



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

Sborník 1. konference

HYDROANALYTIKA 2005

HRADEC KRÁLOVÉ, 20. - 21. 9. 2005

editoři

Vladimír Sýkora, Hana Kujalová

Odborní garanti konference

Prof. Ing. Pavel Pitter, DrSc.

Mgr. Alena Čapková

Doc. Ing. Vladimír Sýkora, CSc.

Organizační výbor

Ing. Alena Nižnanská

Ing. Hana Kujalová

Ing. Jan Vilímec

Ing. Pavel Bernáth

Generální partner



© CSlab spol. s r.o., 2005

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

ISBN 80-239-5479-2

PŘEDMLUVA	1
SEKCE PLENÁRNÍ	3
ZKRATKY POUŽÍVANÉ V HYDROCHEMII A HYDROANALYTICE	5
Pitter P.; Čapková A.	
TECHNICKÁ NORMALIZACE V OBOU JAKOSTI VOD	11
Fremrová L.	
KLASICKÉ A SOUČASNÉ POJETÍ JAKOSTI ANALYTICKÝCH VÝSLEDKŮ.....	17
Čapková A.	
MEZINÁRODNÍ PROJEKT COEPT – COMPARABILITY OF THE OPERATING AND EVALUATION PROTOCOLS OF EUROPEAN PTSS IN THE CHEMISTRY SECTOR	21
Klokočníková E.	
ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI A MOŽNOSTI HODNOCENÍ VÝKONU LABORATOŘÍ.....	23
Nižnanská A.; Bernáth P.	
VOLBA ODBĚROVÝCH A MĚŘICÍCH MÍST PRO ZÍSKÁVÁNÍ DAT K ŘÍZENÍ MODERNÍCH VODÁRENSKÝCH A ČISTÍRENSKÝCH TECHNOLOGIÍ	29
Dolejš P.; Wanner J.	
STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU V ODPADNÍCH VODÁCH.....	37
Vilímec J.	
STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU VE VODÁCH PO OXIDAČNÍ MINERALIZACI.....	43
Krýsl S.	
PROBLEMATIKA STANOVENÍ FLUORIDŮ V PITNÝCH VODÁCH	51
Kollerová E.; Manda J.; Smrčková Š.	
VÝSLEDKY MĚŘENÍ OXIDU CHLORIČITÉHO A CHLORITANŮ V ÚPRAVNĚ PITNÉ VODY	61
Břízová E.; Peterová I.	
STANOVENÍ BROMIČNANŮ V PITNÉ VODĚ.....	63
Tomešová H.; Outratová L.	
FLEXIBILNÍ ZAŘÍZENÍ PRO AUTOMATIZACI KLASICKÝCH FOTOMETRICKÝCH METOD....	73
Vajner L.; Váňa M.	
ADSORPCE AMONNÝCH IONTŮ NA RŮZNÝ FILTRAČNÍ MATERIÁL.....	81
Sýkora V.; Vundrle L.; Král P.	
NORMY PRO ODBĚR A RADIOLOGICKOU ANALÝZU VZORKŮ VOD.....	91
Fremrová L.; Hanslík E.	
VYJADŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ OXIDAČNĚ-REDUKČNÍHO POTENCIÁLU (ORP).....	95
Pitter P.; Král P.; Sýkora V.	
STANOVENÍ EL A NEL PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ A IR SPEKTROMETRIÍ	97
Koller J.; Bindzar J.; Bízová J.; Janda V.	
ASPEKTY STANOVENÍ NEL PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ	107
Kovářová M.	
SLEDOVÁNÍ PESTICIDŮ A JINÝCH ORGANICKÝCH POLUTANTŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH	115
Ferenčík M.; Dolének P.; Pejchová S.	
POROVNÁNÍ METOD PRO STANOVENÍ VYBRANÝCH PESTICIDNÍCH LÁTEK (TRIAZINOVÝCH HERBICIDŮ) VE VODÁCH	119
Mrazíková M.; Petr O.; Dolének P.	
VYUŽITÍ SPME PRO STANOVENÍ NĚKTERÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK VE VODÁCH	125
Novotná Rychtecká A.; Leníček J.	
STANOVENÍ AKRYLAMIDU VE VODÁCH.....	131
Balasová V.; Hamrusová M.; Kubeková S.	
TRIJODIDOVÁ METODA STANOVENÍ NEIONOGENNÍCH TENZIDŮ	137
Kujalová H.; Sýkora V.; Pachnerová M.	

SEKCE POSTEROVÁ.....	145
STANOVENÍ ANORGANICKÝCH ANIONŮ V ODPADNÍCH VODÁCH METODOU KAPILÁRNÍ IZOTACHOFORÉZY.....	147
Pokorná D.; Hermanová I.	
STANOVENÍ VOLNÝCH MASTNÝCH KYSELIN C₂ – C₂₂ PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ	151
Pokorná D.	
GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRAPHIE A JEJÍ VYUŽITÍ PŘI STANOVENÍ POLYCHLOROVANÝCH BIFENYLŮ A ORGANOCHLOROVÝCH PESTICIDŮ V PEVNÝCH VZORCÍCH	157
Svobodová A.; Tolma V.	
AOX A RUŠIVÝ VLIV CHLORIDŮ	159
Handová V.	
MOŽNOSTI VYUŽITÍ IONTOVÉ CHROMATOGRAPHIE V HYDROANALYTICKÉ LABORATOŘI.	165
Vymazalová E.; Belušová V.	
ZPŮSOBY MĚŘENÍ PRODUKCE BIOPLYNU PŘI TESTOVÁNÍ ANAEROBNÍ ROZLOŽITELNOSTI.....	169
Šmejkalová P.	
AUTOŘI	173
INZERCE	177

PŘEDMLUVA

Co nás vedlo k založení monotematické konference „Hydroanalytika“? Podíváme-li se do historie, pak jedinou monotematickou akcí věnující se výhradně analytice vody byl slovenský seminář „Nové analytické metody v chemii vody“, konaný tradičně v Bratislavě. Tyto semináře (od roku 2000 konference) byly zahájeny v roce 1964 a konaly se zpočátku každý rok a od roku 1994 jako konference bienální. V roce 1971 dostala tato konference nový název „Hydrochémia“ s podtitulem „Nové analytické metody v chemii vody“. Přednost těchto seminářů spočívala v tom, že tematicky zahrnovaly analytiku a vlastnosti jak vod podzemních, minerálních a povrchových, tak i analytiku vod odpadních a také některé problémy hydrochemické týkající se např. posuzování agresivity vody, složení minerálních vod a vyjadřování a interpretace výsledků.

Tato slovenská akce neměla až do dnešní doby svůj český ekvivalent. Autoři hydroanalytických prací publikují někdy své poznatky v rámci různých technologických seminářů a konferencí týkajících se čištění odpadních vod nebo úpravy vody a hydrobiologie (připomeňme si např. letošní konferenci „Vodárenská biologie“ se samostatným blokem „Chemická stanovení ve vodárenství“), což sice zpestřuje a rozšiřuje tematický okruh těchto odborně odlišných seminářů a konferencí, avšak neumožňuje úzkou a bezprostřední komunikaci širšího okruhu pracovníků zabývajících se převážně hydroanalytikou, normotvornou činností, akreditací laboratoří a přípravou legislativy zahrnující i výběr předepsaných analytických postupů. To ovšem neznamená, že by technologové a představitelé jiných oborů neměli být přehledně informováni o současném stavu, vývoji a perspektivě analytických stanovení, avšak bez podrobného popisu principů metod, analytických postupů, mezi stanovitelnosti, opakovatelnosti a reprodukovatelnosti apod. Větší pozornost by měla být v těchto případech věnována interpretaci výsledků a přehledu vybraných analytických stanovení a jejich využitelnosti v provozu čištění či úpravy vody.

Předpokládáme, že konference „Hydroanalytika“ bude zahrnovat analytickou problematiku všech druhů vod, tj. jak přírodních, tak i užitkových a odpadních. Neodmyslitelnou součástí hydroanalytiky je bezesporu i stanovení radioaktivity a jednotlivých radionuklidů. Učiníme pokus zahrnout do přednášek také problémy týkající se analytiky a posuzování jakosti minerálních vod, čemuž odpovídá i existence referenčních laboratoří přírodních léčivých zdrojů Ministerstva zdravotnictví a příslušná legislativa.

Pravidelně by měl být podán přehled normotvorné činnosti (vydané normy ISO, EN, ČSN), zrušených norem, plánovaných norem a přehled oprav v normách. To se týká i vývoje terminologie v metrologii, chemického názvosloví a zavádění nových značek a zkratk, což velmi úzce souvisí s normotvornou činností (kde jinde než v normách by se měly přednostně uplatňovat nové poznatky a trendy?). V tomto směru má hydroanalytika významné zastoupení v technické normalizační komisi Českého normalizačního institutu (ČNI) TNK 104 „Jakost vod“. Pracovníky hydroanalytických laboratoří budou bezesporu zajímat také problémy související s jejich akreditací a problémy analytických metod souvisejících se stávající či připravovanou legislativou ve vodním hospodářství. Z tohoto hlediska bychom uvítali účast zástupců příslušných ministerstev.

Jestliže chceme zahájit činnost nové samostatné odborné akce, je také zapotřebí ji nazvat tak, aby se odlišila od akcí podobných. Předpona „hydro“ řeckého původu spojuje vodu s jejím předmětem nebo vlastností a používá se zcela běžně (hydrografie, hydrologie, hydraulika, hydrobiologie apod.). Místo názvu hydrochemie se dříve používal název „chemie vody“, což lze ovšem chápat spíše jako chemii zabývající se chemicky čistou vodou. Proto např. Stumm a Morgan nenazvali svou klasickou moderní učebnici vydanou v roce 1970 „Water Chemistry“, ale „Aquatic Chemistry“, aby odlišili, že se nejedná o chemii molekuly vody. Podobný byl přístup i dalších autorů obdobných knižních vydání (Morel, Hering, Pankow). Proto podle mého názoru název „Hydroanalytika“ velmi přesně vystihuje zájmovou oblast, která bude na těchto konferencích řešena. Nepředpokládají se čistě monotematické konference zabývající se samostatně jen určitou úzkou skupinou metod, např. atomovou absorpcí, chromatografickými metodami, elektrochemickými metodami apod, protože tím by se mohl okruh zájemců neúměrně snížit. Máme spíše na mysli konference globálnějšího charakteru, aby pokud možno každý účastník našel v programu nejen svou specifickou zájmovou oblast, ale aby současně získal i další poznatky o vývoji ostatních hydroanalytických metod, a to i v souvislosti s legislativou.

Zkušenosti získané z prvního ročníku této hydroanalytické konference umožní posoudit opodstatněnost výše uvedených předpokladů. Uvítáme proto jakékoli připomínky a náměty, které by mohly zvýšit odbornou úroveň a případně rozšířit tematický obsah těchto konferencí. Z průběhu konference a z diskuse pak vyplynou závěry, na základě kterých bude možné přizpůsobit náplň a konání konference „Hydroanalytika“ v budoucích letech.

Pavel Pitter

SEKCE PLENÁRNÍ

ZKRATKY POUŽÍVANÉ V HYDROCHEMII A HYDROANALYTICE

Pavel Pitter, Alena Čapková

Normalizační komise TNK 104

Pavel.Pitter@vscht.cz

Alena.Capkova@iol.cz

V květnu 2004 vyšla ČSN 75 7300 Jakost vod – Chemický a fyzikální rozbor – Všeobecná ustanovení a pokyny, která určuje všeobecné zásady a požadavky pro stanovení hodnot chemických a fyzikálních ukazatelů jakosti vod. Uvádí kritéria pro výběr metody a pro posouzení její vhodnosti pro daný účel. Pozornost je věnována i některým zásadám nového chemického názvosloví, výpočtu a vyjadřování výsledků a prokazování a řízení jakosti. Poslední 17. kapitola této normy je nazvána „Značky a zkratky“ s upozorněním, že při překladech norem ISO a EN se v textu norem dává přednost anglickým značkám a zkratkám před českými značkami a zkratkami. Předpoklad byl, že po zpracování rozborového úkolu pro MŽP prostřednictvím HDP bude vypracován k uvedené normě dodatek, ve kterém bude uveden přehled doporučených značek a zkratk s českými ekvivalenty. Toto stručné sdělení nebylo však doplněno žádným příkladem ani komentářem.

Celý proces byl zahájen požadavkem Českého normalizačního institutu (ČNI), aby se v českých překladech norem ISO a EN používaly převážně anglické zkratky a značky, což by znamenalo i jejich postupnou aplikaci v ČSN a posléze i v odborné praxi. Je celkem logické, že zavádění nových postupů, měrových jednotek a unifikace je bezprostředně spjata právě s normotvornou činností.

Pokud se týká hydrochemie, hydroanalitiky, mikrobiologie a toxikologie je již používání některých anglických značek a zkratk zcela běžné (např. HPLC, ICP, GPC, TOC, DOC, NOEL, LOAEL aj.). Na druhé straně existuje ještě řada stanovení a ukazatelů, u kterých to dosud není zvykem (např. CHSK, BSK). Avšak v některých případech může být náhrada problematická (např. NEL, ZF, RL, NL, RAS aj.). Diskusi vyžaduje také otázka převzetí názvu „index“ pro některá sumární stanovení, protože by to byl krok zpět.

Zavádění těchto změn nelze provést bez diskuse a konsenzu širokého spektra odborných, školských, normalizačních orgánů a ministerstev. Z těchto důvodů TNK 104 Jakost vod ve spolupráci s HDP připravila anketu, aby získala podklady pro podrobnější rozbor a zhodnocení účelnosti tohoto přístupu. Respondenti se měli vyjádřit ke třem bodům ankety, zda souhlasí či nesouhlasí se zaváděním nových anglických značek a zkratk do normotvorné činnosti a odborné praxe, nebo mají v některých případech výhrady k tomuto procesu.

Celkem bylo obesláno 78 respondentů. Odpovědělo celkem 37 respondentů, tj. přibližně 50 % dotázaných. V podstatě bez větších připomínek souhlasilo 20 respondentů, jen s menšími výhradami 9 respondentů a s většími výhradami 8 respondentů. Pokud nebereme v úvahu formální výhrady, např. že v přechodném období by se měly obě zkratky používat vedle sebe (s čímž se stejně počítá), pak souhlasilo celkem 29 respondentů.

Anketa prokázala, že proti zavádění anglických značek a zkratk místo českých ekvivalentů do normalizační, vodohospodářské a laboratorní praxe není zásadní odpor. Řada připomínek měla logický důvod a lze je akceptovat, např. předpoklad, že nové značky a zkratky by měly být po určitou dobu uváděny současně s dosavadním českým ekvivalentem. Nutno dodat, že někteří respondenti souhlasili jen tehdy, pokud není k dispozici český ekvivalent.

Převzetí anglických zkratk probíhá bez problémů tam, kde šlo o nové stanovení, pro které se již český ekvivalent ani nehledal. Zde lze jmenovat např. stanovení DOC, TOC, BDOC, AOX, EOX, TIC, TON, TFN aj. Rovněž bez větších problémů byly převzaty i anglické zkratky související s instrumentálními analytickými metodami, např. HPLC, GC, ICP, AAS apod., i když se dočasně ujaly např. zkratky UF místo UV, IC místo IR aj. Rovněž lze doporučit používání anglických zkratk pro stanovení, pro která dosud český ekvivalent chyběl, např. DOM (dissolved organic matter), POM (particulate organic matter) aj. Podle názoru normalizační komise lze doporučit v mikrobiologii nahradit používanou zkratku KTJ za anglický ekvivalent CFU (colony-forming units).

Podle očekávání se někdy vyskytují výhrady proti nahrazení dnes již „klasických“ zkratk. Důvodem je menší ochota převzít anglickou verzi z lokálního tradičního hlediska. Avšak i v těchto případech normalizační komise doporučuje převzít anglickou zkratku. Jde např. o BOD(BSK), COD(CHSK), ThOD(TSK), PAH(PAU), ANC(KNK), BNC(ZNK) (K těmto posledním dvěma někdy diskutovaným zkratkám lze dodat, že v roce 2005 předložila Evropská komise pro standardizaci (CEN/TC 292) návrh normy „Characterization of waste – Leaching behaviour test – Acid and base neutralization capacity test“. Výsledky se vyjadřují v mol/kg.). Naopak existují české zkratky, pro které není anglický ekvivalent, např. RAS (rozpuštěné anorganické soli).

Jsou však zkratky, jejichž aplikace v normotvorné činnosti a vodohospodářské praxi může být problematická a vyžaduje hlubší rozbor. Jde např. o NEL (nepolární organické látky), kdy český název poměrně přesně vystihuje

nejenom způsob stanovení, ale i charakter izolovaných látek, bez ohledu na jejich původ. Přibližný anglický ekvivalent je „hydrocarbon oil index“ (HOI) (v německé verzi normy jen „Kohlenwasserstoff-index“). Vyjdeme-li z předpokladu, že výraz „oil“ znamená „ropa“, pak termín neodpovídá realitě, protože v tomto stanovení jsou zahrnuty i uhlovodíky přírodního původu. To byl také jeden z důvodů, proč se v ČR upustilo od názvu „stanovení ropných látek“. Kromě toho slovo „index“ nevystihuje výsledky tohoto stanovení. To se týká i použití názvu „index“ u jiných stanovení (např. MBAS index, phenol index, COD index). Význam slova „index“ je poněkud jiný. V některých normách se dokonce zcela nevhodně hovoří o „obsahu daného indexu“ nebo dokonce o „koncentraci daného indexu“. Snaha o používání názvu „index“ není však v zahraniční literatuře jednotná. Například termín „index“ nebyl navržen pro vyjadřování sumární koncentrace huminových látek, extrahovatelných látek, AOX, sumy PAH, PCB, THM aj. **Proto normalizační komise v této etapě nepovažuje za vhodné nahrazovat zkratku NEL zkratkou HOI. Kromě toho nedoporučuje převzetí termínu „index“ do hydrochemické a hydroanalytické praxe.**

Určitý problém může také přinést vyjadřování rozpuštěných a nerozpuštěných látek, pro které se v ČR vžíly zkratky RL105, RL550 a NL. Rozpuštěné látky jsou v české i zahraniční literatuře definovány jednotně (filtr s velikostí pórů 450 nm), takže zkratka RL má stejný význam jako anglické zkratka DS (dissolved solids), pokud se sušení odparku provádí při stejné teplotě. V zahraniční literatuře se používá také zkratka TDS (Total Dissolved Solids). Avšak termín nerozpuštěné látky (NL) v anglické literatuře není obvyklý („non-dissolved solids“) a hovoří se o suspendovaných látkách (suspended solids, SS), což však v české literatuře nemá stejný význam. V ČR se suspendovanými látkami rozumí ty látky, které podléhají sedimentaci, což jsou látky, jejichž velikost částic přesahuje obvykle 1 000 nm (suspendované látky se stanovují např. v aktivní směsi). V povrchových vodách nejsou v české literatuře nerozpuštěné látky synonymem pro suspendované látky.

Další diskutovanou otázkou je problém označování **celkové koncentrace** určité složky. Dosavad se nejčastěji používá značka *c* (např. celkový fosfor P_c , celkový dusík N_c). Tato značka je však totožná s mezinárodně uznávanou značkou pro látkovou koncentraci. Přichází proto v úvahu v souladu s mezinárodní zvyklostí používat pro označení celkové koncentrace písmeno „T“ (total). To již bylo aplikováno při překladu normy ČSN EN 12260 Vázaný dusík, kde pod značkou TN_b se rozumí celkový vázaný dusík (total bound nitrogen), což jsou všechny formy vázaného dusíku (anorganického i organického). Přednost tohoto způsobu spočívá v tom, že pro vyjádření celkové látkové koncentrace se použije zápis c_T a nikoli zápis c_c .

Výsledky rozborového úkolu předložené v roce 2004 byly upraveny na základě připomínek odborné veřejnosti a jsou obsaženy v příložené tabulce. Zkratky jsou uvedeny v abecedním pořadí. Předpokládá se, že tyto zkratky budou (po event. doplnění) vydány jako příloha k ČSN 75 7300 Jakost vod – Chemický a fyzikální rozbor – Všeobecná ustanovení a pokyny a budou podkladem pro překlady norem ISO a EN týkající se hydroanalytiky a požadavků na jakost vody a chemikálie používané při úpravě vody. V přehledu nejsou uvedeny značky, které jsou součástí již zmíněné ČSN 75 7300 (např. značky pro hmotnostní a látkovou koncentraci, směrodatnou odchylku, hmotnost, nábojové číslo iontu, konduktivitu, účinnost).

Tabulka 1. Abecední přehled zkratek používaných v hydrochemii a hydroanalytice vody

Zkratka	Anglický název	Český název
AAS	atomic absorption spectrometry	atomová absorpční spektrometrie
AD	amperometric detector	amperometrický detektor
ADI	acceptable daily intake	přípustný denní příjem
AED	atomic emission detector	detektor atomové emise
AES	atomic emission spectrometry	atomová emisní spektrometrie
AFS	atomic fluorescence spectrometry	atomová fluorescenční spektrometrie
ANC	acid neutralizing capacity	kyselinová neutralizační kapacita
ANOVA	analysis of variance	analýza rozptylu
AOX	adsorbable organic halogens	adsorbovatelné organicky vázané halogeny
AQC	analytical quality control	analytické řízení jakosti
ASV	anodic stripping voltametry	anodická rozpouštěcí voltametrie
ATU	allylthiourea	allylthiomocovina
BDOC	biodegradable dissolved organic carbon	biologicky rozložitelný rozpuštěný organický uhlík
BiAS	bismuth active substance	výsledky stanovení neiontových tenzidů (povrchově aktivních látek)
BNC	base neutralizing capacity	zásadová neutralizační kapacita

Zkratka	Anglický název	Český název
BOD	biochemical oxygen demand	biochemická spotřeba kyslíku
CA	Chemical Abstracts	chemická abstrakta
CAS	Chemical Abstracts Service	služba chemických abstrakt
CD	conductivity detektor	konduktometrický detektor
CFA	continuous flow analysis	kontinuální průtoková analýza
CFU	colony-forming units	jednotky tvořící kolonie (KTJ)
COD	chemical oxygen demand	chemická spotřeba kyslíku (CHSK)
COD _{Cr}	chemical oxygen demand (dichromate method)	CHSK _{Cr}
CRM	certified reference material	certifikovaný referenční materiál
CV _r	repeatability coefficient of variation	variační koeficient opakovatelnosti (VC _r)
CV _R	reproducibility coefficient of variation	variační koeficient reprodukovatelnosti (VC _R)
DBAS	disulfine blue active substance	výsledky stanovení kationtových tenzidů (povrchově aktivních látek)
DIS	Draft International Standard	návrh mezinárodní normy
DOC	dissolved organic carbon	rozpuštěný organický uhlík
DOM	dissolved organic matter	rozpuštěné organické látky
DOX	dissolved organic halogens	celkové rozpuštěné organicky vázané halogeny
DPD	<i>N,N</i> -diethyl-1,4-phenylenediamine	<i>N,N</i> -diethyl-1,4-fenylendiamin
EC	effective concentration	účinná (efektivní) koncentrace
ECD	electron capture detector	detektor elektronového zachytu
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid	ethylendiamintetraoctová kyselina
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances	Evropský katalog existujících obchodních chemických látek
ELCD	electrolytic conductivity detector	detektor elektrolytické konduktivity
ENV	European Prestandard	předběžná evropská norma
EOX	extractable organic halogens	extrahovatelné organicky vázané halogeny
ETA	electrothermic atomization	elektrotermická atomizace
FDIS	Final Draft International Standard	konečný návrh mezinárodní normy
FES	flame emission spectrometry	plamenová emisní spektrometrie
FF	flame photometry	plamenová fotometrie
FIA	flow injection analysis	průtoková injekční analýza
FID	flame ionization detector	plamenoionizační detektor
FLD	fluorescence detector	fluorescenční detektor
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy	IR spektroskopie s Fourierovou transformací
GC	gas chromatography	plynová chromatografie
GPC	gel permeation chromatography	gelová permeační chromatografie
HD	Harmonisation Document	harmonizační dokument
HPLC	high performance liquid chromatography	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
HPTLC	high-performance thin-layer chromatography	vysokoúčinná chromatografie na tenké vrstvě
HSD	halogen sensitive detector	detektor halogenů
IC	ion chromatography	chromatografie iontů (iontová chromatografie)
ICP	inductively coupled plasma	indukčně vázané plazma
ICP-AES	inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy	atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IDL	instrumental detection limit	mez detekce přístroje, viz x_D

Zkratka	Anglický název	Český název
IPC	ion pair chromatography	chromatografie iontových párů
IR	infrared	infračervený
ISE	ion selective electrode	iontově selektivní elektroda
ISO	International Organization for Standardization	Mezinárodní organizace pro normalizaci; mezinárodní norma vypracovaná touto organizací
LC	lethal concentration	letální koncentrace
LCL	low control limit	dolní regulační mez
LD	lethal dose	letální dávka
LID	lowest ineffective dilution	nejmenší neúčinná (neefektivní) koncentrace
LOAEL	lowest-observed-adverse-effect- level	nejnižší dávka, při které byl pozorován škodlivý účinek
LOEC	lowest-observed-effect- concentration	nejnižší koncentrace s pozorovatelnými účinky
MBAS	methylene blue active substance	výsledky stanovení aniontových tenzidů (povrchově aktivních látek)
MDL	method detection limit	mez detekce metody
MPN	most probable number	nejvíce pravděpodobný počet
MS	mass spektrometry	hmotnostní spektrometrie
MSD	mass selective detektor	hmotnostní detektor
NO(A)EL	no-observed-(adverse)-effect-level	dávka bez pozorovatelných (škodlivých) účinků
NOEC	no-observed-effect-concentration	koncentrace bez pozorovatelných účinků
NVOC	non-volatile organic carbon	netěkavý organický uhlík, organický uhlík netěkavých sloučenin
P&T	purge and trap	extrakce plynem se zakoncentrováním na tuhém sorbentu
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbons	polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)
PAS	publicly available specification	veřejně přístupná specifikace
PCA	principal component analysis	analýza hlavních komponent
PCB	polychlorinated biphenyls	polychlorované bifenily
PE	polyethene	polyethen
PFU	plaque forming units	plaky tvořící jednotky
PID	photoionization detector	fotoionizační detektor
POC	particulate organic carbon	nerozpuštěný organický uhlík
POM	particulate organic matter	nerozpuštěné organické látky
PTFE	polytetrafluorethene	polytetrafluorethen
QA	quality assurance	prokazování (zabezpečování) jakosti
QC	quality control	(operativní) řízení jakosti
RM	reference material	referenční materiál
RP	reverse phase	reverzní fáze
RSD	relative standard deviation	relativní směrodatná odchylka
SFA	segmented flow analysis	segmentová průtoková analýza
SFE	supercritical fluid extraction	extrakce nadkritickou tekutinou
SPE	solid phase extraction	extrakce na tuhou fázi
SPME	solid phase microextraction	mikroextrakce tuhou fází
TC	total carbon	celkový uhlík
TDS	total dissolved solids	veškeré rozpuštěné látky
TFN	threshold flavour number	prahové číslo chuti
ThOD	theoretical oxygen demand	teoretická spotřeba kyslíku (TSK)

Zkratka	Anglický název	Český název
TIC	total inorganic carbon	celkový anorganický uhlík
TID	tolerable daily intake	tolerovatelný denní příjem
TLC	thin layer chromatography	chromatografie na tenké vrstvě
TN _b	total bound nitrogen	celkový vázaný dusík
TOC	total organic carbon	celkový organický uhlík
TON	threshold odour number	prahové číslo pachu
TOX	total organic halogens	celkové organicky vázané halogeny
TR	Technical Report	technická zpráva
TS	Technical Specification	technická specifikace
TU	toxicological unit	toxikologická jednotka
TX	total halogens	celkové halogenované sloučeniny
UCL	upper control limit	horní regulační mez
UN	United Nation	Spojené národy
UV	ultraviolet	ultrafialový
VIS	visible spectrum	viditelná oblast spektra
VOC	volatile organic carbon	těkavý organický uhlík, organický uhlík těkavých sloučenin
VOX	volatile organic halogens	těkavé organicky vázané halogeny

SOUHRN

V referátu je předložen přehled výsledků ankety, kterou organizoval HDP v Praze, o přednostním používání anglických značek a zkratk při překladech norem ISO a EN. Byly diskutovány přednosti a nedostatky tohoto způsobu. Byl vyhotoven přehled 117 zkratk, které by měly být aplikovány v hydroanalytice, hydrobiologii a mikrobiologii. Konsenzu nebylo dosaženo v případech náhrady českých zkratk NEL, ZF, RL, NL, RAS anglickými ekvivalenty. Normalizační komise nedoporučila převzetí termínu „index“ do české hydroanalytické praxe. Přehled zkratk bude zahrnut do ČSN 75 7300 Jakost vod – Všeobecná ustanovení a pokyny.

TECHNICKÁ NORMALIZACE V OBOU JAKOSTI VOD

Lenka Fremrová

*Hydroprojekt CZ a.s., Tábořská 31, 140 16 Praha, tel. 261 102 437,
e-mail: lfrem@hydroprojekt.cz*

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

NORMALIZACE NA MEZINÁRODNÍ ÚROVNI

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

Evropský výbor pro normalizaci (CEN) vznikl v roce 1975, jeho ústřední sekretariát je v Bruselu. Hlavním úkolem CEN je zpracování a vydávání evropských norem (EN), harmonizace národních norem členských států EU, a tím odstraňování technických překážek obchodu s výrobky a službami. Od května 2004 má Evropský výbor pro normalizaci 28 členů, národních normalizačních organizací Belgie, České republiky, Dánska, Estonska, Finska, Francie, Irska, Islandu, Itálie, Kypru, Litvy, Lotyšska, Lucemburska, Maďarska, Malty, Německa, Nizozemska, Norska, Polska, Portugalska, Rakouska, Řecka, Slovenska, Slovinska, Spojeného království, Španělska, Švédska a Švýcarska. Pracovními orgány CEN jsou technické komise (TC).

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

TC 230	Rozbor vod
WG 1	Fyzikální a chemické metody
WG 2	Biologické metody
TG 1	Bezobratlí (dříve Biologická klasifikace)
TG 3	Makrofyta a řasy
TG 4	Výskyt ryb
TG 5	Charakteristiky vodního útvaru
TG 6	Zabezpečování jakosti biologických metod
TG 7	Biologické metody v mořském prostředí

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

Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) vznikla v roce 1947, její sekretariát je v Ženevě. Cílem ISO je rozvoj normalizace za účelem výměny zboží a služeb a rozvoj kooperace ve sféře vědeckého a technického rozvoje. ISO má nyní 146 členů.

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

TC 147	Jakost vod
WG 3	Terénní metody
SC 1	Názvosloví
SC 2	Fyzikální, chemické a biochemické metody
WG 15	Extrahovatelné látky
WG 17	Fenoly
WG 19	Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)
WG 32	Metoda s indukčně vázaným plazmatem (ICP)
WG 33	Chromatografie iontů
WG 38	Průtoková analýza
WG 39	Imunologické zkoušky pro stanovení pesticidů
WG 40	Metody rozkladu
WG 41	Grafitová pec
WG 42	Metoda purge-and-trap (P&T)
WG 43	Komplexotvorná činidla
WG 44	Organocíničitě sloučeniny
WG 45	Dioxiny
WG 46	Ftaláty
WG 47	Mikrocystiny
WG 48	Přesnost a správnost
WG 49	Explozivní látky
WG 50	Bromfenylethery
WG 51	Dalapon
WG 52	Arsen, selen a antimon
WG 53	Plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickým detektorem (GC-MS)
SC 4	Mikrobiologické metody
WG 2	Koliformní bakterie (<i>E. coli</i> a jiné koliformní bakterie)
WG 3	<i>Pseudomonas (fluorescens a aeruginosa)</i>
WG 5	Klostridia
WG 7	Salmonely
WG 10	Legionely
WG 11	Bakteriofágy
WG 12	Zabezpečování jakosti mikrobiologických metod
WG 13	Kryptosporidie a giardie
WG 14	Rod <i>Campylobacter</i>
WG 15	Stanovení mikroorganismů kultivačními metodami
WG 16	Odběr vzorků pro mikrobiologické rozbor
SC 5	Biologické metody
WG 1	Toxicita pro bakterie
WG 2	Toxicita pro vyšší bezobratlé
WG 3	Toxicita pro ryby
WG 4	Biologická rozložitelnost
WG 5	Toxicita pro řasy a vodní rostliny
WG 6	Biologická klasifikace
WG 9	Genotoxicita
WG 10	Statistika a výpočty (při zkoušení toxicity a biologické rozložitelnosti)
WG 11	Biologické metody v mořském prostředí
SC 6	Odběr vzorků (obecné metody)
WG 1	Odběr vzorků všeobecně
WG 3	Manipulace se vzorky a konzervace vzorků
WG 4	Odběr vzorků z řek
WG 6	Odběr vzorků pitné vody
WG 11	Odběr vzorků kalů a sedimentů

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

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

Přijímání norem ISO do soustavy ČSN není povinné.

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

V roce 2005 byly zatím vydány následující normy:

ČSN EN ISO 17994 (75 7016) Jakost vod – Kritéria pro zjištění ekvivalence dvou mikrobiologických metod

Tato norma definuje postup pro porovnání dvou metod určených k detekci nebo kvantifikaci stejné sledované skupiny nebo druhu mikroorganismů. Norma poskytuje matematický základ pro vyhodnocení průměrné relativní funkčnosti dvou metod z hlediska zvoleného kritéria ekvivalence. Porovnávat lze dvě metody stanovení počtu (kolonií nebo pozitivních zkumavek) nebo dvě detekční metody (metody P/A zjišťující prezenci/absenci organismu) určené ke stejnému účelu. Norma neuvádí žádný postup, jak přímo porovnat kvantitativní metodu (počet kolonií nebo MPN) s metodou detekční (P/A). Norma byla vydána v lednu 2005.

ČSN EN 14407 (75 7722) Jakost vod – Návod pro identifikaci a kvantifikaci bentických rozsivek z vodních toků a pro interpretaci dat

Tato norma stanovuje metody identifikace a výpočtu relativního podílu taxonů rozsivek na preparátech a interpretaci dat, týkajících se hodnocení jakosti vody ve vodních tocích. Data získaná touto metodou jsou vhodná pro tvorbu indexů a metod hodnocení založených na relativní abundanci taxonů. Metody identifikace a kvantifikace mohou být použity také pro studium bentických rozsivek na jiných biotopech za předpokladu, že jsou použity metody interpretace dat odpovídající těmto biotopům. Norma byla vydána v březnu 2005.

ČSN ISO 14593 (75 7780) Jakost vod – Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí – Metoda stanovení anorganického uhlíku v těsně uzavřených lahvičkách (CO₂ headspace metoda)

Tato norma specifikuje metodu hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením anorganického uhlíku při dané koncentraci mikroorganismů. V této zkoušce se biogenně vznikající anorganický uhlík měří přímo v nádobách takovým způsobem, že rychlost měření se téměř rovná rychlosti mikrobiální produkce. Norma byla vydána v březnu 2005.

ČSN ISO 11731-2 (75 7881) Jakost vod – Stanovení bakterií rodu *Legionella* – Část 2: Metoda přímé membránové filtrace pro vody s malým počtem bakterií

Tato část ISO 11731 popisuje monitorovací metodu pro izolaci organismů rodu *Legionella* a jejich kvantitativní stanovení ve vodě určené k lidskému použití (např. teplá a studená voda, voda používaná k praní), k lidské spotřebě a v upravených vodách ke koupání (např. bazény). Je vhodná především pro vody, v nichž se očekává malý počet bakterií rodu *Legionella*. Protože růst bakterií rodu *Legionella* může být inhibován růstem kolonií ostatních bakterií na membránovém filtru, je metoda vhodná pouze pro vody obsahující malý počet bakterií. Norma byla vydána v lednu 2005.

ČSN EN ISO 11733 (75 7777) Jakost vod – Stanovení odstranitelnosti a biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí – Simulační zkouška s aktivovaným kalem

Tato norma specifikuje metodu stanovení odstranitelnosti a biologické rozložitelnosti organických látek aerobními mikroorganismy. Zkušební podmínky popsané v této normě simulují podmínky při biologickém čištění odpadních vod. Pro zkoušku lze použít dva systémy: model aktivace nebo model v porézní nádobě. Zkoušky lze volitelně provést za podmínek nitrifikace a denitrifikace (uvedeno v příloze A) a jako spřažené zařízení (uvedeno v příloze B). Tato norma byla vydána v dubnu 2005 a nahradila ČSN EN ISO 11733 (75 7777) z října 1999.

ČSN EN ISO 9562 (75 7531) Jakost vod – Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)

Tato norma určuje metodu přímého stanovení od 10 µg/l ve vodě organicky vázaného chloru, bromu a jodu (vyjádřeno jako chlorid) adsorbovatelných na aktivní uhlí. Tuto metodu lze použít u vzorků s koncentracemi anorganických chloridových iontů menšími než 1 g/l. Vzorky s vyššími koncentracemi chloridových iontů se před analýzou musí ředit. Metodu lze použít také u vzorků obsahujících nerozpuštěné látky, na nichž jsou

adsorbovány halogeny. Filtrace vzorku před analýzou umožní oddělené stanovení rozpuštěných a nerozpuštěných adsorbovatelných organicky vázaných halogenů. Filtrované vzorky s vysokým obsahem anorganických chloridů lze analyzovat modifikovanou metodou [rozpuštěné adsorbovatelné organicky vázané halogeny po extrakci na tuhou fázi ve vodách s vysokým obsahem solí (SPE-AOX)]. Tato norma byla vydána v květnu 2005 a nahradila ČSN EN 1485 (75 7531) z července 1998.

ČSN EN ISO 17294-2 (75 7388) Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Část 2: Stanovení 62 prvků

Tato část normy EN ISO 17294 specifikuje metodu stanovení prvků: antimon, arsen, baryum, beryllium, bismut, bor, cesium, cer, cín, draslík, dysprosium, erbium, europium, fosfor, gadolinium, gallium, germanium, hafnium, hliník, holmium, hořčík, chrom, indium, iridium, kadmium, kobalt, lanthan, lithium, lutecium, mangan, měď, molybden, neodym, nikl, olovo, palladium, platina, praseodym, rhenium, rhodium, rubidium, ruthenium, samarium, skandium, selen, sodík, stroncium, stříbro, terbium, thallium, tellur, thorium, thulium, uran, vanad, vápník, wolfram, yttrium, ytterbium, zinek, zirkon a zlato ve vodě (například v pitné, povrchové, podzemní, odpadní vodě a ve výluzech).

Tyto prvky lze také stanovit s přihlédnutím ke specifickým a dodatečně se vyskytujícím rušivým vlivům ve vodě, kalech a sedimentech po rozkladu (například po rozkladu vzorků vody provedeném podle ISO 15587-1 nebo ISO 15587-2). Pracovní rozsah závisí na matici a na výskytu rušivých vlivů. V pitné vodě a v relativně málo znečištěných vodách se u většiny prvků pohybuje v mezích od 0,1 µg/l do 1,0 µg/l. Meze detekce jsou u většiny prvků ovlivněny znečištěním roztoku pro slepé stanovení a závisí převážně na stávajícím zařízení používaném v laboratoři k čištění vzduchu. Norma byla vydána v červenci 2005.

ČSN EN 14614 (75 7723) Jakost vod – Návod pro hodnocení hydromorfologických charakteristik řek

Tato norma poskytuje návod pro zaznamenávání charakteristik při popisu a hodnocení hydromorfologie řek. Je založena na metodách vyvinutých, zkoušených a sjednocených v Evropě. Jejím hlavním cílem je zlepšit srovnatelnost hydromorfologických metod sledování, zpracování dat, interpretaci a prezentaci výsledků. Norma má význam především při předávání zpráv podle požadavků směrnice Evropského parlamentu a Rady ustavující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky (2000/60/EC), má však také širší oblast použití. Norma byla vydána v červenci 2005.

ČSN EN ISO 8692 (75 7740) Jakost vod – Zkouška inhibice růstu sladkovodních zelených řas

Tato norma určuje metodu stanovení inhibice růstu jednobuněčných zelených řas látkami a směsmi obsaženými ve vodě nebo odpadní vodou. Tato metoda je použitelná pro látky, které jsou snadno rozpustné ve vodě. Pokud je tato metoda modifikována tak, jak je popsáno v normách ISO 14442 a ISO 5667-16, mohou být zkoušeny inhibiční účinky těžko rozpustných organických a anorganických látek, těžkých látek, těžkých kovů a odpadních vod. V příloze A je uvedena rychlá screeningová zkouška inhibice růstu řas v odpadní vodě. Tato norma byla vydána v červenci 2005 a nahradila ČSN EN 28692 (75 7740) ze září 1995.

Do konce roku 2005 budou zavedeny překladem další normy:

EN ISO 15681-1 Jakost vod – Stanovení fosforečnanů a celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA a CFA) – Část 1: Metoda FIA

Tato část normy EN ISO 15681 určuje metody průtokové injekční analýzy (FIA) ke stanovení orthofosforečnanů v rozsahu hmotnostních koncentrací od 0,01 mg/l do 1,0 mg/l (P), a celkového fosforu po manuálním rozkladu podle normy ISO 6878 v rozsahu hmotnostních koncentrací od 0,1 mg/l do 10 mg/l (P). Rozsah použití může být měněn úpravou pracovních podmínek. Tuto část normy EN ISO 15681 je možno použít pro různé druhy vod (podzemní, pitnou, povrchovou, odpadní a výluh). Metoda je vhodná také k analýze mořské vody, ale se změnou citlivosti, po úpravě nosného roztoku i kalibračních roztoků podle salinity vzorků.

EN ISO 15681-2 Jakost vod – Stanovení fosforečnanů a celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA a CFA) – Část 2: Metoda CFA

Tato část normy EN ISO 15681 určuje metody kontinuální průtokové analýzy (CFA) ke stanovení orthofosforečnanů v rozsahu hmotnostních koncentrací od 0,01 mg/l do 1,0 mg/l (P), a celkového fosforu v rozsahu hmotnostních koncentrací od 0,1 mg/l do 10,0 mg/l (P). Metoda zahrnuje rozklad sloučenin organicky vázaného fosforu a hydrolýzu sloučenin anorganických polyfosforečnanů. Rozklad se provádí buď manuálně tak, jak je popsán v normě ISO 6878, nebo integrovaným působením UV záření a hydrolytické jednotky. Tuto část normy EN ISO 15681 je možno použít pro různé druhy vod (podzemní, pitnou, povrchovou, odpadní a výluh). Rozsah použití je možné měnit změnou podmínek analýzy. Metoda je vhodná také k analýze mořské vody, ale se změnou citlivosti, po úpravě nosného roztoku i kalibračních roztoků podle salinity vzorků.

EN 872 Jakost vod – Stanovení nerozpuštěných látek – Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken (revize EN 872:1996)

Tato norma určuje metodu stanovení nerozpuštěných látek v surových vodách, odpadních vodách a odtocích z čistíren filtrací filtry ze skleněných vláken. Dolní mez stanovitelnosti je přibližně 2 mg/l. Horní mez stanovitelnosti není určena. Vzorky vody nejsou vždy stabilní, a to znamená, že koncentrace nerozpuštěných látek závisí na době uchování vzorku, způsobu dopravy, hodnotě pH a dalších okolnostech. Výsledky získané u nestabilních vzorků by měly být interpretovány s opatrností. Stanovení ruší plovoucí oleje a další s vodou nemísitelné organické kapalné látky; nakládání se vzorky obsahujícími tyto látky je uvedeno v příloze normy. Vzorky s obsahem více než asi 1 000 mg/l rozpuštěných látek mohou vyžadovat úpravu postupu zkoušky. Výsledek stanovení závisí do jisté míry na druhu použitého filtru, a proto se doporučuje uvádět u výsledku druh filtru.

EN ISO 11732 Jakost vod – Stanovení amoniakálního dusíku – Metoda průtokové analýzy (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí (revize EN ISO 11732:1997)

Tato norma určuje metody vhodné ke stanovení amoniakálního dusíku ve vodách různých druhů (například podzemní, pitné, povrchové a odpadní) v hmotnostních koncentracích od 0,1 mg/l do 10 mg/l (v neředěném vzorku) s použitím buď průtokové injekční analýzy (FIA), nebo kontinuální průtokové analýzy (CFA). Ve zvláštních případech může být rozsah použití přizpůsoben změnou pracovních podmínek.

NORMALIZACE NA NÁRODNÍ A ODVĚTVOVÉ ÚROVNI

Za počátek technické normalizace v oboru jakosti vod na národní úrovni je možné označit rok 1958, kdy byla vydána ČSN 56 7900 Pitná voda, obsahující mezní hodnoty ukazatelů jakosti vyhovující pitné vody. V této normě se uvádí „Pokud nebudou vydány příslušné státní normy, zkouší se podle doporučené literatury uvedené v dodatku“. Tato literatura jako první citovala „Jednotné analytické metody č. 2 Voda“ z roku 1953 a další soubory metod rozboru vod.

V návaznosti na ČSN 83 0611 Pitná voda, schválenou v roce 1974, byly ve třídě norem 83 postupně zpracovávány normy pro stanovení jednotlivých ukazatelů jakosti; první části byly schváleny v roce 1975. Soubory norem pro rozbor pitné vody měly názvy:

ČSN 83 0520 Fyzikálně chemický rozbor pitné vody

ČSN 83 0521 Mikrobiologický rozbor pitné vody

ČSN 83 0522 Biologický rozbor pitné vody

ČSN 83 0523 Radiologický rozbor pitné vody

Později byly zpracovány soubory norem pro rozbor povrchové vody a odpadních vod:

ČSN 83 0530 Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody

ČSN 83 0531 Mikrobiologický rozbor povrchové vody

ČSN 83 0532 Biologický rozbor povrchové vody

ČSN 83 0533 Radiologický rozbor povrchové vody

ČSN 83 0540 Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod.

Od roku 1990 byly jednotlivé části výše uvedených norem třídy 83 postupně nahrazeny zaváděnými normami ISO, EN a EN ISO, nebo normami novými.

Pouze v omezeném rozsahu byly revidovány některé ze stávajících metod zpracovaných v ČSN. Předmětem těchto norem jsou metody ke stanovení ukazatelů, které nebyly zpracovány jako evropské nebo mezinárodní normy, a přesto se v ČR běžně používají (např. teplota, rozpuštěné látky, zásadová neutralizační kapacita). Některé normy jsou zpracovávány jako odvětvové technické normy (TNV). Tyto normy obsahují zejména alternativní metody stanovení ukazatelů jakosti vody (stanovení rozpuštěných anorganických solí, stanovení síranů odměrnou metodou, orientační stanovení organoleptických vlastností vody apod.). V oboru jakosti vod bylo zatím schváleno 28 TNV. Jejich tisk a distribuci zajišťuje Hydroprojekt CZ a.s.

Dále jsou uvedeny stručné aktuální informace o několika normách.

V květnu 2005 byly vydány revize dvou norem:

ČSN 75 7611:1989 Jakost vod – Stanovení radionuklidů – Celková objemová aktivita alfa

Norma ČSN 75 7611:1989 byla zastaralá, nebyla například v souladu se současnými normami pro odběr vzorků a pro veličiny a jednotky používané v atomové fyzice. Její revizi v návaznosti na revidovanou ČSN 75 7600 „Jakost vod - Stanovení radionuklidů – Všeobecná ustanovení“ navrhli pracovníci vodohospodářských laboratoří. Revize ČSN 75 7611 byla nutná i proto, že na ni odkazuje vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 319/2002 Sb. o funkci a organizaci celostátní radiační monitorovací sítě. Při revizi byla norma rozšířena o stanovení celkové objemové aktivity alfa v nerozpuštěných látkách. Byly aktualizovány také odkazy na související právní předpisy.

ČSN 75 7712:1998 Jakost vod – Biologický rozbor – Stanovení biosestonu

Norma ČSN 75 7711 pro stanovení mikroskopického obrazu z roku 1988 byla již zastaralá, ale nebylo účelné zpracovávat její revizi. Kapitola 4 „Stanovení drobného biosestonu“ v ČSN 75 7712 totiž zahrnovala téměř celý postup z ČSN 75 7711, kromě rozlišení živých a mrtvých organismů. Proto bylo vhodnější revidovat ČSN 75 7712, doplnit do ní způsob rozlišení živých a mrtvých organismů z ČSN 75 7711, zpřesnit udávání parametrů odstraňování a přidat kapitolu o zabezpečování jakosti. Revidovaná ČSN 75 7712 pak nahradila ČSN 75 7711:1988 i ČSN 75 7712:1998.

V březnu 2005 byly vydány změny norem ČSN 75 7505:1998 Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (NEL_{IR}) a ČSN 75 7506:2002 Jakost vod – Stanovení extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (EL_{IR})

V metodách uvedených v ČSN 75 7505 a v ČSN 75 7506 se používá jako extrakční činidlo 1,2,2-trifluor-1,1,2-trichlorethan (TTE). Od 1.5.2004 na území ČR jako členského státu EU platí Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2037/2000 o látkách poškozujících ozónovou vrstvu Země. Podle rozhodnutí Montrealského protokolu, na který Nařízení odkazuje, bylo vyloučeno použití TTE pro analýzy NEL a EL ve vodách. Proto bylo nutné nalézt náhradní extrakční činidlo pro stanovení NEL a EL.

Na základě výsledků výzkumu, který proběhl ve Výzkumném ústavu vodohospodářském T. G. Masaryka, byly zpracovány změny ČSN 75 7505 a ČSN 75 7506. Změny norem obsahují nahrazení TTE extrakčními činidly 1,2,4,4-tetrachlor-1,1,2,3,3,4-hexafluorbutanem nebo 1,1,2,2-tetrachlorethenem. Změny obou norem byly vydány v březnu 2005. Pro stanovení NEL se výhledově předpokládá zavedení alternativní metody založené na plynové chromatografii podle ČSN EN ISO 9377-2 (75 7507) Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek – Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem.

V lednu 2005 byla vydána odvětvová technická norma vodního hospodářství TNV 75 7340 Jakost vod – Metody orientační senzorické analýzy.

Tato norma popisuje metody orientační senzorické analýzy, které lze používat zejména na místě odběru vzorků pitné nebo surové vody k úpravě popřípadě povrchové vody ke koupání. Tyto metody nejsou určeny pro odpadní vody. Orientační metody jsou založeny na smyslových zkouškách a jednoduchém hodnocení. Na místě odběru vzorků vod je dovoleno pracovat i s jednoduchými přístroji a zařízeními. Uváděné metody mohou sloužit při potřebě okamžité nebo velmi rychlé reakce na změnu jakosti vyšetřovaných vod, kdy se vyžaduje příslušný zásah na místě odběru, v úpravě vody apod., který povede k nápravě zjištěného stavu.

Orientační metody, k nimž patří kvalitativní popis vzhledu vzorku a dále pak na místě proveditelné zjišťování jednotlivých organoleptických vlastností (barvy, zákalu, průhlednosti, pachu a chuti), slouží také jako podklad pro rozhodnutí o další podrobnější laboratorní analýze vzorků, zaměřené na stanovení specifických ukazatelů jakosti.

V letošním roce jsou zpracovávány následující úkoly technické normalizace:

TNV 75 7385 Jakost vod – Stanovení železa a manganu plamenovou atomovou absorpční spektrometrií

TNV 75 7431 Jakost vod – Stanovení fluoridů molekulovou spektrofotometrií

TNV 75 7476 Jakost vod – Stanovení síranů gravimetrickou metodou

TNV 75 7621 Jakost vod – Stanovení radia 228

TNV 75 7768 Jakost vod – Hodnocení účinnosti čištění průmyslových odpadních vod pomocí toxikologických stanovení

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

Rozborový úkol Úprava vzorků odpadních vod před analýzou.

Pokud máte zájem zúčastnit se připomínkového řízení k těmto úkolům technické normalizace, můžete se přihlásit písemně nebo e-mailem u Ing. Fremrové v HYDROPROJEKTU CZ a.s. Projednané a schválené normy by měly být vydány v prvním čtvrtletí roku 2006.

KLASICKÉ A SOUČASNÉ POJETÍ JAKOSTI ANALYTICKÝCH VÝSLEDKŮ

Alena Čapková

Alena.Capkova@iol.cz

V klasickém pojetí se posuzuje jakost analytických výsledků podle jejich přesnosti a správnosti. Současné a perspektivní hodnocení jakosti analytických výsledků je založeno na posuzování jejich nejistoty a návaznosti. Cílem tohoto příspěvku je upozornit na to, že rozdíl mezi oběma přístupy není pouze formální. Nejde jen o jiné slovní vyjádření. Jde o jiné pojetí jakosti analytických výsledků, které ovlivňuje laboratorní i legislativní praxi.

Klasické pojetí je založeno na optimistické fikci, že existuje „pravá hodnota“ analytu a že je možno ji analyticky stanovit. Teprve později se ujal vhodnější pojem „přijátá referenční hodnota“. Při posuzování jakosti analytických výsledků a při formulaci požadavků na analytické metody se samostatně uvádí charakteristiky náhodného kolísání výsledků bez vztahu ke „skutečné hodnotě“ (přesnost/shodnost) a samostatně charakteristika tzv. „systematické chyby“ (bias) jako správnost/pravdivost. Situaci v praxi komplikuje nejen terminologie vycházející z tradice (viz rozdílný překlad anglických termínů „precision“ a „accuracy“ v technických normách a v návrhu terminologické komise ÚNMZ a EURACHEM-ČR v dále uvedené tabulce), ale i různé podmínky stanovení (a tedy různé hodnoty) charakteristik přesnosti/shodnosti (opakovatelnost, reprodukovatelnost).

Při použití klasických charakteristik v konkrétních případech je proto nutno znovu uvádět jejich celé definice. Příkladem je příloha č. 6 vyhlášky č. 252/2004 Sb. ve znění vyhlášky č. 187/2005 Sb., která uvádí požadavky na analytické metody pro účely kontroly pitné vody [1]. Pokud jsou uvedeny charakteristiky bez definice, jako např. v nařízení vlády č. 61/2003 Sb. [2], není požadavek na analytickou metodu dostatečný a jednoznačný.

Současné pojetí lze charakterizovat jako zdravou skepsi („pravá hodnota“ analytu je nezjistitelná a s každým analytickým výsledkem je spojena nejistota). Reálným cílem je dosažení srovnatelných výsledků v různých laboratořích (i mezinárodně) vytvořením návaznosti ke společné referenci a kvantitativním odhadem nejistoty přiřazené k výsledku. Předpokladem úspěchu této koncepce je, že odhad nejistoty bude proveden podle jednotné metodiky. Ta je již několik let k dispozici v přepracované a pro laboratorní praxi použitelné verzi [3], která se (díky systémům jakosti podle ČSN EN ISO/IEC 17025) v laboratořích stále více používá. Nespornou výhodou je, že jeden parametr „nejistota“, jako charakteristika jakosti analytického výsledku, zahrnuje jak náhodné tak i nekorigované systematické vlivy na tento výsledek. Metrologická návaznost, jako charakteristika jakosti výsledků měření, se tradičně týkala měření fyzikálních veličin. Podrobný návod k zajištění metrologické návaznosti výsledků kvantitativní chemické analýzy je k dispozici teprve nedávno [4]. S překladem termínů „metrological traceability“ a „uncertainty of measurement“ (nezatížených tradicí) do češtiny nejsou naštěstí spojeny terminologické problémy (viz dále uvedenou tabulku).

Příkladem použití parametru nejistoty ke specifikaci požadavků na analytické metody pro účely kontroly znečištění odpadních vod je vyhláška č. 293/2002 Sb. ve znění vyhlášky č. 110/2005 Sb. [5] a metodický pokyn k nařízení vlády č. 61/2003 Sb. [6]. Obdobně formulované požadavky na metody se objevují v materiálech EU.

Odklon od klasického pojetí k současnému nejlépe demonstrovuje návrh třetího vydání Mezinárodního slovníku základních a všeobecných termínů v metrologii z roku 2004. V předmluvě je odůvodnění nové koncepce, v poznámkách, které upřeshňují jednotlivé pojmy, jsou uvedeny příklady z oblasti chemických analytických měření. Pojmy, na nichž byla klasická koncepce založena, např. správnost, pravá hodnota veličiny, konvenčně pravá hodnota, pravdivost, náhodná chyba, systematická chyba, chyba správnosti, hrají stále menší roli, proto je návrh slovníku již neuvádí, nebo je uvádí jen v příloze (viz dále uvedenou tabulku).

Na rozdíl od předchozího vydání Mezinárodního slovníku základních a všeobecných termínů v metrologii (ČSN 01 0115) jsou v návrhu zavedeny nebo blíže specifikovány pojmy potřebné pro novou koncepci a její uplatnění v chemické analýze. Např. kalibrační hierarchie, kontrolní zařízení (zařízení rutinně užívané k verifikaci funkce měřicího systému), kombinovaná standardní nejistota, srovnatelnost výsledků měření, kompatibilita výsledků měření, rozšířená nejistota měření, řetězec metrologické návaznosti, metrologická návaznost výsledků měření, optimální podmínky (podmínky, při kterých je příspěvek měřicího systému k nejistotě měření minimální), selektivita, specifická, validace a verifikace.

V hydroanalytické praxi se používají obě koncepce uvedené výše. Validaci analytických postupů se stanoví klasické charakteristiky, z nichž lze v konečné fázi odvodit souhrnný parametr – nejistotu, který je vhodný k prezentaci výsledků a porovnávání (s požadavky, s limity i mezi laboratořemi). Běžně prováděná validace však vždy neposkytuje všechny informace potřebné k prokázání, že analytický výsledek je návazný.

Zajištění návaznosti výsledků analýzy vody zahrnuje následující kroky vycházející z publikace [4]:

- Definici ukazatele, specifikaci požadavku na pracovní rozsah a nejistotu (např. dle požadavků legislativy).
- Výběr analytického postupu včetně vzorce pro výpočet výsledků a podmínek stanovení.
- Prokázání (validaci), že výpočet a podmínky stanovení zahrnují všechny veličiny, které mohou ovlivnit analytický výsledek „ovlivňující veličiny“.
- Určení relativního významu každé ovlivňující veličiny.
- Použití vhodných referencí k navázání všech veličin, z nichž se vypočítá výsledek a dalších významných ovlivňujících veličin.
- Odhad nejistoty.

Přestože se v hydroanalytice přímo nehovoří o metrologické návaznosti analytických výsledků, tradičně se věnuje náležitá pozornost přípravě odměrných roztoků a stanovení jejich přesné koncentrace, přípravě kalibračních roztoků a kalibračním postupům, tj. základním procesům vytvoření návaznosti. U primárních (gravimetrických a odměrných) metod jsou metrologicky navázané výsledky měření fyzikálních veličin (hmotnosti a objemu), z nichž se počítá výsledek. Dále jsou proto uvedeny pouze některé aspekty metrologické návaznosti, které nejsou v analytických postupech a při jejich validaci vždy dostatečně zohledňovány.

Na počátku návaznosti analytických výsledků je jednoznačná definice stanovovaného ukazatele. Ta zatím není běžnou praxí ani v legislativě ani v analytických postupech. Není vždy jednoznačně specifikováno, zda jde o chemické individuum, skupinové stanovení nebo vlastnost vody, určitou iontovou formu nebo celkovou koncentraci prvku, kov rozpuštěný, rozpustný za specifikovaných podmínek nebo celkový, atd.

Není-li na počátku řetězce návaznosti jednoznačná definice měřené veličiny, vede to k rozdílným výsledkům. Příkladem z dřívější doby je měření pH, kdy existovalo několik definic a několik stupnic pH. Teprve v roce 2002 vydané doporučení IUPAC vrací návaznost k definici pH. Schéma návaznosti měření pH je uvedeno v [7]. V současnosti jsou aktuální problémy s vyjadřováním výsledků oxidačně-redukčního potenciálu. Z článku [8] vyplývá, že jde opět o problém návaznosti. K získání výsledků porovnatelných v mezinárodním měřítku a s teoretickými výpočty je třeba navázat na mezinárodní referenci – standardní vodíkovou elektrodu.

V hydroanalytice je řada ukazatelů definována použitou analytickou metodou (kromě NEL, EL, AOX, CHSK, BSK, RAS, RL a NL také Pcel., Ncel., atd.). Výsledky jsou návazné na metodu. Referenci je pak tato metoda včetně v ní uvedeného způsobu kalibrace a vyjadřování výsledků. Použije-li se alternativní metoda, je třeba prokázat, že poskytuje ekvivalentní výsledky. Je-li ukazatel definován metodou, klade to vyšší nároky na zajištění návaznosti výsledků měření všech „ovlivňujících veličin“, které jsou v postupu specifikovány (např. hmotnosti, objemu, času, teploty, pH). To se týká jak veličin použitých k výpočtu analytického výsledku, tak veličin, které charakterizují podmínky měření.

Podmínky, za nichž se analytické výsledky získávají, nejsou vždy v analytických postupech (včetně norem) dostatečně specifikovány. Temperuje se na „teplotu laboratoře“ při čemž se automaticky předpokládá „normální“ tlak, teplota a vlhkost přesto, že není žádný objektivní důkaz o jejich měření. Při prokazování návaznosti musí být tyto podmínky známy (jsou součástí definic měřených veličin) a udržovány ve stanovených mezích. Tyto meze však mohou být i velmi široké. Šíře mezi se stanoví podle možného vlivu na analytické výsledky. Častou otázkou v této souvislosti je, zda musí být výsledky měření podmínek zkoušek návazné, tj. je-li nutná kalibrace použitého měřicího zařízení. Dle publikace [4] kalibrace není nutná, stačí vhodná kontrola. V praxi posuzování podle ČSN EN ISO/IEC 17025 se kalibrace požaduje.

Prokazování návaznosti analytických výsledků vyžaduje používání referenčních materiálů (RM) a certifikovaných referenčních materiálů (CRM). V hydroanalytice jde zejména o čisté látky a kalibrační roztoky. Komerční kalibrační RM s certifikátem, který dokládá návaznost k národním nebo mezinárodním referencím včetně nejistoty, jsou kvalitní a dostupné. Zatímco v minulosti si většina hydroanalytických laboratoří připravovala kalibrační roztoky z čistých látek sama (technické normy tento postup preferovaly a pouze „dovolovaly“ použití komerčních kalibračních roztoků), dnes je situace obrácená. Novější normy i publikace [4] doporučují, aby se komerční kalibrační RM přednostně používaly všude, kde to je možné. To však neplatí pro používání matričních CRM. V hydroanalytice není jejich používání ve většině případů nutné a často není ani vhodné. Důvody jsou tři: vysoká cena při malém objemu, vyšší nejistota oproti roztokům čistých látek a relativně jednoduchá matrice vzorků vod (známá nebo snadno zjistitelná koncentrace makrosložek).

Vybrané metrologické termíny používané v chemické analýze a jejich české překlady

Anglický termín	ČSN ISO 3534-1 (1994) ¹⁾	Eurachem-ČR návrh (2005) ²⁾	ČSN 01 0115 (1996) ³⁾	3. vydání VIM návrh (2004) ⁴⁾
accuracy	přesnost	správnost	přesnost	accuracy (v příloze)
comparability	neuvedeno	srovnatelnost	neuvedeno	comparability
conventional true value	konvenčně pravá hodnota	konvenčně pravá hodnota	konvenčně pravá hodnota	neuvedeno
metrological traceability	neuvedeno	metrologická návaznost	neuvedeno 6.10 návaznost	metrological traceability
precision	shodnost, preciznost	přesnost	neuvedeno v poznámce k 3.5 nemá se používat ve významu „přesnost“	precision (těsnost shody výsledků měření za specif. podmínek)
repeatability	opakovatelnost	opakovatelnost	opakovatelnost	repeatability
reproducibility	reprodukovatelnost	reprodukovatelnost	reprodukovatelnost	reproducibility
reliability	neuvedeno	spolehlivost	neuvedeno	neuvedeno
(measurement) standard	neuvedeno	etalon, standard	etalon, (měřicí) standard vypuštěn 2002 i s komentářem k různým významům termínu „standard“	measurement standard, standard, etalon (realizace veličiny s hodnotou a nejistotou, v příkladech RM)
trueness	správnost	pravdivost	neuvedeno	trueness (v příloze) nemá se používat ve významu „accuracy“
true value	pravá hodnota, skutečná hodnota	pravá hodnota	pravá hodnota	true value (v příloze)
uncertainty of measurement	nejistota	nejistota měření	nejistota měření	measurement uncertainty, uncertainty of measurement,

Vysvětlivky

¹⁾ ČSN ISO 3534-1 Statistika – Slovník a značky Část 1: Pravděpodobnost a obecné statistické termíny

²⁾ Plzák, Z.: Chem. Listy 99, 61-92 (2005), Plzák, Z.: Zpravodaj 33 - EURACHEM-ČR

³⁾ ČSN 01 0115 Mezinárodní slovník základních a všeobecných termínů v metrologii

⁴⁾ International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM). Draft 2004

LITERATURA

- [1] Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody
- [2] Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
- [3] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide 4. Second Edition 2000, v češtině Kvalimetrie 11. Stanovení nejistoty analytického měření, EURACHEM-ČR, Praha 2001
- [4] Traceability in chemical measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. EURACHEM/CITAC Guide, 2003, v češtině Kvalimetrie 14. Návaznost chemických měření. Průvodce k dosažení srovnatelných výsledků chemických měření, EURACHEM-ČR, Praha 2004

- [5] Vyhláška č. 293/2002 Sb. ve znění vyhlášky č. 110/2005 Sb. o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových
- [6] Metodický pokyn odboru ochrany vod MŽP k nařízení vlády č. 61/2003 Sb. Věstník MŽP, ročník XV. Částka 6, červen 2005
- [7] Kvalimetrie 13. Odhad nejistot chemických a mikrobiologických měření. EURACHEM-ČR, Praha 2003
- [8] Pitter, P. Král P., Sýkora V.:Problémy s interpretací výsledků měření oxidačně-redukčního potenciálu (ORP). Vodní hospodářství 55 (2005), 134-135

MEZINÁRODNÍ PROJEKT COEPT – COMPARABILITY OF THE OPERATING AND EVALUATION PROTOCOLS OF EUROPEAN PTSS IN THE CHEMISTRY SECTOR

Eva Klokočnicková

Český institut pro akreditaci

- Tento projekt měl za úkol porovnat úroveň činnosti organizátorů PT (proficiency testing = zkoušení způsobilosti, u nás častěji používáno MPZ – mezilaboratorní porovnávání zkoušek) v různých státech EU
- Měl upozornit na nedostatky a problémy v této oblasti, protože postupy organizování PT a hodnocení výsledků PT by ve všech státech EU měly být srovnatelné
- Termín řešení projektu 1/2003-6/2005
- 560 000 EUR (platí Evropská Unie)
- Koordinátor: Mr. Nick Boley, LGC (Teddington), United Kingdom
- Řešitelé – EPTIS, EQUALIS, IRMM

ZADÁNÍ PROJEKTU COEPT

Tento projekt byl určen pro organizátory PT pro oblast vod, půd, potravin a hygieny pracovního prostředí v Evropě. Byli vybráni hlavně z databáze EPTIS, která má dnes na 800 programů PT, z toho 2/3 se týkají analytické chemie. V první studii tohoto projektu byly účastníkům - organizátorům PT- rozeslány soubory výsledků k jejich vyhodnocení. Ve druhé studii projektu obdrželi účastníci pro laboratoře (své účastníky programů PT) reálné vzorky.

PRVNÍ STUDIE

Organizátoři PT byli požádáni o vyhodnocení dat – výsledků PT - dle svých statistických postupů. O těchto výsledcích pak vydali zprávu a výsledky laboratoří byly organizátory označeny za vyhovující, sporné, nevyhovující. Tyto závěrečné zprávy byly porovnány.

PRVNÍ STUDIE - ZÁVĚRY

Byly sledovány postupy zpracování výsledků PT, stanovení vztažné hodnoty, výpočtu intervalu spolehlivosti, výpočtu z – score, které je využíváno jako kritérium pro hodnocení výsledků PT (v oblasti pitných vod se zúčastnilo 10 organizátorů, v oblasti půd 8, potravin 5 a v oblasti hygieny prostředí 5). Byla zjištěna velmi dobrá shoda ve způsobech vyhodnocení výsledků. Zhruba 80 % dat bylo vyhodnoceno podobně všemi zúčastněnými organizátory. Občas se vyskytly odchylky při stanovení vztažné hodnoty a cílové směrodatné odchylky, která se využívá při výpočtu z – score. Byly diskutovány problémy s vyhodnocením výsledků, pokud statistický soubor měl jiné než normální rozdělení.

DRUHÁ STUDIE

Byly použity referenční materiály pro 4 vytypované oblasti: Vody – spikovaný vzorek vody – 9 organizátorů, potraviny – sušené mléko – 5 organizátorů, půdy – RM – 8 organizátorů, hygiena prostředí – škodliviny v ovzduší – referenční materiál – 4 organizátoři. Byl diskutován vliv způsobu distribuce vzorků na výsledky, vhodnost zvolených vzorků a zvolených referenčních hodnot, způsob uvádění nejistot výsledků zkoušek a jejich zahrnutí do celkového vyhodnocení, úplnost doprovodných informací k PT, sběr dat jednotlivými organizátory, vliv použitých metod na výsledek, úroveň protokolů s výsledky. Každý organizátor stanovil svoji vztažnou hodnotu, ta byla porovnávána s referenční hodnotou ukazatele ve vzorku.

DRUHÁ STUDIE - ZÁVĚRY

S uspokojením byla konstatována shoda mezi vztažnými hodnotami stanovenými jednotlivými organizátory, shoda mezi vztažnou hodnotou a referenční hodnotou s několika výjimkami v oblasti půd, dále přiměřená shoda v rozpětí výsledků mezi jednotlivými poskytovateli a tudíž v mezilaboratorní standardní směrodatné odchylce. Dobrá shoda byla mezi organizátory v nejistotě vztažné hodnoty, na rozdíl od první studie tuto nejistotu poskytlo více organizátorů. Byly podobně jako v první studii zjištěny odlišnosti ve způsobech provedení vlastního hodnocení dat.

DRUHÁ STUDIE – ZJIŠTĚNÉ PROBLÉMY

Ne všichni organizátoři poskytli všechny informace potřebné k výpočtu $z - \text{score}$. Vyskytly se problémy s uváděním a vyhodnocením nejistot výsledků, dost podstatné byly rozdíly v stanovení kritérií pro vyhovující výsledek. Tato kritéria by měla být v rámci EU stejná (podobné limity v legislativě).

CELKOVÉ ZÁVĚRY PROJEKTU

1. Výborná shoda mezi výsledky laboratoří, vztažnými hodnotami různých organizátorů a také s referenční hodnotou
2. Zjištěny rozdíly v kritériích stanovených pro vyhovující výsledek, potřeba harmonizace alespoň v rámci EU
3. Většina organizátorů využívá pro hodnocení výsledků PT hodnotu $z - \text{score}$ dle mezinárodních dokumentů
4. Rozdíly v uvádění nejistoty výsledku a způsobech vyhodnocení výsledku PT společně s nejistotou
5. Rozptyl hodnot může být důsledkem použitých metod stanovení, tento problém je potřeba v rámci EU řešit, byl také zaznamenán vliv způsobu distribuce vzorku u některých analyzovaných matric

ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI A MOŽNOSTI HODNOCENÍ VÝKONU LABORATOŘÍ

Alena Nižnanská, Pavel Bernáth

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

Mezinárodní norma ČSN EN ISO/IEC 17025:2001 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří [1], podle které akreditační orgány posuzují systémy jakosti zkušebních a kalibračních laboratoří, doporučuje laboratořím pro zajišťování jakosti výsledků zkoušek a kalibrací, mimo jiné, účast v programech mezilaboratorního porovnávání nebo zkoušení způsobilosti.

Co je mezilaboratorní porovnávání zkoušek (dále jen MPZ) a co je zkoušení způsobilosti.

Mezilaboratorní porovnávání zkoušek (interlaboratory test comparisons) je definováno jako organizování, provedení a vyhodnocení zkoušek týchž nebo podobných předmětů nebo materiálů dvěma nebo více laboratořemi podle předem stanovených podmínek [2].

MPZ může být primárně určeno pro různé účely:

- a) validace metod,
- b) charakterizace referenčních materiálů,
- c) vlastní hodnocení způsobilosti laboratoře provádět zkoušky.

Zkoušení způsobilosti (proficiency testing, PT) je zjišťování schopnosti laboratoře provádět zkoušky, a to formou mezilaboratorního porovnávání [3].

ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI

1. Podle normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2001 je laboratoř v průběhu posuzování pro potřeby akreditace povinna prokázat svou způsobilost.
2. PT umožňuje laboratořím sledovat své zkoušky v průběhu delších časových období (dlouhodobé trendy a potřebná nápravná opatření).
3. Je důležité, aby pro orgány zabývající se akreditací byl vydán dokument o jednotném využívání zkoušení způsobilosti a aby bylo zveřejněno společné chápání využití zkoušení způsobilosti pro orgány, kterých se akreditace týká.
4. Je rovněž důležité vzít v úvahu hledisko ekonomické efektivity zkoušení způsobilosti a jeho vhodnosti pro daný účel.
5. Je důležité, aby akreditační orgány zajistily, aby osoby, podílející se na akreditačním procesu, měli odpovídající znalosti zkoušení způsobilosti. Primárním cílem PT je poskytovat jednotlivým laboratořím nástroj k zjišťování jakosti, s jehož pomocí mohou laboratoře porovnávat své výsledky s jinými laboratořemi, podniknout nápravná opatření a umožnit zlepšení situace.
6. V řadě evropských zemí existuje tendence, aby akreditační orgány akreditovaly poskytovatele programů zkoušení způsobilosti např. podle ILAC G 13:2000 Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes.

ZÁKAZNÍCI A ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI

Jedním z hlavních využití programů zkoušení způsobilosti je posouzení schopnosti laboratoří provádět zkoušky vhodným způsobem ze strany jejich zákazníků. Pro uživatele laboratorních služeb je nejdůležitější důvěra v to, že zkušební laboratoř má mít trvale spolehlivé výsledky. Většina orgánů (např. orgánů státní zprávy, organizací, které vypisují různá výběrová řízení či orgánů, které udělují autorizaci) posuzující technickou způsobilost laboratoří vyžaduje uspokojivý výkon v programech zkoušení způsobilosti jako důležitý důkaz schopnosti laboratoře poskytovat spolehlivé výsledky. Účast v určitém programu PT může být součástí smlouvy mezi laboratoří a zákazníkem.

Hodnocení neúčasti či neúspěchu v programech zkoušení způsobilosti z hlediska laboratoře či akreditačních či řídicích orgánů

- opakovaná neúčast laboratoře v těchto programech - neplnění akreditačních kritérií,
- neúčast jen v případě prokazatelných vážných důvodů,
- důležitá je existence zpětné vazby v systému jakosti laboratoře,
- nápravná opatření musí být dokumentována,
- opakovaná neúspěšná účast - neplnění akreditačních kritérií.

HODNOCENÍ VÝKONU LABORATOŘE

V oblasti statistického vyhodnocení zkoušení způsobilosti platí obecné dokumenty. Mezi nejdůležitější dokumenty patří ISO/IEC Guide 43 Proficiency testing by interlaboratory comparisons, ČSN ISO 5725 Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření, Draft ISO 13 528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. V těchto dokumentech je popsáno, jak se hodnotí výkon laboratoře. Žádný z uvedených postupů není nesprávný.

1. Rozdíl

$$(x - X)$$

kde x je výsledek účastníka, X je vztažná hodnota.

2. Procentuální rozdíl

$$(x - X) \cdot \frac{100}{X}$$

3. Z-skóre

$$z = \frac{x - X}{s}$$

s je cílová hodnota směrodatné odchylky (vhodně stanovená míra variability, která byla vybrána ke splnění požadavků na PT).

Pro hodnoty z-skóre platí:

$$\begin{aligned} |z| \leq 2 & \text{ uspokojivé} \\ < 2 < |z| < 3 & \text{ sporné} \\ |z| > 3 & \text{ neuspokojivé.} \end{aligned}$$

Tento postup je v České republice i v Evropě často používán, je srozumitelný pro laboratoře, zákazníky, posuzovatele. Tohoto vyhodnocení používá i v tomto roce CSLab spol. s r.o.

4. Hodnota E_n číslo:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab.}^2 + U_{ref.}^2}}$$

$U_{lab.}$ - rozšířená nejistota výsledku účastníka,

$U_{ref.}$ - nejistota vztažné hodnoty stanovené referenční laboratoří.

Platí, že $|E_n| \leq 1$ uspokojivé

$|E_n| > 1$ neuspokojivé.

Další možnosti hodnocení jsou **z'-skóre**, **zeta skóre** atd.

HODNOCENÍ ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI

CSLab spol. s r.o. organizoval a do současné doby vyhodnotil podle Z-skóre a En čísla čtyři programy zkoušení způsobilosti. Jednalo se o PT/CHA/1/2005, PT/CHA/2/2005, PT/CHA/4/2005 a PT/OVZ/3/2005.

U všech programů zkoušení způsobilosti v letošním roce hodnotíme úspěšnost podle Z-skóre a dále zpracováváme rozšířené nejistoty, jak graficky, tak statisticky. U uměle připravených vzorků lze experimentálně stanovit nejistotu vztažné hodnoty a vypočítat En číslo, u přírodních vzorků se nejistota vztažné hodnoty získává obtížně, proto v letošním roce výsledky analýz takto připravených vzorků nehodnotíme dle En čísla.

Laboratoře mohou do protokolu uvést vedle svého výsledku i rozšířenou nejistotu svého stanovení. Rozšířená nejistota má mít rozměry výsledků, ne vždy tomu tak je. Některé laboratoře ji uvedejí v procentech nebo neuvádějí vůbec. Těm, kteří uvádějí nejistotu v %, tento údaj přepočítáváme. Ve zprávě k jednotlivým akcím jsou tyto informace zpracovány v tabulkách viz. tab. 1 a v grafech viz. obrázek 1.

VÝSLEDKY

V PT/CHA/1/2005 se stanovovaly následující ukazatele v zemině: NEL_{IR}, NEL plynovou chromatografií, OCP (lindan, methoxychlor, p,p'-DDE, p,p'-DDT, PAU (benzo[a]pyren, benzo[b]fluoranthén, benzo[g,h,i]perylene, benzo[k]fluoranthén, fenantren, fluoranthén, indeno[1,2,3-c,d]pyren) a kongenery PCB (28, 52, 101, 138, 153 a 180). Celkem se jednalo o 19 ukazatelů. Průměrná rozšířená nejistota výsledků u PT/CHA/1/2005 byla 23% a pohybovala od 19% (NEL IČ) do 27 % (p,p' – DDT a lindanu).

PT/CHA/2/2005 bylo zaměřeno na stanovení kovů, nepolárních extrahovatelných látek (NEL), organochlorových pesticidů (OCP) v pitných, povrchových a odpadních vodách, dále triazinů v pitných a povrchových vodách, extrahovatelných látek (EL) metodou infračervené spektrometrie (EL_{IR}) a gravimetricky (EL_{GR}) v odpadních vodách. Celkem se stanovovalo 56 ukazatelů. Průměrná rozšířená nejistota všech výsledků u PT/CHA/2/2005 byla 17 %, u kovů uvedly laboratoře 13%, u NEL a EL 20 %, u OCP 24 % a triazinů 18 %.

PT/CHA/3/2005 Rozbor kalu - ve vzorku kalu bylo možné stanovit kovy (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), živiny (ztrátu žháním, celkový dusík, vápník, hořčík, draslík, fosfor, hodnotu pH), absorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX), polychlorované bifenyly (kongenery PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180). Celkem bylo stanoveno 22 ukazatelů. Průměrná rozšířená nejistota všech výsledků byla 16 %, u kovů uvedly laboratoře 15%, u živin 13 %, u AOX 20 % a u PCB 24%.

PT/CHA/4/2005 Základní chemický rozbor - laboratoře stanovovaly elektrickou konduktivitu, KNK-4.5, dusičnany, chloridy, sírany, draslík, hořčík, sodík, vápník (přírodní vzorek) a pH, BSK-5, CHSK-Mn, CHSK-Cr, amonné ionty, dusitany, fosforečnany, celkový dusík, organický dusík, celkový fosfor, fluoridy, mangan, železo, bor, hliník, celkové kyanidy, fenoly, absorbance při 254 nm, huminové látky, anionaktivní tenzidy, celkový organický uhlík, rozpuštěné látky sušené a rozpuštěné látky žíhané, nerozpuštěné látky, barva a zákal (uměle připravené vzorky). Celkem bylo stanoveno 36 ukazatelů a průměrná rozšířená nejistota všech výsledků byla 11,3%.

PT/OVZ/3/2005 TOL (těžké organické látky) - ve vzorku bylo možno stanovit benzen, ethylbenzen, o-xylen, p-xylen, tetrachlorethen, toluen trichlorethen. Průměrná rozšířená nejistota všech výsledků byla 18,5 %.

V tabulce 1 jsou uvedeny jako příklad sledované ukazatele, počet laboratoří, které uvedly rozšířenou nejistotu svých výsledků, průměr laboratoří pro daný ukazatel a jeho vztažná hodnota, rozšířená nejistota vztažné hodnoty U_{ref} , průměr rozšířené nejistoty v jednotkách daného ukazatele a tento průměr rozšířené nejistoty v % (Průměr U_{lab} – vypočítaný z dodaných údajů laboratoří), dále minimální hodnota rozšířené nejistoty uvedenou laboratořemi a tato minimální hodnota vyjádřená v % (Minim U_{lab}), maximální hodnota rozšířené nejistoty uvedenou laboratořemi a tato maximální hodnota vyjádřená v % (Maxim U_{lab}).

Vedle standardních grafů Z-skóre jsou ve zprávách znázorněny pro jednotlivé ukazatele grafy koncentrací tohoto ukazatele a uvedené rozšířené nejistoty. Výsledky laboratoře, která neuvedla rozšířenou nejistotu výsledku, jsou v grafech znázorněny jako body. V každém grafu je uveden cíl, tzn. interval hodnot, v kterém se udělovalo Osvědčení o účasti ve zkoušení způsobilosti. Tento interval je znázorněn šedivým pásmem. Vztažná hodnota je v cíli označena jako bod viz. obrázek č. 1.

HODNOCENÍ ÚSPĚŠNOSTI LABORATOŘÍ

Ve všech uvedených programech 2/3 laboratoří uvedly v protokolech nejistoty měření. Úspěšnost laboratoří podle Z- skóre byla vyšší ve všech sledovaných programech (Tabulka 2).

En číslo využívá rozšířené nejistoty vztažné hodnoty a rozšířené nejistoty výsledku účastníka. Toto hodnocení by se mělo použít s opatrností v případě, když účastníci nemají věrohodně stanoveny nejistoty měření. Ale na druhou stranu spojení informací nejistot měření do interpretace výsledků ve zkoušení způsobilosti může hrát důležitou roli v zlepšování porozumění rozdílů mezi účastníky. CSLab spol. s r.o. stejně jako jiní poskytovatelé programů zkoušení způsobilosti v Evropě zavádějí i toto hodnocení do svých programů.

Tabulka 1: Sledované ukazatele a rozšířené nejistoty – PT/CHA/4/2005 základní chemický rozbor

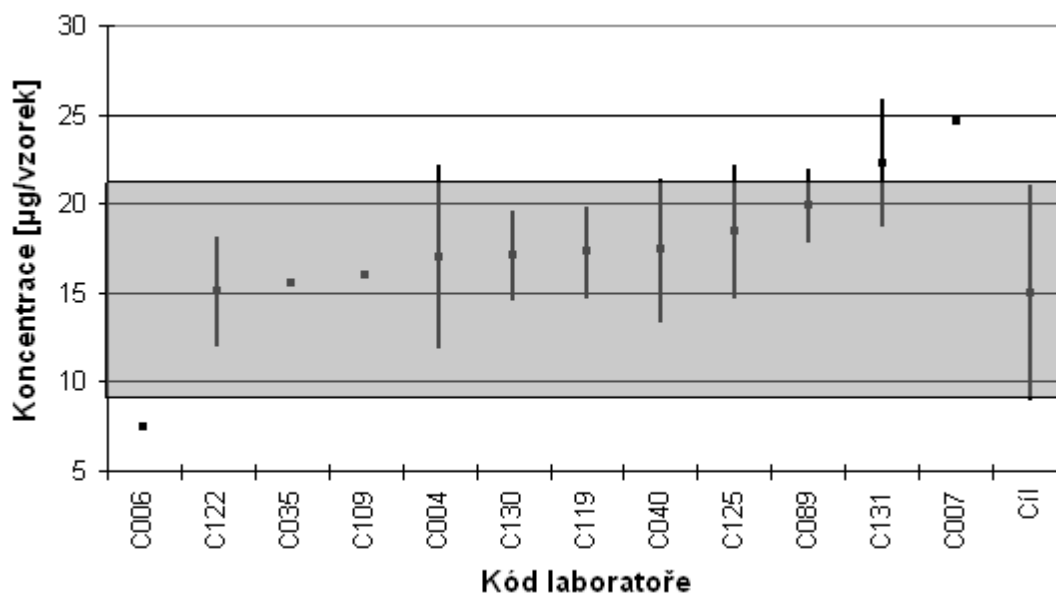
Ukazatel/jednotka		Laboratoře celkem	Průměr	Vztažná hodnota	$U_{\text{ref.}}$	Průměr U_{lab}	Průměr U_{lab} v %	Minim. U_{lab}	Minim. U_{lab} v %	Maxim. U_{lab}	Maxim. U_{lab} v %
Elektrická vodivost	[mS/m]	43	108,1	108,1	-	5,7	5,2	0,6	0,6	13,4	12,4
KNK-4,5	[mmol/l]	37	8,0	8,0	-	0,5	6,0	0,1	1,3	1,2	14,9
Dusičnany	[mg/l]	43	29,4	29,4	-	2,7	9,3	0,6	2,0	6,2	21,1
Chloridy	[mg/l]	35	49,9	49,9	-	3,5	7,1	0,5	1,0	9,8	19,6
Sířany	[mg/l]	47	109	109	-	10,84	9,9	2,00	1,8	22,00	20,2
K	[mg/l]	45	12,8	12,8	-	1,4	11,2	0,4	3,1	3,3	25,8
Mg	[mg/l]	42	54,8	54,8	-	5,2	9,4	0,6	1,1	16,1	29,4
Na	[mg/l]	20	41,2	41,2	-	4,5	11,0	0,4	1,0	8,5	20,6
Ca	[mg/l]	11	110,7	110,7	-	8,7	7,9	1,1	1,0	23,9	21,6
pH	[-]	33	7,01	7,00	0,02	0,20	2,8	0,02	0,3	1,10	15,7
BSK-5	[mg/l]	35	6,0	6,0	0,4	1,0	16,2	0,4	6,3	1,8	30,0
CHSK-Mn	[mg/l]	34	5,09	5,00	0,16	0,60	11,9	0,20	3,9	1,43	28,1
CHSK-Cr	[mg/l]	35	35	35	3	5	12,9	1	2,9	8	22,9
Amonné ionty	[mg/l]	19	0,631	0,640	0,018	0,060	9,5	0,001	0,2	0,117	18,5
Dusitany	[mg/l]	27	0,018	0,020	0,002	0,002	13,2	0,001	4,4	0,017	91,7
Fosforečnany	[mg/l]	26	0,496	0,500	0,015	0,050	10,1	0,005	1,0	0,100	20,2
N celkový	[mg/l]	26	4,01	4,00	0,44	0,53	13,2	0,04	1,0	1,35	33,7
N organický	[mg/l]	29	2,34	2,25	0,23	0,33	14,1	0,14	6,0	0,69	29,5
P celkový	[mg/l]	16	0,157	0,150	0,020	0,025	15,9	0,008	5,1	0,080	51,0
Fluoridy	[mg/l]	25	1,01	1,00	0,01	0,13	12,6	0,03	3,0	0,25	24,8
Mn	[mg/l]	16	0,498	0,500	0,050	0,050	10,0	0,011	2,2	0,110	22,1
Fe	[mg/l]	37	0,20	0,20	0,02	0,02	10,0	0,01	4,5	0,04	20,0
B	[mg/l]	32	0,98	1,00	0,10	0,12	11,9	0,05	5,1	0,20	20,4
Al	[mg/l]	37	1,46	1,50	0,08	0,15	10,3	0,01	0,7	0,32	21,9
Celkové kyanidy	[mg/l]	32	0,048	0,050	0,001	0,007	14,4	0,002	4,2	0,015	31,3
Fenoly	[mg/l]	24	0,042	0,040	0,002	0,007	16,8	0,002	4,8	0,025	59,5
Absorbance 254 nm	[-]	17	0,051	0,040	0,004	0,006	11,7	0,001	2,0	0,030	58,8
Humínové látky	[mg/l]	44	2,88	2,88	0,16	0,55	19,0	0,11	3,8	1,10	38,2
Aniontové tensidy	[mg/l]	37	0,49	0,50	0,04	0,07	14,4	0,02	4,1	0,13	26,5
TOC	[mg/l]	34	10,1	10,0	0,5	1,1	11,1	0,1	1,3	2,4	23,8
RL sušené	[mg/l]	44	741	750	29	68	9,1	8	1,1	179	24,2
RL žíhané	[mg/l]	25	394	400	30	35	8,8	4	1,0	68	17,3
Nerozp. látky	[mg/l]	22	21	25	5	3	13,6	1	4,8	6	28,6
Barva	[mg/l Pt]	23	21	20	1	3	12,0	0	1,9	8	38,1
Zákal	[ZFn]	44	9,7	10,0	0,5	1,01	10,4	0,20	2,1	2,00	20,6
Zákal	[ZFt]	29	9,3	10,0	0,5	1,17	12,6	0,45	4,8	2,00	21,5

Tabulka 2: Porovnání úspěšnosti laboratoří podle Z-skóre a En čísla

Identifikace programu	PT/CHA/1/2005	PT/CHA/2/2005	PT/CHA/3/2005	PT/CHA/4/2005	PT/OVZ/3/2005
Počet všech dodaných výsledků	294	1584	383	1778	84
Počet výsledků dodaných s rozšířenou nejistotou	202	1041	252	1160	56
Počet výsledků dodaných s rozšířenou nejistotou v %	69	66	66	65	67
Úspěšnost celkem dle Z-skóre (%)	92	89	-	92	86
Úspěšnost celkem dle En čísla (%)	77	85	-	82	70

Obrázek 1: Ethylbenzen v ovzduší**Ethylbenzen**

Počet laboratoří, které dodaly výsledky :	12
Minimum a maximum naměřených hodnot :	7,5 - 24,6 $\mu\text{g/vzorek}$
Minimum a maximum pro udělení Osvědčení :	9,0 - 21,0 $\mu\text{g/vzorek}$
Průměr laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků:	17,3 $\mu\text{g/vzorek}$
Vztažná hodnota :	15,0 $\mu\text{g/vzorek}$



ZÁVĚR

Zkoušení způsobilosti umožňuje laboratořím prakticky prokázat kvalitu svých výsledků. Účast v programech zkoušení způsobilosti poskytuje akreditovaným laboratořím nebo laboratořím, které o akreditaci usilují, významnou přidanou hodnotu. Odpovídající a ekonomicky efektivní využití výsledků programů zkoušení způsobilosti akreditačním orgánem může snížit náklady laboratořím na akreditaci.

Výkon laboratořím lze hodnotit podle různých kritérií. V letošním roce CSlab spol. s r.o. hodnotí úspěšnost laboratořím dle Z-skóre. Laboratoře mohou uvést i svoji rozšířenou nejistotu výsledků. Letošní rok je rokem zkušebním, protože se musejí porovnat reálné výstupy z obou modelů. Zkušenosti ukážou další vývoj v hodnocení výsledků zkoušení způsobilosti.

LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO/IEC 17025:2001 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratořím.
- [2] MPA 30-01-04 Zkoušení způsobilosti. Český institut pro akreditaci, Praha 2004.
- [3] EA Evropská spolupráce pro akreditaci 3/04 Využití zkoušení způsobilosti jako nástroje pro akreditaci v oblasti zkoušení, 2001.

VOLBA ODBĚROVÝCH A MĚŘICÍCH MÍST PRO ZÍSKÁVÁNÍ DAT K ŘÍZENÍ MODERNÍCH VODÁRENSKÝCH A ČISTÍRENSKÝCH TECHNOLOGIÍ

Petr Dolejš*, Jiří Wanner**

*) Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT Brno
dolejs@fch.vutbr.cz

**) Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha
jiri.wanner@vscht.cz

Úvod

Česká republika učinila za několik minulých let významné kroky k harmonizaci svého právního systému k unijnímu právu *acquis communautaire*. Zvláště důležité a sledované to je na úseku „environmental *acquis*“, kam patří i právní předpisy pro nakládání a vypuštění odpadních vod a pro kvalitu pitné vody. Proto není překvapením, že za posledních několik let i technologie čištění odpadních vod a pro úpravu pitné vody zaznamenaly značných změn.

Jednoduché biologické čistírny o jednom reaktoru, kde se z odpadní vody eliminovala pouze organická složka, byly nahrazeny složitějšími mnohareaktorovými aktivačními systémy schopnými biologickou cestou odstraňovat i nutrienty dusík a fosfor na úroveň požadovanou legislativou. Přitom požadovaná kvalita vypouštěných odpadních vod je velmi vysoká, zejména s ohledem na závazek české vlády vůči Bruselu aplikovat na našem území standardy platné pro tzv. *citlivé oblasti*.

Klasické jednostupňové a dvoustupňové úpravy, jejichž základní koncepce je dnes již více než půlstoletí stará, jsou v období zejména posledního zhruba jednoho desetiletí často nahrazovány novými procesy a postupy [1-4]. To platí jak na rekonstrukce starých úpraven, tak zejména na stavbu nových úpraven ve vodárensky vyspělých zemích. Je zřejmé, že nové technologické procesy budou vyžadovat i poněkud odlišné či dokonce zcela nové přístupy k jejich řízení. Je také možné říci, že i klasické technologické schéma úpravy pitné vody umožňuje nasazení nových postupů k optimalizaci provozu těchto technologických stupňů.

Kvalita odtoku z moderní čistírny odpadních vod či kvalita upravené pitné vody není daná jen typem či konfigurací použité technologie, ale stále více se potvrzuje, že moderní technologie je nutno i správně řídit. V tomto příspěvku bude snaha objasnit potřeby řízení především na moderní ČOV, tj. kde (v jakých technologických uzlech) a co (jaké veličiny, parametry) je účelné měřit a řídit. Proces řízení má několik základních kroků, k těm nejdůležitějším patří:

- získání spolehlivých podkladů
- učinění rozhodnutí a formulace náplně řídicího opatření
- vyhodnocení správnosti a účinnosti řídicího zásahu
- případná korekce rozhodnutí

Zatímco druhý a poslední krok lze činit dnes již pomocí takových nástrojů jako jsou matematické modely řízených procesů a expertní systémy, podporující a nebo i nahrazující zkušenosti a praxi zodpovědného pracovníka, první a třetí krok je možno učinit jen na základě dostatek věrohodných a objektivních informací o řízeném systému. Přitom se nemůže jednat o nahodilá data, naopak, data pro rozhodování musejí být součástí rozsáhlejšího souboru získávaného v delším časovém úseku, tj. musejí pokud možno pocházet ze systematického sledování provozu čistírny odpadních vod.

Samozřejmou nutností je sledování základních parametrů na čistírně, které nám dávají jednoznačnou představu o zatížení a funkci systému. Avšak kromě běžných chemických a biologických parametrů je nutno sledovat, zda jsou vůbec dosaženy příslušné kultivační podmínky v jednotlivých reaktorech (redox potenciál, doby zdržení a kontaktu, apod.). Velice důležitým parametrem u těchto systémů je například stáří kalu. K jeho přesnému udržování je nutná bilance množství biomasy ve všech reaktorech a proudech (vstupech a výstupech) systému. Bez takového jednoduché bilance nebudeme nikdy vědět o systému to nejdůležitější: na jaké úrovni je složení biomasy v systému a co lze od aktivovaného kalu očekávat za čistící schopnosti. V neposlední řadě má stáří kalu i významný vliv na sedimentovatelnost aktivovaného kalu, která patří k jedné z nejčastěji řízených veličin.

Nutnost sledování funkce kalového hospodářství vyplývá z toho, že tento proces může sekundárně ovlivnit i některé parametry aktivačního procesu. Především je-li vracena kalová voda zpět do přítoku, může významně ovlivnit složení odpadní vody a tím i celkové chování systému. Například dodnes nelze jednoznačně předpovědět, zda u systémů se zvýšeným odstraňováním fosforu biologickou cestou bude docházet k uvolňování

fosforu z přebytečného aktivovaného kalu ve vyhnívacích nádržích zpět do kalové vody fosfor a v jakém rozsahu, neboť toto závisí na řadě lokálních faktorů.

Tak, jak je pro ČOV je základním parametrem zatížení systému, je kvalita surové vody základním parametrem pro navrhování a provoz úpraven vody. Jistou odlišností úpraven od čistíren je zřejmě to, že zatímco kvalita přítoku na ČOV a její změny závisí většinou na vysvětlitelných a relativně dobře předpověditelných resp. opakujících se jevech (denní rytmus obyvatel, činnost velkých firem atp.), kvalita surové povrchové vody pro úpravu na vodu pitnou je závislá zejména na přírodních podmínkách. A z našich každodenních zkušeností s úspěšností předpovědi počasí si můžeme jistě učinit i závěr, jaká je asi možnost předpovídat kvalitu surové vody, která přichází v průběhu celého roku na úpravnu. Proto je důležité, aby celá technologická linka úpravy měla schopnost reagovat na měnící se kvalitativní parametry surové vody. Zajištění tohoto požadavku však není vůbec jednoduché. Důvodem je nejen to, že je obtížné zajistit téměř kontinuální zjišťování technologicky významných proměnných, ale také to, že naše poznání probíhajících procesů a jejich vazeb na kvalitativní parametry surové vody je stále ještě omezené.

SPECIFIKACE MĚRNÝCH A ODBĚROVÝCH MÍST V ČISTÍRNĚ

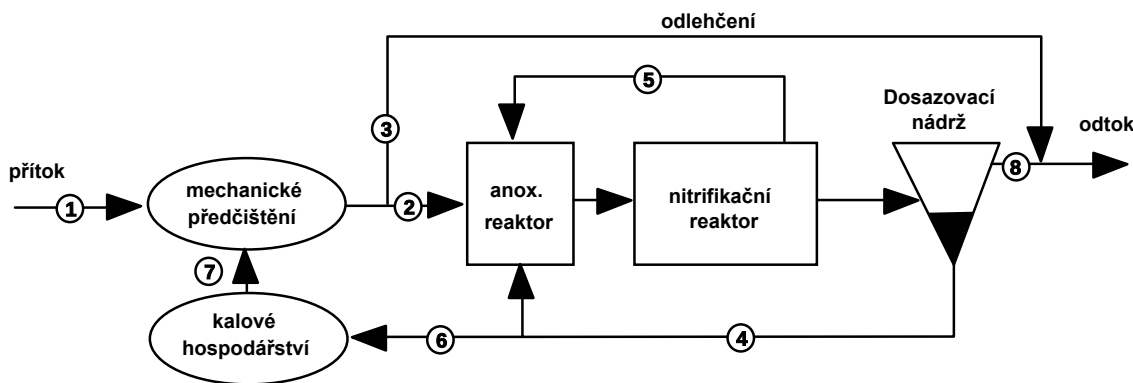
Abychom mohli správně navrhnout měrná a odběrová místa na čistírně, musíme si nejdříve uvědomit co, jak, a za jakým účelem chceme měřit či analyzovat. K hodnocení funkce systému bude nutno sledovat následující tři oblasti:

1. potřebné toky pro látkové bilance
2. řízení kultivačních podmínek
3. složení vod a kalů.

Na základě tohoto schématu pak bude možné určit vhodná měrná a odběrová místa na dané ČOV.

1. Potřebné toky pro bilance

K bilancování jednotlivých složek potřebujeme znát toky jednotlivými hydraulickými uzly na čistírně. Na Obr.1 je znázorněno jednoduché technologické schéma technologické linky čištění odpadních vod s nitrifikací a s předřazenou denitrifikací s vyznačenými příslušnými místy, kde by měly být měřeny průtoky.



Obr.1 Schéma technologické linky ČOV s označenými profily pro měření toků nezbytných k bilancování složek

Jednotlivá místa mohou být označena následovně:

1. celkový průtok odpadní vody
2. průtok odpadní vody biologickou částí ČOV
3. průtok odpadní vody dešťovým odlehčovačem
4. průtok vratného kalu
5. průtok interní recirkulace
6. množství přebytečného kalu
7. průtok kalové vody
8. průtok vyčištěné odpadní vody z dosazovací nádrže

2. Kontrola kultivačních podmínek

Základní kultivační podmínky v jednotlivých reaktorech systému lze stanovit z následujících měření:

- redox potenciál
- koncentrace kyslíku
- pH
- teplota

Měření těchto hodnot by měla být doplněna znalostí hydraulických charakteristik reaktorů a vůbec celého systému [5]. Měly by být získány informace o míchání, zkratových prouděch, místech, kde by mohlo docházet k rozbíjení vloček, odplynění, v oběhové aktivaci by měla být stanovena i délka dráhy kapaliny resp. doba oběhu. Hydraulický režim hraje obrovskou roli a vhodnou eliminací nežádoucích hydraulických jevů lze na ČOV dosáhnout značných zlepšení funkce systému.

3. Sledování složení vod a kalů

Složení odpadní vody, kvality průběhu čištění a složení kalů je dáno analytickými stanoveními nejrozumnějšího druhu [6]. Kvalita kalu je určována mikrobiologickými a mikroskopickými stanoveními, aktivita biomasy pak specifickými kinetickými testy. Důležité je dále rozdělení sledování z hlediska [7-9]:

- provozního sledování účinnosti čištění (určené především pro potřeby vodoprávních orgánů)
- "technologického" sledování pro hodnocení nějakého stavu či problému; technologické sledování je zároveň podkladem pro řízení procesu a tvoří i vstup do modelů a expertních systémů.

Tab.1. Přehled analýz a dat nutných k provoznímu a technologickému sledování ČOV na přítoku (př), odtoku (od) a v oxické (ox), anoxické (anx) a anaerobní (ana) části systému.

Sledování		provozní					technologické				
Odběr. místo		př	od	ox	anx	ana	př	od	ox	anx	ana
pH	-	X	X				X	X	X		
Teplota	°C	X	X				X	X	X		
Rozp. kyslík	mg/l			X					X		
Konduktivita	µs/cm						X				
Nerozp. látky	mg/l						X	X	X	X	X
Těkavé NL	mg/l								X		
CHSK celková	mg/l	X	X				X	X			
CHSK filtrovaná	mg/l						X	X	X	X	X
BSK ₅ celková	mg/l	X	X				X	X			
BSK ₅ filtrovaná	mg/l						X	X			
N kj. celkový	mg/l	X	X				X	X			
N kj. filtrovaný	mg/l						X	X	X	X	X
N-NH ₄	mg/l	X	X				X	X	X	X	X
N-NO ₂	mg/l						X	X	X	X	X
N-NO ₃	mg/l		X				X	X	X	X	X
P celkový	mg/l	X	X				X	X			
P-PO ₄	mg/l	X	X				X	X	X	X	X
Alkalita filtr.	mmol/l	X	X				X	X	X	X	X
Chloridy	mg/l						X				
Sulfidy	mg/l						X				
těkavé m. kys.	mg/l						X				X
„kvalita kalu“:											
Kalový index	ml/g			X					X		
Ředěný KI	ml/g			X					X		
Objem kalu po 30'	ml			X					X		
Obj.k. 30' u DSVI	ml			X					X		

Tab.1 udává souhrn analýz, které přicházejí v úvahu při provozním a technologickém sledování ČOV. V tabulce jsou pro přehlednost uvedeny i některé parametry nutné pro kontrolu kultivačních podmínek. Provozní a technologické parametry jsou dále rozčleněny na přítok, odtok, oxický a anoxický a anaerobní reaktor. V případě, jsou-li předřazeny usazovací nádrže, jsou parametry technologického sledování přítoku v naprosté většině uvažovány jako *parametry přítoku na biologickou část čistírny po primárním usazování*. U provozního sledování parametrů se naopak rozumí přítok surové odpadní vody na čistírnu.

Pro možnost provedení úplné bilance forem dusíku a fosforu je nutno znát příslušné bilancované složky ve všech proudech na čistírně včetně *proudu kalové vody*.

Velice detailní rozbor je nutno provádět v případě použití výsledků pro matematické modelování aktivačního systému. Frakcionaci odpadní vody jdoucí do biologické části systému je nutno provádět podle speciálních předpisů a metodik [10]. Ke kalibraci matematických modelů, tj. k výpočtu parametrů a některých kinetických konstant, je nutno provádět řadu nejrozumnějších kinetických testů. Použití běžně získávaných dat z ČOV pro účely matematického modelování aktivačních procesů je vždy problematické. To platí zejména při využití výstupů z modelu pro řízení provozu expertními systémy.

Měření koncentrace sušiny kalu by mělo být provedeno v případě určování stáří kalu ve všech reaktorech, aby bylo možno vypočítat celkovou zásobu kalu v systému (koncentrace sušiny kalu v míchaných a provzdušňovaných reaktorech se může významně lišit!). Je nutno znát přesně i celkové množství odtahovaného kalu (nejlépe jako kg sušiny) a množství kalu, které uniklo odtokem (nejlépe jako kg sušiny).

V případě výpočtu jakýchkoliv rychlostí procesu je vždy nutno znát koncentraci biomasy v daném reaktoru. Objemové rychlosti nejsou reprezentativní, a je proto nutno vše vyjadřovat v rychlostech *specifických* (tj. vztažených na koncentraci sušiny kalu).

Volba odběrových míst

Správná volba odběrových míst je klíčovým rozhodnutím při monitorování ČOV. Určíme-li totiž výběrová místa nesprávným způsobem, může se stát, že pracně získaná data nám neukáží o čistírně to, co bychom si přáli. Kromě správně zvolených odběrových míst pak je velice důležité provést správně i odběr vzorků. Toto jsou dva předpoklady, které musí být za každou cenu dodrženy, chceme-li správně řídit funkci čistírny.

Volba měrných a odběrových míst bude opět záviset na tom, zda půjde o provozní sledování nebo sledování technologické.

Měrná a odběrová místa provozního sledování

Průtoky:	v profilech 1,2,3,4,5,6,7,8 dle Obr.1
pH, teplota:	přítokový a odtokový žlab
rozpuštěný kyslík	oxické reaktory systému
analytická stanovení	na přítoku v surové odpadní vodě a odtoku z ČOV dle Tab.1
kalový index	kal odebrat z oxického tanku před vstupem do dosazovací nádrže

Měrná a odběrová místa technologického sledování

Odběrová místa jsou v souladu s Tab.1. Jako odběrové místo přítoku se rozumí vstup na biologickou část čistírny. V případě absence primárního usazování se rozumí jako přítok surová odpadní voda. V případě přítomnosti primárního usazování se rozumí odpadní voda po projití usazovacími nádržemi při vstupu na biologickou část ČOV. Kal na stanovení KI se odebírá opět z oxického tanku před vstupem do dosazovací nádrže.

V případě instalace pevného odběráku je prvořadě znát kvalitu a kvantitu odpadních vod přítoku a odtoku z ČOV. Pro dlouhodobější technologické sledování je vhodné umístit automatický odběrák i do koridoru vedoucího na biologickou část ČOV. Ostatně detaily odběru vzorků pro účely vykazování provozních dat vodoprávním úřadům jsou upraveny v rozhodnutí o povolení vypouštění odpadních vod.

Biologický rozbor kalů

Standardní rutinní biologický rozbor aktivovaného kalu je nutno provádět s čerstvým kalem odebraným nejlépe z oxické části systému. V případě specifických analýz je pak nutno odebrat kal z anaerobní či anoxické zóny. Je-li na ČOV problém s nadměrným tvořením pěn, je nutno přímo provést mikrobiologický rozbor pěny odebrané z míst, kde se akumuluje. Někdy pro odhalení problému vláknitého bytění na čistírně nestačí pouze rozbor aktivovaného kalu z reaktorů, ale je nutno provést průzkum i kanalizačního přivaděče, odkud může být systém inokulován některými vláknitými mikroorganismy (např. *Sphaerotilus natans*) rostoucími na stěnách kanálů. Odběr vzorků a jejich zpracování a mikrobiologické ohodnocení je popsáno v literatuře [11,12].

ZÁKLADNÍ ŘÍZENÉ TECHNOLOGICKÉ PARAMETRY V AKTIVAČNÍCH SYSTÉMECH BIOLOGICKÉHO ODSTRAŇOVÁNÍ NUTRIENTŮ

K dosažení optimální funkce ČOV je nutno vybrat všechny základní technologické parametry, které by svou povahou a vlivem mohly mít na chod ČOV vliv a pokusit se je řídit s ohledem na jejich vzájemné vazby. Je např. zbytečné provést dokonalou optimalizaci parametrů dosazovací nádrže, jestliže aktivační nádrž bude řízena tak, že kvalita z ní vycházející aktivační směsi bude nestabilní. Následující pasáž shrnuje technologické parametry, které se mohou výrazně projevit na chování ČOV a jejichž řízení v požadovaném rozsahu je předpokladem optimalizace funkce ČOV, a to jak klasickým způsobem, tak nasazením expertních systémů.

Usazovací nádrže

Hydraulická doba zdržení rozhoduje o množství organického substrátu a jeho formě (poměr rozpuštěný/partikulovaný) vstupujícího do aktivačního procesu. Řízení kvality primárního odtoku je důležité zejména v systémech se společným biologickým odstraňováním dusíku a fosforu.

Aktivační proces

V aktivačním procesu lze řídit řadu parametrů, ale zatímco některé ovlivňují výsledný efekt spíše nepřímo, existují jiné parametry, které zásadním způsobem ovlivňují funkci aktivačního systému proto, že ovlivňují přímo složení a kvalitu biocenózy aktivovaného kalu. K těmto základním parametrům patří zejména:

- stáří aktivovaného kalu (doba zdržení biomasy), které ze své definice přímo určuje, jaké mikroorganismy se mohou v systému udržet vzhledem k jejich čisté růstové rychlosti (μ -b); s tímto parametrem úzce souvisí řízení koncentrace aktivační směsi (viz níže)
- s kinetikou procesů úzce souvisí reakční doby, v tomto případě doby kontaktu vztažené na aktivační směs, které rozhodují, zda-li daná reakce může dosáhnout požadované koncové koncentrace výchozí látky (či produktu)
- k dosažení určitých výsledků při odstraňování nutrientů či při řízení separačních vlastností musíme navodit podmínky pro metabolickou selekci; základním parametrem který můžeme přímo měřit a také řídit je hodnota redox potenciálu v jednotlivých sekcích a v oxickém stupni pak koncentrace rozpuštěného kyslíku
- vzhledem k separaci aktivovaného kalu gravitační sedimentací, má řízení výše uvedených parametrů smysl pouze tehdy, vykazuje-li aktivovaný kal požadované separační vlastnosti; řízení separačních vlastností je tak rovněž nedílnou součástí optimalizace funkce čistírny, ovšem v tomto případě má pojem „řízení“ mnohem širší obsah a na rozdíl třeba od řízení dodávky kyslíku v sobě zahrnuje celou řadu operací a procesů (detailní přehled viz [12])

Dosazovací nádrž

Cílem řízení provozu dosazovací nádrže je dosahování:

- co nejnížšího obsahu biomasy v odtoku
- a naopak co nejvyšší koncentrace biomasy v proudu odtahovaného zahuštěného kalu

Tyto funkce lze řídit třemi základními parametry, kterými jsou:

- hydraulická doba zdržení (tj. čas který je pro separaci k dispozici)
- jednotkové množství biomasy, kterou je nutno odsadit a zahustit, tj. plošné látkové zatížení dosazovací nádrže
- doba zdržení biomasy ve vrstvě zahuštěného kalu, kterou ovšem nelze řídit přímo, ale kombinovaným řízením kapacity shrabovacího zařízení a odtahu zahuštěného kalu

MĚŘENÍ NA ÚPRAVNÁCH PITNÉ VODY

Stejně tak jako v případě čistírny, i na úpravě pitné vody je nezbytné stanovit co, jak, a za jakým účelem chceme měřit či analyzovat. V zásadě jde tedy o stanovení odběrových míst a příslušných typů měření, která slouží k určení těchto provozních parametrů:

1. toků hmoty pro látkové bilance
2. dávek vodárenských chemikálií
3. nastavení pracovních režimů jednotlivých zařízení (vnos energie do agregačních reaktorů, perioda odkalování sedimentačních nádrží, délka filtračního cyklu atp.).

Nebudeme se zde věnovat sledování prováděnému za účelem zjištění kvality výrobku – upravené pitné vody, které je požadováno pro účely plnění požadavků našich právních předpisů. To je dle našeho názoru srozumitelně upraveno a dobře zavedeno v praxi.

Pozornost zaměříme na vybraná tzv. „technologická“ sledování, která se provádí (či mohou provádět) pro zhodnocení chodu jednotlivých částí technologické linky úpravní. Technologické sledování je i jako v případě ČOV zároveň podkladem pro řízení procesů a tvoří též vstupní informace pro modely a expertní systémy. Protože jsou čistírny ve srovnání s úpravami vod uspořádáním technologické linky poněkud homogennější, není v omezeném rozsahu tohoto příspěvku možné věnovat se možným variantám a jim příslušným doporučením vhodných technologických měření.

V srovnání se zavedenou laboratorní rutinou, která je prováděna často na úrovni akreditovaných laboratoří, jsou technologická měření často na velmi nízké úrovni. To platí jak o kvalitě získávaných údajů, tak o jejich využívání pro řízení vodárenských provozů. Ve většině případů například není kvalita surové vody nijak průběžně analyzována a spoléhá se na laboratorní rozbor. I když zejména při úpravě vody z nádrží nejsou změny kvality surové vody nijak rychlé, při úpravě vody odebírané přímo z toku není situace již tak příznivá. V mezidobí práce laboratoře (noc, svátky) je většinou úpravná odsouzena řídit provoz téměř naslepo. Provozní pracovník nemá většinou žádný relevantní údaj, jak stabilní je kvalita surové vody a zda není potřeba měnit nastavení provozních parametrů technologické linky. Na jedné straně tedy máme většinou dobře vybavené kontrolní laboratoře, které pečlivě a často akreditovaně hodnotí činnost souborů zařízení úpravní vody, jejichž řízení je však závislé na zkušenostech a odhadu obsluhy a také na náhodě, jak se jí povede na případné změny kvality vstupní suroviny zareagovat. Domníváme se, že technologická měření jsou v běžné praxi velmi podceňována.

To je v dosti příkrém rozporu se snahou zajištění kvality pitné vody, která využívá např. principu HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points – analýzy a určení kritických kontrolních bodů), či Water Safety Plans či Risk assessment/risk management approach. Více je o těchto principech při úpravě pitné vody uvedeno v publikaci Huškové a Kožíška [13]. Tyto principy vycházejí z reality, která říká, že zjištění nedostatečné kvality produktu (špatný výsledek) má omezenou hodnotu v tom, že je k dispozici většinou již pozdě, kdy spotřebitel špatnou vodu již mohl vypít. Podstatou těchto principů je proto snaha o zajištění jednak kontroly celého procesu výroby vody a optimálního chodu celé technologické linky úpravní a dokonce do ní patří i zajištění kvalitního zdroje vstupní suroviny – surové vody.

To vše samozřejmě staví technologickou (provozní) analytiku do nového světla. Cílem je zabezpečit již jednotlivé části technologické linky úpravní tak, aby již těmito opatřeními bylo s vysokou pravděpodobností zajištěno, že výsledný produkt bude splňovat veškeré požadavky na výrobek – pitnou vodu – a „výstupní kontrola jakosti“ bude jen ověřovat, že tomu tak skutečně je. V nedávné minulosti jsme však byli svědky v některých společnostech opačného posunu. Technologům byly laboratoře na úpravárnách „odňaty“, nemají do nich někdy ani přístup (v případě jejich akreditace) a v tomto svém postavení nemají daleko k pocitům, které vedly Petra Bezruče k jeho pseudonymu. Technolog, který se stává jen osobou provádějící odběr vzorků a vyplňovačem žádanek o stanovení je podle našeho názoru ochuzen o řadu provozních podnětů ke zlepšování provozu, vlastnímu odbornému růstu a v neposlední řadě i k plnohodnotnému plnění úlohy technologa pro svého zaměstnavatele.

Z rozboru možné aplikace principu HACCP na úpravu pitné vody vyplývá, že se velmi často musí opírat o kontinuální analyzátory. Obecně je pak třeba určit, jaký má být účel určitého měření a poté rozhodnout, zda bude prováděno ručně (diskontinuálně) či s nasazením kontinuálního analyzátoru. U diskontinuálního měření bude vždy problém, že na zjištěnou chybu v procesu bude obsluha reagovat až se zpožděním, kdy je již voda špatné kvality na cestě ke spotřebiteli či jím je již zkonsumována.

Pokud by šlo o měření, které má zjišťovat jeden z parametrů stanovených např. vyhláškou 252/2004 Sb., tak je zřejmé, že například měření zákalu v upravené vodě je ničím nenahraditelné a analyzátor či kohout pro ruční odběr vzorků je nezbytné umístit do takového místa technologické linky, ve kterém má kontrolovaná voda tento ukazatel splňovat (odtok z úpravní).

Avšak pokud budeme sledovat kontinuálním měřením kvalitu filtrátu, bude to mít zcela zřejmě jiný účel. Půjde o měření, jehož primárním cílem je získání informací pro kvalitní řízení technologických procesů, které v úpravně vody probíhají, a to od vstupu surové vody do úpravní až po stupeň pískové filtrace. Toto měření má za úkol informovat obsluhu, zda daný filtr a procesy, které jsou zařazeny v technologické lince před tímto filtrem, pracují ve vhodném režimu resp. jak se na měřeném ukazateli projevují změny technologických proměnných (dávky koagulantu, pH, délky filtračního cyklu atp.).

Vrátíme-li se k již zmíněnému měření zákalu, můžeme uvést, že je historicky jedním z hlavních parametrů, které byly při úpravě vody hodnoceny. Zejména proto, že zákal byl dlouho hlavním senzorem ukazatelem kvality upravené vody a technologie úpravy vody se proto soustřeďovala na surové vody, které obsahují zákal. Zákal byl navíc relativně snadno měřitelný a brzy byla k dispozici také vhodná instrumentální technika. Zákalu se také věnovala převážná většina teoretických studií po dobu více než sto let. Teprve později byly exaktně studovány další kvalitativní parametry kvality upravené vody (např. bakteriologické a chemické ukazatele).

Měření zákalu je dnes na moderních úpravnách nahrazováno či doplňováno analýzou velikostní distribuce částic, protože tento údaj umožní mnohem lepší řízení technologické linky než klasické velmi hrubé a navíc i těžko interpretovatelné měření jen samotného zákalu. Zatímco zákal informuje jen o tom, jaká je intenzita částicemi (majících různé velikosti a vlastnosti) rozptýleného (či zachyceného) světla, analyzátor velikostní distribuce částic slouží i jako nepřímá náhrada např. kontinuálního měření kryptosporidií a giardií.

Teprve s rozvojem poznání se postupně ukazovalo, že při úpravě zejména povrchových vod hrají hlavní roli, která určuje do značné míry koncepci a provozní parametry technologické linky úpravy, přirozené organické látky a později i organismy v surové vodě. Zejména přirozené organické látky jsou prekursory vedlejších produktů desinfekce (THM, HAA atp.) a zdrojem řady dalších potíží, které vznikají zejména při rozvádění pitné vody v distribuční síti. Na koncentraci a chemických vlastnostech přirozených organických látek (též je možné použít termínu huminových látek) téměř zcela závisí optimální dávka koagulantu a také hodnota vhodného pH při koagulaci. V hmotnostním vyjádření je optimální dávka koagulantu ovlivněna asi 10 až 100 krát méně zákalem než huminovými látkami.

Proto považujeme za vhodné, aby na úpravnách bylo k dispozici měření, které pomůže obsluze řídit dávkování koagulantu podle změn kvality surové vody a současně také umožní kontrolovat separační účinnost filtrů (zejména u jednostupňových úprav).

Takovýmto ideálním měřením by bylo stanovení celkového rozpuštěného organického uhlíku. To je však zatím velmi nákladné. Jeho vhodnou náhradou pro získání potřebných technologických informací je kontinuální analýza UV absorbance při 254 nm. Pokud je tento parametr sledován v surové vodě, na odtoku z každého filtru a dále pak i po dalších technologických operacích (např. ozonizaci, filtraci aktivním uhlím) dává vcelku dobrou informaci o celkovém odstranění organických látek podél technologické linky úpravy. Údaje je možné z různých míst vzájemně porovnávat a vytvářet tak určitá účinnostní kritéria chodu úpravy.

Pro podobná měření je měření zákalu vhodné jen zčásti či je spíše nevhodné. Je možné si představit situaci, kdy má běžná surová voda hodnotu zákalu např. 0.5 ZF. Pokud vypadne dávkování koagulantu a celý separační proces se zhroutí, bude mít voda po filtraci (buď stále nebo po určité přechodné době) hodnotu zákalu o něco menší než jakou má voda surová a bude tedy bez problémů v tomto kontinuálně sledovaném ukazateli splňovat požadavek vyhlášky 252/2004 Sb. Měření zákalu tedy upozorní jen na takovou situaci, kdy dojde k provozní chybě na jednom filtru a začne například pronikat suspenze do filtrátu pokud bude překročena délka filtračního cyklu či dojde k prudkému zvýšení průtoku vody filtrem, které bude mít za následek vyplavování zadržovaných suspenzí do filtrátu.

Porovnáme-li údaje o výstupech z analyzátoru UV absorbance a zákalu ve dvou hypotetických situacích uvedených v předchozím odstavci, dojdeme k tomuto výsledku. Zatímco výpadek dávkování koagulantu či dokonce jen významnější odchylka od optimální dávky bude analýzou UV absorbance citlivě zaznamenána, zákal tuto informaci nemůže z podstaty měření vůbec poskytnout a nebo ji jen poskytne na těžko odhalitelné hranici mezi přirozeným driftem údajů měřených v reálném technologickém procesu. Pokud dojde k překročení délky filtračního cyklu, bude stejně tak jako zákal i UV absorbance reagovat na zvýšení koncentrace částic v analyzované vodě zvýšením hodnoty měřeného údaje.

Jako nevhodné považujeme měření zákalu jedním čidlem pro několik filtrů. Tato koncepce neodpovídá současnému stavu poznání ve světě v oblasti měření ve vodárenských provozech. Vedení vzorku např. na vzdálenost desítek metrů k analyzátoru znamená, že za měřený bod je vlastně zařazen další „technologický“ prvek, ve kterém může docházet ke změnám měřeného vzorku (sedimentaci, sekundární agregaci, adhezi na stěnách dopravní trasy, vyplavování usazenin a nárostů při změně průtoku atp.). Tím jsou více či méně znehodnoceny údaje i dobře pracujícího analyzátoru a „měření“ se zdá v tomto uspořádání jako „laciné“, avšak vzhledem k tomu, že údaje jsou nepoužitelné, se vlastně jedná o zbytečnou investici.

V předchozích odstavcích diskutovali jen dvě možná technologická stanovení – zákal a absorbanci při 254 nm. Obě tato stanovení jsou příkladem skupinových (zástupných) stanovení. Na obě tato stanovení jsou jistě v rámci správné laboratorní praxe kladeny nároky na přesnost, správnost, reprodukovatelnost. To je jistě v pořádku a každý s tím souhlasí. Avšak musíme se na druhou stranu také ptát, jaká se nabízí technologická interpretace výsledků všech analýz, které se na úpravnách provádějí? Víme vůbec, co nám ve svých důsledcích říkají i takto banální stanovení a jak „dešifrovat“ takto získané údaje pro provoz dané technologické linky? Konkrétně na uvedených dvou jistě velmi užitečných parametrech můžeme ilustrovat zajímavý rozpor. Získáme z hlediska hydroanalytické chemie velmi kvalitní výsledek, se kterým si však pro řízení konkrétního provozu zatím víme jen velmi málo rady, jak máme na jejich změny či dosažení konkrétních hodnot odpovídajícím způsobem technologicky reagovat. Na druhou stranu si při podrobné analýze procesů v různých technologických linkách můžeme být téměř jisti, že zdaleka nezískáváme všechny potřebné údaje, které by pro dokonalé řízení probíhajících procesů byly potřeba. A to je jistě obrovská výzva pro další práci v této oblasti.

ZÁVĚRY

Moderní vodárenské a čistírenské technologie představují dnes již komplexní soubory procesů a operací. Navíc se na stabilitě procesů a kvalitě produktu projevují, a to zejména u vodárenských technologií, obtížně předpověditelné změny a kolísání v kvalitě upravované (čištěné) vody. Proto kromě analýz a měření k získání údajů vyžadovaných příslušnou právní úpravou (např. rozhodnutím vodoprávního úřadu o povolení vypouštění odpadních vod či příslušným předpisem o požadované jakosti pitné vody) jsou ve vodárenských i čistírenských provozech prováděny chemické i biologické rozborů a měření průtoků různých médií, která slouží operativnímu řízení vlastní technologie. U takovýchto analýz se často používají i jiné metody než jsou předepsány pro získávání údajů pro státní správu. Při tomto „technologickém“ sledování a měření je upřednostňována operativnost, takže jsou často využívány orientační zkrácené testy, které rovněž nevyžadují špičkovou kvalifikaci personálu, který tyto analýzy a měření provádí. Tato měření jsou navíc doplňována testy nutnými k zjištění potřebných kinetických konstant pro matematické modely, které tvoří základ expertních systémů řízení technologických procesů.

Oproti technologickým sledováním, kdy volba odběrového místa, četnost odběrů i použité analytické metody jsou v kompetenci technologa provozu (a kde hlavním omezujícím faktorem v jeho rozhodování je cena tohoto sledování) je nutno realizovat provozní sledování, která mají dokumentovat chod vodárenského či čistírenského provozu pro potřeby státní správy na úseku vodního hospodářství (vodoprávní úřady) či orgánů dozoru kvalitu pitné vody. Tady samozřejmě ustupuje zájem technologa do pozadí, volba odběrového místa, četnost odběrů i použité analytické metody musí odpovídat příslušným právním předpisům. Způsob odběru vzorků, měření průtoků i vlastní analýza podléhá akreditaci. S ohledem na vysokou ekonomickou náročnost tohoto typu sledování by bylo vhodné i tomto případě maximálně zohledňovat potřeby vodárenského nebo čistírenského provozu, tak aby i takto získaná data měla pro technologa provozu nějakou vypovídací hodnotu a nekončila pouze v databázích příslušných úřadů.

LITERATURA

1. Dolejš P. (2004). Vodárenský výzkum a inovace v Austrálii. *SOVAK*, 13, č. 7-8, 211-213.
2. Dolejš P. (2005). *Emerging Technologies* – nové vodárenské technologie ze semináře AWWA Research Foundation. Sborník VIII. mezinárodní konference Voda Zlín 2005, s. 19-24. VaK Zlín, Zlín 2005.
3. Chudoba P., Čížík M. (2005). Membránové technologie pro úpravu pitných vod – příklad ÚV Méry sur Oise (Francie). Sborník VIII. mezinárodní konference Voda Zlín 2005, s. 19-24. VaK Zlín, Zlín.
4. Dobiáš P., Dolejš P., Drda M., Svoboda M. (2004). Poloprovazní ověřování membránové mikrofiltrace pro úpravu huminových vod. Sborník konference „Pitná voda 2004“, s. 95-100. W&ET Team, Č.Budějovice 2004. (ISBN 80-239-2936-4).
5. Tuček, F. (1983). Hydraulická charakteristika. In: *Laboratorní metody v technologii vody*. SNTL/ALFA, Praha.
6. Horáková, M., Lischke, P. a Grünwald, A. (1986). *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL Praha.
7. Sýkora, M. (1995). K efektivnosti sledování a řízení provozu ČOV. *SOVAK*, 5, 20-21.
8. Malý, J. (1995). K metodice hodnocení provozu ČOV. *SOVAK*, 5, 7/8, 10-13.
9. Novák, L., Wanner, J. a Kos, M. (1995). Problematika hodnocení provozu městských čistíren odpadních vod. Sborník přednášek konf. AQUA-Příbram 1995, 33-46.
10. Novák, L. a Wanner, J. (1997). Kinetika aerobních procesů. In: *Laboratorní metody v technologii vody*. Skriptum VŠCHT, Praha.
11. Wanner, J., Růžicková, I., Ottová V. (1996) Mikroskopický rozbor pro hodnocení a řízení separačních vlastností aktivovaného kalu. Příručka pro semináře *Biologické hodnocení provozů čistíren odpadních vod*, ČVTVHS a MZe ČR, Praha
12. Wanner J., Růžicková I., Krhůtková O., Beneš O. (2000) Biologická kontrola čištění odpadních vod. AČE ČR Brno, ISBN 80-238-5456-9
13. Hušková R., Kožíšek F. (2004). Aplikace principu HACCP. Sborník konference „Pitná voda 2004“, s. 191-196. W&ET Team, Č.Budějovice 2004. (ISBN 80-239-2936-4)

STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU V ODPADNÍCH VODÁCH

Jan Vilímec

*Pražské vodovody a kanalizace a.s., Pařížská 11, 110 00 Praha 1
E-mail: jan.vilimec@pvk.cz*

ÚVOD

Význam ukazatele celkového dusíku po jeho zavedení do legislativy odpadních vod stále roste. Zatímco dříve byl zajímavý hlavně technologicky a bilančně, po vydání nařízení vlády 61/2003 Sb. se stává strategicky velmi důležitým ukazatelem, jehož hodnota může zásadně ovlivnit především hodnocení kvality odtoku z ČOV vodoprávními orgány se všemi souvisejícími důsledky.

V současné době se nejvíce používají tři základní způsoby stanovení celkového dusíku (TN):

1. sumační metoda, kdy se na základě tří různých stanovení sečtou obsahy Kjeldahlova, dusitanového a dusičnanového dusíku – nejčastěji používaná metoda;
2. přímé stanovení celkového vázaného dusíku (TN_b) po vysokoteplotní katalytické oxidaci analyzátozem pro stanovení organického uhlíku vybaveným chemiluminiscenčním detektorem na dusík (ČSN EN 12260);
3. přímé stanovení celkového dusíku po oxidaci všech forem dusíku na dusičnan peroxodisíranem podle Koroleva (ČSN EN ISO 11905-1).

Je možné použít také metodu stanovení celkového dusíku po nitraci floroglucinolu kyslíkatými sloučeninami dusíku a následné redukci vzniklých nitro- resp. nitrososloučenin zinkovým prachem v prostředí kyseliny sírové a následné kjeldahlizaci (ČSN 83 0540 část 13), tato metoda ovšem pro svou pracnost a obtížnou verifikaci výsledků není příliš rozšířená.

Tento příspěvek přináší srovnání výsledků prvních dvou metod, třetí metodě je věnován následující článek ve sborníku.

Sumační metoda se pro svou jednoduchost používá v hydroanalytických laboratořích nejvíce, občas se ovšem ozývají hlasy upozorňující na nesoulad jejích výsledků s bilančními vztahy nebo technologickými předpoklady a zákonitostmi. Naposledy to bylo na konferenci Odpadní vody 2005 v Teplicích, kde v diskusi k jedné přednášce o rekonstrukci komunální ČOV zazněly hlasy zpochybňující reálnost velkého rozdílu mezi průměrnými koncentracemi celkového anorganického dusíku (TIN) a TN v odtoku, který činil 27 % z celkového dusíku. Při správně fungující technologii nitrifikace a denitrifikace, kterými se v současné době rekonstruované a nově budované ČOV vybavují, by koncentrace organického dusíku neměly přesahovat 5 – 10 % celkového dusíku. Výsledky sumační metody však často bývají výrazně vyšší. Příčinou může být obvykle poměrně dosti vysoká a kolísající hodnota slepého stanovení Kjeldahlova dusíku, která může vnášet do výpočtu celkového dusíku významnou kladnou chybu, zvláště při nižších absolutních koncentracích celkového dusíku. Rovněž chyby dílčích výsledků tří metod použitých při sumaci se mohou navzájem ovlivňovat a působit vyšší nejistotu či chybu výsledků stanovení celkového dusíku sumační metodou.

POSTUP

Použité metody

Metody používané v laboratoři odpadních vod PVK a.s. při stanovení forem dusíku jsou uvedeny v následujícím přehledu.

Ukazatel	Použitá metoda
N-NO ₂	ČSN EN ISO 13395 (CFA s NED), příp. ČSN EN 26777
N-NO ₃	ČSN EN ISO 13395 (CFA, stanovení sumy N-NO ₂ +N-NO ₃ s NED po katalytické redukci dusičnanového dusíku na dusitanový), příp. ČSN ISO 7890-3
Kjeldahlův N	ČSN EN 25663 (kjeldahlizace se Se)
TN sumačně	součet Kjeld.N + N-NO ₂ + N-NO ₃
TN analyzátozem	ČSN EN 12260 (analyzátor TOC/TN Skalar Formacs HT)

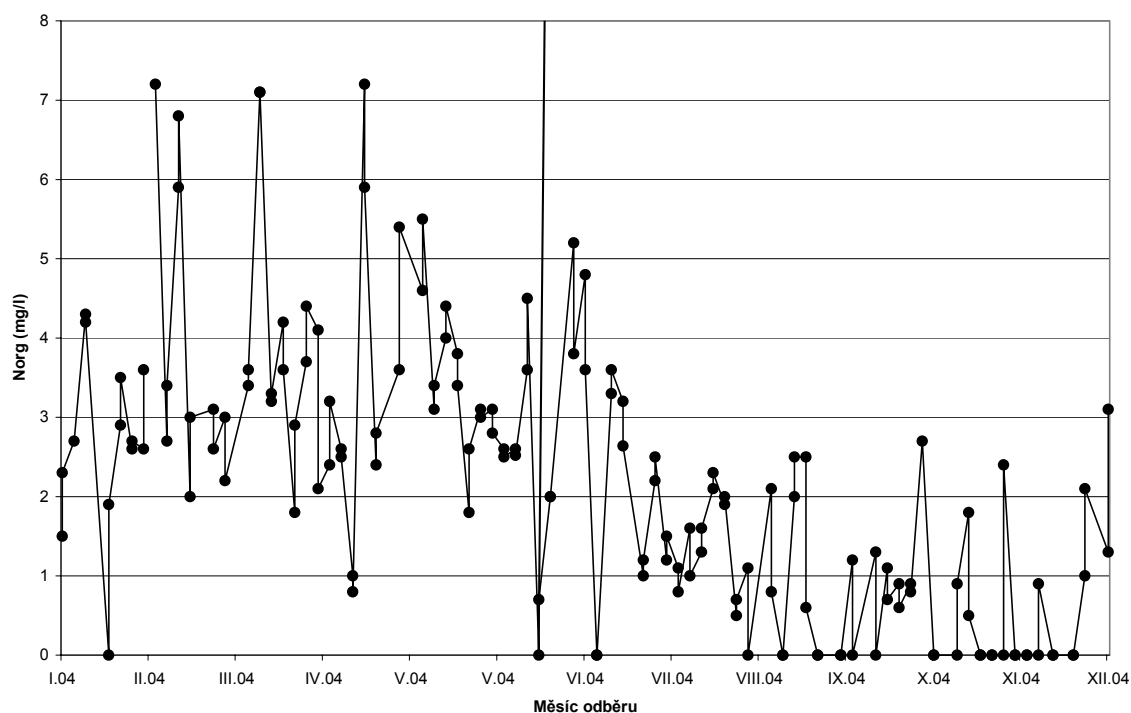
Analyzované vzorky

Bylo proměřeno několik set vzorků vody z odtoků a přítoků pražské ÚČOV a řady menších komunálních ČOV. Dále byly proměřovány i vzorky odpadních vod odebrané v pražské stokové síti, u producentů potravinářských odpadních vod a vzorky z fekálních vozů. Vzorky přítoků byly po homogenizaci ředěny v poměru 1:1 deionizovanou vodou, aby se omezila případná kontaminace přístroje, extrémní vzorky (některé odpadní vody, fekální vozy) byly ředěny až 5x, výjimečně až 10x.

V laboratoři odpadních vod PVK a.s. se při stanovení celkového dusíku používala do poloviny roku 2004 právě sumační metoda, od června 2004 pak došlo k přechodu na stanovení celkového dusíku přístrojem dle normy ČSN EN 12260.

Srovnání výsledků používaných metod

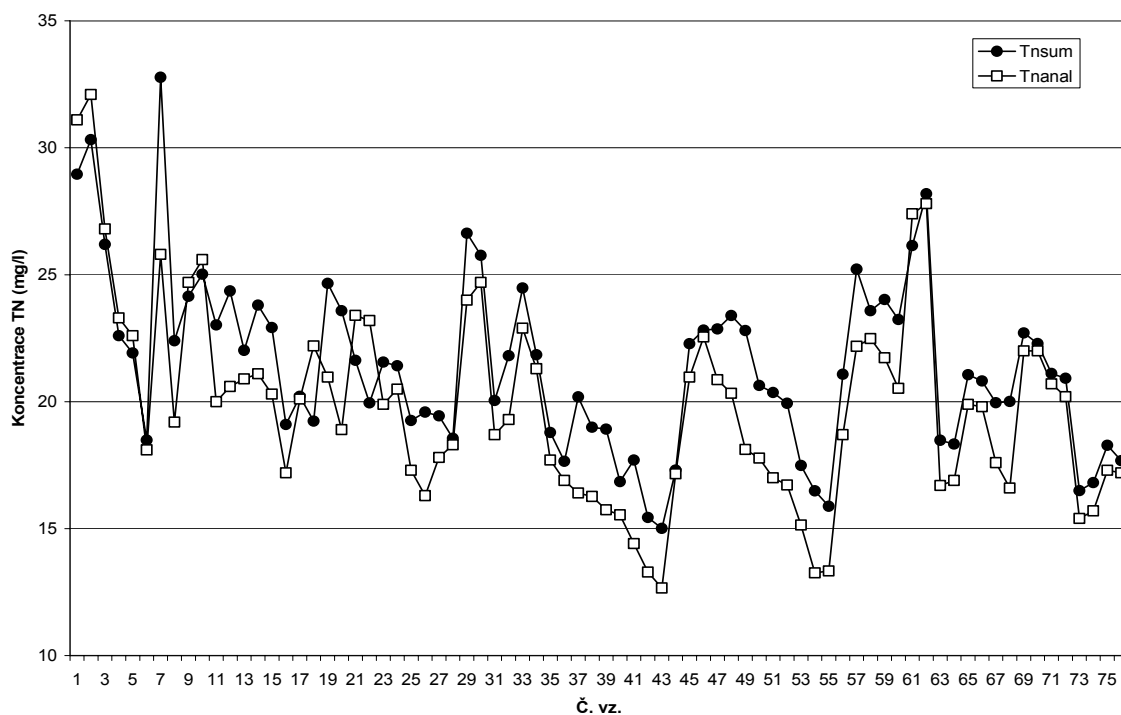
Rozdíl ve výsledcích obou metod je patrný na obr. 1, kde jsou uvedeny koncentrace organického dusíku v odtoku z pražské Ústřední čistírny odpadních vod (ÚČOV) vypočtené na základě výsledků sumační metody pro TN (TNsum) – levá polovina grafu, a na základě přímého stanovení analyzátozem dle ČSN EN 12260 (TNanal) – pravá část grafu za svislou čarou.



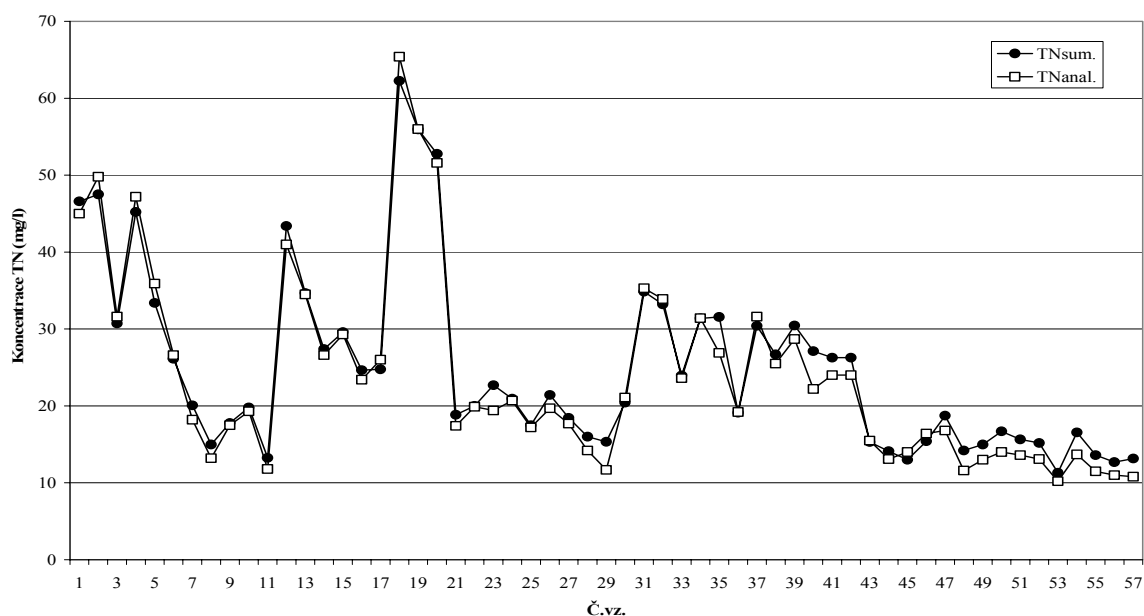
Obr. 1 Vypočtené koncentrace organického dusíku v odtoku z pražské ÚČOV před a po změně metody stanovení ze sumační na analyzátor TN (změna metody od kolmé čáry v červnu 2004)

Průměrná hodnota koncentrace organického dusíku v odtoku z ÚČOV za 1. pololetí 2004 (do změny metody) byla 3,4 mg/l, za 2 pololetí téhož roku při aplikaci metody pro stanovení TNb pak průměr Norg činil 1,8 mg/l. V roce 2005 do konce července pak byla průměrná koncentrace Norg v odtoku 2,2 mg/l.

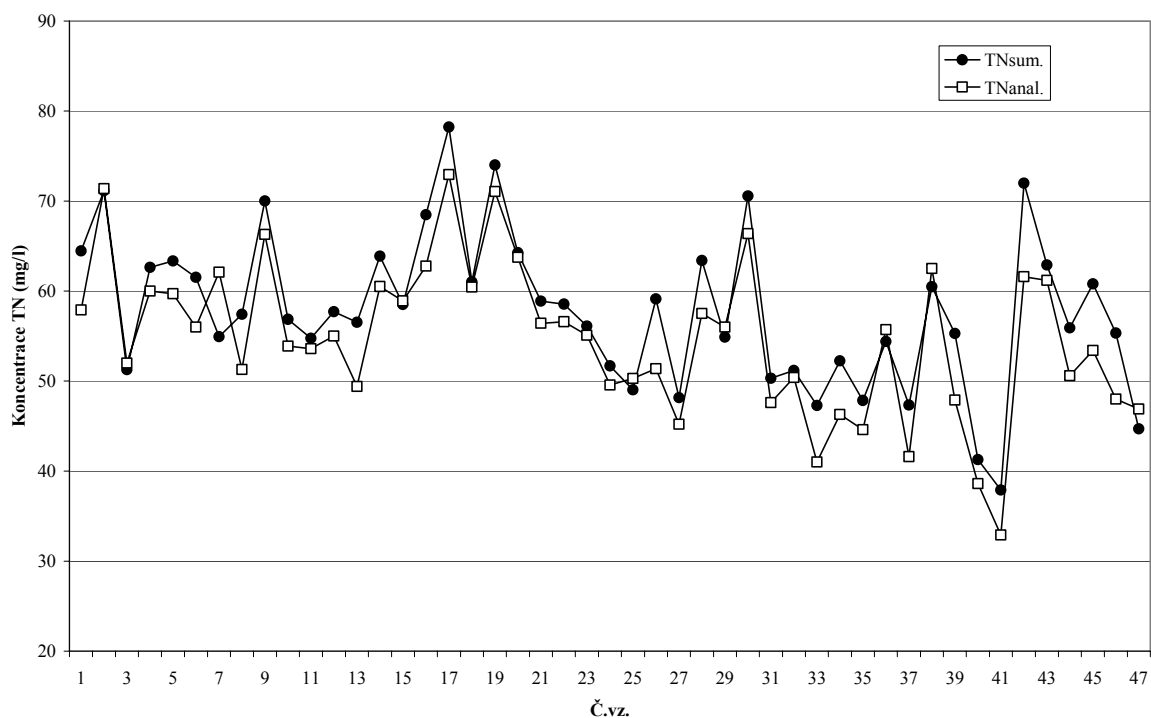
Pro další ilustraci rozdílů výsledků stanovení TN získaných sumační metodou (TNsum) a analyzátozem TOC/TN (TNanal.) jsou na obrázcích 3 až 5 znázorněny výsledky stanovení celkového dusíku ve vzorcích odpadních vod z odtoků a přítoků pražské ÚČOV a několika menších ČOV.



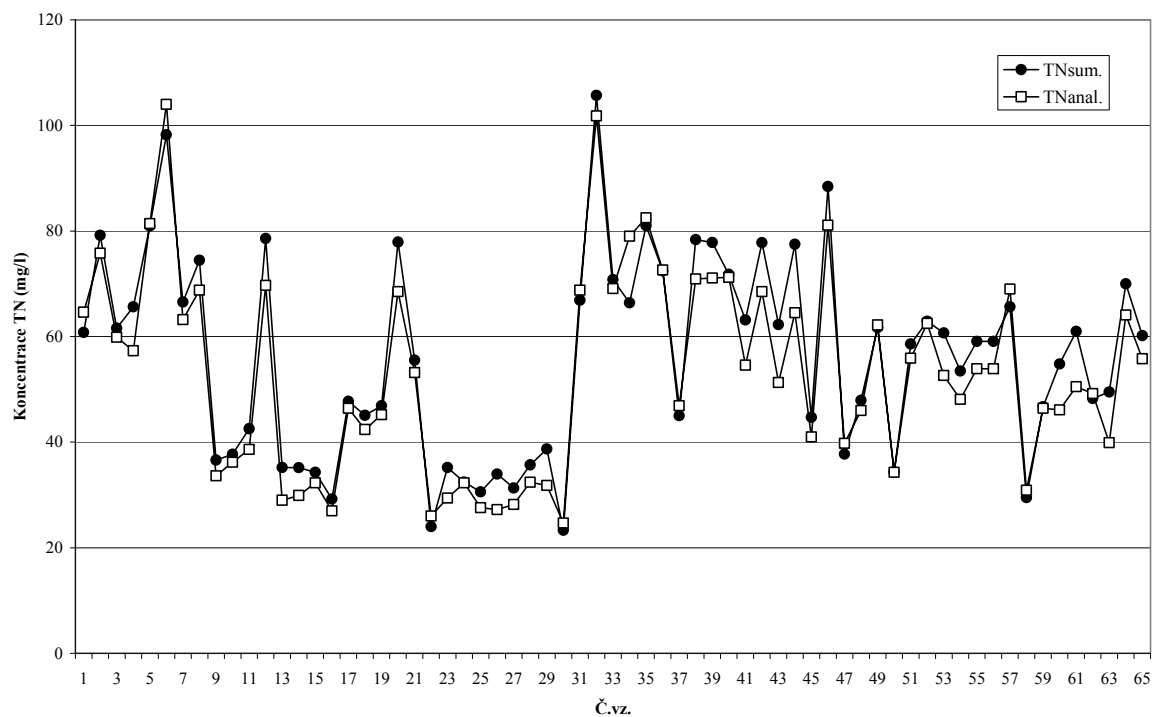
Obr. 2 Výsledky stanovení celkového dusíku sumační metodou a analyzátořem TOC/TN v odtoku z pražské ÚČOV



Obr. 3 Výsledky stanovení celkového dusíku sumační metodou a analyzátořem TOC/TN v odtocích z menších komunálních ČOV



Obr. 4 Výsledky stanovení celkového dusíku sumační metodou a analyzátořem TOC/TN v přítoku na pražskou ÚČOV



Obr. 5 Výsledky stanovení celkového dusíku sumační metodou a analyzátořem TOC/TN v přítocích na menší komunální ČOV

Analyzátor TOC/TN poskytuje dobré výsledky stanovení celkového dusíku i pro vzorky surových odpadních vod. Určitá omezení vyplývají pro silně znečištěné vzorky ($\text{CHSKCr} > 2000 \text{ mg/l}$, $\text{NL} > 700 \text{ mg/l}$), kdy je nutné vzorky hodně ředit nebo vzorek raději analyzovat klasickým postupem s kjeldahlizací, aby nedošlo k příliš vysoké kontaminaci analyzátoru. Při vysokém podílu částic se někdy mohou objevit problémy s homogenitou vzorku i po provedené homogenizaci.

DISKUSE

Ve srovnání výsledků stanovení celkového dusíku na obrázcích 2 -5 je patrný systematický rozdíl mezi výsledky sumační metody a stanovení TN_b ve všech typech analyzovaných vzorků. Výsledky sumační metody jsou obvykle o 5 – 10 relativních procent vyšší. Příčinou může být obvykle poměrně dosti vysoká a kolísající hodnota slepého stanovení Kjeldahlova dusíku, která může vnášet do výpočtu celkového dusíku významnou kladnou chybu, zvláště při nižších absolutních koncentracích celkového dusíku. Rovněž chyby dílčích výsledků tří metod použitých k sumaci se mohou navzájem ovlivňovat a působit vyšší nejistotu či chybu výsledků stanovení celkového dusíku sumační metodou. Pokud vezmeme v úvahu nejméně výhodné kombinace nejistot dílčích stanovení Kjeldahlova, dusitanového a dusičnanového dusíku na jedné straně a TN_b na straně druhé, může rozdíl možných výsledků dosahovat v nejnepříznivějším případě až 60 rel. %. Blíže bude tento přístup vysvětlen při přednášce.

Stanovení celkového dusíku metodou podle ČSN EN 12260 poskytuje rozhodně nižší výsledky pro vzorky s nízkým obsahem organického dusíku než nejvíce používaný klasický sumační postup. Absolutní rozdíl výsledků těchto metod ve vzorcích vyčištěné odpadní vody dosahuje v některých případech až 2 mg/l, což při limitu 10 či 15 mg/l celkového dusíku ve vypouštěných odpadních vodách představuje velký podíl na dodržení či překročení limitu. Určité zkreslení výsledků celkového dusíku naměřených dosud sumační metodou by mělo být bráno v úvahu i při výpočtech a projektování rekonstruovaných ČOV.

Jako bonus při používání analyzátoru TOC/TN přístroj poskytuje výsledky celkového uhlíku (TC), anorganického uhlíku (IC) a celkového organického uhlíku (TOC). Výsledky TOC v odpadních vodách sice dnes nejsou nijak zvlášť využívány, protože technologické úvahy, modely a bilance s tímto ukazatelem neumějí nakládat, ale v bližší či vzdálenější budoucnosti je možné očekávat tlak na nahrazení stanovení CHSKCr jako míry obsahu organických látek v odpadní vodě právě stanovením TOC. Pro umožnění přepočtu výsledků TOC na CHSKCr je nutné mít dlouhodobé srovnávací řady pro oba ukazatele a právě k pořízení těchto řad je možné výsledky TOC získané při stanovení TN_b využít.

ZÁVĚR

Výsledky stanovení celkového dusíku podle normy ČSN EN 12260 jsou zatíženy menším množstvím rušivých vlivů a možných zdrojů nejistoty, z hlediska technologických procesů při čištění odpadních vod poskytují i věrohodnější výsledky. Analyzátor celkového dusíku je sice poměrně drahá investice, vlastní stanovení TN_b je však podstatně méně pracné než provádění kjeldahlizace. Při současném tlaku na úspory pracovních sil a zvyšování produktivity práce představuje instrumentální metoda stanovení celkového dusíku rozumnou variantu pro větší laboratoře provádějící analýzy velkých počtů vzorků odpadních vod.

SEZNAM LITERATURY

- ČSN EN 12260 (75 7524) Stanovení vázaného dusíku (TN_b) po oxidaci na oxidy dusíku. 05.2004
- ČSN EN ISO 11905-1 (75 7527) Stanovení dusíku - Část 1: Metoda oxidační mineralizace peroxodisíranem. 10.1999
- ČSN EN ISO 13395 (75 7456) Stanovení dusitanového dusíku a dusičnanového dusíku a sumy obou průtokovou analýzou (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí. 12.1997
- ČSN EN 26777 (75 7452) Stanovení dusitanů. Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda. 09.1995.
- ČSN ISO 7890-3 (75 7453). Stanovení dusičnanů. Část 3: Spektrometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou. 01.1995
- ČSN EN 25663 (75 7525) Stanovení dusíku podle Kjeldahla. Odměrná metoda po mineralizaci se selenem. 03.1995

STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU VE VODÁCH PO OXIDAČNÍ MINERALIZACI

Svatopluk Krýsl

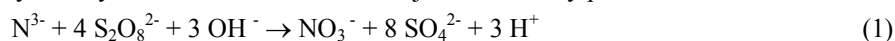
Zdravotní ústav se sídlem v Plzni

1. ÚVOD

Metodu stanovení celkového dusíku (N_c) v přírodních vodách oxidací na dusičnany peroxodisíranem v alkalickém prostředí při teplotě 120 °C navrhl Koroleff již v roce 1970 [1]. Dnes je oxidační mineralizace popsána v evropské normě EN ISO 11905-1 a byla zařazena i mezi české technické normy [2]. Vedle tohoto oxidačního postupu je v literatuře popsán způsob oxidace pomocí UV záření, resp. působením vysoké teploty – v tomto případě jsou produktem tohoto energeticky bohatého postupu oxidy dusíku.

Hlavní předností oxidačního stanovení peroxodisíranem v alkalickém prostředí je ve srovnání se standardní Kjeldahlovou metodou rychlost, nízká spotřeba materiálu, malé nároky na prostor v laboratoři a absence toxického odpadu, který obsahuje rtuť a selen.

Podstatou oxidační mineralizace je oxidace všech forem dusíku na dusičnany, resp. dusičnanový dusík. Organicky vázaný dusík ve formě N^{3-} se oxiduje na dusičnany podle reakce:



Oxidaci pomocí peroxodisíranu v alkalickém prostředí lze popsat dvěma následujícími reakcemi:



Jak je patrné z reakcí (1)–(3) je molární poměr peroxodisíranu a hydroxidu důležitý pro zdárný průběh oxidace. Přibližně ekvimolární poměr obou látek zajišťuje, že po jejím zakončení bude reakce roztoku kyselá. To je důležité i z hlediska oxidace různých forem fosforu přítomných ve vzorku, který lze pak stanovit jako ortofosforečnan. Oxidace pomocí peroxodisíranu v alkalickém prostředí probíhá účinně i pro organicky vázaný uhlík. Ten je převáděn na formu oxidu uhličitého, který je v kyselém prostředí z roztoku uvolněn.

Oxidační krok úspěšně probíhá za zvýšené teploty (cca 150 °C) a tlaku. Prakticky se stanovení provádí vsádkově nebo v průtokovém uspořádání. V prvním případě se v mineralizátu stanovují dusičnany různými, obvykle v laboratoři běžně používanými, metodami; v druhém případě se většinou dusičnany redukují pomocí kadmiového reduktoru a následně stanovují jako dusitany.

Jako velmi účinné se ukazuje spojení tohoto způsobu oxidační mineralizace a přímého měření UV absorpce dusičnanového iontu [3]. Tato analytická koncovka je zvláště vhodná z důvodu velmi nízké koncentrace organických látek ve vzorku, které byly odstraněny oxidací a které by mohly při měření v UV oblasti interferovat. Stanovení dusičnanu NO_3^- ultrafialovou molekulovou absorpční spektrometrií (UV-MAS) při dvou vlnových délkách je založeno na předpokladu, že absorpance NO_3^- je v měřeném intervalu vlnových délek mnohem strmější funkcí vlnové délky než pozadí [4]. Měří se rozdíl absorbancí dvou blízkých vlnových délek u paty křivky absorpčního spektra NO_3^- . Za uvedených podmínek je stanovení NO_3^- selektivnější než stanovení založené na měření při jedné vlnové délce. Snižování rozdílu vlnových délek vede ke zvýšení selektivity, ale za cenu nižší citlivosti stanovení.

Cílem tohoto příspěvku je upozornit na některé poznatky zjištěné během validace a rutinního používání metody oxidační mineralizace. Vycházeli jsme přitom z dříve publikované metody [5], kde analytickou koncovkou byl postup založený na spektrofotometrickém stanovení vzniklých dusičnanů pomocí barevné reakce se salicylanem sodným.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Přístroje

Mineralizační blok Progin 03 (TESY), spektrofotometr Shimadzu UV MINI 1240, skleněné ampule (10 ml) se šroubovacími uzávěry pro tlakové rozklady (Merck). Homogenizace vzorků před analýzou byla prováděna homogenizátorem Ultra-Turrax T 25 (IKA Werke, Staufen, SRN). Statistické výpočty byly provedeny na hladině významnosti $\alpha=0,05$ programem ADSTAT verze 2.0 (Trilobyte, Pardubice).

2.2 Chemikálie

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a.: sodný acetalanilid, dusičnan draselný, hexakynoželezitan draselný, kyselina nikotinová, disodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové (Chelaton III) (vše Lachema a.s., Brno); glycin, močovina, thiomčovina (Merck, Darmstadt, SRN); peroxodisíran draselný, chlorid amonný (Riedel da Häen, Seelze, SRN). K přípravě roztoků byla použita deionizovaná voda s vodivostí $< 2 \mu\text{S/cm}$.

2.3 Mineralizace

Do rozkladné ampule se odměří 5 ml zhomogenizovaného vzorku (10 min při 19 000 ot/min), přidá se pevný peroxodisíran draselný 2 a 2 ml 3 % (m/v) hydroxidu sodného. Zkumavka se uzavře šroubovým uzávěrem, protřepává se do rozpuštění peroxodisíranu a vloží do mineralizačního bloku vytemperovaného na teplotu $150^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Po uplynutí doby ohřevu se zkumavka vyjme, ochladí na laboratorní teplotu, její obsah se kvantitativně převede do 10 ml plastové zkumavky s graduací na 10 ml a deionizovanou vodou se doplní po rysku.

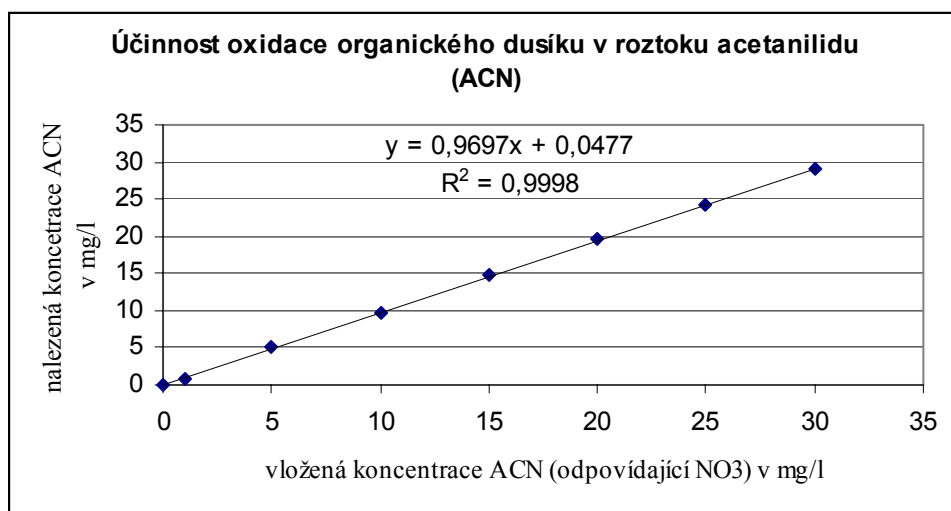
2.4 Stanovení dusičnanů

Spektrofotometr se nejdříve kalibruje pomocí sady kalibračních roztoků v rozsahu 0 - 50 mg/l. Jeho parametry se nastaví tak, aby byl při měření automaticky odečítán rozdíl absorbancí při 228 a 230 nm. Po provedené kalibraci se provede měření vlastních vzorků. Údaje jsou softwarem přístroje přepočteny na koncentrační údaj v mg/l.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Mineralizace vzorků

Účinnost mineralizačního postupu byla testována na acetanilidu (obsah N 10,35%), který je dostatečně rozpustný ve vodě a jeho vodné roztoky jsou stabilní. Téměř 100%ní účinnosti bylo dosaženo pro koncentrační rozmezí dusičnanu 0-30 mg/l – viz obr.1.



Obr.1

Vzhledem k tomu, že vážným interferentem pro stanovení dusičnanu v UV oblasti jsou organické látky, byla validační studie především věnována otázce jejich účinného odstranění. Za tím účelem byl připraven modelový roztok obsahující hydrogenftalan draselný v koncentračním rozsahu odpovídajícím 100-4000 mg O_2/l . Nejprve byla provedena optimalizace přídavek peroxodisíranu a louhu. Zvolené přídávky jsou patrné z následující tabulky (tab.1), kde je jejich vliv vyhodnocen podle nalezené koncentrace dusičnanů odpovídající původně vložené koncentraci acetanilidu odpovídající 20 mg/l. Koncentrace hydrogenftalanu draselného byla ve všech roztocích stejná a odpovídala koncentraci 4000 mg O_2/l . Z tabulky je patrné, že nejvyšší účinnosti bylo dosaženo při poměru přídavek 200 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a 2,0 ml roztoku NaOH ($\rho = 3\%$) na 5 ml vzorku. Tento poměr byl pak dále používán v celé validační studii.

Tab. 1 Optimalizace přídavků pro modelový roztok o koncentraci organických látek odpovídající 4000 mg O₂/l a organicky vázaný dusík (acetanilid) odpovídající koncentraci NO₃ 20 mg/l

roztok	přídavek K ₂ S ₂ O ₈ (mg)	Přídavek NaOH (ρ = 3 %) (ml)	nalezená koncentrace NO ₃ (mg/l)
1	100	1	xx
2	100	2	xx
3	100	3	xx
4	200	1	15,8
5	200	2	21
6	200	3	16,2
7	300	1	xx
8	300	2	18,8
9	300	3	19,4

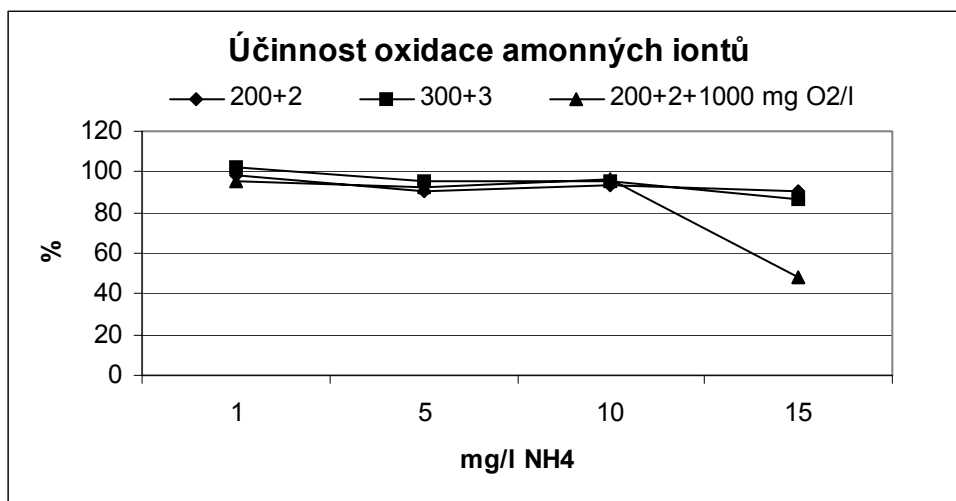
Čas a teplota potřebné ke kompletní oxidaci byly sledovány v předchozí validační studii [5], takže byla použita optimální doba 15 minut a teplota 150 ± 2 °C.

Účinnost oxidace některých látek obsahujících dusík byla zjišťována pro koncentraci odpovídající 20 mg/l dusičnanu vznikajícího oxidací. Podle této koncentrace byly zvoleny navážky a ředění jednotlivých látek a podrobeny oxidaci podle uvedeného postupu. Výsledky uvedené jako relativní míra účinnosti jejich oxidace jsou uvedeny v tab.2. Z tabulky je patrné, že bylo dosaženo dostatečné účinnosti oxidace.

Tab.2 Účinnost oxidace některých látek obsahujících dusík

Látka	účinnost oxidace (%)
chelaton III	110
hexakynoželezitan draselný	112
glycin	103
močovina	111
thiomočovina	97
kyselina nikotinová	101
acetanilid	102

Podle zkušeností z předchozí validační studie a podle údajů z literatury, je poměrně obtížné provést kompletní oxidaci amonných iontů přítomných ve vyšších koncentracích. Proto jsme se v této studii rovněž zabývali touto otázkou. Za tím účelem byly připraveny roztoky o koncentraci amonných iontů 0-15 mg/l a po přídavku 200 mg, resp. 300 mg K₂S₂O₇ a 2, resp. 3 ml roztoku NaOH byla provedena oxidace. Ukázalo se, že k snížení účinnosti oxidace dochází při koncentraci amonných iontů větší než 10 mg/l. Zvláště výrazně byl tento pokles zaznamenán v přítomnosti organického uhlíku odpovídajícího koncentraci 1000 mg O₂/l. Mechanismus snížení výtěžnosti u amoniaku se nám nepodařilo zcela uspokojivě vysvětlit. Pokles účinnosti je pravděpodobně způsoben uvolněním amoniaku z alkalického roztoku, kterému v odpadní vodě brání jeho větší rozpustnost.



Obr.2

Vzhledem k tomu, že citlivost stanovení dusičnanů umožňuje ředit reálné vzorky před jejich mineralizací, zaměřili jsme se na sledování optimálních podmínek pro jejich ředění. V této části studie jsme vycházeli z reálných vzorků odpadních vod, které jsme měli v naší laboratoři běžně k dispozici (obvykle se jednalo o odpadní vody z potravinářských závodů (masokombinát, drůbežárna). V tab.3 jsou uvedeny výsledky stanovení pro opakovanou mineralizaci různě naředěného vzorku odpadní vody obsahující amonné ionty o koncentraci 56 mg/l a koncentraci CHSK(Cr) $\rho=980$ mg O₂/l.

Tato koncentrace čpavku je při 5násobném ředění pro úspěšné stanovení celkového dusíku již kritická ($\rho_{\text{NH}_4} > 10$ mg/l), zatímco ředění 10násobné by mělo přinést správný výsledek. To bylo potvrzeno, jak vyplývá z údajů v tab. 3: pro 5násobné ředění bylo nalezená koncentrace celkového dusíku 84,1 mg/l, zatímco pro ředění 10násobné byla tato koncentrace 89,9 mg/l. Tento předpoklad byl potvrzen pro 20násobné ředění vzorku, kdy koncentrace celkového dusíku byla prakticky stejná jako u 10násobného ředění ($\rho_{\text{N-NO}_3}=90,8$ mg)

Tab. 3

ředění	5x				
č.roztoku	1	2	3	4	5
koncentrace NO3 (mg/l)	36,85	36,83	38,36	37,4	36,68
	37,22			$\bar{X}$	37,224
	37,82			s	0,691
	38,23	$\bar{X}$	s		
	38,2	37,664	0,61		
ředění	10x				
č.roztoku	1	2	3	4	5
koncentrace NO3 (mg/l)	19,55	20,22	20,37	19,81	20,54
	19,46			$\bar{X}$	20,098
	20,015			s	0,408
	19,36	$\bar{X}$	S		
	19,29	19,535	0,28		

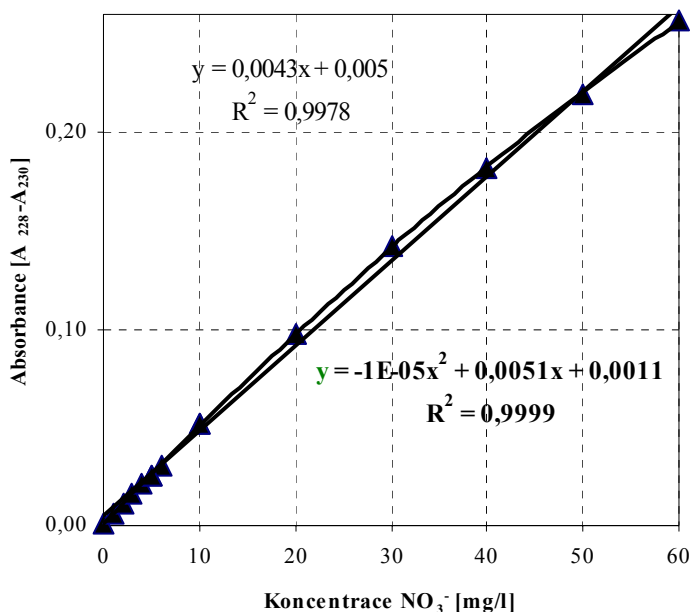
V tab.3 jsou rovněž uvedeny údaje pro směrodatnou odchylku opakovatelnosti (pro n=5) měření jednoho vybraného mineralizátu (vz.č.1), kterou lze vzájemně porovnat s opakovatelností pro 5 různých mineralizátů. Jak vyplývá z údajů v tabulce je při 10násobném ředění relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti pro přípravu vzorků mineralizací nižší než $\pm 2\%$ a je prakticky shodná s údajem o opakovatelnosti měření jednoho vybraného mineralizátu.

Problémem tohoto způsobu mineralizace je existence významného slepého pokusu, který je především ovlivněn přítomností dusíkatých látek v použitých chemikáliích. Zvláště kritický je obsah dusíku v peroxodisíranu, neboť

podle našich zkušeností se jeho obsah pohybuje různě i v chemikáliích označených jako p.a. Jako průměrná hodnota zjištěná na základě opakovatelnosti měření slepého pokusu pro $n=6$ byla nalezena koncentrace $0,315 \pm 0,011$ mg N/l, takže pro 10násobek směrodatné odchylky lze mez stanovitelnosti určit jako hodnotu 0,1 mg N/l.

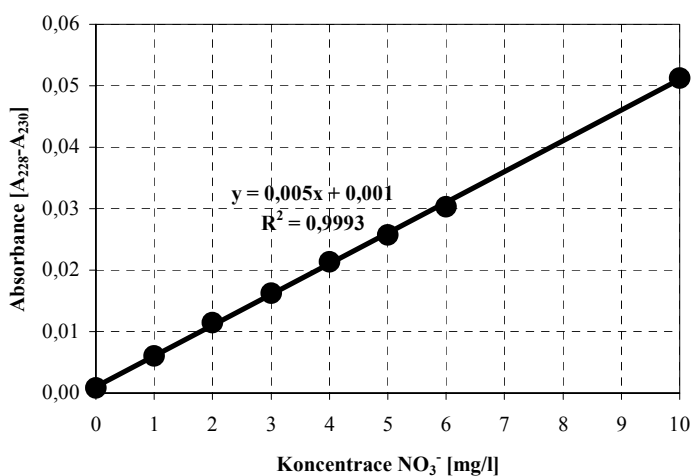
3.2 Stanovení dusičnanů

Jak bylo v úvodu řečeno, je při stanovení dusičnanů využíváno měření absorbance v UV oblasti, kdy je měřen rozdíl absorbance pro vlnové délky $\lambda_1=228$ a $\lambda_2=230$ nm. Kalibrační křivka pro toto měření je uvedena na obr.3. Jak je patrné z provedené regrese, lze kalibrační závislost nejlépe znázornit pomocí kvadratické funkce, i když i lineární závislost je přijatelná (viz koeficienty regrese uvedené na obr.3).



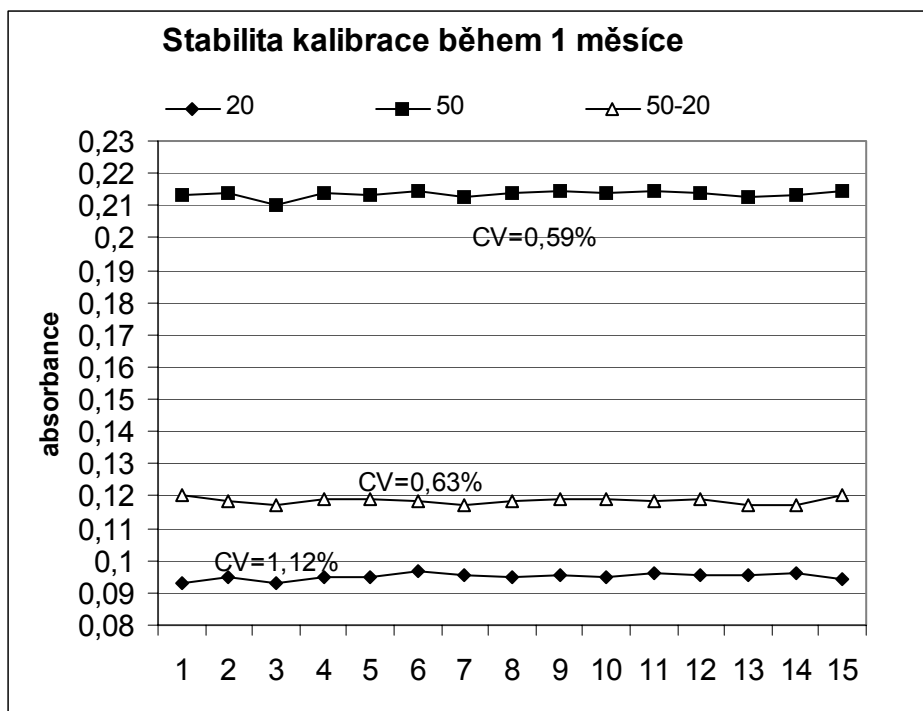
Obr.3

Velmi dobrá opakovatelnost měření daná měřením rozdílu absorbancí v dvou blízkých vlnových délkách umožňuje velmi přesné měření i pro nízké hodnoty koncentrace dusičnanů. To je patrné z kalibrační křivky pro koncentrační rozsah 0-10 mg NO_3^- /l, která je uvedena na obr. 4.



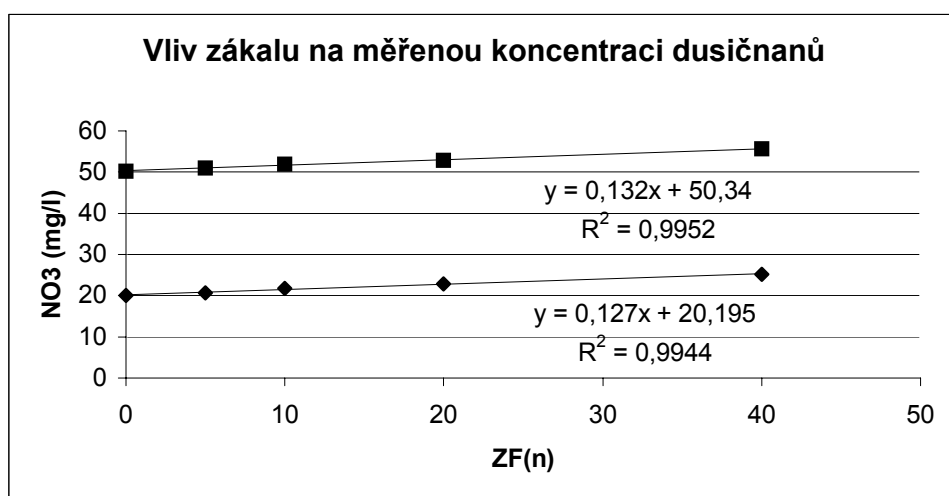
Obr.4

Měření rozdílu absorbance při dvou blízkých vlnových délkách má za důsledek i dlouhodobou stabilitu kalibrace. Ta byla sledována v průběhu cca 1 měsíce a její stabilita vyjádřená pomocí relativní směrodatné odchylky měřené koncentrace je cca $\pm 1\%$.



Obr.5

Interference při měření absorbance dusičnanů v UV oblasti jsou především významné v přítomnosti organických látek. Tato problematika byla již diskutována v předchozí kapitole, a proto je nutné se ještě zmínit o vlivu koncentrace Fe^{3+} a Cr^{6+} . Jejich přítomnost byla sledována pro koncentrace nepřesahující 5 mg/l. Pro tuto oblast koncentrací nebyla zjištěna významná korelace. Stejně tak sledovaný vliv zákalu na měřenou koncentraci nebyl příliš významný. Byl sledován pomocí modelových roztoků obsahující různé koncentrace formazinu při dvou hladinách koncentrace dusičnanových iontů. Zjištěná závislost je uvedena na obr. 6.



Obr.6

Při dokonalé oxidaci peroxodisíranem však nedochází k vzniku zákalu. Pokud zákal vznikne, je nutné provést buď dodatečný přídavek oxidovadla (včetně louhu), popřípadě provést naředění vzorku a novou mineralizaci.

4. ZÁVĚR

Při validaci metody stanovení celkového dusíku ve vodách pomocí oxidační mineralizace byly zjištěny některé skutečnosti, na které je vhodné poukázat. Z rovnice (1) je zřejmá potřeba alkalického prostředí, jehož pH poklesne během reakce z pH=11 až 12 na pH<2. Toho jevu lze výhodně využít k současné mineralizaci celkového fosforu, který se v kyselém prostředí oxiduje na fosforečnany. Dále bylo zjištěno, že účinnost mineralizace lze do jisté míry zvyšovat opakovaným přidavkem peroxodisíranu a louhu, takže lze tímto způsobem zajistit účinnou mineralizaci i silně organicky znečištěných vod. Dokonalá oxidace organických látek, ke které v tomto oxidačním prostředí dochází umožňuje nasadit jako analytickou koncovku měření absorbance iontů NO₃ v UV oblasti, které je zvláště výhodné provádět diferenčně při dvou vlnových délkách 228 a 230 nm, jak bylo prokázáno v předchozí validační studii. Její velkou výhodou je jednoduchost a rychlost stanovení (stanovení celkového dusíku včetně mineralizace lze provést během půl hodiny) a velmi významná je i nízká náročnost na chemikálie.

LITERATURA

1. Koroleff F.: *Bestämning av total nitrogen in naturliga vatten genom persulfatoxidation*. International Council for the Exploration of the Sea. Council Meeting, Paper C 8, Sweden 1969.
2. ČSN EN ISO 11905-1. Český normalizační institut, Praha 1999.
3. Ferree M.A., Shannon R.D.: Evaluation of second derivative UV/visible spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples. *Water Res.* 35, 327 (2001)
4. Janoušek I., Fiala J.: Stanovení dusičnanů v přírodních vodách ultrafialovou spektrofotometrií, *Vodní hospodářství* 38B, 51 (1988)
5. Krýsl S., Praus P., Matějka V.: Stanovení celkového dusíku ve vodách pomocí oxidační mineralizace. *Vodní hospodářství* 10, 292 (2001)

PROBLEMATIKA STANOVENÍ FLUORIDŮ V PITNÝCH VODÁCH

Lubica Kollerová, Jan Manda, Štěpánka Smrčková

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

lubica.kollerova@vscht.cz

jan.manda@vscht.cz

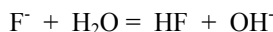
stepanka.smrckova@vscht.cz

1. FLUOR $^{19}_9\text{F}$

1.1. Výskyt a vlastnosti

Fluor je prvek, který se vzhledem ke své reaktivitě, vyskytuje v přírodě téměř výlučně ve sloučeninách (obsah v zemské kůře 0,027 %). Volný fluor byl nalezen v dutinách nerostů, fluorovodík HF v plynech aktivních sopek [1]. Mezi sloučeniny s vyšším obsahem fluoru patří fluorid vápenatý CaF_2 (kazivec, fluorit) a fluorid hlinitosodný Na_3AlF_6 (kryolit, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$). V menším množství se fluor vyskytuje v hlinitokřemičitanech (slídy $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F},\text{OH})$, topas $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ a apatitu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ [1,2,3]. Rozpustnost fluoridů závisí na teplotě a tlaku. V podzemních a povrchových vodách se vyskytuje, podle geologických podmínek, obvykle v koncentracích od 0,01 do 0,3 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, mimořádně vysoké koncentrace se mohou vyskytovat v minerálních vodách [3]. Vyšší koncentrace fluoridů v podzemních vodách jsou zaznamenány v 25 státech. V Indii je to v 15 z 32 států, s nejvyšší zaznamenanou koncentrací 38 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, v Keni a jižní Africe dosahují koncentrace 25 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. V Mexiku pije vodu s vyšším obsahem fluoridů 5 mil obyvatel tj. 6% populace [4]. V nepatrných množstvích se nachází ve všech živých organismech [5]. V potravinách mají vysoký obsah fluoridů např. čajové lístky, mořské ryby, některá zelenina (salát, petržel, kopřiva, špenát), ovoce, ořechy, ale i grapefruitové džusy a Coca-Cola [6]. V organismech obratlovců se koncentruje a ukládá v kostech a zubech. Člověk s hmotností 70 kg obsahuje 2,98 g fluoridů (0,037 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) [7]. Dalším zdrojem fluoridů v životním prostředí je antropogenní činnost (spalování fosilních paliv s obsahem fluoru, výroba hnojiv, skla, ocele, hliníku, pesticidů a dalších fluorovaných organických látek) [3,7].

Fluor je nejreaktivnější nekovový prvek a proto se v přírodě vyskytuje převážně jako fluoridový aniont F^- . Fluoridy kovů patří mezi sloučeniny iontové, mají vysoké body tavení i varu a v roztaveném stavu dobře vedou elektrický proud, jejich rozpustnost klesá v řadě alkalické kovy, kovy alkalických zemin a lantanoidy. Fluoridy alkalických kovů podléhají slabé hydrolyze:



Fluoridy nekovů a kovů ve vyšším oxidačním stupni jsou molekulové, bývají značně těžké, v běžných podmínkách jsou plynné nebo kapalné, jestliže jsou pevné snadno sublimují. Jednoduché fluoridy se mohou seskupovat za tvorby složených fluoridů (fluorosoli) např. $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$. Fluorovodík s fluoridy tvoří hydrofluoridy M^+HF_2 . [1,2]

Fluor, fluorovodík i kyselina fluorovodíková při poleptání způsobí těžce se hojící rány [1,2]. Nedostatečná koncentrace fluoridů v období růstu zubů způsobuje zvýšený výskyt zubního kazu, proto jsou fluoridy součástí zubních past (2 cm zubní pasty obsahují přibližně 6 mg fluoridu sodného), v některých státech se provádí fluoridace pitné vody. Vyšší koncentrace fluoru způsobují nevratnou a nevyléčitelnou fluorózu zubů (nad 2 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), případně kostí (nad 5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Zubní fluoróza se projevuje hnědými nebo bílými skvrnami na sklovině. Fluoróza kostí způsobuje deformaci kostry a tím doživotní zmrzačení, vyšší dávky způsobují poškození svalového a nervového systému. Fluorózy jsou nevratné a nevyléčitelné [4].

Ve vodách se mohou sloučeniny fluoru vyskytovat jako volné fluoridy nebo je fluor vázán do komplexů (Al, Fe, Si) za vzniku fluorohlinitanů, fluoroželezitanů a fluorokřemičitanů [3]. Pro odstraňování fluoridů se v praxi používají zejména reverzní osmóza, adsorpce na aktivované hliníkové rudě nebo srážení přídavkem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a Na_2CO_3 . Alternativně je možné použít destilaci nebo zachycení na pryskyřici modifikované v „ Mg^{2+} cyklu“ [8].

V poslední době se zvyšuje zájem o sledování výskytu fluorohlinitanů, které mohou způsobovat některé nevratné fyziologické změny u živých organismů (podobnost molekuly AlF_4 a PO_4) a proto se stávají cílem mnoha ekologických a epidemiologických studií [6,9]. Z tohoto důvodu bude potřeba výskyt sloučenin fluoru v životním prostředí sledovat.

Doporučená koncentrace fluoridů v pitné vodě je většinou 1 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Ve vyhlášce pro pitnou vodu [10] jsou fluoridy limitovány nejvyšší mezní hodnotou 1,5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

1.2. Analytické stanovení fluoridů

Fluoridace pitné vody vyvolala nutnost jednoduchého, rychlého a spolehlivého stanovení fluoridů. Mezi nejjednodušší stanovení patří stanovení spektrofotometrická a proto je možné na toto téma nalézt celou řadu publikací. Spektrofotometrická stanovení jsou převážně založena na schopnosti fluoridů tvořit s prvky Me^{4+} (Zr, Th) nebo Me^{3+} (La, Ce, Fe, Al) soli nebo komplexy stabilnější než jsou původní barevné laky nebo cheláty těchto kationtů. U nás je nejrozšířenější zirkonalizarin a xylenolová oranž [11,12]. Spektrofotometrická stanovení jsou však ovlivněna celou řadou rušivých vlivů a je potřeba modifikovat kalibrační křivky, případně vzorky před vlastním stanovením upravovat. [13]

Vzorky pitných a málo znečištěných vod obvykle stačí upravit průchodem vhodným iontoměničem (odstranění rušivých vlivů kationtů, zakonzentrování fluoridů). Ze vzorků znečištěných nebo odpadních vod je potřeba fluoridy separovat jako H_2SiF_6 destilací s vodní parou z kyselého prostředí (H_2SO_4 , HClO_4). Biologické materiály je nutné před destilací mineralizovat (Mg^{2+} , Ca^{2+} , 600 °C). Organické látky se před stanovením podrobují termickému rozkladu (O_2 , 1200 °C). Minerální látky se rozkládají tavením s NaOH, sintrací (s Na_2CO_3 , ZnO a MgCO_3), lze je také rozpouštět v H_2SO_4 nebo H_3PO_4 . Vzniklé preparáty se obvykle destilují, někdy lze použít iontoměnič. [13]

V současnosti existuje celá řada moderních instrumentálních metod, vhodných pro stanovení fluoridů v různých maticích (vzduch, voda, potraviny, biologický materiál, organické i anorganické sloučeniny). Pro stanovení fluoridů v přítomnosti vysokých koncentrací Al a Fe je možné využít tvorbu komplexu se sapphyrinem, se spektrofotometrickou nebo fluorescenční koncovkou, rušivé vlivy přítomných kovů jsou odstraňovány přidávkou EDTA a CDTA [14].

V elektrochemických analýzách se jedná především o vývoj selektivních chemických polovodičových sensorů s vysokým poměrem signál/šum (Si/LaF₃/Pt pro stanovení plynného fluoru), potenciometrickou titrací s AlO_3 , amperometrií s vodivostní polymerovou elektrodou, polarografií a celou řadu inovovaných postupů pro rozklad matic s následným stanovením rozpuštěných fluoridů iontově selektivní elektrodou. Z metod spektrální analýzy lze jmenovat infračervenou laserovou adsorpční spektroskopii pro stanovení radikálů, atomovou emisní spektrometrií s vyhodnocováním spektra, elektroprayovou hmotnostní spektrometrií (ES-MS), fluorofotometrickou titrací a řadu inovovaných postupů pro molekulovou spektrofotometrii. [15]

Poměrně rozšířené jsou chromatografické metody. Selektivní stanovení rozpuštěných fluoridů umožňuje iontová chromatografie (IC, HPLC). V literatuře lze najít postupy pro stanovení fluoridů v nízkých koncentracích v čistých vodách, v částicích ve vzduchu (po zakonzentrování nebo s postkolonovou reakcí). Po rozkladu je možné stanovit fluoridy v olejích a kalech, ledu, minerálech atd. Použitím vhodné mobilní fáze lze stanovit fluoridy i v bateriích. Výhodami této metody jsou vysoká informativní hodnota o složení vzorku a spotřeba minimálního množství chemikálií. Nevýhodami jsou značné investiční a provozní náklady a často také délka analýzy. [15]

Dalšími použitelnými chromatografickými metodami jsou kapilární zónová elektroforéza (CZE) pro přímé stanovení anorganických aniontů ve vodě (také CZE s nepřímou UV nebo fotometrickou detekcí), kapilární elektroforéza (CE) s použitím modifikátoru toku pro odpadní vody, CE s módem pro kinetickou diferenciaci pro stanovení běžných aniontů a tří kovů (Co, Ni, Fe). Pro stanovení koncentrace fluoru v kostech byla použita plynová chromatografie (GC) s kovovou kolonou a FID detektorem, pro současné stanovení halogenů a uhlíku byla použita kapilární plynová chromatografie s mikroplasmovou hmotnostní spektrometrií (GC-MS). [15] V ČR je v současné době v platnosti norma [16], která předepisuje podmínky stanovení běžných aniontů vod iontovou chromatografií.

Nejrozšířenější metodou stanovení fluoridů je potenciometrické stanovení iontově selektivní elektrodou (ISE). U nás je tato metoda popsána v normách [17,18]. Je založena na měření potenciálu iontově selektivní elektrody, jehož hodnota závisí na aktivitě fluoridových iontů ve vzorku. Jako referenční elektroda je doporučována argentochloridová elektroda. Potenciál je závislý především na iontové síle roztoku. Z tohoto důvodu je ke vzorku přidáván tlumivý roztok, který zaručuje stálou iontovou sílu měřeného vzorku. Existuje celá řada tlumivých roztoků, doporučených ke stanovení. Dříve se používal octanový nebo ftalátový tlumivý roztok [12] a jejich použití záviselo na obsahu hliníku ve vzorku. Pro vyšší koncentrace hliníku byl používán ftalátový tlumivý roztok. Normy [17,18] a AmStM [11] předepisují pro použití tlumivý roztok TISAB (total ionic strength adjustment buffer), jehož součástí je chelaton 4, který rušivý vliv hlavně hliníku a železa odstraňuje. Velkou výhodou tohoto stanovení je nenáročnost na provedení a oproti iontové chromatografii i mnohem nižší investiční a provozní náklady. Nevýhodou je, že potenciometricky lze stanovit pouze rozpuštěný volný fluoridový aniont. Fluoridy vázané do komplexů lze stanovit touto metodou, ale je nutné před vlastním stanovením jako první stupeň provést destilaci [18].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Stanovení fluoridů iontově selektivní elektrodou

Přístroje a pomůcky

- fluoridová iontově selektivní elektroda, typ 09-37, MONOKRYSTALY s.r.o.
- argentochloridová referentní elektroda
- polyethylenové nádoby, objem min. 70 ml
- pH metr s možností měření v mV, typ OP-264/1, Radelkis Budapest

Chemikálie a činidla - veškeré chemikálie, používané k analýzám, byly čistoty p.a.

- deionizovaná voda
- hydroxid sodný, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$: V kádince se v deionizované vodě rozpustí 100 g hydroxidu sodného a převede do odměrné baňky na 500 ml, kde se doplní po rysku deionizovanou vodou a promíchá.
- roztok TISAB, pro nastavení iontové síly: V kádince objem 800 ml se v asi 300 ml deionizované vody rozpustí 58 g chloridu sodného. Přidá se 57 ml kyseliny octové, 150 ml roztoku hydroxidu sodného [$c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$] a 4 g chelatonu IV (CDTA). Vše se dokonale rozpustí. Poté se hodnota pH takto připraveného roztoku upraví na hodnotu 5,2 pomocí roztoku hydroxidu sodného nebo kyselinou octovou. Převede se do odměrné baňky na 1000 ml a doplní deionizovanou vodou po rysku.
- fluorid sodný, standardní zásobní roztok $\rho(\text{F}^-) = 1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$: 0,5528 g fluoridu sodného (sušeného 4 hod při teplotě 150 °C) se převede do 250 ml odměrné baňky a doplní deionizovanou vodou po rysku.

Kalibrace

Pro kalibraci bylo postupným ředěním standardního zásobního roztoku připraveno do 100 ml odměrných baněk 5 kalibračních roztoků o koncentracích fluoridů 0,2; 0,5; 1,0; 5,0 a 10,0 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Tyto roztoky byly zpracovány níže uvedeným postupem. Kalibrační křivka byla sestavena v semilogaritmickém tvaru.

Postup

Do polyethylenových nádobek opatřených teflonovým míchadlem se odpipetuje 25 ml vzorku. Přidá se 25 ml roztoku TISAB a nádoba se umístí na elektromagnetickou míchačku. Poté se do ní ponoří soustava referentní argentochloridové a fluoridové iontově selektivní elektrody. Hodnota elektrochemického potenciálu E v mV se odečítá po míchání 15 minut.

Výpočet

Z kalibračního grafu se vypočítá látková koncentrace v logaritmickém tvaru (pF), která se následně převede na látkovou koncentraci v $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, resp. hmotnostní koncentraci v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

2.2 Stanovení fluoridů iontovou chromatografií

Metodu stanovení fluoridů iontovou chromatografií, která je uvedená v normách [14,17], uvádíme jen ve stručném popise.

Přístroje a pomůcky

- iontový chromatograf DIONEX DX-320 sestavený z těchto částí:
pumpa – GP 40/ IP 20
supresor – MicroMembrane® AMMS III
ochranná předkolona – IonPac® AG9 – HC 50 × 2 mm
analytická kolona – IonPac® AS9 – HC 250 × 2 mm
vodivostní detektor
tlaková bomba s heliem
PC – zpracování dat pomocí softwarového programu PeakNet

Pracovní podmínky

- dávkovací smyčka – nástřik: 50 μl
- mobilní fáze: Na_2CO_3 , $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 9 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$
- průtok mobilní fáze: 0,25 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$
- pracovní teplota: 30 °C
- pracovní tlak: 1600 – 1800 psi
- maximální tlak: 2000 psi
- doba analýzy: 25 minut

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Porovnání iontové chromatografie a iontově selektivní elektrody při analýzách fluoridů

Metoda stanovení fluoridů iontově selektivní elektrodou byla porovnávána s metodou iontové chromatografie. Bylo analyzováno 65 reálných vzorků vod s rozsahem koncentrací fluoridů 0,1 až 5 mg·l⁻¹. Výsledky analýz získané oběma metodami byly porovnány metodou linearizace a metodou založenou na Studentově t-rozdělení. Přesná metodika obou postupů je uvedena v literatuře [20,21].

Metoda linearizace

Vzhledem k malému počtu vzorků s koncentracemi fluoridů nad 1 mg·l⁻¹ byly metodou linearizace porovnávány dva koncentrační rozsahy do 1 mg·l⁻¹ resp. do 5 mg·l⁻¹. Pro každý koncentrační rozsah byly získány 2 křivky. V první křivce byly na osu x vynášeny výsledky získané IC a u druhé křivky osa x náležela výsledkům získaným ISE. Zvolené koncentrační rozsahy jsme vyhodnotili pomocí lineární regrese. Vypočítané směrnice a úseky se testovaly podle postupu uvedeného v literatuře [20]. V ideálním případě by mělo platit: úsek(IC) = úsek(ISE) = 0, dále pak směrnice(IC) = směrnice(ISE) = 1. Nebo by se úseky, resp. směrnice neměly statisticky významně lišit od hodnoty 0, resp. 1.

Regresní charakteristiky, potřebné pro hodnocení porovnání metod získané pro všechny 4 křivky jsou uvedeny v tabulkách č.1 a č.2. Na obrázcích 1 a 2 jsou uvedeny křivky s osou x náležející výsledkům získaných metodou IC pro oba testované koncentrační rozsahy. Křivky, kde na osu x jsou vynášeny výsledky získané metodou ISE jsou podobné.

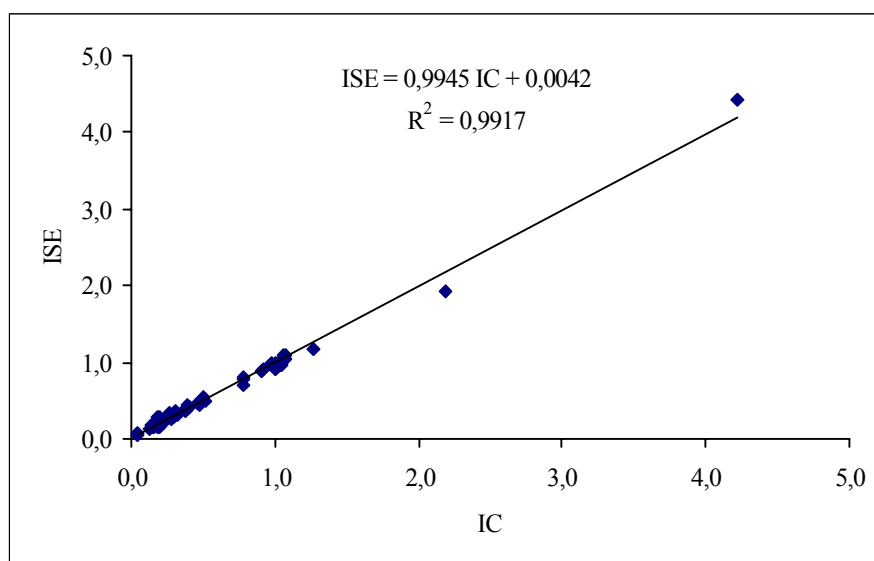
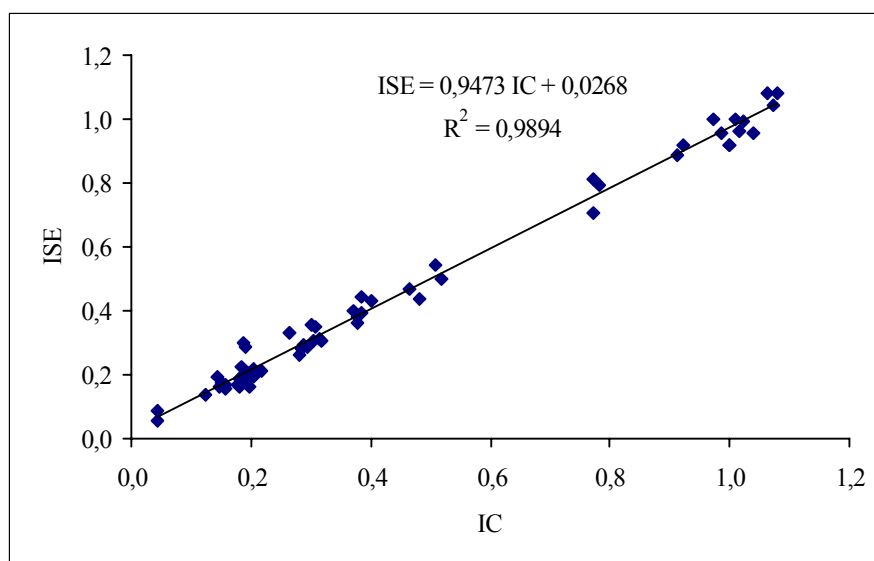
Tab. č.1: Hodnocení statistické významnosti odchylky směrnice od hodnoty 1

rozsah	osa x – osa y	směrnice	t_b	t_{krit}	hodnocení
do 5 mg·l ⁻¹	IC – ISE	0,9945	0,63	1,99	nelíší se od 1
	ISE – IC	0,9971	0,33	1,99	nelíší se od 1
do 1 mg·l ⁻¹	IC – ISE	0,9473	3,57	2,00	líší se od 1
	ISE – IC	1,0444	5,99	2,00	líší se od 1

Tab. č.2: Hodnocení statistické významnosti odchylky úseku od hodnoty 0

rozsah	osa x – osa y	úsek	t_a	t_{krit}	hodnocení
do 5 mg·l ⁻¹	IC – ISE	0,0042	0,05	1,99	nevýznamný
	ISE – IC	0,0003	0,05	1,99	nevýznamný
do 1 mg·l ⁻¹	IC – ISE	0,0268	4,14	2,00	významný
	ISE – IC	-0,0234	8,06	2,00	významný

Z výsledků uvedených v tabulkách č.1 a č.2 lze porovnávat metody 2 způsoby. Pokud bychom porovnávali metody na základě výsledků získaných na koncentračním rozsahu do 5 mg·l⁻¹ můžeme prohlásit, že obě metody jsou velmi přesné, protože ani úsek ani směrnice se pro obě křivky statisticky významně neliší od teoretické hodnoty 0, resp. 1. Pokud se zaměříme na koncentrační rozsah do 1 mg·l⁻¹, v němž bylo 90% získaných výsledků, tak již hodnocení porovnávaných metod není tak jednoznačné. Statistická významnost odchylek úseku i směrnice od očekávaných hodnot je v tomto případě zřejmá. Poměr směrnic IC/ISE je 1,1025 což značí, že metoda ISE pracuje se zápornou konstantní chybou a poskytuje tak nižší výsledky.

Obr. 1. Koncentrační rozsah fluoridů do 5 mg·l⁻¹, osa x – IC**Obr. 2. Koncentrační rozsah fluoridů do 1 mg·l⁻¹, osa x – IC****Metoda Studentova t-rozdělení**

Tato metoda je založena na porovnání testované hodnoty Studentova t-rozdělení počítané z aritmetických průměrů výsledků analýz reálných vzorků obou metod. Tato hodnota je následně porovnávána s tabelovanou t_{krit} . Testování bylo opět zaměřeno na dva koncentrační rozsahy. Získané hodnoty postupem uvedeným v literatuře [21] jsou uvedeny v tabulce č.3.

Tab. č.3: Hodnoty získané testováním na základě Studentova rozdělení

rozsah	průměr IC	průměr ISE	t	t_{krit}	hodnocení
do 5 mg·l ⁻¹	0,534	0,535	0,22	1,99	vyhovuje
do 1 mg·l ⁻¹	0,436	0,440	1,20	2,00	vyhovuje

Na základě výsledků tohoto testu je možno posoudit, zda výsledky leží v mezích náhodných chyb. Pro oba testované rozsahy lze říci, že výsledky leží v mezích náhodných chyb. I v tomto případě je vidět, že testováním koncentračního rozsahu omezeného koncentracemi do $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ dosáhneme „horšího“ testovacího kritéria.

Metody stanovení fluoridů iontově selektivní elektrodou a iontovou chromatografií jsou porovnatelné. Metodu IC lze, na základě testování, nahradit metodou ISE, což přináší značnou ekonomickou a časovou úsporu. Pracovní postup bude třeba optimalizovat, aby se odstranila případná konstantní záporná chyba metody ISE. V dalším textu je tato optimalizace dále popsána.

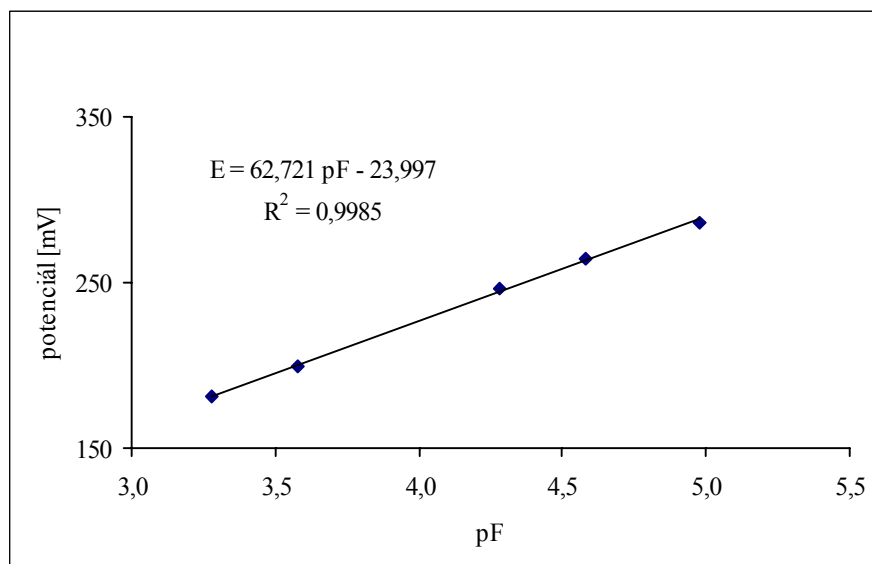
3.2. Volba lineárního rozsahu

Iontově selektivní elektroda je schopna měřit v rozsahu koncentrací fluoridů od 10^{-6} do $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (asi $0,019$ až $1900 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) bez ředění vzorku. Koncentrace ve vzorcích povrchových či podzemních vod se však obvykle vyskytují v desetinách či jednotkách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Koncentrační rozsah pro kalibraci byl proto převzat z normy [18]. Tento rozsah byl následně otestován na homogenitu rozptylů a linearitu podle postupu uvedeného v normě [22].

Kalibrační křivka byla sestavena z 5 bodů o koncentracích fluoridů $0,2$; $0,5$; $1,0$; $5,0$ a $10,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Pro testování homogenity rozptylů bylo u prvního a posledního bodu kalibrace provedeno 10 měření a z nich vypočítané rozptyly. Rozptyl $s^2(0,2) = 28,93 \text{ mV}^2$ a $s^2(10,0) = 13,96 \text{ mV}^2$. Z nich vypočtené testové kritérium $PG = 2,07$. Tato hodnota byla následně porovnána s tabelovanou hodnotou F-rozdělení $F(9;9;0,95) = 3,18$. Pokud jsou rozptyly homogenní musí platit, že $PG < F$ což je v tomto případě splněno. Proto jsme mohli přistoupit k testování linearitu daného rozsahu.

Naměřenými hodnotami byly proloženy 2 křivky, lineární a nelineární regrese, a vypočteny jejich charakteristiky. Smyslem tohoto testu je ověření zda nelineární model vede k významně lepší těsnosti než model lineární. Pro testování je třeba mít k dispozici reziduální směrodatné odchylky obou křivek. Kritérium PG se opět porovnává s tabelovanou hodnotou F kritéria. Pro lineární model vyšla reziduální směrodatná odchylka $s = 0,745$ a pro nelineární $s = 0,516$. Vypočítané testové kritérium $PG = 2,19$. Tabelovaná hodnota $F(4;4;0,95) = 6,39$. Lze tedy prohlásit, že nelineární model nevede k významně lepší těsnosti. K vyhodnocení výsledků je možno použít lineární kalibrační křivku. Její průběh je zobrazen obrázku 3.

Obr. 3. Lineární kalibrační křivka stanovení fluoridů ISE



3.3. Mez stanovitelnosti

Mez stanovitelnosti je definována jako nejnižší možná koncentrace analytu, kterou jsme schopni stanovit jako exaktní hodnotu se stanovenou přesností [23]. K odhadu meze stanovitelnosti lze použít 3 přístupy. Odhad na základě měření slepých vzorků, odhad z kalibrační křivky a odhad z poměru signál/šum. V případě analýz fluoridů iontově selektivní elektrodou je odhad meze stanovitelnosti poněkud obtížnější. Poměr signál/šum se používá především u chromatografických technik. Proto jsme ho vyloučili. Analýzy slepých vzorků se projeví jako nevyhovující, vzhledem k nestálosti analytického signálu, tzn. elektroda se v nepřítomnosti analytu ve vzorku obtížně ustaluje. Výpočet z kalibrační křivky se jevil též jako nevyhovující. Kalibrační křivka má opačný trend. Zatímco u většiny jiných metod (např. spektrofotometrie, chromatografie) se analytický signál s rostoucí

koncentrací zvyšuje u ISE je tomu naopak. S rostoucí koncentrací fluoridů ve vzorku dochází ke snižování potenciálu.

K odhadu meze stanovitelnosti jsme tedy použili relativní směrodatnou odchylku opakovatelnosti vypočtenou z výběrové směrodatné odchylky z 10 měření pro námi připravené roztoky o známé koncentraci. Jako mez stanovitelnosti byla zvolena koncentrace fluoridů $0,05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č.4.

Tab. č.4: Směrodatné odchylky opakovatelnosti dané koncentrační úrovně

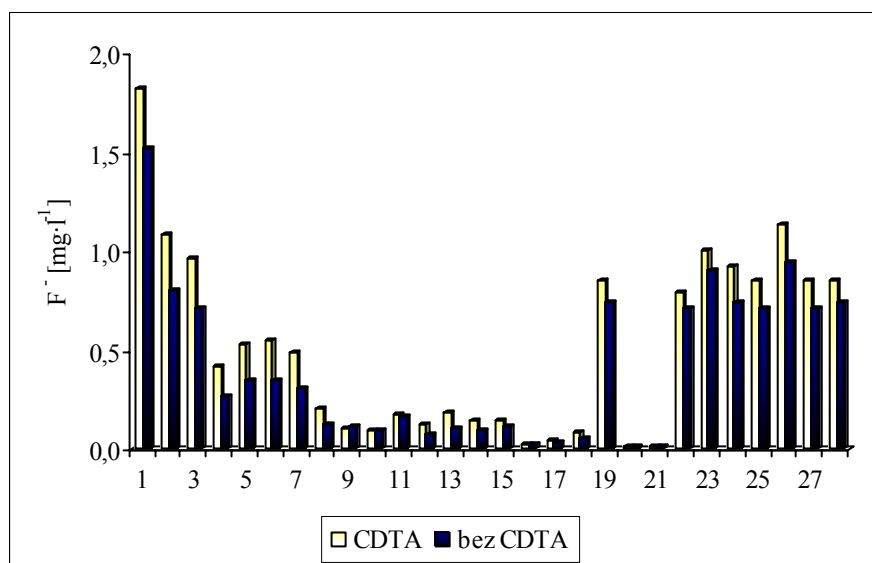
$\rho(\text{F}^-) [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	9	5	0,5	0,2	0,1	0,05	0,04
$s_x [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	0,176	0,233	0,017	0,009	0,005	0,004	0,006
$s_r [\%]$	1,96	4,33	3,35	4,32	4,73	6,21	11,29

3.4. Vliv použití různých tlumivých roztoků na výsledek analýzy

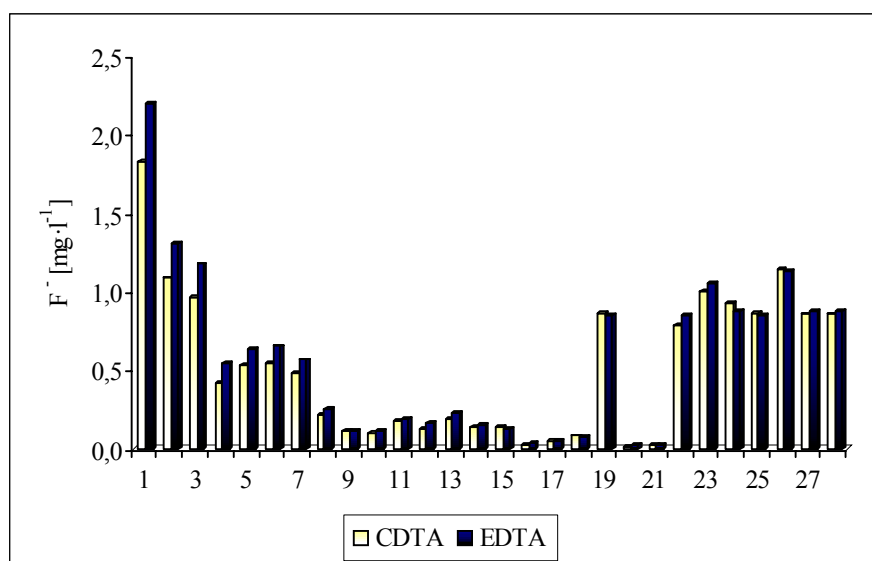
Pro analýzy reálných vzorků metodou ISE byly vybrány 3 tlumivé roztoky lišící se obsahem látky odstraňující rušivý vliv železa a hliníku. Pro odstranění tohoto rušivého vlivu jsou nejčastěji doporučovány CDTA (kyselina trans-1,2-diamino-N,N',N'-tetraoctová, chelaton IV) a Na_2EDTA (disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové, chelaton III). Proto byly připraveny roztoky TISAB-CDTA a TISAB-EDTA. Jako třetí byl použit tlumivý roztok neobsahující žádnou komplexační látku k odstranění rušivého vlivu (TISAB-bez CDTA).

Porovnání výsledků získaných měření pro TISAB-CDTA a TISAB-bez CDTA je uvedeno na obrázku 4. Z výsledků je patrné, že při použití tlumivého roztoku bez komplexační látky se stanoví pouze volné fluoridové ionty a nikoliv vázané do komplexů. Do výsledků jsou zahrnuty i uměle připravené vzorky, které potvrzují, že pokud jsou ve vzorku přítomny pouze volné fluoridy, tak se použití roztoku TISAB-bez CDTA na výsledku neprojeví. Jedná se o vzorky 9 až 11.

Obr. 4. Porovnání výsledků reálných vzorků (TISAB-CDTA a TISAB - bez CDTA)



Dalším testovaným roztokem byl TISAB-EDTA. Výsledky analýz jsou uvedeny na obrázku 5. Opět je patrné, že výsledky většiny vzorků se liší. Na vzorcích 9 až 11 (modelové vzorky) je vidět, že pokud jsou přítomny pouze volné fluoridy, je možno použít jakýkoliv tlumivý roztok z výše uvedených. Nejednotnost výsledků ostatních vzorků je možno vysvětlit tím, že každá s komplexačních látek pravděpodobně působí jinak na přítomné kationty, které mohou tvořit s fluoridy komplexy.

Obr. 5. Porovnání výsledků reálných vzorků (TISAB-CDTA a TISAB-EDTA)

4. ZÁVĚR

V této práci jsme se zabývali porovnáním metod stanovení fluoridů metodou iontovou chromatografií a iontově selektivní elektrodou. Výsledky dvou statistických testů ukázaly, že metodu iontové chromatografie lze nahradit metodou iontově selektivní elektrody, která je méně finančně a časově náročná. Na základě těchto výsledků byla provedena optimalizace pracovního postupu. Ověření homogenity rozptylů a linearita zvoleného kalibračního rozsahu. Byl ověřen kalibrační rozsah 0,2 až 10 mg·l⁻¹. Pro vyjádření kalibrační funkce byl použit lineární model. K odhadu meze stanovitelnosti byly použity relativní směrodatné odchylky opakovatelnosti, které se jeví jako nejvhodnější. Odhad tímto způsobem má i své další návaznosti a to, že směrodatné odchylky opakovatelnosti lze dále použít k jako vstupní hodnoty k výpočtu nejistot této analytické metody.

Porovnáním výsledků, získaných použitím různých tlumivých roztoků, bylo potvrzeno, že pokud vzorky obsahují pouze volné fluoridové ionty lze použít všechny tlumivé roztoky. V reálných vzorcích se však mohou vyskytovat sloučeniny fluoru vázané do komplexních sloučenin a proto je nezbytné používat tlumivé roztoky s komplexačními látkami. Porovnáním výsledků reálných vzorků pro dva testované tlumivé roztoky potvrdilo, že ani jeden nepůsobí při stanovení univerzálně. Jako možné řešení se nabízí použití obou komplexačních sloučenin v jednom roztoku.

PODĚKOVÁNÍ

Poznatky byly získány v rámci výzkumného úkolu MŠMT ČR č.: MSM 223200003.

POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] REMY H. (1962): Anorganická chemie. SNTL, Praha.
- [2] GAŽO J. (1972): Všeobecná a anorganická chemia. Alfa/SNTL, Bratislava.
- [3] PITTEP P. (1999): Hydrochemie. VŠCHT Praha.
- [4] www.unicef.org (červen 2005): Fluoride in water: An overview.
- [5] VELÍŠEK J. (1999): Chemie potravin. OSSIS Tábor.
- [6] MATOUŠŮ Z. (2001): Fluorohlinitanové komplexy jako nový ekotoxikologický fenomén. Bakalářská práce, Přírodovědecká fakulta University Karlovy – Katedra fyziologie živočichů a vývojové biologie.
- [7] www.fluoridealert.org. červen 2005.
- [8] WATER TREATMENT ENGINEERING AND RESEARCH GROUP (2001): Fluoride. Fact sheet. Denver.
- [9] STRUNEČKÁ A., PATOČKA J. (2001): Nové poznatky o toxických účincích fluoru a hliníku. Interní medicína pro praxi 2, (5), 205-208.
- [10] VYHLÁŠKA č.252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

- [11] STANDARD METHODS for EXAMINATION of WATER and WASTEWATER. 20th Edition (1998). American Public Health Association, Washington.
- [12] HORÁKOVÁ M., LISCHKE P., GRÜNWALD A. (1989): Chemické a fyzikální metody analýzy vod. SNTL Praha.
- [13] MALÁT M. (1973): Absorpční anorganická fotometrie. Academia Praha.
- [14] ZIN F., ZAO Y., LIU C.C., WEN M.L. (2001): Developments in the analysis of fluoride 1997-1999. Fluoride, 34, (2), 114-125.
- [15] TABATA M., YAMADA T., NISHIMOTO J. (2001): Separation and Determination of Fluoride Ion at ppb Level in the Presence of Large Excess of Al(III) and Fe(III) by Using Sapphyrin. Analytical Science, vol. 17, 599-600.
- [16] ČSN EN ISO 10304-1 (1997): Jakost vod. Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů. Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody.
- [17] ČSN ISO 10359-1 (1996): Jakost vod. Stanovení fluoridů. Část 1: Elektrochemická metoda pro pitné a málo znečištěné vody.
- [18] ČSN ISO 10359-2 (1996): Jakost vod. Stanovení fluoridů. Část 2: Stanovení anorganických celkových fluoridů po rozkladu a destilaci.
- [19] ČSN EN ISO 10304-2 (1998): Jakost vod. Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů. Část 2: Stanovení bromidů, chloridů, dusičnanů, dusitanů, orthofosforečnanů a síranů v odpadních vodách.
- [20] ECKSCHLAGER K. HORSÁK I., KODEJŠ Z. (1980): Vyhodnocování analytických výsledků a metod. SNTL Praha.
- [21] ECKSCHLAGER K. (1961): Chyby chemických rozborů. SNTL Praha.
- [22] ČSN ISO 8466-1 (1996): Jakost vod. Kalibrace a hodnocení jejich charakteristik. Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce.
- [23] SUCHÁNEK M. a kol. (1997): Kvalimetrie – 7. Validace analytických metod. EURACHEM-ČR Praha.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ OXIDU CHLORIČITÉHO A CHLORITANŮ V ÚPRAVNĚ PITNÉ VODY

Eva Břízová, Ivana Peterová

Státní zdravotní ústav v Praze, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10 - Vinohrady

Měření bylo prováděno v rámci dlouhodobějšího projektu - *Vyhodnocení technologických procesů provozu úpravní vody s desinfekcí oxidem chloričitým*, jehož konečným cílem je úprava technologie vedoucí ke snížení koncentrace chloritanů v pitné vodě.

OXID CHLORIČITÝ (ClO_2)

Oxid chloričitý (ClO_2) je využíván jako alternativní desinfekční prostředek chloru. Na rozdíl od chloru totiž nevznikají reakcí ClO_2 s přirozenými organickými látkami a bromidy taková množství THM a rovněž koncentrace ostatních vedlejších halogenovaných organických desinfekčních produktů jsou nižší. Je to způsobeno tím, že k dezinfekci dochází oxidací a ne chlorováním.

V pitné vodě je chloritan (ClO_2^-) nejčastějším konečným reakčním produktem. Přibližně 50 až 70 % oxidu chloričitého se přemění na chloritany a 30 % na chlorečnany (ClO_3^-) a chloridy (Cl^-).

Další výhodou ClO_2 je absence chuťových či pachových změn vody při koncentracích do 0,8 mg/l. Významný je i jeho velmi dobrý desinfekční účinek na bakterie *Legionella* v teplovodních a chladicích systémech.

AUTOCAT 9000 HACH

K měření byl použit amperometrický titrátor AutoCAT 9000 firmy Hach. Tento přístroj umožňuje stanovit oxid chloričitý, chloritany a volný chlór vedle sebe, přičemž rozsah jednotlivých analytů je:

oxid chloričitý 0,10 – 5,00 mg/l jako ClO_2

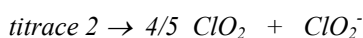
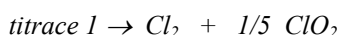
chloritany 0,10 – 5,00 mg/l jako ClO_2^-

volný chlór 0,10 – 2,00 mg/l jako Cl_2

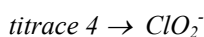
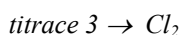
Principem amperometrické titrace je sledování změn elektrického proudu protékajícího mezi dvěma platinovými elektrodami při titraci, kde je titrační roztok obsahující oxidant přidáván do vzorku obsahující reduktant (případně naopak - reduktant přidáván ke vzorku obsahující oxidant).

Oxidanty (Cl_2 , ClO_2 , ClO_2^-) zde reagují s jodidem za vzniku jodu, který je titrován fenylarsen-oxidem. Jednotlivé oxidanty se stanovují při různém pH ve čtyřech krocích.

1.podíl:



2.podíl:



Ze zadaných objemů jednotlivých podílů vzorku, ze známé koncentrace titračního činidla a z objemů spotřebovaného titračního činidla na tyto čtyři titrace je přístrojem automaticky spočítán obsah volného chloru, oxidu chloričitého a chloritanů.

VLASTNÍ MĚŘENÍ

Jako srovnávací byl zvolen směsný vzorek odebraný v místě za čtyřmi GAU filtry, tedy v místě před dávkováním oxidu chloričitého.

Měřeny byly také vzorky upravené vody odebrané v místě za dávkováním oxidem chloričitým. Ty pak byly několikrát analyzovány ihned a dále pak tři vzorky upravené vody většího objemu, které byly postupně

analyzovány s různým časovým odstupem, čímž byla modelována situace zdržení vody v transportním potrubí – vodovodní síti.

Pro srovnání byly odebrány tři vzorky přímo z vodovodní sítě v různých vzdálenostech od úpravny a analyzovány po převozu do laboratoře.

Soubor byl doplněn o vzorek odebraný na odtoku ze závěrečného vodojemu, který byl stanoven ihned po odběru.

ZÁVĚR

Jak ve studené, tak v teplé vodě dochází k překvapivě velmi rychlému ubývání koncentrace oxidu chloričitého v upravené vodě, což velmi pravděpodobně souvisí s vlastnostmi organických látek, které v upravené vodě zůstávají.

STANOVENÍ BROMIČNANŮ V PITNÉ VODĚ

Hana Tomešová, Lenka Outratová

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

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

Vyhlášky definují mez detekce bromičnanů jako 25 % hygienického limitu. Pro pitnou vodu tj. 6,25 µg/l a pro balenou vodu 2,5 µg/l (25 % z referenční hodnoty 10 µg/l). Od roku 2008 bude požadována pro pitnou i balenou vodu mez detekce 2,5 µg/l.

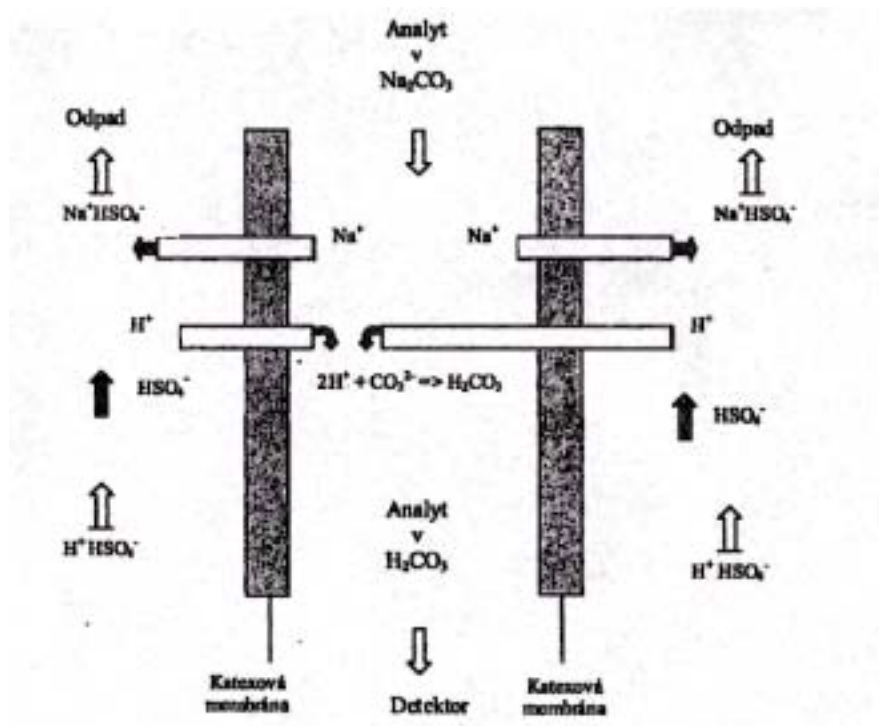
Vzhledem k požadavkům na výkonnostní parametry metody se pro stanovení bromičnanů používá vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). Bromičnany se analyzují spolu s dalšími anionty – fluoridy, chloridy, dusitany, dusičnany, fosforečnany, sírany – podle norem ČSN EN ISO 10304-1, ČSN EN ISO 15061, EPA 300.1, EPA 317.

PRINCIP METODY

Na dělicí anexovou kolonu je vstříknut definovaný objem vzorku. Průtok aniontů vzorku je ovlivněn jejich rozdílnou silou vazby na anex, čímž dochází k jejich separaci ze směsi. Z kolony se eluují jednotlivě a jsou postupně detekovány na vodivostním detektoru.

Protože k detekci se využívá změna vodivosti eluentu, která je způsobena přítomností měřených aniontů, je nutno minimalizovat vodivost elučního roztoku, v tomto případě roztoku uhličitanu sodného.

K tomu slouží zařízení nazývané supresor. Používá se mikromembránový supresor (MMS). Jsou to dvě kapilární komory oddělené polopropustnou membránou. Na jedné straně protéká uhličitavý eluent, na druhé roztok kyseliny sírové. V supresoru jsou sodné ionty uhličitavu zaměněny za vodíkové ionty a vznikají ionty kyseliny hydrogenuhlíčitě s malou vodivostí. Anionty se převádějí z formy sodných solí v roztoku uhličitavu sodného do vysoce vodivé formy kyselin v roztoku kyseliny uhličitě. Funkci MMS vystihuje obrázek 1.



Obrázek 1: Funkce mikromembránového supresoru

Stručný přehled supresorů

Supresor snižuje vodivost pozadí, čímž snižuje šum a zvyšuje vodivost analytu, což zvyšuje signál a tím je zajištěna vysoká citlivost stanovení (poměr signálu k šumu). Supresor se chová jako měnič iontů.

Supresory elektrolytické jsou regenerovány kontinuální elektrolýzou vody, slouží prakticky všem aplikacím iontové chromatografie (IC) – pro kationty i anionty. Některé supresory jsou více vhodné pro supresi uhličitánových eluentů, jiné pro supresi hydroxidových eluentů.

Mikromembránový supresor je založen na silné chemické supresi, je regenerován přiváděným roztokem regeneračního činidla. Vzhledem k tomu, že v tomto typu supresoru není žádné elektrické pole, poskytuje tento typ supresoru nejnižší vlastní šum a tím je při stanovení iontů zajištěna vysoká citlivost stanovení.

Vzhledem k koeluci možných dalších aniontů se k potvrzení vodivostní detekce využívá specifická reakce bromičnanů s ortho-dianisidinem s následnou detekcí v UV oblasti.

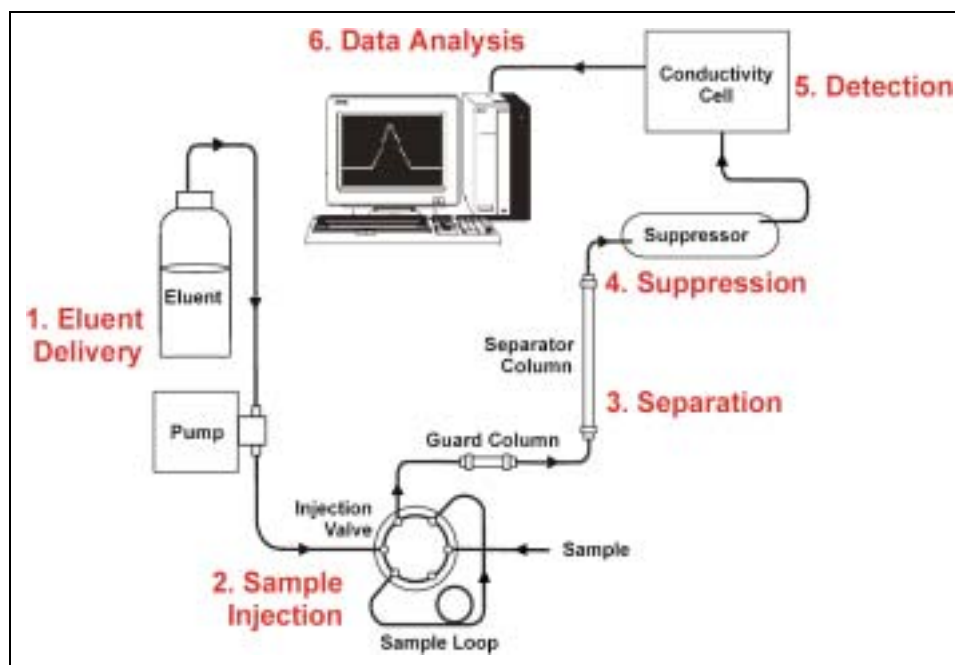
Identifikace a kvantifikace analytů se provádí porovnáním retenčních časů každého píku resp. odezvy detektoru standardní směsi o známé koncentraci a vzorku.

Protože se ve vzorcích vod vyskytují látky, které mohou významně snižovat životnost separační kolony (např. nerozpuštěné a organické látky), používají se předkolony, případně speciální filtry pro předúpravu vzorku, které je sorbují.

POPIS PŘÍSTROJE

Je popsáno stanovení bromičnanů a dalších aniontů na iontovém chromatografu ICS-1500 firmy Dionex s využitím aplikace č. 136 firmy Dionex, tj. s možností potvrzení obsahu bromičnanů po postkolonové derivatizaci a UV/VIS detekci.

Sestava se skládá z automatického podavače vzorků, čerpadla, kolonové jednotky, supresoru, vodivostního detektoru (EC detektor) a zařízení pro postkolonovou derivatizaci s UV/VIS detekcí. Chromatografická data jsou zpracovávána na PC. Roztoky (eluent, regenerační roztok pro supresor, postkolonový roztok) jsou uchovávány pod inertní atmosférou hélia. Na obrázku 2 je zobrazena sestava pro kapalinovou chromatografii iontů (bez postkolonové derivatizace), na obrázku 3 je fotografie aktuálního propojení, které používáme v naší laboratoři: uprostřed autosampler, vpravo iontový chromatograf, vlevo zařízení pro postkolonovou derivatizaci s UV/VIS detekcí.



Obrázek 2: Schéma sestavy pro kapalinovou chromatografii iontů



Obrázek 3: Fotografie používané sestavy

Před měřením vzorků je iontový chromatograf kalibrován směsnými standardy se známým obsahem iontů. Porovnáním dat získaných při analýze standardů a neznámých vzorků je možné látky ve vzorku identifikovat a kvantifikovat. Chromatografický software vytváří z přeneseného signálu chromatogram (čáru spojující body odpovídající signálu z detektoru v čase) a následně porovnává plochu každého píku chromatogramu s plochou standardu. Tím zjišťuje a poskytuje informaci o koncentraci látky v neznámém vzorku.

Pro stanovení fluoridů, bromičnanů, chloridů, dusitanů, bromidů, dusičnanů, fosforečnanů a síranů se jako mobilní fáze používá roztok uhličitanu sodného, eventuálně roztok upravené mobilní fáze, tj. roztok uhličitanu sodného a hydroxidu sodného. K separaci se používá předkolona IonPac AG9-HC a analytická kolona IonPac AS9-HC.

Mobilní fáze je čerpána vysokotlakým čerpadlem do dávkovacího ventilu, což je dvupolohový šesticestný ventil zajišťující nástřik požadovaného množství vzorku do systému. Součástí dávkovacího ventilu je dávkovací smyčka, která se plní vzorkem automaticky z dávkovacího zařízení (sampleru), popř. lze vzorek dávkovat ručně stříkačkou. Pokud je smyčka naplněna vzorkem, tok eluentu unáší složky vzorku (přítomné anionty) na předkolonu (ochranou kolonu) a následně na analytickou kolonu, kde dojde k jejich separaci. Ochranná a analytická kolona jsou naplněné fází umožňující rozdělení jednotlivých složek analyzovaného vzorku. Hlavní funkcí ochranné kolony, která obsahuje stejnou fázi jako kolona analytická, je zachycení kontaminantů, které by mohly způsobit zničení analytické kolony. Anionty jsou postupně eluovány a vstupují do mikromembránového supresoru a do celé vodivostní (EC) detektoru. Při průtoku analytů přes vodivostní celou dochází ke kontinuálnímu měření vodivosti. Podle signálu z vodivostního detektoru dochází k určení obsahu stanovovaných iontů ve vzorku. Vzhledem ke značné závislosti vodivosti na teplotě jsou kolony i vodivostní celá termostatovány.

Jako další typ detekce se pro stanovení bromičnanů používá potvrzení na UV/VIS detektoru při vlnové délce 450 nm. Eluát vystupující z EC detektoru je odváděn do směšovacího členu, kde reaguje s postkolonovým roztokem o-dianisidindihydrochloridu. Kapalina dále postupuje termostatem (60 °C) do měřící cely UV/VIS spektrofotometru a poté je odváděna do odpadu. Postkolonový roztok je dávkován pomocí vysokotlakého čerpadla, aby byl zajištěn definovaný průtok roztoku.

Signály z detektorů jsou zpracovávány analogově-digitálním převodníkem. Výstupem je chromatografický záznam (chromatogram), závislost vodivosti eluentu na čase, respektive závislost absorbance na čase. Data jsou vyhodnocována na počítači pomocí software Chromeleon. Anionty ve vzorcích se identifikují porovnáním retenčních časů s retenčními časy standardních roztoků. Výpočet koncentrace aniontů se provádí na základě aktuálně proměřené kalibrační závislosti, s jejíž pomocí je vyhodnocován obsah jednotlivých analytů v neznámých, popř. kontrolních vzorcích. Plocha píku (odezvy) je úměrná koncentraci aniontů. Výsledek je třeba přepočítat podle všech ředění vzorku, pokud byl vzorek ředěn.

Pomocí SW Chromeleon je zároveň řízen automatický provoz analýzy. Je vytvořena sekvence měřených vzorků. Tato sekvence v sobě zahrnuje informaci o tom, podle jakého programu mají být jednotlivé vzorky analyzovány, jak a podle jakých standardů mají být neznámé vzorky kvantifikovány a podle jakého vzoru pro tisk mají být exportována naměřená data.

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky, ve kterých se budou stanovovat bromičnany, se konzervují do 24 hodin po odběru vzorku pomocí konzervačního činidla - roztokem ethylendiaminu. Výsledná koncentrace EDA ve vzorku je 50 mg/l. Fixované vzorky ve skleněných vzorkovnicích o objemu cca 100 ml se uchovávají v chladu při teplotě $5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzorky se analyzují co nejdříve, vzhledem k fixaci byla ověřena stabilita bromičnanů po dobu 14 dnů. Zakalené vzorky se před analýzou filtrují, protože částice nerozpuštěných látek a organické látky (např. minerální oleje, detergenty a huminové látky) zkracují životnost kolony.

PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Iontový chromatograf Dionex ICS-1500 – přístroj pro kapalinovou iontovou chromatografii vybavený předkolonou Ion Pac AG9-HC (4×50 mm), analytickou kolonou Ion Pac AS9-HC (4×250 mm), mikromembránovým supresorem AMMS III, vodivostním (EC) detektorem.

Autosampler AS-40

Zařízení pro postkolonovou derivatizaci - sestava obsahuje pneumatické dávkovací zařízení PC10, pumpu IP 20, topení PCH-2 a UV/VIS detektor BioLC AD 25.

K vyhodnocování naměřených dat a k řízení analýz se používá PC s chromatografickým software Chromeleon 6.50.

PRACOVNÍ PODMÍNKY IONTOVÉHO CHROMATOGRAFU DIONEX ICS-1500

Eluční činidlo, které je čerpáno ze zásobníku: uhličitán sodný o koncentraci 9 mmol/l nebo roztok upravené mobilní fáze – směsný roztok uhličitanu sodného o koncentraci 8 mmol/l a hydroxidu sodného o koncentraci 1,5 mmol/l

Průtok mobilní fáze: 1 ml/min

Dávkovací smyčka, množství nastříkovaného vzorku: 200 µl

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

Analytická kolona: IonPac AS9-HC (250×4mm) vhodná ke stanovení makrosložek i mikrosložek včetně bromičnanů

Chemický mikromembránový supresor AMMS III

Regenerační činidlo pro supresor: H_2SO_4 o koncentraci 25 mmol/l

Průtok regeneračního činidla supresoru: 2 ml/min

Typ detekce: vodivostní detektor (EC detektor)

Základní linie EC detektoru: 24-30 µS

Pro dosažení meze stanovitelnosti bromičnanů je nejvyšší přípustný šum vodivostního detektoru 0,1 – 1 nS

Tlak na přístroji: 1500 – 2000 psi

Teplota v koloně: 30 °C

Teplota vodivostní cely: 35 °C

Doba analýzy: 31 min

Inertní atmosféra: Helium

PRACOVNÍ PODMÍNKY PRO POSTKOLONOVOU DERIVATIZACI:

Pneumatické dávkovací zařízení postkolonového činidla

Vysokotlaká pumpa pro dávkování postkolonového činidla

Průtok postkolonového činidla: 0,7 ml/min

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

Teplota topení (teplota postkolonové reakce): 60 °C

Inertní atmosféra: Helium

NĚKTERÉ VALIDAČNÍ CHARAKTERISTIKY

V tabulce č. 1 jsou uvedeny pracovní rozsahy pro jednotlivé námi sledované anionty, variační koeficient metody a citlivost (změna plochy píků v jednotkách $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ připadající na jednotkovou změnu koncentrace). Meze stanovitelnosti a nejistoty se pro všechny anionty rovnají nebo blíží hodnotám metod klasických, meze stanovitelnosti jsou uvedeny v tabulce jako dolní mez pracovního rozsahu.

Tabulka č. 1: Pracovní rozsah, variační koeficient metody, citlivost, nejistota

Aniont	Pracovní rozsah mg/l	Variační koeficient metody %	Citlivost	Rozšířená kombinovaná nejistota %
BrO_3^-	0,001 až 0,015	2,66	3,60	15
NO_3^-	2 až 50	1,36	1,15	5
NO_2^-	0,02 až 0,50	2,30	0,85	5
F^-	0,05 až 1,0	1,61	2,25	10
PO_4^{3-}	0,05 až 1,0	1,17	0,39	20
Cl^-	2 až 50	0,94	2,19	5
SO_4^{2-}	5 až 100	1,42	1,54	10

V tabulce č. 2 je uvedena opakovatelnost vypočtená z 10 měření pro vzorek pitné vody obohacené o přídavek sledovaných iontů a pro směsný kontrolní modelový vzorek s koncentrací aniontů odpovídající dolní části kalibrační křivky pro jednotlivé ionty. U stanovení bromičnanů jsou uvedeny výsledky z obou detektorů.

Tabulka č. 2: Stanovení opakovatelnosti sledovaných aniontů

Sledovaný analyt	Opakovatelnost			
	Vzorek pitné vody, přídavek iontů		Kontrolní modelový vzorek	
	Průměr mg/l	Variační koeficient opakovatelnosti %	Vztažná hodnota mg/l	Variační koeficient opakovatelnosti %
BrO_3^- ECD	0,004	7,30	0,005	4,10
BrO_3^- UV	0,004	1,85	0,005	2,14
NO_3^-	33,1	0,17	15	0,22
NO_2^-	0,20	0,83	0,05	1,17
F^-	0,30	0,68	0,10	1,52
PO_4^{3-}	0,21	3,09	0,10	8,16
Cl^-	34	0,47	20	0,31
SO_4^{2-}	81,4	0,61	50	0,25

Na EC detektoru vychází pro bromičnany lepší opakovatelnost při měření standardu než při měření vzorku pitné vody, na UV/VIS detektoru jsou hodnoty opakovatelnosti pro obě matrice srovnatelné. V tabulce uvedené opakovatelnosti pro fosforečnany jsou měřeny s eluentem uhličitánovým, s eluentem upraveným roztokem hydroxidu sodného je dosahováno výrazně horších hodnot, a proto fosforečnany při použití tohoto eluentu nejsou stanovovány.

KONTROLNÍ SYSTÉM

Pro potvrzení stability systému se ke každé řadě vzorků zařazuje slepý vzorek (demineralizovaná voda) a dva modelové vzorky o koncentraci sledovaných aniontů v nižší a vyšší úrovni pracovního rozsahu, v případě větších sérií se kontrolní vzorek vkládá jako každý dvacátý.

DISKUZE

Rušivé vlivy matric při stanovení bromičnanů

Rušivý vliv uhličitánů v některých analyzovaných vzorcích byl potlačen přidavkem hydroxidu sodného do mobilní fáze, viz následující odstavce Rušivý vliv uhličitánů, složení mobilní fáze. Pokud se vyskytují další rušivé vlivy matrice, které ruší stanovení bromičnanů na vodivostním detektoru, použije se k potvrzení bromičnanů detekce na UV/VIS detektoru po postkolonové reakci. V případě dalších nejasností se použije k potvrzení výsledků metoda standardního přidavku, eventuálně ředění vzorku v kombinaci s metodou přidavku standardu. Píky se ověřují porovnáním retenčního času vzorku s přidavkem s retenčním časem původního vzorku.

Rušivý vliv uhličitánů, složení mobilní fáze

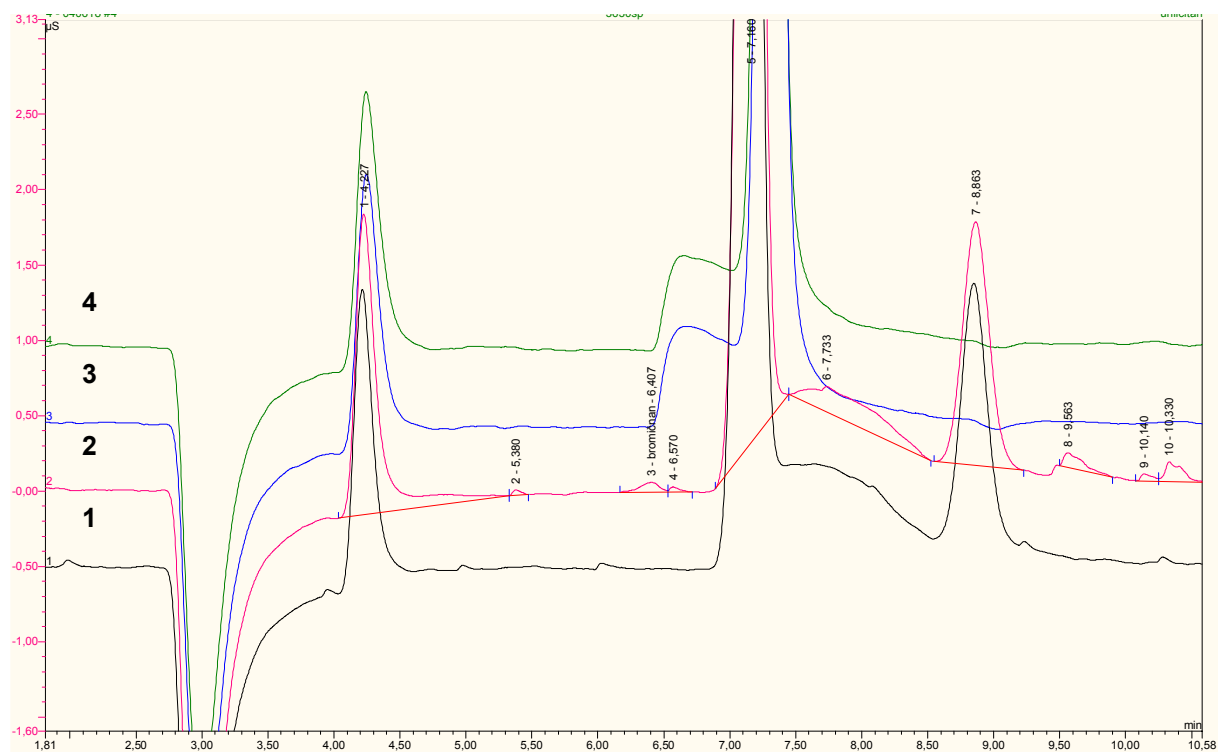
Při stanovení bromičnanů za použití kolony IonPac AS9-HC jsme se setkávali u reálných vzorků s širokým píkem eluujícím před píkem chloridů, který často rušil stanovení bromičnanu. Jedná se o pík uhličitanu, jehož retenční čas je možné změnit úpravou používané mobilní fáze.

Z důvodů vlivu matric na separaci bromičnanů bylo dle instrukcí dodavatelské firmy upraveno složení mobilní fáze. Původní roztok uhličitanu sodného 9 mmol/l byl nahrazen roztokem 8 mmol/l Na_2CO_3 a 1,5 mmol/l NaOH.

Na obrázku 4 je vidět záznam reálného vzorku (#3) a záznam téhož vzorku s poměrně velkým přidavkem bromičnanu (#4). Kvůli velkému píku v čase 6,7 min. nelze bromičnan spolehlivě stanovit. Tyto analýzy byly provedeny pomocí standardního eluentu (9 mM Na_2CO_3).

Relativní retenci jedno- a dvoumocných aniontů lze změnit úpravou eluentu. Při složení mobilní fáze 8 mM Na_2CO_3 / 1,5 mM NaOH má uhličitán delší retenční čas. Obrázek ukazuje záznam reálného vzorku (#1) a záznam téhož vzorku s přidavkem bromičnanu (#2). Pík uhličitanu se posunul až za pík chloridů. Integrace bromičnanu je nyní snadná.

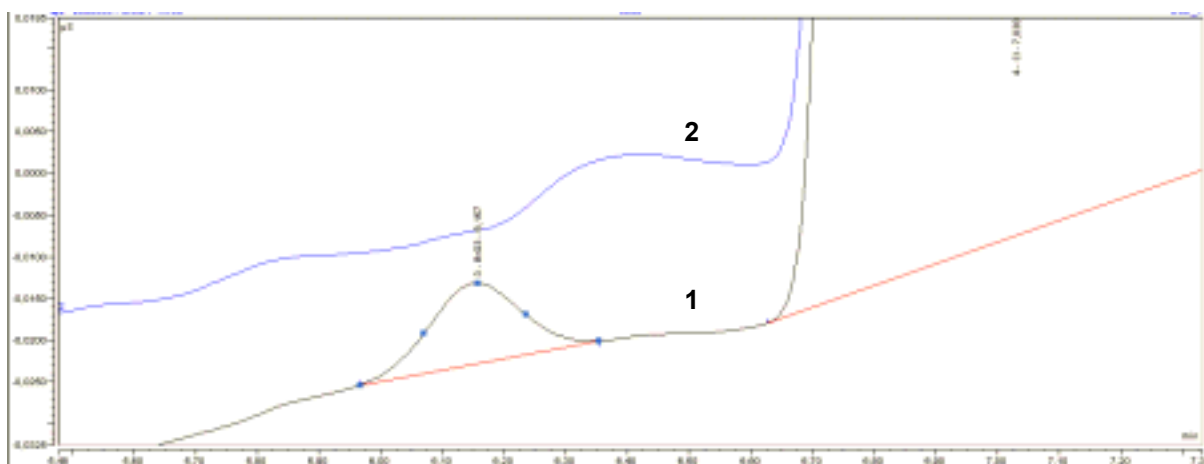
Pro spolehlivou přípravu eluentu obsahujícího hydroxid je nutné vycházet z 50% roztoku hydroxidu dodávaného firmami Sigma-Aldrich nebo Merck. Rozpouštění pevného hydroxidu vede k nedefinované absorpci vzdušného CO_2 a potížím s reprodukovatelností přípravy eluentu. Kolona AS9-HC je stabilní do pH 12, je tedy vhodné kontrolovat pH eluentu, zda nedošlo omylem k překročení této hodnoty.



Obrázek 4: Odstranění rušivého vlivu uhličitánů úpravou mobilní fáze

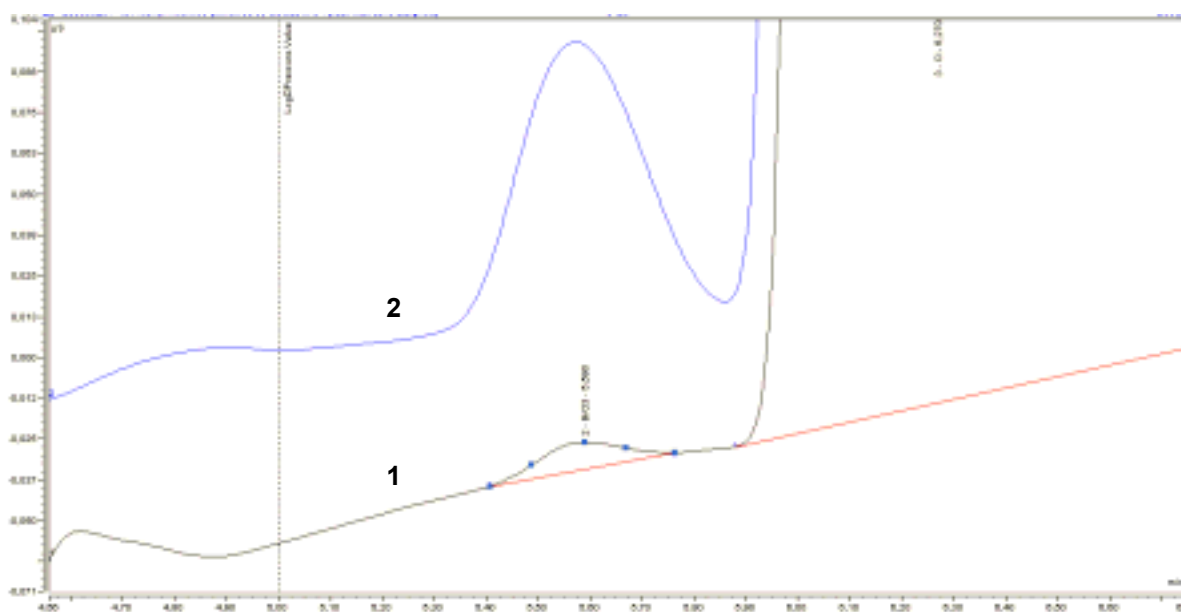
Další rušivé vlivy

Na obrázku 5 je uveden příklad rušivého vlivu na EC detektoru, předpokládá se, že se jedná o pík uhličitanu (zvlnění (#2)), přestože je použita upravená mobilní fáze. Na UV/VIS detektoru nebyla prokázána přítomnost bromičnanů. V obrázku je pro porovnání i kontrolní vzorek (# 1) s koncentrací bromičnanů 5 $\mu\text{g/l}$.

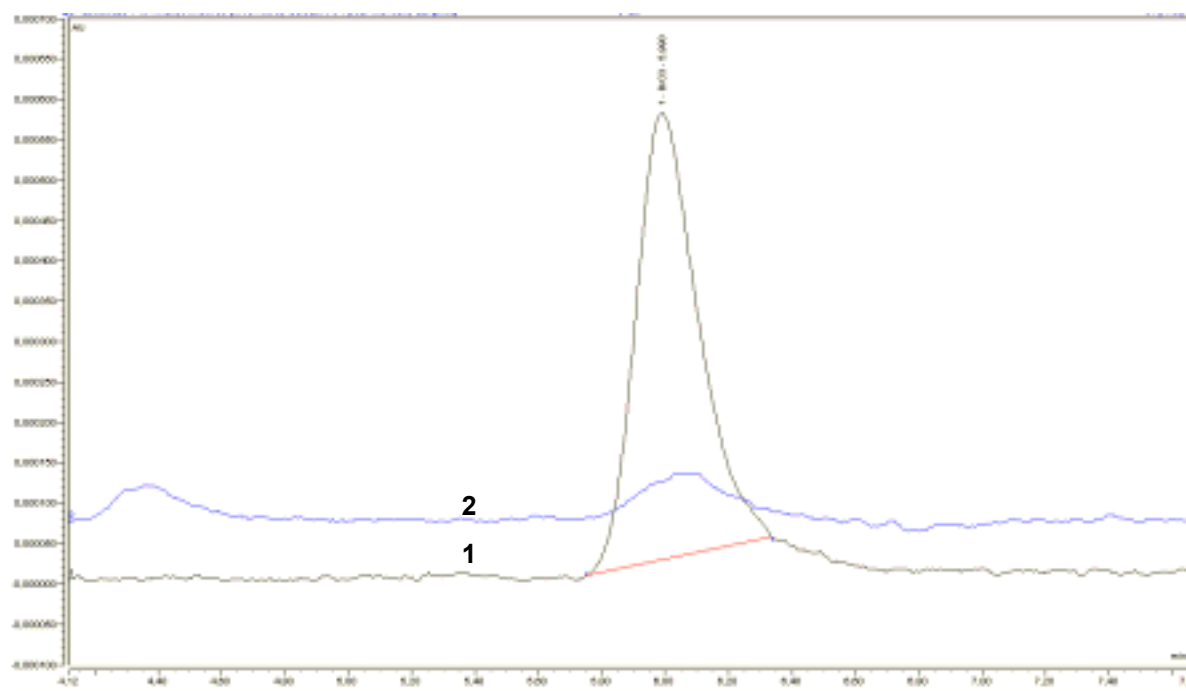


Obrázek 5: Rušivé vlivy při stanovení bromičnanů na EC detektoru

Na obrázku 6 je uveden příklad záznamu z EC detektoru (# 2) s rušivým vlivem v retenčním čase bromičnanů a v obrázku 7 záznam z UV/VIS detektoru (# 2), kde výrazný rušivý vliv není patrný. V uvedeném případě bylo ověřeno, že probublávání vzorku heliem před fixací vzorku i po fixaci vzorku nemá vliv na odstranění rušivého vlivu. Na obou obrázcích je pro porovnání i kontrolní vzorek (# 1) s koncentrací bromičnanů 5 $\mu\text{g/l}$.

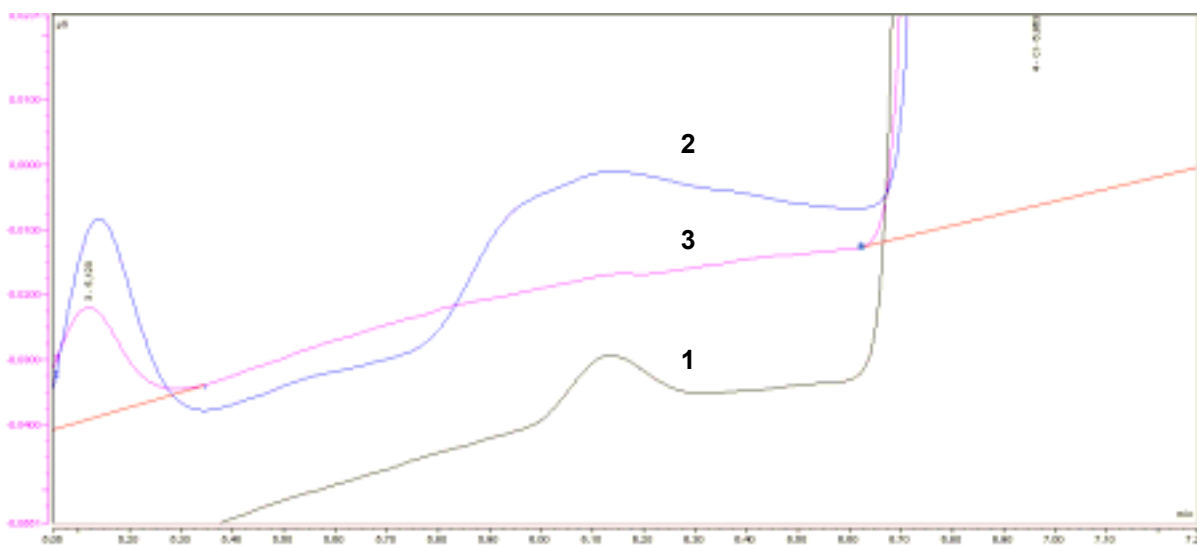


Obrázek 6: EC detektor – rušivý vliv v retenčním čase bromičnanů u vzorku 2



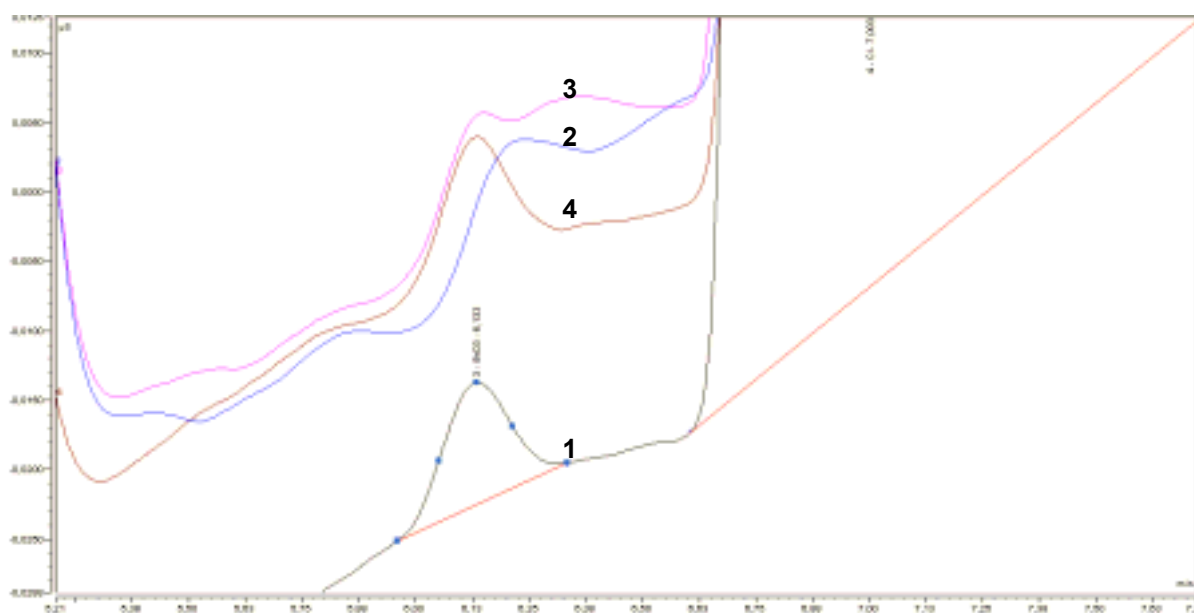
Obrázek 7: UV/VIS detektor – nepotvrzena vysoká hodnota bromičnanů z EC detektoru u vzorku 2

Další typ rušivého vlivu na EC detektoru je patrný na obrázku 8. Jsou uvedeny záznamy: kontrolní vzorek (# 1) s koncentrací bromičnanů 5 $\mu\text{g/l}$, vzorek s neznámým rušivým vlivem (# 2) a tentýž vzorek po dvojnásobném naředění, kde rušivý vliv již není patrný (# 3). Na UV/VIS detektoru nebyla prokázána přítomnost bromičnanů.



Obrázek 8: Odstranění rušivého vlivu ředěním vzorku

Na obrázku 9 jsou uvedeny záznamy: kontrolní vzorek (# 1) s koncentrací bromičnanů 5 $\mu\text{g/l}$, vzorek s neznámým rušivým vlivem (# 2), tentýž vzorek obohacený o 5 $\mu\text{g/l}$ bromičnanů (# 3) a tentýž vzorek po dvojnásobném naředění a obohacení o 5 $\mu\text{g/l}$ bromičnanů (# 4). Na UV/VIS detektoru nebyla prokázána přítomnost bromičnanů.



Obrázek 9: Rušivý vliv – ředění vzorku a přidavek standardu

Zanášení kapilár v postkolonovém systému

Při zavádění metody docházelo k zanášení kapilár v systému postkolonové derivatizace a UV/VIS detektoru, přestože byl postkolonový roztok filtrován přes membránový filtr. Průtok postkolonového roztoku se pečlivě kontroloval na výstupu do odpadu. V případě, že průtok nedosáhl žádaných hodnot, bylo nutné ucpané kapiláry proplachovat. Při zavádění metody a častém zanášení kapilár pravděpodobně došlo zvýšeným tlakem k poškození citlivé části iontového chromatografu – supresoru, který bylo nutné vyměnit. Poškození se projevilo zvyšováním hodnoty pozadí až na 30-35 μS , tím docházelo k postupnému snižování citlivosti stanovení.

Z těchto důvodů je nyní instalována vysokotlaká pumpa, která čerpá definované množství postkolonového roztoku a zároveň vypíná celý systém při případném překročení limitního tlaku, které by vzniklo zanešením kapilár. Od té doby, co je pumpa nainstalována, nedošlo k zanešení kapilár, nabízí se tedy otázka, zda problémy s nedostatečným průtokem nebyly způsobeny jiným vlivem. Propojení systému se stále řeší ve spolupráci s dodavatelskou firmou.

ZÁVĚR

Při stanovení bromičnanů se projevují výrazné rušivé vlivy matric. Kombinace iontové chromatografie s vodivostní detekcí a postkolonové derivatizace s UV/VIS detekcí je ideální v případě nejasností ohledně identifikování přítomnosti bromičnanů na EC detektoru. Pokud koncentrace bromičnanů stanovená na EC detektoru není potvrzena na UV/VIS detektoru, je uváděn výsledek z UV/VIS detektoru. V případě dalších nejasností se použije k potvrzení výsledků metoda standardního přidavku, popř. ředění vzorků. Propojení systémů sebou ale zatím nese potřebu trvalé spolupráce se servisním střediskem.

SEZNAM LITERATURY

- Horáková M. a kolektiv: Analytika vody, vydavatelství VŠCHT Praha 2003
 U.S. EPA Method 300.1, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268, 1997
 U.S. EPA Method 317.0, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268, 2000
 Reference Library, IC, HPLC, CD-ROM firmy Dionex, květen 2004
 Aplikační list firmy Dionex, Application Note 136
 ČSN EN ISO 15061 (75 7410) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných bromičnanů – Metoda kapalinové chromatografie iontů, duben 2002
 ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391) Jakost vod - Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, č. 252/2004 Sb., částka 82, duben 2004 a její novelizace č. 187/2005 Sb., květen 2005

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy, č. 275/2004 Sb., částka 88, duben 2004

FLEXIBILNÍ ZAŘÍZENÍ PRO AUTOMATIZACI KLASICKÝCH FOTOMETRICKÝCH METOD

Luboš Vajner, Miroslav Váňa

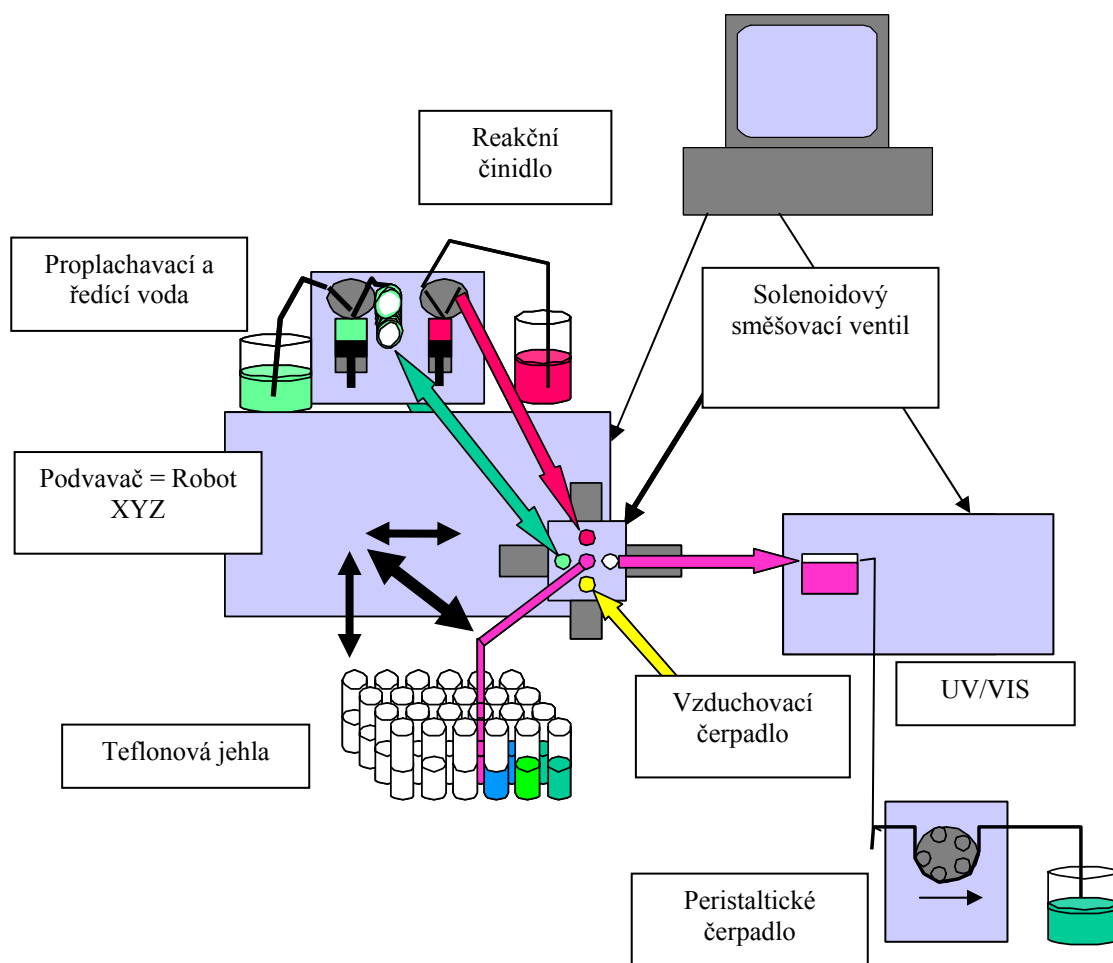
Sipoch, spol. s r.o., Povodí Vltavy, státní podnik

Laboratoře firmy Povodí Vltavy, státní podnik zpracovávají velké množství vzorků. Z tohoto důvodu bylo nutné řešit automatizaci některých stanovení. Hledali jsme řešení jak ušetřit rutinní práci laborantů a věnovat jejich čas činnostem, kde je člověk strojem nezastupitelný.

Při analýze povrchových a odpadních vod se provádí množství spektrofotometrických stanovení, a tak se naše pozornost upřela na řešení této problematiky. Jednou z možných cest bylo použití standardních modulů firmy Gilson doplněných o komponenty vyrobenými na míru konkrétní aplikaci. Vytvořili jsme sestavu, která spojuje automatizaci měření i přípravu vzorku a jeho případné naředění do jednoho systému.

ZJEDNODUŠENÝ POPIS TECHNICKÉHO ŘEŠENÍ

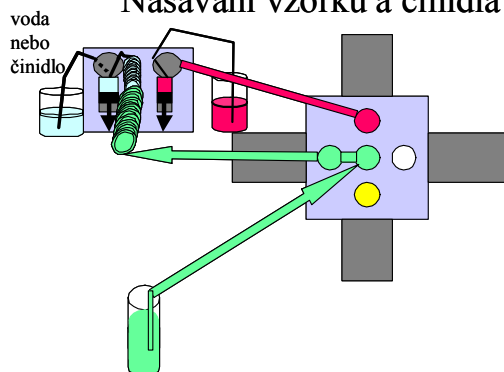
Podavač je zjednodušeně řečeno pohyblivé rameno s jehlou, kterou zasouvá do jednotlivých nádob se vzorky. Transport vzorku do průtokové cely je zajištěn peristaltickým čerpadlem. Doplněním o syrinžová čerpadla můžeme provádět přípravu - dávkování a přenášení kapalin – nasát vzorek, činidla do zásobní kapiláry a zpět vypustit do reakčních nádob. V zásobních čerpadel je voda k naředění vzorku a reakční činidla. K zamíchání reakční směsi probubláním je připojeno vzduchovací čerpadlo. K propojení a přepínání jednotlivých cest je použit směšovací solenoidový ventil. Solenoidový ventil, na rozdíl od otočného ventilu, nabízí možnost otevřít více cest současně.



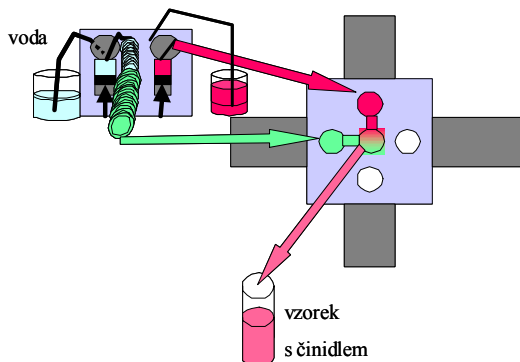
Jednotlivé kroky při zpracování vzorku jsou specifické pro použití směšovacího ventilu:

1. Směšovací ventil je otevřen směrem k vzorkovému čerpadlu. To si nasaje ze zásobníku vodu k ředění vzorku, potom podavač zajede do nádoby se vzorkem, nasaje vzorek do zásobní kapiláry, druhé čerpadlo si nasaje činidlo ze zásobníku.

Nasávání vzorku a činidla

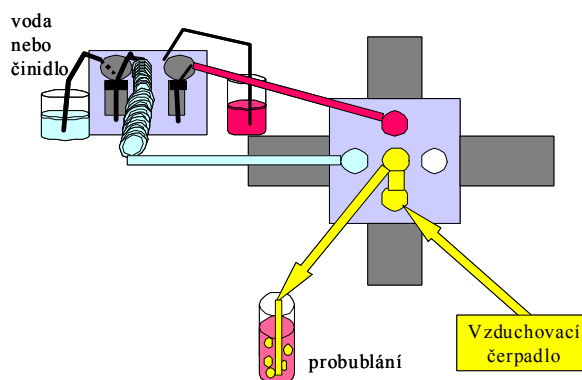


Vypouštění/ředění a míchání

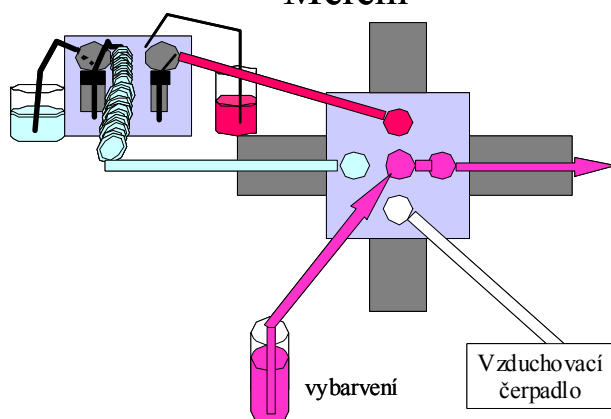


2. Otevře se ještě cesta od čerpadla s činidlem. Podavač zajede do reakční nádoby. Obě čerpadla synchronně vypustí nasáté objemy. Dojde ke smíchání činidla se vzorkem a ředící vodou již v kapiláře od ventilu k jehle.

3. Uzavrou se obě cesty k čerpadlům a otevře se cesta ke vzduchovacímu čerpadlu. To po zapnutí vytlačí zbývající směs z kapiláry a probublá reakční směs čímž zajistí dokonalé zamíchání vzorku, ředící vody a činidla.



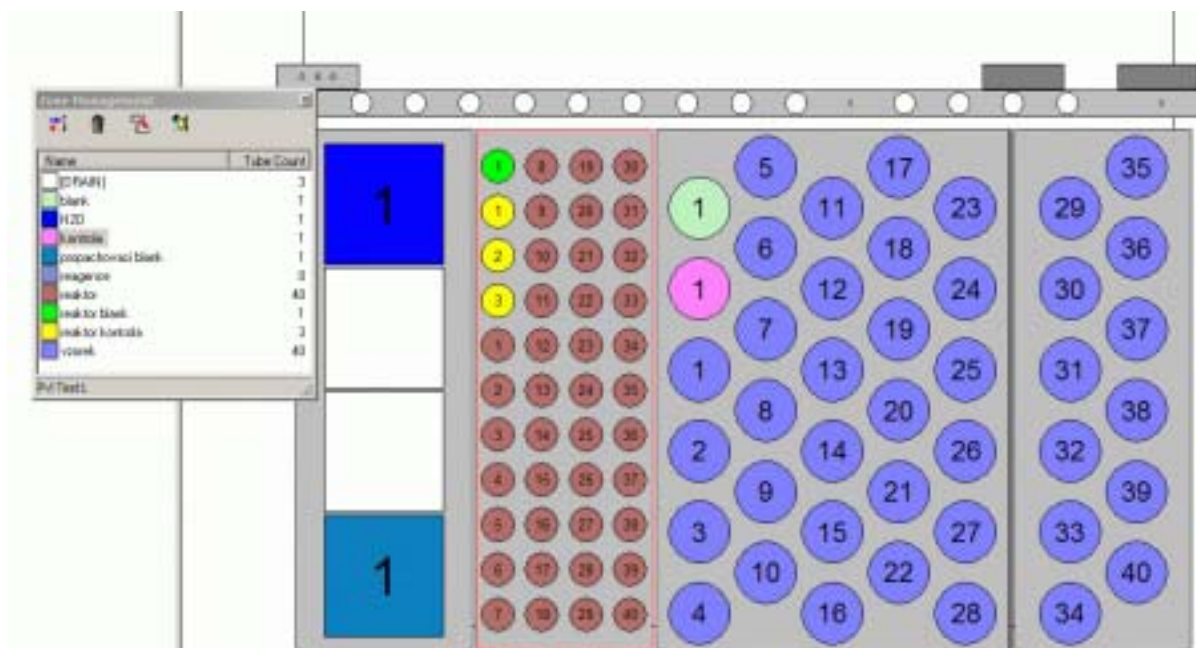
Měření



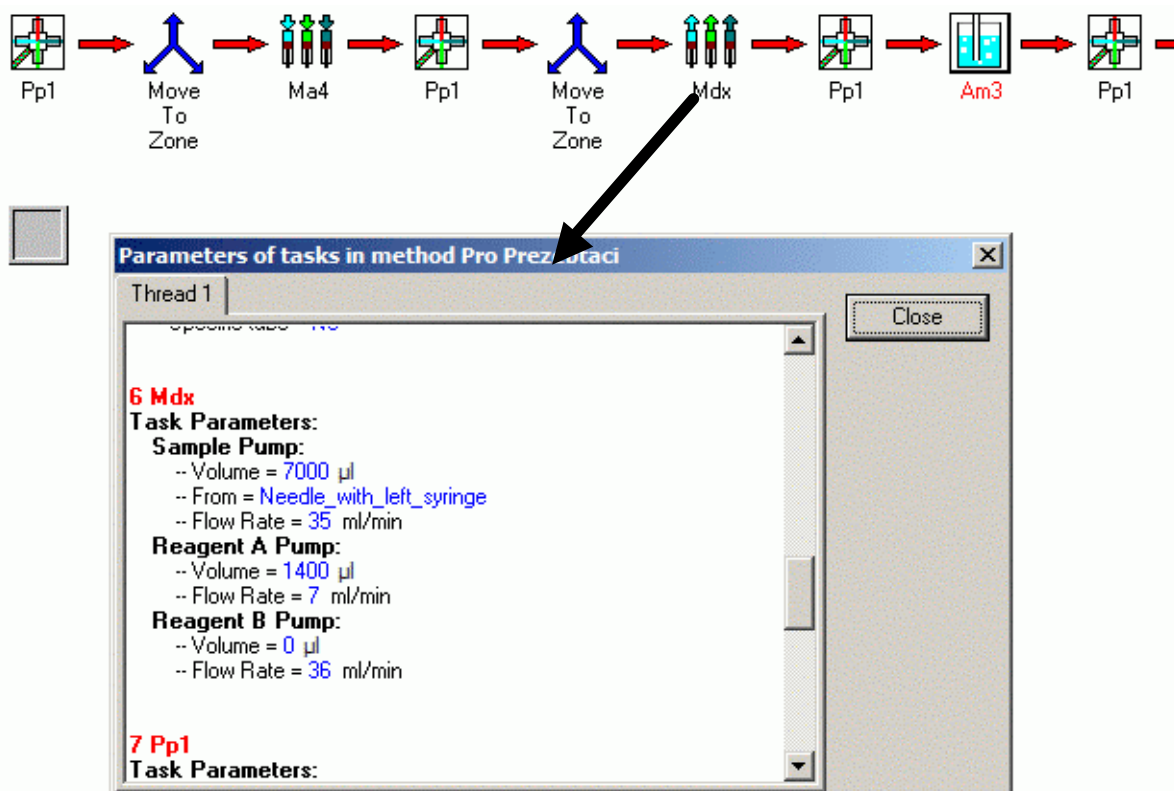
4. Po proběhnutí reakce se přepne ventil směrem k detektoru a proběhne změření vzorku

Měření zajišťuje standardní program k ovládání detektoru

K ovládání celého systému přípravy vzorku slouží program, ve kterém uživatel popíše rozmístění vzorků reakčních nádob, standardů a jiných potřebných kapalin.



Dále jsou popsány jednotlivé kroky při zpracování vzorku v metodách, nastaví se parametry jednotlivých kroků.



Z jednotlivých metod jsou sestaveny aplikace, které zajistí zpracování požadovaného počtu vzorků.

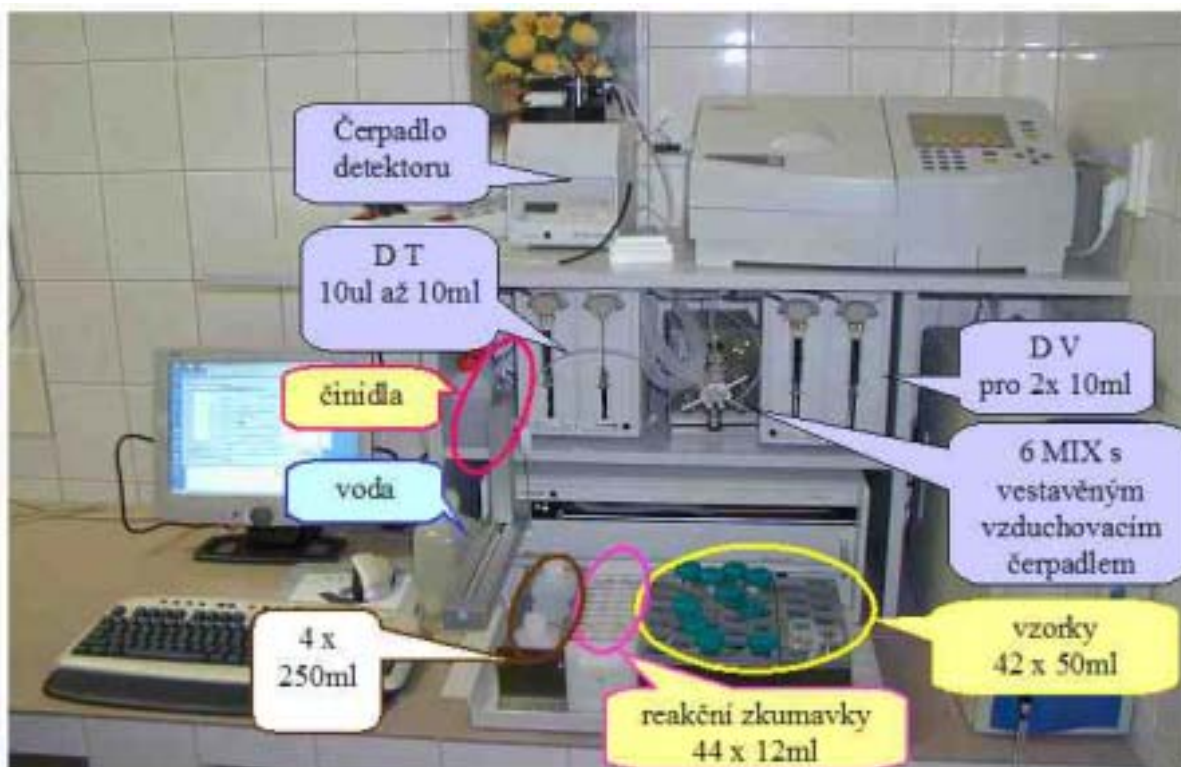
test	Proplach Po Zapnutí 2			
Příprava				
amoniak				
Dusitany				
Dusitany Blank				
Dusitany mereni				
No2 Cekani Na Mereni				
Dusitany Mereni S Blankem 2				
Nulovani Blankem Bez Mereni				
Dusitany Mereni Kontrol S Blankem 2				
Dusitany príprava				
Dusitany Kontrola 1				
Dusitany Kontrola 2				
Dusitany Vzorek 1 1				
Dusitany Kontrola 3				
Dusitany Vzorek				
Dusitany Kontrola Blank				
Dusitany Vzorek 1 5				
Dusitany Vzorek 1 10				
Dusitany Vzorek 1 50				
Dusitany Vzorek 1 100				
Dusitany Vzorek 1 20				
Fosforečnan				
Fixed Tsp sequential				
Fixed Tsp batch				

->1	Proplach Po Zapnutí 2		1
2	Dusitany Kontrola 1		1
3	Dusitany Vzorek		1
4	Dusitany Vzorek		2
5	Dusitany Vzorek		3
6	Dusitany Vzorek		4
7	Dusitany Vzorek		5
8	Dusitany Kontrola 2		1
9	No2 Cekani Na Mereni		0
10	Vision Quant Calibrate		0
11	Dusitany Mereni Kontrol S Bla		1
12	Dusitany Mereni S Blankem 2		1
13	Dusitany Mereni S Blankem 2		2
14	Dusitany Mereni S Blankem 2		3
15	Dusitany Mereni S Blankem 2		4
16	Dusitany Mereni S Blankem 2		5
17	Dusitany Mereni Kontrol S Bla		2
18	Proplach Po Mereni		1

příprava

měření

Konkrétní aplikace takové sestavy je instalována v laboratořích Povodí Vltavy, státní podnik v Praze a slouží pro stanovení dusitanů, fosforečnanů a amoniakálního dusíku. Sestava zahrnuje podavač Gilson 222XL, dvojité čerpadlo pro malé a velké objemy Gilson 402DT, dvě samostatná čerpadla pro aplikace se dvěma činidly Gilson 402DV, směšovací ventil se šesti vstupy Sipoch 6MIX = přepínání - vzorek, 1. činidlo, 2. činidlo, celá 10mm, celá 50mm, vzduchování. K nasávání vzorku do cely peristaltické čerpadlo. Detektorem je UV-VIS spektrofotometr Aquamate od firmy Thermo. Všechny přístroje jsou řízeny ze společného PC.



POSTUP PŘI KONKRÉTNÍM STANOVENÍ

Postup při stanovení vybraných ukazatelů vycházel z klasických normovaných spektrofotometrických metod, přičemž množství vzorku a dávkovaných činidel bylo objemově modifikováno, při zachování normovaných poměrů, na objem nutný pro bezpečné změření v průtočné cele fotometru. Celý postup je možné rozdělit na dvě základní fáze, a to:

1. Přípravu vzorku
2. Změření připraveného vzorku v průtočné cele spektrofotometru

Celý systém je řízen dvěma programy, autosampler je řízen programem 735 Sampler Software a komunikaci se spektrofotometrem zajišťuje program Vision 32.

PŘÍKLAD POSTUPU PŘI PŘÍPRAVĚ VZORKU STANOVENÍ DUSITANŮ S ŘEDĚNÍM 1:1

Poznámka: Vzhledem k zařazení dvou různě velkých syrinžových čerpadel pro manipulaci se vzorkem, lze dávkovat vzorek s velkou přesností od 10 μ l, což umožňuje provádět i velmi velká ředění bez meziředění. Běžně používaný rozsah ředění je od 1:1 do 1:1000.

1. Pomocí syrinžového čerpadla o objemu 500 μ l je přes jehlu do zásobní kapiláry nasáto 40 μ l vzduchu, čímž je zabráněno nekontrolovanému naředění vzorku ředící vodou.
2. Ze zásobníku si první syrinž nasaje 4 ml ředící vody, současně je druhou syrinží nasáto 1,4 ml reakčního činidla.
3. Následně jehla podavače odjede do vzorku a pomocí syrinže nasaje 4 ml.
4. Jehla přejede do reaktoru (zkumavka, kde probíhá vybarvovací reakce).
5. Současně se otevřou obě cesty ventilu a obě syrinže souběžně vypouští obě složky do reaktoru, přičemž na závěr je celá směs promíchána vzduchem.
6. Rameno podavače se posune nad odpad a dochází k oplachu jehly (jak zvenku tak i uvnitř) a promytí zásobní kapiláry. Tím je podavač připraven ke zpracování dalšího vzorku.

Příprava vzorků pro stanovení fosforečnanů nebo amoniakálního dusíku je obdobná, přičemž pro stanovení amoniakálního dusíku jsou využívána obě syrinžová čerpadla. Srovnání objemů vzorků a činidel mezi manuálně prováděnou metodou a automatickým způsobem analýzy je uvedeno v tabulce 1, časová náročnost přípravy a změření jednotlivých stanovení je uvedena v tabulce 2.

Tabulka 1: Srovnání objemů vzorků a činidel mezi manuální metodou a automatickou

Stanovení	Vzorek [ml]		Činidlo 1 [ml]		Činidlo 2 [ml]	
	manuálně	automaticky	manuálně	automaticky	manuálně	automaticky
amoniakální dusík	10	7,2	1	0,720	1	0,720
dusitany	10	7	2	1,4	-	-
fosforečnany	10	8	-	-	1	0,800

Tabulka 2: Časová náročnost přípravy a měření jednoho stanovení prováděného automaticky

Stanovení	Vlastní stanovení [min]	Stanovení včetně oplachu jehly [min]	Změření vzorku [sec]
amoniakální dusík	1,40	2,20	40
dusitany	1,33	2,00	40
fosforečnany	1,47	2,25	40

Po skončení fáze přípravy jednotlivých vzorků je podle nastaveného programu spuštěno odpočítávání času nutného pro vybarvení vzorků. Po jeho uplynutí se podle programu nasaje slepé stanovení, které je připraveno stejným postupem jako jsou připravovány vzorky. Program v této chvíli akustickým signálem přivolá obsluhu, která vynuluje hodnotu absorbance a spustí standardní program pro komunikaci se spektrofotometrem. K čerpání vzorku do průtočné kyvety dochází po přepnutí solenoidového ventilu a spuštění peristaltické pumpy. Měření pak probíhá samo bez nutného zásahu ze strany obsluhy. Součástí měření je i promytí cely a přívodní kapiláry proplachovacím blankem, čímž je zabráněno vzájemnému ovlivnění jednotlivých vzorků. Po skončení vlastního měření dojde k promytí měřené cely a kapilár, aby nedocházelo k zbytečnému kontaktu materiálu měřené cely a kapilár s reakční směsí.

K ověření reprodukovatelnosti měření je možné vzorek nastavením vhodného nasávaného objemu analyzovat duplicitně, čímž lze odhalit případná zkreslení měřené hodnoty vlivem náhodné přítomnosti vzduchové bubliny v průtočné cele.

Srovnání validačních parametrů a naměřených hodnot jednotlivých metod jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4, v tabulce 5 jsou porovnány naměřené hodnoty u reálných vzorků získané plně manuální metodou a připravených a změřených automaticky.

Tabulka 3: Srovnání validačních parametrů jednotlivých metod

Stanovení	amoniakální dusík			dusitany		
	Koncentrace [mg/l]	manuálně	automaticky	Koncentrace [mg/l]	manuálně	automaticky
Opakovatelnost [%]	0,05	2,0	0,8	0,05 / 0,01	1,83	4,75
	0,20	0,77	0,38	0,5 / 0,33	0,52	0,35
	0,75	0,51	0,22	1,0 / 0,46	0,57	1,25
Výtěžnost metody [%]		108	96,7		97,4	101,3
Mez detekce [mg/l]	0,01 / 0,03	0,002	0,005	0,002 / 0,02	0,0007	0,0011
Mez stanovitelnosti [mg/l]		0,008	0,017		0,0022	0,0037
Zvolená mez stanov. [mg/l]		0,03			0,005	

Tabulka 4: Srovnání validačních parametrů jednotlivých metod

Stanovení	fosforečnany		
	Koncentrace [mg/l]	manuálně	automaticky
Opakovatelnost [%]	0,05	3,6	3,2
	0,40	0,74	0,90
	1,0	0,51	0,36
Výtěžnost metody [%]		99,4	104,0
Mez detekce [mg/l]	0,001 / 0,02	0,0004	0,0019
Mez stanovitelnosti [mg/l]		0,0014	0,0063
Zvolená mez stanov. [mg/l]		0,01	

Tabulka 5: Naměřené hodnoty získané plně manuální metodou a připravených a změřených automaticky

Vzorek	amoniakální dusík		dusitany		fosforečnany	
	manuálně	automaticky	manuálně	automaticky	manuálně	automaticky
1	0,042	0,030	0,661	0,704	2,410	2,435
2	0,036	0,046	0,117	0,120	0,307	0,291
3	0,065	0,080	0,081	0,090	0,375	0,369
4	0,035	0,033	0,073	0,083	0,859	0,879
5	0,099	0,074	0,135	0,147	0,152	0,167
6	0,294	0,259	0,133	0,144	0,540	0,559
7	0,197	0,190	1,258	1,320	0,373	0,356
8	1,29	1,35	0,821	0,820	0,408	0,420
9	3,71	3,74	2,994	3,390	0,089	0,098
10	0,731	0,700	7,476	8,200	0,097	0,110

ZÁVĚR

Systém založený na podavači Gilson je schopen využít stávající spektrofotometry při zachování postupu stanovení jako je u manuální metody přípravy. Jednotlivé srovnávané validační parametry (opakovatelnost, výtěžnost, mez detekce, mez stanovitelnosti) jsou lepší nebo srovnatelné než u metod prováděných manuálně. Zdánlivý rozpor, kdy hodnoty opakovatelnosti jsou nižší u automatické metody a současně meze detekce jsou u stejné metody vyšší, je způsoben zaokrouhlením, které stroj provádí. Využití stroje je velmi výhodné při měření sérií od 15 do 40 vzorků.

Přístroj přináší významnou úsporu manuální práce při klasickém fotometrickém stanovení vybraných ukazatelů. Díky přesnému odměřování objemů dovoluje zmenšení zpracovávaných objemů na objemy nutné k provedení měření, a tím i následné snížení spotřeby činidel a produkce odpadu, nezávislost na práci konkrétního laboranta a v důsledku i snížení nákladů na stanovení. Provádí individuální nařazení vzorku, v závislosti na požadavku obsluhy. V současné době je však nutné dořešit problém občasného paměťového efektu mezi stanoveními jednotlivých parametrů (např. dusitany fosforečnany).

Protože se jedná o otevřený systém, lze jej využít k změření i ručně připravených vzorků nebo naopak k přípravě vzorků i pro jiné aplikace, které nelze přímo propojit s podavačem. Záznam provedených operací nařazení, množství činidel....., od kdy do kdy.....je samozřejmostí stejně jako odstupňovaná přístupová oprávnění jednotlivých operátorů.

Jedná se o stavebnici = nakoupíte jen co potřebujete a kdykoli později můžete systém doplnit / změnit. Nejedná se o jednoúčelové zařízení. Systém je otevřený pro použití vlastních nádob a stojánků..postupů... Příklady: Stojánky na odměrné baňky, srdcovky....



ADSORPCE AMONNÝCH IONTŮ NA RŮZNÝ FILTRAČNÍ MATERIÁL

Vladimír Sýkora, Libor Vundrle, Pavel Král

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6
vladimir.sykora@vscht.cz*

SOUHRN

Na základě praktických laboratorních zkušeností bylo vysloveno podezření na sorpci amoniakálního dusíku na filtrech ze skleněných vláken, ačkoliv tyto filtry jsou doporučovány k filtraci vzorku normou ČSN. V tomto příspěvku byl tento jev zkoumán na filtru ze skleněných vláken, membránovém filtru a filtru z křemenných vláken. Jev byl potvrzen, přičemž jako nejvýraznější se ukázal právě na filtru ze skleněných vláken. Dále byly provedeny pokusy ve snaze popsat kinetiku sorpce na výše zmíněné filtry a navrhnout objem testovaného roztoku potřebný k promytí daného filtru tak, aby nedošlo k významné chybě stanovení. Chyba způsobená filtrací je ilustrována na několika praktických vzorcích. Cílem poslední části bylo jev sorpce na amoniakálního dusíku na filtru ze skleněných vláken matematicky popsat pomocí jedné z adsorpčních isoterem a experimentálně určit její koeficienty.

ÚVOD

Před vlastní analýzou vzorku je často nutné vzorky vody upravit. Účelem úpravy vzorku je odstranění látek, které by při dané analytické metodě rušily stanovení. Pokud voda obsahuje nerozpuštěné látky, které ruší stanovení, je nutno tyto látky ze vzorku separovat. Oddělení nerozpuštěných látek ze vzorku se nejčastěji provádí pomocí filtrace, odstřeďování nebo sedimentací. Úprava vzorku filtrací je nutná zejména u fotometrických stanovení. Při úpravě vzorku vody filtrací je nutné se přesvědčit, že použitý filtrační materiál stanovenou složku nesorbuje, nebo naopak, zda stanovená složka není ve filtračním materiálu obsažena a nevymývá se do filtrátu. [1]

Právě podezření na tento problém se objevilo v případě stanovení amoniakálního dusíku ve vodách na základě praktických laboratorních zkušeností, kdy byl po filtraci vzorku několikrát zaznamenán výrazně podhodnocený výsledek.

METODY STANOVENÍ AMONIAKÁLNÍHO DUSÍKU

Stanovení amoniakálního dusíku patří mezi nejběžněji prováděná stanovení. Nejčastěji se používají metody spektrofotometrické nebo neutralizační odměrné stanovení. Amoniakální dusík lze rychle také stanovit iontově selektivní elektrodou.

Spektrofotometrická indofenolová metoda je nejčastěji používanou metodou a v současné době je doporučena pro stanovení amoniakálního dusíku [3]. Je unifikována normou ČSN ISO 7150-1 a byla také použita v této práci, proto je podrobněji rozebrána v následující kapitole.

Vedle spektrometrických metod se pro stanovení amoniakálního dusíku používá neutralizační odměrné stanovení, které je unifikováno v ČSN [4]. Ke stanovení se používá destilace, při které je amoniak z alkalického roztoku jímán do kyseliny borité. Amoniakální dusík v destilátu je pak stanoven titračně. Výhodou tohoto stanovení je separace NH_3 destilací u velmi mineralizovaných nebo zakalených vzorků. Nevýhodou metody je složitá aparatura a rušivé vlivy (vzorky obsahujících organicky vázaný dusík). [3]

Spektrometrické stanovení amoniakálního dusíku indofenolovou metodou dle ČSN ISO 7150-1 [5]

Stanovení je založeno na reakci amoniaku, chlornanu (tvoří se in situ alkalickou hydrolýzou dichlorisokyanuratanu sodného) a salicylanu za vzniku sloučeniny indofenolového typu. Tato látka je v alkalickém prostředí disociovaná na intenzivně modré barvivo, které je vhodné pro spektrofotometrické stanovení. Reakce je katalyzována nitroprusidem sodným. Citronan sodný maskuje rušivé vlivy kationů, hlavně vápníku a hořčíku. [3]

Norma [5] v kapitole „Předpříprava vzorku“ uvádí, že laboratorní vzorky, které obsahují nerozpuštěné látky, by se měly nechat odsadit, nebo se před odměřením zkoušeného objemu filtrují gravitačně předem promytým filtrem ze skleněných vláken. Alternativně lze též použít předběžnou destilaci vzorku.

Tuto část normy je nutno podrobit kritice. Gravitační filtrace je časově velmi zdouhavá a v laboratořích se běžně neprovádí. Gravitační filtrace na filtru ze skleněných vláken se z praktických důvodů neprovádí vůbec. Norma dále nestanovuje jakým způsobem se má filtr zbavit nečistot a jakým objemem destilované vody se má filtr promýt. O promytí vzorkem norma vůbec nehovoří.

Jak již bylo uvedeno výše, bylo vysloveno podezření na sorpci amoniakálního dusíku na filtru ze skleněných vláken a na jeho případné opětovné vymývání zpět do filtrátu. Provedení pracovního postupu podle dané normy, by tak mohlo za určitých okolností způsobit nezanedbatelnou chybu stanovení.

FILTRACE A FILTRAČNÍ MATERIÁLY

Pro oddělení nerozpuštěných látek se používají uzančně filtry o střední velikosti pórů 0,45 μm [6]. Pro oddělení dispergovaných částic tuhé fáze ze vzorku vody se užívají převážně membránové filtry a filtry ze skleněných vláken [1].

Všechny druhy filtračních materiálů je nutno před použitím, tj. před vlastní filtrací vzorku, zbavit nečistot. Norma [7] doporučuje na odstranění znečištění a rozpuštěných látek promýt filtry 150 ml destilované vody. Filtrace se obvykle provádí na zařízení pro vakuovou nebo tlakovou filtraci. Nosné destičky pro filtry musí mít dostatečnou propustnost, aby roztok mohl volně protékat.

Nejběžnější typy filtrů

membránové filtry - Tyto filtry s definovanou střední velikostí pórů jsou vyráběny z nitrocelulosity. Jsou vhodné pro vody s nižším obsahem nerozpuštěných látek. Obchodní název membránových filtrů, které jsou k dostání v České republice, je například Pragopor.

filtry ze skleněných vláken - Tyto druhy filtrů jsou v současné době v normách EU a ISO upřednostňovány. Mají definovanou střední velikost pórů, jsou inertní a neuvolňují organické látky do roztoku. Dle výrobce a typu filtru mají rozdílné separační vlastnosti a proto musí být tato specifikace uvedena v protokolu.

filtry z křemenných vláken - Jedná se o speciální druh filtračního materiálu vyrobený z křemenných vláken. Filtry z křemenných vláken jsou inertní a neuvolňují organické látky do roztoku. Jako nevýhoda se dá zmínit jejich vyšší cena.

papírové filtry - Jsou považovány nejméně vhodné k separaci nerozpuštěných látek. Je zde nebezpečí vymývání některých látek do testovaného vzorku. Proto nebyly tyto filtry v této práci uvažovány. Filtraci papírovým filtrem lze použít jako předfiltraci vzorku. Jako výhodu lze zmínit jejich cenu.

TEORIE SORPCE LÁTEK Z ROZTOKU

Adsorpce z vodných roztoků je způsobena hromaděním rozpuštěných látek (adsorbátu) na povrch tuhé fáze (adsorbentu). Koncentrace rozpuštěné látky ve vodném roztoku klesá z hodnoty c_0 až na hodnotu blízkou se rovnovážné koncentraci c_r . Adsorpce závisí za jinak stejných podmínek na chemické povaze adsorbentu i rozpuštěné látky. [8]

Při adsorpci látek z vodných roztoků dochází ke sdílení hmoty mezi kapalinou a tuhou fází. Podstata sil, které poutají rozpuštěné látky k povrchu tuhé fáze může být různá a určuje typ adsorpce (fyzikální adsorpce, chemisorpce, sorpce iontová atd.).

Fyzikální adsorpce je podmíněna van der Waalsovými silami. Účinkem těchto sil se molekuly oddělené složky koncentrují na povrchu adsorbentu. Jedná se o reverzibilní proces, při kterém nedochází ke změně adsorbátu. Je možné ho desorpcí získat zpět v nezměněném stavu.

Při chemisorpci se uplatňují několikanásobně větší síly než při fyzikální adsorpci a vznikají mnohem pevnější vazby mezi adsorbentem a adsorbátem. Při chemisorpci se uvolňuje podstatně větší množství tepla než při fyzikální sorpci. [8]

Adsorpce z roztoku může být buď molekulová nebo iontová. Při molekulové adsorpci se adsorbuje celá molekula. Při iontové adsorpci se sorbuje převážně buď kationy, nebo aniony, a to v závislosti na náboji tuhé fáze. Stopové látky se mohou sorbovat také jako stopové koloidy. V takových případech se hovoří o koloidní adsorpci. [2]

Množství látky, které se z roztoku sorbuje na pevné látce, závisí na povaze adsorbentu, rozpuštěných látek i rozpouštědla. Za veličinu vyjadřující nejvýhodnější kvantitativní vyjádření adsorpce se považuje veličina a_i , která se v technologii vody nejčastěji vyjadřuje jako:

$$a_i = (V/m) / (c_{0i} - c_r) \quad (1)$$

Kde je:

V – objem roztoku

m – hmotnost adsorbentu

c_{0i} – počáteční koncentrace i-té složky

c_i – koncentrace i-té složky po dosažení sorpční rovnováhy

Závislost $a = f(c_r)$ ve vodném roztoku v rovnovážném stavu za konstantní teploty se označuje jako adsorpční isoterma. Nejčastějším analytickým vyjádřením je Langmuirova nebo Freundlichova isoterma. [8]

Freundlichova isoterma

$$a = K \cdot c_r^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Kde je:

a – hmotnost látky adsorbované na jednotku hmotnosti adsorbentu

c_r – koncentrace látky po dosažení adsorpční rovnováhy

K – konstanta ve Freundlichově rovnici

n – konstanta ve Freundlichově rovnici

Langmuirova isoterma

$$a = a_m \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r} \quad (3)$$

Kde je:

a – hmotnost látky adsorbované na jednotku hmotnosti adsorbentu

c_r – koncentrace látky po dosažení adsorpční rovnováhy

b – konstanta ve Langmuirově rovnici

a_m – maximální nasycení povrchu adsorbentu

EXPERIMENTÁLNÍ PROVEDENÍ

Cílem práce bylo ověřit možnou sorpci amoniakálních iontů na filtrech, při různých vstupních podmínkách. Bylo zkoumáno jaký vliv má na sorpci filtrační materiál (použití různých typů filtrů) a koncentrace amoniakálního dusíku ve filtrovaném roztoku. Experimenty byly také zaměřeny na popsání kinetiky sorpce na jednotlivých druzích filtrů a na vyjádření adsorpční isothermy, která charakterizuje sorpci na filtry ze skleněných vláken.

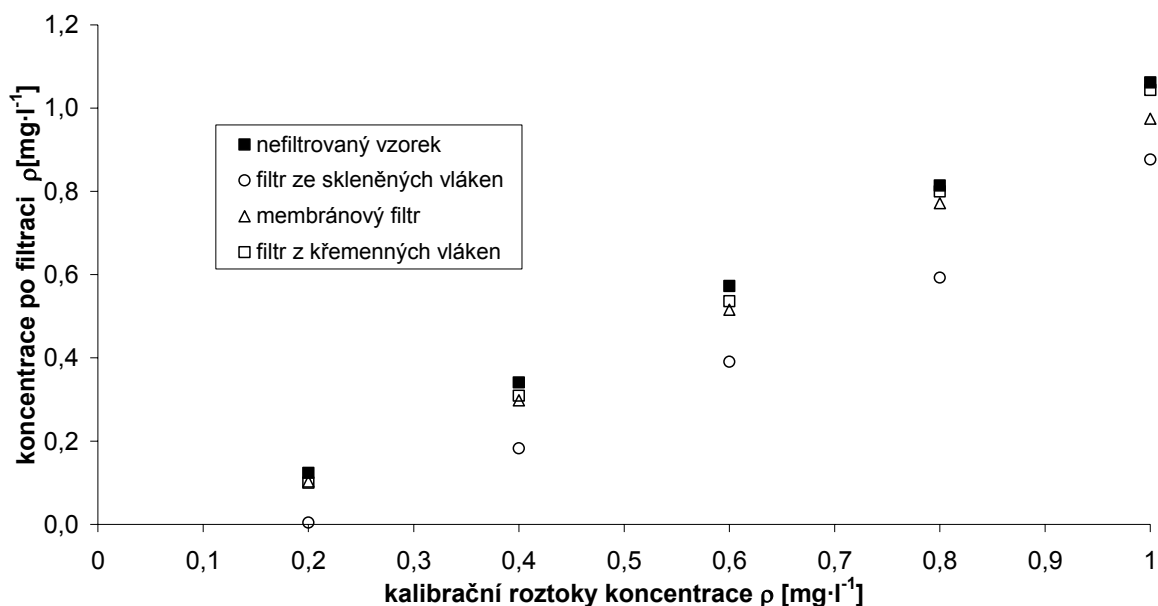
Pro práci byly použity tyto typy filtrů

- filtr ze skleněných vláken Whatman GF 83, firma Whatman, střední velikost pórů 0,26 μm [9]
- membránový filtr Pragopor 6, firma Pragochema, průměrná velikost pórů 0,4 μm
- filtr z křemenných vláken QF 20, firma Schleicher & Schuell, střední velikost pórů 0,48 μm [10]

Ověření sorpce amoniakálního dusíku na vybrané typy filtrů

V první fázi bylo cílem ověřit sorpci amoniakálního dusíku na různé typy filtrů. Byla připravena řada roztoků o koncentraci amoniakálního dusíku $\rho(N_{\text{amon}})$ 0,2 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ až 1,0 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Nejprve byla analyticky stanovena koncentrace amoniakálního dusíku v nefiltrovaných vzorcích. Potom byl každý filtr promyt 150 ml destilované vody a dvakrát 10 ml vzorku dané koncentrace. Následně bylo filtrováno 60 ml vzorku, ve kterém byla stanovena koncentrace amoniakálního dusíku. Získané výsledky jsou graficky vyneseny na obrázku číslo 1.

Z výsledků je patrné (viz obr. 1), že na filtrech ze skleněných vláken, které jsou doporučovány k filtraci normami [5] a [7] dochází k velmi významné sorpci, která může při nižších koncentracích a běžně používaném způsobu filtrace způsobit chybu více než 50 procent. Mnohem méně patrná je sorpce v případě membránových filtrů a filtrů z křemenných vláken, u kterých se zdá být téměř zanedbatelná.

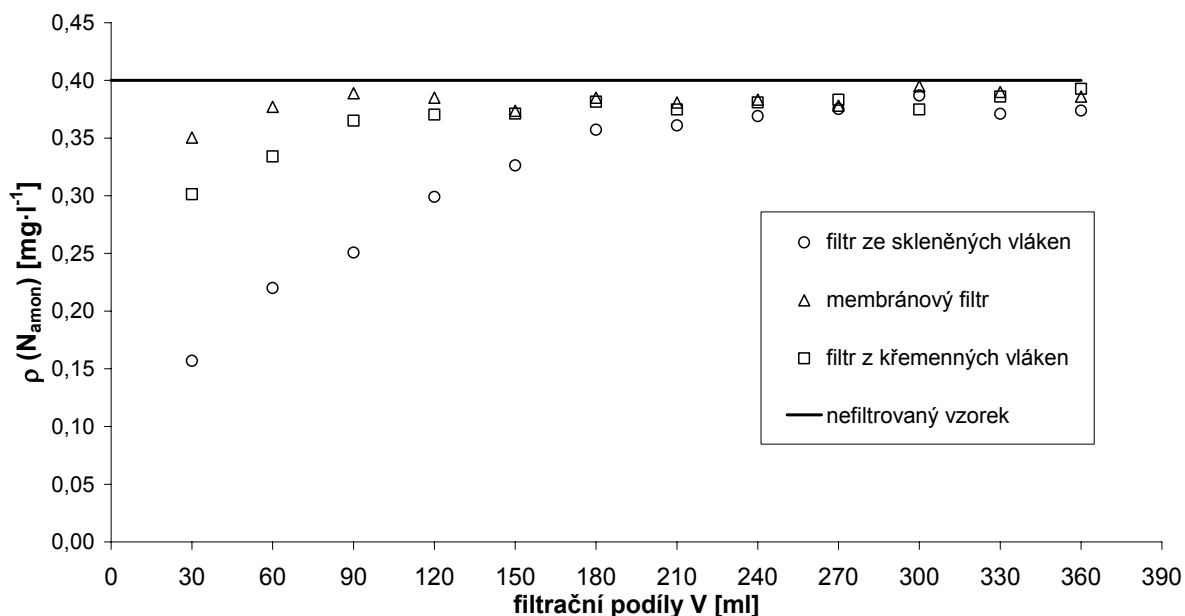


Obr. 1 Stanovení amonných iontů v testovaných roztocích filtrovaných přes různé typy filtrů

Popsání kinetiky sorpce na filtrech

Cílem těchto experimentů bylo popsat kinetiku sorpce během filtrace a experimentálně určit objem roztoku při dané koncentraci potřebný k promytí filtru tak, aby byla minimalizována chyba ve stanovení.

Byly připraveny roztoky o koncentraci $\rho(N_{\text{amon}}) = 0,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $\rho(N_{\text{amon}}) = 0,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a v nich stanovena koncentrace amoniakálního dusíku před filtrací. Roztoky byly posléze filtrovány přes testované filtry, které byly předtím promyty 150 ml destilované vody. Během filtrace byly postupně odebírány třicetimililitrové podíly filtrátu. V získaných podílech byla experimentálně stanovena koncentrace amoniakálního dusíku. Výsledky pro $\rho(N_{\text{amon}}) = 0,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ jsou graficky znázorněny na následujícím obrázku 2.

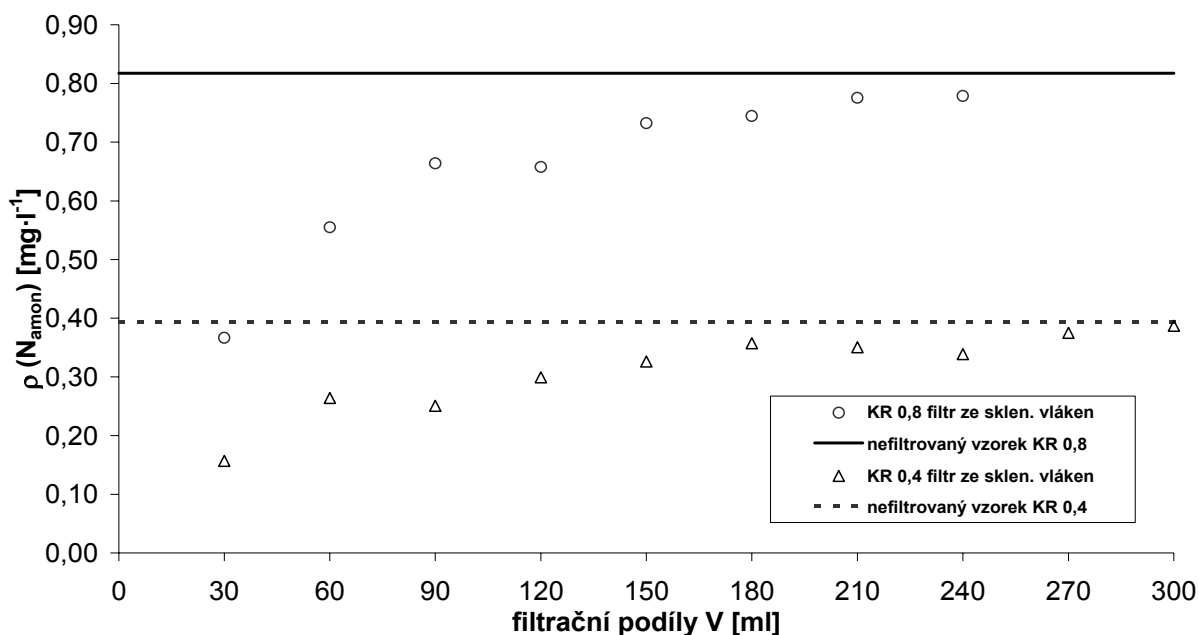


Obr. 2 Koncentrace amonných iontů v jednotlivých filtračních podílech roztoku $\rho(N_{\text{amon}}) = 0,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Z grafu je zřetelná kinetika sorpce, kdy dochází k postupnému nasycování filtru amoniakálním dusíkem. Chyba ve stanovení se tak postupně snižuje a stanovená hodnota se blíží k stanovené hodnotě u nefiltrovaného roztoku. Nejvýznamnější je tento jev u filtru ze skleněných vláken, méně výrazný je u membránového filtru a filtru z křemenných vláken.

V případě roztoku o koncentraci $\rho(N_{\text{amon}}) = 0,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ je v případě filtru ze skleněných vláken ztráta v prvním podílu více než 50 % a aby filtrace neměla negativní vliv na stanovení je nutno promýt filtr alespoň 250 ml vzorku. Oproti tomu v případě filtru z křemenných vláken je ztráta v prvním podílu okolo 25 % a k zamezení chybě stanovení v tomto případě postačí promytí filtru cca 100 ml vzorku. Ještě menší ztráta v prvním podílu byla zaznamenána v případě filtru membránového. K promytí filtru postačí 100 ml vzorku.

V případě filtru ze skleněných vláken byl experiment dále zopakován s roztokem o $\rho(N_{\text{amon}}) = 0,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

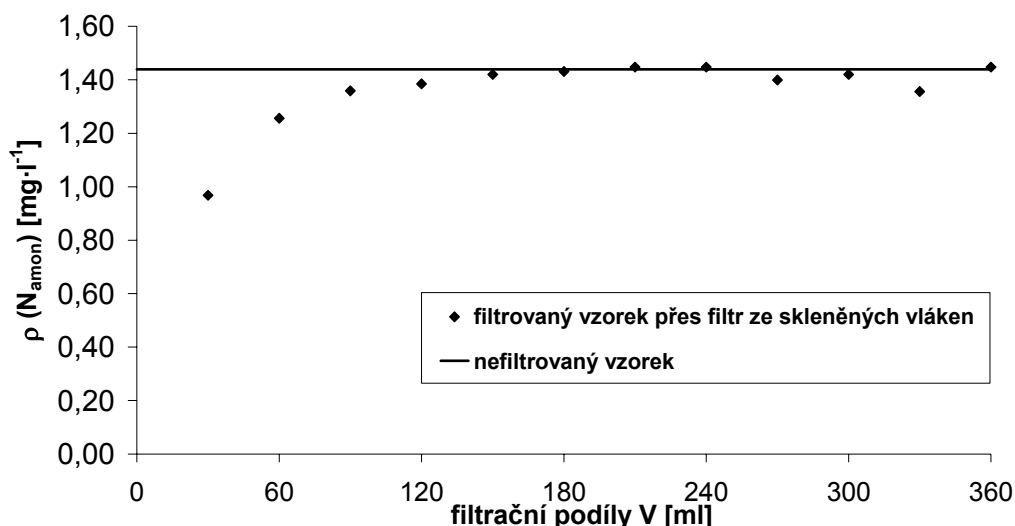


Obr.3 Porovnání kinetiky sorpce u různě koncentrovaných roztoků pro filtr ze skleněných vláken

Z porovnání průběhu pro různě koncentrované roztoky N_{amon} není znatelný žádný významný rozdíl sorpční kinetiky a dá se konstatovat, že je vhodné filtr promýt před vlastní filtrací alespoň 250 ml vzorku.

Filtrace reálných vzorků

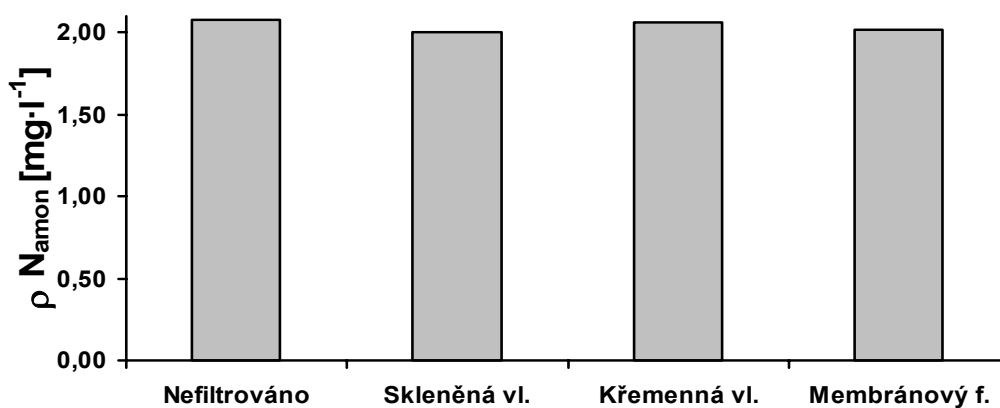
Za účelem ilustrování chyby, kterou může filtrace vnést do stanovení, byly proměřeny některé reálné vzorky. Jako reálný vzorek byl použit vzorek z okružního rozboru ASLAB. I přesto, že tento vzorek není zapotřebí upravovat filtrací, byla pro filtraci provedena, aby se ukázalo jakou chybu v případném stanovení by tato procedura mohla způsobit. Vzorek byl před filtrací dle návodu nejprve pětsetkrát naředěn a potom v něm byla stanovena koncentrace amoniakálního dusíku ve vzorku. Následně byl vzorek filtrován po třicetimililitrových podílech přes filtr ze skleněných vláken. Ve filtračních podílech byla stanovena koncentrace amoniakálního dusíku. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 4.



Obr. 4 Koncentrace amonných iontů v jednotlivých filtračních podílech okružního vzorku (ASLAB) (filtrováno přes filtr ze skleněných vláken)

Z grafu jednoznačně vyplývá, že při stanovení prvních 3 filtračních podílů vzorku získáme podhodnocené výsledky stanovení. Chyba stanovení může být až 40 %. Z porovnání tohoto obrázku s dříve provedenými testy s nižší koncentrací amoniakálního dusíku je vidět, že nasycení filtru amoniakálním dusíkem v případě roztoku s vyšší koncentrací je daleko rychlejší, objem vzorku potřebný k promytí menší a chyba méně významná. Je lepší vzorek nejprve přefiltrovat a teprve potom ředit. V opačném případě se chyba způsobená filtrací násobí.

Dalším reálným vzorkem byl odtok ze semikontinuálního biologického modelu nitrifikace. V tomto případě již byla filtrace zcela na místě, protože v případě nefiltrovaného roztoku by se mohl projevit problém s dispergovanými částicemi v roztoku v souvislosti s fotometrií. Bylo filtrováno 60 ml vzorku přes testované filtry. Filtrát i původní vzorek byly následně 5krát naředěny a byla v nich stanovena koncentrace amoniakálního dusíku. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 5.



Obr. 5 Filtrace odtoku z biologického modelu

Na výsledcích z tohoto testu je vidět, že chyba způsobená filtrací v případě koncentrovanějších vzorků, kde ředění prováděno až po filtraci, je téměř zanedbatelná. Přesto však je lepší v případě filtrace neopomenout propláchnutí filtru vzorkem (propláchnutí 100 ml vzorku je dostačující).

Vyjádření adsorpční isotermy pro adsorpci na filtru ze skleněných vláken

Provedenými testy byla potvrzena sorpce amoniakálního dusíku na používaných filtrech, přičemž jako nejvýznamnější se ukázala na nejvíce používaném filtru ze skleněných vláken. Cílem poslední části výzkumu bylo tento jev matematicky popsat pomocí jedné z adsorpčních isoterem a experimentálně určit její koeficienty. Pracovní postup vznikl modifikací postupu uvedeného v literatuře [8] určeného pro charakterizaci adsorpce fenolu na aktivní uhlí. Bylo připraveno 6 míchaných kádinek o objemu 250 ml, kterých bylo nalito 150 ml roztoku amoniakálního dusíku o koncentraci $\rho(N_{\text{amon}}) = 0,6 \text{ mg·l}^{-1}$. Do kádinek byly poté přidány a tyčinkou

zatíženy přesně zvážené filtry tak, že první kádinka byla jako slepé stanovení bez filtru a další kádinky obsahovaly rostoucí hmotnost adsorbentu (1 až 5 kusů filtrů). Z kádinek bylo poté v časech 15, 30, 45 a 60 minut odebráno 5 ml vzorku, ve kterém byla stanovena koncentrace amoniakálního dusíku. Získaná data jsou shrnuta v tabulce 2.

Tab.2 Vyjádření adsorpční isotermy pro adsorpci amoniakálního dusíku na filtru ze skleněných vláken

Počet filtrů	Hmotnost [g]	$\rho(N_{\text{amon}})$ t=15min [mg·l ⁻¹]	$\rho(N_{\text{amon}})$ t=30min [mg·l ⁻¹]	$\rho(N_{\text{amon}})$ t=45min [mg·l ⁻¹]	$\rho(N_{\text{amon}})$ t=60min [mg·l ⁻¹]
0	0	0,652	0,648	0,648	0,664
1	0,1020	0,528	0,475	0,430	0,464
2	0,2060	0,478	0,397	0,369	0,367
3	0,3093	0,437	0,337	0,306	0,298
4	0,4108	0,370	0,302	0,243	0,232
5	0,5108	0,391	0,253	0,231	0,218

Ze získaných dat byla vypočtena veličina a_i charakterizující adsorpci dle vzorce:

$$a_i = (V/m)/(\rho_{0i} - \rho_i) \quad (4)$$

Kde je:

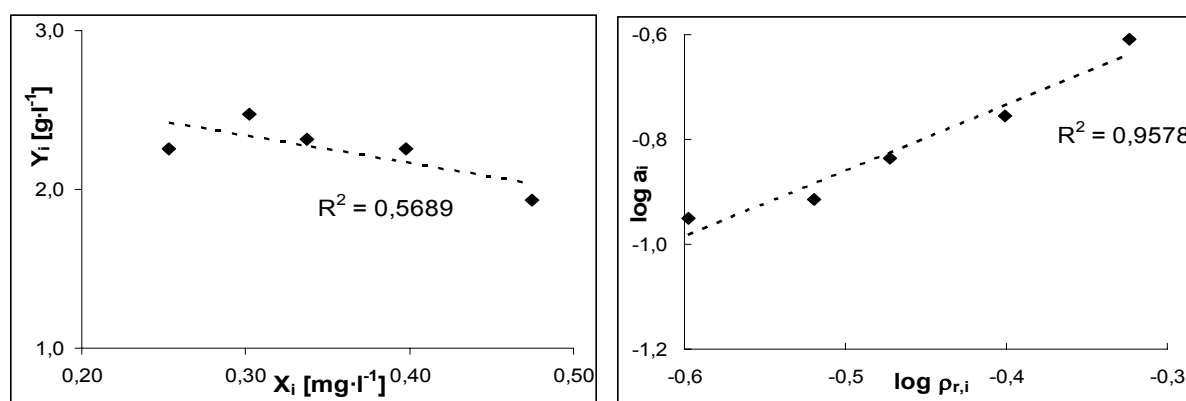
V – objem roztoku v kádince v čase t korigovaný na objem odebraný k analýze

m – hmotnost filtrů v kádince

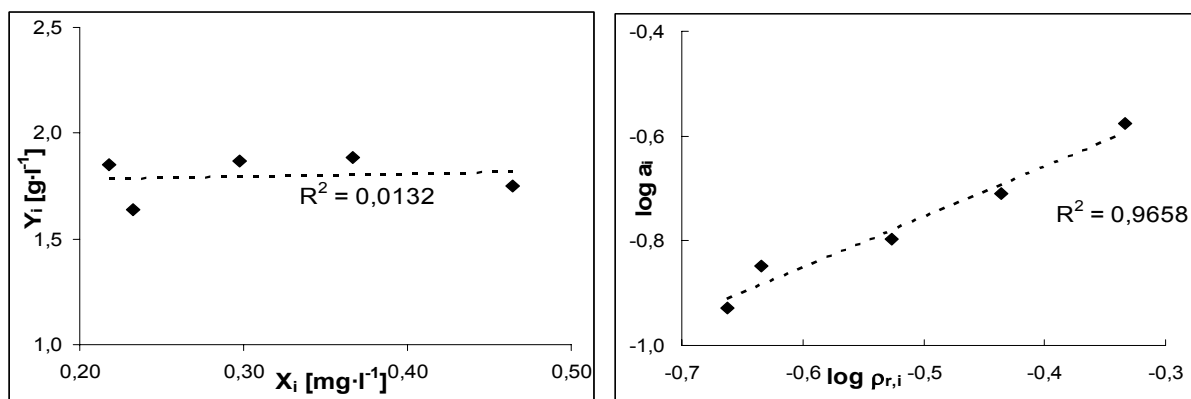
ρ_{0i} – koncentrace amoniakálního dusíku ve slepém testu bez filtrů v čase t [mg·l⁻¹]

ρ_i – koncentrace amoniakálního dusíku v testu v čase t [mg·l⁻¹]

Závislost $a = f(c_r)$ vyjadřuje hledanou adsorpční isotermu. O tom, která z teoretických rovnic adsorpčních isoterem (rovnice (2) a (3)) lépe vyhovuje dané isotermě se lze přesvědčit jejich linearizací. Linearizace Langmuirovy isotermy (rovnice 2) byla provedena vypočtením veličin $X_i = \rho_i$ a $Y_i = \rho_i/a_i$ a jejich vynesení do grafu jako funkce $Y = f(X)$. Linearizace Freundlichovy isotermy byla provedena vytvořením grafu $\log a = f(\log c)$. Vybrané grafy vyjadřující linearizaci dat dle hledaných sorpčních isoterem pro časy 30 minut a 60 minut jsou zobrazeny na obrázcích 8 a 9.



Obr. 8 Linearizace Langmuirovy (vlevo) a Freundlichovy (vpravo) isotermy pro adsorpci amoniakálního dusíku na filtr ze skleněných vláken po 30 minutách sorpce



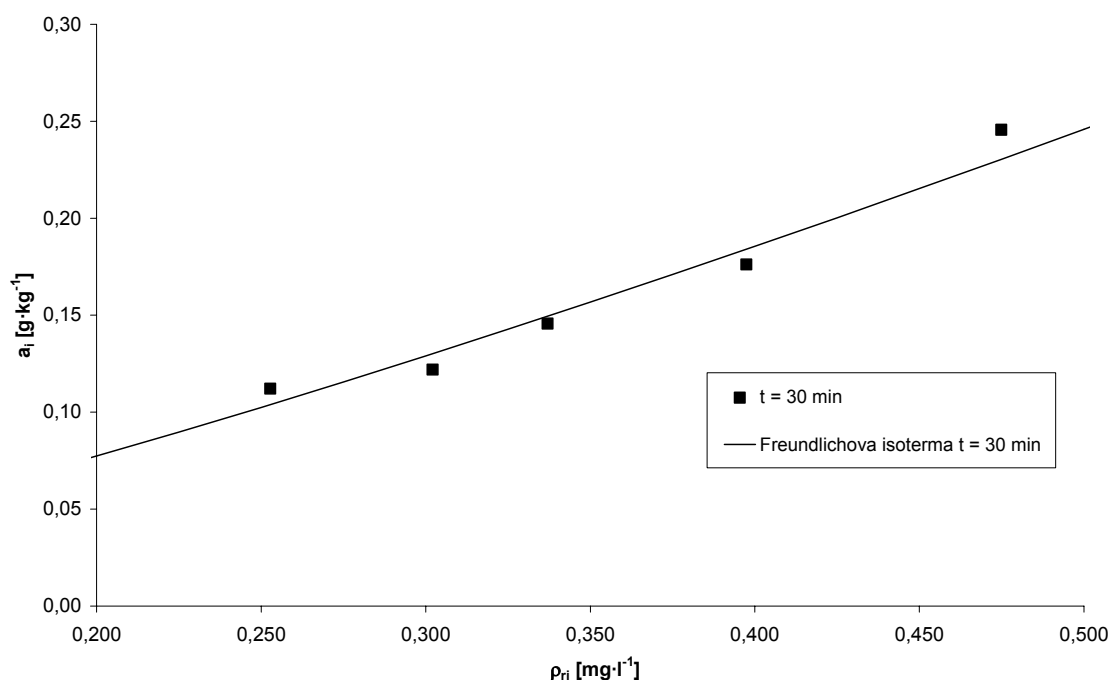
Obr. 9 Linearizace Langmuirovy (vlevo) a Freundlichovy (vpravo) isotermy pro adsorpci amoniakálního dusíku na filtr ze skleněných vláken po 60 minutách sorpce

Z porovnání grafického vyjádření linearizovaných isoterem a experimentálních dat a koeficientů R^2 je patrné, že sorpci amoniakálního dusíku na filtru ze skleněných vláken lépe popisuje Freundlichova isoterma. Její konstanty byly následně vypočteny z naměřených hodnot metodou nejmenších čtverců pro všechny časy odběrů.

Například rovnice Freundlichovy isotermy pro sorpci amoniakálního dusíku na filtru ze skleněných vláken pro čas $t = 30$ min byla určena jako

$$a(t = 30 \text{ min}) = 0,590 \cdot \rho_r^{1/0,792} \quad (5)$$

Její grafické porovnání s experimentálními daty je na obrázku 10.



Obr. 10 Porovnání navržené Freundlichovy isotermy s experimentálními daty pro čas $t = 30$ min

Koeficienty Freundlichovy rovnice získané pro všechny časy odběru byly nakonec zprůměrovány. Navržená Freundlichova isoterma popisující sorpci amoniakálního dusíku na filtru ze skelných vláken tedy lze napsat ve tvaru:

$$a = 0,619 \cdot \rho_r^{1/0,778} \quad (6)$$

ZÁVĚR

Na základě provedených experimentů na různých typech filtrů, byly vysloveny následující závěry:

- Každý filtr je nutné před filtrací zbavit nečistot promytím cca 200 ml destilované vody.
- Běžné laboratorní filtry v jisté míře sorbují amoniakální dusík.
- Největší sorpce amoniakálního dusíku byla zaznamenána u filtru ze skleněných vláken, který je doporučován normou ČSN ISO 7150-1. V případě membránového filtru a filtru z křemenných vláken je sorpce méně výrazná.
- Chyba stanovení, způsobená adsorpcí amoniakálního dusíku na filtru je nejzávažnější u málo koncentrovaných roztoků, s rostoucí koncentrací amoniakálního dusíku chyba klesá.
- Této chybě lze předejít promytím filtru testovaným vzorkem. Pro nízké koncentrace amoniakálního dusíku a nejvíce používaný filtr ze skleněných vláken je zapotřebí minimálně 250 ml vzorku.
- Pro ostatní filtry nebo koncentrace amoniakálního dusíku větší než $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ vystačíme vždy s promytím filtru 100 ml vzorku.
- Jev adsorpce amoniakálního dusíku na filtru ze skleněných vláken v míchaných kádinkách lze přibližně matematicky popsat pomocí Freundlichovy isotermy ve tvaru $a = 0,619 \cdot c_r^{1/0,778}$.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři příspěvku děkují za úvodní myšlenku a praktické laboratorní zkušenosti s tímto jevem Ing. Janu Vilímcovi.

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu č. 104/03/0408 financovaného grantovou agenturou ČR.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Horáková M.: 1.5 Úprava vzorku před stanovením, *In*: Horáková M.: Analytika vody, skriptum VŠCHT, 2003, str. 34-36.
2. ČSN 830530 Stanovení amonných iontů. Nesslerovou metodou, 1980.
3. Horáková M.: 4.1.1 Amoniakální dusík, *In*: Horáková M.: Analytika vody, skriptum VŠCHT, 2003, str. 135-146.
4. ČSN ISO 5664 (75 7449) Stanovení amonných iontů. Odměrná metoda po destilaci. 06.1994.
5. ČSN ISO 7150-1 (75 7451) Stanovení amonných iontů část 1: Manuální spektrometrická metoda. 06. 1994.
6. ČSN 75 7300 Chemický a fyzikální rozbor. Všeobecné ustanovení 02.1994.
7. ČSN EN 872 (75 7349) Jakost vody. Stanovení nerozpuštěných látek – Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken. 06.1998.
8. Strnadová N., Tuček F. : 2. Adsorpce z vodných roztoků, *In*: Zábranská J., Laboratorní metody v technologii vody, Vydavatelství VŠCHT, 1997.
9. Katalog produktů - Whatman - www.whatman.com
10. Katalog produktů - Schleicher & Schuell - www.schleicher-schuell.de

NORMY PRO ODBĚR A RADIOLOGICKOU ANALÝZU VZORKŮ VOD

Lenka Fremrová¹⁾, Eduard Hanslík²⁾

¹⁾ Hydroprojekt CZ a.s., Tábořská 31, 140 16 Praha 4
e-mail: lfrem@hydroprojekt.cz

²⁾ Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, Podbabská 30, 160 62 Praha 6
e-mail: eduard_hanslik@vuv.cz

Úloha normalizace ve vodním hospodářství spočívá v současné době především v přejímání evropských norem a v aktivní práci v technických komisích Evropského výboru pro normalizaci (CEN). Tvorbou norem z oboru jakosti vod se zabývají technické komise CEN/TC 230 Rozbor vod, ISO/TC 147 Jakost vod a CEN/TC 308 Charakterizace kalů.

Normy pro stanovení radioaktivních látek ve vzorcích vody jsou výjimečné tím, že mezi nimi převažují tzv. „čisté“ ČSN (tj. normy zpracované v České republice), pouze dvě normy jsou zavedené mezinárodní normy ISO (viz tabulku). Soubor norem doplňují dvě odvětvové technické normy vodního hospodářství (TNV), které obsahují alternativní metody stanovení radioaktivních látek.

Označení normy (třídící znak)	Název normy	Měsíc a rok vydání	Měsíc a rok vydání změny normy
ČSN 75 7600	Jakost vod – Stanovení radionuklidů – Všeobecná ustanovení	04.2003	
ČSN 75 7611	Jakost vod – Stanovení celkové objemové aktivity alfa	04.2005	
ČSN 75 7612	Jakost vod – Stanovení celkové objemové aktivity beta	05.2004	
ČSN 75 7614	Jakost vod – Stanovení uranu	08.1998	05.2005
ČSN 75 7622	Jakost vod – Stanovení radia 226	08.1998	05.2005
TNV 75 7623	Jakost vod – Stanovení radia 226 bez srážecího postupu	02.1999	06.2005
ČSN 75 7624	Jakost vod – Stanovení radonu 222	05.2001	05.2005
TNV 75 7625	Jakost vod – Stanovení radonu 222 kapalinovou scintilační měřicí metodou	03.2002	06.2005
ČSN ISO 10703 (75 7630)	Jakost vod – Stanovení objemové aktivity radionuklidů spektrometrií záření gama s vysokým rozlišením	10.1999	
ČSN ISO 9698 (75 7635)	Jakost vod – Stanovení objemové aktivity tritia – Kapalinová scintilační měřicí metoda	02.1996	

Zpracování norem ČSN a TNV a zavádění norem ISO do soustavy českých technických norem zajišťují členové subkomise „Radiologické metody“ technické normalizační komise č. 104 „Jakost vod“.

V roce 2004 byla zpracována **revize normy ČSN 75 7611 Jakost vod – Stanovení radionuklidů - Celková objemová aktivita alfa**. Norma byla uvedena do souladu s platnými normami pro odběr vzorků (s ČSN EN 25667-1, 2 a s ČSN EN ISO 5667-3) a pro veličiny a jednotky používané v radiologických normách. Pro metodu měření zbytku po žhání okénkovým proporcionálním nebo scintilačním detektorem byla norma rozšířena o stanovení celkové objemové aktivity alfa v nerozpuštěných látkách. Byly aktualizovány odkazy na citované a související normy a na související předpisy.

Revidovaná norma ČSN 75 7611 uvádí dvě metody stanovení celkové objemové aktivity alfa ve vodách:

a) měření směsi odparku vzorku vody se scintilátorem ZnS (Ag):

Stanovení je založeno na měření záření alfa vysílaného radionuklidu obsaženými v látkách ze vzorku vody. Veškeré látky, popř. rozpuštěné látky, se ze vzorku koncentrují odpařením. Detekčním zařízením se měří počet impulsů způsobených odparkem ve směsi se scintilátorem ZnS (Ag).

b) měření zbytku po žhání okénkovým proporcionálním nebo scintilačním detektorem:

Stanovení je založeno na měření záření alfa vysílaného radionuklidu obsaženými v látkách ze vzorku vody. Veškeré látky, popř. rozpuštěné látky, se ze vzorku koncentrují odpařením, nerozpuštěné látky se oddělí filtrací. Po vyžhání se měří detekčním zařízením počet impulsů záření alfa.

V dubnu roku 2003 byla vydána revidovaná norma ČSN 75 7600. Tato norma obsahuje názvosloví používané při stanovení radionuklidů a všeobecná ustanovení platná pro běžná stanovení celkových objemových aktivit, objemových aktivit jednotlivých radionuklidů a koncentrací radioaktivních prvků ve vodách, hmotnostních

aktivit jednotlivých radionuklidů v pevných látkách a biomase v hydrosféře. Při revizi normy bylo kromě jiného změněno vyjadřování výsledků pod mezí detekce.

V návaznosti na revizi normy ČSN 75 7600 byly připraveny **změny norem ČSN 75 7614, ČSN 75 7622, ČSN 75 7624, TNV 75 7623 a TNV 75 7625.**

ČSN 75 7614

Norma platí pro stanovení uranu ve vodách spektrofotometrickou metodou s dělením na silikagelu.

Změna Z1 obsahuje jiné znění článku 14.2, tj. vyjadřování výsledků pod mezí detekce v souladu s ČSN 75 7600.

ČSN 75 7622

Norma platí pro stanovení objemové aktivity radia 226 (^{226}Ra) ve vodách scintilačně emanometrickou metodou.

Změna Z1 obsahuje jiné znění článku 12.2, tj. vyjadřování výsledků pod mezí detekce v souladu s ČSN 75 7600.

ČSN 75 7624

Tato norma uvádí tři metody stanovení objemové aktivity radonu 222 (^{222}Rn) ve vodách:

1. emanometrické stanovení ve vzorcích vody převedením ^{222}Rn do scintilační komory v cirkulačním obvodu; metoda je použitelná v rozsahu od 0,02 Bq/l;
2. emanometrické stanovení ve vzorcích vody převedením ^{222}Rn do scintilační komory s použitím podtlaku; metoda je použitelná v rozsahu od 0,2 Bq/l při použití emanačních nádobek objemu 100 ml;
3. stanovení ^{222}Rn ve vzorcích vody měřením záření gama; metoda je použitelná v rozsahu od 1 Bq/l.

Změna Z1 obsahuje jiné znění článků 4.8.2, 5.8.2 a 6.9.2, tj. vyjadřování výsledků pod mezí detekce v souladu s ČSN 75 7600.

TNV 75 7623

Norma platí pro stanovení objemové aktivity radia 226 (^{226}Ra) ve vodách scintilačně emanometrickou metodou bez zakoncentrování ^{226}Ra ve vzorku 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.

Změna Z1 obsahuje jiné znění článku 11.2, tj. vyjadřování výsledků pod mezí detekce v souladu s ČSN 75 7600.

TNV 75 7625

Tato norma platí pro stanovení objemové aktivity radonu 222 (^{222}Rn) kapalinovou scintilační měřicí metodou.

Metoda je určena ke stanovení objemové aktivity ^{222}Rn ve vzorcích čirých podzemních vod, pitných vod včetně vod balených, přírodních minerálních vod, balených vod stolních a kojeneckých.

Metoda je použitelná v rozsahu 2 Bq/l až 5 000 Bq/l.

Změna Z1 obsahuje jiné znění článku 11.2, tj. vyjadřování výsledků pod mezí detekce v souladu s ČSN 75 7600.

Změny norem ČSN 75 7614, ČSN 75 7622 a ČSN 75 7624 vydal Český normalizační institut v květnu 2005.

Změny norem TNV 75 7623 a TNV 75 7625 vydal HYDROPROJEKT CZ a.s. v červnu 2005.

Letos bude zpracována další odvětvová technická norma vodního hospodářství, **TNV 75 7521 Stanovení radia 228.**

Radium 228 při hodnocení jeho radiačního rizika podle vyhlášky SÚJB č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně představuje jeden z nejrizikovějších radionuklidů, např. ve srovnání s dlouhodobě sledovaným radium 226 je riziko z jeho příjmu přibližně 3krát větší. Na základě výsledků podrobných gamaspektrometrických rozborů podzemních a povrchových vod u nás je možné konstatovat, že objemové aktivity radia 228 jsou podobné jako radia 226, s výjimkou lokalit v blízkosti dřívější těžby uranových rud. Radiologické vodohospodářské laboratoře nemají pro stanovení radia 228 k dispozici nákladná gamaspektrometrická zařízení, a proto bylo navrženo vypracování TNV pro stanovení radia 228 prostřednictvím aktinia 228 po jeho radiochemické separaci.

Metoda je založena na zakoncentrování radia 228 (^{228}Ra) spolusrážením síranem barnatým a olovnatým a na přečištění pomocí kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA). Po ustanovení rovnováhy mezi ^{228}Ra a jeho dceřiným produktem aktiniem 228 (^{228}Ac) se ^{228}Ac separuje spolusrážením šťavelanem yttritým. Pak se detekčním zařízením měří záření beta.

Pro odběr vzorků určených pro radiologickou analýzu se používají tyto normy:

Označení normy (třídící znak)	Název normy	Měsíc a rok vydání
ČSN EN 25667-1 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Pokyny pro návrh programu odběru vzorků	03.1995
ČSN EN 25667-2 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 2: Pokyny pro způsoby odběru vzorků	03.1995
ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi	09.2004
ČSN ISO 5667-4 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 4: Pokyny pro odběr vzorků z vodních nádrží	02.1994
ČSN ISO 5667-5 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 5: Pokyny pro odběr vzorků pitné vody a vody užívané při výrobě potravin a nápojů	02.1994
ČSN ISO 5667-6 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 6: Pokyny pro odběr vzorků z řek a potoků	02.1994
ČSN ISO 5667-7 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 7: Pokyny pro odběr vzorků vody a páry v kotelnách	02.1996
ČSN ISO 5667-8 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 8: Pokyny pro odběr vzorků srážek	01.1996
ČSN ISO 5667-10 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod	01.1996
ČSN ISO 5667-11 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 11: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod	01.1996
ČSN ISO 5667-12 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 12: Pokyny pro odběr vzorků dnových sedimentů	12.1997
ČSN EN ISO 5667-13 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 13: Pokyny pro odběr vzorků kalů z čistíren a úpraven vod	02.1999
ČSN ISO 5667-14 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 14: Pokyny pro zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi	05.2001
ČSN ISO 5667-17 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 17: Pokyny pro odběr vzorků plavenin	04.2002
ČSN ISO 5667-18 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 18: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod na znečištěných místech	04.2002

Norma EN ISO 5667-3 byla revidována a revidované vydání bylo v roce 2004 zavedeno překladem do soustavy ČSN. Při revizi došlo k některým změnám doporučených způsobů konzervace vzorků pro radiochemický rozbor. Vzorky pro stanovení některých ukazatelů (např. radioaktivní jod, uran, plutonium) stačí konzervovat ochlazením na teplotu 1 °C až 5 °C. Pro některé ukazatele byla prodloužena maximální doporučená doba konzervace před analýzou na 1 až 2 měsíce.

Značky používané v radiologických normách musí být v souladu s obecnou normou ČSN ISO 31-9:1996 (01 1300) Veličiny a jednotky – Část 9: Atomová a jaderná fyzika.

Informace o technických normách

Informace o technických normách vodního hospodářství lze získat v HYDROPROJEKTU CZ a.s. na telefonních číslech 261 102 437 nebo 261 102 435, popřípadě na e-mailové adrese: lfrem@hydroprojekt.cz. Informace o normách naleznete také na internetu na adrese: www.hydroprojekt.cz.

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

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

Informace o službách, které nabízí Český normalizační institut, naleznete na adrese www.csni.cz.

VYJADŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ OXIDAČNĚ-REDUKČNÍHO POTENCIÁLU (ORP)

Pavel Pitter, Pavel Král, Vladimír Sýkora

*Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha
E-mail: Pavel.Pitter@vscht.cz*

Hodnota pH a oxidačně-redukční potenciál (ORP) jsou dvě základní veličiny, které ovlivňují uskutečnitelnost a průběh chemických a biochemických reakcí ve vodách. Jsou nezbytné pro výpočet zastoupení jednotlivých forem výskytu složek, pro kontrolu jakosti vody (např. bazénových vod), pro posouzení aerobních, anoxických a anaerobních podmínek při biologickém čištění odpadních vod, pro odhad možnosti kolmatace vrtů a denitrifikačních zón aj.

Pro měření ORP jsou k dispozici postupy, které se ve svém principu neliší (Americké standardní metody, DIN, ASTM, Jednotné metody chemického rozboru vod aj.). Je zajímavé, že stanovení ORP nebylo dosud zahrnuto do norem ISO, EN a ČSN. Stanovení je sice poměrně jednoduché, avšak správnou hodnotu ovlivňuje řada faktorů (doba pro ustavení rovnováhy, inaktivace měřící elektrody, hodnota pH aj.). Tyto vlivy byly diskutovány např. v publikacích [1,2]. Ukázalo se, že největší význam má doba, po kterou se potenciál ustaluje (může se pohybovat i v desítkách minut), což se někdy v praxi zanedbává a údaj o ORP není pak objektivní. Hlavním problémem je však správné vyjadřování výsledků. To často vede k chybné interpretaci výsledků, které mohou být zdánlivě rozporné.

Je nezbytné odlišovat **měření (stanovení) ORP od vlastního vyjadřování výsledků**. Měření se provádí platinovou elektrodou proti referenční elektrodě, pro jednoduchost zpravidla chloridostříbrné nebo kalomelové. Výsledky lze označit jako ORP_M (měřený potenciál). **Avšak mezinárodně byla za referenční elektrodu zvolena standardní vodíková elektroda, které byla konvencí přisouzena hodnota potenciálu (E) rovna nule**. Výsledky musí být tedy vyjadřovány ve „**vodíkové stupnici**“. Aby se zdůraznilo, že se jedná o údaj vztažený ke standardní vodíkové elektrodě, používají se zkratky ORP_H , resp. E_h nebo E_h . Tak je tomu ve všech učebnicích fyzikální chemie, environmentální chemie, hydrochemie, biochemie, geochemie, hydrogeochemie, včetně Amerických standardních metod, DIN, ASTM aj. Tato realita nebývá však vždy brána v úvahu.

Skutečnou hodnotu potenciálu ORP_H je nutno vypočítat ze vzorce:

$$ORP_H = ORP_M + E_{ref}$$

kde E_{ref} je potenciál referenční elektrody proti standardní vodíkové elektrodě, který je tabelován, např. v [1,3]. E_{ref} je u chloridostříbrné elektrody s nasyceným roztokem KCl při teplotě 20 °C asi 200 mV a u elektrody kalomelové asi 250 mV. Jsou tedy výsledky ORP_M změřené při 20 °C asi o 200 mV až 250 mV **menší**, než výsledky vyjádřené ve standardní vodíkové stupnici (ORP_H).

Vyjadřování ORP ve vodíkové stupnici je něco podobného, jako vyjadřování výšky zemského povrchu od hladiny moře, která byla mezinárodně zvolena za hladinu nulovou. Není proto možné, aby podle okolností byla volena jiná nulová hladina, např. na Slovensku hladina Popradského plesa a v Čechách hladina Černého jezera na Šumavě, protože pak jsou výsledky zcela nesrovnatelné.

Bohužel v mnohých publikacích je sice popsán způsob měření ORP, avšak není vždy zcela jasně formulován princip výpočtu a tím i výsledek, tj. zda jde o ORP_M nebo ORP_H . Je samozřejmé, že hodnoty ORP_M nelze porovnávat s teoretickými výpočty, které jsou založeny na ORP_H , a vzniká mylný dojem, že výsledky jsou v rozporu. Příkladem může být tzv. anoxická oblast, která se obvykle spojuje s denitrifikací, pro kterou byl vymezen rozsah asi od -50 mV do +50 mV [4]. V této knize se sice konstatuje, že měření se provádí proti referenční chloridostříbrné elektrodě, ale není jednoznačně udáno, jak se výsledky vyjadřují. Tyto hodnoty byly později nekriticky převzaty [5]. Po přepočtu na ORP_H pak pro anoxickou oblast vychází rozsah asi od 150 mV do 250 mV, což odpovídá skutečnosti a teoretickým výpočtům [5,6].

Bohužel vyjadřování oxidačně-redukčního potenciálu jako ORP_M proniklo i do české legislativy, která byla převzata z EU. Podle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 135/2004 Sb. se u bazénových vod požadují podle hodnoty pH hodnoty ORP od 700 mV do 720 mV. Teprve vysvětlivkách se uvádí, že se měří elektrodou Ag/AgCl s koncentrací KCl 3.5 mol l⁻¹, čímž se bohužel rozumí nejenom měření, ale i vyjadřování výsledků. Skutečná hodnota ORP_H je asi o 200 mV větší, tj. 900 mV až 920 mV, což pak odpovídá teoretickým výpočtům odpovídajícím požadovaným zbytkovým koncentracím chloru v bazénové vodě. Některé další podrobnosti lze najít v lit. [3].

SOUHRN

Při interpretaci výsledků ORP je nutné odlišovat měření (stanovení) oxidačně-redukčního potenciálu od vyjadřování výsledků. Měření se provádí platinovou elektrodou proti referenční elektrodě (chloridostříbrné či kalomelové), avšak výsledky se mezinárodně vyjadřují ve „vodíkové stupnici“ (proti standardní vodíkové elektrodě). Jedině takto vyjádřené výsledky umožňují porovnávání údajů, správnou interpretaci výsledků a srovnávání s teoretickými výpočty.

LITERATURA

- [1] Pitter P., Sýkora V., Schejbal P.: Vodní hospodářství 51, 317 (2001).
- [2] Král P. a kol.: Sborník 3. konference ODPADOVÉ VODY 2004, str. 305. AČE SR.
- [3] Pitter P., Král P., Sýkora V.: Vodní hospodářství 55, 134 (2005).
- [4] Chudoba J., Dohanyos M., Wanner J.: *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL, Praha 1991.
- [5] Pitter P.: *Hydrochemie*. Vyd. 3. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
- [6] Snoeying V.L., Jenkins D.: *Water Chemistry*. Wiley, New York 1980.

STANOVENÍ EL A NEL PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ A IR SPEKTROMETRIÍ

Jan Koller, Jan Bindzar, Jana Bížová, Václav Janda

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6
E-mail: jan.koller@vscht.cz, jan.bindzar@vscht.cz, jana.bizova@vscht.cz, vaclav.janda@vscht.cz*

ABSTRACT

Two analytical methods for determination of oils and hydrocarbons are compared. The extraction solvents like tetrachloromethane, tetrachloroethylene and S-316 ($C_4F_6Cl_4$) are possible alternatives instead of prohibited freone CF-113. Splitless large sample volume injection (SLSV) gas chromatography is a suitable technique for the elimination of higher boiling compounds discrimination.

KEYWORDS

Gas chromatography, IR spectroscopy, oils and hydrocarbons in water, organic solvents

1. ÚVOD

Tuky, rostlinné oleje, ropné produkty a další skupiny obdobných látek omezeně rozpustných ve vodě často znečišťují životní prostředí, přičemž obvykle je znečištění obsaženo v několika fázích. Typický výskyt těchto látek je jak ve splaškových, tak v průmyslových odpadních vodách. Skupinové stanovení těchto látek využívá pro jejich izolaci a zkoncentrování extrakce do vhodného rozpouštědla. Výsledek stanovení jsou potom veškeré extrahovatelné látky (EL), nebo po aplikaci sorbentu a odstranění polárních látek nepolární extrahovatelné látky (NEL). Zejména tento ukazatel je obsažen v několika předpisech pro hodnocení kvality vod a je součástí mnoha povolení pro vypouštění odpadních vod do recipientu nebo do veřejné kanalizace. Frekvencovaně je toto stanovení i v pevných maticích pro klasifikaci kalů a odpadů při jejich ukládání na skládky nebo hodnocení dekontaminace zemín.

Jaké extrakční činidlo použijeme pro izolaci EL nebo NEL záleží na analytické koncepci a vlastnostech stanovovaných látek. Nejjednodušší je gravimetrické stanovení EL, vhodné pro vyšší koncentrace tuků a olejů, jako rozpouštědlo se používá petroleter, pentan nebo hexan. Universální metodou stanovení EL i NEL, rychlou, robustní a dostatečně citlivou je infračervená spektrometrie. Rozpouštědla ale nesmí pohlcovat infračervené záření a této podmínce vyhovují zejména chlorované nebo fluorované uhlovodíky. Třetí analytickou metodou, dostatečně citlivou, ale omezenou pouze na stanovení NEL, je plynová chromatografie. Rozpouštědlem může být jakýkoliv kapalný uhlovodík s dostatečně nízkým bodem varu, z praktických důvodů se používá petroleter, hexan, cyklohexan a heptan.

V České republice je doposud mnohem více rozšířena infračervená spektrometrie a ČSN 75 7505, specifikující toto stanovení, předepisovala jako extrakční činidlo freon TTE-113. Ačkoliv bylo známo již několik let zařazení TTE-113 v I. skupině halogenovaných látek, které nejvíce poškozují ozonovou vrstvu a jejichž používání je proto zakázáno i pro analytické účely, takový příkaz vydalo Ministerstvo životního prostředí prakticky ze dne na den po vstupu do Evropské unie s platností od května 2004, což zkomplikovalo provádění tohoto stanovení v mnoha laboratořích. V současné době je norma ČSN 75 7505 upravena doplněním, kterým byl freon TTE-113 nahrazen dvěma povolenými extrakčními činidly, kterými je rozpouštědlo Horiba S-316 nebo perchlorethylen. Sama EU připouští výjimku a pro registrované laboratoře povoluje použití freonu 113 pro stanovení NEL v pevných maticích.

Vzhledem k důležitosti stanovení NEL lze očekávat dvě možná navzájem se doplňující řešení tohoto problému. Prvou možností je zachování IR spektrometrie s použitím jiného rozpouštědla, druhou zavedení jiné analytické metody - použití plynové chromatografie. Tato metoda je běžně používána v několika evropských státech a MŽP výhledově očekává její zavedení i v ČR v blízké budoucnosti. V našem příspěvku se věnujeme hodnocení použitelnosti alternativních rozpouštědel pro IR spektrometrii a uvádíme naše zkušenosti se stanovením NEL plynovou chromatografií a první výsledky paralelního stanovení v modelových i reálných vzorcích oběma metodami.

2. ALTERNATIVNÍ ROZPOUŠTĚDLA PRO IR SPEKTROMETRII

Základní podmínkou použitelnosti rozpouštědla pro IR spektrometrii je propustnost v té oblasti záření, ve které se vyskytují měřené skupiny. Při kvantitativním stanovení NEL spektrometrií v IR oblasti se měří valenční vibrace pásů skupin CH_3 při vlně 2 960 cm^{-1} , skupin CH_2 při vlně 2 925 cm^{-1} a skupin CH v aromátech a

nenasycených uhlovodíků při vlnočtu $3\,055\text{ cm}^{-1}$ (obvykle se proměřuje oblast vlnočtů $2\,700\text{ cm}^{-1}$ až $3\,200\text{ cm}^{-1}$). V této oblasti je ještě propustné křemenné sklo, což umožňuje použití běžných kyvet, mimo tuto oblast je nutné použít kyvety z NaCl nebo KBr, se kterými je práce mnohem komplikovanější. Teoreticky svou propustností vyhovuje například sirouhlík, ale vzhledem k hořlavosti a zejména toxicitě (nervový jed) jeho použití pro extrakci není reálné. Literatura jako možná rozpouštědla pro IR spektrometrii uvádí tyto sloučeniny:

freon CF-113	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$
perchlorethylen (tetrachlorethylen) PCE	C_2Cl_4
AK-225	$\text{C}_3\text{H}_1\text{F}_5\text{Cl}_2$
S-316	$\text{C}_4\text{F}_6\text{Cl}_4$
tetrachlormethan TCM-010	CCl_4

Souvislost mezi sumárním vzorcem nasycených freonů obsahujících fluor a chlor a jejich číselným kódem je dána následujícími pravidly:

prvé číslo určuje počet atomů uhlíku +1

druhé číslo určuje počet atomů vodíku – 1

třetí číslo určuje počet atomů fluoru

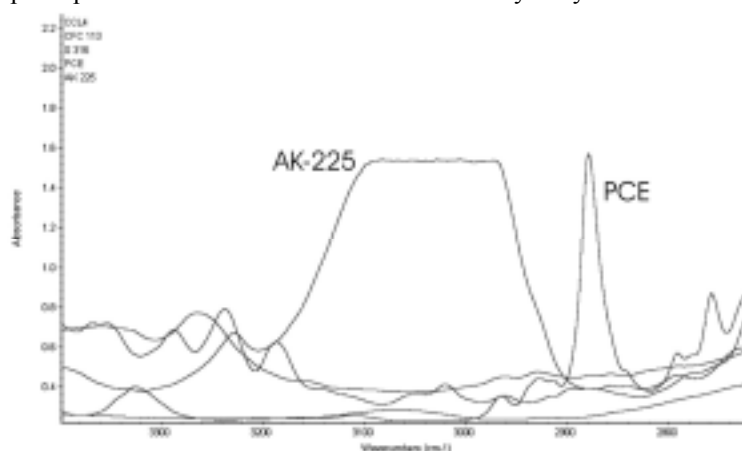
počet atomů chloru se dopočítá z předpokladu, že uhlovodík je nasycený

Důležitou fyzikální vlastností extrakčního činidla je jeho bod varu. Pokud je bod varu nízký, dochází při extrakci a sorpci k ztrátám odparem (zahušťování extraktu) a tím vzniká systematická pozitivní chyba. Z tohoto hlediska je bod varu freonu na samé hranici použitelnosti. Na druhé straně příliš vysoký bod varu komplikuje možnost regenerace použitého rozpouštědla destilací. V následující tabulce uvádíme bod varu vybraných rozpouštědel a jejich cenu za 1 litr v US \$ platnou na světových trzích koncem roku 2004.

Tabulka 1. Vlastnosti rozpouštědel

rozpouštědlo	CFC-113	PCE	AK- 225	S-316	TCM-010
bod varu ($^{\circ}\text{C}$)	48	121	54	134	76
cena (US \$/l)	205	65	140	480	20

Z uvedených rozpouštědel jsou zajímavá dvě, obsahující funkční skupiny aktivní v infračervené oblasti spektra. Perchlorethylen je nenasyčený uhlovodík a obsahuje dvojnou vazbu, AK-225 obsahuje jeden atom vodíku a tedy skupinu CH, která sice není vyhodnocována při kvantitativním měření NEL, ale objevuje se v záznamu spektra. Na následujícím obrázku je výsledek měření spekter čistých rozpouštědel, který potvrdil uvedené předpoklady. Zatímco dvojná vazba PCE se objevuje jako úzký pás, jehož vliv na vzorek lze kompenzovat odečtením spektra čistého extrakčního činidla, rozpouštědlo AK-225 prakticky kvantitativně pohlcuje záření v oblasti vlnočtů $2920 - 3100\text{ cm}^{-1}$ a je proto pro standardní stanovení NEL v křemenných kyvetách zcela nevhodné.



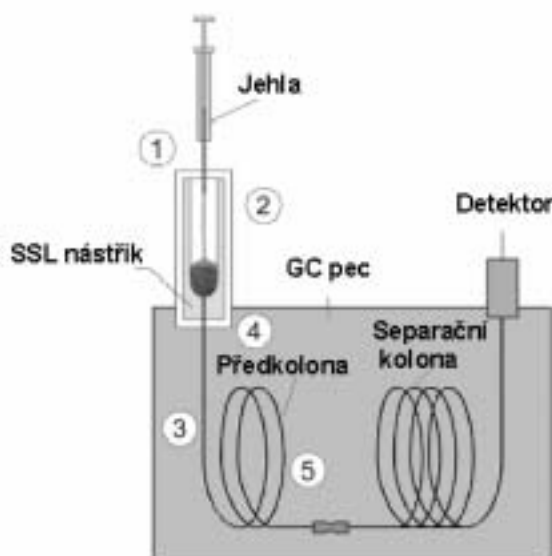
Obrázek 1. Spektrum rozpouštědel

3. REGENERACE ROZPOUŠTĚDEL

Ekologické (ochrana ovzduší) i ekonomické (neustále rostoucí cena) důvody jsou dostatečným motivem pro opakované používání extrakčního činidla. Při respektování některých zásad lze dosáhnout míry regenerace 75 % až 80 % objemu použitých rozpouštědel, přičemž proměřením spektra lze ověřit kvalitu regenerantu. Ta je často srovnatelná nebo lepší než je kvalita nově dodaného extrakčního činidla. V naší laboratoři se osvědčil následující postup. Snadná je regenerace málo znečištěného extraktu s nízkým obsahem aromatických uhlovodíků, naopak obtížnější pro koncentrované extrakty obsahující aromáty. Podle toho třídíme extrakty po měření do dvou skupin. U málo znečištěných vzorků nejsou z hlediska regenerace problémy. Již při zpracování koncentrovaných vzorků extrakcí se snažíme volit takový objem vzorku a extrakčního činidla, při kterém je koncentrace EL nebo NEL v extraktu blízko optima, to je 50 – 200 mg/l. To přináší několik výhod. Vyhnete se opakovanému měření extraktu, který je mimo měřený rozsah a nutnému čištění kyvet, nemusíme ředit koncentrovaný extrakt a poměry při stanovení jsou optimální z hlediska výtěžnosti extrakce. Podle tvaru spektra lze odhadnout koncentraci aromatických uhlovodíků, v případě vyšší koncentrace takový extrakt zařadíme mezi obtížně regenerovatelné. Tyto extrakty zpracováváme odděleně a prvním krokem je oxidace organických látek chromsírovou směsí. Snadno regenerovatelné extrakty po jejich odvodnění síranem sodným regenerujeme ve dvou stupních. Prvním krokem je destilace, konečnou úpravou je filtrace přes speciální aktivní uhlí Horiba a práškový oxid hlinitý. Po provedené regeneraci následuje kontrola zbytkové koncentrace EL, podle které třídíme regeneranty. Nejlepší mají čistotu srovnatelnou se standardem, hraniční koncentrací je obsah EL 5 mg/l. Rozpouštědlo s vyšší koncentrací se vrací k nové regeneraci. Poměrně zajímavou skutečností je fakt, že nová rozpouštědla mají koncentraci EL vesměs 10 – 50 mg/l a proto je také před použitím regenerujeme.

4. STANOVENÍ NEL METODOU GC

Stanovení NEL metodou GC umožňuje mnoho variant a proto musí být metodika stanovení upravena podle typu přístroje a jeho uspořádání. To se týká jak úpravy extraktu, tak vlastního měření a vyhodnocení chromatogramu. Následující metodika byla optimalizována pro možnosti, týkající se plynového chromatografu THERMO FOCUS FINIGAN, který jsme měli k dispozici. Pro jiný typ přístroje je možné použít obdobný postup stanovení po jeho ověření a optimalizaci.



Obrázek 2: Schéma plynového chromatografu

- 1 dávkování vzorku mikropipetou
- 2 nástríková komůrka
- 3 předkolona
- 4 separační kolona
- 5 pec

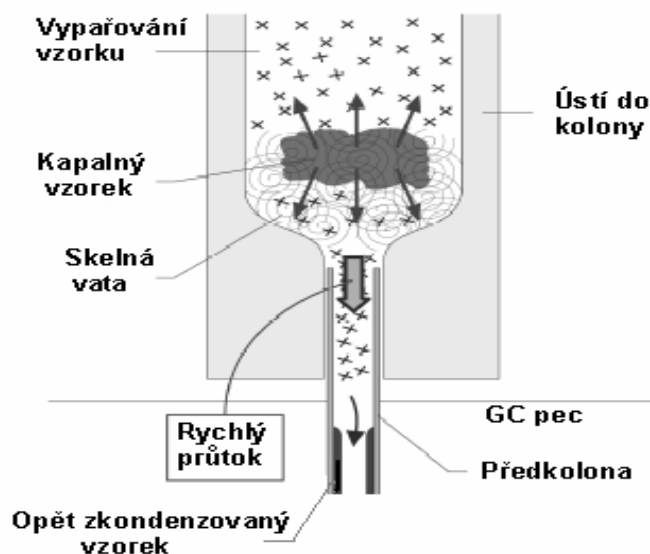
4.1 Příprava extraktu a jeho úprava před analýzou GC

Podle normy ČSN EN ISO 9377-2 se doporučuje provádět extrakci 1 litru vzorku vody 50 ml extrakčního činidla. My jsme při extrakci použili poloviční dávku vzorku i extrakčního činidla tzn. 500 ml vzorku bylo extrahováno 25 ml hexanu nebo cyklohexanu. Extrakční poměr, ovlivňující výtěžnost byl zachován. Ke vzorku v děliči byl přidán 1 ml HCl 1+1 a podle charakteru vzorku i roztok síranu sodného, který omezuje emulgaci vzorku. Po přidání extrakčního činidla jsme provedli extrakci intenzivním ručním třepáním po dobu 1 minuty. Oddělená organická vrstva byla vypuštěna do reagenční lahvičky, do které byl nejprve přidán pevný bezvodý síran sodný na vysušení vzorku a poté cca 2 g florisilu na zachycení polárních látek. Po několikerém protřepání byl extrakt přefiltrován přes vrstvu cca 2 g florisilu a 2 g síranu sodného ve skleněné nálevce do jiné reagenční lahvičky. Poté byl změřen objem extraktu a ten zahuštěn v proudě dusíku na objem 1 ml. Na daném typu přístroje s dále uvedenou metodikou lze měřit přímo bez zahuštění odpařováním extraktu vzorky s koncentrací NEL ve vodě vyšší než 25 mg/l, což odpovídá obsahu NEL v extraktu 500 mg/l. Při nižších koncentracích je odezva na detektoru příliš nízká i při nastavené maximální citlivosti přístroje RANGE 1.

4.2 Nástřík a další parametry stanovení

Protože nástříkový prostor chromatografu není vybaven teplotním programem a je nutné zabránit diskriminaci výševroucích uhlovodíků tak aby poměr ploch C_{40}/C_{20} byl větší než 0,8, byli jsme nuceni použít vysokoobjemový nástřík 10 μ l. Při předchozích měřeních s nástříkem o objemu 1 μ l byla diskriminace vysoká a poměr ploch C_{40}/C_{20} byl $< 0,6$. Vysokoobjemový nástřík zatěžuje separační kolonu balastními látkami, u kterých dochází k nevratné vazbě na stacionární fázi, čím může dojít k poškození nebo úplnému znehodnocení kolony. Separační kolonu je proto třeba chránit předkolonou. My jsme použili předkolonu 5 m dlouhou s vnitřním průměrem 0,53 mm bez stacionární fáze. Jako separační kolonu jsme zvolili typ RTX – 5 SLIMS 30m dlouhou s vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou filmu 0,25 μ m.

Jako optimální způsob injektáže extraktu se osvědčil následující postup. Do ústí linneru (injektoru) s kolonou byla dána cca 8 mm vrstva skleněné vaty do které se při vysokoobjemovém nástříku nasákne kapalný vzorek a ten se v předehřátém injektoru odpaří. Vlivem podtlaku v předkoloně dojde k nasátí vzorku do předkolony. Tento způsob nástříku se označuje jako nástřík SSL a je znázorněn na obrázku č. 3. Obě kolony jsou umístěny v regulovatelném termostatu, jehož teplota se postupně zvyšuje podle zvoleného programu a tím se látky obsažené v extraktu separují podle bodu varu a postupně pohybují kolonou až k detektoru.



Obrázek 3: Schematický diagram SSL nástříku

Jelikož jsme se zvolenou kolonou RTX, která má tloušťku filmu 0,25 μ m nedosáhli vyššího poměru ploch píků C_{40}/C_{20} než 0,5, použili jsme stejný typ separační kolony ale s menší tloušťkou filmu. V tomto případě se jednalo o kolonu RTX – 5 SLIMS 30m dlouhou s vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou filmu 0,1 μ m.

Nástřikový prostor byl vyhřátý na 250 °C a detektor na 300 °C. Teplota předkolony i separační kolony se měnila podle následujícího teplotního programu termostatu:

5 minut isoterma 40 °C.

výhřev 10 °C za minutu od 40 °C do 300 °C,

10 minut isoterma při 300 °C.

Při tomto postupu byla celková doba analýzy 41 min a poměr ploch píků C_{40}/C_{20} byl $> 0,8$.

4.3. Další parametry stanovení

V dalších pokusech jsme zjišťovali možnosti změny některých parametrů metodiky stanovení.

Možnost zkrácení doby analýzy.

Zkrácení doby analýzy je možné změnou teplotního programu a zkrácením délky kolony. Použili jsme předkolonu 4 m dlouhou s vnitřním průměrem 0,53 mm bez stacionární fáze a separační mikrokolonu WCOT FUSED SILICA 15 m dlouhou s vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou filmu 0,1 μm . Teplotní program byl upraven tak, aby celková doba analýzy se zkrátila z 41 na 8 minut, aniž by došlo ke zhoršení separace a diskriminace uhlovodíků C_{40} . Je pravděpodobné, že nový teplotní program by dovolil zkrácenou analýzu i na původní koloně, to jsme ale neověřili. Nový teplotní program byl

1 minuta isoterma 40 °C.

výhřev 50 °C za minutu od 40 °C do 300 °C,

2 minuty isoterma při 300 °C.

Zvýšení odezvy uhlovodíků zvýšením objemu nástřiku.

Zvýšení odezvy uhlovodíků zvýšením objemu nástřiku jsme ověřovali měřeními, při kterém jsme zvýšili objem nástřiku z původních 10 μl na 30 μl . Při nástřiku 10 μl kalibračního roztoku 0,2 mg/ml v hexanu a nastavené citlivosti přístroje RANGE 10 byla maximální odezva detektoru cca 350 mV s plochou NEL $A = 515979400$. Při nástřiku 30 μl je při stejné citlivosti RANGE 10 byla plocha NEL trojnásobná (1573738000) a maximální odezva detektoru pro nejvyšší píky 670 mV.

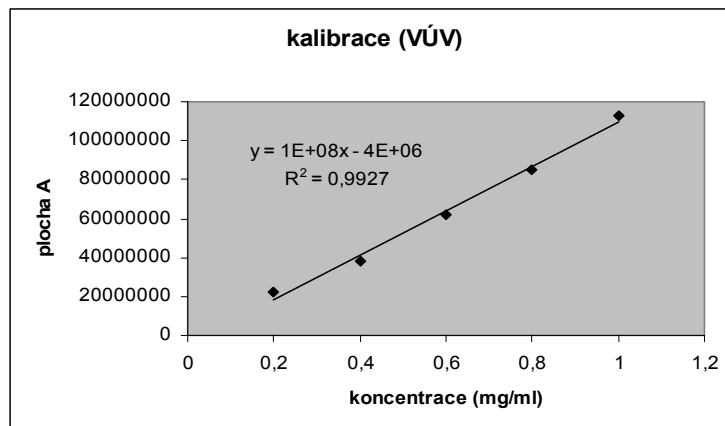
Způsob nástřiku.

Při těchto měřeních jsme zjišťovali vliv hloubky ponoření jehly do injektoru a ověřovali rychlost nástřiku. Podle údajů v literatuře je nutné ponořit jehlu do hloubky alespoň 3 cm pod septum. Této podmínce vyhovuje mikropipeta s dlouhou jehlou. Vyzkoušeli jsme standardní mikropipetu, kdy konec jehly ústí jen 0,8 cm pod septum (zaústění jehly těsně pod septum při nápichu celé jehly do injektoru). Z našich výsledků vyplývá, že pro námi zvolený postup dávkování extraktu nemá délka ponoření jehly do linneru prakticky žádný vliv. To také znamená, že je možné využít při této metodě i dávkování pomocí autosampleru. Nástřik musí být co nejrychlejší, aby nedošlo k odpařování vzorku ještě před tím než dopadne na povrch skelné vaty.

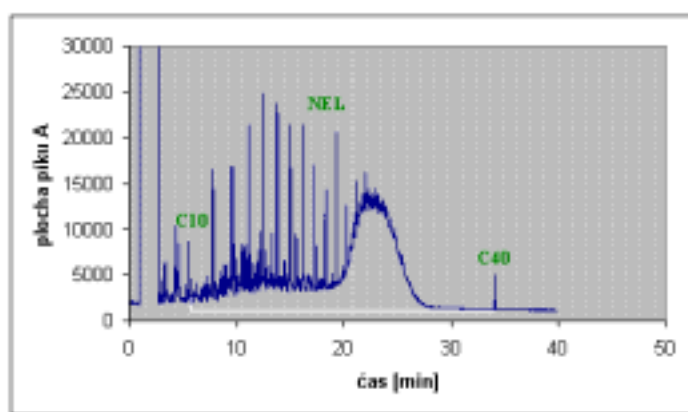
4.4. Výsledky experimentů

Kalibrace GC - směs motorové nafty a maziva

Pro kalibraci byla jako standard použita směs motorové nafty a maziva, předepsaná ČSN EN ISO 9377-2. Kalibrační graf je uveden na obrázku 4. Na obrázku 5 je ukázka chromatogramu z kalibrace.



Obrázek 4: Kalibrační křivka NEL (motorová nafta a mazivo)



Obrázek 5: Ukázka chromatogramu

*Paralelní stanovení vzorků metodou IR a GC**Paralelní stanovení modelových vzorků*

Pro porovnání metody IR a GC se připravily modelové vzorky o koncentraci motorové nafty 0,5 mg/l, které byly proměřeny metodou IR a GC. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka 2: Paralelní stanovení modelového vzorku o koncentraci 0,5 mg/l

číslo měření	c_E [mg/ml]	f	V_V [l]	c (GC) [mg/l]	c (IR) [mg/l]
1	0,270546	23,6	0,5	0,69	0,48
2	0,310758	22,7	0,5	0,82	0,58
3	0,343754	22,1	0,5	0,93	0,44
průměr				0,81	0,50

Hodnoty naměřené metodou IR odpovídají předpokládané koncentraci modelového vzorku, výsledky metody GC jsou o něco vyšší. Rozdíl mezi stanovenými hodnotami metodou GC a IR je 62 %.

*Paralelní stanovení reálných vzorků**Vzorek z VÚV*

Pro další srovnání obou metod jsme použili reálný vzorek, předaný z VÚV Praha. Tento vzorek byl proměřen vždy dvakrát oběma metodami. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Paralelní stanovení reálného vzorku z VÚV

číslo měření	c_E [mg/ml]	f	V_V [l]	c (GC) [mg/l]	c (IR) [mg/l]
1	0,428394	19,4	0,50	1,32	0,97
2	0,302441	16,8	0,49	1,08	0,85
průměr				1,20	0,91

Rozdíl mezi stanovenými hodnotami metodou GC a IR je 33 %. Lepší shody by se pravděpodobně dosáhlo při větším počtu měření.

Vzorky z ÚČOV Praha

Dalším reálným srovnávaným vzorkem byl vzorek odtoku ze sedimentačních nádrží Ústřední čistírny odpadních vod v Praze. Tento vzorek byl proměřen vždy šestkrát metodou GC (včetně extrakce a zkoncentrování extraktu proudem dusíku) a jednou metodou IR. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Paralelní stanovení reálného vzorku z ÚČOV Praha

číslo měření	c_E [mg/ml]	f	V_V [l]	c (GC) [mg/l]	c (IR) [mg/l]
1	0,09073066	13,5	0,502	0,47	0,55
2	0,08172427	13,5	0,496	0,43	
3	0,07631375	13,7	0,498	0,39	
4	0,0841514	17,3	0,496	0,34	
5	0,08896705	18,4	0,500	0,34	
6	0,13037627	20,4	0,501	0,45	
			průměr	0,40	

Z tabulky naměřených hodnot je vidět, že také v tomto případě se docílilo relativně dobré řádové shody. Rozdíl mezi stanovenými hodnotami metodou GC a IR je 37 %.

5. SROVNÁNÍ METOD FTIR, GRAVIMETRIE A GC

Základní parametry stanovení

EL a NEL metodou FTIR :

- objem vzorku v závislosti na koncentraci 10 - 1000 ml
- příprava extraktu 20 minut s jednoduchým vybavením
- doba měření 1 s (obvykle průměr 32 měření po cca 30 sekund)
- citlivost 0,015 mg/l NEL
- kapacita 1 pracovníka cca 30 vzorků za směnu

EL gravimetricky

- objem vzorku v závislosti na koncentraci 250 - 1000 ml
- příprava extraktu 20 minut s jednoduchým vybavením a sušení v sušárně cca 2 – 4 hodiny
- doba měření 1 minuta (2 vážení)
- citlivost 5 mg/l EL
- kapacita 1 pracovníka cca 30 vzorků za směnu

NEL plynovou chromatografií

- objem vzorku v závislosti na koncentraci 10 - 1000 ml
- příprava extraktu 20 minut s jednoduchým vybavením a zahuštění extraktu (vakuová odparka nebo odfuk plyným dusíkem) cca 30 minut
- doba měření 7 - 60 minut podle typu kapilární kolony a přístroje
- citlivost 0,1 mg/l NEL
- kapacita 1 pracovníka cca 15 – 20 vzorků za směnu (60 vzorků při nepřetržitém provozu s autosamplrem)

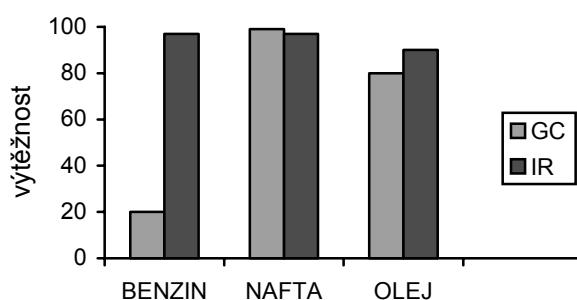
I přes určité problémy s nalezením vhodného extrakčního činidla pro infračervenou spektrometrii zůstává v této době ve většině laboratoří tato metoda dominantní pro stanovení NEL ve všech matricích (voda i pevné látky). Ačkoliv je postup stanovení NEL metodou GC popsán jak evropskými předpisy, tak odpovídající českou normou, přechod není jednoduchý. Většina laboratoří, která má k dispozici vhodný plynový chromatograf, je ve stadiu vývoje metody a ověřování metodiky. Pokud srovnáme základní parametry obou uvedených metod, každá má své výhody a nevýhody.

Příprava extraktu: Objem extrakčního činidla u obou metod srovnatelný, rovněž způsob extrakce ručním třepáním nebo na třepačce, stejný způsob odvodnění a odstranění polárních látek adsorpcí. Prvým problémem GC metody je u málo znečištěných vzorků nutnost zakoncentrování extraktu vakuovou odparkou nebo foukáním plyného dusíku na hladinu (minimálně 30 minut).

Robustnost: IR – měření probíhá v křemenné kyvetě a je nenáročné. GC metoda – nastříkuje se velmi malý objem (max. 1-50 μ l, nejčastěji 10 μ l) speciální mikropipetou, což klade značné nároky na manuální zručnost analytika, významné zlepšení reprodukovatelnosti představuje použití autosamplru.

Rychlost analýzy: Měření interferogramu a výpočet spektra FTIR metodou trvá cca 1 sekundu, obvykle se měření provádí jako průměr 32 nebo 64 scanů. Měření GC chromatogramu trvá podle typu přístroje a kolony obvykle půl až jednu hodinu. Standardní teplotní program, předepsaný ČSN EN ISO 9377-2 trvá 40 minut, přičemž se doba analýzy ještě prodlužuje o dobu potřebnou pro nastříknutí extraktu do přístroje (2 – 10 minut) a ochlazení přístroje po analýze (cca 10 minut). Celková analýza jednoho vzorku trvá zhruba hodinu. Významný pokrok v rychlosti analýzy přináší použití ultratenké kapilární kolony, která umožňuje zrychlit teplotní program a zkrátit dobu analýzy na asi 7 minut, takže u takto vybaveného přístroje lze předpokládat kapacitu 3 vzorky za hodinu, cca 60 vzorků za den v nepřetržitém 24 hodinovém provozu, což odpovídá počtu vzorků, zpracovávaných ve významných vodohospodářských laboratořích, používajících metodu IR.

Výtěžnost: Srovnání tohoto významného parametru pro obě metody je uvedeno na následujícím obrázku, převzatém z přednášky P. Kořínka.



Obrázek 6: Srovnání výtěžnosti metod GC a IR

Významný rozdíl je u vzorků, kontaminovaných lehkými uhlovodíky, obsaženými např. v benzínu. Metoda IR zaznamená všechny uhlovodíky, metoda GC pokrývá rozsahy uhlovodíků s retenčním časem mezi n-dekanem ($C_{10}H_{22}$) a n-tetrakontanem ($C_{40}H_{82}$). Naštěstí u většiny reálných vzorků vzhledem k vlastnostem ropných látek, zejména těkavosti lehkých uhlovodíků, převládá kontaminace C_{16} – C_{35} , takže lze předpokládat řádovou shodu ve výsledcích paralelně stanovených vzorků.

Citlivost: Mez stanovitelnosti NEL ve vodě pro metodu IR je 0,015 mg/l, norma pro GC udává 0,1 mg/l. Citlivost úzce souvisí s koncentrací analytu v extraktu. Detekční limit pro metodu FTIR je 0,003 mg/ml, pro GC 0,01 mg/ml. Optimální koncentrace v extraktu pro FTIR je 40 – 300 mg/l, což odpovídá absorpenci A cca 0,1 – 0,8. Optimální koncentrace v extraktu pro metodu GC je 100 – 500 mg/l. Těchto hodnot bychom měli dosáhnout v extraktu po extrakci, eventuálně po zahuštění extraktu na vakuové odparce a odfuku. Při poměru zahuštění 20×, doporučeném normou (1 litr vzorku a 50 ml n-hexanu) to odpovídá vzorku vody s koncentrací NEL 5–25 mg/l. Extrakty méně znečištěných vzorků nutno zakonzentrovat.

Identifikace znečištění: Chromatogram zaznamená všechny uhlovodíky hexanem počínaje a integraci provádí od konce píku uhlovodíku C_{10} do začátku píku C_{40} . Identifikace uhlovodíku je možná podle retenčního času nebo podle přidání standardu, koncentraci v extraktu je možné posoudit výškou píku. Proto metoda GC poskytuje podrobnou informaci o typu znečištění a dokáže rozlišit přírodní látky od znečištění antropogenního původu. Uhlovodíky přírodního původu, produkované např. sinicemi tvoří souvislou homologickou řadu a převládají C_{14} , C_{16} a C_{18} . IR metoda poskytuje omezenější informace o typu znečištění a ze záznamu spektra lze odhadnout pouze podíl aromatických uhlovodíků a zastoupení CH_3 - a CH_2 - skupin. Identifikace znečištění FTIR metodou je možná, je ale nutné měřit spektra při vlnové délce 400 – 1500 cm^{-1} (tzv. oblast otisku prstů). V této oblasti je ale křemenné sklo nepropustné a je nutné použít buď kyvety ze speciálních materiálů, nebo metodu ATR. Oba postupy nejsou optimální pro kvantitativní analýzu.

6. ZÁVĚR

Stanovení extrahovatelných a nepolárních extrahovatelných látek je důležitým parametrem pro hodnocení kvality mnoha druhů vod a odpadů. Osvědčenou analytickou metodou pro zjišťování těchto ukazatelů je infračervená spektrometrie s využitím Fourierovy transformace (FTIR). Platná Česká technická norma 75 7505 „Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (NEL_{IR})“ předepisovala jako rozpouštědlo freon CFC-113 a obdobně se toto extrakční činidlo používalo i pro stanovení NEL v odpadech a kalech. Již delší dobu je freon CFC-113 zařazen v I. kategorii látek, které nejvíce poškozují ozonovou vrstvu a jeho použití proto bylo v Evropské unii od 1.5.2004 zakázáno i pro analytické účely, dočasnou výjimku mají registrované laboratoře pro extrakci NEL z pevných matric. Doplněk uvedené normy

předepisuje jako extrakční činidlo S-316 nebo PCE. Pro stanovení EL se doporučuje gravimetrická metoda. Výhledově se předpokládá přechod na stanovení NEL plynovou chromatografií.

Metodika stanovení NEL plynovou chromatografií je v intenzivním vývoji jak ze strany renomovaných laboratoří, tak ze strany výrobců a dodavatelů přístrojů. Jen v České republice se jedná o dodávku odhadem 200 přístrojů. Podle dosavadních zkušeností optimální přístrojové uspořádání je:

- nástřik s odpařováním vzorku za programovatelné teploty (PTV),
- nástřik on colon,
- před separační kolonou je zařazena předkolona,
- ultratenká separační kolona, umožňující rychlý teplotní režim analýzy,
- dávkování vzorku autosamplerem.

Použití autosampleru má dvě přednosti – dávkování vzorku je přesnější než ruční nástřik mikropipetou (jedná se obvykle o objemy 1 – 10 µl) a přístroj může provádět analýzy automaticky v nepřetržitém režimu čímž lze analyzovat větší počet vzorků. Jisté nebezpečí představuje analýza neznámých vzorků, které mohou zahltnit kolonu a tím pak jsou ovlivněny, resp. znehodnoceny všechny následující analýzy.

Paralelní stanovení několika modelových i reálných vzorků NEL prokázalo vcelku dobrou řádovou shodnost výsledků, rozdíly ve stanoveních se pohybovaly mezi 33 – 62 % (hodnoty reprodukovatelnosti pro vzorky v uvedeném koncentračním rozmezí jsou 30 – 45 %). Řádová shoda se dala očekávat, neboť všechny testované vzorky obsahovaly uhlovodíky se střední délkou řetězce, optimální z hlediska GC. Důkladnější srovnání obou metod vyžaduje další analýzy reálných vzorků.

7. SEZNAM LITERATURY

- [1] ČSN EN ISO 9377-2. Stanovení nepolárních extrahovatelných látek – Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem
- [2] ČSN 75 7505 „Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie (NEL_{IR})“
- [3] Koller J.: Přednáška „Stanovení EL a NEL ve vodách a kalech“, seminář VŠCHT – NICOLET, Praha, září 2004
- [4] Bouda M., Sommer M.: Zkoušky pro stanovení EL a NEL, Vod. hosp., ročník 54, 7/2004, 192-194
- [5] Tölgyessy P., Tartas M.: Stanovenie uhlovodíkového indexu–nová metóda charakterizácie uhlovodíkového znečistenia vo vodách, Vodohospodársky spravodajca, ročník XLVII, 4-5/2004, 26-29
- [6] Kořínek P.: Přednáška „Aktuální problematika stanovení NEL – Možnosti stanovení NEL ve vodách a odpadech“ na semináři „Mobilní analytika MERCK 2004“, 20. října 2004
- [7] Tölgyessy P., Nemeth I.: Čím nahradit Ledon 113 při stanovení NEL ve vodách?, Vodohospodársky spravodajca, ročník XLVII, 4-5/2004, 30-31
- [8] Vilímec J.: Stanovení nepolárních extrahovatelných látek ve vodách po 1.5.2004, Čistírenské listy, 4/2004, I-III
- [9] Magni P., Potzano T.: Concurrent solvent recondensation large sample volume splitless injection, J. Sep. Sci. 2003, 26, 1491-1

ASPEKTY STANOVENÍ NEL PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ

Miloslava Kovářová

Česká geologická služba, pobočka Brno

ÚVOD

Stanovení nepolárních extrahovatelných látek (NEL) plynovou chromatografií (GC) s detekcí plamenově-ionizačním detektorem (FID) je metoda, která na rozdíl od stanovení NEL infračervenou spektrometrií (IR) poskytne mnohem více informací o vlastnostech a o možném původu stanovených NEL. Metoda GC-FID umožňuje na základě zastoupení jednotlivých píků na chromatogramu vyvodit některé kvalitativní informace o druhu kontaminace, což je užitečné zvláště v případech, kdy je obsah NEL tak vysoký, že je třeba uvažovat o nápravných opatřeních (např. sedimenty v řekách či vodních nádržích).

Může se vyskytnout i případ, kdy je sice zjištěn vysoký obsah NEL, ale z výsledků analýzy GC-FID je možné usoudit na jejich přírodní původ.

Další výhodou je, že při stanovení NEL pomocí GC-FID lze používat jako extrakční činidlo rozpouštědla, která poškozují životní prostředí méně, než rozpouštědla používaná při stanovení pomocí IR.

S výhodami přináší však tato metoda i některá úskalí. Tento příspěvek by měl upozornit na některé aspekty, kterým je třeba při stanovení NEL pomocí GC-FID věnovat zvýšenou pozornost.

DEFINICE NEL

Dle ČSN EN ISO 9377-2:

Nepolární extrahovatelné látky stanovené GC-FID (hydrocarbon oil index by GC-FID) je suma koncentrací sloučenin extrahovatelných uhlovodíkovým rozpouštědlem bodu varu ležícího v rozsahu od 36 °C do 69 °C, které se neadsorbují na Florisilu, které lze stanovit plynovou chromatografií a jejichž retenční časy leží mezi retenčními časy n-dekanu ($C_{10}H_{22}$) a n-tetrakontanu ($C_{40}H_{82}$).

Poznámka: Látky splňující tuto definici jsou alifatické, alicyklické, aromatické nebo alkylované aromatické uhlovodíky s dlouhými nebo rozvětvenými řetězci.

Dle ČSN 75 7505:

Nepolární extrahovatelné látky stanovené (NEL_{IR}) je hmotnostní koncentrace organických látek, které je možno vyextrahovat ze vzorku vody trifluortrichlorethanem a po odstranění polárních látek spektrometricky změřit v infračervené oblasti spektra, stanovená podle uzancí této normy.

Z uvedených definic vyplývá, že obsah NEL stanovený metodou GC není totéž, co obsah NEL zjištěný pomocí IR.

KALIBRACE

Na výše uvedené rozdíly je třeba brát zřetel již při kalibraci, a to nejen při výběru kalibračních látek, ale i při samotném měření na GC a při vyhodnocení chromatogramu.

Takto je řešena otázka kalibrace v normách:

Dle ČSN EN ISO 9377-2:

Nepolární extrahovatelné látky stanovené GC-FID

Koncentrace minerálních olejů se vyhodnotí pomocí vnějšího standardu, který sestává ze dvou přesně definovaných minerálních olejů, a vypočítá se koncentrace nepolárních látek.

Chromatogram minerálního oleje druhu A by měl poskytovat rozlišené píky. Příkladem je motorová nafta bez aditiv. Další informace jsou uvedeny v EN 590. Minerální olej druhu B by měl mít rozsah bodu varu (destilační rozsah) vyšší než druh A a jeho chromatogram by měl poskytovat nerozlišené signály. Příkladem tohoto druhu je mazivo bez aditiv s destilačním rozsahem 325 °C až 460 °C.

(Formulace „minerální olej“ není vhodná, neboť motorová nafta i mazivo jsou ropné produkty.)

Dle ČSN 75 7505:

Nepolární extrahovatelné látky stanovené (NEL_{IR})

Používá se buď metoda výpočtu podle vzorce nebo je možno použít jako alternativu kalibraci přístroje i metody s použitím reálné směsi uhlovodíků (motorové nafty NM 30).

VOLBA VHODNÝCH ROPNÝCH PRODUKTŮ PRO PŘÍPRAVU KALIBRAČNÍHO STANDARDU

Při přípravě kalibračního standardu pro stanovení NEL pomocí GC-FID by se tedy měly použít dva rozdílné typy ropných produktů – motorová nafta a mazivo. Na vhodnost ropných produktů pro kalibrační směs (viz obr. č. 1) lze usuzovat z chromatogramu jejich roztoků získaných na GC-FID za stejných analytických podmínek, jako se provádí analýza NEL.

Pokud jsou retenční časy uhlovodíků obsažených ve standardu kratší než n-dekanu (viz obr. č. 2) dochází k nesouladu mezi hmotností naváženého standardu a integrované plochy píků dle definice v ČSN EN ISO 9377-2 a tím ke vzniku systematické chyby. Norma na výskyt píků mezi pikem rozpouštědla a n-dekanem pamatuje v souvislosti s obsahem NEL ve vzorku a požaduje uvést tuto skutečnost v protokolu o zkoušce, ale v případě kalibrace tento problém neřeší. Pokud nezasahují tyto píky retenčními časy do oblasti použitého rozpouštědla je možné odečíst velikost této plochy, zjistit, jaká část celkové plochy připadá na plochu mezi n-dekanem a n-tetrakontanem, a zavést odpovídající korekční faktor.

Podobná situace nastává, pokud jsou retenční časy látek obsažených ve standardu delší než n-tetrakantanu. (Viz obr. č. 3) Této situaci je nejlépe předejít tím, že se vybere minerální olej s takovým destilačním rozsahem, jaký je uveden v normě pouze jako příklad (viz obr. č. 4). Konec destilačního rozsahu by měl být dostatečně nižší než bod varu n-tetrakantanu, protože jde o destilační rozsah zjištěný předestilováním minimálně 95 hm. %.

Zdrojem nepřesností při kalibraci se však mohou stát i uhlovodíky s retenčními časy v požadovaném rozmezí, které však nepatří mezi nepolární látky. Například motorová nafta smí obsahovat až 11 hm. % polyaromatických uhlovodíků.

ANALÝZA NA GC

I při samotné analýze na plynovém chromatografu se mohou objevit zdroje nepřesností, protože u stanovení obsahu NEL je důležitá nejen samotná plocha píků, ale i průběh základní linie. Čím menší obsah NEL je v kalibračním roztoku, tím větší chyba může vzniknout, pokud není analýza provedena za ustálených podmínek. Stejně důležité je, aby nástřík kalibračního roztoku nenásledoval po analýze vzorku, u něhož je pravděpodobné, že obsahuje výševroucí uhlovodíky, které zůstaly na koloně. (Viz obr. č. 5)

V takovém případě je vhodné zařadit jeden či více nástřiků rozpouštědla před samotnou analýzou kalibračního roztoku.

Tyto zásady je třeba dodržet i u analýzy sloužící k získání tzv. „slepého chromatogramu“, který se použije ke korekci změny základní linie v průběhu analýzy. (Viz obr. č. 6)

VYHODNOCENÍ

Vhodná volba či úprava kalibračního standardu a správně provedená analýza na plynovém chromatografu vytváří předpoklady, pro dobré výchozí podmínky při integraci plochy píků. Zásady pro integraci jsou v normě uvedeny a jsou dokumentovány ukázkovými chromatogramy. I při dodržení uvedených zásad může dojít k nepřesnostem. Odečtením nevhodně zvoleného slepého chromatogramu může dojít k posunu části nově vypočtené základní linie. (Viz obr. č. 7,8,9)

VZORKY

Při stanovení obsahu NEL pomocí GC ve vzorcích jsou vhodná podobná opatření jako při analýze kalibračních roztoků.

ZÁVĚR

Výše zmíněná úskalí nejsou všechna, která se při stanovení NEL pomocí GC-FID mohou vyskytnout.

Tyto dvě věty citované z normy ČSN EN ISO 9377-2 jsou výstižné:

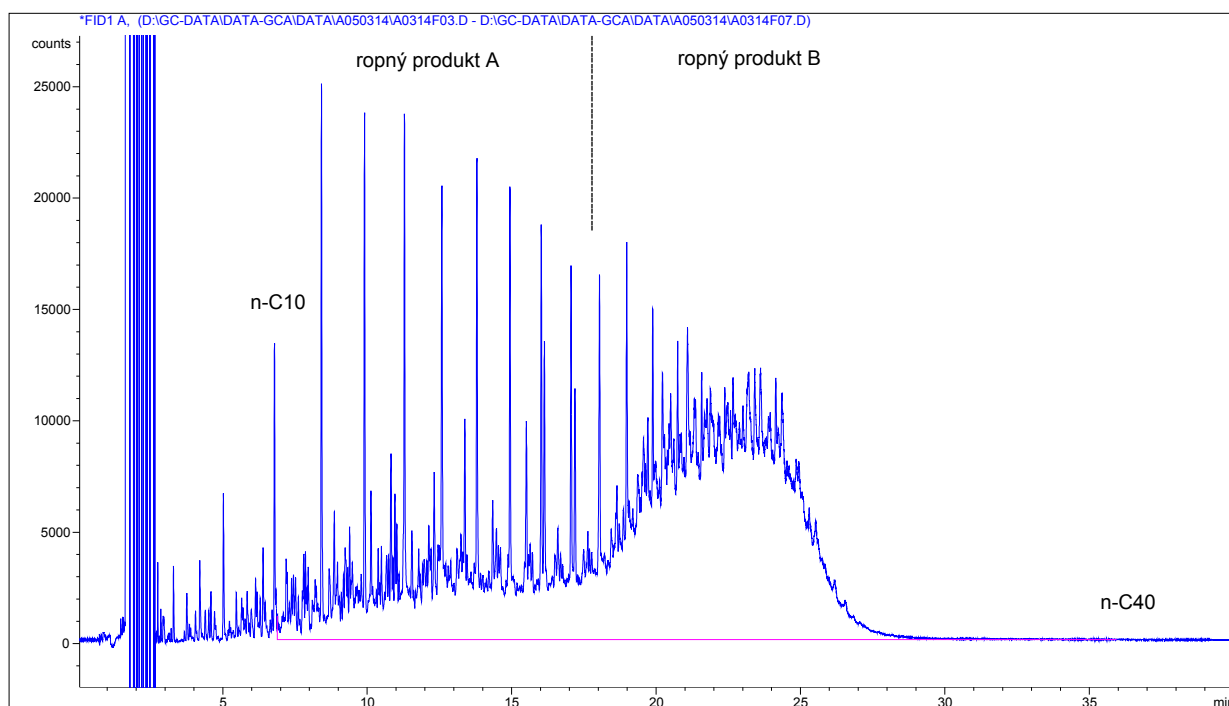
„Je nezbytné, aby zkoušku popsanou v této části ISO 9377 prováděl přiměřeně kvalifikovaný personál.

Mělo by se zjistit, zda a do jaké míry si jednotlivé problémy vyžádají specifikaci dalších okrajových podmínek stanovení.“

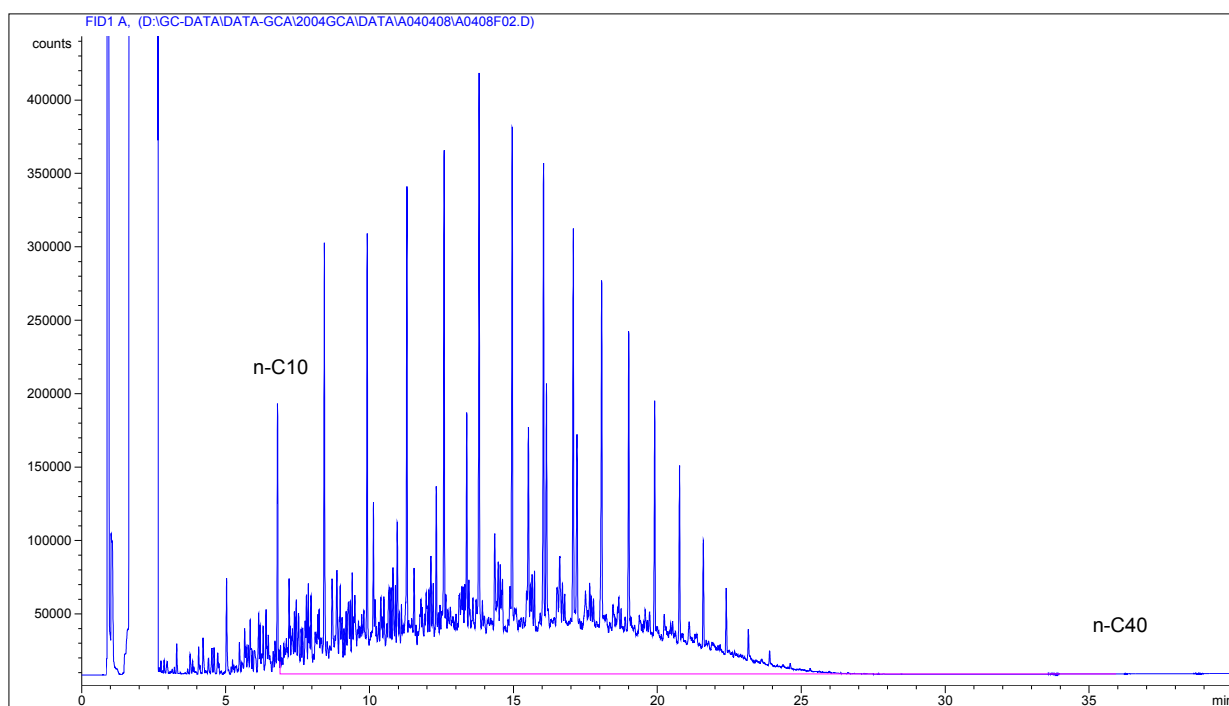
LITERATURA

1. ČSN EN ISO 9377-2 Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek – Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem
2. ČSN 75 7505 Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie
3. Katalog výrobků PARAMO

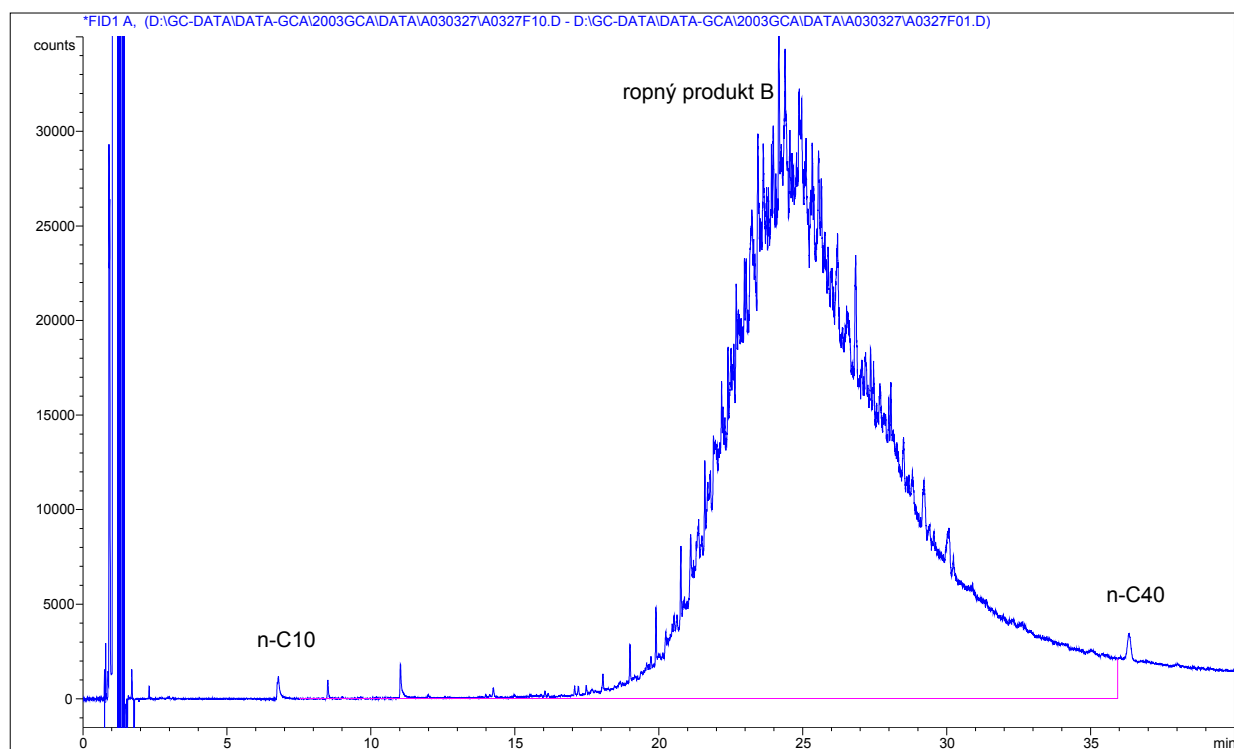
OBRÁZKY



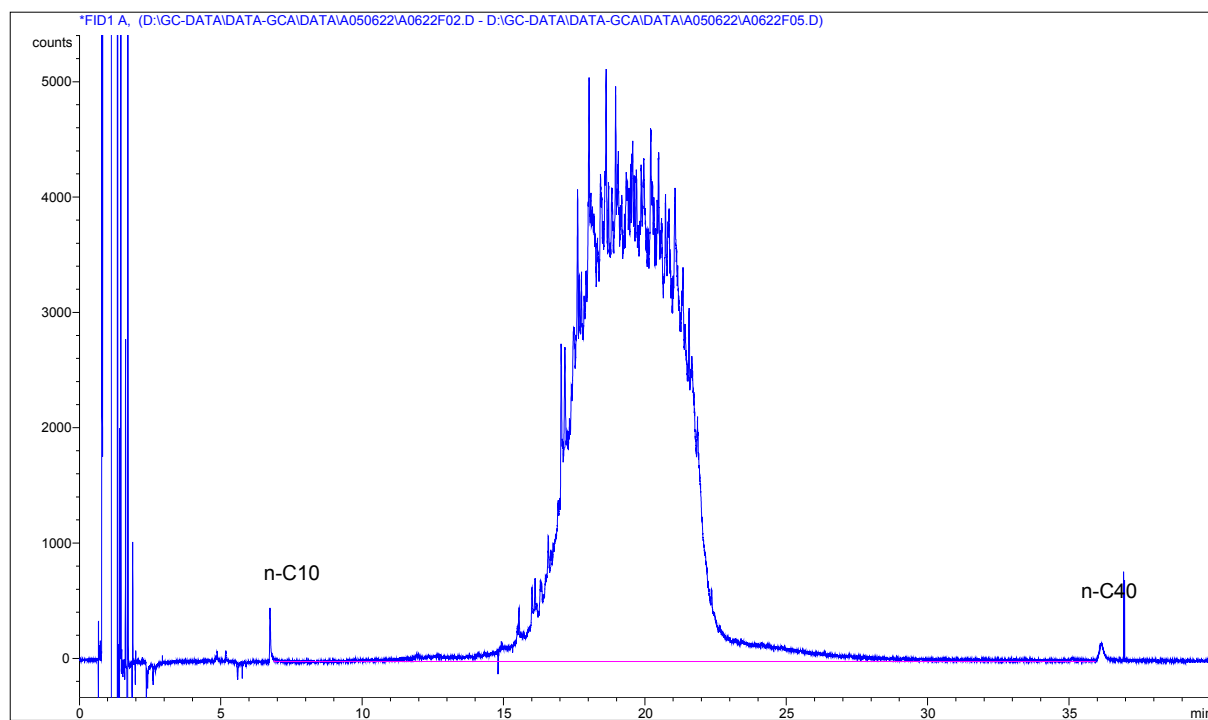
Obr. č. 1 Směsný standard



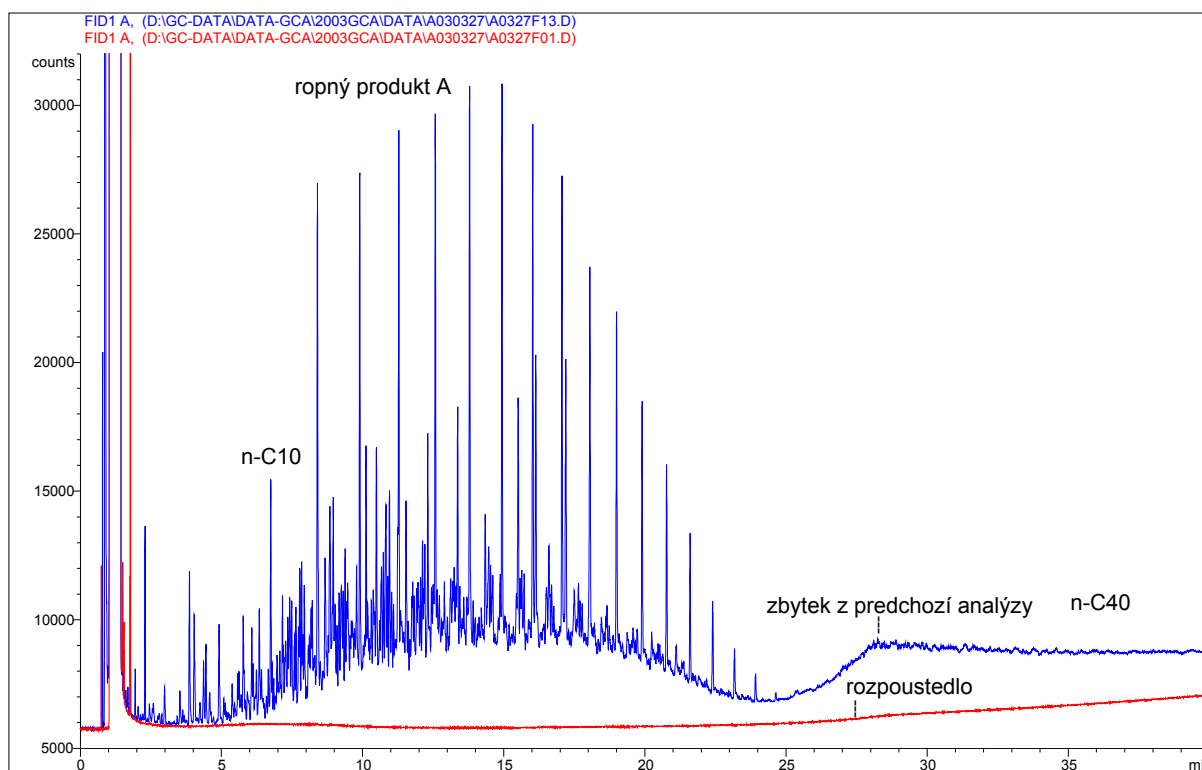
Obr. č. 2 Ropný produkt typu A – motorová nafta bez aditiv



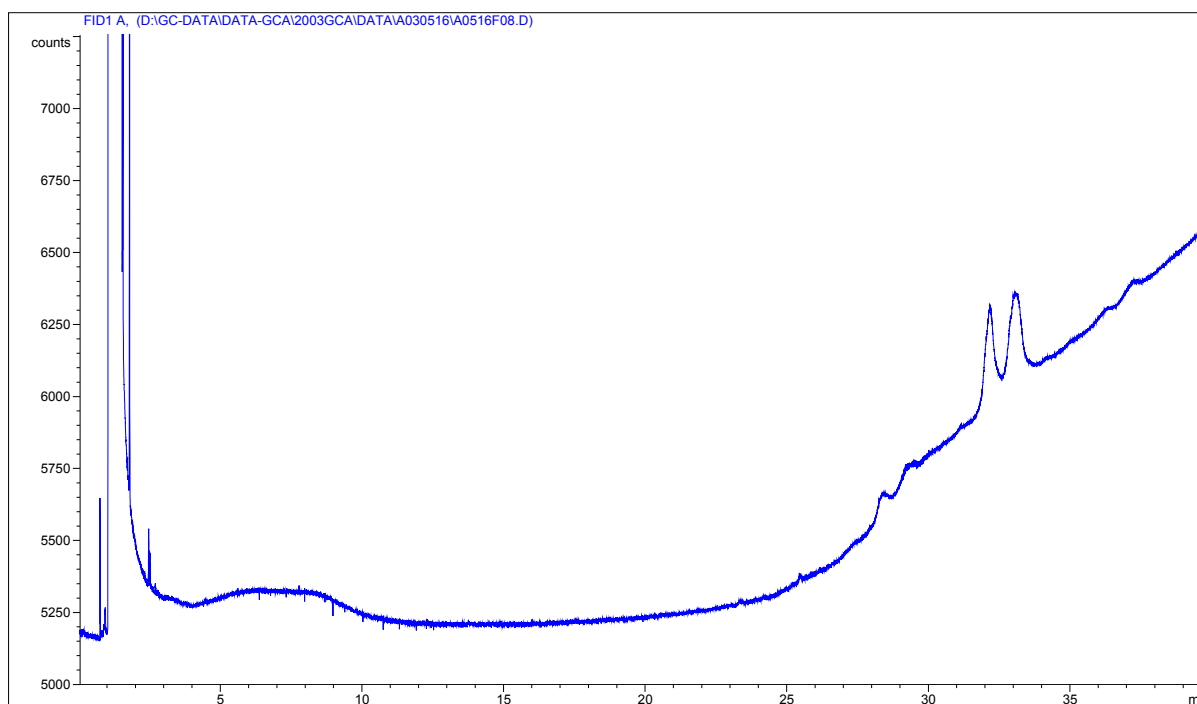
Obr. č. 3 Ropný produkt typu B – převodový olej (nevhodný)



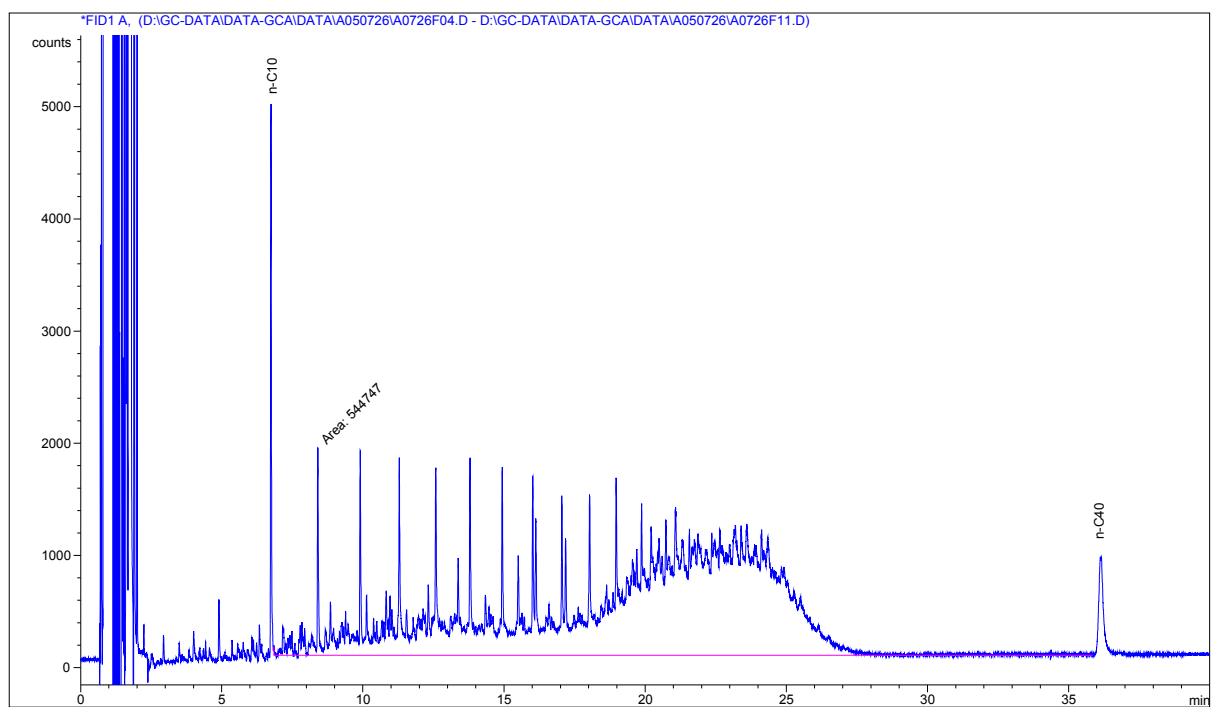
Obr. č. 4 Ropný produkt typu B – základový olej (vhodný)



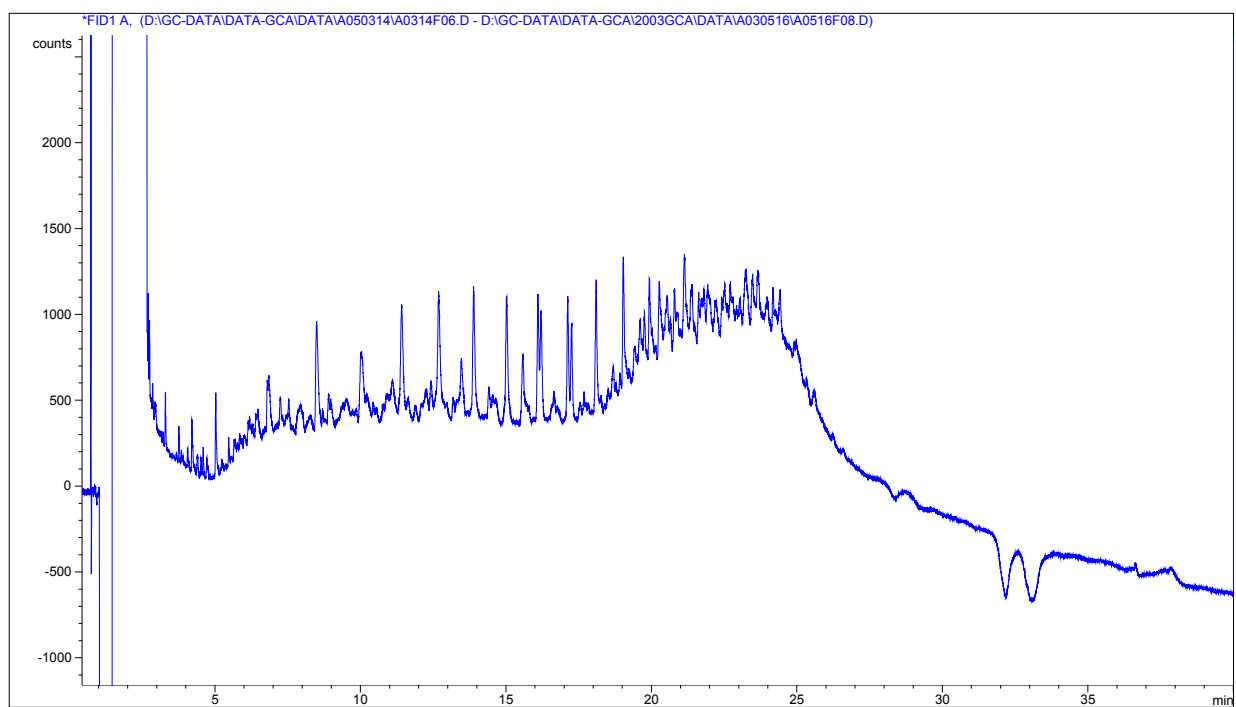
Obr. č. 5 Analýza kalibračního roztoku provedena hned po analýze roztoku převodového oleje (z obr. č. 3) o vyšší koncentraci



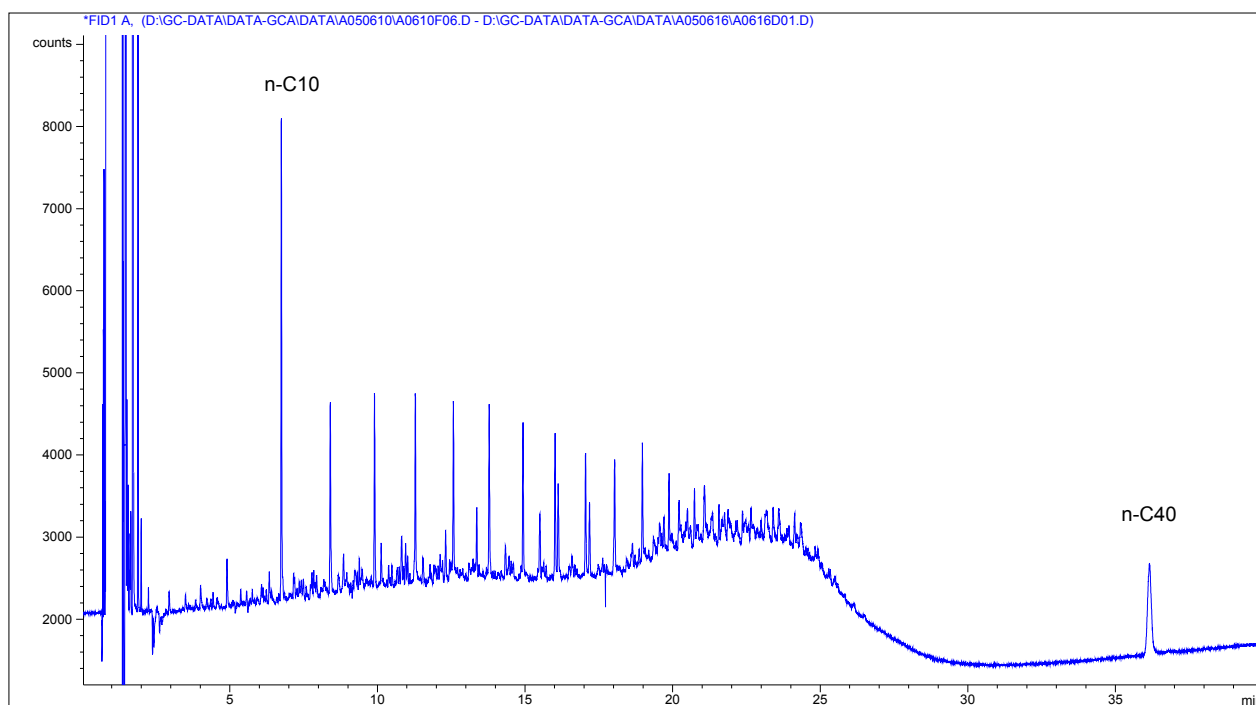
Obr. č. 6 Ukázka nevhodného slepého chromatogramu (analýza rozpouštědla se zbytky z analýzy předchozí)



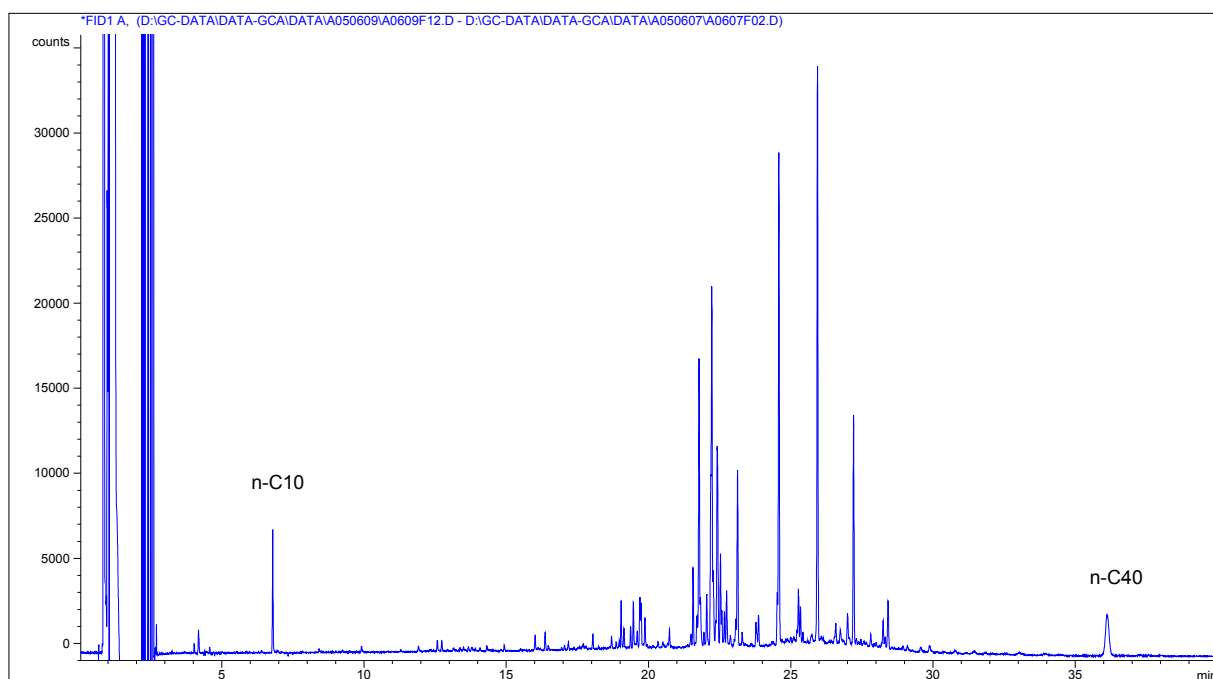
Obr. č. 7 Ukázka chromatogramu kalibračního roztoku po odečtení vhodného slepého chromatogramu



Obr. č. 8 Ukázka chromatogramu kalibračního roztoku po odečtení nevhodného slepého chromatogramu (zbytky z předchozí analýzy, jiné rozpouštědlo)



Obr. č. 9 Ukázka chromatogramu kalibračního roztoku po odečtení nevhodného slepého chromatogramu (neustálené podmínky analýzy)



Obr. č. 10 Ukázka chromatogramu vzorku po odečtení vhodného slepého chromatogramu

SLEDOVÁNÍ PESTICIDŮ A JINÝCH ORGANICKÝCH POLUTANTŮ V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Martin Ferenčík, Petr Dolének, Stanislava Pejchová

*Povodí Labe, státní podnik, Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové, tel 495 088 762
ferencik@pla.cz*

Odbor vodohospodářských laboratoří státního podniku Povodí Labe se zabývá mimo jiné sledováním široké škály organických polutantů ve vodách povrchových, pitných a odpadních, sedemintech, plaveninách a vzorcích bioty.

V současné době to jsou následující skupiny látek:

- těkavé organické látky (TOL, 42 parametrů),
- polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU, 20 parametrů),
- Polycyklické aromatické uhlovodíky,
- polychlorované bifenyly (PCB, 13 parametrů),
- fenolické látky (fenol, methylfenoly, naftoly a chlorované fenoly, alkylfenoly, 31 parametrů),
- nitroaromáty, anilíny a jiné středně těkavé látky (33 parametrů),
- organochlorové pesticidy (20 parametrů),
- triazinové a jiné N,P-pesticidy (19 parametrů),
- fenoxycarboxylové kyseliny a nitrofenoly (9 parametrů),
- komplexotvorné látky (EDTA, NTA, PDTA).

Rozsah sledovaných parametrů je dán několika požadavky:

- komplexní monitoring státní sítě ČHMU,
- měřicí program Mezinárodní komise pro ochranu Labe (MKOL),
- měřicí síť Povodí Labe, státní podnik,
- požadavky individuálních zákazníků,
- požadavky vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004, kterou se stanoví požadavky na jakost pitné vody,
- požadavky vyhlášky č. 146/2004 Ministerstva zemědělství, která stanovuje požadavky na jakost surové vody.

Kromě výše uvedených požadavků na sledované parametry zavádíme sledování dalších pesticidů na základě následujících informací:

- nález pesticidu v reálném vzorku ve scan modu pomocí GC-MS,
- pesticid hojně používaný (viz. [www stránky Státní rostlinolékařské správy, http://tesnov.srs.cz](http://tesnov.srs.cz))
- pesticid s dostatečně dlouhou stabilitou ve vodním prostředí, rozpustností ve vodě, malý sorpční koeficient k půdě (Pesticide properties in the environment, A.G. Hornsby, ISBN 3-540-94353-6, 1996).

Tímto způsobem jsme v minulosti rozšířili skupinu triazinových herbicidů (atrazin, desethylatrazin, simazin, propazin, terbuthylazin, sebuthylazin, ametryn, prometryn, terbutryn, cyanazin) o další skupiny:

- uracilové herbicidy (lenacil),
- triazinony (hexazinon),
- chloracetanilidy (acetochlor, alachlor, metolachlor, metazachlor),
- nitroderiváty anilínu (trifluralin, pendimethalin),
- organofosfáty (chlorpyrifos, chlorfenvinphos),
- fenoxycarboxylové kyseliny (MCPP, MCPA, dichlorprop, 2,4-D, 2,4,5-TP, MCPB, 2,4,5-T, 2,4-DB) a bentazon
- močovinné herbicidy (isoproturon, diuron, chlorotoluron).

Aplikace uvedených pesticidů:

- triaziny (proti dvouděložným a jednoletým lipnicovitým plevelům zejména v kukuřici, luštěninách a bramborách),
- chloracetanilidy (hubí zejména dvouděložné plevely a jednoleté trávy v řepce, kukuřici, bramborách, cibuli),
- hexazinon (aplikace v porostech jehličnatých stromů a dřevin proti jednoletým a vytrvalým plevelům),
- lenacil (hubí jednoleté plevely v cukrovce a řepě),

- nitroderiváty anilinu (proti jedno- a dvouděložným plevelům v obilovinách, řepce, ...)
- chlorpyrifos (insekticid proti krytonosci řepkovému, drátovcům v obilí, řepě, kukuřici; mšicím v sadech a na zelenině, ...)
- fenoxykyseliny (proti dvouděložným plevelům v obilovinách),
- močovinné herbicidy (proti jednoletým a víceletým travinám v obilí).

Kromě uvedeného použití mohou být některé herbicidy použity jako totální herbicidy při odplevelení průmyslových ploch, chodníků, dopravní infrastruktury, atp.

Spotřeby některých pesticidů v roce 2004 na farmách o výměře větší než 10 ha a některé jejich vlastnosti z literatury Pesticide properties in the environment, A.G. Hornsby, ISBN 3-540-94353-6, 1996.

Název pesticidu	Spotřeba v kg	Hlavní plodina	Rozpustnost mg/l	Poločas rozkladu	K _{OC}
Atrazin	114256,9	99,9% kukuřice	33	60	100
prometryn	5231,5	65,6% ostatní	33	60	400
terbuthylazin	16652,5	88,5% kukuřice			
terbutryn	2117	54% brambory	22	42	2000
hexazinon	16,3		33000	90	54
acetochlor	253028,1	86% kukuřice			
alachlor	149294,4	96,3% řepka	240	15	170
metazachlor	75067,4	94% řepka			
S-metolachlor	27804,2	92,7% kukuřice	530	90	200
pendimethalin	69977,4	57% obiloviny, 24% lusk.	0,275	90	5000
trifluralin	110782,9	60% obiloviny, 16% řepka	0,3	60	8000
chlorpyrifos	90264,1	82% řepka	0,4	30	6070
2,4-D	76403,7	93% obiloviny	890	10	20
MCPA sůl	124379,8	93% obiloviny	866000	25	20
MCPB	2472,6	53% luskoviny	200000	14	20
Mecoprop, MCPP	7909,6	98% obiloviny	660000	21	20
chlortoluron	102345,3	89,3% obiloviny			
isoproturon	114627,2	96,7% obiloviny			
linuron	18295,4	38% ostatní, 28% brambor	75	60	400
Glyphosate-IPA	381748	45% ostatní, 33% obiloviny	900000	47	24000
Chlormequat-chloride	493767,7	87% obiloviny, 13% řepka			
Mancozeb	152617,7	60% brambory			
Carbendazim	83618,5	60% obiloviny, 30% řepka	8	120	400

Pro stanovení triazinových a dalších N,P pesticidů se používá metoda založená na extrakci kapalina-kapalina s dichlormethanem. K 0,8l vzorku se přidá vnitřní standard azobenzen a deuterovaný sebuthylazin D5, tetraboritanový pufr pH 8,5-9 a třepa se 30 minut. Po vysušení síranem sodným se přidá 250ul heptanu a odpařuje se na rotační vakuové odparce na 700ul. K následné GC/MS analýze se použije 1 ul.

Instrumentace: plynový chromatograf HP 6890 s autosamplerem a hmotnostním detektorem HP 5973 inert. Kolona Zebron ZB-5 (30m, x 0,25mm x 0,25 um) s 5m předkolony. Měří se v režimu vybraných iontů (SIM). Mez stanovitelnosti 5-10 ng/l.

Fenoxykyseliny a jejich estery extrahujeme po jejich alkalické hydrolyze a následném okyselení na pH menší než 2 přidáním dichlormethanu. Po odpaření do sucha převedeme do methanolu a derivatizujeme v prostředí koncentrované kyseliny sírové za vzniku methylesterů. Modifikací této metody, kdy se extrakt převede do methyl-t-buthyletheru a přidáním eterického roztoku diazomethanu se methylují fenoxykyseliny, nebo

nitrofenoly či např. bentazon. Používá se vnitřní standard izotopově značený 2,4-D. Instrumentace jako u triazinů, mez stanovitelnosti 25 ng/l.

Nálezy pesticidů v povrchových vodách v roce 2005:

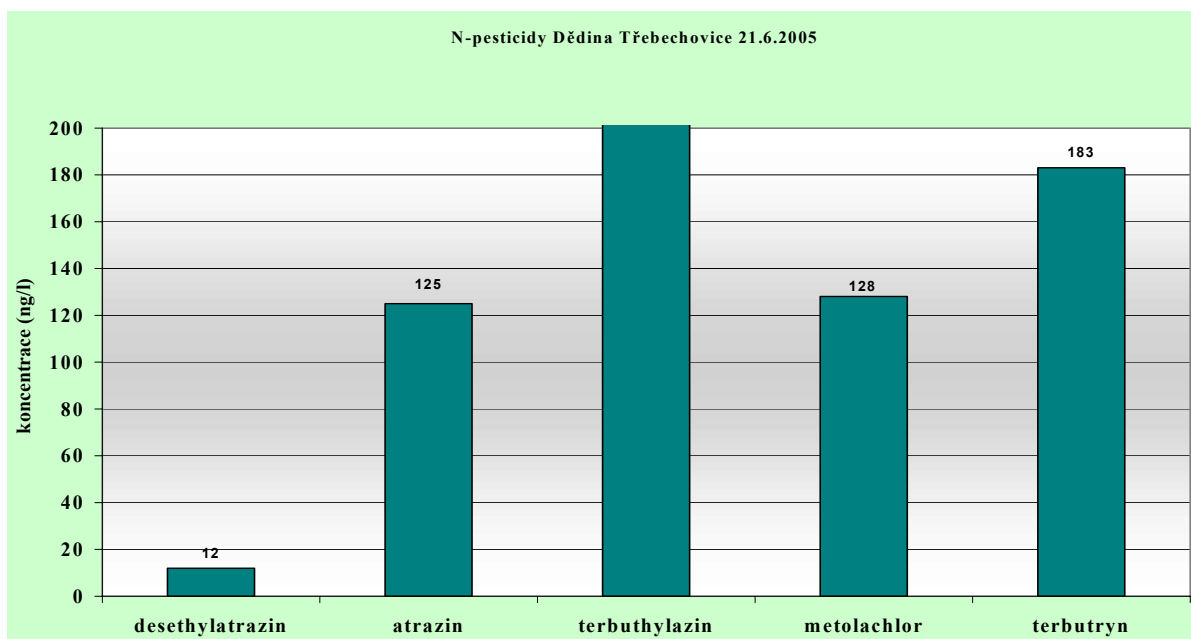
Z triazinů je nejvýznamnější atrazin, který se vyskytuje prakticky celoplošně od jednotek po desítky ng/l, v době po aplikaci nálezy až ve stovkách ng/l, Cidlina Sány 9.5.140 ng/l, Chrudimka Horní Bradlo 30.5. 96 ng/l, Dědina Třebechovice 21.6. 125 ng/l, Labe Lysá 22.6. 286 ng/l. Terbutylazin je také rozšířen v době po aplikaci v desítkách až stovkách ng/l. Výskyty ostatních jsou spíše ojedinělé.

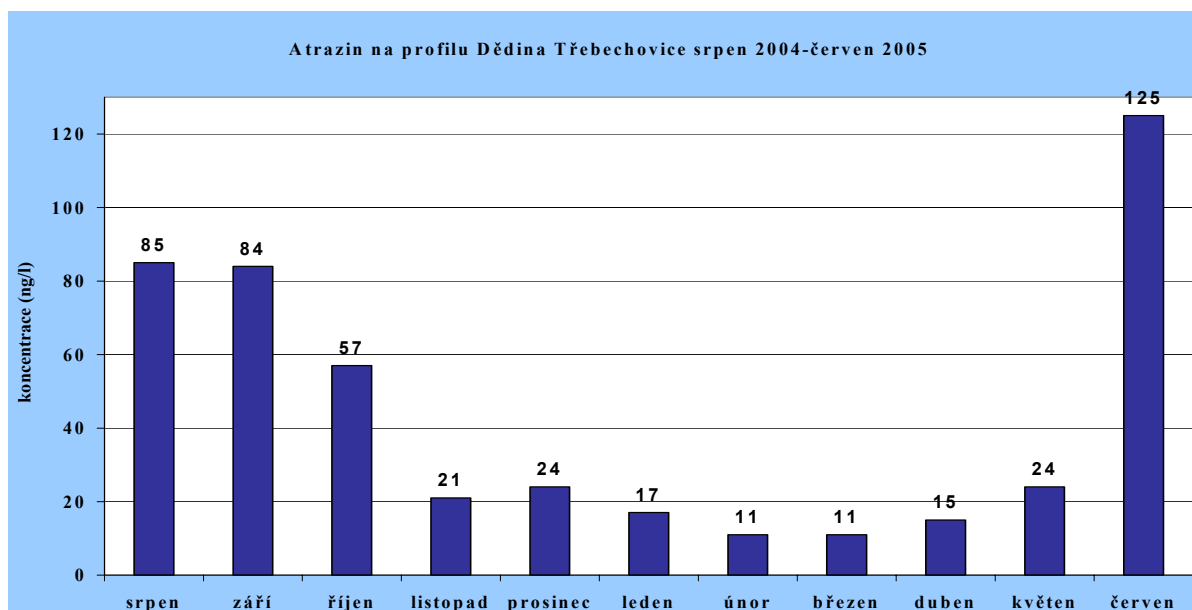
Významný je výskyt chloracetanilidů: alachlor a metazachlor se vyskytují na podzim po aplikaci na ozimou řepku, v desítkách ng/l. Acetochlor a metolachlor se významně vyskytují v dubnu až červenci po aplikaci na kukurici, např. Cidlina Sány 9.5. acetochlor 150ng/l, metolachlor 140 ng/l.

Tyto herbicidy pronikají i do spodních vod a procházejí i běžnou úpravou surové vody na pitnou. Dají se odstranit aplikací aktivního uhlí.

U fenoxykyselin jsme zatím neměli žádné pozitivní nálezy v pitných vodách ani ve vybraných vzorcích povrchových vod. Je to zřejmě způsobeno jejich rychlou hydrolyzou.

Tento rok jsme začali sledovat močovinné herbicidy isoproturon a diuron. Nálezy u isoproturonu byly v desítkách ng/l. Později jsme začali sledovat i chlorotoluron a nálezy jsou také v desítkách ng/l.





Vedle již sledovaných pesticidů se do budoucna budeme zabývat dalšími pesticidy, které jsou hojně používány. O jejich přítomnosti v povrchových vodách rozhoduje vedle používaného množství, také stabilita, schopnost vázat se na zeminu, rozpustnost, těkavost a další fyzikálně-chemické vlastnosti a jiné faktory.

Při stanovení pesticidů využíváme především techniku GC/MS, která umožňuje velice citlivé a selektivní stanovení sledovaných látek v reálných vzorcích. Velký prostor je ve využití kapalinové chromatografie pro stanovení polárních látek jako je glyphosate, chlormequat a jejich metabolitů.

POUŽITÁ LITERATURA

1. Dolének P., Ferenčík M., Jirásková I., Medek J.: Výskyt vybraných organických kontaminantů v povrchových a odpadních vodách, 5. Celostátní konference o analýze vody, Univerzita Pardubice, Pardubice, 1998.
2. www stránky Státní rostlinolékařské správy, <http://tesnov.srs.cz>, Spotřeba účinných látek v roce 2004, zveřejněná 6.6.2005.
3. Hornsby A.G., Wauchope R.D., Herner A.E.: Pesticide Properties in the environment, Springer-Verlag 1996 New York, ISBN 3-540-94353-6.

POROVNÁNÍ METOD PRO STANOVENÍ VYBRANÝCH PESTICIDNÍCH LÁTEK (TRIAZINOVÝCH HERBICIDŮ) VE VODÁCH

Monika Mrazíková^{a)}, Otakar Petr^{a)}, Petr Dolének^{b)}

^{a)} Pražské vodovody a kanalizace, a.s.; ^{b)} Povodí Labe, Hradec Králové

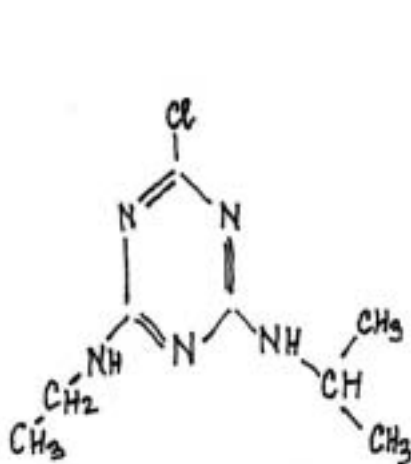
ÚVOD

Stanovení pesticidních látek, konkrétně triazinových herbicidů se provádí na základě požadavků definovaných Vyhláškami MZdr. 252/2004 Sb. ve znění 187/2005 Sb. a 275/2004 Sb., které stanovují hygienické limity ukazatelů kvality pitné vody. Hygienický limit (nejvyšší mezní hodnota, NMH) pro jednotlivé pesticidní látky je 0,10 µg/l a pro součet všech pesticidních látek 0,50 µg/l.

Pesticidními látkami se rozumí organické insekticidy, herbicidy, fungicidy, nematocidy, akaricidy, algicidy, rodenticidy, slimicidy, příbuzné produkty (např. regulátory růstu) a jejich metabolity, rozkladné nebo reakční produkty. Stanovené pesticidní látky musí být v rozboru specifikovány. Producent vody má za povinnost sledovat ty látky, jejichž výskyt v daném zdroji předpokládá.

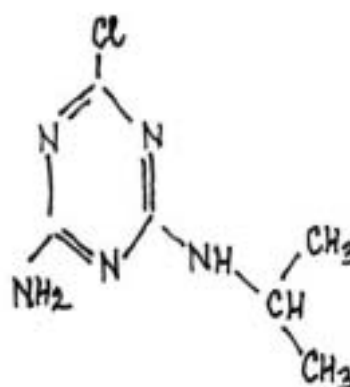
V oddělení laboratorní kontroly Pražských vodovodů a kanalizací se sledují ty látky, jejichž výskyt byl někdy v minulosti prokázán. Spektrum je velice podobné tomu, které sledují laboratoře Povodí Labe.

Nejčastěji se v současné době, alespoň v námi analyzovaných vzorcích, vyskytuje z triazinových herbicidů atrazin a jeho metabolický produkt desethylatrazin.



atrazin

2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin



desethylatrazin

2-chlor-4-amino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin

Laboratoře Povodí Labe (dále PL) izolují analyty ze vzorku vody extrakcí do dichlormethanu, laboratoře Pražských vodovodů a kanalizací (dále PVK) používají extrakci na tuhou fázi s následnou elucí ethylacetátem s dichlormethanem. Obě laboratoře používají jako koncovku metodu plynové chromatografie s hmotnostním detektorem.

Pro přesnější kvantifikaci se používá interní standard, např. D₅atrazin, D₅sebutylazin nebo azobenzen.

Cílem naší práce bylo porovnat stanovení triazinových herbicidů v pitných a povrchových vodách s rozdílnou předúpravou vzorku a vyhodnocení bylo provedeno v několika kalibracích a s různými interními standardy, byla provedena kalibrace i na extrakci přes Filter AID (filtrace pískem) zároveň s extrakcí. Výsledky jednotlivých stanovení jsou uvedeny v tabulce č.2. Stanovení bylo provedeno na povrchové vodě z Jizery a na pitné vodě z vodovodního rozvodu v laboratořích PVK, Dykova ulice Praha 10. Vzorky vody byly odebrány do větší nádoby promíchány a pak rozlity do litrových vzorkovnic a spikovány standardem na kontrolní vzorky o koncentraci každého analytu 50 ng/l.

EXTRAKCE NA TUHÉ FÁZI (DÁLE SPE):

PVK: Analyty se váží na pevnou fázi (slisovaná křemičitanová vlákna s oktadecylem) při průtoku vzorku vody. Po protečení vzorku a vysušení jsou analyty eluovány ethylacetátem a dichlormetanem. Eluát se po vysušení síranem sodným zakoncentruje odfoukáním přebytečného rozpouštědla na definovaný objem a takto upravený extrakt se dává na kapilární kolonu plynového chromatografu.

Rušivé vlivy: Chybná kvalitativní interpretace výsledků je minimalizována použitím hmotnostního detektoru. Kvantitativní chyby mohou být způsobeny kontaminací použitých pomůcek a jednotlivých komponent GC, např. injekční port, sledovanými analyty např. z předcházející analýzy nebo použitím znečištěných rozpouštědel. Proto je vhodné za vzorky s předpokládaným vyšším obsahem sledovaných analytů zařadit slepé stanovení a opakovaně prověřovat čistotu odběrového skla. Čistota celé chromatografické cesty, zejména injektoru, je zásadní, pro výtěžky labilních analytů jako je desethylatrazin nebo hexazinon. Při dosažení určitého stupně znečištění klesají výtěžky analýzy od analýzy o několik procent.

Stanovení dále ruší přítomnost i dalších látek, které mohou ovlivnit extrakci na tuhou fázi. Jedná se o povrchové aktivní látky, o rozpouštědla ve vyšší koncentraci. Pravděpodobnost výskytu těchto látek ve vyšších koncentracích, které by již mohly rušit stanovení, je však minimální.

Přítomnost druhé kapalné fáze, vosků a emulgovaných tuků způsobuje problémy při vzorkování, při úpravě vzorku a při extrakci.

Vlastní postup:

Vzorek se odebírá do tmavých vzorkovnic bez vzduchové bubliny, do vzorkovnic je předem přidán thiosíran sodný.

Extrakce probíhá na filtračním zařízení, do něhož je uchycen extrakční disk o průměru 49 mm. Celé zařízení je od firmy Supelco, provedené v teflonu. Envidisk se promyje extrakčním roztokem, poté methanolem nakonec se převrství vodou. Při analýze více znečištěných vzorků je vhodné jako filtrační vrstvu použít inertní písek o velikosti zrn 40 µm.

Disk nesmí při přechodu z methanolu na vodu vyschnout. Poté se na zařízení aplikuje 500 ml vzorku vody, do kterého je přidán interní standard. Po prosátí vody se nechá envidisk proschnout, tj. protahuje se ještě cca 15 min vzduchem. Poté se vázané analyty uvolní ethylacetátem a dichlormethanem do sběrné zkumavky. Na rozdíl od metodiky popsané v EPA není potřeba celé zařízení rozebrat a krupěje ulpělé vody spláchnout do sběrné zkumavky, oplachy byly testovány na přítomnost triazinů a nebyla zjištěna jejich přítomnost. Tento fakt je také potvrzen několikaletým používáním metody, kdy jsou do analytických řad vkládány slepé vzorky a triaziny nebyly detekovány.

Vzhledem k vysoké ceně envidisků byla zkoušena možnost vícenásobného použití disků. Bylo zjištěno, že jediným omezujícím faktorem je zanášení filtrační plochy nerozpustnými částicemi vzorku, kdy klesá průchodnost disku a enormně se prodlužuje doba protahování.

EXTRAKCE KAPALINA-KAPALINA (DÁLE L-L) PL:

K 800ml vzorku vody se přidá 10 ml tetraboritanového pufru na výsledné pH vzorku 8,5 - 9. Přidá se 60 ml dichlormethanu a vzorek se třepí intenzivně po dobu 30 min při laboratorní teplotě. Poté se nechá oddělit organická fáze od fáze vodné. Organická fáze se odpustí do 100ml zábrusové lahvičky, extrakt se nechá 10 min. stát, přidavkem bezvodého síranu sodného se rozrazí emulze a čirý extrakt se slije do baňky s kulovitým dnem. Přidá se 250 µl n-heptanu, extrakt se na rotační vakuové odparce odpaří na objem 700 µl .

INSTRUMENTÁLNÍ KONCOVKA

1 µl extraktu po zakoncentrování je dávkován do plynového chromatografu .

Separované jednotlivé složky jsou identifikovány podle charakteristického iontu a retenčního času a kvantifikovány podle intenzity hmotnostním detektorem.

Plynový chromatograf GC 6890N je spojen s hmotnostním detektorem MSD 5973 Network od firmy Agilent Technologies automatickým dávkovačem Gerstel MPS2 na 98 vzorků. Nosný plyn je hélium 99,999%.

V laboratoři PVK byla použita kolona DB-35 s 35% fenylových skupin na methylpolysiloxanu,, v laboratoři PL byla použita kolona HP 5, obě kolony nejsou přímo určené pro hmotnostní detekci, díky typu zesíťování fáze však lépe dělí jednotlivé analyty od sebe.

Kvantifikace je provedena porovnáním se standardní směsí o známém složení a známé koncentraci.

SBĚRNÉ A VYHODNOCOVACÍ ZAŘÍZENÍ

Průběh, sběr dat a vyhodnocení celého procesu je řízeno počítačovou datastanicí s programem ChemStation, operační systém Microsoft Windows 2000, která zabezpečuje automatizaci celého procesu, od registrace vzorku, výpočet a až po konečnou zprávu.

Příklady vybraných iontů pro některé analyty jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka č.1

analyt	m/z
Azobenzen	77 , 182
D ₅ Atrazin	205
D ₅ Sebutylazin	205,234
Desethylatrazin	172 , 187
Propazin	172 , 214
Atrazin	200 , 173
Terbuthylazin	173 , 214
Simazin	201 , 173
Alachlor	160 , 188
Cyanazin	225 , 240
Metazachlor	133 , 209
Hexazinon	171 , 253

METODIKA

Jako matrice byla použita pitná a povrchová voda. Vzhledem k širokému dynamickému rozsahu metody byla zvolena koncentrace každého přidaného analytu na odpovídající 50 ng/l, což je polovina hygienického limitu vyhlášky 252/2004 pro pitnou vodu.

Voda byla odebrána do 50ti litrového barelu a 30 minut homogenizována pomocí malého ponorného čerpadla. Poté byla rozplněna do litrových tmavých lahví. Před vlastní extrakcí byl do každé láhve přidán roztok standardů a interního standardu. Do každé vzorkovnice bylo pro extrakci na pevné fázi přidáno 2,5 ml methyalkoholu.

VÝSLEDKY

V tabulce č. 2 a 3 sou uvedeny výsledky jednotlivých stanovení v pitných a povrchových vodách na různé interní standardy.

Tabulka č.2, matrice povrchová voda

	Desetyl atrazin	Propazin	Atrazin	Simazin	Terbutyl azin	Alachlor	Metaza chlor	Cyanazin	Hexa zinon
Vyhodnocení na int. std. D ₅ Atrazin									
PVK									
průměr	83,16	56,9	61,79	56,87	50,65	54,25	53,21	52,71	104,46
smodch	13,74	3,73	2,05	2,25	1,92	1,84	6	4,03	6,58
Sl. Jizera	14	<10	11	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PL									
průměr	65,65	57,76	66,61	53,12	60,24	57,75	58,06	55,34	69,4
smoch	2,43	1,24	1,16	1,51	1,9	1,28	2,52	3,15	7,33
Sl. Jizera	8,4	<5	9,2	<5	6,9	<5	<5	<5	<5
PVK extrakce s filtrací přes AID písek									
průměr	71,08	63,05	60,61	61,25	50,51	57,81	52,71	61	68,23
smodch	8,91	4,82	2,53	4,73	2,02	2,06	3,01	3,71	3,6
Sl. Jizera	10,7	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Vyhodnocení na int. std. Azobenzen									
PVK									
průměr	60,21	51,79	58,4	55,83	49,47	53,14	53,79	54,73	99,18
smodch	8,45	2,66	2,05	1,7	1,81	2,27	2,72	3,81	4,49
Sl. Jizera	10,9	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
extrakce s filtrací přes AID písek PVK									
průměr	55,21	55,52	56,08	60,03	51,45	54,29	51,19	53,71	60,55
smodch	3,54	2,39	2,79	5,34	2,14	2,56	2,27	2,33	5,01
Sl. Jizera	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PL									
průměr	69,35	61,2	70,54	56,24	64,38	61,16	61,42	58,24	73,46
smodch	3,27	1,54	1,80	2,25	1,54	2,04	3,37	3,46	8,53
Sl. Jizera	9,70	<5	9,40	<5	7,10	<5	<5	<5	<5
Vyhodnocení na int. std. D ₅ Sebutylazin PL									
PL									
průměr	61,49	54,11	62,45	49,84	56,69	54,15	54,42	51,55	65,07
smodch	2,66	1,6	1,57	1,86	1,99	1,66	2,68	2,79	7,28
Sl. Jizera	8,2	<5	8,9	<5	6,5	<5	<5	<5	<5

Tabulka č.3, matrice pitná voda

	Desetyl atrazin	Propazin	Atrazin	Simazin	Terbutyl azin	Alachlor	Metaza chlor	Cyanazin	Hexa zinon
PITNÁ VODA									
Vyhodnocení na int. std. D₅ Atrazin									
PVK									
průměr	81,29	51,87	64,02	52,28	48,72	52,05	49,86	55,72	62,8
smodch	10,44	4,66	1,22	4,05	1,03	1,48	3,12	6,4	5,72
SI pitná	22,4	<10	16	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PL									
průměr	65,65	57,76	66,61	53,12	60,24	57,75	58,06	55,34	69,4
smodch	2,43	1,24	1,16	1,51	1,9	1,28	2,52	3,15	7,33
SI pitná	15,9	<5	15,8	<5	4,0	<5	<5	<5	<5
Vyhodnocení na int. std. Azobenzen									
PVK									
průměr	64,16	52,65	67,02	53,37	49,67	53,13	48,99	55,9	58,93
smodch	10,75	3,92	3,73	3,21	3,69	3,89	2,69	7,77	4,59
SI pitná	15	<10	18	<10	<10	<10	<10	<10	<10
PL									
průměr	78,11	63,02	78,45	58,47	69,55	64,93	72,77	59,12	74,24
smodch	3,46	2,25	1,57	2,47	4,49	2,37	4,62	5,28	9,37
SI pitná	16	<5	18	<5	5,1	<5	<5	<5	<5
Vyhodnocení na int. std. D₅ Sebutylazin PL									
PL									
průměr	70,4	57,16	70,96	52,75	62,69	58,48	65,61	53,65	66,9
smodch	2,49	1,86	2,2	1,99	3,61	1,64	3,27	4,09	7,92
SI pitná	14	<5	15	<5	3,8	<5	<5	<5	<5

DISKUSE

Při obou způsobech extrakce jsou výsledky u matrice surové vody vyšší než u pitné vody. Rozptyl výsledků je u SPE vyšší než u L-L. Metoda L-L poskytuje vyšší hodnoty u některých analytů než SPE při použití azobenzenu, při použití azobenzenu, atrazinu D₅ a sebutylazinu D₅ jsou výsledky metod srovnatelné, s výjimkou hexazinonu a desethylatrazinu poskytují obě metody hodnoty prakticky stejné, při použití azobenzenu překvapivě není větší rozptyl hodnot hexazinonu na konci chromatogramu i když retenční čas azobenzenu je krátký.

Při extrakci pesticidů z pitné vody poskytovala SPE výsledky blíže správné hodnotě, rozptyl obou metod byl srovnatelný.

ZÁVĚR

Obě metody extrakce poskytují srovnatelné výsledky, pro některé analyty, hexazinon a desethylatrazin, jsou výsledky u povrchové vody výrazně vyšší.

Protože se jedná o teplotně nestálé látky, je možné předpokládat navýšení výsledků při vlastní chromatografické koncovce. V extraktech jsou přítomny látky, které analyty v chromatografu stabilizují. Při analýze čistého standardu dochází k větší tepelné destrukci těchto analytů.

SPE je metoda pracnější a nákladnější, ovšem produkce problematického odpadu, tj. např. vzorek vody nasycen dichlormetanem, je výrazně nižší. Použití jiného extrakčního činidla při L-L než dichlormetanu není vhodné, ostatní poskytují výrazně nižší výtěžky.

VYUŽITÍ SPME PRO STANOVENÍ NĚKTERÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK VE VODÁCH

Andrea Novotná Rychtecká, Jan Leníček

Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem

ÚVOD

Mikroextrakce na tuhou fázi - SPME je experimentálně nenáročná, relativně levná, bezrozpouštědlová sorpční/desorpční technika zakoncentrování analytů a ve spojení s plynovou nebo kapalinovou chromatografií je používána pro stanovení celé řady organických sloučenin¹⁻⁹.

Mikroextrakci na tuhou fázi vyvinul Janusz Pawliszyn s kolegy na Univerzitě Waterloo v Ontariu v Kanadě¹⁰. Základním principem této metody je rovnovážná extrakce analytů z matrice malým množstvím tuhé fáze umístěným na povrchu křemenného vlákna. Analyty jsou poté desorbovány v prostoru injektoru použitého chromatografického systému.

Analyty je možno extrahovat přímou extrakcí, kdy je vlákno ponořeno do vody anebo je vlákno umístěno v plynné fázi nad roztokem (head space), kde se ustavuje rovnováha mezi vodní a parní fází a mezi parní fází a vláknem. Pro urychlení difuzních procesů je vzorek zpravidla míchán.

Sorbované množství je v třífázovém systému dáno vztahem (1),

$$n = \frac{K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0}{K_{fs} \times V_f + K_{hs} \times V_h + V_s} \quad (1)$$

kde n – sorbované množství, C_0 – počáteční koncentrace analytu v matrici, V_f , V_h , V_s – objemy jednotlivých fází, f – vlákno, h – plyn, s – roztok, K_{fs} – distribuční konstanta vlákno/roztok, K_{hs} – distribuční konstanta plyn/roztok. Při vzorkování dostatečně velkých objemů kapalné fáze a následné přímé extrakci s nulovým parním prostorem platí, že $V_s \gg K_{fs} \times V_f$ a rovnici (1) lze upravit na vztah (2).

$$n = K_{fs} \times V_f \times C_0 \quad (2)$$

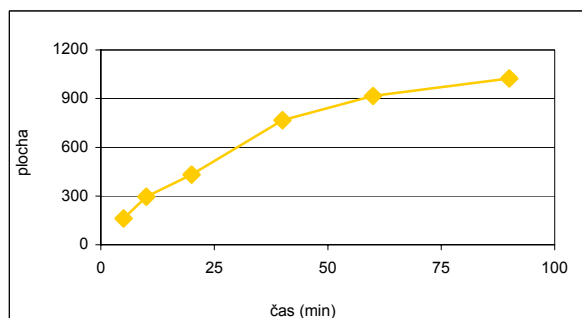
Sorbované množství n je přímo úměrné koncentraci analytu C_0 v analyzované matrici a závisí na druhu použitého sorbentu (K_{fs}) a jeho objemu (V_f).

Analytický výsledek může ovlivnit celá řada faktorů, které je pro požadovanou metodu nutno optimalizovat, jako jsou teplota a doba sorpce, objemy jednotlivých fází, míchání apod.

V analýze vod našla SPME uplatnění nejen při stanovení těkavých organických látek¹¹, ale i polycyklických aromatických uhlovlků¹², celé řady průmyslových kontaminantů¹³ či pesticidů¹⁴.

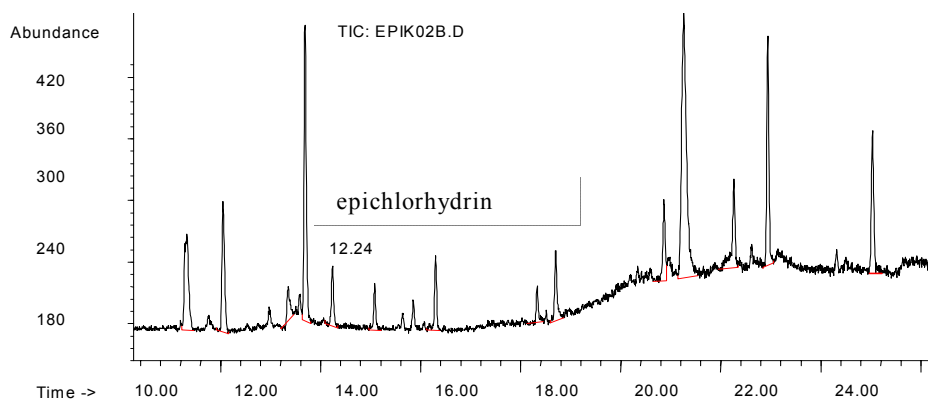
EPICHLORHYDRIN

Pro stanovení epichlorhydrinu ve vodě byla použita přímá extrakce z vody na vlákno Carboxen/PDMS 75 μm s GC-MS koncovkou. Rovnováha se ustavuje relativně dlouho a zvolená doba extrakce 60 min je kompromisem mezi dobou a sorbovaným množstvím. Závislost extrahovaného množství na čase je na obr. 1. Byl zkoumán i vliv teploty na ustavení rovnováhy. Vyšší teplota podporuje difúzi analytu k vlákně, zároveň však dochází k snižování distribuční konstanty a tím k menšímu extrahovanému množství epichlorhydrinu na vlákno. Jako optimum byla zvolena teplota 40 $^{\circ}\text{C}$.



Obr. 1.: Závislost odezvy epichlorhydrinu na době sorpce. Vlákno Carboxen/PDMS 75 μm , extrakce z vody, teplota 40 $^{\circ}\text{C}$, míchání 600 ot/min.

Kalibrační křivka metody je lineární v koncentračním rozsahu 0,05 – 1 µg/l s koeficientem R^2 0,9975 a RSD 2,2 %. Optimalizovanou metodu lze pro stanovení epichlorhydrinu použít, neboť detekční limit metody je 0,01 µg/l, tj. 10 % normované hodnoty epichlorhydrinu v pitné vodě¹⁵. Chromatogram epichlorhydrinu po SPME zakonzentrování je na obr. 2.



Obr. 2.: Chromatogram epichlorhydrinu. Vláknko Carboxen/PDMS 75 µm, extrakce 60 min z vody, teplota 40 °C, míchání 600 ot/min. Retenční čas 12,24 min, koncentrace 0,1 µg/l. GC HP 5890, kolona DB VRX 60 m x 0,25 mm x 1,5 µm, MSD 5971 metoda SIM, snímané ionty 57 – 62 - 49.

TĚKAVÉ ORGANICKÉ LÁTKY

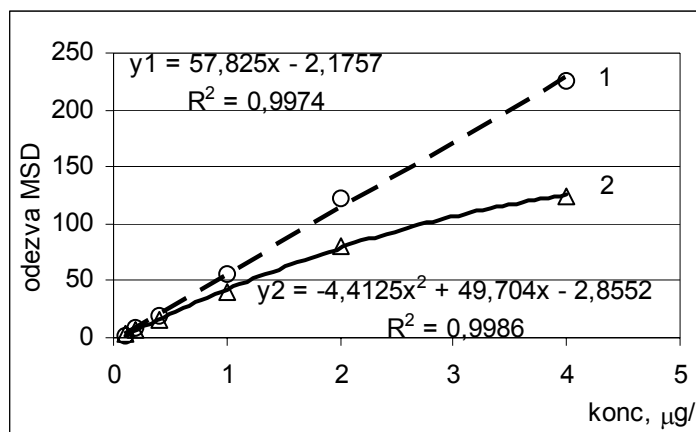
Z hygienického hlediska jsou významnou skupinou kontaminantů vod těkavé organické látky (VOC) – aromatické uhlovodíky, vinylchlorid, chlorované etheny a trihalomethany¹⁵. Pro stanovení těchto látek byla použita metoda SPME head space ve spojení s GC-MS. Extrakce těkavých látek z parního prostoru má několik výhod: dosažení rovnováhy je mnohem rychlejší oproti přímé extrakci a neuplatní se efekt matrice. Dosahované detekční limity pro vlákno s Carboxenem jsou pro většinu analytů 0,02 µg/l¹⁶.

U vláken jejichž hlavním sorpčním mechanismem je adsorpce (Carboxen, DVB) může vzhledem k omezené kapacitě sorpčních míst na povrchu docházet ke kompetici a přítomnost více analytů může navzájem ovlivnit extrahovaná množství. Koncentrace analytu A v přítomnosti sloučeniny B je dána Langmuirovým vztahem:

$$n = \frac{n_{\max} \times K_A \times C_A}{1 + K_A \times C_A + K_B \times C_B} \quad (5)$$

kde n – sorbované množství, $C_{A,B}$ – počáteční koncentrace analytu v matrici, $n_{\max}$ – maximálně sorbované množství, $K_{A,B}$ – distribuční konstanta.

Kompetiční sorpce se projevila při stanovení vinylchloridu ve směsi dalších analyzovaných volatilních látek. Byl pozorován pokles sorbovaného množství vinylchloridu již při koncentraci ostatních sloučenin 1 µg/l vody (obr. 3). Pro kvantitativní stanovení vinylchloridu ve vodě za přítomnosti dalších analytů je místo vnější kalibrace vhodnější použít metodu standardního přídatku.



Obr. 3.: Vliv kompetice na kalibrační závislost vinylchloridu: 1 - roztok vinylchloridu v methanolu přidaný do vody, 2 - roztok vinylchloridu a směsi VOC v methanolu přidaný do vody¹⁶.

STABILITA ORGANICKÝCH LÁTEK VE VODĚ

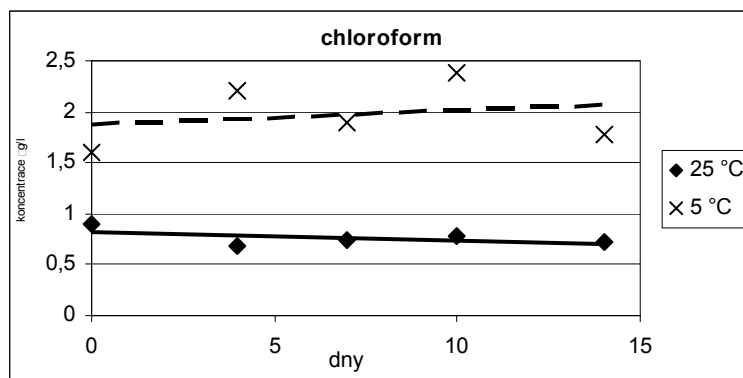
V odebraných vzorcích vod může docházet ke ztrátám organických analytů např. vlivem sorpce na stěny nádoby, dále fotolýzou, vlivem mikrobiální a chemické degradace a těkáním^{17,18}.

Byla sledována stabilita některých analytů ve vzorcích vody. Epichlorhydrin byl přidán do Dobré vody a vodovodní vody na hladině 1 µg/l a skladován po dobu 7 dní v chladničce při teplotě 4 °C. Po 24 hodinách poklesla koncentrace o 20 % a po 4 dnech se ustálila na 60 % původního množství.

Vzorky pitné vody s obsahem chloroformu 2,0 (resp. 0,9 µg/l) byly skladovány po dobu 14 dnů:

- v chladničce a před analýzou vždy vytemperován na laboratorní teplotu.
- při laboratorní teplotě ve tmě

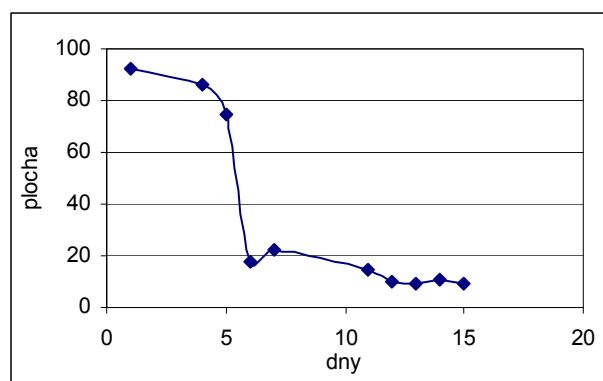
Po dobu sledování koncentrace sledovaných analytů zůstávala konstantní (obr. 4).



Obr. 4.: Stabilita chloroformu ve vzorcích pitných vod skladovaných při různých teplotách.

Relativní směrodatná odchylka chloroformu byla v prvním případě 16 % a v druhém případě 10 %. Pravděpodobně změny teploty ovlivnily reprodukovatelnost stanovení chloroformu a podobný jev byl v tomto případě sledován i u ostatních analytů přítomných ve vzorku (např. dibromchlormethan). Pro lepší reprodukovatelnost stanovení lze doporučit uchovávat vzorky při stále teplotě a z důvodů potlačení chemické a mikrobiální reaktivity v chladicím boxu. Vzorek před analýzou netemperovat a dávkovat chladný. Dopustíme se tak menší chyby, neboť změna objemu vody při změně teploty o 20 °C je asi 1 %.

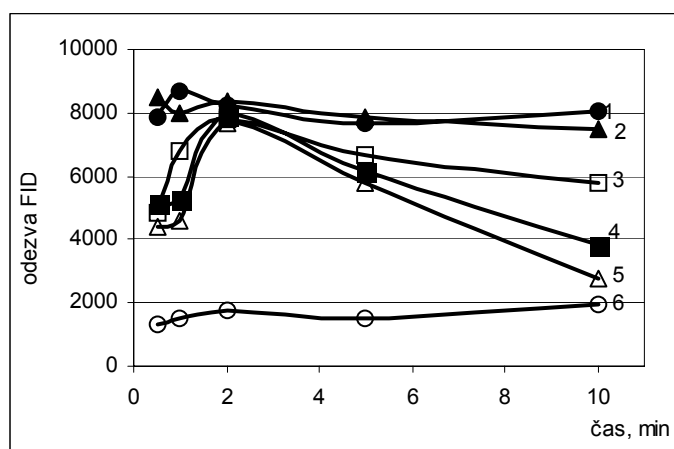
Problematická je stabilita standardního roztoku vinylchloridu. Methanolický standardní roztok byl uchováván v ledničce v zábrusové odměrné baňce a byl používán pro přípravu kalibračních roztoků po vytemperování na laboratorní teplotu. Bylo pozorováno, že již po několika dnech došlo k výraznému poklesu koncentrace vinylchloridu v použitém standardu (obr. 5). Methanolické kalibrační standardy by proto měly být připravovány před stanovením vždy čerstvé.



Obr. 5.: Degradace methanolického standardu vinylchloridu o koncentraci 1 µg/l.

VLIV SEPT¹⁶

Důležitým faktorem, který může mít značný vliv na stanovení těkavých látek ve vodách jsou septa použitá k uzavření vialek. Vzhledem k tomu, že celkové množství analytů v analyzovaném objemu vzorku vody je řádově v ng, může i minimální sorpce ovlivnit stanovení. Pokusy se 6 druhy sept prokázaly, že pouze při použití silikonových sept s teflonovým povrchem zůstávalo sorbované množství analytů na vlákno po ustavení rovnováhy nezávislé na době sorpce, takže tato septa jsou pro zakoncentrování mikroextrakcí vhodná (obr. 6).



Obr. 6.: Časová závislost sorpce toluenu na vlákno PDMS za použití různých typů sept:

1 – teflon/silikon/teflon, 2 – teflon/silikon, 3 - teflon/neoprén, 4 - septum HP Solsept potažené hliníkovou folií, 5 - teflonové septum Waters, 6 - septum HP Solsept. Koncentrace toluenu ve vodě 1 µg/l¹⁶.

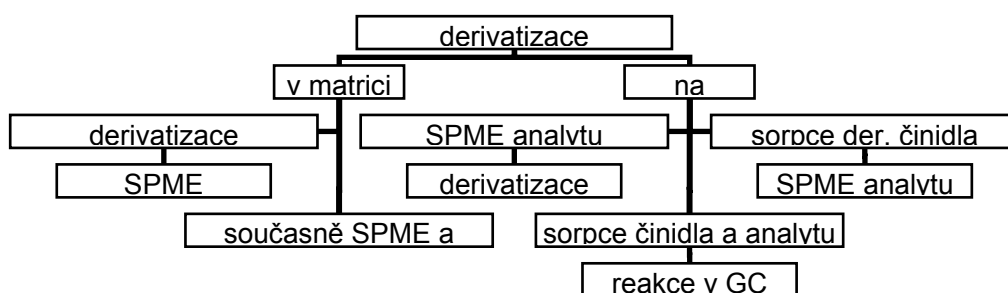
DERIVATIZACE

Derivatizace je vhodná pro polární analyty, kdy změnou jejich fyzikálně-chemických vlastností lze zlepšit např. účinnost extrakce na vlákno, desorpce z vlákna či chromatografickou separaci a detekci.

Pro derivatizaci je možné použít v podstatě dva postupy v několika modifikacích:

- derivatizace probíhající v analyzované matrici
- derivatizace sorbovaného analytu na vlákne.

Schématicky jsou možnosti derivatizace při SPME shrnuty na obr. 7.



Obr. 7.: Možnosti derivatizace při SPME.

Příkladem derivatizace ve vodě je stanovení fenoxalkánových kyselin¹⁹. Kyseliny byly ve vodě esterifikovány benzylbromidem po dobu 3 h při pH 7,4 a teplotě 50 °C a následně za intenzivního míchání extrahovány 1 hod vláknem s PDMS/DVB 65 µm. Detekční limity metody byly v rozsahu 100 - 1000 ng/l. Jestliže byly předem připravené benzylderivaty přidány do vody a pak extrahovány na vlákno, byl detekční limit 1 ng/l. Reakce tedy v tomto prostředí neprobíhá kvantitativně a není pro dané analyty příliš vhodná.

Podstatně lepší výsledky pro tyto analyty byly získány esterifikací na vlákně se stacionární fází polyakrylátem²⁰. Kyseliny byly extrahovány z vody při hodnotě pH 1 a přidavku NaCl po dobu 50 min a poté methylovány na vlákně diazomethanem 45 min a stanoveny metodou GC-MS. Detekční limit metody byl v rozsahu 10 – 30 ng/l s RSD pod 12 %.

ZÁVĚR

SPME lze použít pro stanovení celé řady analytů ať přímo nebo z parního prostoru a ve spojení s GC-MS je užitečným nástrojem v rukou analytika. Detekční limity pro celou řadu analytů po optimalizaci celého postupu jsou v koncentracích pod 0,1 µg/l. Metoda při dodržení experimentálních podmínek má vynikající opakovatelnost - hodnoty RSD u většiny analytů nepřekračují 10 %.

LITERATURA

1. Santos F., Galceran M., Fraisse D.: J. Chromatogr. A 742, 181-189 (1996).
2. Penalver A., Pocurull E., Borrull F., Marce R.: J. Chromatogr. A 872 (1&2), 191-201 (2000).
3. Lloyd S., Lea J., Zimba P., Grimm C.: Water Research 32, 7, 2140-2146 (1998).
4. Killelea D., Aldstadt J.: J. Chromatogr. A 918, 169-175 (2001).
5. Wennrich L., Popp P., Moeder M.: Anal. Chem. 72(3), 46-551 (2000).
6. King A.J. et al: Anal. Chim. Acta 523, 259 - 267 (2004).
7. Page D.B., Lacroix G.: J. Chromatogr. A 757, 173 - 182 (1997).
8. Goncalves C., Alpendurada M.F.: J. Chromatogr. A 963, 19 - 26 (2002).
9. Luks-Betley K. et al: J. Chromatogr. A 938, 93 - 101 (2001).
10. Pawliszyn J.: Solid Phase Microextraction: Theory and Practice. Wiley-VCH, New York 1997.
11. Chai M., Arthur C., Pratt K., Pawliszyn J., Belardi R.: Analyst 118, 1501 (1993).
12. Potter D., Pawliszyn J.: J. Environ. Sci. Technol. 28, 298 (1994).
13. Winkler M., Headley J., Peru K.: J. Chromatogr. A 903(1-2), 203-210 (2000).
14. Lambropoulou D., Konstantinou I., Albanis T.: J. Chromatogr. A. 893, 143-156 (2000).
15. Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Sbírka zákonů 2004, částka 82, str. 5402.
16. Novotná Rychtecká A., Leníček J.: Chem. Listy 97 (11), 1074-1078 (2003).
17. Wittsiepe J., Selenka F., Jackwerth E.: Fresenius J. Anal. Chem. 354, 910-914 (1996).
18. Maskarinec M.P.: Environ. Sci. Technol. 24, 1665-1670 (1990).
19. Nilsson T. et. al.: J. Chromatogr. A 826, 211-216 (1998).
20. Lee M. et. al.: Anal. Chem. 70, 1963-1968 (1998).

STANOVENÍ AKRYLAMIDU VE VODÁCH

Věra Balasová, Marcela Hamrusová, Slavomíra Kubeková

Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, pracoviště Karviná

ÚVOD

Akrylamid je toxická sloučenina, která byla poprvé syntetizována v roce 1949 a našla široké průmyslové uplatnění zejména při výrobě polyakrylamidu. O akrylamidu a jeho stanovení se u nás začalo výrazně polemizovat od roku 2001, kdy vešla v platnost Vyhláška MZ č. 376/2000 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly (byla již novelizována - vyhláška č. 252/2004 Sb.) a Vyhláška MZ č. 37/2001 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody. Předmětem diskuse se stala jednak metoda pro stanovení nízké koncentrační úrovně akrylamidu (nejvyšší mezní hodnota pro akrylamid ve vyhlášce pro pitnou vodu činí 0,1 µg/l) a dále akrylamid spolu s dalšími ukazateli – epichlorhydrinem a vinylchloridem byl rozebírán zejména v souvislosti s v normě uvedenou poznámkou, kdy a v jakých případech se dané ukazatele sledují. Jedná se vlastně o monomery, které by se mohly uvolňovat z použitých polymerních materiálů při úpravě a distribuci pitné vody (koagulanty, trubky, nátěry, cementové malty). Dle komentáře Národního referenčního centra pro pitnou vodu [1] je výklad poznámky následující. Distributor pitné vody by měl mít, pokud aplikuje tyto materiály, ze kterých by se daný monomer mohl uvolňovat, ověřeno a dokladováno, že se daný kontaminant nevyskytuje ve vodě v teoreticky nejnejpříznivější situaci. Stanovení by měl provést rovněž v případě, že použije při výrobě vody materiál či přípravek nový. Otevřenou otázkou zůstává fakt, že i stárnutím použitého materiálu, jeho pozvolnou degradací, se může monomer uvolňovat.

Větší celosvětové pozornosti akrylamid dosáhl pak v dubnu 2002, kdy vědečtí pracovníci z Úřadu pro potraviny ve Švédsku zveřejnili informace, týkající se výskytu akrylamidu v tepelně upravených potravinách [2,3].

V souvislosti s tímto zjištěním – výskytem nečekaně vysokého obsahu této toxické a potenciálně karcinogenní látky v základních potravinách – byla iniciována mezinárodní spolupráce s cílem verifikovat toto zjištění, objasnit mechanismus vzniku akrylamidu a koordinovat výzkum a výměnu poznatků v této oblasti. Vysoké koncentrace akrylamidu byly nalezeny zejména v potravinách bohatých na škrob - hranolcích a bramborových lupíncích (až 3000 µg/kg), cereáliích, cukrovinkách a v kávě.

CHARAKTERISTIKA A TOXICITA AKRYLAMIDU

Akrylamid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ je bílá krystalická látka s molekulovou hmotností 71,06 s bodem tání 85 °C a bodem varu 125 °C. Je dobře rozpustná ve vodě (216 g/l) a polárních rozpouštědlech (metanol - 155 g/l, etanol - 86,2 g/l, aceton - 63,1 g/l, ethylacetát - 12,6 g/l), rozpustnost v heptanu je nízká (0,0068 g/l). Je stálý při pokojové teplotě, snadno polymeruje při teplotě tání, přítomností UV záření nebo přidávkou oxidačních činidel.

Toxické vlivy akrylamidu jsou následující:

- neurotoxicita - je znám negativní vliv akrylamidu na nervový systém člověka. V několika klinických studiích byly popsány symptomy: zpomalené reflexy, strnutí a slabost horních a dolních končetin, třes rukou-znemožnění přenášet nervové vzruchy
- genotoxicita - akrylamid v somatických a zárodečných buňkách způsobuje nevratné poškození DNA na genové a chromozomální úrovni
- karcinogenita - mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny byl akrylamid zařazen jako pravděpodobný karcinogen do skupiny 2A, příčinná souvislost mezi působením akrylamidu a vznikem rakoviny u člověka nebyla do současné doby spolehlivě prokázána. U pokusných zvířat se v laboratorních testech akrylamid projevil jako karcinogen.

Podrobnosti o chemismu, biochemii a bezpečnosti akrylamidu zpracoval v přehledu Friedman [4]

Použití akrylamidu a jeho zdroj kontaminace v životním prostředí

Celosvětová roční produkce akrylamidu činí asi 400 tisíc tun a používá se ho výlučně ve formě polyakrylamidu v mnoha průmyslových odvětvích:

- jako polyakrylamidové flokulanty (technologické prostředky při úpravě vody k odstranění hlavně koloidních látek, které nelze vyloučit z vody pouhým usazováním) při přípravě pitné vody, na čištění průmyslových, zemědělských a komunálních odpadních vod
- jako polyakrylamidové gely na elektroforézu

- při výrobě lepidel, papíru a zpracování celulózy
- jako složka kosmetických výrobků
- jako součást cementu ve stavebnictví
- jako akrylátové injekční gely (vodný roztok monomeru s vhodným síťovadlem a katalyzátorem polymerace), které se používají k těsnící injektáži stavebních konstrukcí (těsnění trhlin v betonu, dilatačních spár..)

Z výčtu použití akrylamidu lze odvodit možnosti kontaminace životního prostředí.

Potenciálními zdroji akrylamidu v pitné vodě jsou:

- flokulanty na bázi polyakrylamidů
- některé druhy řídkých cementových malt
- některé typy membrán pro reverzní osmózu
- Podzemní a odpadní vodu může kontaminovat:
- akrylamid při jeho samotné výrobě a při výrobě polyakrylamidu
- akrylátové gely-zejména jejich nevhodný způsob použití (např. kontaminace podzemních vod při použití injekčních gelů při stavbě železničního tunelu ve Švédsku zveřejněný v časopise Ground Engineering v roce 1997)
- monomer uvolněný z používaných polyakrylamidů

ANALYTICKÉ METODY

V souvislosti s boomem, který vyvolal nález akrylamidu v potravinách, byla publikována celá řada metod pro jeho stanovení v potravinách, které by se daly aplikovat i na analýzu ve vodě. Akrylamid lze obecně analyzovat přímo bez derivatizace při použití techniky LC-MSD i GC-MSD, přičemž lze použít různé typy analyzátorů- kvadrupolové, iontové pasti i TOF nebo se akrylamid stanovuje po derivatizaci, kdy je převeden bromací na 2,3-dibrompropionamid, který se stanovuje technikou GC-ECD nebo GC-MSD. Pro analýzu akrylamidu ve vodě se však stává limitující nízká nejvyšší mezní hodnota stanovena vyhláškou (0,1 µg/l), a proto je nutno vybrat metodu dostatečně citlivou pro stanovení této stopové koncentrace.

Naše metoda pro stanovení akrylamidu ve vodě a vodných výluzích vychází z EPA metody 8032A [5], kdy se akrylamid stanovuje po derivatizaci a extrakci do ethylacetátu metodou GC-ECD.

CHEMIKÁLIE

Všechny použité chemikálie a rozpouštědla musí být prvotřídní čistoty, aby nedocházelo k rušení analýzy.

Brom (99,5%), síran sodný (p.a.) a všechna organická rozpouštědla kvality pro chromatografii byla zakoupena u firmy Merck, HBr (48 %, p.a.) thiosíran sodný, KBr (99%) u firmy Lachema. K přípravě standardního roztoku akrylamidu byly použity standardy ze dvou zdrojů:

1. Rostok akrylamidu ($c = 1000 \text{ µg/ml}$ metanolu) - Absolute standards
2. Akrylamid (99 %, electroforesis grade) - Aldrich

Zásobní roztok akrylamidu byl připraven ředěním metanolového roztoku ($c = 100 \text{ µg/ml}$) do destilované vody na koncentraci 50 µg/l. Tento roztok byl uchováván v temnu v lednici po dobu 3 měsíců. Kalibrační roztoky byly připraveny naředěním zásobního roztoku akrylamidu do destilované vody na koncentrace očekávané ve vzorcích 0,1-5 µg/l; pro pitnou vodu většinou v rozsahu 0,05-0,5 µg/l.

POSTUP ZPRACOVÁNÍ VZORKU

50 ml vzorku (kalibračního standardu) se odměří do 100 ml Erlenmayerovy baňky.

Přidá se 7,5 g KBr a mícháním se rozpustí.

Pomocí koncentrované kyseliny bromovodíkové se upraví pH roztoku na 1-3.

Přidá se 2,5 ml nasycené bromové vody a roztokem se zamíchá.

Vzorky se vloží do ledové lázně a v temnu se nechají reagovat 1 hodinu.

Po reakci se odstraní přebytek bromu přidávkou 1 M thiosíranu sodného po kapkách do odbarvení.

Pak se pomalu přidá za řádného míchání 15 g vyžíhaného síranu sodného.

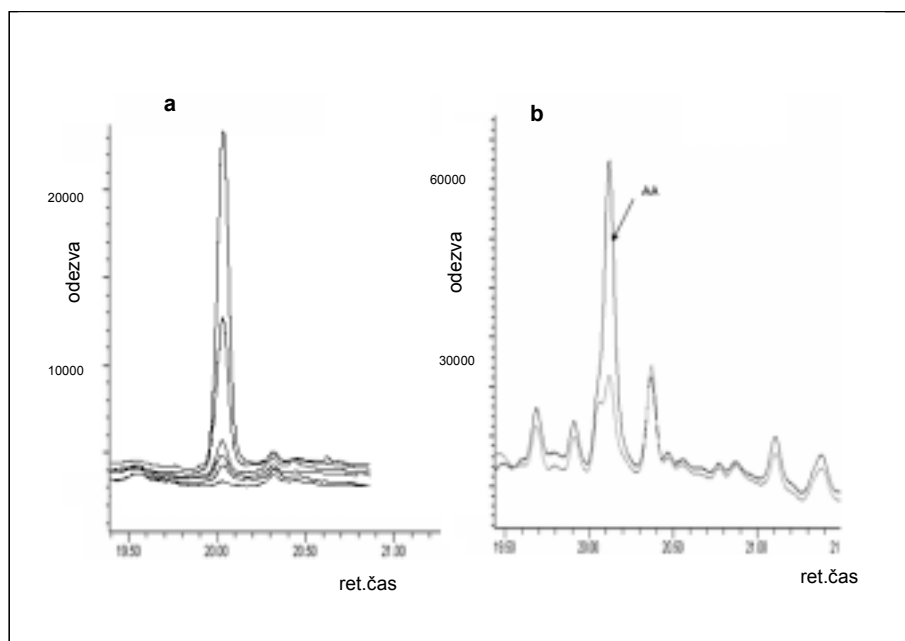
Roztok se převede do 150 ml děličky a provede se extrakce 2 x 10 ml etylacetátu. Jímaná organická fáze se suší přes vrstvu bezvodého síranu sodného.

Spojené organické fáze se zakoncentrují na rotační vakuové odparce na objem 1 ml a extrakt se podrobí GC-ECD, případně GC-MSD analýze.

V souvislosti s analýzou akrylamidu v potravinách lze rovněž využít extrakci akrylamidu na pevné fázi. Je možno použít celou řadu separačních kolonek různých výrobců určených k extrakci polárních látek z vody. My jsme odzkoušeli 2 druhy kolonek 200 mg LiChrolut EN (Merck) a RP-105 (Applied Separations). Po kondicionování kolonek 5 ml metanolu a 5 ml vody o pH = 3 byla provedena extrakce nabromovaného vzorku na pevné fázi. Po následném promytí kolonky 5 ml okyselené vody a vysušení se akrylamidový derivát vymývá z kolonky pomocí 3 ml ethylacetátu. Ten se může vhodně dle použité detekční techniky zakoncentrovat a analyzovat.

ANALÝZA GC-ECD

Stanovení akrylamidu se provádí na plynovém chromatografu HP 5890 series II (Hewlett Packard) a injektorem HP 7673 při použití dusíku jako nosného plynu a kolony HP-FFAP (50 m x 0,25 mm x 0,33 μ m). Na kolonu bylo injektováno 2 μ l vzorku technikou splitless při teplotě 240 $^{\circ}$ C. Teplota pece byla nastavena na 55 $^{\circ}$ C po dobu 2 minut, pak následuje teplotní nárůst 17,5 $^{\circ}$ C/min na teplotu 220 $^{\circ}$ C. Teplota ECD detektoru byla rovněž 220 $^{\circ}$ C. Chromatografický záznam je zobrazen na obrázku č.1.



Obr.č.1 GC-ECD chromatografické záznamy akrylamidového derivátu

a) analýza kalibračních standardů pro stanovení akrylamidu v pitné vodě: blank, 0,05 μ g/l, 0,075 μ g/l, 0,1 μ g/l, 0,5 μ g/l, 1,0 μ g/l

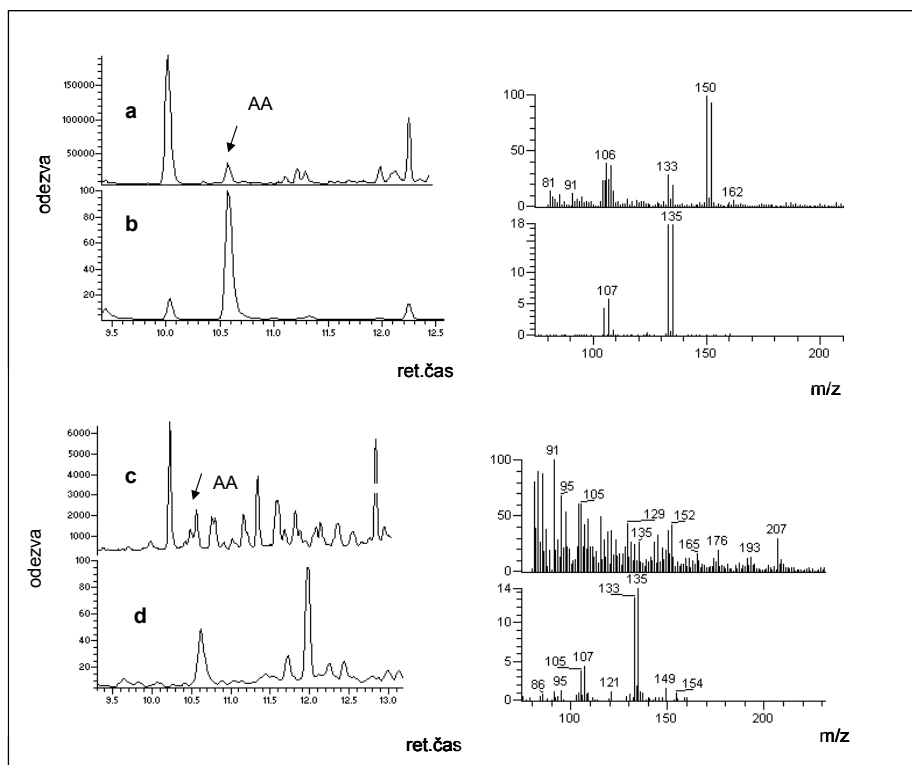
b) analýza výluhu materiálu a výluhu materiálu s přidavkem akrylamidu o koncentraci 3 μ g/l, s viditelnou koelucí matrice s akrylamidem.

ANALÝZA GC-MSD

Konfirmační analýzy byly prováděny na plynovém chromatografu Trace GC s hmotnostním detektorem Polaris (Thermo Finnigan) s EI ionizací (70 eV) a iontovou pastí umožňující MS/MS experiment. PTV nástřík byl použit při injektáži 2 μ l vzorku autosamplerem AS 2000 na kolonu HP-5MS (30m x 0,25 mm x 0,25 μ m) s následujícím teplotním programem: 55 $^{\circ}$ C po dobu 2 minut, pak následuje teplotní nárůst 10 $^{\circ}$ C/min na teplotu 270 $^{\circ}$ C. Teplota detektoru 200 $^{\circ}$ C a interface 275 $^{\circ}$ C. Hmotnostní detektor pracoval jak v plném scanu tak i MS/MS modu. Akrylamidový derivát za výše uvedených podmínek eluuje v retenčním čase 10,6 min a v plném scanu v hmotnostním rozsahu 60-280 bylo získáno jeho mateřské spektrum (obr. 2a). Při MS/MS experimentu byly z mateřského spektra iontovou pastí izolovány ionty 150+152 (v poměru 1:1) a kolizní energií 1 V bylo získáno dceřinné spektrum (obr.2b). Nejvyšší odezvy hmot 133+135 (v poměru 1:1) byly v případě stanovení akrylamidu touto technikou použity ke kvantifikaci. Odchylka 20 % v poměru hmot byla přijatelná ke spolehlivé identifikaci akrylamidu. Technika tandemové hmotnostní spektrometrie je nezbytná u takových vzorků, kdy

dochází ke koeluci akrylamidu s matricí (obr.2c). Izolací hmot charakteristických pro akrylamid, jejich následným rozštípnutím a izolací typických dceřinných hmot 133a 135 bezpečně oddělíme akrylamid od matrice (obr.2d), protože je velmi malá pravděpodobnost, že koelující složka bude poskytovat stejné dceřinné spektrum.

Pokud se techniky GC-MS/MS používá i ke kvantifikaci (pro vzorky s vyšším obsahem akrylamidu), pracuje se většinou metodou izotopického ředění, kdy je ke vzorku před zpracováním přidán $^{13}\text{C}_3$ značený akrylamid (CIL, Andover). Analogicky pak interní standard poskytuje spektra o tři hmoty vyšší, a tudíž izolací iontů 153+155 a jejich následným rozštěpením získáme dceřinné spektrum s charakteristickými ionty 136 a 138.



Obr. č.2: GC-MSD chromatografické záznamy akrylamidového derivátu

- standard akrylamidu o koncentraci 5 $\mu\text{g/l}$ v plném scanu se separovanými hmotami 150+152 a charakteristické mateřské hmotnostní spektrum
- standard akrylamidu o koncentraci 5 $\mu\text{g/l}$ v MS/MS modu se separovanými ionty 133+135 a typické dceřinné spektrum
- odpadní voda v plném scanu se separovanými mateřskými ionty 150+152, zřejmá koeluce akrylamidu s matricí a nečitelné mateřské spektrum
- odpadní voda v MS/MS modu s viditelně od matrice separovaným akrylamidem (ionty 133+135) a jasně čitelným dceřinným spektrem

VALIDACE METODY A ZAJIŠTĚNÍ KVALITY

Kalibrační přímka byla získána nástřikem standardů ve vodě zpracovaných bromací a extrakcí postupem výše popsaným v koncentračním rozmezí 0,05-5 $\mu\text{g/l}$. Kalibrační přímka v tomto rozmezí je lineární s korelačním koeficientem 0,9989. Odezva blanku byla také zahrnuta do kalibrační přímky. Kalibrační přímka byla rovněž použita k výpočtu meze detekce a meze stanovitelnosti, které činí: MD = 0,04 $\mu\text{g/l}$, MS= 0,06 $\mu\text{g/l}$. Opakovatelnost hodnocena relativní směrodatnou odchylkou ze 7 nezávislých stanovení spikovaného vzorku vody o koncentraci 0,5 $\mu\text{g/l}$ zpracovaného v jedné sérii činila 5,2 %. Reprodukovatelnost spikovaného vzorku akrylamidu o koncentraci 0,5 $\mu\text{g/l}$ v rozmezí 6 měsíců pak byla 13,4 %. Výtěžnost kontrolního vzorku byla stanovována vzhledem ke standardům zpracovaným společně v dané sérii vzorků a činila 93 -106 %. Ke sledování kolísání výtěžnosti bromace a extrakce je pak veden regulační diagram sledující poměr odezvy kontrolního standardu vzhledem k odezvě roztoku 2,3-dibrompropionamidu v ethylacetátu.

Spolu s analyzovanými vzorky jsou vždy zpracovávány 2 standardy na dvou koncentračních hladinách, blank a jeden kontrolní standard, takže jsou zajištěny shodné podmínky analýzy a zpracování standardů (bromace, extrakce, skladování atd., na které se vzorky v dané sekvenci vyhodnocují. V případě analýzy vody znečištěné je

nutno brát ohled na matici, která může silně ovlivňovat výtěžnost akrylamidu. Je proto nutné sledovat jeho výtěžnost přidávkou standardního roztoku ke vzorku před zpracováním.

Správnost analýzy byla také potvrzena úspěšnou účastí laboratoře na MPZ pořádaných firmou FAPAS (VB) v potravinách (káva, raciony, hranolky); pro vody zatím nebyl test organizován.

DISKUSE A ZÁVĚR

- Přestože extrakce na pevné fázi oproti extrakci kapalina-kapalina je asi o 10-15 % účinnější, používá se nadále zejména z důvodu menší finanční náročnosti pro stanovení akrylamidu v pitných vodách extrakce kapalinou. SPE se používá pro potraviny a je vhodné ji používat pro silně kontaminované vodní matrice, kdy se poměrně často tvoří na fázovém rozhraní gelová vrstva.
- Pozitivní výsledky stanovené ECD technikou je rovněž potřebné ověřit metodou konfirmační, abychom vyloučili možnou koeluci matrice a tím falešně pozitivní výsledek.
- GC-ECD technika je oproti GC-MSD pro stanovení bromovaného derivátu akrylamidu daleko citlivější a je zejména vhodná tam, kde je nutno dosáhnout nízkých mezí detekce (pro pitné vody, výluhy materiálů), MSD technika na druhé straně nám zase umožňuje identifikaci akrylamidu, ale je málo citlivá. V některých složitějších maticích s výraznými koeluenty nám pouze MS/MS technika zajišťuje oddělení akrylamidu od koeluentů a jeho stanovení po vhodném zakoncentrování s poměrně vysokou citlivostí a selektivitou.
- Jelikož je akrylamid látkou polární je nutno uvažovat o možnosti projevení matricového efektu při nástřiku vzorku technikou splitless, a to zejména při analýze vzorků znečištěných nebo při analýze vzorků výluhů. Vlivem matricového efektu může docházet k výraznému navýšení výtěžnosti vzorku vzhledem ke standardům spikovaným v destilované vodě. V těchto případech je nutné provádět vyhodnocování výsledků metodou standardního přídatku.
- U složitějších vzorků, kde se předpokládá zvýšený obsah akrylamidu a silný matricový efekt je pak nejvhodnější pracovat přímo metodou izotopického zředění.

Analýza akrylamidu je pro jeho malou molekulu a vysokou polaritu poměrně náročná (nepříjemná bromace pro zvýšení citlivosti) a je nutno k ní přistupovat komplexně. Dle povahy matrice a požadované meze detekce je nutno navolit optimální techniku přípravy vzorku i samotného stanovení a zajistit veškeré podmínky tak, aby produkované výsledky analýzy byly přesné a správné.

Analýza akrylamidu se provádí na našem pracovišti už 4 roky, akrylamid byl nalezen v pitné vodě asi v 8 případech. Jeho hodnota překročila mezní hodnotu 0,1 µg/l ve dvou případech. Jelikož se jedná o vzorky anonymní, nevíme, zda byl k úpravě či k distribuci vody polyakrylamidový materiál použit. Akrylamid byl dále identifikován v odpadních vodách a v některých výluzích materiálu, pozitivní výsledky byly nalezeny samozřejmě v tepelně upravených potravinách.

LITERATURA

1. F.Kožíšek: Komentář Národního referenčního centra pro pitnou vodu k Vyhlášce MZ č.376/2000 Sb.,SZÚ Praha, 2001
2. E.Tareke, P. Rydberg, P. Karlsson, S. Eriksson, M. Törnqvist, (2000) Chem. Res. Toxicol., **13** (2000) 517-522.
3. E.Tareke, P. Rydberg, P. Karlsson, S. Eriksson, M. Törnqvist, J.Agric.Food Chem., **50** (2002) 4998-500.
4. Friedman, M. Chemistry, biochemistry and safety of acrylamide. A review. J.Agric.Food.Chem., 51(16):4504-4526, 2003
5. U.S.EPA.SW.846, Test methods for evaluating solid waste, Acrylamide by gas chromatography, Metod 8032A, U.S.Environment Protection Agency: Washington, DC, 1996

TRIJODIDOVÁ METODA STANOVENÍ NEIONOGENNÍCH TENZIDŮ

Hana Kujalová, Vladimír Sýkora, Michala Pachnerová

*Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha
hana.kujalova@vscht.cz*

1. ÚVOD

Skupinová stanovení neionogenních tenzidů postihují široké spektrum používaných typů neionogenních tenzidů, avšak jejich společnou nevýhodou je rozdílná citlivost dané metody na tenzidy s různou chemickou strukturou. Navíc je naprostá většina metod významně zatížena rušivými vlivy ostatních složek vzorku (např. bílkovin, kationtových tenzidů, alkylpolyglukosidů). Proto se aplikují různé separační postupy nebo předúpravy vzorku, jejichž účelem je uplatnění rušivých vlivů minimalizovat. Každá separační technika však může být zdrojem chyb stanovení a zvyšuje časovou náročnost analýzy; řada technik je založena na extrakci toxickými rozpouštědly.

Jedna ze spektrofotometrických metod pro stanovení neionogenních tenzidů využívá tvorbu barevného komplexu mezi trijodidovým aniontem a molekulou tenzidu. Tato metoda prošla určitým vývojem a v odborné literatuře byly publikovány její varianty jak s předchozí separací tenzidů ze vzorku, tak bez separace.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Princip stanovení

Trijodidová metoda je založena na reakci oxyethylenového řetězce v molekule neionogenních tenzidů s trijodidovými anionty za vzniku barevných komplexů. Zdrojem trijodidových aniontů je činidlo obsahující jod a jodid draselný. Absorbance vybarveného vzorku je úměrná koncentraci neionogenních tenzidů a měří se po uplynutí stanovené reakční doby při vhodné vlnové délce, která závisí na použitém rozpouštědle.

2.2 Vývoj metody

Stanovení neionogenních tenzidů s jod-jodidovým činidlem bylo patrně poprvé publikováno v roce 1972 v práci [1]. Postup nezahrnoval žádnou separaci, absorbance byla měřena přímo ve vzorku po přidavku činidla, a to při vlnové délce 500 nm. Bez ředění vzorku bylo možné stanovit neionogenní tenzidy v koncentračním rozsahu $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ až $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Později byly vypracovány další varianty trijodidové metody, které zahrnují extrakci vznikajících komplexů a spektrofotometrické vyhodnocení extraktu. Jako extrakční činidlo lze použít například 1,1,1-trichlorethan, absorbance extraktu se v tomto případě měří při vlnové délce 380 nm [2]. V této modifikaci se podařilo zvýšit citlivost - je možno stanovit koncentraci neionogenních tenzidů od $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Extrakce je navržena pouze jednostupňová a její účinnost dosahuje 97 % [2]. Extrakční krok minimalizuje případné rušivé vlivy, avšak nevýhodou je práce s těkavým rozpouštědlem, které představuje značná zdravotní rizika.

V práci [3] je publikována další modifikace původní metody, která nezahrnuje žádný separační postup. Osvědčila se při sledování biodegradace neionogenních tenzidů, dokonce byla hodnocena jako vhodnější než metoda v praxi všeobecně nejrozšířenější, tj. metoda s Dragendorffovým činidlem [3].

2.3 Uplatnění rušivých vlivů

Při stanovení neionogenních tenzidů způsobují chybu stanovení polyethylenglykoly, kationtové tenzidy, aniontové tenzidy (ve vyšších koncentracích), trísloviny, alkaloidy, bílkoviny a další látky, které společně s neionogenními tenzidy reagují s daným činidlem.

K zajištění eliminace případných rušivých vlivů ostatních složek vzorku se před vlastní analýzou zpravidla provádí jejich separace (a současně zakonzentrování). Např. při stanovení neionogenních tenzidů s Dragendorffovým činidlem norma [4] předepisuje předchozí separaci jako součást postupu bez ohledu na charakter vzorku, tzn. vzorky nezatížené rušivými vlivy se vůbec nepředpokládají. Separací procedura je však časově náročná, vyžaduje speciální laboratorní vybavení a nelze samozřejmě očekávat stoprocentní výtěžnost. Dalším problémem je, že daný způsob separace ani nemusí postačovat k eliminaci veškerých rušivých vlivů, které přicházejí v úvahu. Navíc se ve většině případů používají rozpouštědla toxická a nebezpečná pro životní prostředí.

Autoři modifikace trijodidové metody [3] se domnívají, že tato metoda není významně zatížena rušivými vlivy, avšak toto tvrzení je založeno pouze na studiu rušivých vlivů alkylpolyglukosidů, a proto nemusí mít všeobecnou platnost. Zkušenosti ukazují, že k možnosti vynechání separačního kroku je třeba přistupovat velmi obezřetně.

2.4 Oblast použití

Trijodidová metoda je použitelná pro stanovení neionogenních tenzidů, které v molekule obsahují 2 až 80 oxyethylenových skupin [5]. Analogicky jako ostatní skupinová stanovení však vykazuje rozdílnou citlivost na jednotlivé homology v závislosti na jejich stupni oxyethylenace. Nejmenší odezvu poskytují nízkoethoxylované molekuly.

Trijodidová metoda se osvědčila např. při sledování průběhu biodegradace neionogenních tenzidů na bázi oxyethylovaných alkoholů i alkylfenolů, obsahují-li více než 5 oxyethylenových skupin v molekule [3]. Modifikace zahrnující extrakci do trichlorethanu je doporučována [2] na sladkovodní i mořské vzorky, v nichž mohou být přítomny i aniontové tenzidy (nezpůsobují významné interference). Autoři práce [2] pouze upozorňují na nutnost chránit extrakt před světlem a zabránit vypařování rozpouštědla.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

S využitím zkušeností publikovaných ve studii [3] byla vypracována metodika stanovení neionogenních tenzidů s trijodidovým aniontem ve fotometrických zkumavkách, a to v provedení bez separačního kroku. Dále byla modifikována trijodidová metoda zahrnující extrakci do trichlorethanu (v dalším textu označována jako extrakční metoda), vycházející z [2]. Pozornost byla věnována následujícím okruhům: mez stanovení, časová závislost absorbance, stabilita činidla. Pro porovnání byly uvedené parametry zjišťovány i v případě modifikované metody s Dragendorffovým činidlem.

Na souboru vzorků různého původu bylo prověřováno, zda trijodidová metoda poskytuje výsledky srovnatelné se stanovením Dragendorffovým činidlem a zda je nutná předchozí separace tenzidů ze vzorku. Metoda s Dragendorffovým činidlem byla vybrána jako vztažná metoda s ohledem na to, že je zakotvena v normě a v praxi je nejvíce rozšířena.

3.1 Metodika

3.1.1 Chemikálie

jod-jodidové činidlo

Poznámka: uchovává se v chladu a temnu, ne déle než týden.

a) pro trijodidovou metodu bez separace:

Ve 100 ml destilované vody se rozpustí 2 g jodidu draselného a 1 g jodu.

b) pro extrakční trijodidovou metodu:

Ve 100 ml destilované vody se rozpustí 50 g jodidu draselného a 256 mg jodu.

extrakční činidlo (jen pro extrakční metodu)

1,1,1-trichlorethan

roztok standardu

Jako standard pro kalibraci byl používán adukt nonylfenolu s průměrně 10 oxyethylenovými skupinami v molekule neboli nonylfenoldekaethoxylát (Nonylphenyl-polyethylene glycol, kat. č. 03853, Fluka). Kalibrační roztoky byly připravovány ředěním zásobního roztoku o koncentraci 1 g·l⁻¹.

3.1.2 Pomůcky

Kromě obvyklého laboratorního vybavení byla použita sada fotometrických zkumavek a spektrofotometr MPM 3000 firmy WTW, který umožňuje měření absorbance v těchto zkumavkách. Vzorky i činidlo byly dávkovány automatickými pipetami.

3.1.3 Postup analýzy

a) trijodidová metoda bez separace

Do fotometrické zkumavky se odpipetuje 5 ml vzorku a 125 µl jod-jodidového činidla. Pak se zkumavka uzavře a obsah se promíchá. Po 5 minutách se měří absorbance vybarveného vzorku při vlnové délce $\lambda = 500$ nm. Bezprostředně před vkládáním zkumavek do spektrofotometru je vhodné otřít je měkkým hadříkem a vzorek opatrně promíchat překlopením. Také lze doporučit analýzu každého vzorku paralelně ve dvou zkumavkách a počítat pak s průměrnou hodnotou absorbance.

Zkumavky se po analýze čistí roztokem kyseliny chlorovodíkové v methanolu (100 ml konc. HCl do 1000 ml methanolu), potom se důkladně vyplachují destilovanou vodou.

b) extrakční trijodidová metoda

Do dělicí nálevky se nalije 200 ml vzorku, přidá se 10 ml jod-jodidového činidla a 10 ml extrakčního činidla. Směs se 1 minutu intenzivně protřepává za nepřístupu přímého slunečního světla. Pak se nechají oddělit fáze,

což lze podpořit krouživým pohybem dělicí nálevky. Spodní organická fáze se vypustí do zkumavky, přidá se nezbytné množství Na_2SO_4 (jako sušidlo), zkumavka se uzavře a protřepe. Absorbance čirého extraktu se měří při vlnové délce $\lambda = 380 \text{ nm}$ proti 1,1,1-trichlorethanu v kyvetě o optické dráze 2 cm.

Původní postup dle [2] zahrnoval centrifugaci extraktu, aby se oddělila voda rozpuštěná či stržená v organické fázi. Vzhledem k tomu, že fugát často nebylo možné zbavit kapiček vody, byla centrifugace nahrazena použitím sušidla, k jehož oddělení od extraktu stačí pouhá sedimentace.

V práci [2] se doporučuje dělicí nálevky obalit alobalem, aby účinkem světla nedocházelo k rozkladu jodu nebo i komplexů. Na několika kalibračních jsme však prokázali, že umělé osvětlení ztráty nezpůsobuje a proto stačí zabránit dopadu přímých slunečních paprsků. Alobal se neosvědčil, protože znemožňuje při rozdělování fází a při vypouštění extraktu sledovat fázové rozhraní.

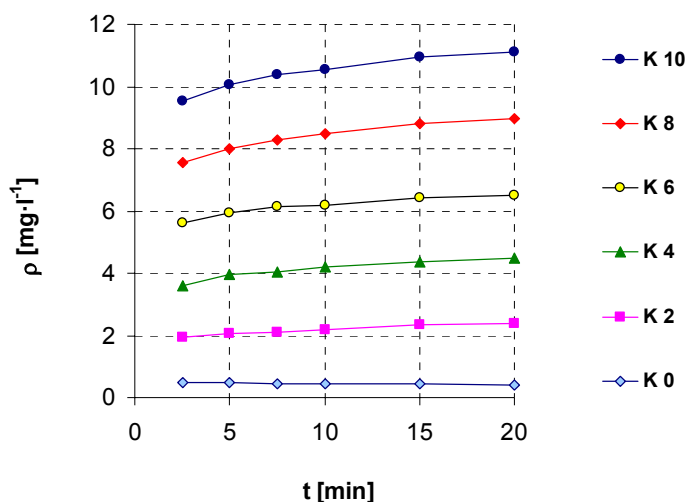
3.1.4 Výpočet a vyjadřování výsledků

Koncentrace neionogenních tenzidů ve vzorku se určí z rovnice kalibrační přímky s přihlédnutím k případnému ředění vzorku. Bez ředění lze stanovit koncentrace tenzidů do $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v případě varianty bez separace, resp. do $0,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v případě extrakční metody. Výsledky se vztahují ke standardu, který byl použit pro kalibraci (v tomto případě se jedná o nonylfenoldekaethoxylát).

3.2 Potřebná reakční doba

V případě trijodidové metody bez separace vyvstává otázka, nakolik je nutné dodržovat předepsanou dobu vybarvování vzorku. Proto byla sledována závislost absorbance jednotlivých kalibračních roztoků na reakční době. Ukázalo se (viz obrázek 1), že absorbance vybarvených vzorků - a tedy i stanovená koncentrace - se s časem zvolna zvyšuje. Měřit absorbanci přesně po 5 minutách od přidání činidla tedy má své opodstatnění. Vhodné je pracovat v sériích po 6 až 10 zkumavkách, aby bylo možné s minimální tolerancí reakční dobu dodržet.

Extrakční metoda neklade nároky na dodržování časového harmonogramu, pouze je předepsána doba protřepávání vzorku s trichlorethanem. Absorbanci extraktu je možné měřit bezprostředně po usazení přidaného sušidla, ale také lze extrakt uchovat pro pozdější měření. Při případném uchovávání je však nezbytně nutné zabránit odpařování rozpouštědla a přístupu světla.



Obrázek 1: Trijodidová metoda bez separace - časová závislost absorbance pro jednotlivé kalibrační roztoky

- K 0 slepé stanovení
 K 2 kalibrační roztok o koncentraci $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$
 K 4 kalibrační roztok o koncentraci $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$
 atd.

3.3 Mez stanovení

Za podmínek specifikovaných v kapitole 3.1 se mez stanovení pohybuje kolem $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v případě metody bez separace, resp. $0,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při extrakční metodě. Byla určena jako desetinásobek směrodatné odchylky slepého

stanovení na základě souboru 30 resp. 12 hodnot (metoda bez separace resp. extrakční metoda). Trijodidová metoda vykazuje vyšší citlivost než např. metoda s Dragendorffovým činidlem, jejíž mez stanovení byla analogickým způsobem odhadnuta na $1,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ pro modifikaci ve fotometrických zkumavkách.

3.4 Stabilita jod-jodidových činidel

Stabilita jod-jodidových činidel pro obě varianty trijodidové metody byla hodnocena na základě změn parametrů (směrnice a úseku) kalibrační přímky v závislosti na stáří používaného činidla. Kalibrace byla prováděna vždy s čerstvě připravenými kalibračními roztoky; činidla byla skladována v ledniče.

Bylo prokázáno, že obě činidla jsou stálá minimálně týden. Během této doby nemá stárnutí činidla žádný vliv ani na směrnici ani na úsek kalibrační přímky. Avšak podstatné je, aby v nově připraveném činidle nebyly přítomny dosud nerozpuštěné krystalky jodu. V tomto případě totiž směrnice kalibrační přímky nabývá poněkud vyšších hodnot než obvykle a úsek naopak klesá. Nelze vyloučit, že pro dosažení spolehlivých výsledků je nutné nejen dokonalé rozpuštění veškerého jodu, ale navíc i určité „dozrání“ činidla, což může souviset s pomalým ustavováním rovnováh v soustavě jod-jodid-voda. Ze získaných poznatků vyplývá doporučení činidlo připravovat vždy s alespoň jednodenním předstihem a používat jej maximálně jeden týden.

3.5 Separace tenzidů ze vzorku

Aby bylo možné posoudit, zda je před aplikací trijodidové metody nutná separace tenzidů ze vzorku, byl soubor vybraných vzorků analyzován podle následujícího schématu:

1. stanovení neionogenních tenzidů ve vzorku trijodidovou metodou bez separace;
2. stanovení neionogenních tenzidů ve vzorku modifikovanou metodou s Dragendorffovým činidlem (bez separace);
3. separace neionogenních tenzidů ze vzorku;
4. stanovení neionogenních tenzidů trijodidovou metodou v podílu vzorku po separaci;
5. stanovení neionogenních tenzidů modifikovanou metodou s Dragendorffovým činidlem v podílu vzorku po separaci;
6. stanovení neionogenních tenzidů extrakční trijodidovou metodou.

Separace byla prováděna v souladu s postupem uvedeným v normě [4]. Jedná se o vystripování neionogenních tenzidů ze vzorku do ethylesteru kyseliny octové, který se poté oddestiluje. V rozpuštěném odparku se neionogenní tenzidy vysrážejí Dragendorffovým činidlem, čímž se převedou na komplexy s bismutem. Sraženina se oddělí, rozpustí a stanoví se koncentrace bismutu, která je úměrná koncentraci neionogenních tenzidů v původním vzorku. Postup stanovení modifikovanou metodou s Dragendorffovým činidlem bez separace i po separaci je podrobně uveden v práci [6].

Výsledky získané trijodidovou metodou a metodou s Dragendorffovým činidlem v obou variantách (tj. bez separace a po separaci) jsou pro vybrané vzorky uvedeny v tabulce 1. Extrakční trijodidová metoda byla aplikována na jiný soubor vzorků a ze srovnávacích metod byla již vynechána metoda s Dragendorffovým činidlem po separaci (z důvodu časové náročnosti); výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Při volbě vzorků byl brán ohled zejména na rozmanitost matrice vzorku a na zastoupení různých druhů neionogenních tenzidů z hlediska jejich chemické struktury.

Z porovnání stanovených hodnot (viz tabulka 1) trijodidovou metodou bez separace a po separaci bohužel nelze vyvodit očekávaný závěr, totiž že by separace tenzidů před analýzou nebyla nutná. Při použití trijodidové metody bez předchozí separace byly většinou - ale nikoliv vždy - získány poněkud vyšší výsledky než po separaci. Tato skutečnost obecně nasvědčuje působení rušivých vlivů ostatních složek vzorku a není patrný žádný rozdíl v jednotlivých typech vzorků (tzn. prací prostředky, čisticí prostředky, vzorky poznamenané biologickými procesy atd.). Analogické závěry vyplývají z porovnání výsledků metody s Dragendorffovým činidlem bez separace versus po separaci, což jen potvrzuje předpokládanou nezbytnost separačního kroku.

Tabulka 1: Porovnání výsledků získaných trijodidovou metodou a metodou s Dragendorffovým činidlem

J trijodidová metoda
D metoda s Dragendorffovým činidlem

specifikace vzorku	bez separace		po separaci		jednotka
	J	D	J	D	
prací prášek Tix	32	39	19	29	mg·g ⁻¹
prací gel Palmex	91	99	59	118	mg·g ⁻¹
čisticí prostředek Jar Berries	33	28	22	28	mg·g ⁻¹
„tekutý písek“ Cif (filtrovaný)	1	6	*	*	mg·g ⁻¹
nonylfenoldekaethoxylát	1010	870	1060	810	mg·g ⁻¹
Slovasol 458 (oxyethylovaný alkohol)	747	827	*	*	mg·g ⁻¹
roztok Tixu v pračce	318	470	180	352	mg·l ⁻¹
odtok z pračky po praní v Tixu	145	347	90	201	mg·l ⁻¹
poslední máchací voda z pračky	3,0	3,0	*	*	mg·l ⁻¹
odtok z ČOV Straškov	< 0,5	1,5	*	*	mg·l ⁻¹

* nestanoveno

Při vzájemném srovnávání hodnot získaných trijodidovou metodou a metodou s Dragendorffovým činidlem je třeba vzít v úvahu, že citlivost těchto metod vůči jednotlivým homologům neionogenních tenzidů (zejména nízkoethoxylovaným) se pravděpodobně liší. Proto u řady vzorků nelze docílit stejných výsledků ani v případě, že by situaci nekomplikovaly rušivé vlivy. Dalším negativním faktorem je špatná reprodukovatelnost obou stanovení. To je nejlépe patrné na nonylfenoldekaethoxylátu (viz tabulka 1): ačkoliv se jedná o standard, který byl použit pro kalibraci obou metod, při stanovení specifického obsahu tenzidu ve vzorku (v roztoku jiném než kalibračním) se dospělo k hodnotám odchylovajícím se od logicky očekávané hodnoty 1 g·g⁻¹ až o 19 %.

Extrakční trijodidová metoda poskytuje výsledky zpravidla poněkud nižší než trijodidová metoda bez separace nebo než metoda s Dragendorffovým činidlem (rovněž bez separace), jak dokumentuje tabulka 2. Za předpokladu, že ostatní složky vzorku způsobují pozitivní chybu stanovení neionogenních tenzidů, tento fakt svědčí o účinné eliminaci rušivých vlivů.

Tabulka 2: Porovnání výsledků získaných trijodidovou metodou bez separace, extrakční trijodidovou metodou a metodou s Dragendorffovým činidlem

J trijodidová metoda bez separace
J ex trijodidová metoda extrakční
D metoda s Dragendorffovým činidlem

specifikace vzorku	J	J ex	D	jednotka
prací gel Lanza	66	50	80	mg·g ⁻¹
prací gel Ariel	130	83	110	mg·g ⁻¹
prací gel Persil	105	81	99	mg·g ⁻¹
čisticí prostředek Jar Pine & Citrus	49	41	45	mg·g ⁻¹
WC gel Bref Aqua Duo (po smísení)	12	8,1	11	mg·g ⁻¹
WC gel Apple Delvita	7,3	4,5	8,8	mg·g ⁻¹
čisticí prostředek WC Hit	7,6	5,3	6,9	mg·g ⁻¹
čisticí prostředek do koupelen Mr. Proper	6,3	5,5	5,9	mg·g ⁻¹

3.6 Aplikovatelnost metody

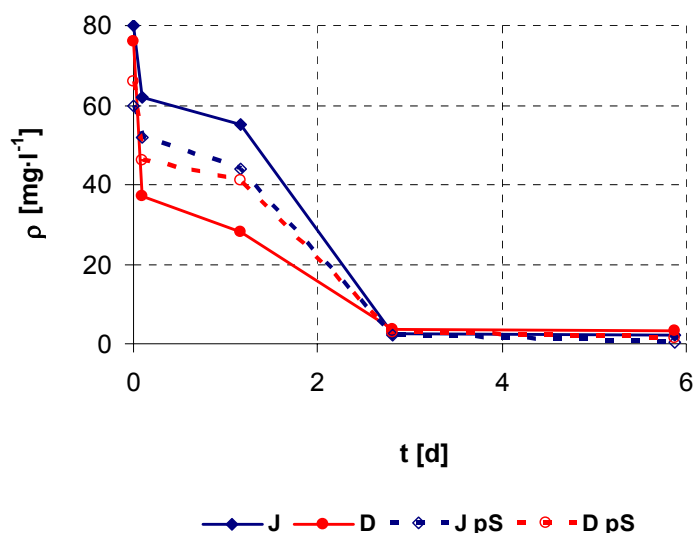
Trijodidová metoda se jeví použitelná pro stanovení neionogenních tenzidů v různých reálných vzorcích za předpokladu, že rušivé vlivy se neuplatňují, nebo jsou v rámci postupu eliminovány (tzn. je třeba zvolit předchozí separaci nebo extrakční trijodidovou metodu). Porovnáme-li výsledky získané různými metodami (viz tabulky 1 a 2), můžeme srovnatelnost výsledků hodnotit ve většině případů jako přijatelnou, zvláště s přihlédnutím ke „svízelnosti“ stanovení neionogenních tenzidů jakoukoliv metodou. Trijodidovou metodu lze považovat za alternativu např. k metodě s Dragendorffovým činidlem, oproti níž má jen několik drobných výhod: je citlivější, pracuje s mírně stabilnějším činidlem, je rychlejší a úspornější z hlediska spotřeby chemikálií.

Možnost uplatnění trijodidové metody při sledování biodegradace neionogenních tenzidů je stejně jako v případě jiných skupinových stanovení tenzidů velmi omezená (podrobněji viz [7]). Bylo prokázáno, že je nezbytné eliminovat rušivé vlivy, které se uplatňují ve značném měřítku a nadhodnocují výsledky. Uvedené skutečnosti dokumentuje obr. 2, kde křivka „J“ znázorňuje hodnoty stanovené trijodidovou metodou a křivka „D“ metodou s Dragendorffovým činidlem, křivka „J pS“ náleží trijodidové metodě aplikované na podíl vzorku po separaci a analogicky křivka „D pS“ odpovídá metodě s Dragendorffovým činidlem provedené včetně separace (podle normy [6]). Koncentrace tenzidů navíc nebyla shledána jako vhodný parametr pro monitorování biodegradace, protože při rozkladu dochází ke změně relativního zastoupení molekul v různém stupni oxyethylenace a citlivost metod značně závisí na počtu oxyethylenových jednotek v molekule. Ze zaznamenaného poklesu koncentrace tenzidů tedy nelze usuzovat na celkový rozklad testované látky. Vzhledem k uvedeným poznatkům nebyla extrakční trijodidová metoda ani vyzkoušena při monitorování biodegradace tenzidů.

3.7 Zhodnocení zkušeností

Předností trijodidové metody bez separace je jednoduchost a rychlost provedení, avšak použití této metody je omezeno pouze na vzorky, u nichž lze zanedbat uplatnění rušivých vlivů. Proto ji v praxi lze využít dost zřídka, většinou jen pro orientační stanovení, případně pro odhad vhodného ředění vzorku pro analýzu jinou metodou.

Extrakční varianta trijodidové metody sice zahrnuje eliminaci rušivých vlivů a pracovní postup je rovněž poměrně nenáročný, avšak zásadní nevýhodou je práce s rozpouštědlem, které je škodlivé pro člověka a nebezpečné pro životní prostředí. Trichlorethan při krátkodobé expozici způsobuje podráždění dýchacích cest, pokožky a očí, nevolnost, bolesti hlavy, dokonce může způsobit poškození jater a ledvin [8]. Chronická expozice může mít navíc za následek útlum centrální nervové soustavy až kóma a může vyvolat rakovinu [8]. Proto použití trichlorethanu jako extrakčního činidla v žádném případě nelze doporučit.



Obrázek 2: Stanovená koncentrace neionogenních tenzidů při biodegradaci nonylfenoldekaethoxylátu

4. ZÁVĚR

Stanovení neionogenních tenzidů trijodidovou metodou je velmi jednoduché z hlediska provedení analýzy a umožňuje operativní získání výsledků, avšak je nutné před vlastní analýzou eliminovat případné rušivé vlivy. Jako separační postup se osvědčilo vystripování neionogenních tenzidů ze vzorku do ethylesteru kyseliny octové (tzv. Wickboldova separace), které se používá při stanovení s Dragendorffovým činidlem. Tento krok však výrazně zvyšuje časovou náročnost analýzy.

Srovnatelnost výsledků s jinými metodami nemusí být vždy uspokojivá, avšak tento fakt souvisí s tím, že se jedná o skupinová stanovení. Případné rozdíly ve stanovených hodnotách mohou být důsledkem rozdílné citlivosti každé z metod vůči tenzidům o různé struktuře (zejména délce oxyethylenového řetězce) a specifického zatížení rušivými vlivy určitých látek, přítomných ve vzorku.

Trijodidovou metodu lze doporučit pouze pro tzv. první kontakt se vzorkem, který slouží např. k odhadu vhodného ředění před další analýzou, nebo pro orientační stanovení koncentrace neionogenních tenzidů ve vodách.

POZNÁMKA

Tato práce vznikla s finanční podporou grantu GAČR 203/03/1028.

Zvláštní poděkování patří pracovnímu týmu Doc. Ing. Niny Strnadové, CSc. za laskavé stanovení bismutu.

LITERATURA

- [1] Baleux B.: C. R. Acad. Sci. Paris 274, C, 1617, (1972).
- [2] Boyd-Boland A. A., Eckert J. M.: Determination of nonionic surfactants by spectrophotometry after extraction with potassium triiodide. *Analytica Chimica Acta* 271, 311 – 314, (1993).
- [3] Jurado E. et al.: Comparison and use of methods for the determination of nonionic surfactants in biodegradation processes. *Tenside Surf. Det.* 39 (5), 154 – 159, (2002).
- [4] ČSN ISO 7875-2 Jakost vod. Stanovení povrchově aktivních látek (PAL). Část 2: Stanovení neiontových PAL Dragendorffovým činidlem; (1984).
- [5] Vavrouch Z.: Pokroky v analýze neiontových tenzidů. Sborník konference Hydrochémia '84, 255 – 273, Bratislava 1984.
- [6] HUSAROVÁ, M.: Fotometrické metody stanovení neionogenních tenzidů. Práce v rámci Studentské vědecké konference. VŠCHT v Praze, 2003.
- [7] Ptáková H., Husarová M., Sýkora V.: Stanovení neionogenních tenzidů trijodidovou metodou. Sborník konference Hydrochémia 2004, 173 – 183, Bratislava 2004.
- [8] databáze MSDS (Material Safety Data Sheet), <http://lib-c.vscht.cz>

SEKCE POSTEROVÁ

STANOVENÍ ANORGANICKÝCH ANIONŮ V ODPADNÍCH VODÁCH METODOU KAPILÁRNÍ IZOTACHOFORÉZY

Dana Pokorná, Iva Hermanová

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

ÚVOD

Při stanovení anorganických iontů (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) v odpadních vodách a ve vzorcích z čistíren odpadních vod se běžně používá klasických metod (spektrofotometrie pro dusičnany, fosforečnany, chloridy a sulfidy; turbidimetrie pro sírany). Časté zabarvení a zákal těchto vzorků však může činit velké problémy při měření absorbance (zbarvení pohlcuje určitou část procházejícího záření a způsobuje tak pozitivní chybu stanovení). Často lze takto stanovit koncentrace vzorků pouze jako řádově přesnou hodnotu.

Kapilární izotachoforéza (ITP) je schopná tyto vzorky analyzovat bez větších nároků na jejich předúpravu. Je pouze nutné odstranit suspendované látky, které by mohly ucpat dávkovací mikrostříkačku nebo analytickou kapiláru. Nezanedbatelnou výhodou této metody je snadná obsluha, potřeba malého množství použitých chemikálií a malého množství vzorku, což při nástřiku jednotek až desítek μl vede k analyzovatelným koncentracím na úrovni desítek až jednotek ppm [1].

Během jedné analýzy je přitom možno stanovit více iontů a to najednou i ionty anorganické a organické [4] a získat tak v krátké době (obvykle 4 až 40 min) snadno vyhodnotitelné údaje o kvalitativním i kvantitativním složení vzorku. Běžná chyba stanovení je 1 až 3 %, v řadě případů je však dosažitelná chyba nižší.

KAPILÁRNÍ IZOTACHOFORÉZA

Kapilární izotachoforéza (ITP) je elektroanalytická metoda založená na migraci nabitých částic v elektrickém poli. Specifikem této metody je přítomnost ostrých zónových rozhraní oddělujících odseparované zóny jednotlivých čistých složek vzorku, které za sebou migrují stejnou rychlostí (odtud název izotacho-). Rychlost pohybu částic (v) v roztoku je přímo úměrná intenzitě elektrického pole (E), přičemž platí závislost

$$v = u \cdot E \quad (1)$$

kde u ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) je elektroforetická pohyblivost (dále jen pohyblivost) a slouží zde jako konstanta úměrnosti.

Pohyblivost je pro každou dvojici ion – prostředí konstantní. Hodnota pohyblivosti jednodušších iontů dosahuje hodnot řádově $10^{-8} \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Výjimku tvoří pohyblivosti iontů H^+ ($362,5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) a OH^- ($205,5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), které jsou ve vodě nejvyšší ze všech. V reálném prostředí však iontová pohyblivost závisí jak na iontové síle, tak na teplotě prostředí (zvýšením teploty o 1 °C se pohyblivost zvýší průměrně o 2 %) [1].

Dále se pak také musí počítat s probíhajícími reakcemi chemických rovnováh a to především u slabých elektrolytů, kde existují alespoň dva druhy částic: neionizované molekuly a příslušné ionty. Platí tedy, že látka přítomná v roztoku ve více formách, které jsou navzájem v rychlé dynamické rovnováze, migruje elektrickým polem jako látka jediná.

PRINCIP KAPILÁRNÍ IZOTACHOFORÉZY

Izotachoforetické stanovení se od ostatních elektroforetických liší svým uspořádáním a to především tím, že se sledovaný vzorek vstřikuje mezi dva pracovní elektrolyty. První z nich je elektrolyt vodící (LE - leading), druhý zakončující (TE - terminating). Vodící elektrolyt obsahuje ionty s pohyblivostí větší než je pohyblivost jakéhokoli iontu z analyzovaného vzorku a zároveň protiionty, které mají při daném pracovním pH velkou pufrační kapacitu (ta je třeba zvláště při separaci slabých kyselin, u kterých se s rostoucí hodnotou pH zvyšuje koncentrace jejich aniontů, což má za následek růst hodnot efektivní pohyblivosti). Koncový elektrolyt naopak obsahuje ionty s pohyblivostí menší než má jakýkoli jiný přítomný ion. Po ukončení separace obsahuje každá zóna ionty jediné látky spolu s protiiontem. Všechny zóny se pohybují stejnou rychlostí a jsou od sebe odděleny ostrými rozhraními, která díky samozaostřujícímu efektu zůstávají během analýzy ostrá a stabilní. U kapilární izotachoforézy se mohou ionty pohybovat od nástřiku pouze jedním směrem (oproti zónové elektroforéze, která umožňuje migraci iontů od startu na obě strany) a tedy nemůžeme stanovovat zároveň kationty i anionty.

VÝBĚR VHODNÉHO ELEKTROLYTOVÉ SYSTÉMU

Při výběru elektrolytového systému pro danou analýzu je nutné zaměřit se především na následující aspekty elektrolytového systému :

Volba vhodného rozpouštědla, které musí splňovat následující požadavky :

- a) musí mít co nejmenší vodivost,
- b) musí dostatečně rozpouštět analyzovanou látku,
- c) látka v něm musí tvořit nabitě částice.

Nejčastěji používané rozpouštědlo je voda (destilovaná). Pro látky, které se ve vodě rozpouštějí špatně volíme rozpouštědlo směsné (40% methanolu nebo 60% ethanolu ve vodě).

VOLBA VHODNÉHO VODÍČÍHO IONTU

Vodícím iontem musí být rychlý ion plně disociované látky, jehož iontová pohyblivost je největší ze všech separovaných iontů. Nejčastěji jsou tedy, pro aniontovou analýzu, používány ionty chloridové ($u = 79,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), které mají ve vodném prostředí nejvyšší hodnotu iontové pohyblivosti po iontu H_3O^+ .

VOLBA VHODNÉHO ZAKONČUJÍCÍHO IONTU

Zakončujícím elektrolytem je volena slabá kyselina nebo zásada s iontovou pohyblivostí nižší než má jakákoli ze stanovovaných látek a její hodnota pK_a je nižší (kationty) nebo vyšší (anionty) než pK_a všech stanovovaných látek.

VÝBĚR pH VODÍČÍHO ELEKTROLYTU

U slabých kyselin a zásad závisí jejich hodnota disociace na hodnotě pH prostředí. Je tedy třeba zvolit takové pH, aby disociace stanovovaných látek byla co největší. pH prostředí je odvozeno od pH protiiontu a je ovlivňováno jeho pufrací kapacitou. Obecně platí, že pH by mělo být tak vysoké, aby bylo dosaženo co největších rozdílů efektivních pohyblivostí. Pro tyto analytické účely je vhodná disociace alespoň z 10%.

VOLBA VHODNÉHO PROTIIONTU – PUFROVÁNÍ ZÓN

Pufrující systém je vybírán na základě hodnoty pK protiiontu. Kapacita pufru se bude snižovat, jestliže se hodnota pK bude lišit o více než 2 jednotky v pH zóně.

POUŽITÉ PŘÍSTROJE A CHEMIKÁLIE

Při měření byl použit izotachoforetický analyzátor ZKI 01 s technikou spojených kolon vyrobený na Ústavu radioekologie a využití jadrovej techniky ve Spišské Nové Vsi. Tento přístroj umožňuje stanovení kationtů i aniontů a to jak ve vodném, tak i ve směsném prostředí.

Používaný detektor je vodivostní s funkčním derivačním výstupem. Nejmenší stanovené množství je výrobcem stanoveno na 10^{-11} mol/l .

Elektrický proud je možno nastavit pro obě kolony nezávisle na sobě, a to v rozmezí od 2,5 do 500 μA (přičemž v analytické koloně je používán proud nižší, řádově v jednotkách či maximálně desítkách μA , a v koloně předseparační proud vyšší, řádově ve stovkách μA).

Připojení přístroje k počítači zabezpečuje řídicí jednotka UNITCP, která obsahuje samostatný mikropočítač a A/D převodník [2]. Užitý počítačový program UNILAB, program ITP Win-MS Windows byl vytvořen firmou Kas Comp s.r.o.. Program pracuje v systému MS Windows a je pomocí něj možno snímat odezvy z detektoru vodivostního i z UV-detektoru a umožňuje tak po proběhnuté analýze získat přímé údaje jak o kvalitativním tak i o kvantitativním složení vzorku.

Jako elektrolytové systémy byly použity :

Systém A – stanovení síranů a dusičnanů

LE: 0,8824 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,86 ml HCl (4,65 mol/l); 400 ml HEC na 2000 ml; β -alanin, $\text{pH} = 3 - 3,5$.

TE: citronan sodný: 1,4707 g citronanu sodného doplnit na 1000 ml destilovanou vodou

Dodány firmou HUMA LAB CS, s.r.o.

Systém B – stanovení fosforečnanů

LE :0,01 mol/l HCl ; kyselina 6-aminokapronová; 0,1%-ní HEC, $\text{pH} = 4,5$

Dodán firmou Ústav radioekologie a využití jadrovej techniky, Košice.

TE: kyselina kapronová, 10^{-3} mol/l

Připraven z 0,6 ml přečištěné kyseliny kapronové doplněné na 1000 ml demineralizovanou vodou s vodivostí menší než $0,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

PŘEDÚPRAVA VZORKŮ

Před vlastní analýzou není třeba vzorky zvlášť upravovat. Pouze vzorky odpadních vod nebo vzorky pocházející z čistíren odpadních vod je nutné před vlastní analýzou zbavit suspendovaných látek (aktivovaný kal,..) odstředěním vzorku na centrifúze při $15\,000\text{ ot.min}^{-1}$

VÝSLEDKY A DISKUSE

Stanovení síranů a dusičnanů

Toto stanovení bylo prováděno v elektrolytovém systému A. Iontové pohyblivosti dusičnanů resp. síranů jsou $74,1 \cdot 10^{-8}\text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ resp. $52,0 \cdot 10^{-8}\text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, takže oba ionty tvoří v daném elektrolytovém systému ostré oddělené zóny vhodné k detekci. Kalibrační závislosti pro oba ionty byly proměřeny pro předseparační kapiláru (PK) i pro analytickou kapiláru (AK). Proud na PK byl nastaven na hodnotu $250\text{ }\mu\text{A}$, na AK na hodnotu $50\text{ }\mu\text{A}$.

Síraný – na PK bylo proměřeno rozmezí dávkovaného množství $0,1 - 3\text{ }\mu\text{g}$. Získaná kalibrační křivka měla tvar přímky s rovnicí regrese $y = 15,14x + 0,93$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9996$ (obr.1). Mez detekce $X_D = 0,096\text{ }\mu\text{g}$.

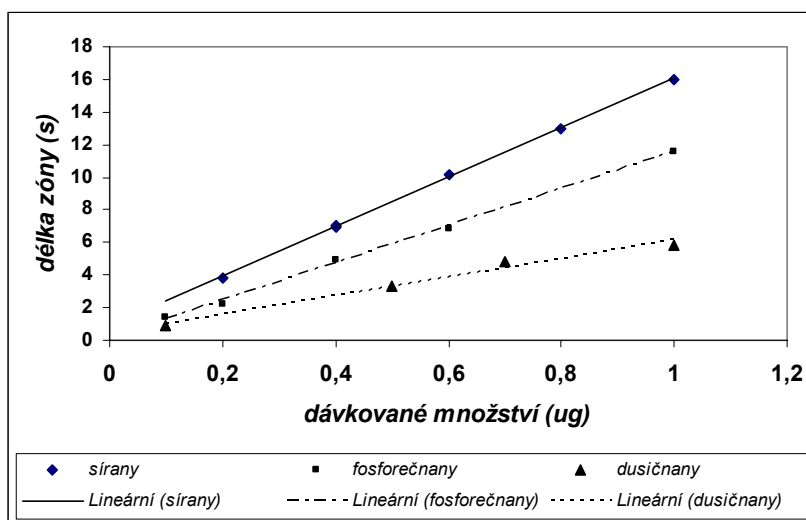
Na AK bylo proměřeno rozmezí dávkovaného množství $0,04 - 0,1\text{ }\mu\text{g}$. Získaná kalibrační křivka měla tvar přímky s rovnicí regrese $y = 18,71x - 0,045$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9984$.

Na základě proměřené reprodukovatelnosti 10 vzorků byla zjištěna absolutní chyba $0,8\%$ pro PK resp. $0,64\%$ pro AK.

Na rozdíl od izotachoforetického stanovení, kde měla kalibrační závislost tvar přímky v dosti širokém koncentračním rozmezí, vykazovalo turbidimetrické stanovení síranů tvar polynomicke křivky 2.stupně (obr.2). Při porovnání stanovení modelových vzorků metodou kapilární izotachoforézy a turbidimetrie jasně vyplývá výhodnost použití metody ITP, kde průměrná relativní chyba měření δ_τ činí pouze $1,2\%$ ve srovnání s metodou turbidimetrie, kde je $6,5\%$ [3].

Dusičnany - na PK bylo proměřeno rozmezí dávkovaného množství $0,1 - 1\text{ }\mu\text{g}$. Získaná kalibrační křivka měla tvar přímky s rovnicí regrese $y = 5,7035x + 0,403$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9945$ (obr.1). Mez detekce $X_D = 0,033\text{ }\mu\text{g}$.

Na AK bylo proměřeno rozmezí dávkovaného množství $0,03 - 0,1\text{ }\mu\text{g}$. Získaná kalibrační křivka měla tvar přímky s rovnicí regrese $y = 37,269x + 0,68$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9918$.



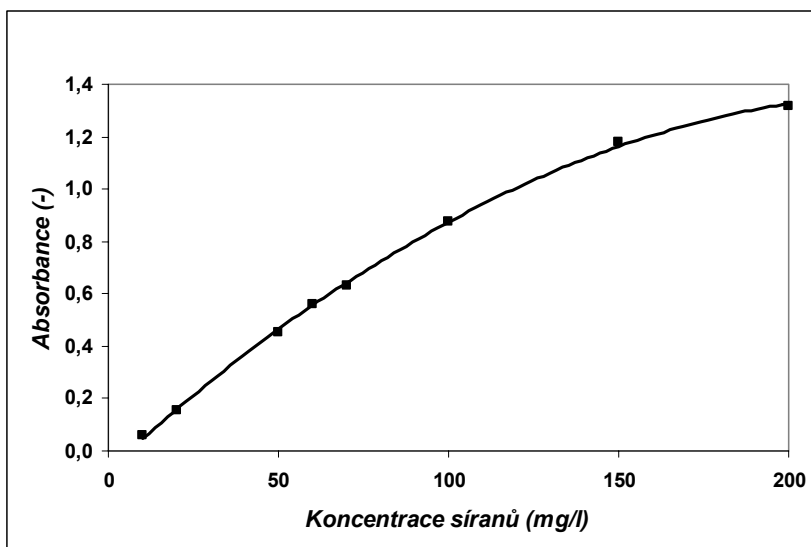
Obr.1 Kalibrační přímky anorganických aniontů na předseparační kapiláře kapilární izotachoforézy

Stanovení fosforečnanů

Stanovení fosforečnanů bylo prováděno v systémech A i B, ovšem lepších výsledků bylo dosaženo v systému B. Kalibrační závislosti byly proměřeny pro předseparační kapiláru (PK) i pro analytickou kapiláru (AK). Proud na PK byl nastaven na hodnotu $250\text{ }\mu\text{A}$, na AK na hodnotu $50\text{ }\mu\text{A}$.

Na PK bylo proměřeno rozmezí dávkovaného množství $0,1 - 1\text{ }\mu\text{g}$. Získaná kalibrační křivka měla tvar přímky s rovnicí regrese $y = 11,378x + 0,17$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9991$ (obr.1). Mez detekce $X_D = 0,084\text{ }\mu\text{g}$.

Na AK bylo proměřeno rozmezí dávkovaného množství 0,03 – 0,1 µg. Získaná kalibrační křivka měla tvar přímky s rovnicí regrese $y = 37,269 x + 0,68$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9918$.



Obr.2 Kalibrační závislost získaná turbidimetrickým měřením síranů

ZÁVĚRY

Z důvodu rychlosti a snadnosti vyhodnocení výsledků i z důvodů finančních se jeví kapilární izotachofóza jako vhodná separační analytická metoda pro stanovení anorganických anionů v kalech a odpadních vodách.

Mezi hlavní přednosti metody patří:

- získání snadno vyhodnotitelných výsledků kvantitativního i kvalitativního složení vzorku
- stanovení několika iontů v jediné analýze
- poměrně krátká doba analýzy (4 -40 min)
- potřeba malého množství vzorku (nástřik řádově v µl)
- minimální předúprava vzorku (pouze filtrace, popřípadě ředění)
- nízká spotřeba chemikálií (roztoky o koncentraci řádově mM)
- nízká spotřeba energie
- možnost stanovení zabarvených i zakalených vzorků

Z nevýhod jsou ty nejvýznamnější:

- přísné požadavky na čistotu chemikálií
- přísné požadavky na čistotu přístroje
- potřeba stálosti elektrického proudu
- nestálost kalibračních modelů (při každém měření je nutno nejprve proměřit novou kalibraci)
- nemožnost měření vzorků s velmi rozdílnými koncentracemi (nelze stanovit složky zastoupené v malé koncentraci).

LITERATURA

1. Boček P., Deml M., Gebauer P., Dolník V.: Analytická kapilární izotachofóza, Ústav analytické chemie ČSAV, Brno 1986
2. Kanianský D.: Kapilární Izotachofóza, ÚVRJT VVZ PJT, Spišská Nová Ves
3. Hermanová I.: Stanovení anorganických anionů v odpadních vodách metodou kapilární izotachofózy. Diplomová práce VŠCHT Praha, 2004
4. Pokorná D.: Speciální analytické metody sledování anaerobního metabolismu a anaerobní rozložitelnosti organických látek. Kandidátská disertační práce. VŠCHT Praha, 1994

STANOVENÍ VOLNÝCH MASTNÝCH KYSELIN $C_2 - C_{22}$ PLYNOVOU CHROMATOGRAFIÍ

Dana Pokorná

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

ÚVOD

Vedle mechanismu a technologických parametrů anaerobní rozložitelnosti znečišťujících látek je na předním místě důležitosti spolehlivá metoda analytického stanovení koncentrace sledované látky i meziproductů jejího anaerobního rozkladu s vysokými nároky na správnost, přesnost a detekční limit. Mezi nejvýznamnější meziproducty anaerobního rozkladu organických látek patří nižší mastné kyseliny (NMK), tj. kyselina octová, propionová, isomáselná, máselná, isovalerová, valerová a kapronová ($C_2 - C_6$). Koncentrace těchto kyselin závisí na druhu substrátu a průběhu anaerobního procesu. Vyšší mastné kyseliny (VMK) ($C \geq 8$) se mohou vyskytovat jako meziproducty anaerobního rozkladu tuků, takže sledováním jejich koncentrace získáváme cenné informace o průběhu rozkladu lipidů. Hromadění těchto kyselin, zejména propionové a máselné, signalizuje změny v anaerobním procesu, neboť jejich koncentrace velmi citlivě reaguje na změny technologických parametrů. Proto je velmi důležité během procesu sledovat nejen jejich celkové množství, ale i zastoupení jednotlivých kyselin [1]. Rozšířenými metodami analytického sledování koncentrace těchto látek jsou plynová chromatografie a kapilární izotachografie. Právě první jmenované metodě je věnován tento příspěvek.

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE

Plynová chromatografie je analytická metoda založená na dělení jednotlivých složek mezi mobilní plynnou fází a stacionární kapalnou fází. Rozpustnost složky ve stacionární fázi závisí na parciálním tlaku par čisté složky při teplotě systému a na mezimolekulárních silách v kapalně fázi.

Metoda plynové chromatografie dovoluje vedle sebe stanovit koncentrace jednotlivých NMK, přičemž VMK nebo různě substituované organické kyseliny stanovení neruší. Tyto kyseliny se pak stanoví buď vedle NMK nebo je vzhledem k výrazně odlišným vlastnostem od NMK nelze na dané chromatografické koloně stanovit vůbec. Plynová chromatografie je schopna s dostatečnou účinností oddělit i isomery jednotlivých kyselin (např. kyseliny máselnou a isomáselnou). Její nevýhodou je, že není schopna jednoduše stanovit kyseliny mravenčí a mléčnou.

1. Pro stanovení jednotlivých mastných kyselin jsou v podstatě vypracovány dvě metody stanovení; ve formě esterů mastných kyselin, čehož se využívá pro stanovení kyselin s vyšším počtem uhlíku [2],
2. jako volné mastné kyseliny [3].

Jelikož je nutno sledovat anaerobní proces kontinuálně, tzn., že získáváme řadu vzorků, je třeba hledat vhodnou metodu pro sériovou analýzu. Tedy takový způsob, který by nebyl časově náročný, ani by nevyžadoval složitou předúpravu vzorků. Tyto požadavky splňuje metoda přímého nástřiku na chromatografickou kolonu.

PŘEDÚPRAVA VZORKŮ

Aby však nedocházelo k zanášení mikrostřikačky a chromatografické kolony, je třeba předem ze vzorku odstranit suspendované částice. Toho lze dosáhnout odstředěním vzorků při $15\,000\text{ ot.min}^{-1}$ po dobu, která by neměla překročit 10 minut, aby nedošlo ke ztrátě kyselin [3]. Protože NMK jsou látky těkavé, je nutno vzorky analyzovat co nejdříve od doby odběru nebo je uchovávat ve zmrazeném stavu, aby nedocházelo ke změnám v koncentraci jednotlivých kyselin.

NMK jsou látky s vysokými body varu. To vyžaduje práci s vysokými teplotami, což může vést k sorpci kyselin na stacionární fázi a asociaci kyselin v parách. Důsledkem toho je chvostování píků a vznik stínového efektu. Tyto problémy je možno odstranit přidáním tzv. inaktivační kyseliny přímo do vzorku. Přídavek inaktivačních kyselin rovněž vytěsňuje NMK z jejich solí, kde se při pH okolo 7 hlavně vyskytují. Soli NMK nelze chromatograficky stanovit, neboť jsou netěkavé a nelze je převést do plynné fáze. Jako inaktivační kyseliny přicházejí v úvahu kyseliny mravenčí, šťavelová a fosforečná. Silné minerální kyseliny není vhodné použít, protože mohou vážně poškodit chromatografickou kolonu. Původně používaná kyselina mravenčí, s níž byla velmi nepříjemná práce a která vyžadovala předúpravu destilací k odstranění všech nečistot, hlavně kyseliny octové, byla nahrazena kyselinou šťavelovou. S touto kyselinou bylo dosaženo lepších výsledků a i manipulace s ní byla snadnější (2). S nahrazením náplňových kolon kolonou kapilární se začaly projevovat problémy související s rekrystalizací kyseliny šťavelové během analýzy a jejím postupným zanášením nástřikových

součástí plynového chromatografu. Řešení bylo nalezeno v náhradě této kyseliny kyselinou fosforečnou. Optimální dávka byla zjištěna na základě analýz standardů o koncentraci 1000 mg/l každé kyseliny, ke kterým bylo dávkováno známé množství kyseliny fosforečné ředěné 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u kyseliny fosforečné ředěné 1 : 5, kdy bylo výrazné maximum odezvy při dávce 10 µl v 1 ml vzorku. Kyselina ředěná v poměru 1 : 1 byla pro dávkování mikrostříkačkou příliš viskózní a při ředění 1 : 10 nebylo zjištěno maximum odezvy a odezvy jednotlivých kyselin byly mnohem nižší [5].

VHODNÉ CHROMATOGRAFICKÉ KOLONY

Pro stanovení nižších mastných kyselin můžeme použít klasické skleněné či nerez ocelové kolony o délce zhruba 1,5m (4). Existuje větší množství chromatografických náplní schopných dělit NMK, ne všechny však odolávají působení vody ve stanovovaných vzorcích a zároveň vysoké teplotě potřebné pro odpaření NMK. Dobré dělicí účinky vykazují náplně na bázi grafitizovaného uhlíku, např. Sterling FT, Carbowax C a Carbowax B. Jedná se o vysoce inertní materiály z aktivního uhlí, jejichž povrch je upraven tzv. grafitizací. Jejich sorpční schopnosti jsou upraveny pokrytím vysokovroucí kapalnou fází. Jako nejvhodnější se jeví Carbowax 20M [3].

Pro analýzu NMK můžeme s výhodou využít kapilární chromatografické kolony. Délka klasických náplňových kolon je limitována problémy s ustáleným tokem nosného plynu a vznikem zkratových proudů na asi 6 metrů. Délka kapilárních kolon může vzhledem k jejich permeabilitě dosahovat až 100 metrů, s počtem teoretických pater až $4 \cdot 10^5$. Analýza NMK se provádí na kolonách o délce zhruba 30 metrů. Charakteristickým parametrem těchto kolon je jejich průměr, který má vliv na účinnost kolony, retenční časy a kapacitu, a síla filmu stacionární fáze. Její hodnota je u běžných kolon 0,25 - 0,32 µm. Pro analýzu NMK používáme kolony s polární stacionární fází např. FFAP (směs polyethylenglykolu 20000 a kyseliny 2 - nitrotereftalové). Jedná se o kolony jako Chrompack CP-WAX 58, Stablewax DA nebo Nukol firmy Supelco. Použití kapilárních chromatografických kolon poskytuje lepší účinnost dělení, poskytuje užší a symetričtější píky a má kratší dobu analýzy než plynová chromatografie na náplňových kolonách.

OPTIMALIZACE PODMÍNEK SEPARACE

Metodika byla vypracována na přístroji Shimadzu GC-2010 vybaveném autosamplerem AOC-20i. K analýzám byla zvolena kapilární kolona Chrompack CP-WAX 58 / FFAP FS 25X.25, jako nosný plyn byl použit dusík, jehož optimální průtok byl zjištěn z minima Van Demteerovy křivky. Optimální průtok vodíku a vzduchu v plamenoionizačním detektoru byly zjištěny z měření ionizační účinnosti, což je závislost výšky píku na průtoku vodíku nebo vzduchu. Množství nastříkovaného vzorku bylo 1 µl, což zaručuje dostatečnou citlivost analýzy a systém přitom nezatěžuje velkým množstvím vody.

STANOVENÍ MASTNÝCH KYSELIN C₂ – C₆

Nižší mastné kyseliny (kyselina octová až kapronová) jsou látky rozpustné ve vodě, takže pro jejich analýzu ze vzorků není nutná žádná zvláštní předúprava. Nastříkuje se přímo 1 µl vodního vzorku, který byl po odstranění suspendovaných látek upraven pouze přidáním inaktivační kyseliny.

Podmínky analýzy :

- teplota termostatu : programovaná 90 °C – 10 °C/min – 140 °C
- teplota nástřiku 270 °C
- teplota detektoru 300 °C
- nástřik 1 µl
- tlak nosného plynu dusíku 400 kPa
- průtok nosného plynu 50,2 ml/min
- lineární rychlost 128,4 cm/s
- splitovací poměr 1 : 3,6
- průtok vzduchu pro FID 600 ml/min
- průtok vodíku pro FID 60 ml/min

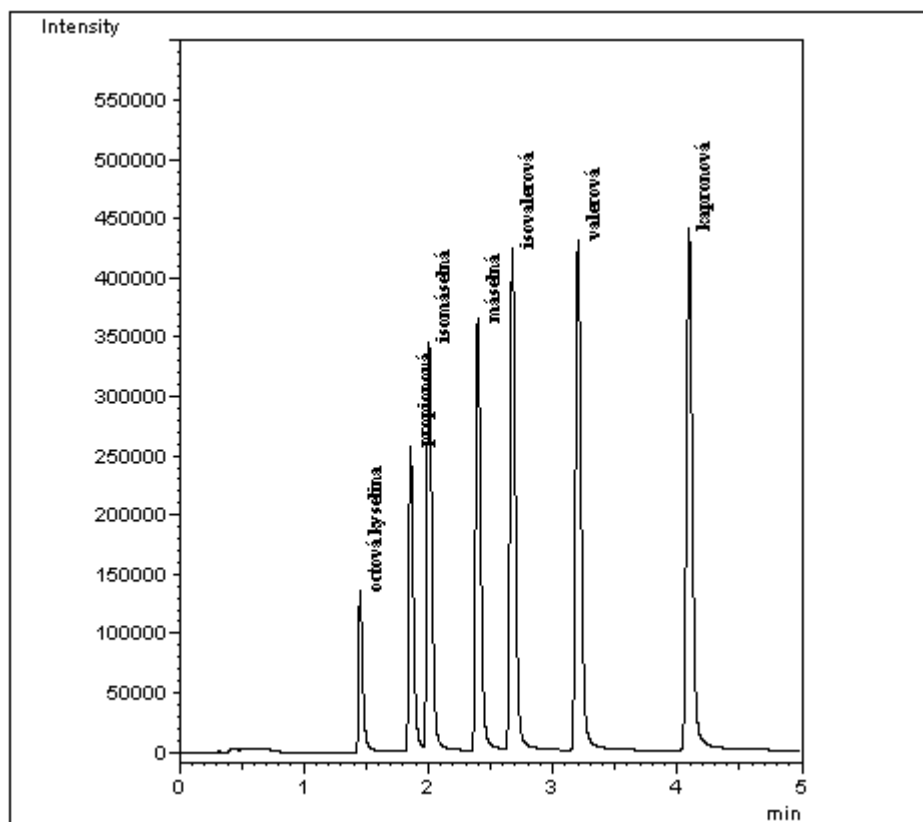
VYHODNOCENÍ ANALÝZ

K vyhodnocení se používá počítač propojený s plynovým chromatografem a vybavený softwarem Shimadzu GCsolution, který umožňuje zaznamenávat jednotlivé analýzy a vyhodnocovat je na základě kalibračních křivek. Kalibrační křivky mají přímkový charakter, který je ověřen až do koncentrace 1000 mg·l⁻¹. Při zjištění koncentrací NMK nad tuto hranici je nutné vzorek naředit, protože při vyšších koncentracích již není garantován přímkový charakter kalibračních křivek.

Reprodukovatelnost byla stanovena z deseti po sobě následujících nástříků standardní směsi NMK o koncentraci 1000 mg/l. Relativní standardní odchylky byly v rozmezí 2,13 % pro kyselinu octovou až 1,36 % pro kyselinu isomásešnou.

Výsledky se vyjadřují v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ jednotlivých kyselin. Detekční limit stanovení je 0,1 mg/l.

Typický chromatogram standardní směsi NMK je na obr.1.



Obr.1 Chromatogram standardní směsi nižších mastných kyselin o koncentraci $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

STANOVENÍ MASTNÝCH KYSELIN $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$

Stanovení kyselin $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ se velmi často provádí ve formě esterů, což je velice pracná a časově náročná metoda stanovení. V současné době jsou již na trhu kapilární chromatografické kolony, které umožňují přímé stanovení těchto látek jako volných kyselin. Jelikož se jedná o látky ve vodě nerozpustné, byly jejich standardy připravovány v hexanu. Ze vzorků kalů a odpadních vod je tudíž třeba je získat pomocí extrakce. Tento způsob a ověření správnosti je předmětem dalšího zkoumání.

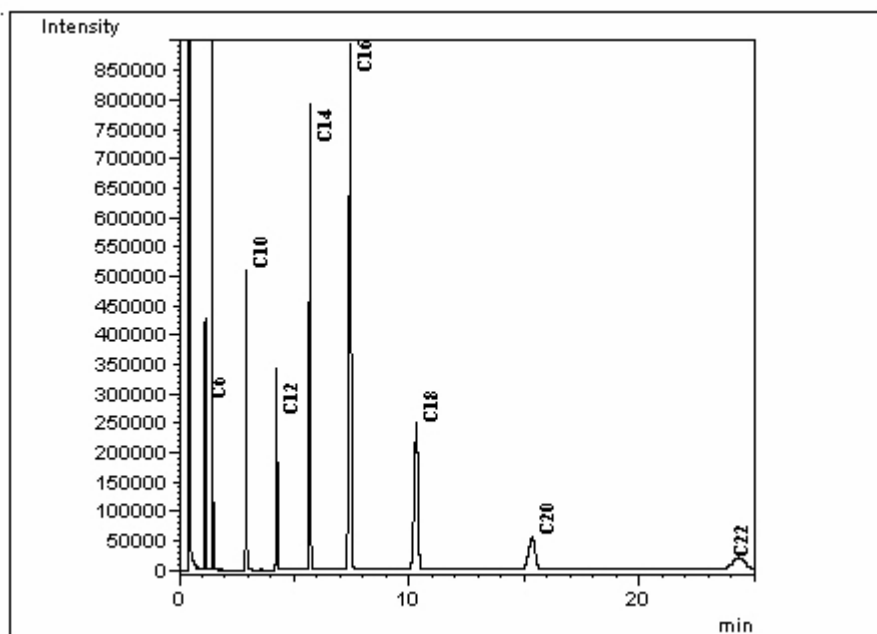
Jako separační chromatografická kolona byla použita rovněž kapilární kolona Chrompack CP-WAX 58 / FFAP FS 25X.25 instalovaná v plynovém chromatografu Shimadzu GC-2010. Vzorky byly aplikovány pomocí autosampleru AOC-20i.

Podmínky analýzy byly následující :

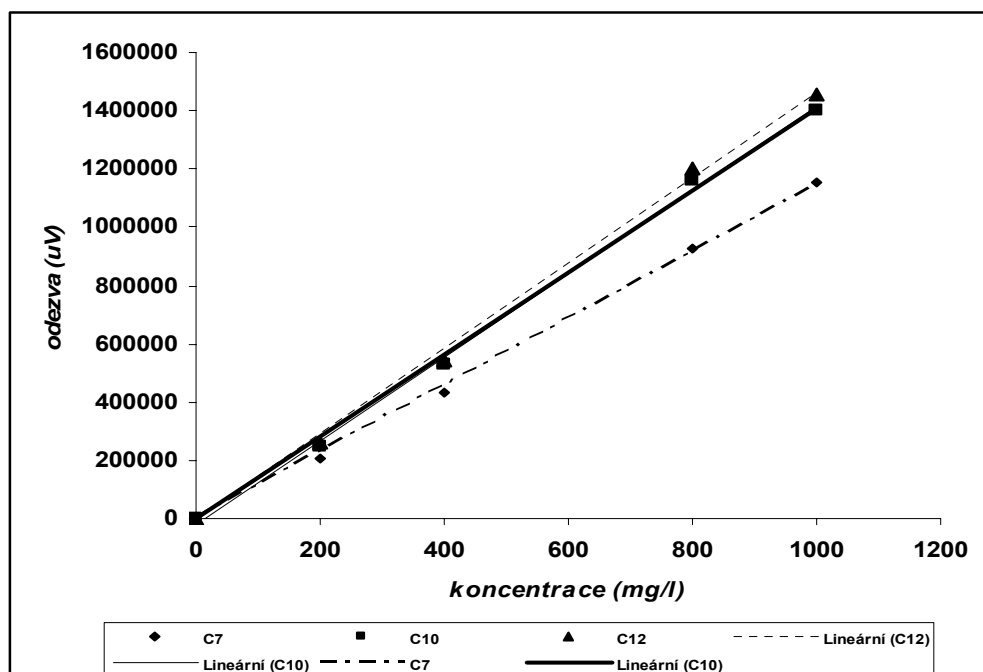
- teplota termostatu : programovaná $150^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}/\text{min} - 210^\circ\text{C} - 20 \text{ min}$
- teplota nástříku 270°C
- teplota detektoru 300°C
- nástřík $1 \mu\text{l}$
- tlak nosného plynu dusíku 400 kPa
- průtok nosného plynu $89,5 \text{ ml}/\text{min}$
- lineární rychlost $114,7 \text{ cm}/\text{s}$
- splitovací poměr 1 : 10
- průtok vzduchu pro FID $600 \text{ ml}/\text{min}$
- průtok vodíku pro FID $60 \text{ ml}/\text{min}$

Chromatogram standardní směsi VMK je na obr.2.

Kalibrační přímky VMK mají lineární charakter v širokém rozsahu koncentrací. Na obr.3 jsou kalibrační křivky pro kyseliny C₇, C₁₀ a C₁₂. Získané kalibrační křivky měly tvar přímky s rovnicí regrese $y = 11,45,4x$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9986$ (pro C₇, $y = 1408,2x$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9977$ (pro C₁₀) a $y = 1462,8x$ s hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,9972$ (pro C₁₂).



Obr.2 Chromatogram standardní směsi vyšších mastných kyselin C₆ – C₂₂



Obr.3 Kalibrační grafy vyšších mastných kyselin C₇, C₁₀ a C₁₂

ZÁVĚRY

Plynová chromatografie se ukazuje být nejspolehlivější a nejpřesnější metodou stanovení koncentrace nižších mastných kyselin. Tento systém se ukázal být velmi spolehlivý i během sériové analýzy značného množství vzorku. Velkou výhodou je, že pouze pozměněním parametrů je možno na stejné kapilární koloně a to metodou přímého nástřiku volných kyselin, analyzovat rovněž vyšší mastné kyseliny $C_7 - C_{22}$.

LITERATURA

1. Pokorná D., Zábranská J., Vodička O., Dohányos M.: Importance of the VFAs Determination during Transformation of Anaerobic Digesters from Mesophilic to Thermophilic Conditions in the PCWTP. 9th IWA Specialised Conference : Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, 237-240, Prague, 2003
2. C. de la Cruz Garcia, Hernandez J.L., Lozano J.S. Gas chromatographic determination of the fatty-acid content of heat-treated green beans. J.Chromatography A, 891, 2, 367-370, 2000
3. Pokorná D.: Kandidátská disertační práce, VŠCHT Praha, 1994
4. Zábranská J., Pokorná D., Dohányos M.: Stanovení kyseliny akrylové a nižších mastných kyselin $C_2 - C_6$ plynovou chromatografií. Hydrochémia '87. Bratislava.
5. Rosenberg T.: Optimalizace metod kvalitativního a kvantitativního stanovení produktů anaerobního rozkladu. Diplomová práce , VŠCHT Praha, 2001.

GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRRAFIE A JEJÍ VYUŽITÍ PŘI STANOVENÍ POLYCHLOROVANÝCH BIFENYLŮ A ORGANOCHLOROVÝCH PESTICIDŮ V PEVNÝCH VZORCÍCH

Alena Svobodová, Václav Tolma

*VÚV T.G.M. Praha, Podbabská 30
alena_svobodova@vuv.cz*

ÚVOD

Gelová permeační chromatografie (GPC) je dnes již klasická chromatografická technika, která se v hydroanalytických laboratořích využívá především k čištění surových extraktů z přírodních vzorků. Jejím principem je dělení směsi látek na základě velikosti a tvaru molekul. Stacionární fázi tvoří gel s póry definovaných rozměrů. Dělená látka je unášena mobilní fází, tj. směsí vhodných organických rozpouštědel. Molekuly, jejichž průměr je menší než průměr pórů, do pórů pronikají, tzn. zůstávají na koloně déle než velké molekuly, které kolonou procházejí rychleji.

VYUŽITÍ GPC

V laboratořích VÚV T.G.M. Praha používáme GPC techniku k čištění extraktů před stanovením polychlorovaných bifenyly (PCB) a organochlorových pesticidů (OCP) plynovou chromatografií s EC detekcí.

ZAŘÍZENÍ

GPC provádíme na HPLC sestavě fy Waters, která zahrnuje autosampler, čerpadlo, UV/VIS detektor a sběrač frakcí. K ovládání přístroje a sběru dat využíváme software CSW 32 fy DataApex. K vlastnímu chromatografickému dělení kolonu fy Waters Envirogel GPC Cleanup Column o rozměrech 19 x 300 mm, chráněnou předkolonou Envirogel GPC Guard Column (4,6 x 30 mm), obě s kopolymerem styren/divinylnbenzen jako náplní.

METODA STANOVENÍ A PODMÍNKY MĚŘENÍ

Cílem čištění je odstranění frakcí obsahujících tuky, síru a sirmé sloučeniny ze surových extraktů ze vzorků kalů, zemín, sedimentů a rybích tkání.

Při vývoji metody jsme vycházeli z doporučení normy EPA Method 3640A: Gel Permeation Cleanup a manuálu Waters GPC Cleanup System Operator's Guide.

Zásadním krokem je kalibrace metody pro určení časů pro sběr jednotlivých frakcí. Standardní směs obsahuje tyto sloučeniny: kukuřičný olej, bis(2-ethylhexyl)ftalát, methoxychlor, perylen a síru.

Podmínky pro začátek sběru frakce obsahující PCB a OCP jsou v uvedené normě definovány takto: z frakce musí být odstraněno 85 % obsahu ftalátu a frakce musí obsahovat 95 % obsahu methoxychloru. Sběr frakce je ukončen po eluci perylenu.

Po optimalizaci byly nalezeny následující podmínky měření: složení mobilní fáze je cyklohexan/ethylacetát v poměru 1:1 (v/v), průtok mobilní fáze 5 ml/min, velikost nástřiku extraktu 2 ml, vlnová délka 254 nm. Pracuje se při laboratorní teplotě.

Za daných podmínek je délka analýzy 30 min, frakce obsahující PCB a OCP se jímá mezi 10. a 15. min a její objem činí 25 ml.

VÝBĚR A PŘÍPRAVA VZORKŮ

Jako výchozí testovací vzorky pro stanovení PCB a OCP v pevných matricích byly použity referenční materiály i reálné vzorky sedimentů a rybích tkání. Přípravu vzorků provádíme podle zavedeného standardního operačního postupu (SOP), upraveny byly pouze závěrečné kroky, tj. k zakoncentrovanému surovému extraktu se přidá hexan, odpaří se na 2 ml a doplní se směsí cyklohexan/ethylacetát (1:1) na výsledný objem 4 ml, ze kterého se nástřikují na kolonu k čištění 2 ml.

Čištění dle SOP je založeno na vytřepání extraktu s koncentrovanou kyselinou sírovou a na SPE přes kolonky s aktivovanou práškovou mědí a silikagelem.

VÝSLEDKY

Z naměřených výsledků pro jednotlivé PCB a OCP obsažené v referenčním materiálu vyplývá, že průměrná výtěžnost metody stanovení s GPC čistícím krokem se pohybuje od 95 do 120 %. Ze vzájemného srovnání výsledků po čištění metodou SPE a GPC lze dále konstatovat, že většina dosažených výsledků je ve velice dobré shodě. Na rozdíl od klasického víceetapového SPE čištění přes kolonky, které vyžaduje značný podíl manuální práce, umožňuje GPC postup měření vzorků v automatické sekvenci, což považujeme za velkou výhodou.

Čištění pomocí GPC je rovněž vhodnější metoda pro látky, které degradují při styku s mědí (heptachlor, methoxychlor) nebo s kyselinou sírovou (α -endosulfan, β -endosulfan, aldrin, dieldrin, endrin).

Přehled všech stanovovaných parametrů, naměřené chromatogramy a výsledky zpracované v tabulkové formě jsou součástí posteru.

AOX A RUŠIVÝ VLIV CHLORIDŮ

Veronika Handová

VÚV TGM Praha

ABSTRAKT

AOX patří v současné době v ČR mezi zpoplatněné ukazatele. Některé průmyslové odpadní vody jsou charakterizovány relativně nízkým obsahem AOX (adsorbovatelných organicky vázaných halogenů) a širokým rozsahem obsahu anorganických chloridů ($0,1 \rightarrow 1,6 \text{ g.l}^{-1} \text{ Cl}^-$). Typickým příkladem jsou teplárenské odpadní vody.

Přesto, že uzanční způsob stanovení AOX definovaný ČSN EN 1485 „*Jakost vod - stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů*“ připouští obsah anorganických chloridů ve sledovaném vzorku do hodnoty 1 g.l^{-1} , zůstává otázkou nakolik je získaná výsledná hodnota AOX ovlivněna přítomností anorganických chloridů. Testovala jsem tento vliv na třech koncentračních úrovních AOX:

Matrice bez přídavku organického halogenu (slepý pokus, předpokládaná koncentrace $\text{AOX} = 0 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$)

přídavek organického halogenu pro potřeby Nařízení vlády 61/2003 Sb. (tj. na koncentraci $\text{AOX} = 30 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$)

tak, aby přídavek organického halogenidu byl na horním konci rozsahu přístroje (resp. stanovitelná dle standardního postupu přístrojem ECS 1200 bez ředění tj. koncentrace $\text{AOX} = 300 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$). Všechny uvedené koncentrační úrovně AOX byly testovány pro různé koncentrace chloridů ($0 - 1000 \text{ mg.l}^{-1}$).

Bylo zjištěno, že od koncentrace 300 mg.l^{-1} přesahuje hodnota slepého pokusu dolní mez pracovního rozsahu metody. Pro nízké nenulové hodnoty koncentrace AOX byla kritická již koncentrace chloridů vyšší než 700 mg.l^{-1} , kdy relativní chyba stanovení přesáhla 50 %.

KLÍČOVÁ SLOVA

AOX, inorganic chloride, standard methods

ÚVOD

V posledních desetiletích se věnuje velká pozornost stanovení halogenovaných organických sloučenin. Mnoho z těchto sloučenin je xenobiotických a jsou tedy potenciálním nebezpečím pro životní prostředí. Vzhledem k velkému množství halogenovaných sloučenin s různými chemickými a fyzikálními vlastnostmi by analýza každé sloučeniny zvlášť byla nepraktická a pravděpodobně v současnosti i nemožná. Pro rychlou a levnou indikaci sloučenin se používá metoda adsorpce těchto látek na aktivní uhlí, následná filtrace a spalování v proudě kyslíku při teplotě $950 - 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$. Vzniklé halogenidové ionty se stanoví např. mikrocoulometricky. Suma všech organických sloučenin s obsahem vázaného chloru, bromu nebo iodu, které se za určitých podmínek adsorbují na aktivní uhlí se nazývá AOX. Touto metodou je možné stanovit nejméně 95 % všech chloro-, bromo- nebo iodo- organohalogenů. Rušivým vlivem stanovení halogenovaných organických sloučenin je přítomnost anorganických chloridů. Tento problém je zvláště aktuální při stanovení AOX v průmyslových odpadních vodách, které jsou charakterizovány relativně nízkým obsahem AOX a širokým rozsahem obsahu chloridů ($0,1 - >1,6 \text{ g.l}^{-1} \text{ Cl}^-$). Typickým příkladem jsou teplárenské odpadní vody. Cílem této práce je zjistit vliv anorganických chloridů v oblasti $0 - 1000 \text{ mg.l}^{-1}$ na výsledek stanovení koncentrací AOX.

PRAKTICKÁ ČÁST

Koncentrační úrovně AOX

Vliv obsahu chloridů byl ověřován v celém koncentračním rozsahu chloridů (tj. $0 - 1000 \text{ mg.l}^{-1}$) na deseti koncentračních úrovních zvolených tak, aby bylo možno co nejlépe odhadnout nejnižší koncentrace, při nichž je vliv anorganického chloridu patrný resp. významný. Vliv chloridů byl zjišťován na třech koncentračních úrovních AOX:

- $\text{AOX} = 0 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Matrice bez přídavku organického halogenu (slepý pokus)),
- $\text{AOX} = 30 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Přídavek organického halogenu pro potřeby Nařízení vlády 61/2003 Sb.)
- $\text{AOX} = 300 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (Horní konec rozsahu přístroje (tj. stanovitelná koncentrace dle standardního postupu přístrojem ECS 1200 bez ředění)).

Modelové roztoky

Pro každou koncentrační úroveň AOX byla připravena následující řada modelových roztoků:

1. slepé pokusy pro odstínění vlivu prostředí ($\rho(\text{Cl}^-) = 0 \text{ mg.l}^{-1}$, $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 0 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$)
2. standard AOX ($\rho(\text{Cl}^-) = 0 \text{ mg.l}^{-1}$, $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 30$ nebo $300 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$)
3. slepé pokusy pro zjištění vlivu chloridů ($\rho(\text{Cl}^-) = 50, 100, 200, 250, 300, 400, 500, 700$ nebo 1000 mg.l^{-1} , $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 0 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$)

4. Modelové roztoky s definovaným obsahem Cl^- ($\rho(\text{Cl}^-) = 50, 100, 200, 250, 300, 400, 500, 700$ nebo 1000 mg.l^{-1}), $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 30$ nebo $300 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$

Všechny roztoky byly připraveny z ultračisté vody připravené přístrojem MILLI Q 185 okyselené kyselinou dusičnou na $\text{pH} < 2$ dle níže uvedené normy. Roztoky s nenulovou hodnotou koncentrace AOX (roztoky ad2 a ad4) byly naspikovány standardním roztokem p- chlorofenolu na koncentraci $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 30$ nebo $300 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Příslušná koncentrace anorganických chloridů v jednotlivých vzorcích byla získána ředěním základního roztoku chloridu sodného.

Stanovení AOX dle bodu 3 a 4 bylo pětkrát zopakováno. Standard AOX (bod 2) byl připraven jeden pro každou denní řadu. Slepý pokus dle bodu 1 byl připraven minimálně jeden pro každou denní řadu.

Metoda a přístrojové vybavení

Stanovení bylo prováděno na přístroji firmy Euroglas ECS 1200 podle normy ČSN EN 1485 „Jakost vod - stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)“ vsádkovým způsobem.

Postup práce

Modelový roztok pro zjištění vlivu chloridů na výsledek stanovení AOX byl připraven naspikováním vody v zábrusové Erlenmeyerově baňce ($V = 250 \text{ ml}$) standardním roztokem AOX ($\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$) a chloridů $\rho_{\text{Cl}} = 10 \text{ g.l}^{-1}$. Ke 100 ml takto připraveného modelového roztoku bylo přidáno 5 ml zásobního roztoku dusičnanu sodného a pH bylo upraveno přidávkem koncentrované kyseliny dusičné na hodnotu $\text{pH} < 2$. Po přidávku cca 50 mg aktivního uhlí byla baňka uzavřena, suspenze 60 minut třepána a ihned zfiltrována. Filtrační koláč byl promyt 25 ml promývacího roztoku dusičnanu a poté cca 10 ml vody upravené přístrojem MILLI Qplus 185. Vlhký filtr s filtračním koláčem resp. uhlí s adsorbátem byl v křemenné spalovací lodičce spálen v proudu kyslíku při $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$. Ionty halogenů byly stanoveny mikrocoulometricky.

VÝSLEDKY

Výsledky stanovení AOX ve vzorcích jsou uvedeny v Tabulce 1. Tabulka 1 obsahuje koncentrace anorganických ($\rho(\text{Cl}^-)$) a organických ($\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX})_{\text{c,Cl}^-}$) chloridů, průměrné hodnoty stanovení slepých pokusů (bod 2) a slepý pokus pro zjištění příspěvku chloridů (bod 3), směrodatné odchylky měření slepých pokusů S_{0,Cl^-} a jejich vyjádření v procentech $S_{r,0,\text{Cl}^-}$. Přírůstek vlivem chloridů byl stanoven jako rozdíl koncentrace AOX stanoveného ve vzorku připraveného dle bodu 3 (resp. 4) a průměrného slepého pokusu dle bodu 1 (resp 2). Průměry pěti měření dle bodu 2 a 4 obsahuje sloupec $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX})_{30, \text{Cl}^-}$. Odpovídající směrodatné odchylky jsou umístěny ve sloupcích S_{30,Cl^-} a $S_{r,30,\text{Cl}^-}$. V tabulce jsou vyznačeny koncentrace chloridů, kdy rozdíl Δ_{30,Cl^-} a relativní směrodatná odchylka $S_{r,30,\text{Cl}^-}$ překročila 10% (tj. hodnotu povolené chyby). Vliv chloridů o koncentraci $C_{\text{Cl}^-} = 250 \text{ mg.l}^{-1}$ byl zjišťován pouze pro koncentraci $30 \text{ } \mu\text{g AOX.l}^{-1}$.

Tabulka 1: „Vliv anorganických chloridů na výsledek stanovení AOX“

$\rho(\text{Cl}^-)$	AOX = $0 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$			AOX = $30 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$				AOX = $300 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$			
	a	S_{0,Cl^-}	$S_{r,0,\text{Cl}^-}$	b	$\Delta_{30,0,\text{Cl}^-}$	S_{30,Cl^-}	$S_{r,30,\text{Cl}^-}$	c	$\Delta_{300,0,\text{Cl}^-}$	S_{300,Cl^-}	$S_{r,300,\text{Cl}^-}$
mg.l^{-1}	$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$	%	$\mu\text{g.l}^{-1}$	%	$\mu\text{g.l}^{-1}$	%	$\mu\text{g.l}^{-1}$	%	$\mu\text{g.l}^{-1}$	%
0	$3,7^{1,2}$	1,9	51	$32,4^1$		$3,3^1$		315^1		4,0	1,3
50	$4,2^2$	1,4	33	32,9	1,5	2,4	7,2	331	5,1	12	3,7
100	$2,8^2$	1,7	25	33,0	1,9	2,8	8,2	333	5,7	6,7	2,0
200	$3,1^2$	0,5	16	36,5	13 (!!)	2,2	6,0	331	5,1	2,9	0,9
250 ³	10,2	4,3	42	38,3	18	2,7	7,0				
300	9,5	3,9	36	36,9	14	3,1	8,4	319	1,3	0,7	0,2
400	13,6	3,8	28	47,2	46	15	33 (!!)	327	3,8	15	4,7
500	14,6	1,4	10	48,7	50	6,2	13	336	6,7	1,0	0,3
700	15,0	5,5	37	51,5	59	4,4	8,5	343	9,0	13	3,8
1000	25,2	9,4	37	52,9	63	5,3	10,0	340	7,9	8,9	2,6

1) Hodnoty modelových roztoků s nulovým obsahem Cl jsou ve všech případech průměry za celé sledované období

2) pod nejnižším pracovním rozsahem

3) imisní standard dle nařízení vlády 61/2003

(!!) překročení povoleného rozdílu dvou stanovení (tj. 10%)

a - $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX})_{0,\text{Cl}^-}$ průměr výsledků 5 měření hm. konc. AOX v modelovém roztoku obsahujícím pouze anorganické chloridy, (bod 3)

b - $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX})_{30,\text{Cl}^-}$ průměr výsledků 5 měření hm. konc. AOX v model. roztocích připravených dle bodu 4 (koncentrační úroveň AOX = 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$)

c - $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX})_{300,\text{Cl}^-}$ průměr výsledků 5 měření hm. konc. AOX v model. roztocích připravených dle bodu 4 (koncentrační úroveň AOX = 300 $\mu\text{g.l}^{-1}$)

Obdobným postupem jsou sumarizována i výsledky získané pro koncentraci 300 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Pro lepší posouzení, zda je možno vliv anorganických chloridů na nižší koncentrace AOX nějakým způsobem kvantifikovat obsahují poslední tři kolonky v tabulce absolutní přírůstky vlivem chloridů (tj. rozdíly modelových roztoků připravených dle bodů 4 a 1 (resp. průměrného slepého pokusu). Přírůstky jsou v tomto případě označeny $\Delta_{0,\text{s,Cl}^-}$, $\Delta_{30,\text{s,Cl}^-}$, $\Delta_{300,\text{s,Cl}^-}$.

$\rho(\text{Cl}^-)$	$\Delta_{0,\text{s,Cl}^-}$	$\Delta_{30,\text{s,Cl}^-}$	$\Delta_{300,\text{s,Cl}^-}$
mg.l^{-1}	$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$
0			
50		0,5	16
100		0,6	18
200		4,1	16
250 ¹	6,5	5,9	
300	5,8	4,5	4
400	9,9	14,8	12
500	10,9	16,3	21
700	11,3	19,1	28
1000	21,5	20,5	25

$\rho(\text{Cl}^-)$ – hmotnostní koncentrace chloridů v modelovém roztoku

S_{0,Cl^-} – odhad směrodatné odchylky 5 měření hmotnostní koncentrace AOX v modelovém roztoku dle bodu 3 po korekci na denní slepý pokus

$S_{r,0,\text{Cl}^-}$ – relativní vyjádření S_{0,Cl^-}

S_{30,Cl^-} – odhad směrodatné odchylky 5 měření hmotnostní koncentrace AOX v modelovém roztoku dle bodu 4 obsahujícího 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$ AOX a $\rho(\text{Cl}^-)$ po korekci na denní slepý pokus

$S_{r,30,\text{Cl}^-}$ – relativní vyjádření S_{30,Cl^-}

S_{300,Cl^-} – odhad směrodatné odchylky 5 měření hmotnostní koncentrace AOX v modelovém roztoku dle bodu 4 obsahujícího 300 $\mu\text{g.l}^{-1}$ AOX a $\rho(\text{Cl}^-)$ po korekci na denní slepý pokus

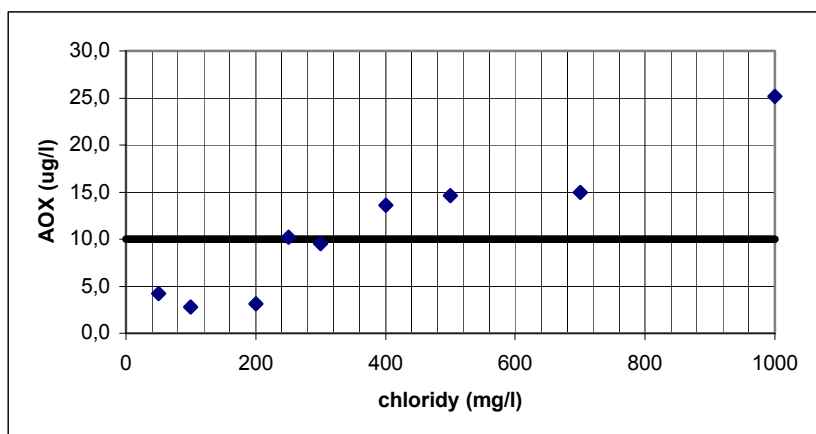
$S_{r,300,\text{Cl}^-}$ – relativní vyjádření S_{300,Cl^-}

$\Delta_{30,0,\text{Cl}^-}$, $\Delta_{300,0,\text{Cl}^-}$ – relativní přírůstek vlivem chloridů (%)

$\Delta_{0,\text{s,Cl}^-}$, $\Delta_{30,\text{s,Cl}^-}$, $\Delta_{300,\text{s,Cl}^-}$ – přírůstek vlivem chloridů ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

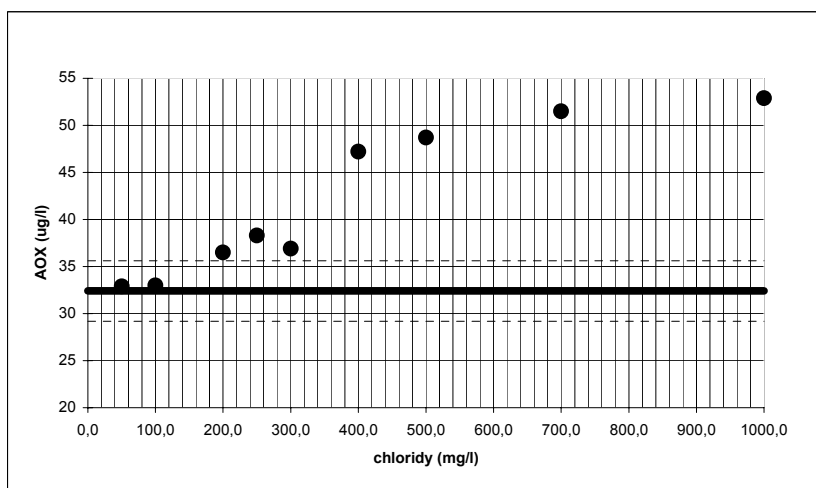
Ovlivnění výsledku stanovení AOX přítomností různé koncentrace anorganických chloridů ukazují grafy 1-3. Graf 1 dokumentuje vliv přídavku anorganických chloridů na výsledek slepého stanovení AOX tzn. $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 0 \mu\text{g.l}^{-1}$. Graf 2 ukazuje změnu koncentrace AOX v závislosti na koncentraci anorganických chloridů a v Grafu 3 je prezentován relativní přírůstek koncentrace AOX způsobený zvyšující se koncentrací chloridů.

Pro ilustraci je v obou grafech znázorněna povolený rozdíl dvou stanovení dle ČSN EN 1485 (10 %). V grafu 3 je kromě uvedeného rozdílu znázorněna i povolený rozdíl dvou hodnot.



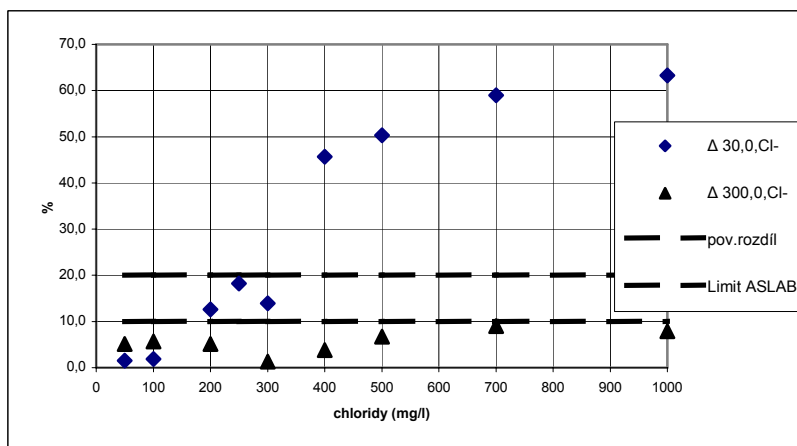
Graf 1: Vliv přidavku anorganických chloridů na výsledek slepého stanovení AOX

(Nejnižší pracovní rozsah metody ($\rho_{Cl}(AOX) = 10 \mu g.l^{-1}$) je v obrázku znázorněn silnou plnou čarou)



Graf 2: Změna koncentrace AOX v závislosti na koncentraci anorganických chloridů

(Průměrná hodnota AOX bez vlivu chloridů získaná jako průměr 10 měření = $33 \mu g.l^{-1}$. V obrázku je znázorněna silnou čarou. Povolný rozdíl dvou stanovení $\pm 10\%$ ilustrují tečkované čáry)



Graf 3 : Relativní přírůstek koncentrace AOX vlivem anorganických chloridů

VYHODNOCENÍ

1. Vliv chloridů na slepý pokus.

Strannost způsobená chloridy (tabulka 1, sloupec a,b,c, graf 1) roste stejně jako směrodatná odchylka stanovení (S_{0,Cl^-}). Od koncentrace chloridů 300 mg l^{-1} přesahuje hodnota slepého pokusu nejnižší pracovní rozsah.

2. Vliv chloridů na modelové roztoky s nízkou koncentrací AOX = $30 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$

Strannost roste s rostoucí koncentrací chloridů ve vzorku. Povolený rozdíl dvou stanovení definovaný dle ČSN EM 1485 stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) - poznámka 1 k bodu 8,2,1 (tj. 10 %) překračuje již přídavek $200 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}^-$ (graf 2). Od 400 mg l^{-1} dosahuje pozitivní strannost desítek $\mu\text{g AOX l}^{-1}$. Je překročena i pomyslná hranice 20 %ní strannosti (20 % je hodnota tolerance, kterou v roce 2003 použil ASLAB pro vyhodnocení úspěšnosti laboratoří). Při $700 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}^-$ přesahuje hodnota strannosti 50 %.

Ze zjištěných výsledků plyne, že pro koncentrační úroveň $\text{AOX} = 30 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ je hmotnostní koncentrace anorganických chloridů, při které dochází k překročení chyby měření 10 %, $\rho(\text{Cl}^-) = 200 \text{ mg l}^{-1}$.

3. Vliv chloridů na modelové roztoky s koncentrací AOX = $300 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$

U koncentrační úrovně $\text{AOX } 300 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ významný vliv anorganických chloridů nebyl prokázán (graf 3).

DISKUSE

U vzorků s nízkou koncentrací AOX, u kterých nepřipadá v úvahu snížení vysokého obsahu anorganických chloridů naředěním ($\rho_{\text{Cl}^-}(\text{AOX}) = 10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) je s požadovanou přesností a správností možno AOX stanovit pouze do $\rho(\text{Cl}^-) = 200 \text{ mg l}^{-1}$. Od $700 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}^-$ překračuje strannost 50 % a správnost výsledku se stává diskutabilní.

Problém vlivu chloridů na stanovení AOX částečně řeší ČSN EN ISO 9562 (757531) „**Jakost vod – stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)**“. Podle ní není obsah chloridů $>400 \text{ mg l}^{-1}$ odstranitelný naředěním vzorku a doporučuje v tomto případě použít kolonkovou metodu, což může být v ČR spojeno s obtížemi, neboť řada laboratoří provádí stanovení AOX vsádkovým způsobem.

ZÁVĚR

Bylo potvrzeno, že za podmínek vyhovujících normě jsou nálezy AOX ovlivněny přítomností anorganického chloridu již při koncentracích nižších než $1000 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}^-$, jak je uvedeno v normě. Přítomnost anorganických chloridů ve vzorku se projevuje především v pozitivní strannosti nálezů AOX. Se stoupající koncentrací anorganických chloridů se tato strannost zvyšuje. Zhruba do $200 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}^-$ se pohybuje v jednotkách AOX, od $400 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}^-$ v desítkách $\mu\text{g l}^{-1} \text{ AOX}$. Vzorky s koncentrací anorganického chloridu $>700 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}^-$ jeví 50 % strannost a jsou tedy jen obtížně přijatelné. Opakovatelnost stanovení je přítomností anorganického chloridu ovlivněna méně dramaticky než správnost, tento vliv se logicky projevuje především ve vzorcích s nižší koncentrací AOX. Tyto závěry potvrzuje i ČSN EN ISO 9562 (757531) „**Jakost vod – stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)**“. Podle této normy (str. 8 odstavec 9.3.2.2) „*není možno koncentraci anorganických chloridů 500 – 1000 mg l^{-1} snížit ředěním,...* V tomto případě norma doporučuje využít kolonkové metody.

LITERATURA

1. ČSN EN 1485 Jakost vod - stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)
2. ČSN EN ISO 9562 (757531) „**Jakost vod – stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)**“

MOŽNOSTI VYUŽITÍ IONTOVÉ CHROMATOGRRAFIE V HYDROANALYTICKÉ LABORATOŘI

Eva Vymazalová, Vladimíra Belušová

VÚV T.G.M. Podbabská 30, 160 62 Praha 6
eva_vymazalova@vuv.cz

Kapalinová chromatografie iontů (iontová chromatografie) je metoda používaná ke stanovení anorganických anionů a kationů, přechodných kovů a nízkomolekulárních organických kyselin a zásad v kapalných vzorcích.

K separaci iontů je využívána iontová výměna, detekce je převážně vodivostní. Použitím supresoru je zajištěno snížení vodivosti eluentu a současně zvýšení vodivosti stanovovaných analytů, což přispívá ke snižování detekčních limitů až o několik řádů.

Iontová chromatografie je často ustanovena jako rozhodčí metoda pro analýzy anorganických anionů ve složkách životního prostředí, protože je jen velmi málo jiných metod, kterými je možno stanovit více anionů v jedné analýze. To však neplatí pro anorganické kationy, kde jsou rozhodčí metody založeny spíše na spektroskopických technikách.

Hlavní interference v iontové chromatografii jsou působeny zejména jinými ionty, které eluují v časovém prostoru hledaného iontu. Problematickým zůstává stanovení iontů v nízkých koncentracích v přítomnosti vysokých obsahů jiných iontů.

V hydroanalytické laboratoři VÚV T.G.M. v Praze pracujeme s přístrojem DIONEX ICS 2500 s pumpou IP 25, vodivostním detektorem CD 25A a automatickým podavačem AS 50. Používáme kolonu AS9-HC s předkolonou AG9-HC. Pracujeme s průtokem 1ml/min a s nástřikem 25 µl. Jako eluent používáme 9mmol Na₂CO₃. Před analýzou je vzorek přefiltrován přes jednorázový filtr 0,45 µm. Vysoce znečištěné vzorky jsou ředěny tak, aby vodivost nastříkovaného vzorku nebyla vyšší než cca 80 mS/m.

Iontovou chromatografií používáme pro stanovení 6 anionů (fluoridy, chloridy, dusitany, dusičnany, o-fosforečnany a sírany) v různých typech vod (např. vody srážkové, povrchové, odpadní vody komunální i průmyslové, vody ze zatopených povrchových dolů, podzemní vody z území se starou ekologickou zátěží) a vodních výluzích. Jde tedy opravdu o velice rozdílné vzorky s nejrůznějšími kombinacemi obsahů jednotlivých anionů - od koncentrací blízkých detekčním limitům až po koncentrace o několik řádů vyšší.

Museli jsme proto připravit několik kalibračních křivek s různými rozsahy a různými kombinacemi rozsahů jednotlivých anionů. V následujících tabulkách jsou uvedeny kalibrační roztoky pro přípravu 2 kalibračních křivek.

Příprava kalibrační křivky - srážky

Koncentrace jednotlivých aniontů (mg/l)

anion	kal. rozt. 1	kal. rozt. 2	kal. rozt. 3	kal. rozt. 4	kal. rozt. 5
fluoridy	0,2	1	2	3	5
chloridy	1	5	10	15	20
dusitany	0,05	0,1	0,2	0,5	1
dusičnany	1	5	10	15	20
fosforečnany	0,05	0,1	0,2	0,5	1
sírany	1	5	10	15	20

Příprava kalibrační křivky - povrchové vody**Koncentrace jednotlivých aniontů (mg/l)**

aniont	kal. rozt. 1	kal. rozt. 2	kal. rozt. 3	kal. rozt. 4	kal. rozt. 5
fluoridy	0,2	1	2	3	5
chloridy	5	10	25	50	75
dusitany	0,1	0,5	1	1,5	2
dusičnany	5	10	25	50	75
fosforečnany	0,1	0,5	1	1,5	2
síraný	5	10	25	50	75

Iontová chromatografie se v naší laboratoři velice osvědčila pro analýzy srážkových vod, kde jsou koncentrace všech stanovovaných anionů velmi nízké.

Iontová chromatografie se též jeví jako nejjednodušší a nejpřesnější metoda pro stanovení síranů ve všech typech analyzovaných vzorků. Totéž lze říci i v případě stanovení fluoridů –viz úspěšnost laboratoři v mezilaboratorním porovnání zkoušek.

Interference se projevují zejména při stanovení fosforečnanů v běžných neznečištěných povrchových vodách, kde je jejich koncentrace výrazně nižší než koncentrace síranů. Fosforečnany nejsou při analýze detekovány vzhledem k tomu, že eluují v blízkosti síranů, takže malý pík odpovídající obsahu fosforečnanů vedle velkého píku síranů nebývá často ani zaznamenán a vyhodnocen.

ZÁVĚRY

Výhody iontové chromatografie:

stanovení velkého počtu iontů v průběhu jediné analýzy trvající cca 30 min

umožňuje analýzy zabarvených vzorků, u kterých nelze použít klasické fotometrické metody

spolehlivost a přesnost při analýzách vodných vzorků s nízkým obsahem iontů

velký rozsah použití vzhledem k jednoduché úpravě vysoce koncentrovaných vodných vzorků pouhým ředěním

snadná předúprava vzorku (filtrace)

uživatelsky „přátelský“ software a snadná obsluha přístroje

Nevýhody:

vyšší pořizovací cena zařízení, která však může být kompenzována maximálním využitím při zapojení automatického podavače

Rozšíření iontové chromatografie v hydroanalytických laboratořích v ČR

(údaje z vyhodnocení mezilaboratorních porovnání zkoušek ASLAB, OR-CH-5/05 a OR-CH-6/05.)

parametr	%laboratoří, které použily k analýze IC
----------	---

chloridy	10.80%
sírany	9.94%
dušičnany	8.15%
dusitany	2.89%
o-fosforečnany	1.92%
fluoridy	9.30%
vápník	1.21%
hořčík	1.21%
sodík	2.53%
draslík	5.88%

Úspěšnost laboratoří v MPZ

parametr	celková úspěšnost laboratoří	úspěšnost laboratoří při užití IC
sírany	95,3%	100%
fluoridy	89,5%	100%

Údaje v této tabulce potvrzují i naše zjištění, že iontová chromatografie zjednoduší práci a výrazně zvýší přesnost výsledků analýz u parametrů, které doposud byly stanovovány pracnějšími a méně přesnými metodami.

Podrobnější informace a chromatogramy budou uvedeny na plakátovém sdělení v průběhu konference.

ZPŮSOBY MĚŘENÍ PRODUKCE BIOPLYNU PŘI TESTOVÁNÍ ANAEROBNÍ ROZLOŽITELNOSTI

Pavla Šmejkalová

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6
E-mail: pavla.smejkalova@vscht.cz*

ÚVOD

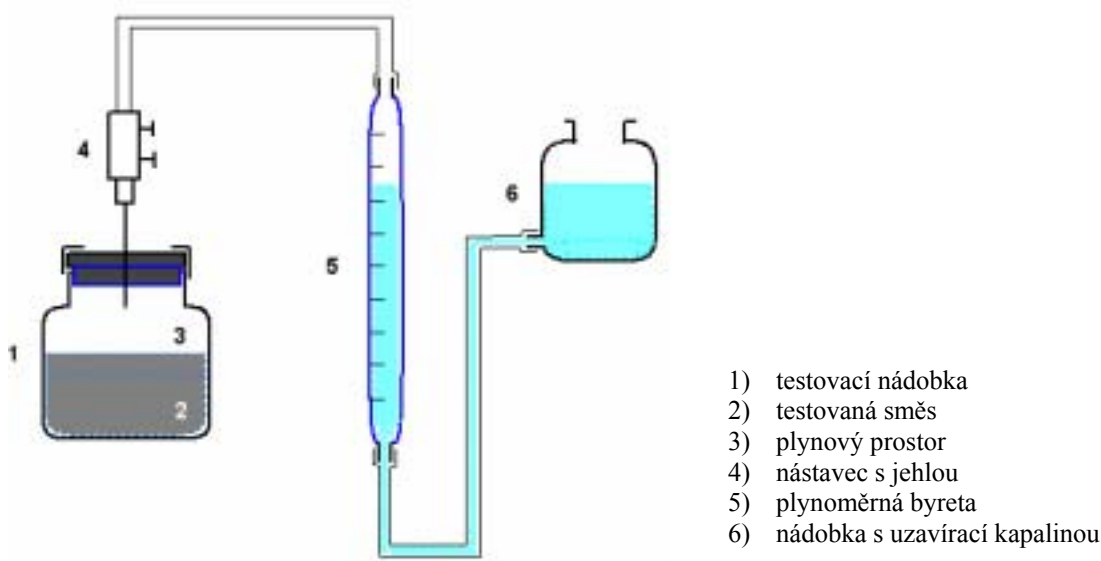
Anaerobní čištění odpadních vod a anaerobní stabilizace kalů označované souhrnným názvem „methanizace“ je soubor procesů, při nichž směsná kultura mikroorganismů postupně rozkládá biologicky rozložitelnou organickou hmotu bez přístupu vzduchu za vzniku bioplynu jako konečného produktu. Methan – hlavní složka bioplynu – činí tento proces atraktivní z hlediska pozitivní energetické bilance.

Sledování a optimalizaci průběhu rozkladného procesu, určení technologických parametrů potřebných při řešení provozních problémů či při zapracování anaerobního procesu umožňují testy anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek. Tyto testy probíhající v anaerobních podmínkách vyžadují práci v uzavřeném prostoru při konstantní teplotě kultivace. Ta je nezbytná nejen pro zachování vhodných životních podmínek mikroorganismům ale zejména právě pro přesné odečítání objemu nebo tlaku vyprodukovaného plynu, které je (vedle dalších parametrů – CHSK, složení bioplynu apod.) základem správného vyhodnocení testů. Na způsobu a přesnosti měření závisí ve velké míře spolehlivost a reprodukovatelnost testu.

OBJEMOVÉ MĚŘENÍ PRODUKCE PLYNU

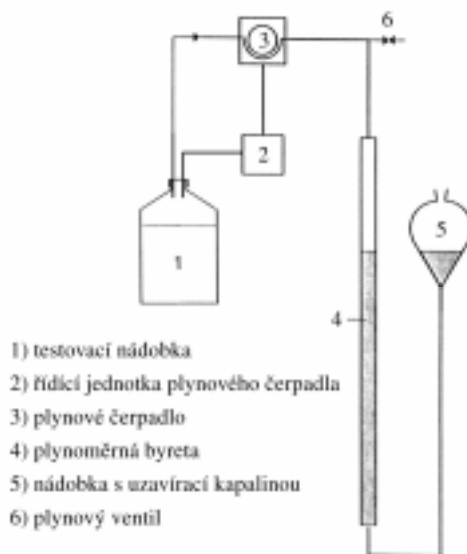
Nejčastěji používanou metodou je objemové měření produkce plynu, které je založeno na principu měření objemu kapaliny plynem vytlačené.

Testované materiály jsou inkubovány v plynotěsných skleněných sérových lahvích opatřených gumovým septem zajištěným převlečnou hliníkovou maticí. Plyn hromadící se v plynovém prostoru baňky je v určitých časových intervalech (zpočátku testu 1 – 2x denně, ke konci pokusu, kdy je vývin plynu již pomalejší, 2 – 3x týdně) přepuštěn do plynoměrné byrety. K přepuštění dojde díky přetlaku v lahvičce jejím spojením s byretou pomocí hadičky opatřené nástavcem s jehlou, která je zavedena skrz gumové těsnění uzávěru. Uvolněný plyn vytlačí z byrety uzavírací kapalinu, kterou je nasycený roztok NaCl okyselený HCl na pH 4,5 zabráňující rozpouštění CO₂, do nádoby otevřené do atmosféry. Po vyrovnání hladiny kapaliny v nádobce s hladinou v byretě je možno odečíst objem expandovaného plynu (obr. 1) (Šmejkalová, 1998).



Obr. 1: Schéma aparatury pro testy rozložitelnosti s diskontinuálním objemovým měřením produkce plynu

Existuje také možnost automatického objemového měření plynové produkce, kdy se vyprodukovaný bioplyn kumuluje v plynovém prostoru, dokud řídicí elektrody nespustí čerpadlo převádějící plyn do měřicí byrety, která je naplněna roztokem NaOH o koncentraci 2 mol.l^{-1} . Zde dojde k absorpci oxidu uhličitého, takže naměřený objem odpovídá produkci methanu (obr. 2) (Baumann, Müller, 1996).



Obr. 2: Schéma aparatury pro testy rozložitelnosti s automatickým objemovým měřením produkce plynu

Přesnost metody objemového měření produkce plynu je ovlivněna teplotou měřicí aparatury, rozpouštěním CO_2 v uzavírací kapalině (vlivem tlaku, pH, velikosti plynového prostoru, teploty apod. (Birch *et al.*, 1989)), kvalitou septa, ucpáváním jehly, krystalizací uzavírací kapaliny, zručností při měření apod. Hlavní předností je snadná manipulace s testovacími lahvíčkami i s aparaturou a také cenová dostupnost, neboť aparatura je snadno sestavitelná z běžně dostupného laboratorního nádobí. Navíc toto měřicí zařízení není náchylné k poruchám způsobeným vlhkostí prostředí.

TLAKOVÉ MĚŘENÍ PRODUKCE PLYNU

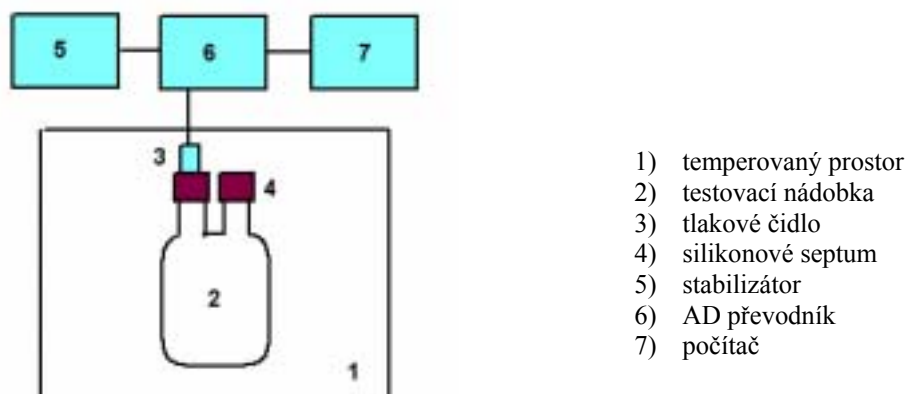
Metoda tlakového měření plynu spočívá buď v přímém měření tlaku spojením tlakoměru s testovací lahvíčkou pomocí hadičky s jehlou (Pagga, Beimborn, 1993), nebo využívá citlivých tlakových snímačů, které reagují elektrickým signálem na změny tlaku v měřeném prostředí. Závislost tohoto signálu na tlaku je lineární, a tudíž jeho vzrůst ve známém a konstantním objemu plynového prostoru za konstantní teploty odpovídá produkci plynu.

Pro měření produkce bioplynu v laboratorních modelech nebo měrných celách je možno s výhodou použít polovodičové tlakové snímače. Jsou založeny na principu využití piezorezistenčního jevu v difúzní vrstvě polovodiče. Jako nejvhodnější materiál byl vybrán křemík. Měřený tlak způsobuje průhyb membrány zhotovené z křemíku s vodivostí typu N, na níž jsou vytvořené difúzní odpory příměsí typu P. Při deformaci membrány dochází k anizotropní změně vodivosti těchto odporů, které jsou zapojeny do Wheatstonova můstku. Na membráně je ze strany odporů vytvořena krycí vrstva Silox z oxidu křemíku jako ochrana proti vlhkosti. Snímač je uzavřen do vhodného pouzdra podle druhu měřeného média tak, aby toto médium působilo na membránu z měřicí strany, přičemž na stranu difúzních odporů a přívod působí referenční, tj. atmosférický tlak. Podle požadovaného rozsahu měřených tlaků je možno použít i další typy snímačů, které mají membránu ze speciální nerezové oceli (Omega, 1991). Přístroje vybavené dynamickou kompenzací atmosférického tlaku pomocí nezávislého vestavěného barometru umožňují v kterémkoli okamžiku rychlé přepínání mezi absolutním tlakem a přetlakem bez významného vlivu na nejistotu měření (http://www.dex.cz/new_dex_site/files/wpist20cz.html).

V testu je pak snímač vložen do silikonového těsnění testovací nádoby (obr. 3), druhým otvorem jsou přidávány substráty a prováděny odběry bioplynu injekční stříkačkou přes silikonové septum. Výstup dat na PC je veden přes AD převodník.

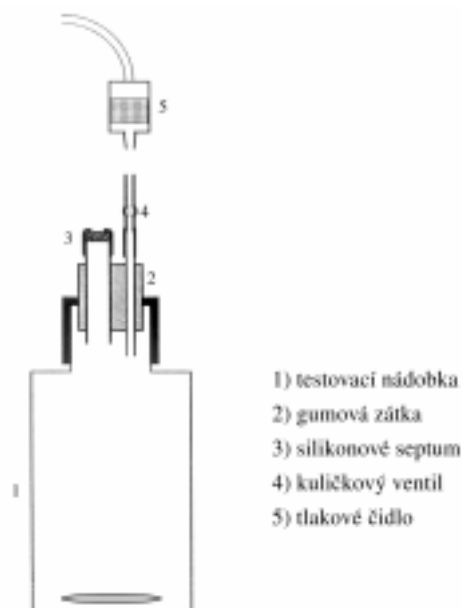
Tato metoda je náročná na těsnost měřicí nádoby i samotného čidla (Zábranská a kol., 1990) a v běžné šíři měření i velice nákladná. Problémem je i agresivní působení vlhkosti na difúzní odpory, dochází k zanášení čidla

testovaným materiálem, které značně zkracuje jeho životnost (Vodička a kol., 2001). Výhodou je však možnost kontinuálního záznamu tlakové změny, ze kterého lze počítat okamžitou rychlost produkce bioplynu.



Obr. 3: Schéma aparatury pro testy rozložitelnosti s kontinuálním tlakovým měřením produkce plynu

Tlak plynu může být měřen též diskontinuálně například pomocí aparatury znázorněné na obr. 4. K měřené baňce je připojeno vnější tlakové čidlo přes trubičku s korálkem, po jehož stlačení dvěma prsty se plyn nahromaděný v plynovém prostoru baňky uvolní a jeho tlak je čidlem zaznamenán (Müller, 1996; <http://www.omegaeng.cz/>).



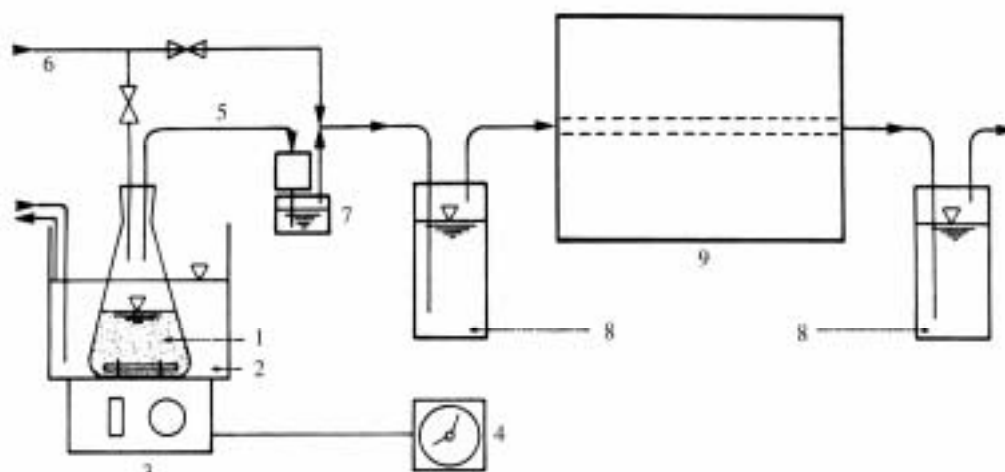
Obr. 4: Schéma aparatury pro testy rozložitelnosti s diskontinuálním tlakovým měřením produkce plynu

Tato metoda se pro svou přesnost a prostorovou nenáročnost jeví jako optimální pro testy libovolné šíře. Současně s měřením objemu či tlaku je prováděna kvalitativní analýza bioplynu pomocí plynové chromatografie.

ABSORPČNÍ MĚŘENÍ PRODUKCE PLYNU

Jednou z méně používaných metod je absorpční měření produkce bioplynu, které je znázorněno na obr. 5. Bioplyn, který se vyvíjí během testu, prochází uzavírací nádobkou s roztokem kyseliny sírové ($2,5 \text{ mol.l}^{-1}$), potom je hnán proudem dusíku ($0,5 \text{ l.hod}^{-1}$) poprvé roztokem NaOH (5 mol.l^{-1}), kde je absorbován CO_2 a dále prochází křemennou trubicí s CuO (900°C), kde dochází k oxidaci methanu na oxid uhličitý a odtud podruhé roztokem hydroxidu sodného. V určitých časových intervalech je odebírán podíl absorpčních roztoků NaOH a jejich analýzou zjišťováno množství vyvinutého methanu a oxidu uhličitého (Schefer, 1981).

Tato metoda je pracná, časově i prostorově náročná, umožňuje však během měření objemu bioplynu současně určit výtěžnost methanu bez dalších analýz.



- | | |
|------------------------|----------------------------------|
| 1) testovaná směs | 6) přívod dusíku |
| 2) vodní lázeň | 7) nádobka s uzavírací kapalinou |
| 3) magnetické míchadlo | 8) absorpční roztok NaOH |
| 4) časový spínač | 9) pec s křemennou trubicí s CuO |
| 5) odvod plynu | |

Obr. 5: Schéma aparatury pro testy rozložitelnosti s absorpčním měřením produkce plynu

ZÁVĚR

Možností, jak spolehlivě měřit produkci bioplynu při testech anaerobní biologické rozložitelnosti, je celá řada. Výběr vhodné metody pak záleží na šíři prováděného testování, na způsobu kultivace, požadované přesnosti, ekonomických možnostech a mnoha dalších faktorech. Při volbě optimální metody je tedy vždy třeba vycházet z konkrétních podmínek v daném případě.

LITERATURA

- Baumann U., Müller M. T. (1996): Determination of the Anaerobic Biodegradability with a Simple Continuous Fixed-Bed Reactor. Submitted to Water Res.
- Birch, R.R., Biver, C., Campagna, R., Gledhill, W.E., Pagga, U., Staber, J., Reust, H., Bontinck W. J. (1989): Screening of Chemicals for Anaerobic Biodegradability. *Chemosphere* 19, 1527-1550
- http://www.dex.cz/new_dex_site/files/wpist20cz.html
- <http://www.omegaeng.cz/>
- Müller M. T. (1996): Anaerobic Degradation and Toxicity of Alcohol Ethoxylates in Anaerobic Screening Test Systems. Proc. of the 4th World Surfactants Congress, Barcelona, 261
- Pagga U., Beimbom D. B. (1993): Anaerobic Biodegradation Test for Organic Compounds. *Chemosphere* 27, 1499-1509
- Schefer W. (1981): Hemmung der anaeroben Gärung von Klärschlamm durch Abwasserinhaltsstoffe. *Textilveredlung* 16, 127
- Šmejkalová P. (1998): Testy anaerobní biologické rozložitelnosti organických látek. Disertační práce, VŠCHT Praha
- The Omega Instrumentation and Reference – Supplement 27 (1991). Omega Engineering, Inc., C61
- Vodička O., Pokorná D., Rosenberg T. (2001): Využití tlakových čidel k měření bioplynu. 4. mezinár. bienální konference „Odpadní vody“, Mladá Boleslav
- Zábranská J. a kol. (1990): II. Návrh a optimalizace metodiky anaerobního aktivního testu. HS 83268/17/89, Praha

AUTOŘI

B

Balasová V.	131
Belušová V.	165
Bernáth P.	23
Bindzar J.	97
Bížová J.	97
Břízová E.	61

Č

Čapková A.	5, 17
-----------------	-------

D

Dolejš P.	29
Dolének P.	115, 119

F

Ferenčík M.	115
Fremrová L.	11, 91

H

Hamrusová M.	131
Handová V.	159
Hanslík E.	91
Hermanová I.	147

J

Janda V.	97
---------------	----

K

Klokočníková E.	21
Koller J.	97
Kollerová Ľ.	51
Kovářová M.	107
Král P.	81, 95
Krýsl S.	43
Kubeková S.	131
Kujalová H.	137

L

Leníček J.	125
-----------------	-----

M

Manda J.	51
Mrazíková M.	119

N

Nižnanská A.	23
Novotná Rychtecká A.	125

O

Outratová L.	63
-------------------	----

P

Pachnerová M.	137
Pejchová S.	115
Peterová I.	61
Petr O.	119
Pitter P.	5, 95
Pokorná D.	147, 151

S

Smrčková Š.	51
Svobodová A.	157
Sýkora V.	81, 95, 137

Š

Šmejkalová P.	169
--------------------	-----

T

Tolma V.	157
Tomešová H.	63

V

Vajner L.	73
Váňa M.	73
Vilímec J.	37
Vundrle L.	81
Vymazalová E.	165

W

Wanner J.	29
----------------	----

INZERCE



Asociace čistírenských expertů ČR

Asociace čistírenských expertů České republiky (AČE ČR) je výběrovým sdružením předních odborníků z oblasti odvádění a čištění odpadních vod, zpracování kalů a odpadů, ochrany vod a využití vodních zdrojů z České republiky, Slovenska i ze zahraničí. AČE ČR byla založena v roce 1993 a od té doby si získala pevné místo mezi naší vodohospodářskou veřejností. Při své činnosti spolupracuje se sdružením SOVAK, Českým komitétem IWA (International Water Association), Asociací vodárenských expertů ČR, vysokými školami i s dalšími organizacemi a institucemi v oblasti působení.

CÍLE A ÚKOLY AČE ČR

AČE ČR byla založena s cílem trvale zlepšovat technickou úroveň stokování a čištění splaškových, městských i průmyslových odpadních vod včetně zpracování kalů a dalších vznikajících odpadů tak, aby se v konečném důsledku dosahovalo zlepšování kvality vod podzemních i povrchových.

Hlavním úkolem AČE ČR je poskytování expertních, poradenských a konzultačních služeb vodohospodářům, firmám i státním a místním orgánům na úseku vodního hospodářství. Za velmi důležité považuje AČE ČR ve své činnosti i následující oblasti:

- " výměna poznatků a zkušeností, odborná výchova, normotvorná činnost,
- " přenos poznatků ze zahraničí do ČR a obráceně,
- " odborná pomoc při vývoji a navrhování stokových sítí a čistírenských zařízení,
- " spolupráce s místními a státními orgány, zejména s vodoprávními úřady.

ORGANIZAČNÍ STRUKTURA AČE ČR

Základním orgánem AČE ČR je její valná hromada. Mezi schůzemi valné hromady koordinuje činnost výbor AČE ČR a jím řízený sekretariát. Činnost výboru kontroluje pro valnou hromadu revizní komise. Pro plnění konkrétních odborných úkolů sestavuje výbor AČE ČR ad hoc odborné skupiny, o jejichž činnosti podává zprávy valné hromadě. V průběhu existence AČE ČR se ukázala nutnost vytvořit i stálé odborné skupiny, ve kterých by členové Asociace mohli snáze realizovat svoje odborné zájmy.

CSlab spol. s r.o.



- Držitel OSVĚDČENÍ O AKREDITACI č. 347/2005
pro organizátora programů zkoušení způsobilosti č. 7003
- Pověřená osoba k hodnocení nebezpečných vlastností odpadů MŽP,
Č.j. OODP/14299/2209/05

Hlavní obory činnosti:

- Zkoušení způsobilosti environmentálních laboratoří včetně odběrů vzorků
- Pořádání vzdělávacích akcí pro laboratoře a uživatele jejich dat

Konzultační činnost:

- Pomoc se zaváděním a udržování systémů jakosti v laboratořích
- Konzultační činnost v oblasti odpadového hospodářství, zejména
 - ◆ Hodnocení nebezpečných vlastností odpadů
 - ◆ Zpracovávání základního popisu odpadu
 - ◆ Sledování kritických ukazatelů

CSlab spol. s r.o., Bavorská 856, Praha 5 – Stodůlky, PSČ: 155 00

Telefon: 274 453 124

E-mail: cslab@cslab.cz

Fax: 274 452 237

<http://www.cslab.cz>



Fisher Scientific

Společnost Fisher Scientific spol. s r.o. Pardubice je dodavatelem širokého sortimentu laboratorních pomůcek, chemikálií, přístrojů a nábytku. Zákazníkům z laboratoří ve školách, zdravotnictví, lékárnách, univerzitách a výzkumných ústavech, laboratoří úpraven vod, z laboratoří v průmyslových podnicích, jako např. potravinářský průmysl, průmysl chemie, výroby a zpracování plastů, sklářský a keramický průmysl, dodáváme veškeré běžné zboží nutné pro denní chod laboratoře, až po vybavení nových nebo rekonstruovaných laboratoří na klíč.

Základem nabídky jsou tyto skupiny zboží:

POMŮCKY ZE SKLA A PORCELÁNU

Běžné varné nádoby z borosilikátového skla, jako kádinky, baňky, zábrusové díly a aparatury, odměrné sklo jako válce, odměrné baňky, pipety a byrety, lahve na vzorky, exikátory, misky, tavné kelímky a další.

POMŮCKY Z PLASTŮ, PRYŽE, KOVU

Nezbytné stojany a klemy, kahany, pinzety, skalpely, špachtle, lžičky, misky z kovu. Nádoby z plastů, jako kádinky, odměrné válce a baňky, misky, podložky. Výběr hadic z běžných i speciálních materiálů, spojky a rozbočky hadic. Sortiment lahví z PE a PP, kanystry. Pomůcky k přečerpávání kapalin, k odebírání vzorků kapalin i pevných látek v terénu i v provozech.

DROBNÉ PŘÍSTROJE PRO PRÁCI S KAPALINAMI

Dávkovače na zásobní lahve, mikropipety, digitální byrety, mikrostřikačky, mechanické i elektrické nástavce pro práci se skleněnými pipetami.

FILTRY

Široký sortiment filtračních papírů a membránových filtrů z běžných i speciálních materiálů. Nerezové i skleněné filtrační sestavy.

PŘÍSTROJE PRO TEMPERACI A CHLAZENÍ

Sušárny, klimatické komory, inkubátory, sterilizátory, oběhové termostaty, vodní lázně, mrazicí boxy, muflové či trubicové pece.

PŘÍSTROJE PRO MECHANICKÉ ÚPRAVY VZORKŮ

Magnetická i hřídelová míchadla, třepačky, dispergátory, mlýnky, síta, ultrazvukové přístroje, odstředivky.

DALŠÍ POMOCNÉ PŘÍSTROJE

Vývěvy membránové i olejové, zubová či peristaltická čerpadla, dávkovací čerpadla. Destilační přístroje, rotační odparky. Aparatury pro úpravu vody. Studentské i vědecké mikroskopy.

MĚŘICÍ PŘÍSTROJE

Skleněné i elektronické teploměry, vlhkoměry, přístroje pro záznam teploty a vlhkosti, tlakoměry, průtokoměry. Technické i analytické elektronické váhy, závaží. Elektrochemické přístroje pro měření pH, vodivosti, rozpustného kyslíku, elektrody, kombinované přístroje, titrátory. Spektrofotometry, přístroje pro vyhodnocování barevnosti pevných látek. Refraktometry, polarimetry.

LABORATORNÍ A KANCELÁŘSKÝ NÁBYTEK

Běžné i speciální sestavy nábytku s díly z ušlechtilých, odolných materiálů. Digestoře, bezpečnostní skříně, vahové stoly. Sestavy kancelářského nábytku s návazností na design nábytku laboratorního. Židle a křesla do kanceláří i do provozů.

CHEMIKÁLIE

Velmi široký sortiment chemikálií v čistotě p.a., v malých baleních. Normanaly.

Fisher Scientific spol. s r.o.

Kosmonautů 324, 530 09 Pardubice, fax 466 435 008, e-mail: info@fishersci.cz

www.fishersci.cz

FLOW GROUP s.r.o.

Měření průtoků:

- návrh a dodávka stacionárních systémů měření průtoků odpadních vod
- systémy měření průtoků pro vodní toky – přístroje firmy YSI incorporated
- výroba měrných žlabů a přelivů
- návrh atypických měrných konstrukcí
- úprava stávajících systémů (Venturiho, Parshallovy žlaby) – úprava měřicího rozsahu
- monitorování průtoků na kanalizačních stokách, výustích, na čistírnách odpadních vod, na technologických linkách průmyslových podniků
- úřední měření (převotní kalibrace systémů, posouzení funkční způsobilosti) – **Autorizace k výkonu úředního měření**
- jednorázová týdenní měření průtoků pro potřeby Zákona o vodách (poplatková hlášení)
- konzultační a poradenská činnost

Vzorkování vod:

- konzultace v oblasti vzorkování vod, plány vzorkování a postupy
- pomoc při výběru vhodných odběrových zařízení
- realizace odběrů povrchových a odpadních vod, včetně odběrů průtokově závislých s vlastním měřením průtoků – **vzorky typu „C“**
- zajištění analýzy v akreditovaných laboratořích podle místa realizace odběrů
- úprava odběrových míst pro zajištění odběru reprezentativního vzorku v čase a místě odběru

Monitoring kvality vody:

- měření kvality vod pomocí terénních přístrojů – vodní toky, nádrže, vrty
- kapesní a laboratorní přístroje (oximetry, konduktometry, pH-metry, multimetry)
- multiparametrické monitorovací sondy (současné kontinuální měření více parametrů: teplota, vodivost, pH, ORP, kyslík, zákal, chlorofyl, Rhodamin, amoniak, dusičnany, chloridy, hloubka vody) s možností vnitřního napájení a paměti
- monitorovací systémy kvality a kvantity vody s možností telemetrického přenosu dat

FLOW GROUP s.r.o.

Sídlo firmy
Zahradnická 12
603 00 Brno

Kancelář:
Pražákova 39
619 00 Brno

tel.: 541 211 092
fax: 549 244 864

e-mail: info@flow-group.com
www.flow-group.com



Váš dodavatel přístrojů pro :

Anorganickou elementární analýzu:

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE široká nabídka přístrojů umožňujících analýzu
v plameni, grafitové kyvetě či měření hydridů
deuteriová nebo Zeemanovská korekce pozadí
modely SOLAAR S a M (s duálním atomizérem)

INDUKTIVNĚ VÁZANÁ PLAZMA:

ICP-OES přístroje tradičního výrobce, možnosti radiální a axiální plazmy, Echelle optika, CID detektor
ICP-MS bezúdržbový kvadrupol, nová konstrukce kolizní cely (optimalizována na matici)

MOLEKULOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE:

VIS a UV/VIS spektrofotometry (Helios, Genesys, Nicolet Evolution)
Spektrofluorimetry Aminco-Bowman

PŘÍSTROJE PRO PŘEDÚPRAVU VZORKU:

mletí a síťová analýza
rotační vakuové koncentrátoři a lyofilizace
laboratorní centrifugy
mikrovlnná mineralizace

Organickou elementární analýzu:

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE:

Jednokanálový GC FOCUS se SSL injektorem a FID nebo TCD detektorem
Dvoukanálový GC TRACE ULRA se širokým výběrem detektorů i injektorů
GCxGC
Dávkovače kapalin a plynů (head space, purge and trap, thermal desorption)

HMOTNOSTNÍ SPEKTROSKOPIE :

GC MS dvojitý kvadrupol DSQ
GC MS iontová past POLARISQ pro MS³
GC MS TOF TEMPUS

SPALOVACÍ ANALÝZA :

Analýzátor pro stanovení TOX, AOX, EOX, POX ve vodách, zeminách, kalcích, odpadech
Analýzátor pro stanovení TOC ve vodách, zeminách, kalcích – různé způsoby oxidace
Analýzátor pro stanovení TS, TN, a TX v kapalných, plynných a pevných maticích

www.pragolab.cz

Pragolab s.r.o.
Nad Kocínkou 55, 190 09 Praha 9
IČ: 48029289
DIČ: CZ48029289
Firma zapsaná u Městského soudu
v Praze, oddíl C, vložka 14590

Bankovní spojení:
ČSOB Praha, kód b. 0300
č. účtu 700070823

Telefon: 2 6631 0596,
2 6631 3020,
2 6631 0597
Fax:
Internet: www.pragolab.cz
E-mail: pragolab@pragolab.cz





ZDRAVOTNÍ ÚSTAV se sídlem v Ostravě

CENTRUM HYGIENICKÝCH LABORATOŘÍ

Vedoucí: Ing. Tomáš Ocelka

PARTYZÁNSKÉ NÁM. 7, 702 00 OSTRAVA

WWW.ZUOVA.CZ

Centrum hygienických laboratoří ZÚ se sídlem v Ostravě má laboratoře na 4 místech MSK (Ostrava, Frýdek-Místek, Karviná, Bruntál) a vzorkovací skupiny a pobočky laboratoří v Praze, Novém Jičíně a Opavě. Poskytuje komplexní služby na nejvyšší odborné úrovni v oblasti ekologie, průmyslu, potravinářství, zdravotnictví, farmacie apod.

Akreditace

Laboratoře jsou akreditovány dle ČSN EN ISO/IEC 17025 ČIA, o.p.s., Praha pro čísla: 1393 Ostrava, 1393.3 Frýdek-Místek, 1396.6 Karviná, 1393.2 Bruntál

Autorizace

- Měření imisí (MŽP)
- Stanovení pachových látek a míry obtěžování obyvatelstva zápachem (MŽP)
- Posuzování nebezpečných vlastností odpadů (MŽP)
- Odběr vzorků a vyšetření jakosti pitné a teplé vody, vody v koupalištích a saunách, výrobků přicházejících do styku s pitnou a surovou vodou – sady A1-A4, D1 (MZ)

Národní referenční laboratoře MZ ČR

- NRL pro persistentní organické sloučeniny (POP)
- NRL pro měření a hodnocení prašnosti důlního ovzduší

NABÍDKA SLUŽEB

- **VODY:** vzorkování, odběry a komplexní analýzy všech typů vod (pitné, povrchové, vody ke koupání, podzemní, odpadní, minerální, balené, destilované)
- **VÝROBKÝ A ZAŘÍZENÍ PRO ÚPRAVU PITNÉ VODY:** poradenství a testování výrobků, chemikálií a zařízení dle platné legislativy
- **OVZDUŠÍ:** měření kvality venkovního, pracovního i vnitřního ovzduší, analýzy půdních vzduchů, stanovení pachových látek dle platné legislativy
- **ZEMINY, PÍSKY, ODPADY, KALY:** vzorkování, odběry a komplexní analýzy
- **POTRAVINY, OBALY, KOSMETIKA, HRAČKY, VÝROBKÝ PRO DĚTI**
Odběry a analýzy v souladu s platnou legislativou a potřebami producentů
- **ZDRAVOTNICKÉ PROSTŘEDKY, TESTOVÁNÍ STERILIZÁTORŮ**
- **FYZIKÁLNÍ FAKTORY, PRACOVNÍ PROSTŘEDÍ:** měření hluku, vibrací, osvětlení, mikroklimatu, vzduchotechniky, elektromagnetického pole a vzorkování a analýzy pracovního prostředí pro kategorizace, pro pravidelná hygienická i technická měření

SPECIÁLNÍ PRODUKTY:

- **PERSISTENTNÍ ORGANICKÉ POLUTANTY** (PCDD/F, PCB, OCP, PBDE a další)
- **AKRYLAMID** ve vodách i potravinách
- **Integrovaní vzorkování vod pomocí semipermeabilních membrán SPMD**
- **VINYLCHLORID A EPICHLORHYDRIN** ve vodách a zeminách
- **KOVY** ve všech maticích (ICP MS, AAS, RTG)
- **TĚKAVÉ ORGANICKÉ LÁTKY** ve vodách, zeminách i ovzduší
- **ENDOTOXINY** v destilovaných vodách
- **LEGIONELLY** ve vodách

KONTAKTY:

Ostrava 596 200 128
Karviná 596 397 204

Frýdek-Místek 558 601 452
Bruntál 554 774 184



**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 technologie vody a prostředí 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.

!Novinka!

Na podzim 2005 budou zahájeny pravidelné **SEMINÁŘE** na téma:
"Aktuální informace o výzkumu a vývoji ve vodním hospodářství u nás i ve světě"

Pracovníci a doktorandi Ústavu technologie vody a prostředí budou přinášet zájemcům ty nejaktuálnější informace z oboru, jak se o tom mohli přesvědčit účastníci pravidelných seminářů pořádaných na Ústavu v letech 1986-1999. Ústav by nyní rád obnovil tuto tradici v nových podmínkách a přispěl tak do stávajícího systému výměny vodohospodářských informací u nás. Pro začátek je připraven vždy jeden větší seminář za semestr s hrazením ekonomického vložného, které by pokrylo náklady ústavu s jeho pořádáním.

První seminář se bude konat ve čtvrtek dne 20. října 2005 v době od 13.30 do 16.30 hod. v posluchárně BIII, budova B VŠCHT Praha, Technická č. 3, Praha 6 (stanice metra Dejvická) a bude o:

- 4th IWA Activated Sludge Population Dynamics Specialist Conference - Microbial Population Dynamics in Biological Wastewater Treatment (4. specializovaná konference IWA o populační dynamice aktivovaného kalu - Mikrobiální populační dynamika v systémech biologického čištění odpadních vod), ze 17. - 20. července 2005, Gold Coast, Queensland, Austrálie
- &
- IWA Specialized Conference - Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams (Specializovaná konference IWA - Nakládání s nutrienty v čistírenských procesech a ve zpětných proudech čistíren), z 19. - 21. září 2005, Krakov, Polsko

Podrobné informace na: www.vscht.cz/tvp/