

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Monitoring znečištění podzemních vod NO_3^- v
oblasti Zábřežska**

Autor práce:	Jitka Večeřová
Studijní obor:	Management v chemii
Vedoucí bakalářské práce:	RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2010

Prohlašuji, že jsem tuto práci vykonala samostatně pod vedením RNDr. Libora Kvítka, CSc. Veškeré literární prameny a informace, které jsem k práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Jitka Večeřová

Děkuji svému školiteli panu RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení a cenné připomínky, které mi poskytl při vypracování této bakalářské práce.
Děkuji své rodině za trpělivost a velkou podporu v celém průběhu mého studia.

Obsah

1	ÚVOD	5
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	6
2.1	SPEKTROFOTOMETRIE A JEJÍ ZÁKLADNÍ PRINCIPY.....	6
2.2	STANOVENÍ OBSAHU LÁTEK ZNEČIŠŤUJÍCÍCH PŘÍRODNÍ VODY	9
2.2.1	Dusík a jeho sloučeniny jako znečišťující látky.....	9
2.2.2	Amoniakální dusík.....	10
2.2.3	Metody stanovení amonných iontů.....	11
2.3	DUSITANY.....	13
2.3.1	Metody stanovení dusitanových iontů	14
2.4	DUSIČNANY.....	16
2.4.1	Metody stanovení dusičnanových iontů.....	17
3	PRAKTICKÁ ČÁST.....	19
3.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY.....	19
3.2	POUŽÍVANÉ PŘÍSTROJE.....	19
3.3	PŘÍPRAVA POUŽÍVANÝCH ROZTOKŮ.....	20
3.4	POUŽITÉ METODY.....	21
3.4.1	Stanovení obsahu amonných iontů fotometricky s fotometrem HACH.....	21
3.4.2	Stanovení obsahu dusičnanových iontů fotometricky s fotometrem HACH.....	21
3.4.3	Stanovení obsahu dusitanových iontů fotometricky	s fot
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	23

5	ZÁVĚR.....	38
6	SUMMARY.....	39
7	POUŽITÁ LITERATURA.....	40

1. Úvod

Voda je na naší planetě součástí atmosféry, oceánů, pevnin, toků, přirozených a umělých nádrží. V půdě je obsažena jako voda gravitační a kapilární. Je významnou součástí veškerých forem života včetně člověka, který obsahuje až 80% vody z celkové hmotnosti.

Voda se v přírodě nevyskytuje chemicky čistá. Obsahuje vždy rozpuštěné plyny a rozpuštěné i nerozpuštěné látky anorganického i organického původu. Některé z těchto látek kvalitu vody zvyšují, jiné naopak ovlivňují kvalitu vody negativně. Pitná voda je rovněž směsí minerálů

a jiných látek rozpuštěných ve vodě. Množství těchto látek je závislé na původu vody – podzemní voda v sobě při průchodu zeminou rozpouští různé látky, proto je jejich obsah zpravidla vyšší než u vody povrchové, kde je zastoupen vyšší podíl dešťové vody s minimálním obsahem rozpuštěných látek. Různé složení vody dané různými poměry jednotlivých složek pak způsobuje nepatrné změny v chuti, které mohou být citlivějšími jedinci zachytitelné. Není tedy zcela pravda, jak se vždy tradovalo, že pitná voda je kapalina bez chuti a bez zápachu. Chemickým rozborem příměsí přítomných ve vodách zjistíme, že každý zdroj vody má jinou kvalitu. Kvalita vody je popisována jednak za pomoci mikrobiologických a biologických ukazatelů a fyzikálních a chemických ukazatelů. Mezi nejvýznamnější ukazatele znečištění kromě skupinových ukazatelů biochemické spotřeby kyslíku BSK a chemické spotřeby kyslíku CHSK patří obsah amoniakálního a dusičnanového dusíku a celkový fosfor. Norma ČSN 757222 „Kontrola jakosti podzemních vodách“ mimo již zmíněné ukazatele řadí do skupiny nejvýznamnějších fyzikálních a chemických ukazatelů ještě teplotu, pH, konduktivitu,

ZNK (acidita), KNK (alkalita), rozpuštěný kyslík, chloridy, sírany, mangan, železo, amoniakální dusík, dusitany, dusičnany a vápník s hořčíkem.

Cílem této práce bylo zmapování čistoty podzemních vod na Zábřežsku, se zaměřením na sloučeniny dusíku, které v současné době představují prakticky nejrozšířenější typ znečištění podzemních vod používaných jako zdroje pitné vody. Stanovení bylo prováděno pomocí fotometru HACH.

2. Teoretická část

Možnosti stanovení znečišťujících látek ve vodách jsou velmi široké, mimo spektrofotometrii či její zjednodušené varianty (fotometrie nebo kolorimetrie) jsou při stanovení obsahu zejména anorganických iontů ve vodách využívány další fyzikálně chemické analytické metody – zejména metody elektrochemické. Z nich je asi nejrozšířenější potenciometrie, kdy za využití iontově selektivních elektrod lze stanovovat zejména vysoké koncentrace některých aniontů (dusičnany, chloridy apod.). Ke stanovení anorganických aniontů ve vodách je rovněž díky své univerzálnosti a rychlosti stanovení s oblibou používána izotachoforéza, či v novějších metodách kapilární elektroforéza. Obě metody umožňují v rámci jednoho stanovení určit velmi přesně obsah celé řady aniontů v širokém rozsahu koncentrací, v jakém se mohou vyskytnout ve vodách. Méně užívanou metodu k analýze znečištění vod představuje voltametrie, v moderních přístrojích obvykle s průtočným uspořádáním, přičemž tato metoda je vhodná zejména pro stanovení iontů těžkých kovů. Vzhledem k metodice stanovení znečišťujících iontů v přírodních vodách, použité v této práci, bude další pozornost zaměřena na spektrofotometrii, resp. její zjednodušenou podobu – fotometrii.

2.1. Spektrofotometrie a její základní principy

Molekuly mají schopnost pohlcovat elektromagnetické záření. Příjem kvanta elektromagnetického záření přivede molekulu do vyššího (tzv. excitovaného) energetického stavu. Protože molekuly mohou existovat pouze v určitých energetických stavech, absorbují elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek. Jestliže má molekula možnost přejít ze stavu s nižší energií E_q do stavu s energií vyšší E_p , absorbuje molekula záření o frekvenci ν , která právě odpovídá rozdílu energií mezi energetickými hladinami. E_p a E_q obou kvantových stavů podle Planckovy podmínky:

$$\Delta E = E_p - E_q = h\nu = hc / \lambda$$

(1)

kde c je rychlost světla a h je Planckova konstanta.

Jak tedy vidíme, vzdálenost dvou energetických hladin, mezi kterými molekula přechází, přímo určuje vlnovou délku elektromagnetického záření, které molekula pohlcuje.

Elektronové přechody zapříčiňují absorpci ultrafialového (190 až 400 nm) a viditelného (400 – 800 nm) světla. Látky, které absorbují viditelné světlo jsou barevné. Absorpci záření lze měřit na přístrojích, které nazýváme absorpční spektrofotometry.

Při měření absorpce se při určité vlnové délce záření porovnává tok záření prošlého kyvetou s čistým rozpouštědlem (Φ_0) s tokem záření prošlého kyvetou s měřeným roztokem (Φ). Podíl zářivých toků Φ / Φ_0 se nazývá propustnost nebo transmitance τ . Transmitance se často uvádí v procentech prošlého záření.

Na většině spektrofotometrů lze odečíst hodnotu absorbance A . Tou je záporně vzatý logaritmus transmitance.

$$A = - \log \tau = \log (\Phi_0 / \Phi)$$

(2)

Závislost transmitance či absorbance na vlnové délce nazýváme absorpční spektrum. Absorpční spektrum je tvořeno absorpčními pásy. A absorpční pás charakterizujeme polohou jeho maxima, molárním absorpčním koeficientem v maximu a tvarem.

Využití spektrofotometrie v analýze :

Absorpční spektrum slouží ke kvalitativní identifikaci sloučenin, zejména organických, s chromoforními skupinami (tj. skupinami, které jsou příčinou zbarvení molekul), jako např. C=O, N=N, N=O, konjugovanými dvojnými vazbami apod. V takovýchto seskupeních totiž může docházet k četným energetickým přechodům, a proto molekuly, obsahující tato uskupení, absorbují v ultrafialové či viditelné oblasti.

Absorbance při určité vlnové délce závisí na koncentraci c a na tloušťce vrstvy l podle Lambertova-Beerova zákona .

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c \quad (3)$$

Kde konstantou úměrnosti je molární absorpční koeficient ε_{λ} , který má rozměr $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Takováto závislost absorbance na koncentraci platí pro monochromatické (jednobarevné) záření při nízkých koncentracích (řádově menší než $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$). Při vyšších koncentracích můžeme pozorovat jisté odchylky od Lambertova - Beerova zákona. Lambertův – Beerův zákon také neplatí v případě, že dochází k jiným interakcím látky s prostředím (například fluorescence, fosforescence). Ve většině případů však Lambertův – Beerův zákon platí a chemik jej může využít pro zjištění koncentrace látky v roztoku.

Nejjednodušším způsobem ověření platnosti Lambertova – Beerova zákona je proměření závislosti absorbance na koncentraci při konstantní vlnové délce a tloušťce vrstvy. V případě platnosti Lambertova – Beerova zákona je výsledná závislost přímková a nazýváme jí kalibrační přímkou. [1], [6]

Fotometrie

Fotometrie je metoda využívající lineární závislosti intenzity zbarvení roztoku na koncentraci přítomné barevné látky. I když většina látek, které znečišťují povrchové vody, není dostatečně barevná pro toto stanovení, lze jejich reakcí s vhodným činidlem získat intenzivně zbarvený produkt, který lze již snadno fotometricky stanovit a

nepřímo tak stanovit i koncentraci znečišťující látky. Typickým případem jsou ionty kovů, které s mnohými organickými látkami tvoří intenzivně zbarvené komplexní sloučeniny. Fotometry jsou na rozdíl od spektrofotometrů jednodušší a používají k vymezení úzkého pásma vlnových délek filtry. Lze tedy měřit jen při těch vlnových délkách, které nám filtry umožňují separovat.

Kolorimetrie

Stanovení spočívá ve srovnání zbarvení zkoumaného roztoku s roztokem standardu. V nejjednodušším provedení se připraví sada zkumavek s roztokem látky o různých známých koncentracích a zkumavka s měřeným roztokem. Zbarvení srovnáme buď přikládáním zkumavek vedle sebe, nebo vkládáním zkumavek do krabičky s průhledy, tzv. komparátoru. Pro četná stanovení je přesnost vizuální kolorimetrie plně dostačující, především při rychlé kontrole, zda je dodržena nebo není překročena předepsaná hranice koncentrace sledované látky. [2]

2.2. Stanovení obsahu látek znečišťujících přírodní vody

Další část textu bude zaměřena na konkrétní metody stanovení vybraných anorganických iontů, typických pro znečištění přírodních vod sloužících jako zdroj vody pitné. Vzhledem k tomu, že v experimentální části práce je pro stanovení těchto iontů využita fotometrie, bude hlavní pozornost věnována spektrofotometrickým metodám stanovení těchto vybraných znečišťujících iontů.

2.2.1. Dusík a jeho sloučeniny jako znečišťující látky

Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě. Podle klesajícího oxidačního stupně lze seřadit dusíkaté sloučeniny obsažené ve vodách takto: dusičnany, dusitany, amoniakální dusík (NH_3 a NH_4^+) a sloučeniny, obsahující organicky vázaný dusík (obsahující dusík N^{III}). Jednotlivé formy výskytu

těchto sloučenin dusíku ve vodách jsou ovlivňovány hlavně biologickými procesy probíhajícími v povrchových, podzemních i odpadních vodách a při biologických procesech čištění a úpravy vody, a jsou proto velmi různorodé. Všechny dusíkaté sloučeniny patří mezi základní složky rozboru prakticky většiny druhů vod.

Ve vodách se stanovuje *celkový dusík* (N_{celk}), který se dále dělí na *anorganicky* a *organicky vázaný dusík* (N_{anorg} , N_{org}):

$$N_{\text{celk}} = N_{\text{anorg}} + N_{\text{org}} \quad (1)$$

Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku patří *amoniakální, dusitanový a dusičnanový dusík*:

$$N_{\text{anorg}} = N_{\text{NH}_4+\text{NH}_3} + N_{\text{NO}_2} + N_{\text{NO}_3} \quad (2)$$

Dusitany a dusičnany patří k tzv. oxidovaným formám dusíku. Jejich suma se obvykle označuje jako *celkový oxidovaný dusík*.

Analytickými metodami lze samostatně stanovit koncentraci amoniakálního, dusičnanového a dusitanového dusíku. Jejich součet odpovídá anorganicky vázanému dusíku. Při stanovování celkového organického dusíku např. Kjehldalovou metodou se stanoví současně jak N_{org} , tak i amoniakální dusík, jehož koncentraci je nutné odečíst. Další anorganickou formou výskytu dusíku jsou volné *kyanidy, kyanatany, kyanokomplexy a amminkomplexy*, které se mohou uvolňovat do odpadních vod z galvanického pokovování. Organicky vázaný dusík se ve vodách vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů (peptidů, aminokyselin), močoviny, alifatických a aromatických aminů, aminosacharidů, heterocyklických dusíkatých sloučenin apod.

2.2.2. Amoniakální dusík

Amoniakální dusík je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu. V atmosférických vodách jsou zdrojem průmyslové exhalace. Zdrojem amoniakálního dusíku organického původu jsou především splaškové odpadní vody a odpady ze zemědělských výroby. Amoniakální dusík je ve vodách za normálních podmínek nestálý, velmi snadno podléhá nitrifikaci a významně zvyšuje korozi mědi a jejich slitin. Koroze závisí na koncentraci amoniakálního dusíku a hodnotě pH. Značné množství amoniakálního dusíku je obsaženo v průmyslových odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí a z galvanického pokovování, kde se

amonné soli přidávají do některých pokovovacích lázní. Předpokládá se, že amonné sloučeniny mohou vznikat sekundárně ve větších hloubkách v podzemních vodách, a to chemickou redukcí dusičnanů při styku vody s minerály obsahujícími Fe^{II} a Mn^{II} . Amonné sloučeniny se někdy přidávají do vody při jejím hygienickém zabezpečování tzv. chloraminací. V koncentracích, v jakých se amoniakální dusík vyskytuje v pitných vodách, nemůže mít vliv na zdraví obyvatelstva. Jeho koncentrace by měla být udržována na co nejmenší úrovni. U pitné vody je mezní hodnota pro kation NH_4^+ 0,5 mg/l a pro volný NH_3 nejvyšší mezní hodnota 0,01 mg/l. Pro kojeneckou a stolní vodu platí přísnější mezní hodnota pro NH_4^+ , 0,25 mg/l. U vodárenských toků platí pro N_{amon} hodnota 0,3 mg/l a pro ostatní povrchové vody hodnota 2,5 mg/l. Pro volný NH_3 koncentrace 0,05 mg/l a u ostatních toků 0,5 mg/l. [1]

Amoniakální dusík se vyskytuje ve vodách jako disociovaný iont NH_4^+ a nedisociovaný NH_3 (ve skutečnosti $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Podíl těchto dvou forem výskytu závisí na hodnotě pH vody a na teplotě vody. Při vyšším pH převládá NH_3 , směrem ke kyselé oblasti se posouvá rovnováha k NH_4^+ . Amoniakální dusík se vyskytuje téměř ve všech druzích vod. V přírodních vodách (srážkových, podzemních i povrchových) bývá koncentrace amoniakálního dusíku malá, a to v desetinách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Další formou výskytu amoniakálního dusíku jsou komplexy, které tvoří NH_3 s ionty různých kovů. Některé komplexy jsou poměrně stabilní a mohou zabraňovat vylučování hydratovaných oxidů kovů. Vyskytují se v odpadních vodách z galvanického pokovování. Téměř všechny amonné soli jsou ve vodě dobře rozpustné. Z málo rozpustných sloučenin amoniakálního dusíku jsou důležité podvojně fosforečnany $\text{M}^{\text{II}}\text{NH}_4\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}$ aj.), srážející se v alkalickém prostředí. MgNH_4PO_4 má význam při chemickém odstraňování fosforečnanů a amonných solí z vody a může být příčinou vzniku inkrustací v potrubí při anaerobních procesech.

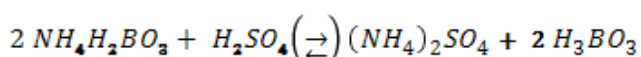
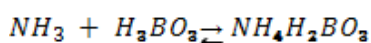
Amoniakální dusík patří mezi nejběžněji prováděná stanovení vody a to ve všech druzích vod. Při rozboru povrchových vod patří amoniakální dusík mezi základní chemické ukazatele. Při analytické kontrole biologických čistíren odpadních vod je stanovení amoniakálního dusíku součástí dusíkových bilancí. U pitné vody [2] je obsah amoniakálního dusíku limitován mezní hodnotou 0,5 mg/l.

2.2.3. Metody stanovení amonných iontů

Neutralizační odměrné stanovení

Pro stanovení amoniakálního dusíku se používá klasické neutralizační odměrné stanovení, které je také unifikováno, a to v ČSN [12]. Toto stanovení vždy vyžaduje předběžnou separaci amoniakálního dusíku ze vzorku vody. K této separaci se používá destilace, při které je plynný amoniak NH_3 , těkající s vodní párou ze vhodně zalkalizovaného vzorku vody, jímán do roztoku kyseliny borité. Amonný dusík v destilátu je potom stanoven titračně. Za přítomnosti rušivých látek ve vodě se amoniak odděluje ze vzorku destilací i pro spektrofotometrická stanovení amoniakálního dusíku.

Reakce probíhají podle této rovnice:



Potenciometrická metoda

ČSN [13] uvádí pro stanovení amoniakálního dusíku ještě potenciometrickou metodu. Při tomto stanovení se vzorek vody přidávkem tlumivého roztoku hydroxidu sodného s komplexotvorným činidlem (Chelatonem 3, Na_2 EDTA) zalkalizuje na hodnotu pH 12. (přítom kovy, které by jinak byly komplexovány amoniakem přejdou do komplexu s chelatonem). Tímto krokem je veškerý amoniakální dusík ve vzorku převeden na formu amoniakovou. Amoniak se potom stanoví membránovou iontově selektivní elektrodou, která reaguje na parciální tlak amoniaku v roztoku. Tato metoda se dosud v praxi příliš nepoužívá.

Spektrofotometrické metody

Pro rutinní stanovení amoniakálního dusíku ve vodách se nejčastěji používají spektrofotometrické metody stanovení.

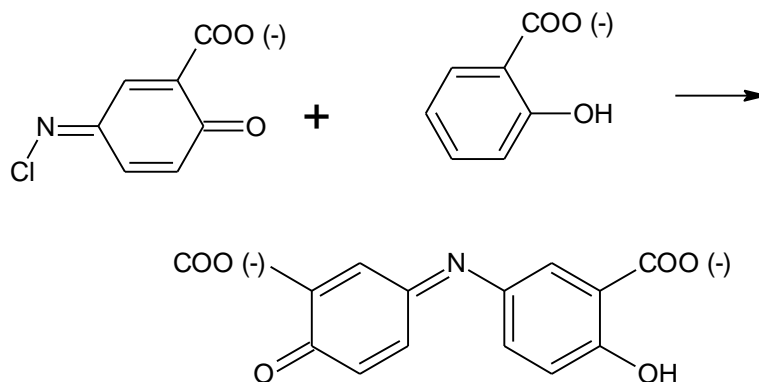
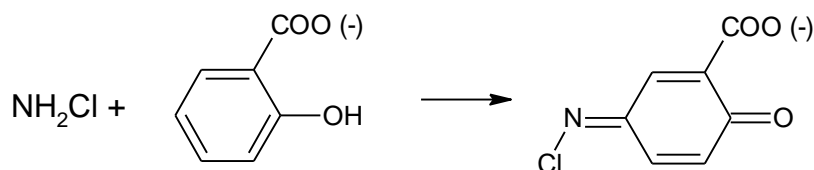
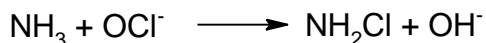
Nesslerova metoda

Nejstarší ze spektrofotometrických metod a dříve také nejrozšířenější metodou je klasická „Nesslerova metoda“. Stanovení je založeno na reakci amoniaku a hydroxidů alkalických kovů s Nesslerovým činidlem (tj. s tetrajodortuťnanem sodným nebo draselným) za vzniku jodidu tzv. Millonovy báze (tj. oxidimerkuriaminjodidu). Uvedený jodid je málo rozpustná žlutohnědá sloučenina, která při podmínkách stanovení a při malých koncentracích amoniaku vytváří žlutohnědé koloidní roztoky, jejichž barevnou intenzitu lze stanovovat spektrofotometricky. Metoda je velmi jednoduchá i časově málo náročná. Při tomto stanovení, které probíhá v silně alkalickém prostředí, však vykazují absorpenci při stejné vlnové délce jako jodid oxidimerkuriamidu i huminové látky (velmi často obsažené v přírodních vodách). Další a to podstatnou nevýhodou Nesslerovy metody je používání rtuťnaté sloučeniny a tedy vznik toxických odpadů při tomto stanovení. Tato skutečnost byla i hlavní příčinou, pro kterou Nesslerova metoda v současné době již není pro stanovení amoniaku uváděna mezi doporučenými metodami [8].

Indofenolová metoda

Spektrofotometrické metody, které nahrazují Nesslerovu metodu stanovení amoniakálního dusíku využívají ke stanovení amoniaku reakce, při kterých vznikají modře zbarvené produkty indofenolového typu. Modifikace této metody s fenolem a chlornanem se v praxi příliš neujala. Metodika stanovení byla velmi pracná, jednotlivá činidla nestabilní a výsledky stanovení nepříliš spolehlivé. Současné ČSN [10] a [11] uvádějí novou modifikaci indofenolové metody, ve které jsou již odstraněny hlavní příčiny nespolehlivosti výsledků stanovení předešlé modifikace metody. Namísto nestabilních a obtížně standardizovatelných činidel tj. chlornanu a fenolu jsou používány látky mnohem stabilnější a snadno dostupné v čistém stavu. Fenol je nahrazen salicylanem, místo chlornanu sodného je používán dichlorisokyanuratan, z kterého se chlornanové ionty tvoří in situ. Reakce je katalyzována nitroprussidem sodným. (roztok indofenolového barviva je zbarven modře, ale roztok nitroprussidu je zbarven žlutě. Tzn., že zbarvení proměřovaných roztoků je zelené). Chlornanové ionty, potřebné pro uvedenou reakci, se tvoří in situ alkalickou hydrolyzou dichlorisokyanuratanu sodného, který je součástí alkalického činidla.

Reakce probíhají podle tohoto schématu:



(3)

2.3. Dusitany

Dusitany bývají obsaženy ve všech typech vod. Vznikají obvykle jako přechodný člen v cyklu dusíku při biologické redukci dusičnanů či biologické oxidaci amoniakálního dusíku. Proto zpravidla doprovázejí dusičnany a amoniakální dusík, obvykle ale jen v malých koncentracích, neboť jsou velmi nestálé. V minerálech nejsou obsaženy a pouze v atmosférických vodách jsou anorganického původu, kde vznikají oxidací elementárního dusíku elektrickými výboji při bouřkách. Dusitany mohou vznikat ve vodách i chemickou redukcí dusičnanů kovy, např. v podzemních vodách, obsahujících Fe^{II} či Mn^{II} , nebo ve vodách, stagnujících v kovovém potrubí. Ve vodách vystupují jako jednoduchý ion NO_2^- , který je nestálý, snadno se chemicky, případně biochemicky oxiduje nebo redukuje. V čistých přírodních vodách nebývají dusitany obsaženy vůbec, nebo jsou tu jen ve stopových koncentracích. Vyšší koncentrace dusitanů ve spodních vodách je vždy podezřelá, protože lze předpokládat jejich původ z dusíku organicky vázaného v živočišných odpadech. Jsou tedy indikátorem fekálního znečištění. V pitné vodě jsou dusitany samy o sobě zdravotně závadné (možnost vzniku karcinogenních N-nitrosoaminů v zažívacím traktu). V povrchových vodách jsou dusitany nevítanou

složkou, neboť působí toxicky na ryby. ČSN [1] připouští maximálně 0,1 mg/l NO_2^- v pitné vodě. Dusitany jsou ve vodě velmi nestálé, proto je nutno vzorky vody analyzovat ihned po odběru, není-li to možné, je nutno vzorky vody konzervovat. Stanovení dusitanů je nezbytnou součástí rozboru pitných vod.

2.3.1. Metody stanovení dusitanových iontů

Ke stanovení dusitanů ve vodách se používají metody, které využívají schopnosti kyseliny dusité diazotovat aromatické aminolátky. Diazoniové soli, které při této reakci vznikají, jsou kopulovány s jiným arylaminem za vzniku azobarviva, vhodného pro spektrofotometrické vyhodnocení. Dnes je všeobecně známá již historická metoda podle Griesse a Ilosvaye. Při této metodě je diazotována kyselina sulfanilová a vzniklá diazoniová sůl kopulována s α -naftylaminem. Obě reakce probíhají v prostředí kyseliny octové. Později byl α -naftylamin označen jako karcinogenní, což uspíšilo rozšíření používání jiných (nekarcinogenních) arylaminů pro kopulační reakce při stanovení dusitanů. Nejběžněji se doporučuje Cléve-kyselina (1-naftylamin-7-sulfonová kyselina) [3] a N-(1-naftyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid (NED-dihydrochlorid) [4]. Metoda s N-(1-naftyl)-ethylendiamin-dihydrochloridem se stala nejrozšířenější a nejpoužívanější metodou pro stanovení dusitanů ve vodách. Tato metoda má více modifikací. K diazotaci je používána kyselina sulfanilová nebo amid kyseliny sulfanilové.

Spektrofotometrické metody

Griessova metoda

Dusitany v kyselém prostředí reagují s primárními aromatickými aminy a vytváří diazoniovou sůl. Poté se tato sůl váže s vhodnou aromatickou směsí a vzniká azobarvivo, které je následně stanoveno spektrofotometricky. Griessova metoda je specifická a velice citlivá. Není použitelná, když je přítomné velké množství dusitanů. Roztok ve kterém se stanovuje dusitan nesmí obsahovat reduktanty, oxidanty nebo barevné substance. Močovina a alifatické aminy by neměly být přítomné, protože mohou reagovat s dusitany ve volný dusík. Kromě širokého užití v rozborech jídla a vody je Griessova metoda vhodná pro automatizované určení dusitanů a dusičnanů (po přeměně v dusitany) ve vodě, krvi a půdních extraktech. [3, 7]

Iontová chromatografie [2]

Chromatografie je dělicí metoda, při níž se distribuují složky mezi nepohyblivou (stacionární) a pohyblivou (mobilní) fází. Stacionární fáze může být látka pevná nebo kapalina, mobilní fáze kapalina nebo plyn. Při iontové výměnné chromatografii se distribuují mezi dvě fáze nejčastěji složky iontové povahy a to působením elektrostatických sil mezi nabitými částicemi v mobilní fázi a funkčními skupinami nesoucími náboj. Metodu lze použít tam, kde chceme analyzovat vzorky neznámého složení, nebo má být určen větší počet aniontů současně. Proto je vhodná pro analýzy vod.

Kapilární elektroforéza a izotachoforéza [2]

Kapilární elektroforéza a izotachoforéza je elektrochemická metoda, kde oddělujeme ionty v úzké kapiláře naplněné elektrolytem. Konce kapiláry jsou připojeny ke zdroji stejnosměrného napětí, které dosahuje až 30 kV. Metoda je vhodná i pro separaci komplikovaných směsí aniontů a pro malé koncentrace. Elektrolyt v kapiláře musí splňovat dva požadavky:

1) Pohyblivost jeho iontů by měla být stejná jako pohyblivost analyzovaných iontů.

2) Elektrolyt by neměl interferovat při detekci iontů analytu.

Kapilární elektroforéza separace probíhá v SiO₂ kapiláře. Na začátek kapiláry se vzorek nanáší tlakem nebo elektrokineticky.

Izotachoforéza používá dva druhy elektrolytů. Jednotlivé složky se při separaci rozdělí do zón podle pohyblivosti a pohybují se konstantní rychlostí. Detektor se používá buď teplotní nebo vodivostní.

Stanovení rozpustných dusitanů dle Lungeho (manganometrické)

V kyselém prostředí se dusitany oxidují manganistanem na dusičnany dle rovnice:



Po okyselení však vzniká z dusitanů kyselina dusitá, která je těkavá a nelze ji proto stanovit přímo. K jejímu stanovení se používá tzv. *obrácená titrace*, kdy se okyselený odměrný roztok manganistanu titruje vzorkem dusitanu až do odbarvení. Další komplikací tohoto stanovení je pomalá oxidace kyseliny dusité při laboratorní teplotě a tudíž je třeba titrovaný roztok mírně zahřát na teplotu okolo 40 °C. [3]

2.4. Dusičnany

Dusičnany se vyskytují ve všech typech vod. Dusičnany jsou primárně ve vodě pro člověka málo závadné, ale sekundárně (po bakteriální redukci v gastrointestinálním traktu) jako dusitany mohou být příčinou dusičnanové alimentární methemoglobinemie [1, 2]. Obsah dusičnanů v pitné vodě je proto limitován. Vyskytují se ve všech druzích vod v různých koncentracích, hlavně jako produkt postupného rozkladu a mineralizace organických látek. Pro výskyt je rozhodující klimatický a půdní charakter oblasti (vyšší obsahy dusičnanů se nachází v krajinách s borovými lesy, kde v povrchových vrstvách vegetují bakterie, schopné fixovat elementární dusík). V povrchových vodách souvisí obsah dusičnanů se stupněm eutrofizace. V aerobním prostředí jsou dusičnany stálé, v anaerobním jsou biochemicky redukovány na dusitany, elementární dusík a případně až na amoniak. Vysoké koncentrace dusičnanů mohou nepřímo škodlivě působit tím, že se v zažívacím traktu redukují na toxičtější dusitany, které

reagují s hemoglobinem na methemoglobin, který nemá schopnost přenášet kyslík v krvi. Tímto pochodem jsou vážně ohroženi kojenci. Proto je obsah dusičnanů v pitné vodě limitován meznou hodnotou 50 mg/l a pro kojence nesmí obsah překročit 15 mg/l. [1]

2.4.1. Metody stanovení dusičnanových iontů

Pro stanovení dusičnanů ve vodách existují desítky metod. Každá metoda má ještě mnoho modifikací, a tak počet doporučených postupů lze počítat řádově na stovky. Největší skupinu v praxi používaných metod ne stanovení dusičnanů ve vodách tvoří absorpční spektrofotometrické metody. Tyto metody lze rozdělit na přímé a nepřímé. [5]

Spektrofotometrie

Přímé spektrofotometrické stanovení dusičnanů se stanovuje v UV oblasti, protože zde mají dusičnany specifickou absorpci při nastavené vlnové délce asi 220 nm (pro vzorky pitné vody) [5]. Měření se provádí proti slepému vzorku, který neobsahuje žádné dusičnanové ionty. Absorbance vzorků je závislá na koncentraci stanovovaných dusičnanů ve vzorku. Se zvyšující se koncentrací vzorků roste jejich absorbance. U nepřímého absorpčního spektrofotometrického stanovení dusičnanů je využito schopnosti kyseliny dusičné nitrovat některé aromatické látky za vzniku barevných nitroderivátů. Tyto reakce, spočívající ve vnesení $-NO_2$ skupiny do aromatického jádra, jsou značně specifické. [5]

Další nepřímé metody jsou založeny na redukci dusičnanů na dusitany nebo až amoniak pomocí vhodných redukčních činidel. Dusičnany jsou pak stanovovány spektrofotometricky a to jako dusitany pomocí Griessovy metody, nebo jako amoniakální dusík. [5]

Potenciometrická metoda s použitím ISE

Potenciometrie je analytickou metodou, ve které se koncentrace analytu stanovuje z napětí elektrochemického článku tvořeného indikační elektrodou ponořenou do

analyzovaného roztoku a referentní elektrodou spojenou s analyzovaným roztokem obvykle solným můstkem. Měření je prováděno tak, aby článkem netekl elektrický proud. Iontově selektivní elektrody (ISE) využívají vzniku membránového potenciálu na membráně, která je nestejně propustná pro různé ionty. Nejčastěji je iontově selektivní elektroda tvořena membránou, která odděluje vnější měřený a vnitřní standardní roztok. Vnitřní srovnávací elektroda je ponořena ve vnitřním roztoku, pomocí něhož je ISE napojena na měřicí přístroj. Potenciál membrány závisí na koncentraci sledovaného iontu. Potenciál elektrody mohou kromě sledovaného iontu ovlivňovat i některé další ionty – tzv. rušící. Iontově selektivní elektroda se používá ke stanovení NO_2^- ve vodách tam, kde jejich koncentrace nejsou příliš nízké a kde nejsou přítomny interferující ionty. [3, 8]

Dále se ke stanovení dusičnanů používají také metody: Kapilární elektroforéza a izotachoforéza, Iontová chromatografie.

3. Praktická část

3.1. Použité chemikálie a roztoky

- Dusičnan draselný p.a., Lachema
- Dusitan sodný p.a., Lachema
- Chlorid amonný p.a., Lachema
- Set chemikálií: Ammonia Salicylate, Ammonia Cyanurate, Nitra Ver 5 Nitrate pro stanovení daných iontů Fotometrem HACH
- Demineralizovaná voda

3.2. Používané přístroje

Přenosný digitální fotometr HACH vybavený softwarem vyhodnocujícím obsah stanoveného analytu na základě standardní kalibrace pro příslušnou sadu činidel pro tento fotometr. Zdrojem světla jsou diody LED o různé (specifické) vlnové délce, detektor je křemíková fotodioda. Přístroj má zabudovanou paměť na 50 měření vč. identifikace vzorku, má možnost vložení až 10 uživatelských kalibrací s 12ti body. Vlnové délky se volí automaticky dle zadaného ukazatele. Fotometr HACH se používá především pro rychlá terénní měření běžných vodařských parametrů pomocí balených reagensů Hach-Lange.



3.3. Příprava používaných roztoků

- Na přípravu standardního roztoku KNO_3 (1000 ml) o koncentraci 30 mg/l NO_3^- bylo rozpuštěno 0,04892 g vysušeného KNO_3 v destilované vodě.
- Na přípravu standardního roztoku KNO_3 (1000 ml) o koncentraci 20 mg/l NO_3^- bylo rozpuštěno 0,03261 g vysušeného KNO_3 v destilované vodě.
- Při přípravě standardního roztoku $NaNO_2$ (1000 ml) o koncentraci 15 mg/l NO_2^- bylo rozpuštěno 0,0225 g $NaNO_2$ v destilované vodě. Vzorek byl dále 10x zředěn na požadovanou koncentraci 1,5 mg/l.
- Při přípravě standardního roztoku NH_4Cl (1000 ml) o koncentraci 5 mg/l NH_4^+ bylo rozpuštěno 0,014826 g NH_4Cl v destilované vodě. Vzorek byl dále 10x zředěn na požadovanou koncentraci 0,5 mg/l.

3.4. Použité metody

V rámci plnění cíle práce byly pro stanovení vybraných iontů ve vodách použity následující metody, které jsou optimalizovány pro fotometr fy. Hach.

3.4.1. Stanovení obsahu amonných iontů fotometricky s fotometrem HACH

Do kyvety se nalije asi 10 ml zkoumaného vzorku, přidá se sáček reagentu označeného Ammonia Salicylate Reagent Powder Pillow. Kyveta se uzavře a intenzivně promíchá. Nechá se v klidu reagovat 3 minuty. Fotometr HACH zapnutý do měřicího módu Ammonia se přepne na měřící metodu označenou AMMONIA SALIC s měřícím rozsahem 0,01 – 0,5 mg/l NH_4^+ ($\text{NH}_3 - \text{N}$). Po uplynutí potřebné reakční doby se do kyvety přidá sáček reagentu označeného Ammonia Cyanurate Powder Pillow. Měřicí kyveta se uzavře a intenzivně promíchá. Nechá se v klidu reagovat 15 minut. Objeví-li se zelené zbarvení, jsou ve vzorku přítomné amonné ionty. Druhá měřicí kyveta se naplní asi 10 ml destilované vody a poté se nakalibruje nulová hodnota přístroje tlačítkem Zero. Po uplynutí potřebné reakční doby se vloží kyveta se vzorkem a po stlačení tlačítka Read se odečte naměřená hodnota obsahu iontů NH_4^+ ($\text{NH}_3 - \text{N}$) ve vzorku.

Při této metodě byly použity chemikálie: demineralizovaná voda, vzorek vody ze studny, reagenty Ammonia Cyanurate, Ammonia Salicylate.

3.4.2. Stanovení obsahu dusičnanových iontů fotometricky s fotometrem HACH

Do kyvety se nalije asi 10 ml zkoumaného vzorku, přidá se sáček reagentu označeného Nitra Ver 5 Nitrate Reagent Powder Pillow. Kyveta se uzavře a 1 minutu se intenzivně

promíchává. Po uplynutí této doby se kyveta nechá v klidu reagovat 5 minut. Fotometr HACH zapnutý do měřicího módu Nitrate se přepne na měřící metodu označenou Nitrate HR PP s měřícím rozsahem 0 – 30 mg/l $NO^{3-} - N$. Objeví-li se ve vzorku s reagenty žluté zbarvení, jsou ve vzorku přítomné dusičnanové ionty. Druhá měřící kyveta se naplní asi 10 ml destilované vody a poté se nakalibruje nulová hodnota přístroje tlačítkem Zero. Po uplynutí potřebné reakční doby se vloží kyveta se vzorkem a po stlačení tlačítka Read se odečte naměřená hodnota obsahu iontů ($NO^{3-} - N$) ve vzorku.

Při této metodě byly použity chemikálie: demineralizovaná voda, vzorek vody ze studny, reagenty Nitra Ver 5 Nitrate.

3.4.3. Stanovení obsahu dusitanových iontů fotometricky s fotometrem HACH

Do kyvety se nalije asi 10 ml zkoumaného vzorku, přidá se sáček reagentu označeného Nitri Ver 3 Nitrite Reagent Powder Pillow. Kyveta se uzavře a 1 minutu se intenzivně promíchává. Po uplynutí této doby se kyveta nechá v klidu reagovat 5 minut. Fotometr HACH zapnutý do měřicího módu Nitrite se přepne na měřící metodu označenou Nitrite HR PP s měřícím rozsahem 0 – 30 mg/l $NO^{2-} - N$. Objeví-li se růžové zbarvení jsou ve vzorku přítomné dusitanové ionty. Druhá měřící kyveta se naplní asi 10 ml destilované vody a poté se nakalibruje nulová hodnota přístroje tlačítkem Zero. Po uplynutí potřebné reakční doby se vloží kyveta se vzorkem a po stlačení tlačítka Read se odečte naměřená hodnota obsahu iontů ($NO^{2-} - N$) ve vzorku.

Při této metodě byly použity chemikálie: demineralizovaná voda, vzorek vody ze studny, reagenty Nitri Ver 3 Nitrite.

4. Výsledky a diskuze

Tato kapitola zahrnuje všechny výsledky analýz vzorků vod, které byly odebrány během roku 2009/2010 v okolí Zábřežska ze zdrojů podzemní pitné vody určených pro individuální zásobování pitnou vodou. V převážné míře se jednalo o kopané studny s průměrem cca 1 m a hloubkou v rozmezí od 8 do 12 m. Cílem této práce bylo zjištění rozsahu znečištění podzemních vod ve vybrané oblasti se zaměřením na sloučeniny dusíku, které v současné době představují prakticky nejrozšířenější typ znečištění podzemních vod používaných jako zdroje pitné vody. Tento fakt souvisí zejména s intenzifikací zemědělské výroby, a proto zatěžuje sloučeninami dusíku především zdroje pitné vody umístěné v malých hloubkách, což je typické právě pro individuální zdroje pitné vody. Tyto sloučeniny dusíku byly v odebraných vzorcích vod stanovovány orientačně fotometrickou metodou výše uvedenými postupy s fotometrem HACH DR/800. Pro zajištění spolehlivosti získaných výsledků i pro eventuální zjištění kolísání obsahu znečišťujících látek v monitorovaných zdrojích pitné vody bylo toto stanovení provedeno celkem 3 krát v rozmezí období od listopadu 2009 do března 2010. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 1 a pro názornost vyneseny i v grafické podobě.

Tabulka č. 1: Získané hodnoty obsahu amonných, dusitanových a dusičnanových iontů ve vzorcích vod odebraných z vybraných studní v lokalitě Zábřežsko.

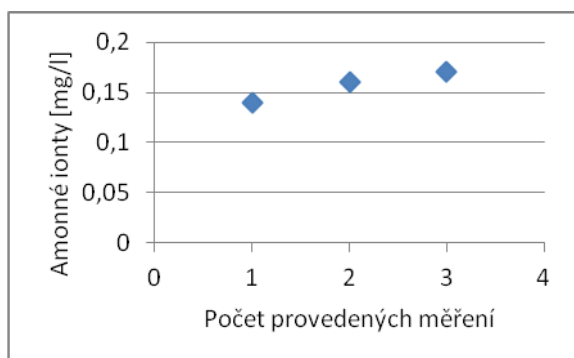
Studna	Číslo měření	Datum	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₂ ⁻ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]
Jedlí	1.	20.11.2009	0,14	0,0043	40,6

	2.	15.1.2010	0,16	0,0030	41,9
	3.	20.3. 2010	0,17	0,0043	43,1
Cotkyně	1.	20.11.2009	0,14	0,0082	37,1
	2.	15.1.2010	0,11	0,0037	18,9
	3.	20.3. 2010	0,12	0,0064	25,8
Postřelmůvek	1.	20.11.2009	0,14	0,0009	37,9
	2.	15.1.2010	0,10	0,0003	24,0
	3.	20.3. 2010	0,16	0,0009	26,7
Václavov	1.	20.11.2009	0,13	0,0009	9,8
	2.	15.1.2010	0,10	0,0012	13,8
	3.	20.3. 2010	0,16	0,0018	16,9
Crhov	1.	20.11.2009	0,15	0,0015	6,4
	2.	15.1.2010	0,12	0,0003	3,5
	3.	20.3. 2010	0,13	0,0019	10,4
Horní Studénky	1.	20.11.2009	0,18	0,0012	24,8
	2.	15.1.2010	0,10	0,0006	23,5
	3.	20.3. 2010	0,15	0,0021	26,5
Drozdov	1.	20.11.2009	0,16	0,0089	21,3
	2.	15.1.2010	0,12	0,0064	24,8
	3.	20.3. 2010	0,14	0,0076	28,2
Svébohov	1.	20.11.2009	0,15	0,0064	30,2
	2.	15.1.2010	0,12	0,0049	33,5
	3.	20.3. 2010	0,14	0,0058	36,8
Štítý	1.	20.11.2009	0,11	0,0030	21,6
	2.	15.1.2010	0,13	0,0040	26,4
	3.	20.3. 2010	0,15	0,0046	31,1
Zborov	1.	20.11.2009	0,13	0,0018	13,5
	2.	15.1.2010	0,23	0,0009	16,7
	3.	20.3. 2010	0,26	0,0015	18,8
Kláštrec	1.	20.11.2009	0,12	0,0015	43,4
	2.	15.1.2010	0,16	0,0024	37,8
	3.	20.3. 2010	0,21	0,0037	41,7
Vyšehoří	1.	20.11.2009	0,29	0,0082	17,9
	2.	15.1.2010	0,25	0,0081	19,5
	3.	20.3. 2010	0,32	0,0089	21,3
Rovensko	1.	20.11.2009	0,11	0,0009	35,3
	2.	15.1.2010	0,14	0,0021	32,1
	3.	20.3. 2010	0,18	0,0027	38,6
Chroměč	1.	20.11.2009	0,13	0,0006	13,1

	2.	15.1.2010	0,10	0,0009	11,8
	3.	20.3. 2010	0,18	0,0019	18,4

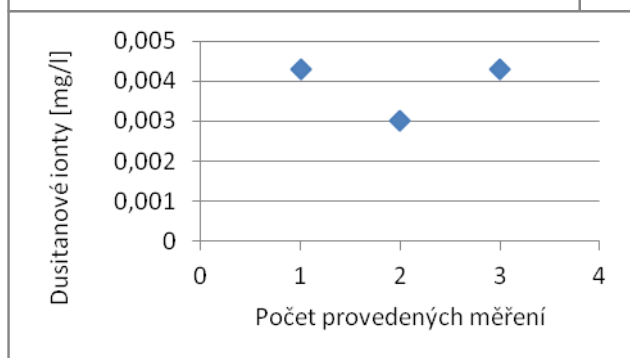
Obr. 1 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+
 NO_2^-

iontů v lokalitě Jedlí pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

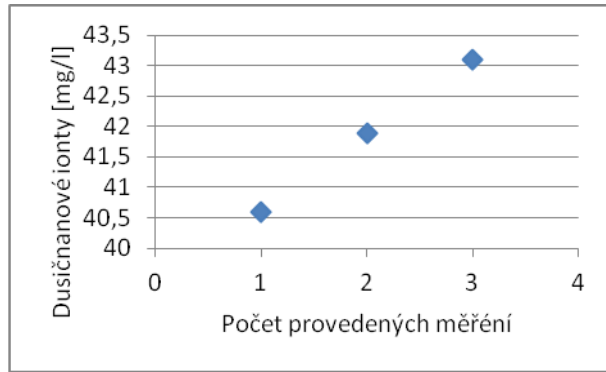


Obr. 2 : Grafické znázornění změny obsahu

iontů v lokalitě Jedlí pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

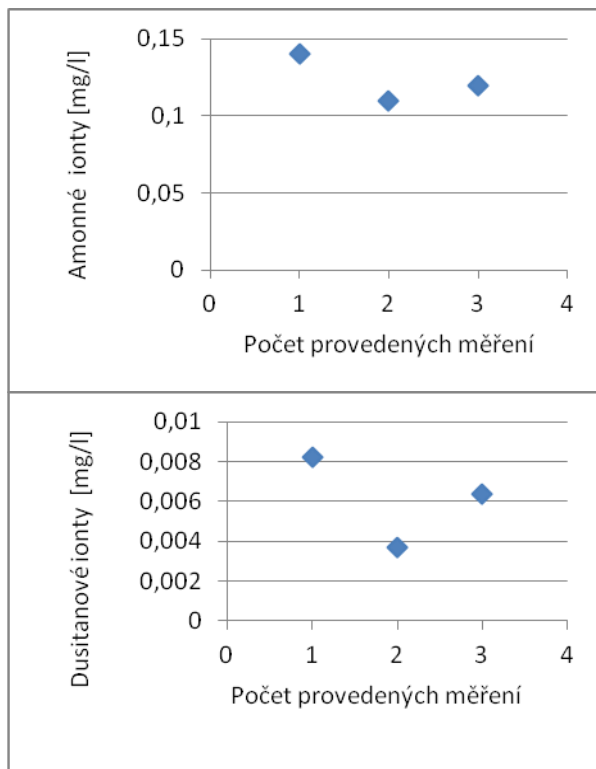


Obr. 3 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^-
iontů v lokalitě Jedlí pro opakované
odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

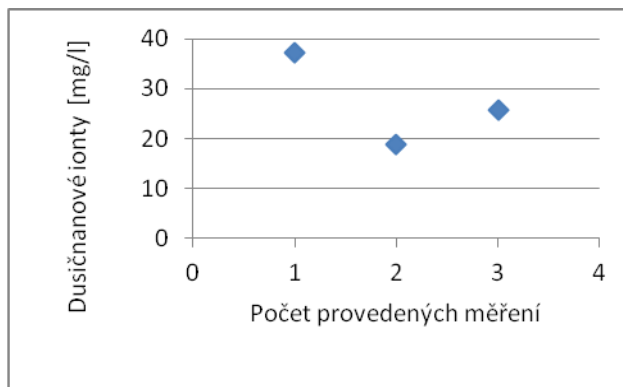


Obr. 4 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Cotkyně pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

Obr. 5 : Grafické znázornění změny obsahu iontů v lokalitě Cotkyně pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

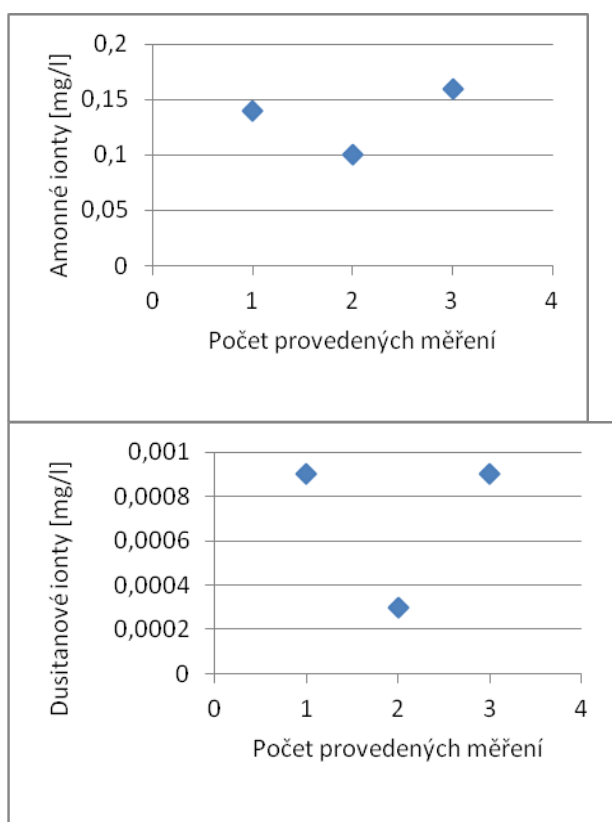


Obr. 6 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Cotkyně pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

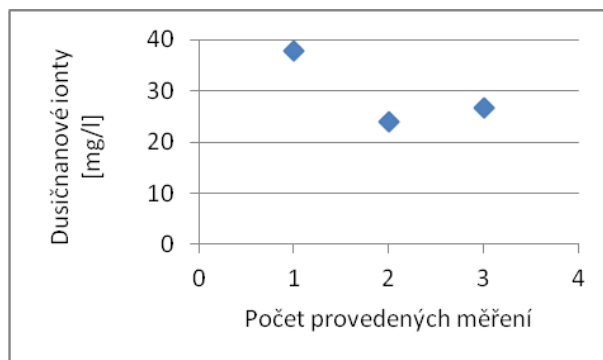


Obr. 7 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Postřelmůvek pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

Obr. 8 : Grafické znázornění změny obsahu NO_2^- iontů v lokalitě Postřelmůvek pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

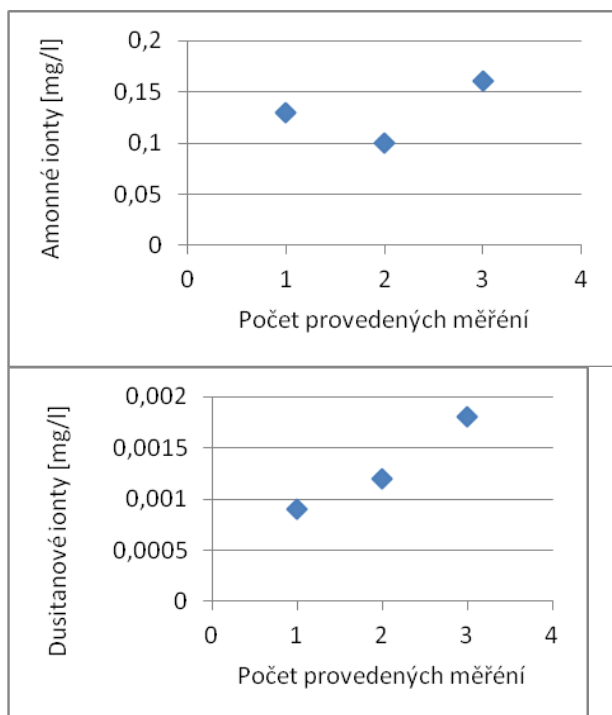


Obr. 9 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Postřelmůvek pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

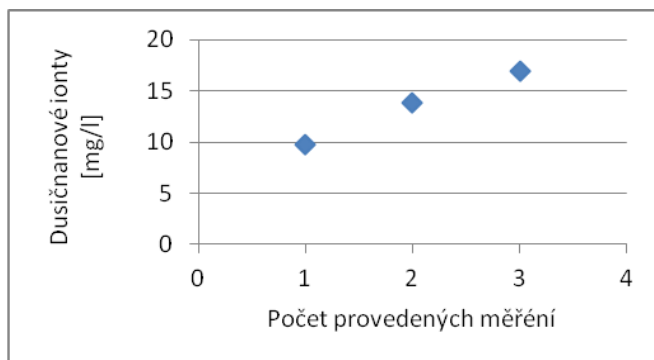


Obr. 10 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Václavov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

Obr. 11 : Grafické znázornění změny obsahu NO_2^- iontů v lokalitě Václavov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.



Obr. 12 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Václavov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.



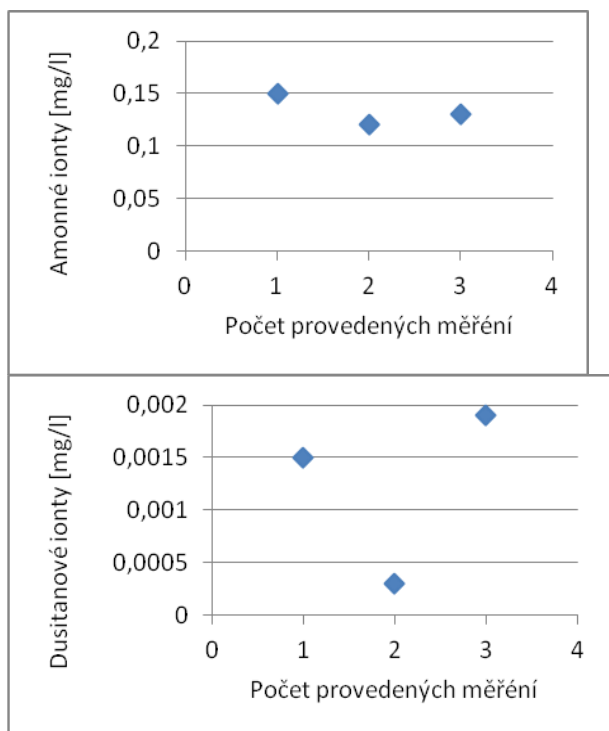
Obr. 13 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+

Obr. 14 : Grafické znázornění změny

obsahu NO_2^-

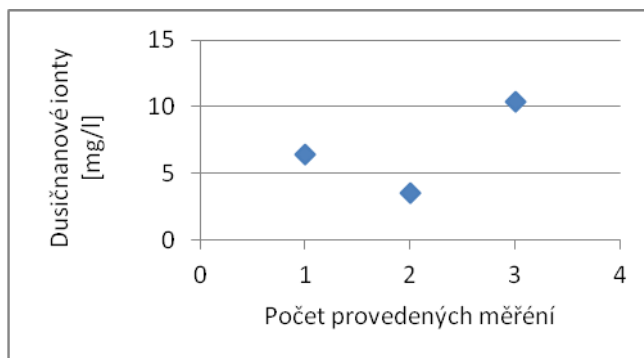
iontů v lokalitě Crhov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

iontů v lokalitě Crhov pro opakované odběr prováděné v dvouměsíčních intervalech.



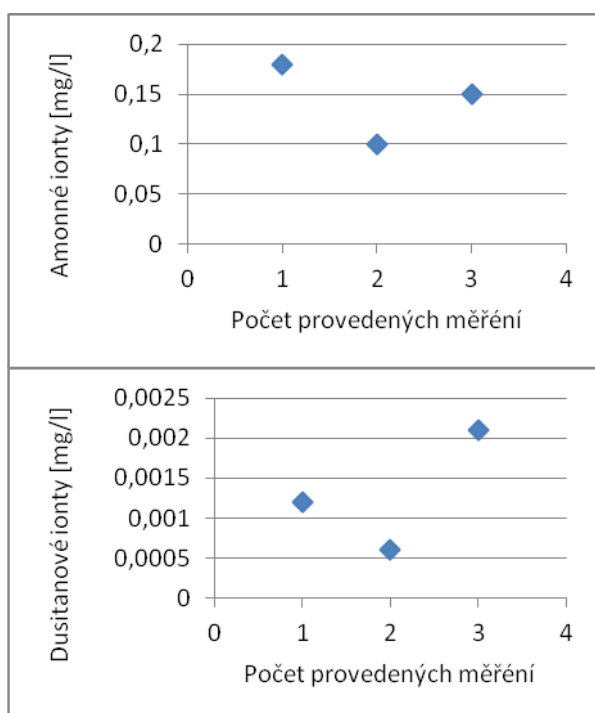
Obr. 15 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^-

iontů v lokalitě Crhov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

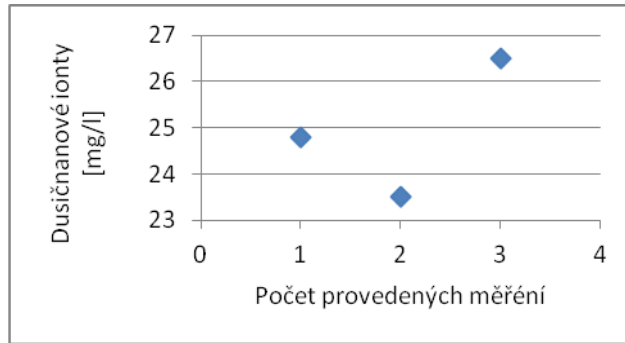


Obr. 16 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Horní Studénky pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

Obr. 17 : Grafické znázornění změny iontů v lokalitě Horní Studénky pro odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

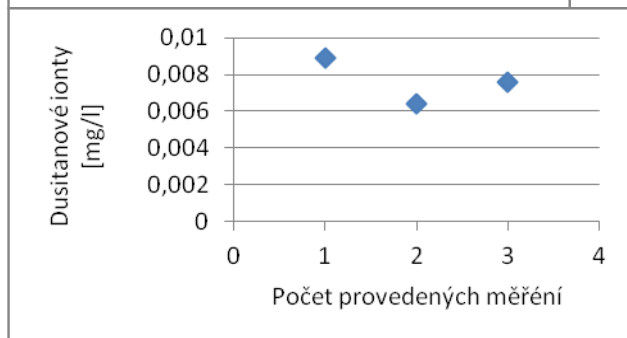
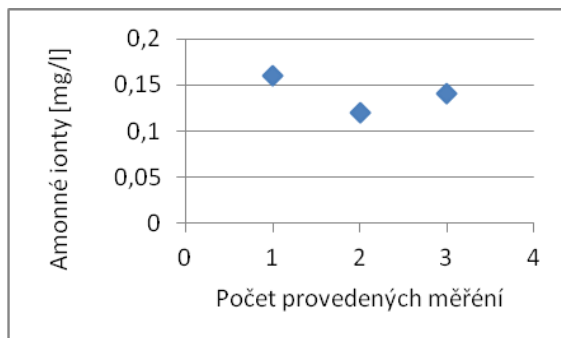


Obr. 18 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Horní Studénky pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

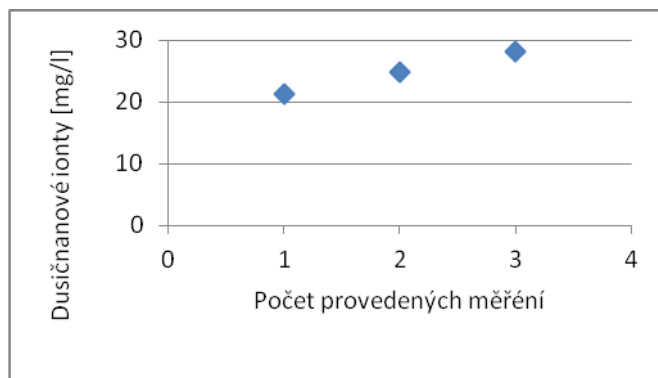


Obr. 19 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Drozdov pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

Obr. 20 : Grafické znázornění změny obsahu NO_2^- v lokalitě Drozdov pro odběry prováděné v dvouměsíčních



Obr. 21 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Drozdov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

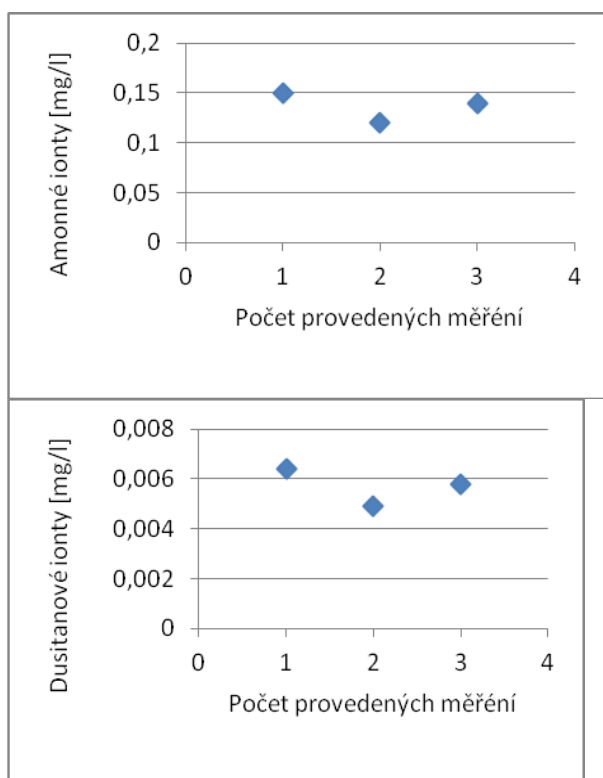


Obr. 22 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Svěbohov pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

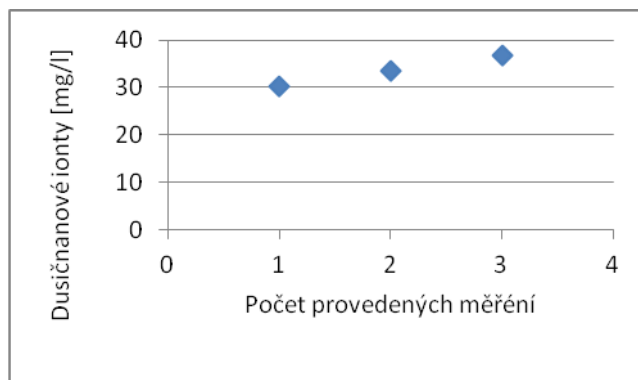
Obr. 23 : Grafické znázornění změny obsahu

iontů v lokalitě Svěbohov pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

iontů v lokalitě Svěbohov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

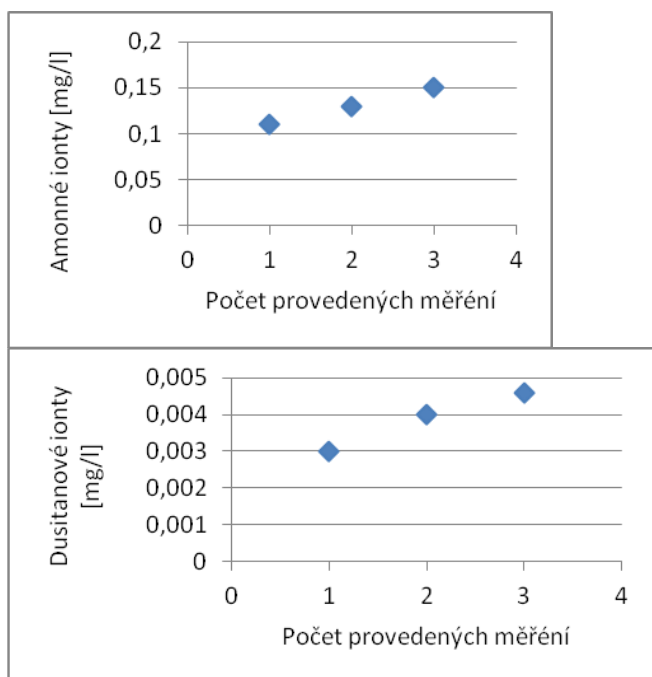


Obr. 24 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Svěbohov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

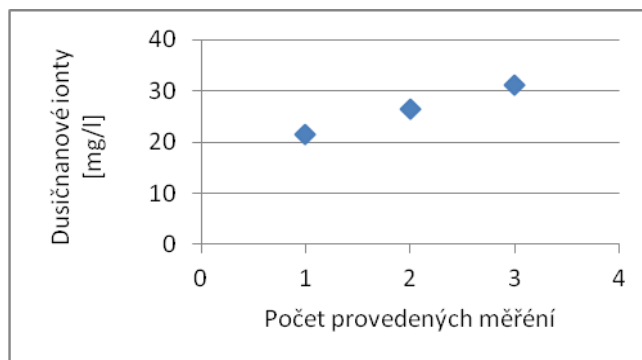


Obr. 25 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Štíty pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

Obr. 26 : Grafické znázornění změny NO_2^- v lokalitě Štíty pro odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.



Obr. 27 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Štíty pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

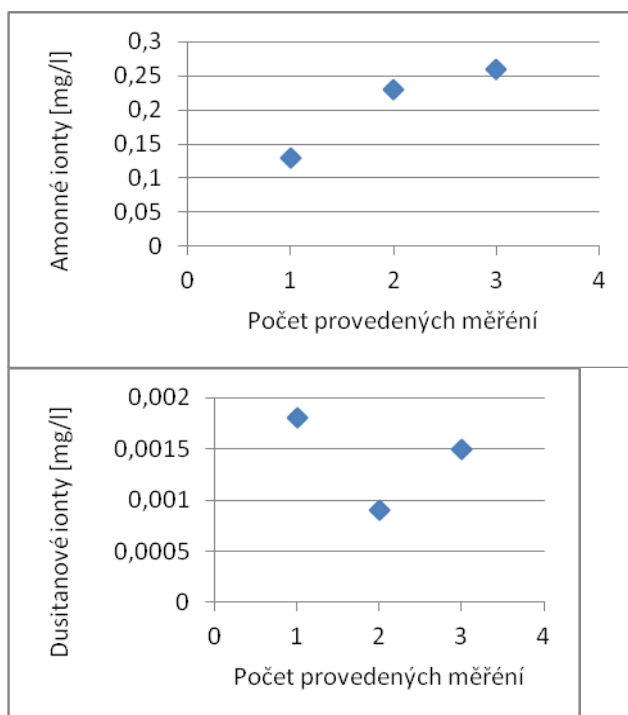


Obr. 28 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Zborov pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

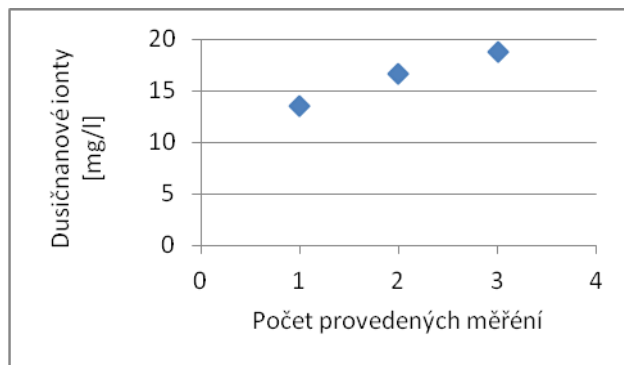
Obr. 29 : Grafické znázornění změny obsahu

iontů v lokalitě Zborov pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

iontů v lokalitě Zborov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

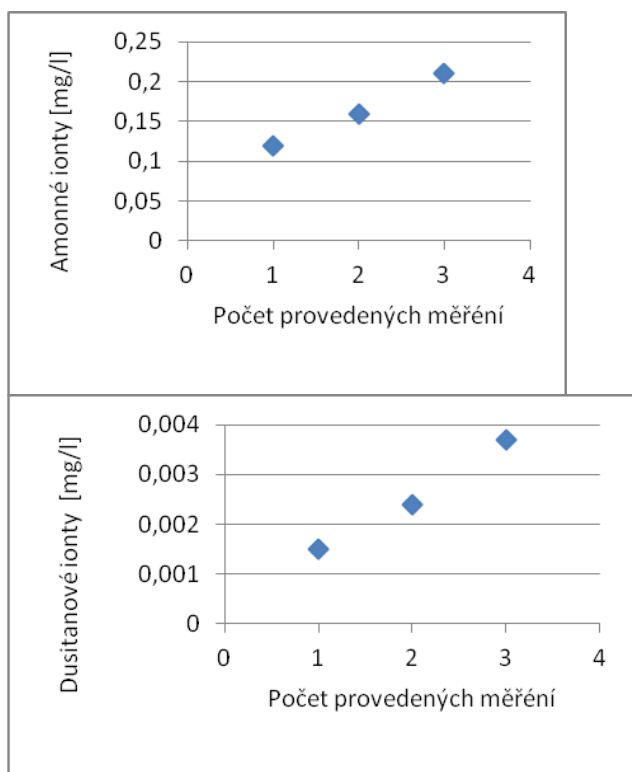


Obr. 30 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Zborov pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

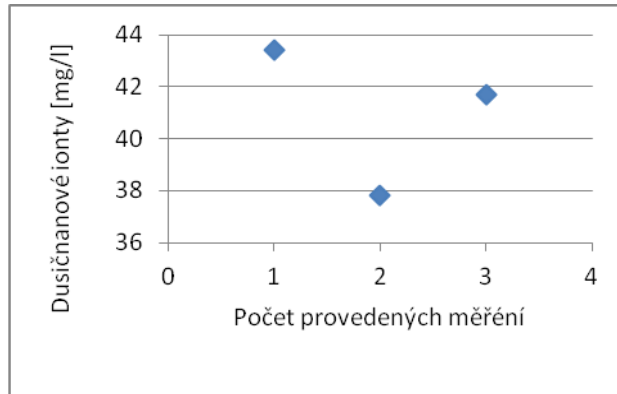


Obr. 31 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Klášterce pro opakované prováděné v dvuměsíčních intervalech.

Obr. 32 : Grafické znázornění změny obsahu NO_2^- v lokalitě Klášterce pro opakované odběry prováděné v dvuměsíčních intervalech.



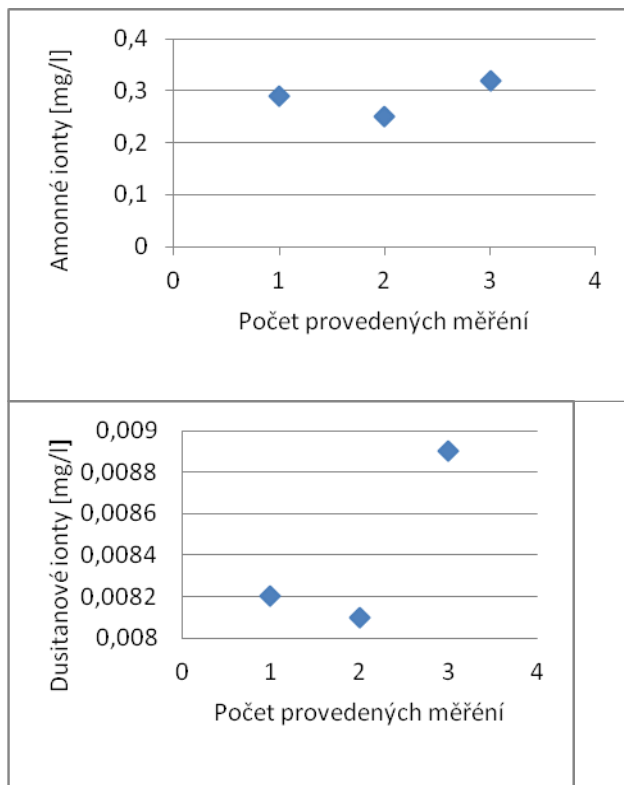
Obr. 33 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Klášterce pro opakované odběry prováděné v dvuměsíčních intervalech.



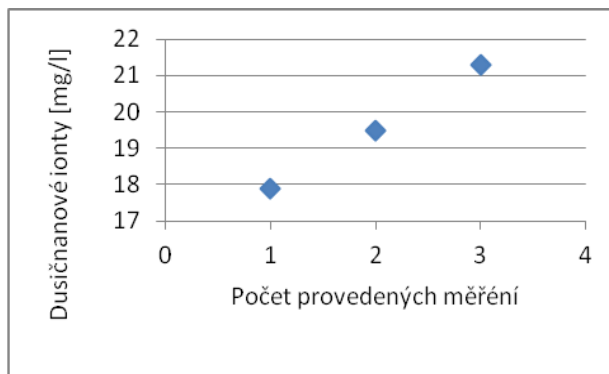
Obr. 34 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Vyšehoří pro opakované provádění v dvouměsíčních intervalech.

Obr. 35 : Grafické znázornění změny obsahu

iontů v lokalitě Vyšehoří pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.



Obr. 36 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Vašehoří pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

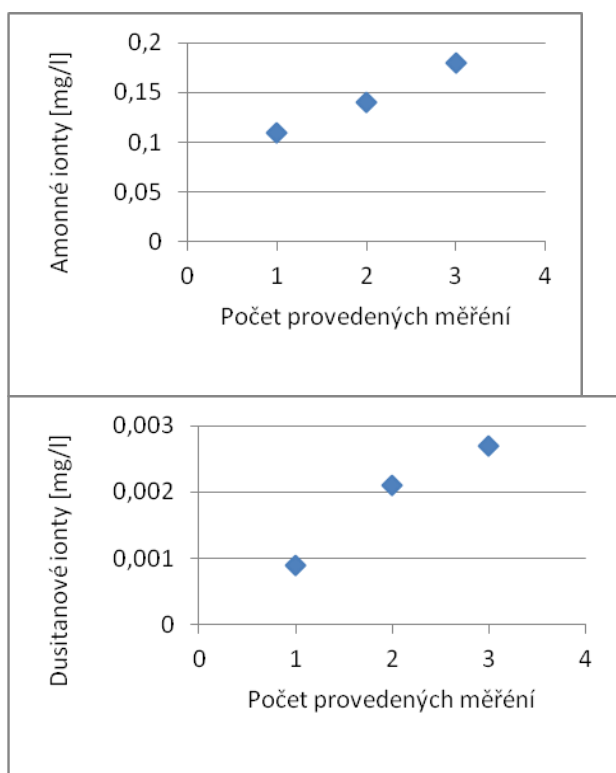


Obr. 37 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Rovensko pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

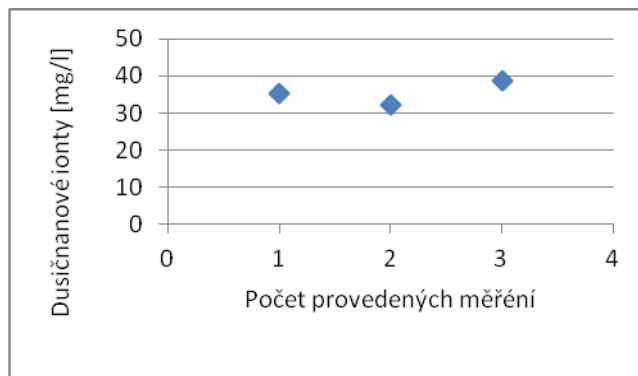
Obr. 38 : Grafické znázornění změny obsahu

iontů v lokalitě Rovensko pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

iontů v lokalitě Rovensko pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.



Obr. 39 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Rovensko pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

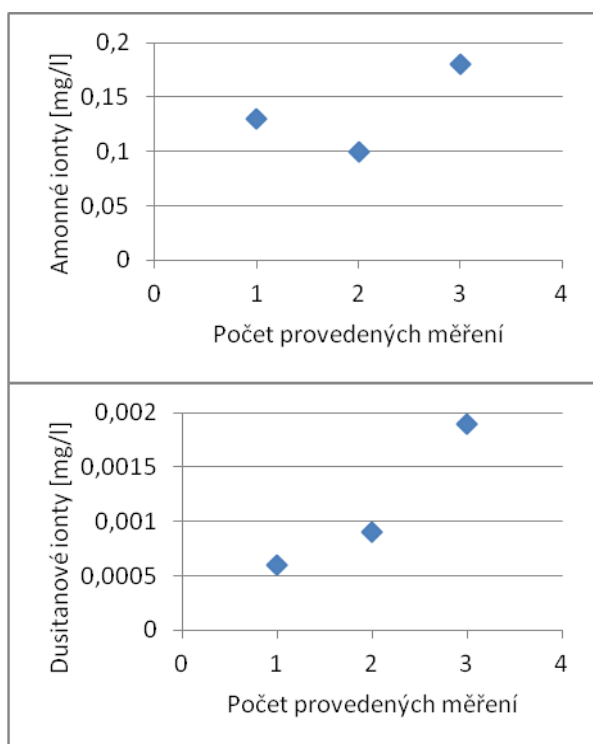


Obr. 40 : Grafické znázornění změny obsahu NH_4^+ iontů v lokalitě Chromeč pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

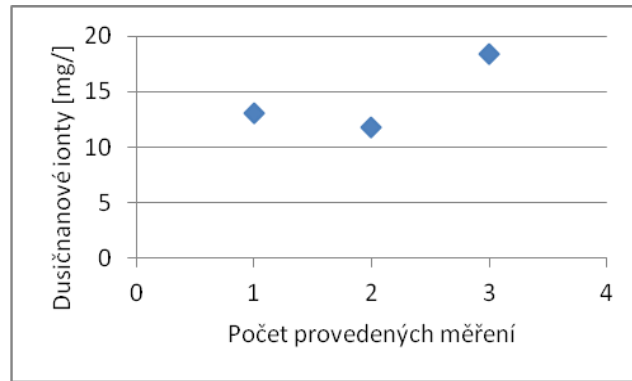
Obr. 41 : Grafické znázornění změny obsahu

iontů v lokalitě Chromeč pro opakované prováděné v dvouměsíčních intervalech.

iontů v lokalitě Chromeč pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

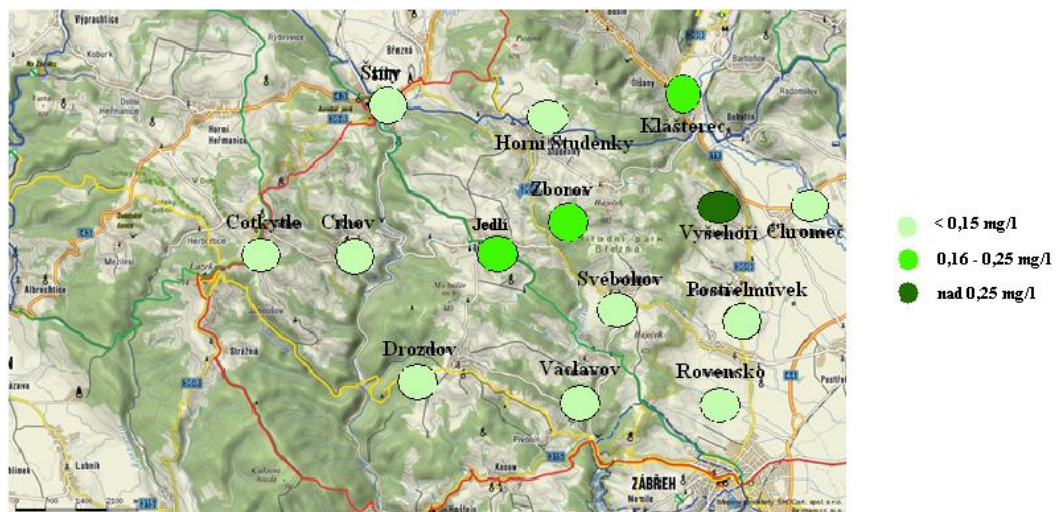


Obr. 42 : Grafické znázornění změny obsahu NO_3^- iontů v lokalitě Chromeč pro opakované odběry prováděné v dvouměsíčních intervalech.

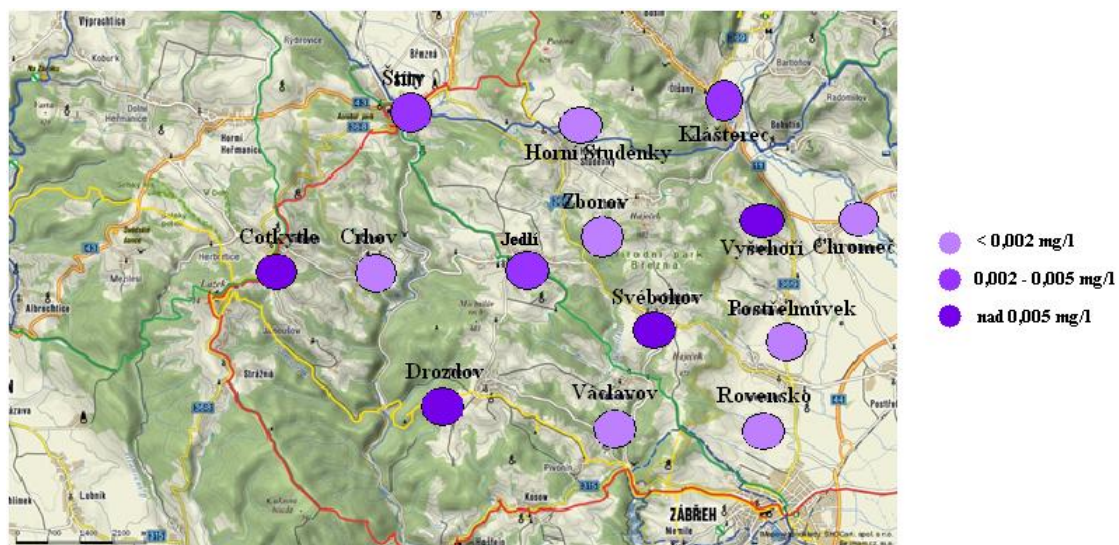


Pro posouzení rozsahu znečištění podzemních vod sloučeninami dusíku byly zaneseny získané výsledky do mapy studované oblasti, přičemž intenzita zabarvení bodů indikujících na mapě umístění jednotlivých zdrojů pitné vody odráží stupeň znečištění jednotlivých zdrojů danou sloučeninou dusíku.

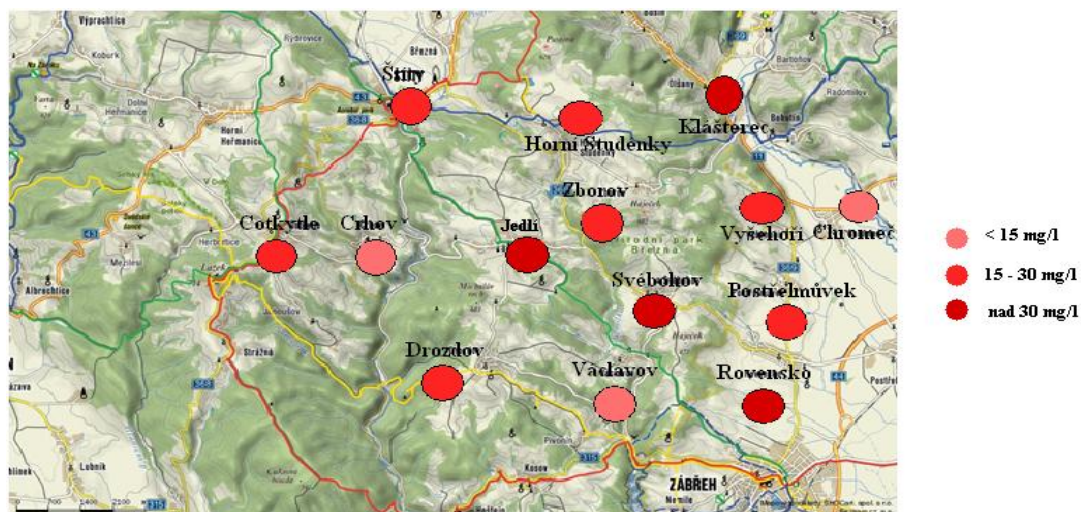
Obr. 43: Mapa rozsahu znečištění monitorovaných zdrojů pitné vody amonnými ionty.



Obr. 44 : Mapa rozsahu znečištění monitorovaných zdrojů pitné vody dusitanovými ionty.



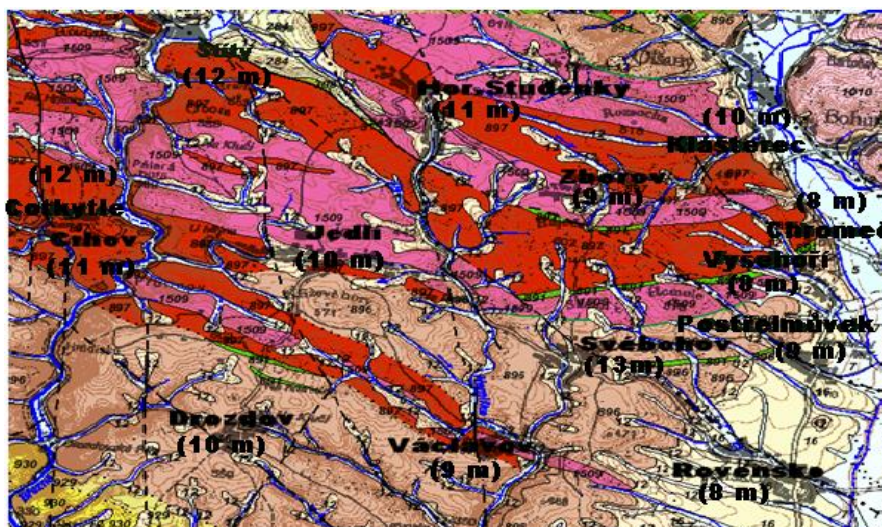
Obr. 44 : Mapa rozsahu znečištění monitorovaných zdrojů pitné vody dusičnanovými ionty.



Znečištění podzemních vod sloučeninami dusíku ve sledované oblasti je samozřejmě

mimo lidskou činnost ovlivněno rovněž horninovým složením. Proto pro posouzení vlivu horninového složení na znečištění vodních zdrojů sloučeninami dusíku byly zaneseny jednotlivé zdroje do geologické mapy.

Obr. 44 : Geologická mapa území, ve kterém byla prováděna analýza znečištění podzemních vod sloučeninami dusíku.



migmatická a perlová rula [ID: 897]

granodiorit + křemenný diorit (tonalit) [ID: 1509]

pararula [ID: 896]

spraš a sprašová hlína [ID: 16]

píščito-hlinitý až hlinito-píščitý sediment [ID: 12]

Z pohledu vlivu horninového složení na znečištění podzemních vod sloučeninami dusíku ve sledované oblasti je z geologické mapy zřejmé, že zdroj vody s největší

kumulací znečištění sloučeninami dusíku je situován v oblasti vyznačující se propustnými sedimentárními horninami (písčito-hlinité sedimenty). Toto propustné horninové složení tak napomáhá průniku znečišťujících látek ze zemědělské půdy do mělkých vrstev v hloubkách odpovídajících kopaným studnám. Ovšem tento vliv horninového složení je na znečištění podzemních vod je poměrně komplikovaný a je závislý na intenzitě lidské činnosti v okolí podzemních zdrojů pitné vody, takže u dalších studen nelze tak jednoznačně propojit stupeň znečištění vody s horninovým složením.

Daleko zajímavější závislosti se dají dedukovat z časové změny znečištění podzemních vod v průběhu období, po které byly studny sledovány. Ukazuje se, že zimní období, spojené se silnými mrazy a sněhovou pokrývkou dočasně snižuje znečištění podzemních vod sloučeninami dusíku, pravděpodobně hlavně kvůli omezení jejich splachu ze zemědělské půdy. Ovšem jarní období spojené jednak s táním a dalším přísunem vody díky jarním srážkám naopak znečištění vody z těchto zdrojů až na dvě výjimky výrazně zvyšuje, což právě může být důsledkem intenzivního splachu znečišťujících látek v tomto období. Pro potvrzení této hypotézy by bylo třeba ovšem provádět podstatně dlouhodobější sledování znečištění podzemní vody z těchto zdrojů v několikaletém období, což ovšem v rámci této bakalářské práce nebylo realizovatelné.

5. Závěr

V této práci jsem se zabývala zjištěním rozsahu znečištění podzemních vod ve vybrané oblasti Zábřezska se zaměřením na sloučeniny dusíku (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), které v současné době představují prakticky nejrozšířenější typ znečištění podzemních vod používaných jako zdroje pitné vody. Koncentraci sledovaných iontů ve vzorku jsem měřila pomocí fotometrické metody, která spočívá v tom, že využívá lineární závislosti intenzity zabarvení roztoku na koncentraci barevné látky. Stanovení jsem prováděla pomocí digitálního fotometru HACH s vnitřními kalibracemi pro komerčně dodávané

sady chemikálií pro stanovení těchto iontů fotometrem HACH, který se používá především pro rychlá terénní měření běžných vodařských parametrů znečištění vod.

Z pravidelných měření bylo zjištěno, že znečištění sledovaných zdrojů pitné vody amonnými ionty je poměrně nízké, neboť prakticky ve všech sledovaných zdrojích dosahují maximálně 1/3 mezní hodnoty 0,5 mg/l, stanovené vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 376/2000 Sb. o požadavcích na pitnou vodu [odkaz]. Ještě lepší situace byla pozorována u znečištění dusitany, kde byla v průměru nalézána a si stonásobně nižší koncentrace než je v tomto případě nejvyšší mezní hodnota (0,5 mg/l) stanovená vyhláškou. Nejhorší situace však byla nalezena pro znečištění podzemních vod dusičnanovými ionty, kde byla v průměru nalezeno znečištění odpovídající přibližně polovině mezní hodnoty (50 mg/l), uváděné ve vyhlášce Ministerstva zdravotnictví ČR. Zjištěné hodnoty znečištění rovněž ukázaly, že horninové složení nijak zásadně neovlivňuje stupeň znečištění podzemních vod ve sledované oblasti, ovšem jako důležitý parametr se spíše ukázalo roční období, kdy v jarních měsících pravděpodobně díky zvýšeným splachům ze zemědělské půdy dochází ke vzrůstu znečištění podzemních vod prakticky ve všech sledovaných zdrojích.

5. Summary

In this thesis I have dealt with the extent of groundwater pollution in selected areas of Zábřeh focusing on nitrogen compounds (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), which currently account for virtually the most common type of contamination of groundwater used for drinking.

I have measured concentrations of ions in the sample with the help of photometric method, which uses a linear relation of colouring intensity of the solution with concentration of coloured substances.

The measurement was determined with the help of a digital photometer called HACH having internal calibration for a set of commercially supplied chemicals used for the determination of these ions. This device is mainly used for rapid field measurement of common parameters when analyzing water pollution. Based on periodic measurements, it was found out that pollution of drinking water sources by ammonium ions was relatively low, since virtually all measured sources showed a maximum value of up to one-third of the set limit of 0.5 mg / l, as regulated by the Ministry of Health of the Czech republic, Public Notice No. 376/2000 Coll. concerning requirements for drinking water (see reference).

An even better situation has been observed with nitrite contamination where hundred times lower concentration was found as compared to the highest limit (0.5 mg / l) as set out by the Public Notice. On the other hand, the worst situation was found with groundwater contamination by nitrate ions. Here, the average pollution value was approximately half the limit value (50 mg / l) as set out by Decree of the Ministry of Health of the Czech Republic.

The values determined by the analysis have also shown that mineral composition does not fundamentally affect the degree of groundwater pollution of the area analyzed in this thesis. However, parameters like seasonal changes, where in the spring time runoffs from agricultural soils lead to an increase in pollution of groundwater in virtually all underground water sources of the studied area, are found to be significant in relation to ground water contamination.

7. Použitá literatura:

1. M. Horáková a kol.: Analytika vody, Vydavatelství VŠCHT, Praha 2000
2. J. Zýka a kol.: Analytická příručka díl 1, SNTL Praha, 1988
3. J. Zýka a kol.: Analytická příručka díl 2, SNTL Praha, 1988
4. Internet (www.aqua-aurea.cz)
5. M. Popl, J. Fährnich: Analytická chemie životního prostředí, VŠCHT Praha, 1999
6. J. Okáč, Analytická chemie kvalitativní

7. M. Horáková, P. Lischke, A. Grünwald: Chemické a fyzikální metody analýzy vod, SNTL Praha, 1989
8. P. Pitter: Hydrochemie, VŠCHT Praha, 1999
9. A. Henriksen, Analyst, 90 (1965)
10. Klouda P., Moderní analytické metody 2. vydání, Pavel Klouda, Ostrava 2003
11. ČSN ISO 5664 (75 7449) Stanovení amonných iontů. Odměrná metoda po destilaci, 06.1994
12. ČSN ISO 6778 (75 7450) Stanovení amonných iontů. Potenciometrická metoda, 06.1994
13. ČSN ISO 7150-1 (75 7451) Stanovení amonných iontů - Část 1: Manuální spektrometrická metoda, 06.1994
14. ČSN ISO 7150-2 (75 7451) Stanovení amonných iontů - Část 2: Automatizovaná spektrometrická metoda, 06.1996
15. ČSN 75 7111 Pitná voda
16. ČSN EN 26777 (75 7452) Stanovení dusitanů - Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda, 09.1995
17. ČSN ISO 7890-1 (75 7453) Stanovení dusičnanů - Část 1: Spektrofotometrická metoda s 2,6-dimethylfenolem, 01.1995
18. ČSN ISO 7890-2 (75 7453) Stanovení dusičnanů - Část 2: Spektrofotometrická destilační metoda s 4-fluorfenolem, 01.1995
19. ČSN ISO 7890-3 (75 7453) Stanovení dusičnanů - Část 3: Spektrofotometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou, 01. 1995
20. Z. Marczenko: Spectrophotometric determination of elements, Ellis Horwood, Chichester, 1976
21. D. R. Terrey, Analytika Chimica Acta, 34 (1966)