

Chemické rozbory vod a využití jejich výsledků ve vodárenské praxi

RNDr. Jaromír Šantrůček
(santr@natur.cuni.cz)

Jakost vod přitahovala pozornost od nejstarších dob. Byly to především minerální vody, které pro své organoleptické a další vlastnosti odlišné od prostých vod a pro své léčebné účinky byly jako první podrobeny chemickým rozborům. Balneologie se tak významně podílela na rozvoji hydrochemie. Berzelius analysoval v první polovině 19. století řadu minerálních vod v Čechách. Některé analytické postupy se po řadu desetiletí neměnily a výsledky těchto rozborů zůstávají jako jedny z nejpřesnějších dodnes cenným podkladem pro poznání změn jakosti vody v čase. Patří sem na příklad stanovení tvrdosti vody podle Clarka titrací roztokem mýdla z roku 1841. Mýdlový roztok nahradil až ve 40. letech minulého století Schwarzenbach kyselinou ethylendiamintetraoctovou. Stále je používáno stanovení oxidovatelnosti vody (chemické spotřeby kyslíku) titrací roztokem manganistanu draselného podle Kubela z roku 1866.

Z osmdesátých a devadesátých let 19. století existuje řada prací zabývajících se sledováním jakosti povrchových vod v Německu, Francii, Spojených státech a jinde. V Čechách nejrozsáhlejší z té doby jsou dvě práce Hanamannovy (1896, 1899) týkající se vody Ohře, Labe a jejich přítoků. Více než 100 rozborů povrchových vod doplněných o další rozbory vod z pramenních vývěrů a o rozbory hornin jsou jedinečným a dosud stále využívaným zdrojem údajů. Cenným je na nich mimo jiné i hledání vztahů mezi složením vody a horninového prostředí. Pozdější práce Schulzova (1915) se zabývá změnami jakosti povrchové vody v průběhu roku. Z analytických metod byly využívány metody gravimetrické, fotometrické a titrační. Výsledky jsou uváděny ve hmotnostních jednotkách (mg) solí nebo oxidů v litru vody.

Cíl analytických prací

Definování cíle - smyslu analytických prací je základním předpokladem jejich úspěšnosti. Měl by být jednoznačně definován minimálně rozsah rozboru, to jest výčet stanovovaných složek a vlastností, požadavky na přesnost a v jakých intervalech rozbor opakovat. Cíl prací je rozhodující pro volbu použité analytické metody.

Nejběžnějšími cíli rozborů je hodnocení jakosti vody podle právních a jiných předpisů (norem), sledování změn jakosti vody v čase, identifikace zdrojů znečištění, kontrola účinnosti sanace apod. Cíl prací by měl být jednoznačně uveden a zdůvodněn v projektu prací. Výsledky rozborů by měly být průběžně vyhodnocovány a podle toho program prací upravován.

Druhy rozboru

Stanovení složky spočívá v nalezení vlastnosti, která je

- objektivně měřitelná,
- pro složku charakteristická a
- funkčně závislá (zpravidla přímo úměrná) její koncentraci.

Principiálně jsou možné dva druhy rozborů - kvalitativní a kvantitativní.

Kvalitativní rozbor dává odpověď na otázku, je-li možno použitou metodou složku detekovat. Výsledkem rozboru je sdělení, že koncentrace stanovované složky je větší nebo menší než mez detekce použité analytické metody. V mnoha případech kvalitativní rozbory vyhovují požadavkům na kontrolu jakosti vody podle právních předpisů.

Kvantitativní rozbor udává množství stanovované složky. Výsledkem rozboru je statistické hodnocení (průměrná koncentrace, směrodatná odchylka).

Výsledkem rozboru není sdělení, že složka nebyla nalezena, vyskytuje se ve stopovém množství nebo že její koncentrace je nulová.

Zvláštním případem jsou rozборы, jejichž výsledek je podmíněn dodržením definovaného postupu, tzv. usanční metody rozboru. Slouží ke stanovení některých vlastností, např. chemická a biochemická spotřeba kyslíku, mikrobiologické vlastnosti.

V některých případech je vhodné stanovit skupiny látek na základě společných vlastností, aniž by se identifikovaly a samostatně stanovovaly jednotlivé složky. Dnes zrušené právní předpisy (např. 292/1997 Sb.) uváděly stanovení huminových látek, aniontových tensidů, fenolů těkajících s vodní parou apod. Stanovení organicky vázaných halogenů je vhodné pro kontrolu účinnosti sanace vod a horninového prostředí.

Rozsah a frekvence rozborů

Rozsah rozboru je kompromisem mezi množstvím a kvalitou údajů, které je třeba poznat a možností tyto údaje získat. Rozhodující jsou důvody, proč se rozbor provádí. Omezením může být množství vzorku, které je k dispozici, dostupnost vhodných analytických metod, přístrojová a personální vybavenost, finanční důvody a další. Důležitým, nikoliv jediným podkladem pro optimální volbu rozsahu a frekvence rozborů jsou výsledky a vyhodnocení dříve provedených prací.

Samozřejmě součástí všech hydrochemických prací by mělo být poznání koncentrací všech hlavních složek rozpuštěných ve vodě, to je složek přítomných v koncentracích převyšujících 1 mg/l a hodnoty pH, i když to nemusí bezprostředně souviset s cílem průzkumu. Takto získané a vhodně archivované poznatky mají velký význam pro všechny budoucí práce v dané lokalitě.

Ve Vyhlášce č. 252/2004 Sb. (dále jen Vyhláška) je možno se setkat s termíny "úplný rozbor" a "krácený rozbor" definovanými výčtem ukazatelů jakosti vody. Jiné předpisy nebo samotné laboratoře mohou buď výčtem nebo použitou analytickou metodou definovat vlastní rozsahy rozboru. Je proto vždy třeba uvést příslušný odkaz.

Při kontrole jakosti vody lze snížit náklady využitím metod pro stanovení skupin látek s tím, že podrobnější rozbor se provádí v delších časových intervalech. Naopak je třeba varovat před kontinuálním sledováním jakosti vody (pH, konduktivita, oxidačně-redukční potenciál) pomocí různých čidel instalovaných v potrubí nebo přímo ve vrtu. S výjimkou teploty, vyvolávají takto získané výsledky pochybnosti i tehdy, jsou-li použita čidla pravidelně kontrolována a kalibrována.

Analytické operace

Rozbor vody, není-li přítomna další fáze, je po analytické stránce poměrně jednoduchou záležitostí. Obecně platí, že čím nižší je koncentrace složky, tím obtížnější je její stanovení. Přítomnost nerozpuštěných látek rozbor komplikuje a je třeba to vzít v úvahu při odběru vzorku.

Bez odběru vzorku je možno analyzovat vodu jen výjimečně, např. stanovení konduktivity, měření iontově selektivními elektrodami nebo měření teploty u povrchových vod. Některé vlastnosti nebo složky je nutno měřit pouze na místě odběru (teplota, oxid uhličitý, často i pH) nebo alespoň první část rozboru provést bezprostředně po odběru vzorku (stanovení kyslíku, sulfanu, volného chloru, fenolů, kyanidů).

Základním požadavkem na vzorek vody je jeho reprezentativnost. Za rozbor vody by neměl být vydáván rozbor obsahu vzorkovnice na stole v laboratoři. Odběrům vzorků se věnuje Česká technická norma ČSN ISO 5667, zabývající se různými druhy vod podle jejich původu a využití, kaly, sedimenty, monitoringem jakosti vod a programy vzorkování. Odběr vzorku představuje nejsložitější část rozboru a nesprávně provedený odběr bývá nejčastějším zdrojem chyb.

Podobně jako odběr vzorku nejsou ani další analytické operace nezbytnou součástí rozboru. Nejčastěji to jsou

- úprava koncentrace (ve smyslu nabohacení nebo naředění) složky,
- odstranění rušivých vlivů (tzv. "maskování"),
- rozdělení směsi nebo separace stanovované složky (např. chromatografické metody, užití iontoměničů, spolusrázení).

Naopak rozbor vždy bude obsahovat analytickou koncovku (vlastní měření např. hmotnosti, objemu, absorbance, potenciálu elektrody) a výpočet koncentrace. Při vyčíslení výsledku rozboru je třeba věnovat pozornost počtu platných cifer.

Chyby rozborů a správnost výsledků

Předpokladem správnosti výsledků je volba vhodné analytické metody. Tato volba závisí na koncentraci stanovované složky a na celkovém složení analysované vody a může celý rozbor značně zjednodušit a zlevnit.

Chyby lze rozdělit na

- proporcionální - zjištěná koncentrace je úměrná skutečné koncentraci (např. špatný sklon kalibrační křivky),
- aditivní - zjištěná koncentrace se liší od skutečné koncentrace o konstantní hodnotu (např. opomenutí "slepého" stanovení),
- hrubé - zpravidla nedodržení správného postupu analýsy.

Vyhláška č. 252/2004 Sb. stanovuje požadavky na použitou analytickou metodu. Definuje

- "pravdivost" jako těsnost shody mezi průměrnou hodnotou získanou z velkého počtu výsledků měření a přijatou referenční hodnotou,
- "přesnost" (do novelisace nazývanou "přesnost") jako těsnost shody mezi nezávislými výsledky zkoušek získanými za předem specifikovaných podmínek a
- "mez detekce" jako nejmenší množství analytu (tj. složky) ve vzorku, které může být detekováno,

vše vyjádřeno v % limitní hodnoty ukazatele. Požadované hodnoty činí 10 až 15%.

Pro potřeby Vyhlášky, stanovení hygienických limitů ukazatelů jakosti pitné vody, jsou požadavky na přesnost rozborů dostatečné. V praxi to však znamená, že požadavek na pravdivost, přesnost a mez detekce je u síranů 25 mg/l, u dusičnanů 5 mg/l, u sodíku 20 mg/l, u chloridů 10 mg/l, u tvrdosti vody (ve Vyhlášce nazývané "vápník a hořčík") 0,20 až 0,35 mmol/l, u konduktivity 12,5 mS/m. To jsou vesměs benevolentnější požadavky na správnost výsledků, než kterých lze dosáhnout běžně dostupnými analytickými metodami. Vzhledem k tomu, že stanovení hydrogenuhličitanů a draslíku není ve Vyhlášce požadováno vůbec, není možná kontrola správnosti rozboru na základě splnění podmínky elektroneutality roztoku. Na druhé straně je rozsah rozboru a požadavky na správnost výsledků pouze věcí objednatel analytických prací a nic nebrání tomu, aby tato stanovení byla smluvně zajištěna.

Kontrola analytických prací

Středisko pro posuzování způsobilosti laboratoří (ASLAB)

- posuzuje způsobilost laboratoří a vydává Osvědčení o správné činnosti laboratoře,
- organizuje zkoušky způsobilosti v oblasti životního prostředí,
- vydává Osvědčení o účasti v mezilaboratorním porovnávání zkoušek,
- kontroluje dodržování zásad správné laboratorní praxe.

Český institut pro akreditaci (ČIA) uděluje laboratořím akreditaci.

Při výběru dodavatele analytických prací se vyplatí pomocí vlastního kontrolního vzorku oslovit alespoň tři laboratoře a zaměřit se na ty, které jsou schopné a ochotné dodat práce v celém požadovaném rozsahu, tedy včetně odběru vzorků a terénních měření,

v požadovaném termínu a za rozumnou cenu. Škody způsobené nesprávným nebo neúplným rozbořem jsou většinou nevratné.

Nejčastější nedostatky rozborů vod

Nejčastějšími nedostatky jsou

- nejednoznačně definované požadavky na rozsah a správnost rozboru,
- nejasně uvedený původ vody,
- nedostatky v odběru vzorků,
- žádná nebo nedostatečná terénní měření,
- nevhodná analytická metoda,
- podcenění rušivých vlivů,
- chyby ve výpočtech,
- scházející datum odběru vzorku a datum dokončení rozboru,
- scházející podpis protokolu o rozboru,
- nesrozumitelnost a špatná čitelnost protokolů,
- hromadění výsledků bez hodnocení.

První a poslední bod tohoto neúplného výčtu je v kompetenci objednatele prací.

Literatura

Hanamann J. (1896): Lučebná povaha tekoucích vod českých, I. díl, Hydrochemie Ohře. Archiv pro přírodovědecký výzkum Čech, sv. IX, čís. 4.

Hanamann J. (1899): Lučebná povaha tekoucích vod českých, II. díl, Hydrochemie Labe. Archiv pro přírodovědecký výzkum Čech, sv. X, čís. 5.

Schulz F. (1915): O čistotě a chemickém složení vod v Království českém. Průmyslový ústav, Praha.

Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, v posledním platném znění.