i jako s potenciálním znečištěním na čistírnách odpadních vod.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro testování bylo vybráno 5 látek alkylypyridinium chloridů, vždy s různě dlouhým alkylovým řetězcem a to: 1-methylpyridinium chlorid, 1-propylpyridinium chlorid, 1-hexylpyridinium chlorid, 1-dodecylpyridinium chlorid a 1-hexadecylpyridinium chlorid ve formě monohydrátu.

Ze všech látek byly připraveny zásobní roztoky o koncentraci 1 g/l, z nichž byly ředěny pracovní roztoky určené k analýze.

Tabulka 1: Přehled testovaných látek

Název	označení	vzorec	TSK g/g
1-methylpyridinium chlorid	MePCl	C ₆ H ₈ ClN	1,729
1-propylpyridinium chlorid	PrPCl	C ₈ H ₁₂ ClN	2,030
1-hexylpyridinium chlorid	HxPCl	C ₁₁ H ₁₈ ClN	2,323
1-dodecylpyridinium chlorid	doDcPCl	C ₁₇ H ₃₀ ClN	2,649
1-hexadecylpyridinium chlorid	hxDePCl	C ₂₁ H ₃₈ ClN · H ₂ O	2,637

Stanovení CHSK bylo provedeno v souladu s normou [10] a to s měřením absorbance jak přímo ve zkumavkách, tak i v kyvetách.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Nejprve byla ověřena koncentrace zásobních roztoků stanovením celkového organického uhlíku (TOC). Průměrné výsledky tohoto ověření jsou uvedeny v tabulce 2 i s procentuální výtěžností.

Tabulka 2: Ověření koncentrace zásobních roztoků stanovením TOC

Látka	teoretická hodnota TOC [mg/l]	stanovená hodnota TOC [mg/l]	výtěžnost [%]
MePCl	557	536	96
PrPCl	614	589	96
HxPCl	666	631	95
doDcPCl	719	661	92
hxDcPCl	704	673	96

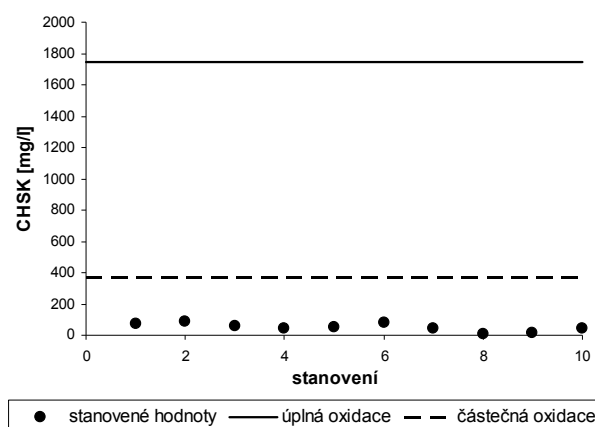
Z předchozí tabulky vyplývá, že výtěžnost se pohybovala od 92 do 96 %, což odpovídalo zřejmě malé vlhkosti testovaných látek. Na výsledky stanovení CHSK ale tyto malé rozdíly neměly výrazný vliv.

Po ověření koncentrace bylo přistoupeno k samotnému stanovení CHSK testovaných látek. Průměrné výsledky těchto stanovení jsou uvedeny v tabulce 3.

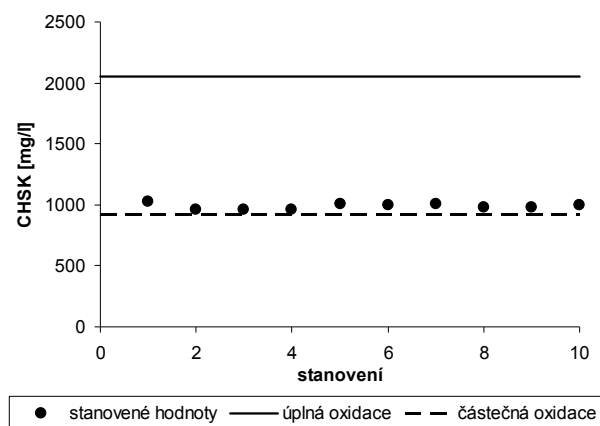
Tabulka 3: Průměrné výsledky stanovení CHSK

Látka	teoretická hodnota CHSK [mg/l]	stanovená hodnota CHSK [mg/l]	výtěžnost [%]
MePCl	1742	50	3
PrPCl	2053	982	48
HxPCl	2352	1491	63
doDcPCl	2651	2034	77
hxDcPCl	2639	2223	84

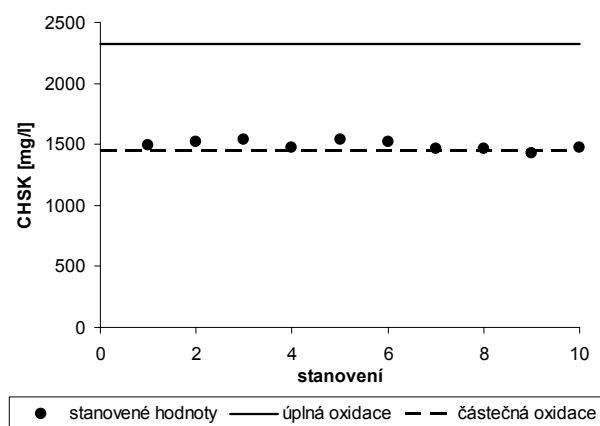
Z tabulky 3 je jasné patrné, že s rostoucí délkou alkylového řetězce roste výtěžnost stanovení CHSK. Teoretická hodnota CHSK zásobního roztoku je zde vypočtena za předpokladu úplné oxidace až na CO_2 , H_2O , NH_3 a HCl . Jelikož ale pyridin patří mezi nejhůře oxidovatelné látky za podmínek stanovení CHSK (např. Pitter [11] uvádí výtěžnost 4,4 % TSK), byla spočítána ještě hodnota TSK za předpokladu částečné oxidace a to na pyridin, CO_2 , H_2O , NH_3 a HCl . Výsledky jsou poté graficky znázorněny na následujících obrázcích 1 – 5 v porovnání s oběma teoretickými hodnotami.



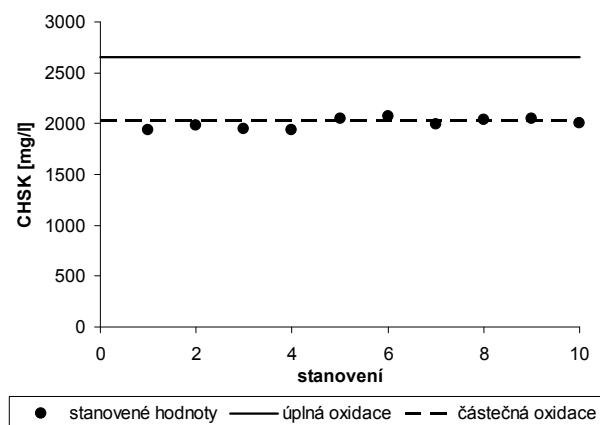
Obr. 1: MePCl



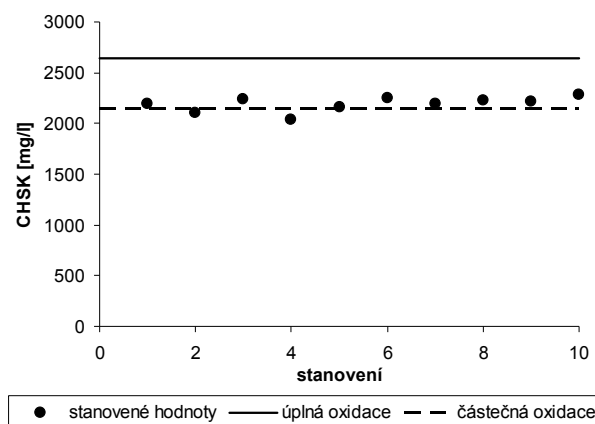
Obr. 2: PrPCI



Obr. 3: HxPCI



Obr. 4: doDcPCI



Obr. 5: hxDePCI

5. ZÁVĚR

Z uvedených výsledků vyplývají následující závěry:

- žádná z testovaných látek se za podmínek stanovení CHSK neoxiduje ze 100 %
- s rostoucím alkylovým řetězcem roste výtěžnost stanovení CHSK
- výsledky srovnané s hodnotou TSK za předpokladu částečné oxidace naznačují, že se u těchto látek (kromě methylpyridinium chloridu) oxiduje pouze alkylový řetězec
- methylpyridinium chlorid se za podmínek CHSK neoxiduje ani částečně

PODĚKOVÁNÍ:

Príspevek byl vypracován v rámci řešení výzkumného záměru MSM 6046137308 financovaného MŠMT ČR a GAČR 203/09/1349.

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 (1956)
- [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] EKBLOM, P. – OLSSON, A.: Swedish ban on mercury is an important step towards a non-toxic environment, Swedish Chemicals Agency, www.kemi.se, (2006)
- [9] DOCHERTY, K. M. – DIXON, J. K. – KULPA, C. F.: Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community, Biodegradation, 18: 481-493 (2007)
- [10] TNV 75 7520 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK_{Cr}), 2002
- [11] PITTER, P.: Hydrochemie, Praha 2009

VYUŽITÍ EXTRAKCE MAGNETICKOU TUHOU FÁZÍ PRO IZOLACI MOTOROVÉ NAFTY Z KONTAMINOVANÝCH VZORKŮ VODY A SROVNÁNÍ JEJÍ VÝTĚŽNOSTI S EXTRAKČÍ ROZPOUŠTĚDLEM

Michaela Elcnerová, Karel Komárek a Petra Knittlová

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice*

1. ÚVOD

Uhlovodíky a uhlovodíkové frakce patří mezi organické sloučeniny, jejichž sledování se věnuje mimořádná pozornost, neboť často způsobují rozsáhlé kontaminace vážně ohrožující životní prostředí. Nepatrné koncentrace uhlovodíků mohou zcela znehodnotit jakost vody či potravin nebo ohrozit nezávadnost ovzduší. Ropné uhlovodíky mohou s vodou vytvářet homogenní i heterogenní systémy, mohou být částečně rozpuštěné či emulgované nebo mohou být absorbovány na různé sedimenty a suspendované látky. Při vyšších koncentracích a za vhodných podmínek se vytvářejí filmy nebo vrstvy. Stopovou analýzou se sledují ty uhlovodíky, které jsou rozpuštěny ve vodě, na rozpuštěné uhlovodíky působí prostředí fyzikálními i chemickými vlivy, tím se může měnit složení kontaminantů ve srovnání s primárním zdrojem znečištění [1].

Jako nejvhodnější metoda pro běžné, rutinní, ale dostatečně přesné analýzy je považována metoda popsaná v normě ČSN 75 7505 Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (NEL_{IR}). Principem metody je, že se vzorek okyselí a přidá se síran nebo chlorid sodný pro zvýšení výtěžnosti extrakce rozpouštědlem. Organické látky se extrahují trifluortrichlorethanem. Objem vzorku závisí na očekávané kontaminaci ropných látek. U velmi kontaminovaných vzorků stačí volit pro extrakci větší objem, u velmi málo kontaminovaných vzorků povrchových, podzemních a pitných vod menší objem. Extrakce se provádí buď v dělicí nálevce, nebo přímo ve vzorkovnici intenzivním třepáním vody a extrakčního činidla a poté se přelije voda a extrakt do dělicí nálevky. Extrakt přepustíme z dělicí nálevky do čisté, suché a zábrusové odměrky, obsah odvodníme pomocí bezvodého Na₂SO₄ a odstraníme polární extrahovatelné látky přidávkou silikagelu. Extrakt se analyzuje v infračervené oblasti spektra [2].

Další normou zabývající se stanovením nepolárních extrahovatelných látek je ČSN EN ISO 9377-2. Podle této normy jsou NEL_{GC} definovány jako suma sloučenin extrahovatelných uhlovodíkovým rozpouštědlem bodu varu ležícího v intervalu od 36°C do 69°C. Vzorek vody se extrahuje extrakčním činidlem, polární látky se odstraní čištěním na Florisilu. Vyčištěný alikvotní podíl se analyzuje kapilární chromatografií na nepolární koloně s plamenovým ionizačním detektorem [3].

Koller J. a kol.[4] se zabývali jednak zkrácením doby analýzy extraktu připraveného dle normy ČSN EN ISO 9377-2 při zachování všech hlavních principů a zásad obsažených v normě. Ale asi nejzajímavější částí jejich studie je porovnání paralelních stanovení NEL oběma používanými metodami (tj. infračervenou spektrometrií (IR) a plynovou chromatografií). Kdy bylo analyzováno devět vzorků. Byly prokázány zjevné rozdíly mezi oběma stanoveními. Koncentrace NEL stanovené GC jsou nižší ve srovnání s výsledky, které byly získány metodou IR. Rozdíly mohou být způsobeny jiným principem obou metod. Jedná se o dvě odlišná usazení stanovení.

Farajzahed M. a Matin A. A.[5] připravili pro analýzu alifatických uhlovodíků nové vlákno pro mikroextrakci tuhou fází (SPME). Nové SPME vlákno bylo konstruováno jako stříbrný drátek potažený polymerní maticí. Vlákno bylo použito k analýze n-alkanů z plynné fáze a headspace analýze kontaminovaných vzorků půdy. Kvantitativní a kvalitativní analýza byla provedena pomocí plynové chromatografie. Vlákno je velmi odolné a může být použito pro analýzu více než 100 vzorků. K analýze plynovou chromatografií s plamenovým ionizačním detektorem použili křemennou kapilární kolonu Machery-Nagel Optima-17 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Teplota byla programovaná. Počáteční teplota byla 30 °C (5 min) a koncové teploty 220 °C (5 min) bylo dosaženo lineární rychlostí růstu 5 °C.min⁻¹. Pro analýzu plynné fáze bylo použito následujícího postupu, do 10 ml vialky, vyhřáté na 50 °C bylo nastříknuto 5 μl směsi analytů, poté bylo vlákno vystaveno plynné fázi. Sorpce na vlákno trvala 15 min, poté bylo vlákno zataženo a přesunuto do nástřikového bloku plynového chromatografu, termální desorpce trvala 5 min při 250 °C. Headspace analýza tuhých vzorků probíhala tak, že do 10 ml vialky bylo předloženo 0,25 g kontaminované půdy, vialka byla zahřívána na 150 °C po dobu 5 min, tato teplota byla snížena na 50 °C a vlákno bylo exponováno v plynné fázi nad tuhým vzorkem. Po ustavení extrakční rovnováhy (15 min) bylo vlákno zataženo a přesunuto do nástřikového bloku plynového chromatografu, kde proběhla termální desorpce za již dříve zmíněných podmínek.

Reddy Ch. M. a Quinn J. G.[6] vyvinuli GC-MS metodu pro stanovení obou TPHs (= celkový součet uhlovodíků ropy) a PAHs (= součet polycyklických aromatických uhlovodíků) ve vzorcích mořské vody, která byla shromážděna v Severním mysu po ropné havárii. Vzorky vody byly extrahovány methylenchloridem a

n-hexanem, extrakty byly rozděleny na silikagelových kolonkách a poté byly nastříknuty do GC-MS pracujícím v SIM modu. Tato metoda je rychlejší než tradiční plynové chromatografické metody, které využívají pro alifatické uhlovodíky plamenový ionizační detektor a pro polycyklické aromatické uhlovodíky hmotnostní spektrometr.

Ramsey E. D.[7] použil pro analýzu alifatických uhlovodíků superkritickou fluidní extrakci jako alternativní metodu k normovanému postupu ISO 9377-2. CO₂ je v superkritické fázi velmi všestranný, dokonce může nahradit extrakční sílu většiny tradičních organických rozpouštědel pouze změnou hustoty. Mezi organická rozpouštědla, která superkritická kapalina může nahradit patří *n*-pentan, *n*-hexan a CCl₄. Pro analýzy byl použit SFXTM 1020 automatický extraktor pro superkritickou fluidní extrakci. SFE studie byly uskutečněny v extrakční nádobě vyhřáté na 40 °C, průtok kapalného CO₂ byl nastaven na 25 min⁻¹ do dosažení cílového tlaku 20,7 MPa. SFE-IR studie byly uskutečněny na spektrometu Perkin-Elmer-1 FT-IR. IR spektra byla získána v rozmezí 4000 - 400 cm⁻¹ s rozlišením 4 cm⁻¹.

V této práci jsme pro analýzu vybraných alifatických uhlovodíků (*n*-dekna, *n*-undekan, *n*-dodekan, *n*-tridekan, *n*-hexadekan, *n*-heptadekan, eikosan a docosan) a motorové nafty ve vodě zvolili extrakci magnetickou tuhou fází jako prekoncentrační krok a jako analytickou koncovku jsme použili plynovou chromatografii s plamenovým ionizačním detektorem.

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 suspenzích 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. Pomocí magneticky modifikovaných sorbentů byly analyzovány ve vzorcích kontaminovaných vod organická barviva [9,10,11,12,13], neionické tenzidy [14,15,16,17], methylestery mastných kyselin a řepkového oleje [18,19,20], estery kyseliny ftalové [21], halogenované [22] a nitrované sloučeniny.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie a standardy

Zásobní roztok směsi alifatických uhlovodíků (C₁₀-C₂₂) byl připraven do 10 ml odměrné baňky odměřením a odvážením jednotlivých standardů do acetonu (Penta, ČR) tak, aby výsledná koncentrace byla 1,300 g.l⁻¹. Zásobní roztok byl uchován v lednici při teplotě 4 °C.

Zásobní roztok motorové nafty byl připraven odvážením 1,5816 g do 10 ml odměrné baňky a doplněn směsí aceton/dichlormethan (7:3, v/v). Zásobní roztok byl uchován v chladničce při teplotě 4 °C.

K extrakci magnetickou tuhou fází byly použity jako sorbenty aktivní uhlí typu HS1 (Lubočné závody, Slovensko) a CARBOTRAP C o velikosti částic 20/40 MESH (Supelco Inc., Bellefonte, USA). Sorbenty byly magneticky modifikovány v laboratoři následujícím postupem.

K roztoku heptahydrátu síranu železnatého (Lach-Ner, ČR) (2,78 g do 100 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 vyhřívání 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 15 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.).

Tabulka I.: Hmotnost sušiny magneticky modifikovaného sorbentu v 0,2 ml vodné suspenze

Magneticky modifikovaný sorbent	Hmotnost sušiny[mg/0.2 ml]
HS 1	27,5
CARBOTRAP C	9,1

2.2 Extrakce magnetickou tuhou fází (MSPE)

Při extrakci studovaných analytů ze vzorků vod bylo vždy stejné množství a to 10 ml odpipetovaných do 15 ml kónické uzavíratelné zkumavky. Hodnota pH byla upravena kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 2. Potom

bylo přidáváno konstantní množství (0,2 ml) vodné dokonale rozmíchané suspenze magneticky modifikovaného sorbentu. Suspenze byla míchána pomocí laboratorní třepačky typu vortex Reax Top po zvolenou dobu sorpce 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 zadržením na stěně zkumavky a vodná fáze byla odlita. Po odložení magnetu od stěny zkumavky bylo do ní přidáno zvolené množství elučního rozpouštědla v našem případě směs aceton/dichlormethan 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. Potom byl přiložením magnetu ke stěně zkumavky magneticky modifikovaný sorbent zadržen na stěně zkumavky a odlitý 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 směs alifatických uhlovodíků (Sigma-Aldrich). K optimalizaci byly použity výše zmíněné magneticky modifikované sorbenty.

2.4 Extrakce kapalina – kapalina

Ke 25 ml vzorku vody, okyselené kyselinou chlorovodíkovou na pH 2, v uzavíratelné 250 ml Erlenmeyerově baňce bylo přidáno 5 ml extrakčního činidla (*n*-hexanu). Po uzavření byla baňka míchána 20 min na laboratorní míchačce. Po ukončené extrakci byl obsah baňky převeden do dělicí nálevky, kde byla oddělena organická a vodná fáze. Získaný extrakt byl převeden do vialky a proces extrakce byl opakován ještě dvakrát s 2,5 ml extrakčního rozpouštědla. Spojené extrakty byly zbaveny polárních látek pomocí Florisilu vsádkovým způsobem a nakonec byl extrakt vysušen bezvodým Na_2SO_4 . Zahuštěný extrakt na 1 ml byl analyzován kapilární plynovou chromatografií s plamenovým ionizačním detektorem.

2.5 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 $41,3 \text{ cm.s}^{-1}$. Vzorek byl do plynového chromatografu dávkován manuálně pomocí mikrostříkačky Hamilton (Hamilton comp., Reno, Nevada, USA). K separaci byla použita křemenná kapilární kolona DB-5 (J&W Scientific, Folsom, USA), kolona byla dlouhá 15 m, vnitřní průměr kolony byl 0,53 mm a tloušťka filmu byla 1,5 μm .

Teplotní program pro analýzu alifatických uhlovodíků byl následující: teplota nástřiku byla 290 °C a teplota detektoru byla 250 °C, kolona byla na počátku analýzy nastavena na 80 °C, teplota byla držena po dobu 1 min, poté byla rychlostí 20 °C.min^{-1} zvýšena na 280 °C, kde byla držena po dobu 2 min.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro zjištění optimálních podmínek MSPE na magneticky modifikovaných částicích aktivního uhlí typu HS1 a Carbotrapu C byly použity vzorky vody vzniklé přidávkem zásobní roztoku směsi alifatických uhlovodíků (C_{10} - C_{22}) tak, aby byla dosažena koncentrace $4,000 \text{ mg.l}^{-1}$. Zjištěné podmínky byly aplikovány na vzorek vody kontaminovaný 15 μl zásobního roztoku motorové nafty.

Nalezené optimální podmínky a výtěžnosti modelové směsi alifatických uhlovodíků pro magneticky modifikované aktivní uhlí typu HS1 a Carbotrap C jsou shrnuty v tab. II a tab. III.

Tabulka II.: Výtěžnosti extrakce pro n-alkany (n=3) z vody za zjištěných optimálních podmínek pro magneticky modifikované aktivní uhlí HS1

Magneticky modifikované aktivní uhlí typu	HS1		
doba sorpce [min]	1	výtěžnost [%]	RSD [%]
doba eluce [min]	6,5		
optimální objem směsného rozpouštědla [ml]	3		
počet opakovaných elucí [-]	4		
n-alkan	c_{výchozí} [mg.l⁻¹]		
n-dekan	3,822	72,8	1,9
n-undekan	3,875	86,5	4,0
n-dodekan	3,927	101,1	4,6
n-tridekan	3,958	102,0	4,8
n-hexadekan	4,047	99,1	3,6
n-heptadekan	4,069	106,9	2,1
eikosan	4,004	100,4	0,1
docosan	3,942	108,0	0,5

Tabulka III.: Výtěžnosti extrakce pro n-alkany (n=3) z vody za zjištěných optimálních podmínek pro magneticky modifikované aktivní uhlí CARBOTRAP C

Magneticky modifikované aktivní uhlí typu	CARBOTRAP C		
doba sorpce [min]	2	výtěžnost [%]	RSD [%]
doba eluce [min]	2		
optimální objem směsného rozpouštědla [ml]	3		
počet opakovaných elucí [-]	1		
n-alkan	c_{výchozí} [mg.l⁻¹]		
n-dekan	3,822	67,6	2,7
n-undekan	3,875	67,3	8,9
n-dodekan	3,927	71,6	5,4
n-tridekan	3,958	75,7	4,2
n-hexadekan	4,047	97,3	3,5
n-heptadekan	4,069	96,6	3,9
eikosan	4,004	100,4	6,1
docosan	3,942	102,9	5,3

V následující tabulce (tab. IV.) jsou uvedeny výsledky extrakce kapalina-kapalina směsi alifatických uhlovodíků.

Tabulka IV.: Výtěžnosti extrakce kapalina-kapalina pro n-alkany (n=3) z vody

n-alkan	c _{vých} [mg.l ⁻¹]	výtěžnost [%]	RSD [%]
n-dekan	3,822	84,1	0,9
n-undekan	3,875	86,0	5,3
n-dodekan	3,927	91,8	8,4
n-tridekan	3,958	98,0	0,4
n-hexadekan	4,047	112,8	4,3
n-heptadekan	4,069	114,9	5,5
eikosan	4,004	103,5	11,4
docosan	3,942	107,5	3,5

Optimální podmínky extrakce pro modelovou směs alifatických uhlovodíků byly aplikovány na vzorky vody s motorovou naftou. Výtěžnosti extrakce na jednotlivých magneticky modifikovaných aktivních uhlí za optimálních podmínek a výtěžnosti extrakce kapalina-kapalina jsou uvedeny v tab. V.

Tabulka V.: Výtěžnosti extrakce a relativní směrodatné odchylky (n=3) pro motorovou naftu a směsnou motorovou naftu z vody pro obě sledované metody

	Magneticky modifikované aktivní uhlí typu				Extrakce	
	HS1		CARBOTRAP C		kapalina-kapalina (LLE)	
	výtěžnost [%]	RSD [%]	výtěžnost [%]	RSD [%]	výtěžnost [%]	RSD [%]
Motor. nafta	92,9	0,9	97,8	7,7	114,6	3,7
SMN 5	87,4	3,4	94,5	2,6	107,3	3,7
SMN 31	79,8	1,5	91,1	2,3		

4. ZÁVĚR

Popsaná metoda se jeví jako vhodná pro rychlou extrakci směsi alifatických uhlovodíků a motorové nafty z vody pomocí magneticky modifikovaných sorbentů.

MSPE je jednoduchá, instrumentálně nenáročná a tedy i relativně levná metoda. Její bezprostřední výhodou při stanovení obsahu alifatických uhlovodíků a motorové nafty ve vodě je, že při rozpouštědlové extrakci odpadá vznik emulze mezi dvěma nemísitelnými kapalinami. Navíc tato technika odbourává problémy se vzorky obsahujícími suspenzi, jelikož většina nečistot ve vzorku je diamagnetická.

LITERATURA

1. J. Mostecký, S. Hála, M. Kuraš, M. Popl: Analýza uhlovodíkových sloučenin, SNTL Praha (1984)
2. ČSN 75 7505 Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (NEL_{IR}), srpen 1998
3. ČSN EN ISO 9377-2 Stanovení nepolárních extrahovatelných látek – Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem, Český normalizační úřad, 2001
4. J. Koller, L. Kadlčková, J. Marek: CHEMagazín XVI (2006) 3
5. M. Farajzadeh a A. A. Matin: Analytical Sciences 18 (2002) 77
6. Ch. M. Reddy, J. G. Quinn: Marine Pollution Bulletin 38-2 (1999) 2
7. E. D. Ramsey: J. Supercritical Fluids 44 (2008) 201
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, T. Hubka, I. Šafařík, M. Kandelová, H. Kujalová: Chromatographia 69 (2009) 133
18. M. Elcnerová, K. Komárek, L. Opatrná, M. Kandelová, M. Šafaříková I. Šafařík: Sborník 2. konference HYDROANALYTIKA 2007, VŠCHT Praha, 2007
19. M. Elcnerová, K. Komárek, P. Knittlová, M. Šafaříková, I. Šafařík: Sborník přednášek 3. ročníku česko-slovenského symposia Odpadové fórum 2008, Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, 16.- 18.4., 2009
20. M. Elcnerová, K. Komárek, P. Knittlová, E. Zwingrová, L. Opatrná, I. Šafařík, M. Šafaříková: YISAC2008 – 15th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry, Ljubljana, Slovinsko, 2.-5.6., 2008
21. M. Kandelová, M. Havelková, K. Komárek, M. Elcnerová, I. Šafařík, M. Šafaříková: Sborník 2. konference HYDROANALYTIKA 2007, VŠCHT Praha, 2007
22. P. Knittlová, K. Komárek, M. Elcnerová, M. Šafaříková, I. Šafařík: Sborník přednášek 4. ročníku česko-slovenského symposia Odpadové fórum 2009, Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, 22.- 24.4., 2009

STANOVENÍ ORGANOSTANNANŮ VE VODÁCH METODOU HEADSPACE SPME-GC/MS

Lenka Sedláková^{a)}, Milan Koutník^{b)}, Karel Komárek^{a)}

^{a)} Univerzita Pardubice, FCHT, ^{b)} Povodí Labe, Hradec Králové

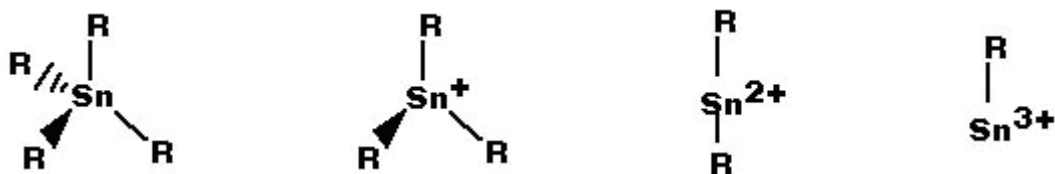
Organocíníčitě sloučeniny (organostannany) se užívají v praxi díky svým baktericidním a fungicidním vlastnostem. Zároveň dochází k jejich úniku do životního prostředí ve všech místech jejich výskytu. Jsou součástí nátěrů zabráňujících tvorbě nárostů na trupech lodí a slouží k preventivní ochraně dřeva. Dále se používají jako fungicidy, přípravky proti roztočům, desinfekční prostředky a baktericidní přísady do chladicí vody.

Díky své rozpustnosti v tucích se vyznačují vysokou bioakumulativností. Podléhají pomalé degradaci biologicky i chemicky (fotolýza), avšak díky velmi pomalé rychlosti těchto rozkladných procesů (zejména v sedimentech) se zahrnují do skupiny perzistentních organických polutantů. Zadržují se v tukových tkáních vodních organismů a dále se mohou šířit potravním řetězcem k vyšším mořským tvorům a v důsledku rybolovu i k člověku. Protože se jedná o látky toxické, je otázka kontroly výskytu těchto kontaminantů v životním prostředí aktuální.

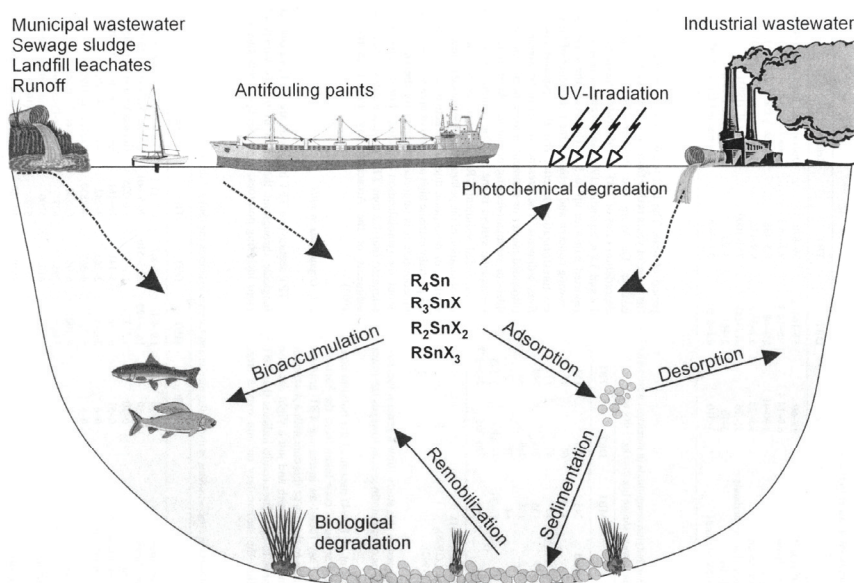
V experimentální části této práce je pojednáno o izolaci a stanovení zmíněných kontaminantů. Pro stanovení organostannanů je použita metoda mikroextrakce tuhou fází a chromatografická detekce a následně hmotnostně spektrometrické stanovení na jednoduchém quadropólu.

DEFINICE

Organocíníčitě sloučeniny (podle Nařízení vlády č. 229/2007 Sb. se používá nové názvosloví organostannany, OS) se skládají z organostannanového kationtu (OC), což je část molekuly organostannanu, která obsahuje všechny vazby Sn-C (a která je formálně nabitá) a aniontové skupiny či skupin kovalentně vázaných přes heteroatom. Podle počtu alkylových zbytků rozeznáváme tetra-organostannany R_4Sn ; tri-organostannany R_3SnX ; di-organostannany R_2SnX_2 a mono-organostannany $RSnX_3$.



Kde R = butyl, fenyl, oktyl, methyl, X = chlorid, fluorid, oxid, hydroxid, karboxylát, thiolát



Obr. 1 Schéma pohybu organostannanů v životním prostředí [1]

PRINCIP STANOVENÍ

Zakoncentrování analyzovaných látek je dosaženo mikroextrakcí tuhou fází za současné derivatizace tetraethylborátem sodným NaBEt_4 s následným stanovením plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí (SPME GC/MS). K extrakci bylo použito vlákno potažené polydimethylsiloxanem (PDMS) s tloušťkou vrstvy 100 μm . Pro stanovení OS byla použita technika „head-space“ mikroextrakce tuhou fází. Cílem bylo co nejvíce zjednodušit a zautomatizovat přípravu vzorků.

STANOVOVANÉ LÁTKY

Zkoumané látky, kvantifikační ionty-stanovované analyty (m/z):

Monobutylstannan (MBS) 179

Dibutylstannan (DBS) 263

Tributylstannan (TBS) 263

Trifenylstannan (TPhS) 351

Tetrabutylstannan (TTBS) 291

Zkoumané látky, kvantifikační ionty-látky ve vnitřním standardu (m/z):

Monooktylstannan (MOS) 179

Dipropylstannan (DPS) 233

Tripropylstannan (TPS) 193

Tetrapropylstannan (TPPS) 249

POSTUP STANOVENÍ

Ze spekter získaných proměřením látek v TIC (měření celého iontového spektra) byly vybrány vhodné ionty pro vytvoření metody SIM (měření jednotlivých iontů). Byly optimalizovány chromatografické podmínky (teplota nástříku, teplotní program) proměřením standardních roztoků. Dále byly hledány vhodné podmínky pro extrakci OS na SPME vlákne: závislost odezvy na teplotě extrakce, porovnání odezvy při použití derivatizačního činidla (D.Č.) v tetrahydrofuranu a vodného roztoku D. Č., závislost odezvy na poměru vzorek : D. Č., závislost na poměru kapalné a plynné fáze a vysolovací efekt..

Pro zjištění parametrů byly připraveny 10ml vialky pro SPME s milipurovanou vodou a 1M octanovým pufrům (objem se lišil v závislosti na zkoumaných parametrech) a byl přidán roztok se standardy o výsledné koncentraci 4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a derivatizační činidlo. Byly porovnány odezvy při použití 2% vodného roztoku NaBEt_4 a 20% roztoku NaBEt_4 v tetrahydrofuranu (THF). Výťažnost extrakce byla zkoumána při teplotě 35, 40, 45 a 50°C doba byla 30 min, stejný čas byl použit pro všechna měření. Počet opakování měření tři.

Po stanovení optimálních podmínek extrakce byla provedena měření pro zjištění opakovatelnosti, správnosti, linearity, meze detekce a meze stanovitelnosti.

VÝSLEDKY A ZÁVĚR

Zkoumané látky se významně liší ve své těkavosti (MBS bod varu 102 °C, TPhS 240 °C). Nalezení optimálních podmínek extrakce je tak nutným kompromisem. Tento typ sloučenin se používá při výrobě PVC, proto je obtížné dosažení nulových hodnot slepého pokusu.

Tabulkový a grafický výstup měření je součástí posteru.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Hoch M.: Applied Geochemistry 16, 719-743 (2001)

REJSTŘÍK AUTORŮ

B

Belušová V.	53
Bindzar J.	39
Břichnáčová Habartová V.	105
Břízová E.	29
Burda R.	65

C

Cypris M.	211
----------------	-----

Č

Čapková A.	21
-----------------	----

D

Derco J.	171
Dohányos M.	207
Dolenská P.	123
Donátová H.	131, 151
Dvorská P.	163
Dvořáková A.	75

E

Elcnerová M.	157, 215
-------------------	----------

F

Ferenčík M.	113
Francová J.	211
Fremrová L.	5

G

Gari D. W.	75
-----------------	----

H

Handová V.	39, 185
Hanslík E.	93
Hušková R.	65

I

Ivanovová D.	93
-------------------	----

J

Jankovská M.	51
Jánošíková V.	185
Jokešová M.	39
Jursíková K.	141

K

Kantorová J.	75
Kassai A.	171
Klokočníková E.	19
Knittlová P.	157, 215
Kollerová L.	79
Komárek K.	143, 157, 215, 221
Kořínek P.	29
Kotková B.	141, 185
Koutník M.	143, 221
Koželuh M.	123
Kožíšek F.	75
Král P.	163

Krascenits Z.	171
Kučera J.	39
Kujalová H.	87, 181, 205
Kule L.	123

M

Mácha V.	163
Macharová H.	87, 181
Manda J.	205
Marková D.	163
Medek J.	27
Mrázek V.	61

N

Němcová V.	75
Nešpůrková L.	75
Nižnanská A.	29

O

Očenášková V.	131
Outratová L.	65

P

Palečková H.	53
Patakiová N.	185
Pecen L.	163
Pečenka M.	197
Pitter P.	13
Plicka J.	163
Pomykačová I.	75
Pospíchalová D.	131, 141
Procházka J.	207
Průcha K.	53
Pudil F.	131

Ř

Řezníček P.	163
------------------	-----

S

Sedláková L.	143, 221
Shearman A.	177
Schovánková J.	113
Smrček S.	105
Smrčková Š.	79, 105
Svobodová A.	151
Sýkora V.	87, 181, 205, 211

Š

Šafářová P.	163
Šimůnková P.	163
Škorvan O.	197
Štumr F.	163
Šuster L.	177
Šváb M.	197

T

Tkáčová J.	171, 177
-----------------	----------

Tomešová H.....	65
Tomková K.	163
Tóthová L.	171
Truxová I.	191
Turková E.	197

V

Váňa M.	39, 61
--------------	--------

Vilímec J.....	45
Vymazalová E.....	53

W

Wanner F.	61
----------------	----

Z

Zelený L.....	35
---------------	----

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

CSlab spol. s r.o.



**Držitel OSVĚDČENÍ O AKREDITACI č. 402/2008
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 udržováním 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>**

Česká asociace pro vodu CzWA (Czech Water Association)

Česká asociace pro vodu (CzWA) vznikla postupným vývojem a transformací z Asociace čistírenských expertů České republiky (AČE ČR), založené v r. 1993. CzWA byla zaregistrována Ministerstvem vnitra v červenci 2009. CzWA je otevřeným sdružením právnických a fyzických osob ve smyslu zák. č. 83/1990 Sb. o sdružování občanů. CzWA je právnickou osobou založenou na dobu neurčitou. Asociace působí jako samostatný právní a ekonomický subjekt, nezávislý a nepolitický.

CzWA sdružuje odborníky, společnosti a instituce s hlavním cílem dosažení efektivního a udržitelného rozvoje v celé oblasti vodního hospodářství a ochrany vodního prostředí.

Hlavním předmětem činnosti je výměna poznatků, zkušeností a informací organizováním akcí od malých kolokvií, seminářů až po národní i velké mezinárodní konference. Ve struktuře CzWA zůstává osvědčený systém odborných skupin, které umožní i uplatnění odborníků z nových oborů činnosti. V době transformace původní asociace na CzWA fungovaly tyto odborné skupiny:

- Městské čistírny odpadních vod
- Odvodnění urbanizovaných území
- Malé a domovní čistírny a odlučovače
- Čištění odpadních vod v oblastech s extrémně vysokými požadavky na čistotu vypouštěných vod
- Analýza a měření
- Kaly a odpady
- Technologická zařízení pro vodárenství a čistírenství
- Průmyslové odpadní vody

Připravují se další odborné skupiny, např. pro biologii vod a vodárenské procesy.

CzWA má bezkonkurenční postavení při reprezentaci vodního hospodářství ČR v zahraničí, a to jak ve vedení tak i v odborných strukturách IWA a EWA. CzWA navázala efektivní spolupráci (i na smluvní bázi) s profesními vodohospodářskými společnostmi v SR, Rakousku, SRN a Maďarsku. CzWA úzce spolupracuje s orgány státní správy. CzWA má dobře fungující organizační strukturu včetně profesionálního sekretariátu.

CzWA bude pokračovat v politice vzájemně výhodné spolupráce se všemi, kteří o to budou mít zájem. Tak jako v AČE ČR, je i v nové asociaci kladen mimořádný důraz na efektivní a přátelskou spolupráci s odborníky.

Je plně zachována vysoká odbornost včetně schopnosti poskytovat expertní služby přes odborné skupiny.

Jedním z cílů CzWA je stát se díky svým mezinárodním kontaktům a možnostem pořádání řady seminářů a konferencí na různá témata atraktivní společností pro mladé odborníky, zejména z řad absolventů VŠCHT Praha, ČVUT Praha, VUT Brno, VŠB-TU Ostrava, ale i jiných vysokých škol.

Výbor CzWA

SPEKTROFOTOMETRY ŘADY PHARO

Přemýšlíte o novém spektrofotometru
pro Vaši hydroanalytickou laborator?

Představujeme Vám
novou řadu spektrofotometrů,
která kombinuje výhody
systémových přístrojů
na straně jedné a mnohostrannost
univerzálních spektrofotometrů
na straně druhé...

That's what's in it for you. Merck Chemicals



Snadná a jednoduchá obsluha

- intuitivní navigace v menu na velkoformátovém displeji
- identifikace všech testů Spectroquant® pomocí čárových kódů
- automatické rozlišování hranolových kyvet (nepotřebujete žádný adaptér)

Spolehlivé a správné výsledky

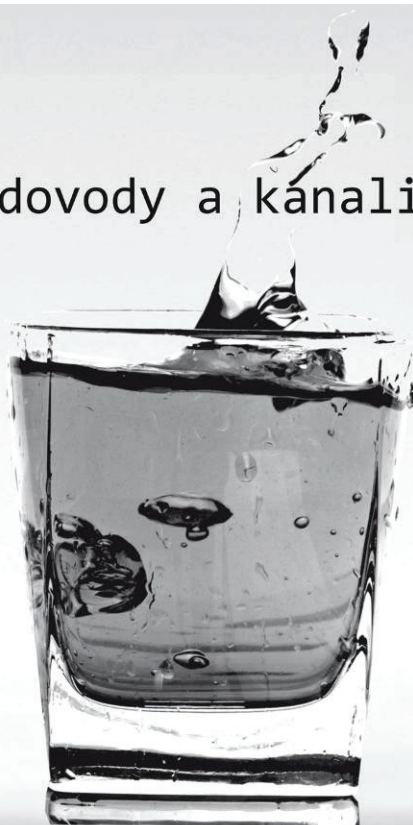
- kompletní podpora zajištění analytické kvality (AQA)
- kvalita a bezpečnost testů Spectroquant® dokumentována certifikáty kvality a šarže

Neomezené možnosti

- univerzální spektrofotometry pro individuální programování Vašich vlastních metod, měření spekter a kinetických profilů a měření při více vlnových délkách
- jednoduchá aktualizace metod prostřednictvím internetu přes USB flash disk
- USB porty a interface RS 232 pro přenos dat na tiskárnu a PC



Pražské vodovody a kanalizace, a.s.



Chraňme si přírodu,
ať můžeme pít zdravou vodu.

Do kanalizace nepatří



Olej
z fritézy



Barvy, laky



Léky



Výrobky
neohleduplné
k ŽP



Pesticidy

Znečišťují životní prostředí a mohou ohrozit zdroje vody.

Pražské vodovody a kanalizace, a.s.
Zákaznické centrum • Dykova 3 • Praha 3
E-mail: info@pvk.cz • www.pvk.cz
Call centrum PVK: 840 111 112

 **VEOLIA**
VODA



Laboratoř MORAVA s.r.o.
Oderská 456
742 13 Studénka

**Komplexní laboratorní služby v oblasti vodního hospodářství a
 nakládání s odpady**
 včetně kvalifikovaných odběrů vzorků a interpretace výsledků dle platné
 legislativy

- ♦ Chemické a mikrobiologické analýzy pitných, povrchových, podzemních a odpadních vod a vod ke koupání
- ♦ Analýzy vodných výluhů odpadů pro uložení na skládku i zjištění nebezpečných vlastností odpadů
- ♦ Analýzy odpadů na obsah škodlivin v sušině pro jejich uložení na povrch terénu včetně TESTŮ EKOTOXICITY
- ♦ Analýzy biologicky rozložitelných odpadů, výstupů z kompostáren a bioplynových stanic, včetně mikrobiologie a odběru vzorků certifikovanou osobou
- ♦ Analýzy čistírenských kalů
- ♦ Analýzy zemin a hlutin, včetně dnových sedimentů (Příloha č.9 zákona č.185/2001Sb. z ledna 2009)

Nejčastěji prováděné analýzy - stanovení těžkých kovů, organických polutantů
 (PAU, PCB, TOL, NEL, C10-C40, TOC, AOX, EOX), testy akutní ekotoxicity

Související služby: - odběr vzorků všech analyzovaných matric dle akreditovaných postupů
 - zpracování dokumentace odběru vzorků včetně plánu vzorkování

Další, námi prováděné analýzy pokrývají kromě životního prostředí, oblast zemědělství, lesnictví,
 potravinářství a oblast výroby a aplikace impregnačních prostředků.



Zkušební laboratoř akreditovaná ČIA dle ČSN EN ISO/IEC 17025:2005

KONTAKTY A INFORMACE

www.laborator-morava.cz

telefon/fax: 556 400 333; 556 413 093/ 556 413 092

e-mail: bryndova@laborator-morava.cz mikoska@laborator-morava.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
a vod umělých koupališť**

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, podzemních a povrchových vod,
vod umělých koupališť, zemin, stavebních materiálů a odpadů



Akreditovaná zkušební
laboratoř ČIA č. 1254

EKO-LAB
Žamberk s.r.o.
Zemědělská 1004
564 01 Žamberk

e-mail: ekolab@zamberk.cz

NABÍZÍ PROVÁDĚNÍ ANALÝZ *(chemických i mikrobiologických)*

- ☐ objemných krmiv a krmných směsí
- ☐ rostlin pro účely dohnojování
- ☐ zrnin
- ☐ ovoce a zeleniny
- ☐ potravin a potravinových doplňků
- ☐ vody pitné, povrchové, odpadní a rekreační
- ☐ půdy, kejdy, hnoje a hnojiva, komposty, odpady, čistírenské kaly a rybniční sedimenty

NOVĚ ZAVEDENO:

stanovení inhibičních látek v mléce

**Podrobnější informace Vám rádi poskytneme telefonicky na těchto číslech:
Pevná linka EKO-LAB 465 613 340, mob.: 724 278 141, 602 437 181**

Noack ČR, spol. s.r.o.

je předním dodavatelem pro systémy sledování potravinové bezpečnosti v ČR. Pro kontrolu hygieny a čistoty potravinářského prostředí a vod nabízí nepřímé metody zjišťování mikrobiální kontaminace měřením obsahu ATP vysoce citlivými **luminometry 3M NG** (od firmy 3M - Biotrace), nebo i jednodušší alternativy založené na zjišťování kontaminujících zbytků bílkovin testy **Pro-TECT** nebo **Hygicult On**. Velmi vhodným doplňkem těchto základních metod je kontrola kontaminace vzduchu v okolí plnicích strojů rychlou analýzou velikosti a počtu prachových částic **airsamplery typu čítačů částic**. Tyto metody umožňují rozhodnout o způsobilosti prostředí výroby v reálném čase.

Pro kvalitativní kontrolu typu kontaminace na základě kultivačních metod poskytujících výsledky během několika dnů nabízí Noack ČR, spol. s. r. o. **kompletní sortiment stěrových materiálů, sáčky a ampule s médii** pro uchovávání a pomnožování kultur z odebraných vzorků, dlouhodobě skladovatelná okamžitě použitelná mikrobiologická kultivační média **Petrifilm**, **mikrobiologické vzorkovače vzduchu na agarové stripy** a nové klasické agarové **půdy pro kultivace kvasinek, plísní i patogenních bakterií**. Standardní součástí našich diagnostik pro kontrolu vod jsou **membránové filtry a živné kartonové disky** pro testování mikrobiologické nezávadnosti pitné nebo minerální vody. Součástí dodávek systémů sledování potravinové bezpečnosti je analýza situace v provozu a **poradenské služby**.

www.noack.cz

GEMATEST spol. s r.o.

Laboratoře pro geotechniku a ekologii

www.gematest.cz

NABÍDKA SLUŽEB

Laboratoř analytické chemie Černošice

Dr. Janského 954
252 28 Černošice

Laboratoř geomechaniky Praha

Vyšehradská 47
120 00 Praha 2

Akreditovaná zkušební laboratoř č.1291.2

tel.: 251 642 189, fax.: 251 642 154

analytika@gematest.cz

Akreditovaná zkušební laboratoř č.1291

tel./fax.: 224 920 612

geotechnika@gematest.cz

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">- analýzy pitných, podzemních, povrchových, odpadních vod, vod ke koupání- analýzy zemin, odpadů, kalů, sedimentů (např. TC, TOC, TIC)- silikátové analýzy nerostných surovin, popílků, energosádrovců, cementů a podobných materiálů- analýzy tuhých alternativních paliv (TAP)- stanovení stopových prvků ve vlasech- stanovení Au- příprava vzorků k analýzám (drcení, mletí, dotírání)- magnetická separace nerostných surovin (živce, písky) | <ul style="list-style-type: none">- mechanika zemin- mechanika hornin- zkoušky propustnosti- laboratorní zkoušky štěrkopísku, kameniva a stavebního kamene- mechanické zkoušky betonů a zásypových směsí likvidovaných důlních báňských děl- polní geotechnické zkoušky- dynamické penetrační sondování |
|--|---|