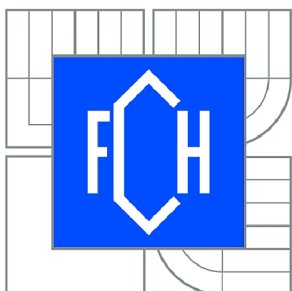




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

POROVNÁNÍ ANALYTICKÝCH METOD ČSN VŮČI METODÁM US EPA PŘI ROZBORU VODNÝCH VZORKŮ

THE COMPARISON OF ANALYTICAL METHOD ČSN WITH THE
METHODS US EPA BY THE ANALYSIS OF AQUEOUS SAMPLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARIE BĚLICOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. VLADIMÍRA NĚMCOVÁ,

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0300/2008** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Student(ka): **Bc. Marie Bělicová**
Studijní program: Chemie a technologie potravin (N2901)
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie (2901T010)
Vedoucí práce **Ing. Vladimíra Němcová,**
Konzultanti:

Název diplomové práce:

Porovnání analytických metod ČSN vůči metodám US EPA
při rozboru vodných vzorků

Zadání diplomové práce:

- 1) Vypracujte literární přehled k dané problematice
- 2) Popište použité metody hodnocení
- 3) Zpracujte naměřené výsledky z experimentů
- 4) Zhodnotte získané výsledky formou diskuse

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Marie Bělicová
Student(ka)

Ing. Vladimíra Němcová,
Vedoucí práce

doc. Ing. Jiřina Omelková, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V rámci diplomové práce bylo při rozboru vodných vzorků provedeno porovnání analytických metod dle platných norem používaných v České republice (ČSN ISO, ČSN EN, ČSN EN ISO) vůči metodám založeným na principu metod dle US EPA. Principu metod dle US EPA využívá nový přístroj - automatický fotometr Aquakem 250, který před uvedením do provozu laboratoře Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě musel projít procesem validace. Pro porovnání analytických metod se používaly metody iontové chromatografie, izotachoforézy, spektrofotometrie a metody titrační. Proces validace byl časově i technicky velmi náročný. V celém svém procesu byl dokumentován (validační protokoly). Bylo potvrzeno, že nový analyzátor Aquakem 250 poskytuje výsledky, které jsou ověřeny metodami podle platných norem v České republice. Nový automatický analyzátor byl po úspěšně ukončené validaci a získané akreditaci uveden do pravidelného provozu chemické laboratoře.

ABSTRACT

The theses compares analytical methods according to current norms used in the Czech Republic to the methods based on the principle according to US EPA. A new device the automatic photometer Aquakem 250 makes use of the US EPA methods. Prior to its laboratory use in the Institute of Public Health in the town of Ostrava the photometer had to be validated. For the comparison of the analytical methods ion chromatographic, isotachophoresis, spectrophotometric, titrimetric methods were used. The validation process, which was documented (in validation protocols), was time consuming and technically challenging. It was confirmed that the new Aquakem 250 analyzer provides result that are verified by methods which are in accordance with norms applicable in the Czech Republic. After a successful completion of validation and obtained accreditation the new automatic analyzer was put into regular operation in the chemically laboratory.

KLÍČOVÁ SLOVA

analýza vod, voda, validace, automatický fotometr Aquakem 250

KEYWORDS

water analysis, water, validation, automatic photometer Aquakem 250

Bělicová, M. Porovnání analytických metod ČSN vůči metodám US EPA při rozboru vodných vzorků. Brno, 2010. 94 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí diplomové práce Ing. Vladimíra Němcová

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Němcové za cenné rady a připomínky, které jsem uplatnila při psaní diplomové práce. Také děkuji Zdravotnímu ústavu se sídlem v Ostravě, Odboru anorganických analýz za to, že jsem mohla pracovat v jeho prostorách a s jeho vybavením.

Rovněž děkuji doc. Ing. Omelkové, CSc. a Ing. Tomaškové za odborné vedení a informace, které jsem ve své práci využila. Diplomová práce vznikla v neposlední řadě díky pochopení, trpělivosti a laskavosti mé rodiny (rodičům a partnerovi).

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Voda.....	9
2.2	Historie vody	10
2.3	Fyzikální a chemické vlastnosti vody	11
2.4	Rozdělení vod a jejich charakteristika	12
2.4.1	Voda atmosférická	13
2.4.2	Voda povrchová	13
2.4.3	Voda podzemní	14
2.4.4	Pitná voda	15
2.4.5	Užitková voda	15
2.4.6	Voda provozní.....	16
2.4.7	Voda odpadní.....	16
2.4.8	Voda destilovaná.....	16
2.4.9	Demineralizovaná (demi) voda.....	16
2.4.10	Voda ředící pro hemodialýzu - voda pro ředění koncentrovaných hemodialyzačních roztoků.....	17
2.5	Legislativní požadavky na jakost pitné vody	17
2.6	Legislativní požadavky na jakost bazénové vody	19
2.7	Legislativní požadavky na jakost povrchové a odpadní vody	20
2.8	Rozbor vody	20
2.8.1	Přehled nejčastějších chemických stanovení.....	20
2.8.2	Mikrobiologický rozbor	22
2.9	Přehled normovaných metod a US EPA metod	23
2.9.1	Stanovení amonných iontů.....	23
2.9.2	Stanovení dusičnanů	23
2.9.3	Stanovení dusitanů	24
2.9.4	Stanovení fosforečnanů.....	24
2.9.5	Stanovení chloridů	25
2.9.6	Stanovení síranů.....	25
2.9.7	Stanovení kyselínové neutralizační kapacity (KNK, alkality)	26
2.10	Automatický fotometr Aquakem 250 využívaný v analýze vod	27
2.10.1	Popis přístroje.....	28
2.10.2	Manipulace se vzorky.....	29
2.10.3	Princip ultrafialové a viditelné spektrometrie	30
2.10.4	Případné zdroje chyb spektrometru Aquakem.....	31
2.11	Validace	32
2.11.1	Definice a podstata validace.....	32
2.11.2	Validované parametry při plné validaci metody – základní provozní charakteristické metody: ...	32
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1	Úprava vzorků	35

3.2	Referenční materiály a chemikálie	35
3.3	Stanovení iontů ve vodách spektrofotometricky na UV/VIS spektrometru Lambda 25	35
3.3.1	Přístrojové vybavení	35
3.3.2	Stanovení amonných iontů	35
3.3.2.1	Laboratorní vybavení	36
3.3.2.2	Chemikálie a roztoky	36
3.3.2.3	Příprava a měření vzorků	37
3.3.3	Stanovení dusičnanových iontů	37
3.3.3.1	Laboratorní vybavení	37
3.3.3.2	Chemikálie a roztoky	38
3.3.3.3	Příprava a měření vzorků	38
3.3.4	Stanovení dusitanových iontů	38
3.3.4.1	Laboratorní vybavení	38
3.3.4.2	Chemikálie a roztoky	39
3.3.4.3	Příprava a měření vzorků	39
3.3.5	Stanovení fosforečnanových iontů	40
3.3.5.1	Laboratorní vybavení	40
3.3.5.2	Chemikálie a roztoky	40
3.3.5.3	Příprava a měření vzorků	41
3.4	Stanovení iontů ve vodách pomocí iontové chromatografie na iontovém chromatografu DX 320	41
3.4.1	Přístrojové vybavení	41
3.4.2	Laboratorní vybavení	42
3.4.3	Chemikálie a roztoky	42
3.4.4	Příprava a měření vzorků	42
3.5	Stanovení síranů ve vodách kapilární izotachoforézou na izotachoforetickém analyzátoru IONOSEP 2001	43
3.5.1	Přístrojové vybavení	43
3.5.2	Laboratorní vybavení	43
3.5.3	Chemikálie a roztoky	43
3.5.4	Příprava a měření vzorků	44
3.6	Stanovení chloridů titračně	44
3.6.1	Laboratorní vybavení	44
3.6.2	Chemikálie a roztoky	45
3.6.3	Příprava a měření vzorků	45
3.7	Stanovení alkality titračně KNK_{4,5}	45
3.7.1	Laboratorní vybavení	45
3.7.2	Chemikálie a roztoky	46
3.7.3	Příprava a měření vzorků	46
3.8	Stanovení iontů spektrofotometrií na fotometru Aquakem 250	47
3.8.1	Přístrojové vybavení	47
3.8.2	Laboratorní vybavení	47
3.8.3	Použité chemikálie a činidla	47
3.8.4	Příprava a měření vzorků	48
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	49
4.1	Přehled analyzovaných vzorků	49
4.2	Vyhodnocení získaných výsledků	50
4.3	Přehled metod používaných při validaci na analyzátoru Aquakem 250	51

4.4	Typy kontrolních zkoušek provedené při validaci metody US EPA na analyzátoru Aquakem 250	52
4.4.1	Kontrola stability slepého stanovení	52
4.4.2	Porovnání vlivu materiálu nádob na uchování demineralizované vody	53
4.4.3	Stálost činidla alkality	53
4.4.4	Vliv inkubační doby na výslednou koncentraci analytu	54
4.4.5	Paměťový efekt dávkovací soustavy	55
4.4.6	Opakovatelnost	57
4.4.7	Výtěžnost	57
4.5	Porovnání metod dle US EPA s metodami dle ČSN	58
4.5.1	Amonné ionty - porovnání stanovení koncentrací pomocí spektrofotometrie	58
4.5.2	Dusičnany - porovnání stanovení koncentrací pomocí iontové chromatografie a spektrofotometrie	60
4.5.3	Dusičnany - porovnání stanovení koncentrací pomocí spektrofotometrie	61
4.5.4	Dusitany - porovnání stanovení koncentrací pomocí spektrofotometrie	62
4.5.5	Fosforečnany - porovnání stanovení koncentrací pomocí spektrofotometrie	63
4.5.6	Chloridy - porovnání stanovení koncentrací pomocí titrace a spektrofotometrie	63
4.5.7	Sírany - porovnání stanovení koncentrací pomocí iontové chromatografie a spektrofotometrie	64
4.5.8	Sírany - porovnání stanovení koncentrací pomocí kapilární izotachoforézy a spektrofotometrie	66
4.5.9	Alkalita - porovnání stanovení koncentrací pomocí titrace a spektrometrie	67
5	ZÁVĚR	69
6	SEZNAM LITERATURY	71
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	76
8	SEZNAM PŘÍLOH	78
8.1	PŘÍLOHY	79

1 ÚVOD

Voda je základem života. Jakkoli to zní nadneseně, je pravda, že je to nejrozšířenější látka na Zemi a pitná voda je pro člověka podmínkou existence. V současnosti je v České republice celkem 42 % obyvatel zásobováno pitnou vodou vyrobenou z podzemních zdrojů, 32 % z povrchových zdrojů a 26 % ze zdrojů smíšených. 90 % obyvatel České republiky je zásobováno vodou z veřejných vodovodů a zbývající počet obyvatel používá pitnou vodu z veřejných nebo soukromých studní.¹ Rozbor pitné vody, ověření její zdravotní nezávadnosti, případně ověření stálosti jakosti vody je podmínkou jejího používání pro lidskou potřebu. Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů, uvádí nejen požadované četnosti kontrol, ale uvádí i rozsahy parametrů, které jsou nutné pro různé účely analýz. Analýza iontů, které je věnována následující práce, patří mezi nejčastěji prováděné chemické analýzy. Zastoupení dusičnanů, dusitanů či amonných iontů a obsahu síranů a chloridů podává informaci o základním složení pitné vody.^{2,3}

Pro správnou analýzu vody je nezbytné zvolit vhodné metody analýzy. Pouze metody validované k danému účelu splní to, co od nich očekáváme, tedy podávají informaci o zdravotní nezávadnosti či o změně jakosti vody. Vedle řady metod normovaných, tedy ČSN ISO, ČSN EN či ČSN EN ISO, které jsou cíleně určeny pro analýzu vod, jsou používané metody, využívající nové instrumentální techniky a nových poznatků v oblasti analýzy vod. Výše citována vyhláška řeší i validační parametry metod, které mohou být používány pro analýzu pitné vody. Jsou zde uvedeny hodnoty pro mez detekce, opakovatelnost i přesnost použitých metod.

Chemické laboratoře, ve kterých se provádějí základní i specializované analýzy všech typů vod, se vzhledem k širokému spektru prováděných metod a stále narůstajícímu počtu prováděných analýz vod snaží vybavit svá pracoviště stále novějšími a modernějšími přístroji.

Mezi jednu z těchto laboratoří patří i akreditovaná chemická laboratoř Zdravotního ústavu v Ostravě, která se analýzou vod zabývá již dlouhodobě. Pro zvýšení efektivity analýz byl do této laboratoře zakoupen nový přístroj – automatický fotometr Aquakem 250 (Konelab 20), který využívá metody US EPA a dokáže provést až 250 analýz za hodinu. Díky této skutečnosti se nabídla možnost porovnat metody běžně používané při analýze vody prováděné dle platných norem ČSN ISO, ČSN EN ISO, ČSN EN ISO s novými metodami vypracovanými Agenturou pro ochranu životního prostředí USA (US EPA), což je cílem této diplomové práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V minulosti hygieniky a společnost především zajímalo, jak kvalitní vodu vyrábí vodárna, v současnosti je logicky více zajímá, jakou vodu spotřebitel skutečně pije nebo jak kvalitní teplou vodu používá. Pitná voda dodávána veřejnosti musí být stejně kvalitní, ať pochází z vodovodu nebo ze studny, musí splňovat stanovené požadavky a musí být zdravotně nezávadná. Vzorke pro analýzu vody se dnes odebírají přímo u spotřebitelů.³

Pitná voda je kontrolována analytickými metodami v souladu s vyhláškou 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Tato vyhláška je v souladu s předpisy EU a je prováděcí vyhláškou zákona o ochraně veřejného zdraví. Pitná voda z vodovodu podléhá četnější a v některých parametrech přísnější kontrole kvality než balené vody.³

Nejen pitná voda je kontrolována, také voda z krytých koupališť je pod pravidelným celoročním dohledem. Nekrytá koupaliště jsou dozorována v letní sezóně. Vzorke jsou odebírány pracovníky zdravotního ústavu k laboratorní kontrole jakosti ve vlastních laboratořích.³

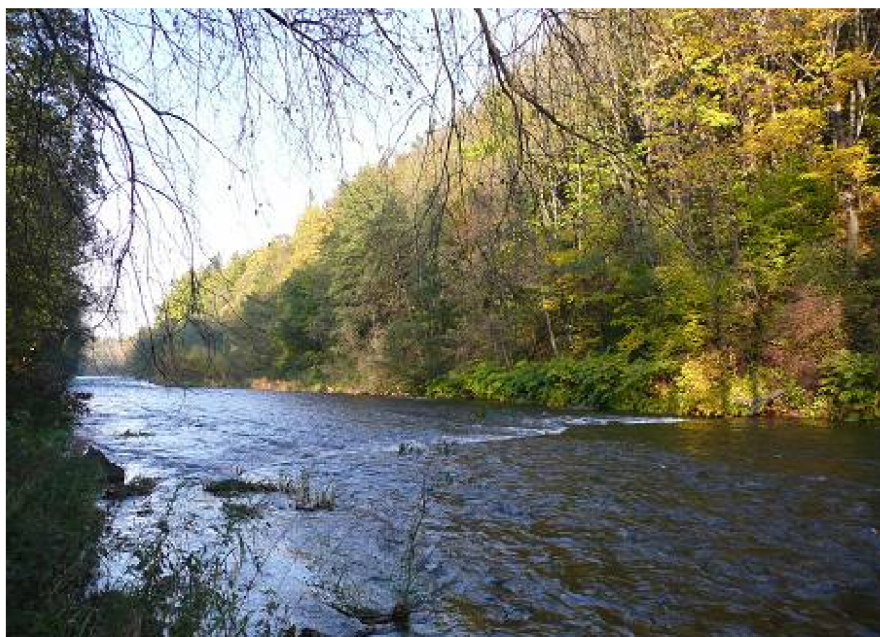
Všechny vzorky vod jsou zpracovávány stanovenými analytickými metodami dle platné legislativy. K rozborům vod se využívá celá řada měřicích přístrojů. V důsledku nárůstu počtu vzorků byl do laboratoře Zdravotního ústavu v Ostravě zakoupen nový fotometr Aquakem 250 (Konelab 20), který umožňuje provést až 250 analýz za hodinu. Vzhledem k tomu, že se jednalo o nový analyzátor, s jehož provozem bylo málo zkušeností, musel být tento přístroj nejprve zvalidován, aby mohl být zařazen do běžného provozu.

Z nabízeného množství několika desítek metod, které tento přístroj dokáže provést, se začalo s validací nejvíce používaných ukazatelů v analýze vod – amonné ionty, dusičnany, dusitany, fosforečnany, chloridy, sírany, alkalita. Mezi validované parametry patřily selektivita, specifická (rušivé vlivy), rozsah a linearita kalibrace, přesnost (opakovatelnost, reprodukovatelnost), správnost, porovnání s jinými akreditovanými metodami, identifikace zdrojů nejistot. Výsledky získané analyzátozem Aquakem 250 byly porovnány se stanovením iontovou chromatografií (IC), klasickou spektrofotometrií (spektrofotometr UV/VIS Lambda) nebo izotachoforetickým analyzátozem (IONOSEP).

2.1 Voda

Voda je základem života. Je nezbytná pro správnou funkci každé buňky našeho těla. Je také významným zdrojem důležitých minerálních látek. Bez vody se neobejde žádná průmyslová ani zemědělská aktivita.²

Vody je na naší planetě zároveň hodně a málo. Vodní plochy pokrývají 71 % jejího povrchu a celkové množství vody je 1386 km³. Avšak z toho je téměř 97 % vody mořské, tedy slané, která se pro potřeby člověka a mnoha průmyslových odvětví nedá použít (bez úpravy – desalinace mořské vody). Nejdůležitější pro člověka je sladká voda, které je pouze 48 milionů km³ a z toho je zhruba její polovina vázána v ledu v polárních oblastech zeměkoule, tedy prakticky je nepřístupná. Zbývající množství sladké vody se vyskytuje ve spodních vodách, jezerech a řekách (obr. č. 1). Je součástí všech důležitých biologických procesů, fyzikálních a chemických pochodů a má vliv na tvorbu klimatu.²



Obr. č. 1 Řeka Ostravice

Na koloběh vody na Zemi mají také vliv dlouhodobé klimatické změny. Zvyšování teploty v arktických oblastech způsobuje rozpouštění ledu i tání horských ledovců, což ovlivňuje koncentraci soli v mořské vodě a její okyselování. Klimatické změny zvyšují hladinu světových moří a oceánů a mění srážkový režim. V současnosti jsme svědky zvyšujícího se počtu extrémních výkyvů počasí, doprovázených zničujícími přírodními katastrofami (tsunami, povodně, tornáda, extrémní sucho atd.) Průmyslová činnost na mnoha místech planety ohrožuje, a nebo již zcela zničila i cenné zdroje podzemních vod (chemické těžby surovin, louhování pomocí kyanidů, atd.). V případě, že je potřeba tuto podzemní vodu dále využívat, je zapotřebí jí nákladně upravovat a to i v případě, že nejde o vodu ke konzumaci, ale jen o vodu pro další průmyslové využití.^{2, 4, 5}

Požadavky na kvalitu pitné vody jsou všeobecně známé, vědecky zdůvodněné a její vlastnosti jsou technicky kontrolovatelné. Kvalita pitné vody se kontroluje v celém procesu, od zdroje přes její úpravu a distribuci až ke konečnému spotřebiteli. V moderních laboratořích se denně provádějí stovky analýz kvality pitných, bazénových, podzemních a odpadních vod.³

2.2 Historie vody

Voda vznikla pravděpodobně před 4,5 miliardami roků rozkladem hydrátu při chladnutí zemské kůry. Trvalo stovky miliónů let, než se ve vodě praoceánu vytvořily z anorganických látek organické a z organických nejvyšší formy hmoty-život.⁴

Tato kapalina se vyznačuje značným množstvím fyzikálních, chemických a biologických vlastností (velké výparné teplo, povrchové napětí, dielektrická permitivita, rozpouštěcí schopnosti). Pro svou rozmanitost a výjimečnost poutala pozornost filozofů a badatelů v oboru přírodních věd již od nejstarších dob. Filozof Tháles z Milétu okolo roku 600 před n. l. považoval vodu za jedinou pralátku. Teprve chemici Cavendish a Macquer

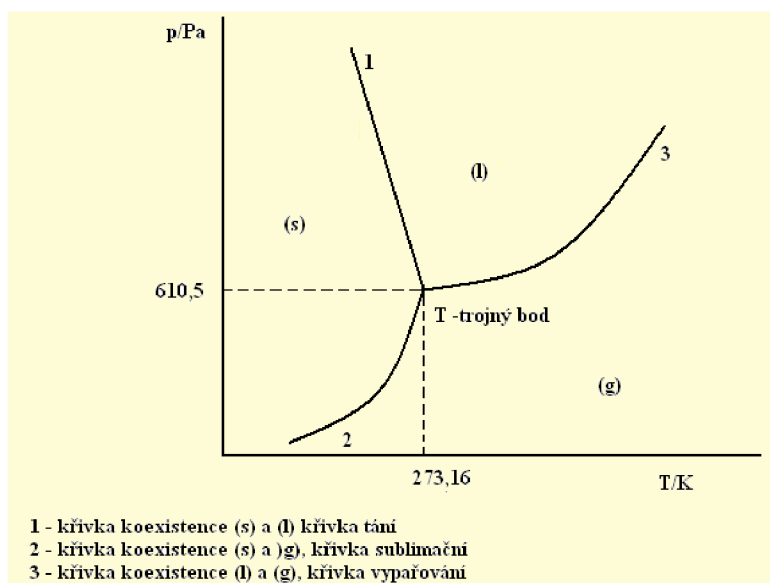
v roce 1783 dokázali, že je složena z vodíku a kyslíku, Cavendish navíc určil i objemový poměr vodíku a kyslíku (2:1).⁴

Rozvoj hydrochemie a technologie vody probíhal souběžně s rozvojem čisté a aplikované chemie. Základy chemické analýzy vod položil tvůrce moderní kvantitativní chemie Lavoiser (1743–1794). Analýze minerálních vod v Čechách se již v první polovině 19. stol věnoval švédský chemik Berzelius. Jeho práce byly reklamou českých lázeňských míst a přispěly k posílení pozic balneologie a jejímu postavení na vědecký základ.⁴

Koncem 18. a 19. století byl rozmach hydrochemie a technologie vody podpořen nejen rozvojem průmyslu, ale i stoupajícími požadavky na kvalitu pitné vody v souvislosti s růstem počtu obyvatelstva ve městech. Metody pro podrobnou analýzu vod se začaly používat od druhé poloviny 19. století. V této době také vznikl samostatný obor chemie a technologie vody.⁴

2.3 Fyzikální a chemické vlastnosti vody

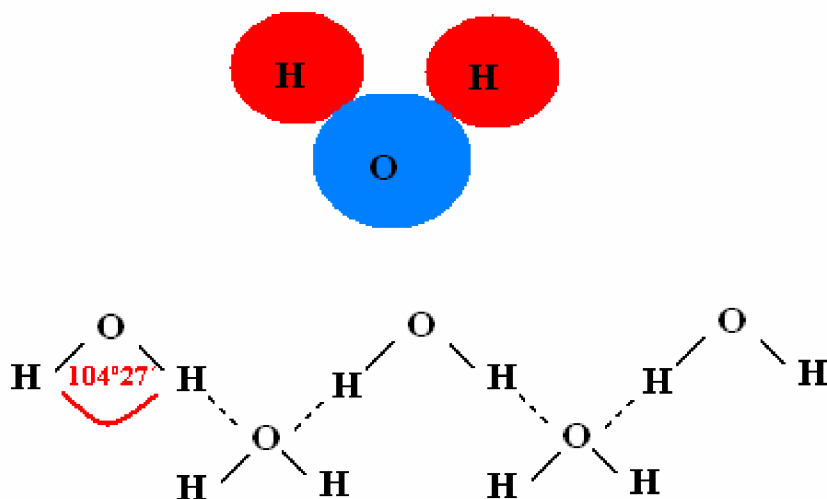
Voda je chemická sloučenina vodíku a kyslíku. Za normální teploty a tlaku je to bezbarvá, čirá kapalina bez zápachu, v silnější vrstvě namodralá. V přírodě se vyskytuje ve třech skupenstvích (obr. č. 2) - v pevném (led), v kapalném (voda) a v plynném (vodní pára).^{5, 6}



Obr. č. 2 Fázový diagram vody⁷

Atomy v molekule vody nejsou uspořádány v jedné přímce, ale svírají úhel přibližně 105°. Molekula vody je polární, přičemž dva orbitály v obalu atomu kyslíku, které se neúčastní na vazbě O-H, tvoří záporný pól molekuly, atomy vodíku kladný pól molekuly vody.^{5,6}

Nejdůležitější je dipólový charakter molekuly vody a vznik tzv. vodíkové vazby (obr. č. 3) a z toho vyplývající schopnost molekul vody sdružovat se ve větší celky. Díky těmto vlastnostem může voda tvořit různé adiční sloučeniny (hydráty iontů).^{5,6}



Obr. č. 3 Molekula vody a vodíkové můstky⁵

Při přeměně vody na led dochází ke zvětšení jejího objemu přibližně o devět procent. Tento jev je jednou z příčin erozních činností v přírodě (např. narušování horninových masivů).⁶

Má maximální hustotu při teplotě 3,98 °C a při dalším ochlazení k bodu tuhnutí zvětšuje svůj objem. Uvedené anomální chování vody je příčinou proudění v nádržích, což ovlivňuje biologické poměry a biochemické procesy. Dále se v přírodě projevuje a v technologii vody využívá poměrně značné povrchové napětí vody a její velká tepelná kapacita.^{5,6}

Voda vzniká přímou syntézou vodíku a kyslíku, slučováním iontů H⁺ a OH⁻ nebo postupnou oxidací organických látek, které obsahují vodík.^{5,6}

Voda vyskytující se v přírodě není chemicky čistá, vždy obsahuje rozpuštěné plyny, rozpuštěné i nerozpuštěné anorganické a organické látky. Některé látky přijímá již v atmosféře, ale k jejímu hlavnímu obohacování rozpuštěnými látkami dochází při infiltraci půdou a horninami. Voda je nejběžnější rozpouštědlo pro celou řadu látek.^{5,6}

2.4 Rozdělení vod a jejich charakteristika

Vodu lze rozdělit nejčastěji podle původu, výskytu a použití. Podle původu lze vody dělit na přírodní a odpadní. Odpadní vody se dělí na splaškové (splašky) a průmyslové. Městské odpadní vody jsou směsí odpadních vod průmyslových a splaškových. Mezi odpadní vody se počítají i průsakové vody z odkališť nebo ze skládek odpadů. Podle výskytu se přírodní vody dělí na atmosférické, povrchové a podzemní a podle použití se rozeznává voda pitná, užitková, provozní a odpadní. Podle specifického použití a zvláštních požadavků na jakost se rozeznává

např. voda pro závlahu, pro rybářství, voda chladící, napájecí pro parní kotle, pro stavebnictví atd.⁸

Důlní vody jsou všechny podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových důlních prostorů bez ohledu na to, zda se tak stalo průsakem nebo gravitací z nadloží, podloží nebo boku nebo prostým vtékáním srážkové vody, a to až do jejich spojení s jinými stálými povrchovými nebo podzemními vodami.^{8,9}

Minerální vody jsou vody, které se svými vlastnostmi či složením výrazně odlišují od ostatních podzemních vod. Jako minerální vody pro léčebné využití jsou označovány podzemní vody s obsahem rozpuštěných pevných látek nejméně 1 g/l, dále s obsahem rozpuštěného CO₂ nejméně 1 g/l (kyselky) nebo mají teplotu větší než 25 °C (zřídla a prameny).^{8,10}

Dále lze vodu rozdělit ještě podle její úpravy na destilovanou, demineralizovanou (demi), vodu ředící pro hemodialýzu atd.⁸

Podle výskytu v přírodě se voda rozděluje na:

2.4.1 Voda atmosférická

Jako atmosférická voda se označuje veškerá voda ve vzduchu bez ohledu na skupenství (obr. č. 4).⁸



Obr. č. 4 Oblačnost nad Alpami

Výsledkem kondenzace vodních par v ovzduší jsou atmosférické srážky, které mohou být buď kapalné (mlha, mrholení, rosa a déšť) nebo pevné (jinovatka, námraza, kroupy a sněh). Nejvydatnějším druhem srážek je déšť.⁸

2.4.2 Voda povrchová

Jako povrchové vody bývají označovány všechny vody, které se vyskytují na zemském povrchu. Povrchové vody dělíme na vody kontinentální a mořské. Kontinentální povrchové vody dále dělíme na vody tekoucí (řičky, potoky, řeky) a stojaté (rybníky, vodní nádrže, jezera). Tyto vody vznikají z vody podzemní a atmosférické. Podle užití tekoucích vod je dále

rozlišujeme na vody vodárenské (určené pro úpravu pro pitnou vodu) a ostatní (určené pro průmyslové účely, chovy ryb, rekreaci a závlahy).⁸

Délka a šířka vodního toku má vliv na složení povrchových tekoucích vod. Krátkodobé změny ve složení povrchových vod vesměs souvisí s počasím. Dlouhodobější změny jsou vyvolány např. užitím chemie v zemědělství, rozvojem průmyslu a urbanizací. Znečišťování vody městskými, průmyslovými a zemědělskými odpady může být zmírněno vlivem samočisticích procesů, které jsou schopné odstranit biologicky rozložitelné znečištění. Přísunem nečistot dochází k narušování biologické rovnováhy v tocích. Toto znečištění se může projevit nánosy, chemickým a bakteriálním znečištěním, změnami fyzikálních a chemických vlastností vody.⁸

Ke změně fyzikálního, chemického a biologického složení vody dochází také po jejím přítoku do vodní nádrže. Vodní nádrže rozlišujeme na přírodní (sladkovodní a slaná jezera) a umělé (vodní nádrže a rybníky). Řízené vypouštění vody z vodních nádrží a rybníků může rovněž ovlivnit jakost vody.⁸

2.4.3 Voda podzemní

Z hydrogeologického a hydrochemického hlediska jako podzemní bývá označovaná voda, která se nachází pod zemským povrchem a je v přímém styku s horninami. Zásoby podzemní vody se doplňují prosakováním povrchových vod (infiltrace), kondenzací vodních par v půdě a kondenzací vodních par v magmatu. Je to tedy nejen voda v zemských dutinách, ale také voda protékající drenážními systémy, voda ve studních a vrtech. Na některých místech vystupuje hladina podzemní vody na zemský povrch. Tak vznikají oázy v pouštních prohlubeninách, jinde bažiny nebo prameny.⁸

Podzemní vody podle obsahu rozpuštěných látek dělíme na vody prosté (nízký obsah rozpuštěných látek) a minerální.⁸

Specifický charakter mají krasové vody (obr. č. 5), jejichž složení závisí na přítomnosti určitých typů hornin a některých minerálů (vápence a dolomity).⁸



Obr. č. 5 Voda v Moravském krasu

Na využívání podzemní vody má také vliv její teplota. Vody s vyšší teplotou (geotermální) se využívají buď v balneologii nebo jako zdroj tepla (vytápění).⁸

Podle použití se voda rozděluje na:

2.4.4 Pitná voda

Jako pitná voda je označována voda ať už v původním stavu nebo po úpravě, která je určena k pití (k přípravě pokrmů a nápojů), voda v potravinářském průmyslu a voda určená k péči o tělo a k očištění předmětů, které mohou přijít do kontaktů s lidským tělem nebo potravinami. Je to voda určená k lidské spotřebě. Za vodu pitnou se obvykle nepovažuje přírodní minerální voda nebo přírodní léčebný zdroj.^{3,8}

Zdrojem vody je buď voda podzemní nebo povrchová, která bývá zadržována ve vodních nádržích a přehradách (obr. č. 6). Pitná voda se získává úpravou surové vody ve vodárnách, z některých zdrojů (zejména podpovrchových) je možné získat pitnou vodu bez úpravy (studny, vrty).^{3,8}



Obr. č. 6 Vodní nádrž Slezská Harta

Pitná voda musí vyhovovat především zdravotním požadavkům, musí být zdravotně nezávadná, je to voda, která ani při trvalém požívání nevyvolá onemocnění nebo poruchy zdraví člověka. Nesmí obsahovat takové organismy nebo takové koncentrace látek, které mají nebo by mohly mít při jejím dlouhodobém požívání nepříznivý vliv na zdraví člověka.^{3,8}

2.4.5 Užitková voda

Voda, která není určena k pití a vaření, ale je hygienicky nezávadná, se označuje jako voda užitková. Na její jakost jsou kladeny obdobné požadavky jako na vodu pitnou, ale některé požadavky na její vlastnosti jsou méně přísné.⁸

Užitková voda má velmi rozmanité použití, využívá se v zemědělství (zavlažování), v rybářství, v průmyslu (stavebnictví), používá se k chlazení a podobně.⁸

K užitkové vodě patří také voda, která se používá ke koupání a vodní rekreaci. Koupání ve volné přírodě a bazénech je činnost zdraví prospěšná, která však není úplně bez rizika.⁸

2.4.6 Voda provozní

Provozní voda je voda, která se používá pro různé technické účely. Její kvalita není jednoznačně definována žádným předpisem. Podle účelu použití může mít provozní voda různý obsah rozpuštěných i nerozpuštěných látek. Limitní obsah látek je závislý na požadavcích technologie. Vhodnost použití se posuzuje pro každý případ zvlášť. Provozní vodou je též přefiltrovaná dešťová voda, která se nejčastěji používá pro zalévání zahrady a splachování záchodů.⁸

2.4.7 Voda odpadní

Za odpadní vody (definice podle zákona č. 254/2001 Sb.) se považují vody použité v sídlištích, obcích, domech, závodech, ve zdravotnických zařízeních a jiných objektech či zařízeních, pokud po použití mají změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Takovými jinými vodami považovanými za odpadní vody jsou odtoky srážkových vod, pokud byly po spadnutí znečištěny. Odpadní vody dělíme na splaškové (např. z domácnosti, ubytoven a škol) a průmyslové (jsou to vody použité a znečištěné při výrobním procesu, vypouštěné chladicí vody z elektráren a odpadní vody ze zemědělství). Zvláštní skupinu tvoří dešťová odpadní voda, která jako voda z atmosférických srážek vtéká do stoky. Z důvodu ochrany životního prostředí legislativa České republiky nařizuje provést revitalizaci těchto vod v samočisticích nebo čistících zařízeních odpadních vod.^{8, 11}

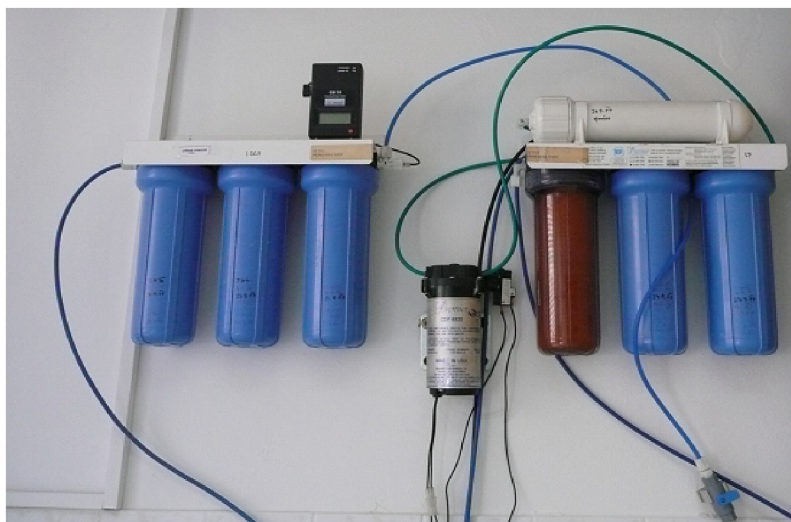
Jiné druhy vod

2.4.8 Voda destilovaná

Destilovaná voda se připravuje destilací vody a je určena pro analytické práce v chemických laboratořích. Je to čirá, bezbarvá kapalina bez chuti a zápachu. Je zbavena rozpuštěného oxidu uhličitého a při teplotě 25 °C má pH rovno 7.^{8, 12}

2.4.9 Demineralizovaná (demi) voda

Je to speciálně upravená voda, která se používá k analýze látek v laboratořích. Tato voda (známá jako ultračistá nebo deionizována) obsahuje extrémně málo iontů, organických látek, bakterií a částic. Obvykle se připravuje kombinací purifikačních technologií (obr. č. 7), jako jsou iontově výměnné pryskyřice, aktivní uhlí, reverzní osmóza, ultrafialová fotooxidace, filtrační procesy a elektrodeionizace. Tato voda je nevhodná jako zdroj pitné vody.^{8, 12}



Obr. č. 7 Zařízení vyrábějící demineralizovanou (demi) vodu
Filtr Premier CDP6920

2.4.10 Voda ředící pro hemodialýzu - voda pro ředění koncentrovaných hemodialyzačních roztoků

Voda pro ředění koncentrovaných hemodialyzačních roztoků se získá destilací, reverzní osmózou, za použití iontoměníčů nebo jinou vhodnou metodou z pitné vody. Podmínky přípravy, dopravy a skladování jsou navrženy tak, aby se minimalizovalo riziko chemického a mikrobiálního znečištění.¹³

2.5 Legislativní požadavky na jakost pitné vody

Voda patří mezi nejpřísněji kontrolovatelné potraviny. Její kontrola sice nespadá pod právní předpisy o potravinách, ale její povinné testování je podrobně vymezeno v řadě právních předpisů Ministerstva zdravotnictví, které jsou dnes plně v souladu s evropskou legislativou. Kvalita vody je intenzivně sledována v průběhu celého procesu ve vodárenském systému od podzemních či povrchových zdrojů až po kohoutky spotřebitelů.^{3, 8}

Nejdůležitějším dokumentem z evropské legislativy (vodního hospodářství) je „Rámcová vodní směrnice“ 2000/60/ES Evropského parlamentu a Rady ustavující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodního hospodářství. Od této směrnice se odvíjí další evropská legislativa.¹⁵

Veškerá legislativa v oblasti vodního hospodářství v České republice se odvíjí od zákona č. 254/2001 Sb., ve znění pozdějších předpisů, o vodách (vodní zákon).¹¹ Pro pitnou vodu je vydávána legislativa převážně Ministerstvem zdravotnictví a vychází z hlavního předpisu, kterým je zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví.¹⁶

Na tento zákon navazuje prováděcí vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb., ve znění pozdějších předpisů. V této vyhlášce jsou stanoveny základní hygienické limity mikrobiologických, biologických, fyzikálních, chemických, organoleptických ukazatelů jakosti pitné vody včetně pitné vody balené a teplé vody dodávané potrubím užitkové vody nebo vnitřním vodovodem, které jsou konstrukčně propojeny směšovací baterií s vodovodním potrubím pitné vody (dále jen „teplá voda“) jakož i vody teplé vyráběné z individuálního zdroje pro účely osobní hygieny zaměstnanců. Vyhláška dále stanoví rozsah a četnost

kontroly dodržení jakosti pitné vody a požadavky na metody kontroly jakosti pitné vody. Hygienické požadavky na zdravotní nezávadnost a čistotu pitné vody („jakost pitné vody“) se stanoví hygienickými limity mikrobiologických, biologických, fyzikálních, chemických a organoleptických ukazatelů. Hygienické limity se stanoví jako nejvyšší mezní hodnoty (NMH), mezní hodnoty (MH), doporučené hodnoty (DH), které umožňují rozlišení zdravotního významu.¹⁷

NMH – překročení nejvyšší mezní hodnoty ukazatele prakticky znamená vyloučení využívání této vody jako pitné. Do této skupiny ukazatelů řadíme všechny látky toxického charakteru nebo ty, které indikují fekální znečištění. Patří zde *Escherichia Coli*, Enterokoky, arsen, benzen, dusičnany, dusitany, měď, olovo, pesticidy a další.^{8, 17}

MH – je limitní hodnota ukazatele pitné vody, jejímž překročením ztrácí pitná voda vyhovující jakost v ukazateli, jehož hodnota byla překročena. Ukazatel má funkci indikační a při jeho překročení je nutno přijmout příslušná opatření. Do této skupiny ukazatelů patří např. barva, chloridy, ozón, pach, hodnota pH a další.^{8, 17}

DH - je hodnota ukazatele jakosti pitné vody, která odpovídá optimální koncentraci dané látky z hlediska biologické hodnoty pitné vody. Mezi ukazatele s doporučenou hodnotou patří např. vápník a hořčík.^{8, 17}

Výběr ukazatele pro každý druh rozboru se řídí druhem analyzované vody a účelem, pro který se rozbor vod (obr. č. 8) provádí. Existují různé druhy rozboru, které se dělí podle rozsahu stanovení, a to krácený, úplný nebo rozšířený, speciální nebo provozní atd.^{8, 17}



Obr. č. 8 Rozbor vod v chemické laboratoři

Úplný rozbor

Před uvedením nového zdroje pitné vody do provozu musí být proveden úplný rozbor upravené pitné vody. Účelem úplných rozborů je získat informace potřebné ke zjištění, zda limitní hodnoty všech ukazatelů stanovených touto vyhláškou zákona č. 258/2000Sb., orgánem ochrany veřejného zdraví jsou dodržovány. Předmětem úplného rozboru jsou všechny ukazatele uvedené v příloze č. 1 vyhlášky č.252/2004 Sb.^{16, 17}

Krácený rozbor

Získání informací o stabilitě vodního zdroje a účinnosti úpravy vody je účelem kráceného rozboru (příloha č. 5 vyhlášky č.252/2004 Sb.).¹⁷

Dalším předpisem týkajícím se oblasti pitné vody je vyhláška č. 409/2005 Sb., ve znění pozdějších předpisů, o hygienických požadavcích na výrobky přicházejících do přímého styku s vodou a na úpravu vody. V této vyhlášce jsou uvedeny materiály, které mohou být použity při jakékoliv manipulaci s pitnou vodou (vodovodní řády atd.), chemické látky, které lze použít při její přípravě. Jsou zde také uvedeny metody zkoušení těchto materiálů (provádí se výluhová zkouška).¹⁸

Důležitou vyhláškou je také vyhláška č.275/2004 Sb., ve znění pozdějších předpisů, o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy. Jsou zde uvedené druhy balených vod, jejich požadované vlastnosti, povolené úpravy vody atd.¹⁹

2.6 Legislativní požadavky na jakost bazénové vody

Kontrola kvality bazénové vody v krytých koupalištích (obr. 9) se provádí pravidelně po celou dobu provozu. Nekrytá venkovní koupaliště jsou dozorována v letní sezóně, první kontrola probíhá těsně před zahájením sezóny (podle počasí). Následné kontroly probíhají v pravidelných dvoutýdenních intervalech nebo podle aktuální epidemiologické situace.^{8,20}

Pověřený pracovník Krajské hygienické stanice provádí zdravotní dozor dle zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví, při němž kontroluje dodržování vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 135/2004Sb., ve znění pozdějších předpisů, kterou se stanoví hygienické požadavky na koupaliště, sauny a hygienické limity písku v pískovištích venkovních hracích ploch a provozního řádu koupaliště a která při zjištění překročení limitu ukazatelů, které ohrožují zdraví, vydává zákaz koupání.^{16,20}

Pracovníci zdravotního ústavu odebírají vzorky k laboratorní kontrole jakosti. Kontroluje se kvalita po stránce mikrobiologické (koliformní bakterie, termotolerantní koliformní bakterie, enterokoky), fyzikální a chemické (teplota, průhlednost, amonné ionty, CHSK MN, volný chlór, chloridy, pH, dusičnany, redox-potenciál).⁸



Obr. č. 9 Bazén v Odborném léčebném ústavu Metylovice

2.7 Legislativní požadavky na jakost povrchové a odpadní vody

Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., ve znění pozdějších předpisů, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizace a o citlivých oblastech, je důležitým prováděcím předpisem zákona č. 254/2001 Sb., o vodách. Tato vyhláška se zabývá stanovením limitů znečištění odpadních vod pro vypouštění z čistíček odpadních vod i průmyslových podniků. Stanovuje také především emisní limity pro zdroje povrchových vod, které jsou využívány nebo se předpokládá jejich využití jako zdroje pitné vody. Dále stanovuje tzv. citlivé oblasti (mimo jiné takové vodní útvary povrchových vod, kde je nutný vyšší stupeň čištění odpadních vod) a ukazatele přípustného znečištění pro vypouštění odpadních vod ovlivňujících kvalitu vody v těchto oblastech. Především pak nařízení stanovuje podmínky vypouštění odpadních vod do vod povrchových.^{11,21}

2.8 Rozbor vody

Zda voda vyhovuje zdravotním a technickým požadavkům se zjišťuje laboratorním rozbohem, který se provádí podle příslušně platného předpisu.

Komplexní posouzení kvality vody vyžaduje fyzikálně-chemický, mikrobiologický, biologický a radiologický rozbor. Podle účelu, ke kterému má být voda užívána, se zaměřuje její rozbor.^{8,11}

2.8.1 Přehled nejčastějších chemických stanovení

Dusičnany a dusitany

Důvodem znečištění vody dusičnany je jejich používání v zemědělství jako anorganické hnojivo. Jsou konečným produktem při mineralizaci organických látek, dále jsou využívány v potravinářském průmyslu při výrobě sýrů a nakládání masa. Zdrojem dusitanů jsou průmyslové odpadní vody (výroba barviv) nebo vyčerpané lázně (popouštění oceli). Dusičnany a dusitany najdeme prakticky ve všech druzích vod, ve kterých tvoří hlavní anionty. Protože mají malou sorpční schopnost, nejsou zachycovány půdními vrstvami a tím snadno znečišťují podzemní zdroje vody. Jejich obsah v podzemních vodách je velmi rozdílný.^{22,23,24,25,26,27}

Je závislý na půdním a klimatickém charakteru oblasti, na vegetačním období a také na míře zemědělského obdělávání půdy.^{22, 23,24}

Ačkoliv jsou v minerálech dusičnany obsaženy jen velmi zřídka, patří mezi čtyři hlavní anionty vod. Obsah dusičnanů patří mezi normou stanovované ukazatele a v pitné vodě nesmí překročit hodnotu 50 mg/l NO₃⁻.¹⁷

Jejich zdravotní riziko spočívá v tom, že se dusičnany v zažívacím traktu redukují na toxičtější dusitany. Ty v žaludku reagují se sekundárními aminy v potravě za vzniku N-nitroso sloučenin, které jsou podezřívány z karcinogenního účinku (potencionální karcinogeny). Dusitany reagují v krvi člověka s hemoglobinem za vzniku methemoglobinu, který znemožňuje přenášení kyslíku z plic do tkání, čímž vzniká riziko vnitřního (za)dušení, kterému jsou vystaveni především kojenci do tří až šesti měsíců věku, ale i někteří nemocní dospělí. V lehké formě se tato choroba projevuje cyanózou a namodralým zbarvením kolem úst a konečků prstů.^{22, 23, 24}

Amonné ionty

Jednoduché amonné soli se v přírodě nevyskytují ve formě minerálních látek, a proto jejich přítomnost ve vodách není přírodního původu. Amoniakální dusík je výsledkem rozkladu většiny organických dusíkatých látek ať už živočišného nebo rostlinného původu. To znamená, že obsah dusíkatých látek (amonné ionty, dusitanový a dusičnanový anion) vypovídá o možnosti kontaminace vody dusíkatými hnojivy používanými v zemědělství nebo o možnosti fekálního znečištění odpadní vodou ze septiků nebo nevhodně umístěným hnojištěm. Prosáknutím se může znečistit i podzemní zdroj vody. Proto je amoniakální dusík z hygienického hlediska velmi významný a je důležitým chemickým indikátorem znečištění podzemních vod živočišnými odpady (indikátor fekálního znečištění).^{22, 23, 24}

Je-li ve vodě naměřen zvýšený obsah amonných iontů, jedná se většinou o čerstvý průsak těchto znečištění, často doprovázen také zápachem vody. V průběhu 4 až 6 týdnů se v takto kontaminované vodě vlivem oxidace amonné ionty přemění na zvýšený obsah dusitanů, a následně po přibližně půl roce může oxidací dojít ke zvýšení obsahu dusičnanů, které jsou již chemicky stabilní a ve vodě přetrvávají. Nedají se z vody odstranit převařením, ale pouze chemicky.^{22,23,24}

Amoniakální dusík se vyskytuje ve vodách jako disociovaný ion NH_4^+ (kation amonný) a v neiontové formě jako NH_3 . Podíl těchto dvou forem výskytu závisí na hodnotě pH a na teplotě vody. Amoniakální dusík se vyskytuje téměř ve všech druzích vod.^{22, 23, 24}

Koncentrace amoniakálního dusíku musí být v pitné vodě udržována pokud možno co nejnižší, aby neovlivňovala zdraví obyvatelstva. Mezní hodnota pro kation NH_4^+ je u pitné vody 0,5 mg/l.^{8, 17, 23}

Fosforečnany

Veškerý fosfor najdeme ve vodě ve formě buď anorganických sloučenin (P_{anorg}) nebo organických sloučenin (P_{org}). Z hlediska fyzikálního lze celkový fosfor ve vodě rozdělit na nerozpuštěnou ($\text{P}_{\text{nerozp.}}$) a rozpuštěnou ($\text{P}_{\text{rozp.}}$) formu fosforu. Fosfor se ve vodě vyskytuje nejčastěji v podobě orthofosforečnanů (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) nebo v hydrolyzovatelných fosforečnanech (polyfosforečnany – $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$). Výskyt jejich jednotlivých forem je ovlivněn hodnotou pH vody.^{8, 23, 25}

Mezi zdroje lineárních a cyklických polyfosforečnanů patří zejména výrobky s komplexotvorným účinkem, jako jsou prací prostředky, inhibitory koroze apod.^{8, 23, 25}

Nerozpuštěný anorganický vázaný fosfor se ve vodě nachází ve formě různých fosforečnanů, vápníku, hořčíku, železa a hliníku. Organický vázaný fosfor se do vody dostává jako produkt biologických procesů, to je rozkladem vodní fauny a flóry, jako živočišné odpady nebo při procesech biologického čištění odpadních vod. Jde především o fosfolipidy, fosfoproteiny a koenzymy (ATP, ADP), které najdeme v městských splaškových vodách a v odpadních vodách z potravinářského průmyslu.^{8, 23, 25}

Zdrojem organofosfátových sloučenin jsou přípravky používající se v zemědělství a domácnostech (pesticidy, herbicidy, fungicidy, insekticidy) a také organofosforové inhibitory koroze nebo sloučeniny fosforu s vazbou P-O-P a P-C-P.^{8, 23, 25}

Koncentrace fosforečnanů ve vodě nevytváří pro obyvatelstvo riziko, její náhlý vzrůst však obvykle indikuje fekální znečištění zdrojů pitné vody.^{8, 3, 25}

Chloridy

Chloridy jsou nejběžnějšími sloučeninami chlóru, které se vyskytují ve vodách, jsou zde chemicky i biologicky stabilní. Do vody se dostávají zvětráváním a vyluhováním hornin a půd, ve kterých se běžně vyskytují. Větší koncentraci chloridů najdeme v oblastech, kde se nacházejí ložiska kamenných (halit) nebo draselných (sylvin, karnalin) solí. V přímořských oblastech je zdrojem chloridů v atmosférických vodách také mořská voda, jejíž kapky jsou větrem strhávány do ovzduší. V povrchových a prostých podzemních vodách na území České republiky není přítomnost vyšší koncentrace chloridů geologického původu obvyklá. Větší množství chloridů v přírodní vodě ukazuje proto na její znečištění splaškovými nebo průmyslovými vodami (moč, zemědělské odpady živočišné výroby, odpad při výrobě zápalek, ohňostrojí nebo raketových paliv). Významným zdrojem chloridů splaškových vod v zimním období jsou posypové soli, které se do vody dostávají buď přímo z kanalizace nebo jako součást odpadních vod z mycích linek automobilů.^{8,23,24,25,26}

Podle vyhlášky č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Pro pitnou vodu, je maximální přípustná koncentrace chloridů v pitné vodě 100 mg/l.¹⁷

Sírany

Sírany se v přírodě vyskytují ve formě minerálů sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a anhydritu (CaSO_4). Vznikají také při oxidaci sulfidických rud (pyrit FeS_2), proto je najdeme ve vyšších koncentracích v důlních vodách. Dalším zdrojem síranů jsou odpadní vody z moření kovů, ve kterých se k moření používá kyselina sírová. Na jejich vzniku se také podílejí plynné oxidy SO_2 a SO_3 , které se uvolňují při spalování fosilních paliv (uhlí, zemní plyn a ropa) a pronikají do atmosférických vod.^{8, 23, 24}

Neutralizační kapacita

Neutralizační kapacitou je označována schopnost vody vázat vodíkové nebo hydroxidové ionty. Je to významná vlastnost všech vod, která se stanovuje titrací vody kyselinou nebo zásadou. Rozlišuje se kyselinová neutralizační kapacita (alkalita, KNK) a zásadová neutralizační kapacita (acidita, ZNK), a to podle toho, jestli se v průběhu stanovení zvyšuje nebo snižuje hodnota pH sledovaného vzorku. U přírodních a užitkových vod je z analytického hlediska nejvíce významný uhličitánový systém s hodnotami pH bodu ekvivalence 4,5 a 8,3. Tyto hodnoty pH nejsou konstantní, má na ně vliv koncentrace celkového oxidu uhličitého ve vodě.^{8, 3, 24}

2.8.2 Mikrobiologický rozbor

Mikrobiologický rozbor zjišťuje okamžitý stav vody, je citlivým ukazatelem přímého i nepřímého fekálního znečištění. Při tomto rozboru se však neodhalí toxické látky a látky, které ovlivňují organoleptické vlastnosti vody. Proto tento rozbor nepostačuje k odpovědnému posouzení kvality pitné vody.^{8, 17, 23}

V rámci biologického rozboru se zjišťuje přítomnost prvoků, sinic, řas a červů. Zjišťují se živé i mrtvé organismy, neboť vznikají problémy s jejich odstraňováním při úpravě vody. Co se týče biologického znečištění vody jsou u jakosti pitné a užitkové vody nejdůležitější mikrobiologičtí ukazatelé. S organickými odpady se do vody mohou dostat zárodky parazitických a infekčních chorob, proto při zjištění kontaminaci vody je prvním úkolem zjistit, zda nebyla znečištěna fekálním odpadem.^{8, 17, 23}

Je technicky, časově a finančně velmi náročné při ověřování mikrobiologické nezávadnosti vody hledat jednotlivé bakterie a viry, které způsobují známá onemocnění přenášená vodou (tyfus, infekční zánět jater, průjmová a virová onemocnění). V současné době se dává přednost metodám hledání indikátorů fekálního znečištění, při kterých se hledají skupiny bakterií žijících ve střevním traktu člověka a teplokrevných živočichů, popř. produkty jejich biologických přeměn. Z těchto specifických skupin a látek jsou vybrány nejvhodnější ukazatele (indikátory) organického znečištění pitné vody, jejichž přítomnost lze pak dokázat mikrobiologickým nebo chemickým rozbořem vody. Při pozitivním zjištění je nezbytné najít zdroj znečištění a provést jeho sanaci.^{8, 17, 23}

2.9 Přehled normovaných metod a US EPA metod

Ke stanovení jakosti vody se využívá celá řada stanovení, z nichž se v chemické laboratoři Zdravotního ústavu používaly nebo stále využívají následující metody:

2.9.1 Stanovení amonných iontů

Podstata zkoušky manuální spektrometrické metody (ČSN ISO 7150-1 Jakost vod. Stanovení amonných iontů – Část 1: Manuální spektrometrická metoda -757451) spočívá ve spektrometrickém měření modré sloučeniny při vlnové délce 655 nm. Tato modrá sloučenina vzniká reakcí amonných iontů se salicylanem a chlornanovými ionty v přítomnosti nitrosopentakynoželesitanu sodného (nitroprussidu sodného). Chlornanové ionty se tvoří alkalickou hydrolyzou sodné soli N, N-dichlor-1, 3, 5-triazin-2, 4, 6 (1H, 3H, H)-trionu (dichlorisokynuratan sodný). Při pH 12,6 reaguje vznikající chloramin v přítomnosti nitroprussidu sodného se salicylanem sodným. Vzhledem k tomu jsou do stanovení zahrnuty jakékoliv ve vzorku přítomné chloraminy. Součástí činidla je citronan sodný, který maskuje rušivé vlivy kationů, zvláště vápníku a hořčíku.²⁹

Podle metody vycházející z US EPA Methods for the Examination of Waters and Associated Materials Ammonia in Waters 1981 ISBN 0117516139 amonné ionty reagují s ionty chlornanovými za vzniku monochloraminu, který reaguje se salicylanovými ionty v přítomnosti nitroprussidu sodného v prostředí pH 12,6 a tvoří modrou sloučeninu. Absorbance roztoku je měřena při vlnové délce 660nm a je přímo úměrná koncentraci amonných iontů ve vzorku.³⁰

2.9.2 Stanovení dusičnanů

V chemické laboratoři Zdravotního ústavu se stanovení dusičnanů provádí pomocí spektrofotometrické metody, která je popsána v standardním operačním postupu této laboratoře (SOP OV 009.01).

Dusičnanový anion NO_3^- v kyselém prostředí (HCl) vykazuje absorpční spektrum v ultrafialové oblasti. Doporučená vlnová délka pro měření činí 210 nm, což je vhodné pro stanovení dusičnanů v čistých vzorcích.^{31, 32}

Podle ČSN EN ISO 10304-1 (Jakost vod. Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody) se dále k stanovení síranu ve vodách používá iontová chromatografie (IC).

Kapalinová chromatografie je separační metoda umožňující separaci a stanovení látek ve směsi. Směs látek je unášena mobilní fází chromatografickou kolonou. Chromatografická kolona obsahuje náplň tzv. stacionární fázi, kde dochází k rozdělení látek obsažených ve směsi mezi stacionární a mobilní fáze podle jejich fyzikálně a chemických vlastností. Je to metoda kvalitativní a kvantitativní analýzy vzorků. Stacionární fázi v iontově-výměnné chromatografii je měnič iontů, kterým je makromolekulární matrice (polystyren, celuloza, dextran aj.) s vhodnými funkčními skupinami kyselé nebo zásadité povahy. K detekci se používá vodivostní detektor. U vodivostních detektorů se používá supresor k potlačení vodivosti pozadí.³³

Při stanovení dusičnanů dle *Methods for the Examination of waters and associated materials Oxidised nitrogen in waters* 198. ISBN 0117515930 and EPA Metod 353.1 Nitrate jsou dusičnany v alkalickém prostředí redukovány hydrazinem na dusitany. V přítomnosti kyseliny fosforečné (prostředí pH = 1,9), dochází k diazotaci sulfanilamidu dusitanem a následnému vzniku fialového azobarviva N-1-naphtylethylenediaminu (NEDD). Absorbance roztoku je měřena při vlnové délce 520 nm a je přímo úměrná koncentraci dusitanových iontů ve vzorku. Současně jsou ve vzorku stanoveny dusitany bez předchozí redukce hydrazinem. Výpočet koncentrace dusičnanů se provádí na základě stanovení T.O.N. – sumy dusitanového a dusičnanového dusíku.³⁴

2.9.3 Stanovení dusitanů

Dusitany jsou ve vodě nestálé, proto je nutné je analyzovat co nejdříve po odběru. K jejich spektrofotometrickému stanovení podle ČSN EN 26777 (Jakost vod. Stanovení dusitanů- Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda [ISO 6777:1984]) se využívá tvorba azobarviva, jehož absorbance v roztoku se měří.³⁵

Dusitany ve zkoušeném objemu vzorku reagují v přítomnosti kyseliny fosforečné při hodnotě pH 1,9 s 4-aminobenzen-sulfonamidem za vzniku diazoniové soli. Tato sůl tvoří s dihydrochloridem N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethanu (přidávaného spolu s 4-aminobenzensulfonamidem) růžové zbarvení. Absorbance se měří při 540 nm.³⁵

Stanovení dusitanů podle *Methods for the Examination of Water and Associated Materials Oxidised Nitrogen in Waters* 1981. ISBN 0117515930 and EPA Metod 354.1 Nitrite, probíhá v přítomnosti kyseliny fosforečné (prostředí pH 1,9) dochází k diazotaci sulfanilamidu dusitanem a následném vzniku fialového azobarviva s N-1-naphtylethylenediaminem. Absorbance roztoku je měřena při vlnové délce 520nm a je přímo úměrná koncentraci dusitanových iontů ve vzorku.³⁶

2.9.4 Stanovení fosforečnanů

Podle ČSN ISO 6878 (Jakost vod. Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným) část 4, se fosforečnany (orthofosforečnany) stanoví pomocí spektrofotometrické metody.³⁷

Fosforečnanové ionty reagují v kyselém roztoku obsahujícím ionty molybdenanu a antimonu za vzniku žlutého antimon-fosfomolybdenanového komplexu. Redukcí komplexu kyselinou askorbovou vzniká intenzivně zbarvený komplex molybdenanové modři.

Koncentrace přítomných orthofosforečnanů se stanoví po změření absorbance tohoto komplexu. Absorbance roztoků se měří spektrofotometrem při 880 nm v době od 10 min do 30 min. Měří se proti vodě ve srovnávací kyvetě.³⁷

Podle metody US EPA Methods for the Examination of Water and Associated Materials Phosphorus in Waters, Sewage and Effluents 1981. ISBN 011751582.5 and EPA Method 365.1 Phosphorus se fosfor vyskytuje v přírodních a splaškových vodách v různých formách, přičemž touto metodou jsou stanovitelné pouze orthofosforečnany.³⁸

Orthofosforečnanový iont reaguje s molybdenem amonným a vlnanem antimonylo-drásečným (katalyzátor) a v kyselém prostředí tvoří fosfomolybdenanový komplex, který po redukci kyselinou askorbovou tvoří modrou heterosloučeninu. Absorbance této sloučeniny je měřena fotometricky při vlnové délce 880nm a je přímo úměrná koncentraci orthofosforečnanových iontů ve vzorku.³⁸

2.9.5 Stanovení chloridů

Podle ČSN ISO 9297 (Jakost vod. Stanovení chloridů – Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem -metoda podle Mohra)) se k stanovení chloridů používají odměrná stanovení. Chloridy se titrují standardním odměrným roztokem dusičnanu stříbrného v roztoku (hodnota pH je v rozmezí 5-9,5) za vzniku bílé sraženiny chloridu stříbrného, který se kvantitativně stanovuje. Konec titrace je indikován chromanem drásečným, který se stříbrnými ionty vytváří málo rozpustnou červenohnědou sraženinu chromanu stříbrného.³⁹

Podle US EPA Methods for the Examination of Water and Associated Materials Chloride in Waters, Sewage and Effluents 1981. ISBN 0117516260 and EPA Method 325.1 se přítomnost chloridů ve vodě stanoví fotometricky. Chlorid reaguje s thiokyanatanem rtuťnatým, thiokyanatanový iont tvoří v kyselém roztoku s dusičnanem železitým červenohnědý komplex. Absorbance vzorku se měří při vlnové délce 480 nm a je přímo úměrná koncentraci chloridových iontů ve vzorku.⁴⁰

2.9.6 Stanovení síranů

Podle ČSN EN ISO 10304-1 (Jakost vod. Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů –Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody) se dále k stanovení síranu ve vodách používá iontová chromatografie (IC).³³

Kapalinová chromatografie je separační metoda umožňující separaci a stanovení látek ve směsi. Směs látek je unášena mobilní fází chromatografickou kolonou. Chromatografická kolona obsahuje náplň tzv. stacionární fází, kde dochází k rozdělení látek obsažených ve směsi mezi stacionární a mobilní fáze podle jejich fyzikálně a chemických vlastností. Je to metoda kvalitativní a kvantitativní analýzy vzorků. Stacionární fází v iontově-výměnné chromatografii je měnič iontů, kterým je makromolekulární matrice (polystyren, celulosa, dextran aj.) s vhodnými funkčními skupinami kyselé nebo zásadité povahy. K detekci se používá vodivostní detektor. U vodivostních detektorů se používá supresor k potlačení vodivosti pozadí.³³

V chemické laboratoři Zdravotního ústavu se stanovení síranů provádí pomocí metody kapilární izotachoforézy (ITP), která je popsána v standardním operačním postupu této laboratoře (SOP OV 037.03).^{41,42}

Podstatou této metody je vnášení vzorků mezi dva elektrolyty s odlišnou pohyblivostí iontů. Separují se buď jen kationty nebo anionty. Měřeným parametrem je délka zóny při průchodu detektorem, respektive čas průchodu zóny detektorem.^{41,42}

Podle US EPA Methods for the Examination of Water Sulphate in Waters, Effluents and Solids 1988(second Edn) 0117522406 and EPA Method 375.4 Sulfate se sírany ve vodě stanoví fotometricky. Síranový iont tvoří s chloridem barnatým v silně kyselém prostředí nerozpustnou sloučeninu. Vzniklý zákal je měřen fotometricky při vlnové délce 405 nm a je přímo úměrný koncentraci síranových iontů ve vzorku.^{43,46}

2.9.7 Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK, alkality)

Podle ČSN EN ISO 9963-1 (Jakost vod. Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK)-Část 1:Stanovení KNK_{4,5} a KNK_{8,3}).⁴⁴

Vzorek vody se titruje odměrným roztokem kyseliny až do hodnoty pH 8,3, popřípadě 4,5. Tyto hodnoty pH, indikované vizuálně nebo potenciometricky, jsou body ekvivalence uhličitanového systému. Při titraci do pH 8,3 je dosaženo stejné rovnovážné koncentrace uhličitanů a oxidu uhličitého, přičemž jsou zneutralizovány hydroxidové ionty a uhličitanové ionty jsou převedeny na hydrogenuhličitaný. Při titraci do pH 4,5 je dosaženo stejné rovnovážné koncentrace hydrogenuhličitanů a vodíkových iontů a je stanovena celková KNK vzorku vody. K indikaci konce titrace se používá barevný přechod indikátoru (směsný indikátor bromkrezolové zeleně a methylové červeně) ze zelenomodrého zbarvení do šedého.⁴⁴

Podle U.S. EPA Methods for the Examination of Waters and Associated Materials. The Determination of Alkalinity and Acidity in Water 1981. ISBN 0117516015 and EPA Metod 310.2 se alkalita ve vodě stanoví fotometricky. Vzorek reaguje s barevným indikátorem (methyloranž) v prostředí ftalátového pufru. Změna pH způsobená alkalitou vzorku ovlivní barvu indikátoru. Barevný přechod indikátorů je v rozmezí pH 3,0 (červená barva) až do 4,6 (žlutá barva). Snížení intenzity barvy indikátoru se měří fotometricky při vlnové délce 550 nm a je úměrná alkalitě vzorku.⁴⁵

Základní parametry srovnávaných metod (princip metody, vlnová délka, příprava vzorků) podle ČSN a US EPA pro jednotlivá stanovení byly pro přehlednost sestaveny do tabulky č.1.

Tab. č. 1 Shrnutí porovnávaných metod US EPA s akreditovanými (normovanými) ČSN metodami – základní parametry²⁹⁻⁴⁵

Analyt	Princip metody		Vlnová délka [nm]	
	ČSN	EPA	ČSN	EPA
Amonné ionty	fotometrie	fotometrie	655	660
Dusičnany	fotometrie	fotometrie	210	520
Dusitany	fotometrie	fotometrie	540	540
Fosforečnany	fotometrie	fotometrie	880	880
Chloridy	titrace	fotometrie	-	480
Sírany	ITP, IC	fotometrie	-	405
Alkalita	titrace	fotometrie	-	550

2.10 Automatický fotometr Aquakem 250 využívaný v analýze vod

Všechny metody vypracované Agenturou pro ochranu životního prostředí US EPA nebo byly v laboratoři Zdravotního ústavu v Ostravě prováděny na nově zakoupeném analyzátoru Aquakem 250 (obr. 10).^{51,52}

Před vlastním měřením vzorků bylo nutno metody používané u nového přístroje validovat a ověřit si tak, že metoda je vhodná a použitelná k daným účelům.

Z nabízeného množství několika desítek metod, které tento přístroj dokáže provést, se začalo s validací nejvíce používaných ukazatelů – amonné ionty, dusičnany, dusitany, fosforečnany, chloridy, sírany, alkalita. Mezi validované parametry patřily selektivita, specifická (rušivé vlivy), rozsah a linearita kalibrace, přesnost (opakovatelnost, reprodukovatelnost), správnost, porovnání s jinými akreditovanými metodami, identifikace zdrojů nejistot. Výsledky získané analyzátozem Aquakem 250 byly porovnány se stanovením iontovou chromatografií (Iontový chromatograf DX 320), klasickou spektrofotometrií (spektrometr UV/VIS Lambda) nebo izotachoforézou (izotachoforetický analyzátor IONOSEP 2001).

Výsledky měření uvedenými metodami dle ČSN a US EPA nevykazovaly žádné významné odchylky, a proto zakoupený analyzátor Aquakem 250 (obr. č.10) bylo možno plně využívat k analýze vod.



Obr. č. 10 Fotometr Aquakem 250

Výhody použití přístroje Aquakem 250 ^{47, 48, 49, 50}

- dokáže zpracovat až 250 analýz za hodinu
- pracuje s minimálním množstvím vzorku (přibližně 250 μl)
- používá jednorázové umělohmotné vzorkovací a optické kvyety
- umožňuje identifikaci reagensů čárovým kódem
- automaticky kontroluje zbývající objem a dobu expirace reagensů
- všechny analýzy provádí ze vzorku v jedné zásobní vialce
- promývá automaticky dávkovací zařízení mezi každým vzorkem
- dokáže provést souběžnou analýzu různých ukazatelů (využití doby inkubace jednoho ukazatele k analýze dalšího)
- automaticky připravuje kalibrační křivky ze zásobního roztoku
- dokáže dodatečně doředit vzorek, který se dostal mimo rozsah kalibrace
- provede na podnět obsluhovatele i nařazení vzorku před analýzou

Pracuje v kombinaci s řídicím počítačem pod Windows XP. K výpočtu výsledku se používá software analytického přístroje.⁴⁷

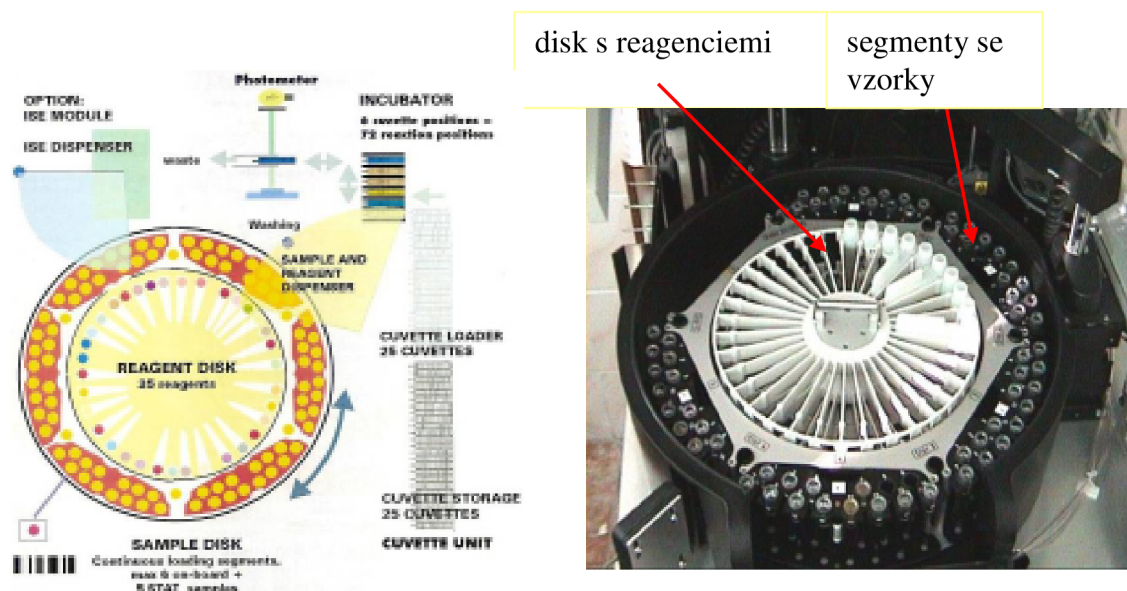
Kromě uvedených stanovení může poskytovat analyzátor i stanovení dalších ukazatelů, které v laboratoři nevyužíváme, proto zde nebudou zmiňovány.^{47,}

2.10.1 Popis přístroje

Nejdůležitější částí přístroje je fotometr s filtry, který vymezuje přesné vlnové délky vhodné pro jednotlivá stanovení. Jasně grafické uživatelské rozhraní je založené na Windows®XP softwaru. Vstup dat on - line, myši, klávesnicí nebo snímač čárového kódu

připojený u klávesnice, usnadňuje řízení dat v laboratorním procesu. Efektivitu tohoto přístroje zvyšuje možnost kdykoliv během analýzy přidávat vzorky a činidlo.^{47, 53, 54}

Až osmdesát čtyři vzorků lze najednou vložit do šesti segmentů o čtrnácti pozicích (obr. č. 11).^{47, 53, 54}



Obr. č. 11 Fotometrický analyzátor Aquakem 250 (Převzato z cit. 47)

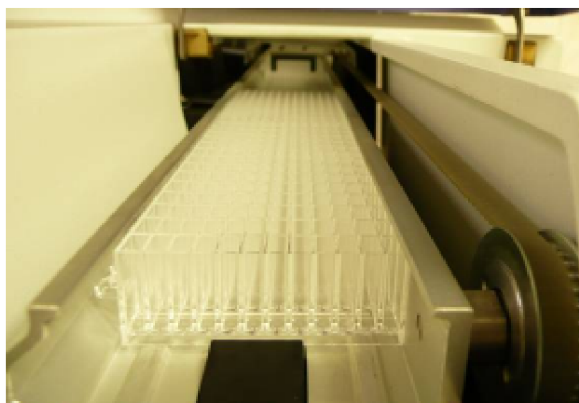
2.10.2 Manipulace se vzorky

Vzorky jsou nalévány do 2 ml (0,5 ml a 4 ml) vzorkovacích kyvet, které se vkládají do segmentů. Segmenty se vzorky jsou postupně vkládány do přístroje. Po načtení segmentu přístrojem jsou vzorky okamžitě identifikovány. Prostor pro vzorky je chlazen na teplotu 12 °C.^{47,53}

Analyzátor obsahuje reagenční disk s činidly o objemu 60 ml a 20 ml. Na tomto disku se nachází 35 pozic pro reagenční nádoby, které jsou všechny chlazené na 7 °C. Činidla se do přístroje vkládají přes reagenční okno ve Windows, kde lze nalézt přehled, ve které pozici se nachází činidlo.^{47, 53}

Program přístroje dokáže sledovat stáří (expiraci) a spotřebu činidel a upozorňuje na nutnost jejich doplnění.^{47, 53}

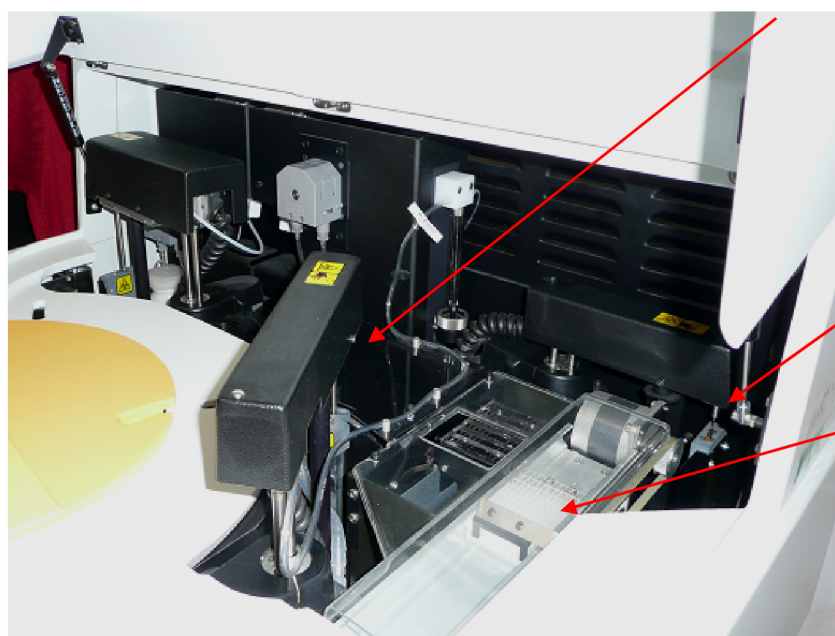
Vzorky a činidla jsou dávkovány do cel měřících kyvet (obr. č. 12, jedna měřící kyveta obsahuje 12 cel) a poté jsou kyvety přesunuty do inkubátoru.^{47, 53}



Obr. č. 12 Multicel kyvety-měřicí kyvety

Oblast inkubátoru je vyhřívána na 37 °C. Po každém nadávkování se směs uvnitř měřících kyvet promíchá míchadlem. Po určité době inkubace vzorku fotometr měří absorbanici každé cely měřící kyvety.^{47, 53}

Dávkovací ihla



Míchadlo

**Podavač
kyvet**

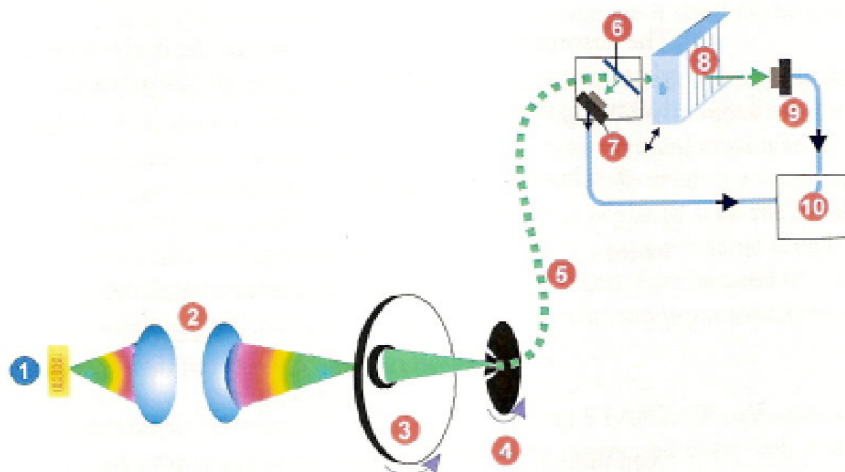
Obr. č. 13 Fotometrický analyzátor Aquakem 250

2.10.3 Princip ultrafialové a viditelné spektrometrie

Ultrafialová a viditelná spektrometrie je založená na absorpci ultrafialového a viditelného záření (200 až 800 nm) zředěnými roztoky molekul.^{50,55}

Valenční elektrony, jež jsou součástí molekulových orbitalů, během absorpce excitují, proto molekulová absorpční spektra v ultrafialové a viditelné oblasti spektra jsou ve své podstatě elektronová spektra. Základem přístrojů pro spektrofotometrii i další optické metody je měření zářivého toku.^{50,55}

Aquakem 250 je fotometr (obr. č.13,14), k vymezení intervalu vlnových délek se používají barevné filtry. V tomto automatickém fotometru se používá jako zdroj záření halogenová žárovka, což je wolframová žárovka s obsahem malého množství jodu v křemenné baňce. Je velmi účinná a její spektrum je rozprostřeno až do ultrafialové oblasti.⁴⁷



Obr. č. 14 Schéma Aquakem 250 spektrometru (Převzato z cit. 47)

1. halogenová žárovka (zdroj světla)
2. zahuštění paprsku mezi čočkami
3. kruhový filtr
4. štěrba
5. optické vlákno vedoucí paprsek
6. dělič paprsku (jedná se o zrcadlo, které rozdělí paprsek na dva i více) tras dle svého úhlu vůči paprsku
7. referenční detektor (srovnávací)
8. kyvety
9. detektor signálu
10. měřicí elektronika

Vlnové délky jsou vybírané filtry. Je zde 13 pozic pro filtry. Vzorky se měří v rozsahu vlnových délek od 340-880 nm.⁴⁷

2.10.4 Případné zdroje chyb spektrometru Aquakem

U přístroje jsou kladeny vysoké nároky na čistotu prostředí, činidel, spotřebního materiálu a ředící vody. Významným zdrojem chyb může být znečištění optické dráhy jednorázové optické kyvety (při výrobě, praxi), které se na stanovení používají. Protože přístroj pracuje s velmi malými objemy vzorků a činidel (max. celkový objem všech složek, vzorku i činidel dohromady je 250 μ l), může být dalším zdrojem chyb obsah nerozpuštěných látek ve vzorku (ovlivnění hodnoty absorpance roztoku nebo zanesení dávkovacího systému přístroje) nebo přítomnost látek, které mohou během vybarvovací reakce způsobit vznik bublinek v optické kyvetě.⁴⁷

2.11 Validace

Před použitím US EPA metod analyzátozem Aquakem 250 byla nejdříve provedena jejich validace, to znamená ověření, zda jednotlivé požadavky pro zamýšlené použité metody jsou splněny. Z nabízeného množství několika desítek metod, které analyzátor dokáže provést se začalo s validací analytů, které budou dále porovnávány s ČSN metodami (amonné ionty, dusičnany, dusitany, fosforečnany, chloridy, sírany, alkalita). Validace byla prováděna pro různé typy vod analyzovaných v naší laboratoři (voda pitná, teplá, balená, ke koupání, povrchová, podzemní, provozní, voda ředící pro hemodialýzu).⁵⁵

2.11.1 Definice a podstata validace

Validace (potvrzení platnosti) je proces, při němž se určuje vhodnost použití daného (analytického) výsledku pro získání spolehlivých dat. Validace je potvrzení přezkoušení a poskytnutí objektivního důkazu, že je metoda vhodná pro zamýšlené použití a odpovídá potřebám zákazníků.⁵⁵

S postupným používáním (případně zlepšováním) analytické metody budou prováděny pravidelné kontroly za účelem ověření, že jsou požadavky metody stále plněny.⁵⁵

Rozsah validace je charakterizován vybranými parametry, které zahrnují všechny postupy používané ve zkušební metodě, pokud jsou její součástí. Jsou to např. postupy při manipulaci se vzorkem v laboratoři, kalibrační postupy, postupy zkoušení a vyhodnocení výsledků. Pro zpracování validovaných dat byl využíván statistický software QC Expert a Excel.⁵⁵

Validace je tak rozsáhlá, jak je to nezbytné ke splnění potřeb daného použití, a je zohledněna rovnováha mezi náklady riziky a technickými možnostmi.⁵⁵

Při zavádění metod na analyzátozu Aquakem 250 byla provedena plná validace. Při používání normalizovaných spektrometrických metod ČSN, EN, ISO nebyla provedena validace, ale tzv. verifikace metod s minimálním rozsahem parametrů – kalibrace, pracovní rozsah, citlivost, mez detekce, mez stanovitelnosti, přesnost, správnost.⁵⁵

Výsledkem validace je validační protokol (příloha č. 3), ve kterém jsou zdokumentovány výsledky validovaných parametrů s vyjádřením zda, daná metoda je vhodná pro zamýšlené použití.⁵⁵

2.11.2 Validované parametry při plné validaci metody – základní provozní charakteristické metody:

Specifičnost, selektivita

Selektivita metody udává rozsah, ve kterém může být jednotlivý analyt (skupina analytů) stanoven v homogenní směsi, aniž by došlo k interferenci s ostatními složkami ve směsi. O metodě, která je naprosto selektivní pro analyt (nebo skupinu analytů) říkáme, že je specifická. U metody by měla být uvedena výtěžnost analytu s vlivy předpokládaných interferencí v závislosti na typu matrice.⁵⁵

Pracovní rozsah

Pracovní rozsah metody je koncentrační rozsah, v němž lze dosahovat přijatelné správnosti a přesnosti. Je dán obvykle rozsahem uvedeným v pracovních návodech přístroje od výrobce nebo může být stanoven kvalifikovaným odhadem.⁵⁵

Linearita, kalibrace

Linearita analytické metody je schopnost získat výsledky zkoušek, které jsou (v daném rozsahu) přímo úměrné koncentraci stanovované látky ve vzorku.⁵⁵

Bývá zjišťována jako součást kalibrace metody, a to např. analýzou standardů s koncentracemi analytu, které rovnoměrně pokrývají deklarovaný rozsah metody. Počet bodů kalibrace pro naše analyty byl obvykle 6 plus slepý vzorek. Výsledky jsou použity pro výpočet regresní přímky metodou nejmenších čtverců.⁵⁵

U jednotlivých analytů bylo připraveno více kalibračních křivek v různém rozsahu kalibrační křivky, byly vyhodnocovány analyzátořem AquaKem i statistickým softwarem QC Expert.⁵⁵

Citlivost

Citlivost je reprezentována směrnici lineární kalibrační křivky a udává, jak malé rozdíly v naměřených hodnotách je možno metodou odlišit.⁵⁵

Mez detekce (Limit of detection - LOD)

Mez detekce je nejmenší množství analytu ve vzorku, které jsme schopni detekovat, ale které není nutně kvantifikovatelné jako exaktní hodnota. Je obvykle stanovována opakovanou analýzou alikvotního podílu slepého pokusu nebo co nejnižší, ještě detekovatelné koncentrace analytu. Lze ji též určit při zpracování lineární kalibrační křivky.⁵⁵

Mez stanovitelnosti (Limit of Quantification LOQ)

Mez stanovitelnosti je nejnižší koncentrace analytu, jež může být stanovena s přijatelnou mírou správnosti a přesnosti. Je zjišťována s použitím vhodného standardu či vzorku.⁵⁵

Správnost

Správnost metody je mírou těsnosti shody získané hodnoty a skutečné hodnoty obsahu analytu. Lze ji získat analýzou vhodného referenčního materiálu nebo metodou standardního přídatku (spikované vzorky).⁵⁵

Přesnost

Přesnost je údaj o míře těsnosti shody mezi vzájemně nezávislými výsledky zkoušek. Přesnost měření je důsledkem náhodné chyby. Většinou se předpokládá normální rozdělení pravděpodobnosti náhodné chyby. Proto tedy různé způsoby vyjadřování přesnosti společně vycházejí ze směrodatné odchylky.⁵⁵

Opakovatelnost

Je typ přesnosti vztahující se k měřením provedeným za podmínek opakovatelnosti, tj. stejná metoda, materiál, osoba, laboratoř, krátký časový úsek.⁵⁵

Reprodukovatelnost

Je typ přesnosti vztahující se k měřením provedeným za podmínek reprodukovatelnosti. Lze ji posuzovat jako vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti (v rámci jedné laboratoře – stejná metoda, jiná osoba, event. jiné zařízení, dlouhý časový interval) nebo mezilaboratorní (tj. stejná metoda, jiná osoba, jiná laboratoř, jiné zařízení, dlouhý časový interval).⁵⁵

Robustnost

Robustnost je schopnost metody „být netečná k některým (a nevyhnutelným) odchylkám od některé obvyklé rutinní činnosti“. Pokud jsou vlivy statisticky nerozlišitelné od nuly, má zkušební metoda vysokou robustnost.⁵⁵

Nejistota měření

Nejistota měření je parametr související s výsledkem měření, který charakterizuje rozptyl hodnot, které by bylo možno důvodně přikládat měřené veličině. Nejistota výsledku se vyjadřuje jako násobek směrodatné odchylky nebo šíře intervalu spolehlivosti. Kombinace významných dílčích standardních nejistot se nazývá kombinovaná standardní nejistota a vynásobením kombinované standardní nejistoty koeficientem rozšíření (zpravidla hodnotou 2) se získá výsledná kombinovaná rozšířená nejistota uváděná z výsledků zkoušek. Prohlášení o nejistotě, přiřazené k výsledkům, poskytuje zákazníkovi informaci o kvalitě výsledků. Uvádění nejistoty měření je zapotřebí např. k interpretaci výsledku zkoušky.⁵⁵

Některé z nejdůležitějších složek nejistoty jsou např. odběr vzorků, nejistota při kalibraci (používané referenční materiály), vliv experimentálních podmínek na zkušební postup (čistota chemikálií, kontaminace, vlhkost, teplota, nedostatečná znalost všech vlivů experimentálních podmínek), vlastnosti a stav předmětu zkoušení, matricové jevy, interference, chyby operátora atd. Identifikace zdrojů nejistot je zpracována v Ishikavově diagramu (příloha č. 2).

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části práce je popsána příprava a analýza vzorků. Je zde uvedeno laboratorní a přístrojové vybavení a použité chemikálie a příprava roztoků a činidel.

3.1 Úprava vzorků

Příprava vzorků vod se prováděla dle požadavků, které jsou uvedeny v příslušných normách ČSN EN, ČSN ISO, ČSN EN ISO a US EPA.²⁹⁻⁴⁵

3.2 Referenční materiály a chemikálie

K přípravě kalibračních křivek se používaly referenční materiály Astasol (Analytika) o koncentraci 1 g/l daného analytu a k přípravě roztoků standardů se používaly referenční materiály (Merck) o koncentraci 1 g/l daného analytu nebo chemikálie zaručené analytické čistoty Lach-Ner. Všechny kalibrační křivky a roztoky standardů se ředily demineralizovanou (demi) vodou.

Referenční látky se uchovávají v lednici pro ně určené, oddělené od vzorků

3.3 Stanovení iontů ve vodách spektrofotometricky na UV/VIS spektrometru Lambda 25

3.3.1 Přístrojové vybavení

Pro stanovení amonných iontů pomocí spektrofotometrie byl použit UV-VIS spektrofotometr Lambda 25 s průtokovou měřicí kvyetou (obr. č.15, PerkinElmer, USA). Přístroj byl ovládán softwarem UV WINLAB Software.



Obr. č. 15 UV-VIS spektrofotometr Lamda 25

Dále byla pro vzorky obsahující CO₂ použita ultrazvuková lázeň Ultrasonic Compact Cleaner 4L (Notus-powersonic, Slovensko).

3.3.2 Stanovení amonných iontů

Analýza vzorků byla provedena dle ČSN ISO 7150-1.²⁹

3.3.2.1 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- filtrační zařízení pro vakuovou filtraci (MILLIPORE, Francie)
- membránové filtry o velikosti póru 0,45 μ m
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č. 1, MILLIPORE, Francie)
- váhy elektromechanické METTLER AT 261 (METTLER)
- běžná destilační aparatura
- pH-metr inoLab 740 pH (WTW, Německo)

3.3.2.2 Chemikálie a roztoky

- demineralizovaná voda
- salicylan sodný p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- dihydrát citronan trisodný p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- dihydrát nitrosopentakvanoželezitanu sodného p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- hydroxid sodný p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- koncentrovaná HCl p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- dihydrát dichloroisokyanuratan sodný p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- oxid hořečnatý p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- kalibrační roztok Astatol, 1 g NH₄⁺/l (Analytika)
- referenční materiál, 1 g NH₄⁺/l (Merck)

- **Vybarvovací činidlo I**

V odměrné baňce o objemu 1000 ml bylo v demineralizované vodě rozpuštěno 130 g salicylanu sodného a 130 g dihydrátu citronanu trisodného. Do celkového objemu asi 950 ml byla doplněna voda, poté se přidalo 0,950 g dihydrátu nitrosopentakvanoželezitanu sodného. Po rozpuštění byl objem doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

- **Vybarvovací činidlo II**

V 500ml kádince bylo v 50 ml demineralizované vody rozpuštěno 32,0 g hydroxidu sodného. Roztok se ochladil na teplotu místnosti a pak bylo přidáno 2,0 g dihydrátu dichloroisokyanuratanu sodného. Po rozpuštění byl roztok převeden kvantitativně do odměrné baňky o objemu 1000 ml a objem byl doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

- **Amonné ionty, kontrolní standardní roztok o koncentraci 0,5 mg/l**

Zásobní roztok o koncentraci 10 mg/l

Ze standardního roztoku Merck (1g NH₄⁺/l) byly odpipetovány 2 ml do odměrné baňky o objemu 200 ml a objem byl doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

Standardní roztok o koncentraci 0,5 mg/l

Do 200 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 10 ml zásobního roztoku, roztok se doplnil demineralizovanou vodou po rysku. Standardní roztok byl zpracován stejným postupem jako vzorek.

3.3.2.3 Příprava a měření vzorků

Příprava vzorků

Vzorky obsahující nerozpuštěné látky bylo nutno zfiltrovat přes membránový filtr 0,45 µm nebo nechat odstát. Vzorky minerálních a podzemních vod se nechaly podle potřeby 10 až 20 minut v ultrazvukové lázni pro odstranění oxidu uhličitého.

Postup zkoušky stanovení amonných iontů destilačně

Do předlohy (100 ml odměrná baňka) bylo odpipetováno 10 ml 1% roztoku kyseliny chlorovodíkové. Do destilační baňky na 500 ml byl odpipetováno 100 ml zkoušeného vzorku (nebo ředěný vzorek, který byl doplněn na 100 ml demineralizovanou vodou) a bylo-li potřeba, upravila se hodnota pH pomocí pH metru na rozmezí 6,0-7,4, a to roztokem NaOH nebo HCl.

Dále bylo do destilační baňky přidáno asi 0,25 g žíhaného oxidu hořečnatého a několik varných kuliček. Destilační baňka byla okamžitě spojena s destilačním přístrojem. Konec alonže se ponořil ke dnu předlohy s HCl a musel být ponořen pod hladinu kyseliny, aby nedocházelo k úniku amonných iontů do ovzduší.

Destilační baňka byla zahřívána tak, aby var byl intenzivní a plynulý. Destilace se přerušila vyjmutím předlohy z destilačního přístroje jakmile dosáhl objem kapaliny v předloze 90 ml. Vzorek se okamžitě uzavřel zábrusovou zátkou, aby nedocházelo k sorpci amonných iontů do roztoku HCl. Destilát se zneutralizoval roztokem NaOH a doplnil se na objem 100 ml. Takto upravený vzorek se dále zpracovával dle níže popsaného pracovního postupu.

Postup zkoušky

Do odměrné baňky na 50 ml bylo odpipetováno 40 ml vzorku, bylo-li třeba zředil se vzorek na 40 ml demineralizovanou vodou. Ke zkoušenému objemu bylo přidáno 4 ml vybarvovacího činidla I, směs se dobře promíchala, a 4 ml vybarvovacího činidla II, opět se vše promíchalo. Objem v baňce byl zředěn demineralizovanou vodou po rysku. Baňka s vybarveným roztokem se nechala stát 60 minut při laboratorní teplotě, poté byla změřena hodnota absorpance roztoku při vlnové délce 655 nm proti slepému vzorku, ve vhodné kyvetě.

Slepé stanovení

Postupovalo se podle pracovního postupu viz. výše, ale zkoušený objem vzorku byl nahrazen 40ml demineralizované vody.

3.3.3 Stanovení dusičnanových iontů

Analýza vzorků byla provedena dle SOP OV 009.01 Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě.³²

3.3.3.1 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- váhy elektromechanické METTLER AT 261 (METTLER)
- filtrační zařízení pro vakuovou filtraci (MILLIPORE, Francie)
- membránové filtry o velikosti póru 0,45 µm
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č. 1, MILLIPORE, Francie)

3.3.3.2 Chemikálie a roztoky

- demineralizovaná voda
- koncentrovaná HCl p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- kalibrační roztok Astasol, 1 g NO₃⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, 1 g NO₃⁻/l (Merck)

- **Roztok HCl o koncentraci 0,5 mol/l**

Do 920 ml vody bylo přidáno 40 ml koncentrované HCl, poté se roztok doplnil do 1000 ml demineralizovanou vodou.

- **Dusičnanové ionty, kontrolní standardní roztok o koncentraci 20,0 mg/l**

Standardní roztok o koncentraci 20,0 mg/l

Ze standardního roztoku Merk (1g NO₃⁻/l) bylo odpipetováno 5ml do odměrné baňky o objemu 250 ml, přidalo se 1,25 ml HCl na konzervaci a doplnilo se demineralizovanou vodou po rysku. Standardní roztok byl zpracováván stejným postupem jako vzorek.

3.3.3.3 Příprava a měření vzorků

Příprava vzorků

Vzorky obsahující nerozpuštěné látky bylo nutno zfiltrvat přes membránový filtr 0,45 μm nebo nechat odstát. Vzorky minerálních a podzemních vod se nechaly podle potřeby 10 až 20 minut v ultrazvukové lázni pro odstranění oxidu uhličitého.

Postup zkoušky

Do odměrné baňky na 25 ml bylo odpipetováno 5 ml vzorku, bylo-li třeba zředil se vzorek na 5 ml demineralizovanou vodou, poté bylo přidáno 5ml kyseliny chlorovodíkové 0,5 mol/l. Vzorek byl poté doplněn po rysku demineralizovanou vodou a směs byla důkladně promíchána. Absorbance roztoku byla změřena při vlnové délce 210 nm proti slepému vzorku.

Slepé stanovení

Postupovalo se podle pracovního postupu viz. výše, ale zkoušený objem vzorku byl nahrazen 5 ml demineralizované vody.

3.3.4 Stanovení dusitanových iontů

Analýza vzorků byla provedena dle ČSN EN 26777.³⁵

3.3.4.1 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- váhy elektromechanické METTLER AT 261 (METTLER)
- filtrační zařízení pro vakuovou filtraci (MILLIPORE, Francie)
- membránové filtry o velikosti póru 0,45 μm
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č. 1, MILLIPORE, Francie)

3.3.4.2 Chemikálie a roztoky

- demineralizovaná voda
- kyselina fosforečná p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- 4-aminobenzen-sulfonamid p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- kalibrační roztok Astasol, 1 g NO₂⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, 1 g NO₂⁻/l (Merck)

- **Kyselina fosforečná, roztok o koncentraci 0,15 mol/l (ρ = 1,70g/ml)**

- **Vybarvovací činidlo**

Do 1000 ml kádinky bylo do 500 ml vody odpipetováno 100 ml kyseliny fosforečné (0,15 mol/l), v této směsi bylo rozpuštěno 40 g 4-amino-benzen-sulfonamidu. V takto připraveném roztoku byly rozpuštěny 2,0 g dihydrochloridu N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethanu. Roztok se převedl do odměrné baňky o objemu 1000 ml, doplnil se vodou po rysku a dobře promíchal.

- **Dusitanové ionty, kontrolní standardní roztok o koncentraci 0,2 mg/l**

Zásobní roztok o koncentraci 10 mg/l

Ze standardního roztoku Merck (1 g NO₂⁻/l) byly odpipetovány 2 ml do 200 ml odměrné baňky.

Standardní roztok o koncentraci 0,2 mg/l

Do 100 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 2 ml zásobního roztoku, roztok se doplnil demineralizovanou vodou. Standardní roztok byl zpracován stejným postupem jako vzorek.

3.3.4.3 Příprava a měření vzorků

Příprava vzorků

Vzorky obsahující nerozpuštěné látky bylo nutno zfiltrovat přes membránový filtr 0,45 μm nebo nechat odstát. Vzorky minerálních a podzemních vod se nechaly podle potřeby 10 až 20 minut v ultrazvukové lázni pro odstranění oxidu uhličitého

Postup zkoušky

Do odměrné baňky o objemu 50 ml bylo odpipetováno 40 ml vzorku, bylo-li třeba zředil se vzorek na objem 40 ml demineralizovanou vodou. Ke zkoušenému objemu byl přidán 1,0 ml vybarvovacího činidla. Zkoušený roztok byl ihned promíchán a zředil se po rysku vodou. Opět byl promíchán a nechal se stát. Po 20 minutách po přidavku činidla byla změřena absorbance roztoku při 540 nm v kyvetě vhodné optické dráhy proti slepému vzorku.

Slepé stanovení

Slepé stanovení se provedlo podle postupu stanovení viz výše, ale zkoušený objem vzorku byl nahrazen 40 ml demineralizované vody.

3.3.5 Stanovení fosforečnanových iontů

Analýza vzorků byla provedena dle ČSN ISO 6878 - Část 4. Stanovení orthofosforečnanů.³⁷

3.3.5.1 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- váhy elektromechanické METTLER AT 261 (METTLER, Německo)
- filtrační zařízení pro vakuovou filtraci (MILLIPORE, Francie)
- membránové filtry o velikosti póru 0,45 μm
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č.1, MILLIPORE, Francie)

3.3.5.2 Chemikálie a roztoky

- demineralizovaná voda
- kyselina sírová koncentrovaná (Lach-Ner, Česká republika)
- kyselina askorbová p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- tetrahydrát heptamolybdenanu amonného (Lach-Ner, Česká republika)
- hemihydrát vinanu antimonylodraselného (Lach-Ner, Česká republika)
- kalibrační roztok Astasol, 1 g PO₄³⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, 1 g PO₄³⁻/l (Merck)

- **Fosforečnany, zásobní roztok o koncentraci 100 mg/l**

Ze standardního roztoku Merk (100 mg/l) bylo odpipetováno 10 ml do 100 ml odměrné baňky, roztok byl doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

- **Kyselina sírová, roztok, o koncentraci 9 mol/l**

Do dvoulitrové kádinky se odměřilo 500 ml vody. Za neustálého míchání a chlazení se opatrně přilávalo 500 ml kyseliny sírové, ρ = 1,84 g/ml. Směs se důkladně promíchala a ochladila na teplotu laboratoře.

- **Kyselina askorbová, roztok o koncentraci ρ = 1,0 g/l**

Ve 100ml vody bylo rozpuštěno 10 g kyseliny askorbové.

- **Roztok molybdenanu I**

Ve 100 ml demineralizované vody se rozpustilo 13 g tetrahydrátu heptamolybdenanu amonného.

Ve 100 ml vody se rozpustilo 0,35 g hemihydrátu vinanu antimonylodraselného.

Roztok molybdenanu se za nepřetržitého míchání přidal ke 300 ml kyseliny sírové o koncentraci 9 mol/l a dále se přidal roztok vinanu, vše se dobře promíchalo.

- **Fosforečnanové ionty, kontrolní standardní roztok o koncentraci 0,3 mg/l**

Zásobní roztok o koncentraci 10 mg/l

Ze standardního roztoku Merck (1 g PO₄³⁻/l) byly odpipetovány 2 ml do 200 ml odměrné baňky.

Standardní roztok o koncentraci 0,3 mg/l

Do 100 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 3 ml zásobního roztoku, roztok se doplnil demineralizovanou vodou. Standardní roztok byl zpracován stejným postupem jako vzorek.

3.3.5.3 Příprava a měření vzorků

Příprava vzorků

Vzorky obsahující nerozpuštěné látky bylo nutno zfiltrovat přes membránový filtr 0,45 μm nebo nechat odstát. Vzorky minerálních a podzemních vod se nechaly podle potřeby 10 až 20 minut v ultrazvukové lázni pro odstranění oxidu uhličitého.

Postup zkoušky

Do odměrné baňky na 50 ml bylo odpipetováno 40 ml přefiltrovaného vzorku (membránový filtr o velikosti póru 0,45 μm), přidal se 1 ml roztoku kyseliny askorbové a potom 2 ml roztoku molybdenanu I. Objem byl doplněn po rysku destilovanou vodou a dobře se promíchal. Absorbance roztoku byla měřena při 880 nm v době od 10 do 30 minut od vybarvení činidly proti slepému vzorku.

Slepé stanovení

Postupovalo se podle pracovního postupu viz. výše, ale zkoušený objem vzorku byl nahrazen 40 ml demineralizované vody.

3.4 Stanovení iontů ve vodách pomocí iontové chromatografie na iontovém chromatografu DX 320

Analýza vzorků byla provedena dle ČSN EN ISO 10304-1.³³

3.4.1 Přístrojové vybavení

Pro stanovení dusičnanových a síranových iontů pomocí iontové chromatografie byl použit iontový chromatograf DX 320, (obr. č.16, Dionex, USA). K detekci se používal vodivostní detektor. K potlačení vodivosti pozadí se používal supresor AMMS.

Chromatografické podmínky

- *Iontoměničová separační kolona:* Dionex AS9-HC, 2mm s předkolonou stejného typu
- *Mobilní fáze:* uhličitan sodný o koncentraci 9 mM, izokraticky
- *Průtok kolonou:* 0,25 ml/min
- *Supresor:* AMMS
- *teplota:* 30 °C
- *objem nástřikové smyčky:* 50 μl
- vodivostní detektor

K dávkování vzorku byl použit autosampler. Příklad byl ovládán softwarem PeakNet, který umožňoval snadné řízení přístroje, měření a sběr dat.



Obr. č. 16 Ionový chromatograf DX 320

Dále byla pro vzorky obsahující CO_2 použita ultrazvuková lázeň -Ultrasonic Compact Cleaner 4L (Notus-powersonic, Slovensko).

3.4.2 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- mikrofiltry PTFE o velikosti póru $0,45 \mu\text{m}$
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č. 1, MILLIPORE, Francie)

3.4.3 Chemikálie a roztoky

- demineralizovaná voda
- váhy elektromechanické METTLER AT 261 (METTLER, Německo)
- uhličitán sodný p. a (Lach-Ner, Česká republika)
- kalibrační roztok Astasol, $1 \text{ g NO}_3^-/\text{l}$ (Analytika)
- referenční materiál, $1 \text{ g NO}_3^-/\text{l}$ (Merck)
- kalibrační roztok Astasol, $1 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$ (Analytika)
- referenční materiál, $1 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$ (Merck)

- **Mobilní fáze: uhličitán sodný o koncentraci 9 mM**

Do odměrné baňky o koncentraci bylo odpipetováno 18 ml 0,5 M uhličitanu sodného a doplněno po rysku demineralizované vodou.

0,5 M Na_2CO_3 : Navážka 13,25 g Na_2CO_3 byla rozpuštěna v 250 ml demineralizované vody

3.4.4 Příprava a měření vzorků

Postup zkoušky

Ionový chromatograf se nastavil podle pokynů výrobce. Provedlo se měření slepého stanovení, kalibračních roztoků a vodných vzorků.

3.5 Stanovení síranů ve vodách kapilární izotachoforézou na izotachoforetickém analyzátoru IONOSEP 2001

Analýza vzorků byla provedena dle SOP OV 037.03 Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě.⁴²

3.5.1 Přístrojové vybavení

Pro stanovení síranových iontů pomocí kapilární izotachoforézy byl použit izotachoforetický analyzátor IONOSEP 2001 (obr. č. 17, Recman-laboratorní technika, Česká republika). K dávkování vzorku bylo použito dávkovací zařízení. Přístroj byl ovládán softwarem verze 7,06 pro Windows NT, který umožňoval snadné řízení přístroje i měření hodnot a sběr dat.



Obr. č. 17 Izotachoforetický analyzátor IONOSEP 2001

3.5.2 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- Filtr disc (Quant) 385 (Munktell filter AB, Švédsko)
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č. 1, MILLIPORE, Francie)

3.5.3 Chemikálie a roztoky

- demineralizována voda
- koncentrovaná HCl p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- beta-alanin p.a. (Merck, Německo)
- 1,3-Bis [tris-(hydroxymethyl)-methylamino]propane (BTP) p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- hydroxymethyl celuloza (HEC) p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- citronan lithný p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- hydroxid sodný p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- kalibrační roztok Astasol, 1 g SO₄²⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, 1 g SO₄²⁻/l (Merck)

- **Vedoucí elektrolyt**

V odměrné baňce na 200 ml bylo v demineralizované vodě rozpuštěno 0,1782 g beta - alaninu a 0,1694 g BTP, přidalo se množství HCl přesně odpovídající 20 ml 0,1 M HCl (množství HCl se vypočítalo pomocí faktoru-viz. standardizace 0,1 M HCl) a 20 ml 1% HEC, poté byl roztok doplněn demineralizovanou vodou na 200ml.

- **Kyselina chlorovodíková, roztok o koncentraci 0,1M**

Do 250 ml bylo odpipetováno 2,07ml koncentrované HCl. Roztok byl doplněn po rysku demineralizovanou vodou.

- **Hydroxymethyl celuloza, roztok 1%**

Navážka 2,0 g HEC byla převedena do čisté PVC lahvičky, byla zalita 200 ml demineralizované vody a rozpuštěna na laboratorní třepačce, kde se nechala 4-6 hodin protřepávat.

- **Citronan lithný- koncový elektrolyt**

Navážka 0,564 g citronanu lithného byla rozpuštěna v demineralizované vodě a byla doplněna na objem 200 ml.

- **Standardizace 0,1 M HCL**

Do 250ml odměrné baňky bylo odpipetováno 2,07 ml koncentrované HCl. Na faktorizaci se pipetovalo 10 ml připravené HCl, jako indikátor se používal fenolftalein a titrovalo se odměrným roztokem 0,1 M NaOH do přechodu indikátoru.

3.5.4 Příprava a měření vzorků

Postup zkoušky

Izotachoforetický analyzátor se nastavil dle pokynů výrobce. Provedlo se měření slepého stanovení, kalibračních a standardních roztoků a vodných vzorků.

3.6 Stanovení chloridů titračně

Analýza vzorků byla provedena dle ČSN ISO 9297.³⁹

3.6.1 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- váhy elektromechanické
- byreta digitální (BRAND, Německo)
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č. 1, MILLIPORE, Francie)

3.6.2 Chemikálie a roztoky

- demineralizovaná voda
- dusičnan stříbrný p.a (Lach-Ner, Česká republika)
- kyselina sírová koncentrovaná (Lach-Ner, Česká republika)
- hydroxid sodný p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- chroman draselný (Lach-Ner, Česká republika)
- chlorid sodný p.a.(Lach-Ner, Česká republika)

- **Dusičnan stříbrný, odměrný roztok o koncentraci 0,02 mol/l**

V odměrné baňce o objemu 1000 ml bylo rozpuštěno 3,397 g dusičnanu stříbrného, předem sušeného při 105 °C. Objem se doplnil destilovanou vodou po rysku.

- **Chroman draselný, roztok indikátoru o koncentraci 100 g/l**

V odměrné baňce o objemu 100 ml bylo rozpuštěno 10 g chromanu draselného v demineralizované vodě, roztok byl doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

- **Kyselina sírová, roztok o koncentraci 0,1 mol/l**

- **Hydroxid sodný, roztok o koncentraci 0,1 mol/l**

V odměrné baňce o objemu 1000 ml bylo rozpuštěno 4 g hydroxidu sodného v demineralizované vodě, roztok byl doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

- **Chloridové ionty, kontrolní standardní roztok o koncentraci 20,0 mg/l**

V odměrné baňce na 1000 ml bylo rozpuštěno 1,168 g chloridu sodného (NaCl), předem sušeného při 105 °C. Objem se doplnil demineralizovanou vodou po rysku.

3.6.3 Příprava a měření vzorků

Postup zkoušky

Do titrační baňky bylo odpipetováno 100 ml vzorku nebo menší objem vzorku, zředěný na 100 ml. Nebyla-li hodnota pH vzorku v rozmezí 5 až 9,5, upravila se podle potřeby kyselinou dusičnou (o koncentraci HNO₃ 0,1 mol/l) nebo hydroxidem sodným (o koncentraci NaOH 0,1 mol/l). Poté byl přidán 1ml roztoku chromanového indikátoru. Roztok byl titrován po kapkách odměrným roztokem dusičnanu stříbrného do právě vzniklého červenavě hnědého zbarvení (zbarvené by mělo zmizet po přidavku jedné kapky roztoku chloridu sodného). Překročila-li spotřeba odměrného stanovení 12 ml, vzorek byl naředěn a stanovení se provedlo ještě jednou.

3.7 Stanovení alkality titračně KNK_{4,5}

Analýza vzorků byla provedena dle ČSN EN ISO 9963-1.⁴⁴

3.7.1 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- váhy elektromechanické METTLER AT 261 (METTLER, Německo)

- byreta digitální (BRAND, Německo)
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č. 1, MILLIPORE, Francie)

3.7.2 Chemikálie a roztoky

- demineralizovaná voda
- uhličitán sodný p. a (Lach-Ner, Česká republika)
- koncentrovaná HCl p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- bromkrezolová zeleň p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- methylová červěň p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- ethanolu [$>90\%(V/V)$] p.a. (Lach-Ner, Česká republika)

- **Uhličitán sodný, roztok o koncentraci 0,025 mol/l**

Navážka 2,65 g uhličitánu sodný (Na_2CO_3), předem vysušeného v exsikátoru 4 hodiny při teplotě $250\text{ }^\circ\text{C}$, byla rozpuštěna v demineralizované vodě v odměrné baňce o objemu 1000 ml a poté byl vzorek doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

- **Kyselina chlorovodíková, roztok o koncentraci 0,1 mol/l**

Do 1000 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 8,6 ml kyseliny chlorovodíkové ($1,16\text{ g/ml}$) a roztok byl doplněn demineralizovanou vodou po rysku. Roztok se kalibroval vizuální indikací bodu ekvivalence.

- **Vizuální indikace bodu ekvivalence HCl 0,1 mol/l**

Do titrační baňky o objemu 250 ml se odpipetovalo 250 ml roztoku uhličitánu sodného (koncentrace $0,025\text{ mol/l}$), přidalo se 75 ml vody a 0,1 ml roztoku směsného indikátoru (bromkrezolová zeleň a methylová červěň). Titrovalo se roztokem kyseliny chlorovodíkové $0,1\text{ mol/l}$, až zmizelo zelenomodré zbarvení titrovaného roztoku.

- **Bromkrezolová zeleň a methylová červěň, roztok směsného indikátoru**

Ve 100 ml ethanolu [$>90\%(V/V)$] se rozpustilo 0,2 g bromkrezolové zeleně a 0,015 g methylové červeně.

- **Alkalita, standardní roztok o koncentraci 20 mmol/l**

Navážka 1,059 g bezvodého uhličitánu sodného byla rozpuštěna v demineralizované vodě v odměrné baňce o objemu 1000 ml poté byl vzorek doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

3.7.3 Příprava a měření vzorků

Postup zkoušky

Do titrační baňky o objemu 250 ml bylo odpipetováno 100 ml vzorku a přidáno se 0,1 ml roztoku směsného indikátoru. Titrovalo se roztokem kyseliny chlorovodíkové (koncentrace $0,1\text{ mol/l}$) až se zelenomodré zbarvení změnilo na šedé.

3.8 Stanovení iontů spektrofotometrií na fotometru Aquakem 250

Analýza vzorků byla provedena dle metod U.S. Environmental Protection agency (US EPA) uvedených v aplikačních listech, které byly dodány k přístroji Aquakem 250.^{30, 34, 36, 38, 40, 43, 45}

3.8.1 Přístrojové vybavení

Pro analýzu amonných, dusičnanových, dusitanových, fosforečnanových, síranových a chloridových iontů a alkality byl použit automatický fotometr Aquakem 250 (Konelab 20), který je řízený počítačem za využití operačního systému Windows® XP Professional (Thermo Fisher Scientific QY, USA), který je popsán v kapitole 2.10. Automatický fotometr Aquakem 250.⁴⁷

3.8.2 Laboratorní vybavení

- běžné laboratorní sklo
- váhy elektromechanické METTLER AT 261 (METTLER, Německo)
- Syringe Filters, Nylon 25mm, 0,45µm (Labicom, Česká republika)
- injekční stříkačka 50ml
- zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, (příloha č. 1, MILLIPORE, Francie)
- pH-metr inoLab 740 pH (WTW, Německo)
- běžná destilační aparatura

3.8.3 Použité chemikálie a činidla

- demineralizována voda
- oxid hořečnatý p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- hydroxid sodný p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- koncentrovaná HCl p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- komerční činidlo Reagent Amm1 (Thermo Fisher Scientific QY)
- komerční činidlo Reagent Amm2 (Thermo Fisher Scientific QY)
- komerční činidlo Reagent TON 3 (Thermo Fisher Scientific QY)
- komerční činidlo Reagent Chloride (Thermo Fisher Scientific QY)
- komerční činidlo Reagent Sulphate (Thermo Fisher Scientific QY)
- komerční činidlo Reagent Phos 1 (Thermo Fisher Scientific QY)
- kalibrační roztok Astatol, 1 g NH₄⁺/l (Analytika)
- referenční materiál, 1g NH₄⁺/l (Merck)
- kalibrační roztok Astatol, 1g NO₃⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, 1g NO₃⁻/l (Merck)
- kalibrační roztok Astatol, 1g NO₂⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, 1g NO₂⁻/l (Merck)
- kalibrační roztok Astatol, 1g PO₄³⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, 1g PO₄³⁻/l (Merck)
- kalibrační roztok Astatol, 1g Cl⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, , 1g Cl⁻/l (Merck)
- kalibrační roztok Astatol, 1g SO₄²⁻/l (Analytika)
- referenční materiál, 1g SO₄²⁻/l (Merck)

- **Methyloranž, zásobní roztok**

Navážka 0,0625g methyloranže byla rozpuštěna v 500 ml demi vody.

- **Ftalátový pufr (pH 3,1)**

Navážka 2,552 g hydrogenftalátu dráselného byla rozpuštěna v 400 ml demi vody. Poté bylo přidáno 4,38 ml 1 M kyseliny HCl a roztok byl doplněn do 500 ml.

- **Pracovní vybarvovací činidlo pro stanovení alkality**

Bylo smícháno dohromady 15 ml ftalátového pufru a 3 ml roztoku methyloranže.

- **Standardní roztoky**

Standardní roztoky pro amonné ionty, dusičnany, dusitany, fosforečnany, chloridy, sírany a alkality byly připravovány z referenčních materiálu o koncentraci 1g/l příslušného analytu. Vše se ředilo demineralizovanou vodou. Při použití dvou nebo více kalibračních křivek u dané metody bylo použito více standardních roztoků o různé koncentraci příslušného analytu.

3.8.4 Příprava a měření vzorků

Příprava vzorků

Vzorky obsahující nerozpuštěné látky bylo nutno zfiltrovat přes nylonový filtr 0,45 μm nebo nechat odstát. Vzorky minerálních a podzemních vod se nechaly podle potřeby 10 až 20 minut v ultrazvukové lázni pro odstranění oxidu uhličitého. Podle potřeby byly vzorky podzemních vod destilovány, postupem zkoušky stanovení amonných iontů destilačně, který je uvedený v kapitole 3.3.2.3.

Postup zkoušky

Fotometr Aquakem 250 se nastavil podle pokynů výrobce. Provedlo se měření slepého stanovení, kalibračních a standardních roztoků a vodných vzorků.

4 Výsledky a diskuse

V diplomové práci byl popsán proces validace, který byl prováděn v souvislosti se zavedením nového přístroje do práce laboratoře a který probíhal podle platné legislativy. Validací proces je velmi náročný a obsáhlý, proto v práci byly popsány jen některé jeho části (stabilita slepého stanovení, vliv materiálu nádob na uchování vzorků, stálost činidla alkality, doba inkubace, paměťový efekt dávkovací soustavy přístroje, opakovatelnost a výtěžnost)

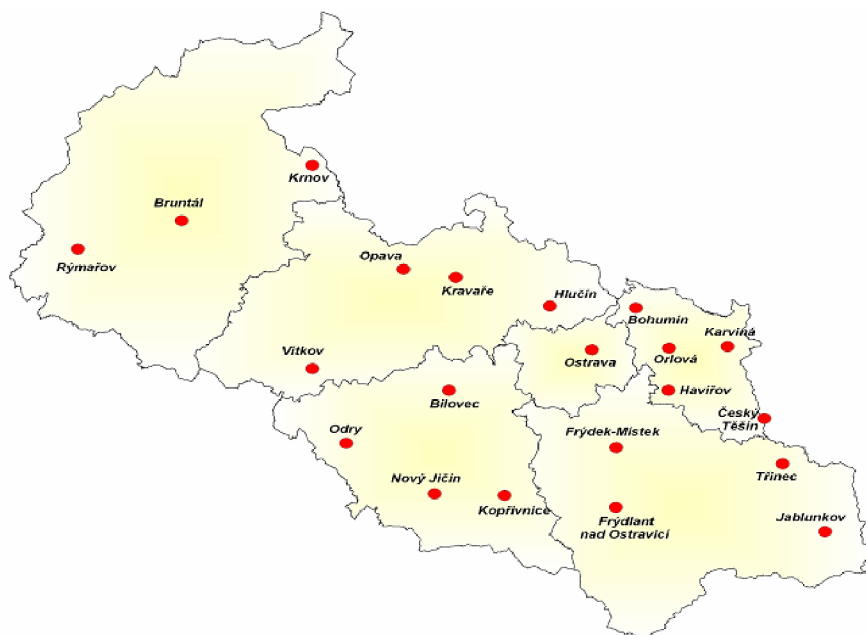
V další části práce bylo provedeno porovnání normovaných metod používaných v analýze vody, které se prováděly podle platných normovaných předpisů (ČSN EN, ČSN ISO, ČSN EN ISO) na UV-VIS spektrometru Lamda s průtočnou kyvetou na iontovém chromatografu a na izotachoforetickém analyzátoru a titračně s novými metodami vypracovanými Agenturou pro ochranu životního prostředí US EPA (USA) na automatickém spektrometru Aquakem 250. Veškerá měření probíhala ve vodě pitné (VP), teplé (VT), balené (VP-bal.), vodě ke koupání (vko), povrchové (V-povrch.), podzemní (V-podz.), ve vodě provozní a vodě ředící pro hemodialýzu (Hem.). Všechny vzorky byly vyhodnoceny vzhledem k platným hygienickým limitům. Výsledky byly zpracovány do tabulek a graficky.

4.1 Přehled analyzovaných vzorků

K porovnání se používaly vzorky vod, které byly odebrány pracovníky Zdravotního ústavu v oblasti severní Moravy (obr. č. 18) dle ČSN EN ISO 5667. Vzorky se přepravovaly v chladících brašnách a zpracovávaly se co nejdříve po odběru. Dále byly použity k analýzám vzorky vod, které byly doneseny na rozbor zákazníkovi.⁵⁷

Rozbory odebraných vzorků byly prováděny v akreditované laboratoři Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě, kde jsem absolvovala svou praxi a kde nyní pracuji. Pro vyhodnocení se také použily výsledky rozborů, jejichž měření provedli i další zaměstnanci této laboratoře, a to u iontové chromatografie, kapilární izotachoforézy a u stanovení chloridů titračně.

Přílohy č. 4-12 obsahují tabulky koncentrací jednotlivých analytů daných rozborů, které byly následně statisticky vyhodnoceny. Vyhodnocená data byla uspořádána do tabulek a zpracována do grafů.



Obr. č. 18 Mapa odběrových míst vzorků vod

4.2 Vyhodnocení získaných výsledků

K vyhodnocení laboratorních výsledků obou metod byla použita popisná statistika (aritmetický průměr, aritmetický průměr rozdílů koncentrací, směrodatná odchylka, minimální a maximální hodnota).^{58, 59}

Shoda výsledků obou metod byla testována párovým t-testem*, korelační a regresní analýzou na hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

Pro vyhodnocení výsledků byl použit software Microsoft Excel.^{58,59}

Výsledkem korelační analýzy je korelační koeficient R , který vyjadřuje těsnost závislosti mezi sledovanými proměnnými, nabývá hodnot od -1 do 1, hodnoty kolem 0 vyjadřují, že mezi proměnnými není závislost. R^2 je druhá mocnina R a nazývá se koeficient determinace, nabývá hodnoty 0 – 1. Matematicky je závislost vyjádřena rovnicí regresní přímky - obecný tvar $y = a + bx$, kde y označuje závisle proměnnou a x nezávisle proměnnou. Parametr b se nazývá regresní koeficient.^{58, 59} Udává, o kolik se změní závisle proměnná veličina, zvětší-li se hodnota nezávisle proměnné o jednotku. Parametr a se nazývá absolutní člen a vyjadřuje hodnotu y , když $x = 0$.

* H_0 – není rozdíl mezi hodnotami naměřenými první a druhou metodou. Pokud výsledná p-hodnota je menší nebo rovna hladině statistické významnosti H_0 zamítáme na dané hladině významnosti. Pokud je výsledná p-hodnota větší než hladina významnosti, H_0 nezamítáme.^{58,59}

4.3 Přehled metod používaných při validaci na analyzátoru Aquakem 250

V tabulce č. 2 jsou uvedeny metody a jejich parametry, které byly používány u analyzátoru Aquakem 250.

Tab. č. 2 Charakteristika jednotlivých metod

Analyt	Parametr metody				
	Rozsah kalibrace	Kalibrační metoda	Linearita kalibrace	Mez detekce	Nejistota výsledku [%]
NH ₄ ⁺	0,02-0,5 mg/l	kalibrační křivka	Ano	0,05 mg/l	10
	0,02-1 mg/l		Ano	0,02 mg/l	10
	1,0-8,3 mg/l		Ano	2 mg/l	10
NO ₂ ⁻	0,05-0,8 mg/l		lineární (5-50 mg/l)	5 mg/l	10
			lineární (50-500 mg/l)		
NO ₃ ⁺	2-50 mg/l		kvadratická		
SO ₄ ²⁻	5-50 mg/l		Ano	0,3 mg/l	10
	50-500 mg/l				
PO ₄ ³⁻	0,05-1 mg/l	lineární (2,5-33 mg/l)	5 mg/l	10	
	0,5-8,3 mg/l	lineární (5-100 mg/l)			
		kvadratická (100-1000 mg/l)	kvadratická		
Cl ⁻	2,5-33 mg/l	Ano	0,5 mmol/l	20	
	5-100 mg/l				
100-1000 mg/l					
Alkalita	0,5-1,0 mmol/l				
	1-4 mmol/l				

4.4 Typy kontrolních zkoušek provedené při validaci metody US EPA na analyzátoru Aquakem 250

4.4.1 Kontrola stability slepého stanovení

Během měření se s každou sérií vzorku provádělo slepé stanovení daného analytu.

Tab. č. 3 Analýza slepého stanovení

Pořadí stanovení	Analyt						
	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	NO ₂ ⁻ [mg/l]	PO ₄ ³⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	Alkalita [mmol/l]
	Mez detekce						
	0,05 [mg/l]	2[mg/l]	0,02[mg/l]	0,3[mg/l]	5[mg/l]	5[mg/l]	0,5[mmo/l]
1	<0,05	<2	<0,02	<0,3	<5	<5	-
2	<0,05	-	<0,02	0,589	<5	<5	-
3	<0,05	<2	<0,02	0,955	<5	<5	-
4	<0,05	<2	<0,02	-	<5	<5	-
5	<0,05	<2	<0,02	-	-	-	-
6	0,052	<2	<0,02	-	<5	<5	<0,5
7	<0,05	<2	<0,02	<0,3	-	<5	-
8	<0,05	<2	<0,02	<0,3	<5	<5	<0,5
9	<0,05	<2	<0,02	-	<5	<5	<0,5
10	<0,05	<2	<0,02	<0,3	<5	<5	<0,5
11	<0,05	<2	<0,02	<0,3	<5	<5	-
12	<0,05	<2	<0,02	-	-	-	-
13	<0,05	-	<0,02	-	-	-	-
14	<0,05	<2	<0,02	-	-	<5	0,540
15	<0,05	<2	<0,02	<0,3	-	<5	<0,5
16	<0,05	<2	<0,02	<0,3	<5	<5	<0,5
17	<0,05	<2	<0,02	<0,3	-	<5	-
18	<0,05	<2	1,000	<0,3	-	<5	<0,5
19	<0,05	<2	<0,02	<0,3	-	<5	<0,5
20	<0,05	<2	<0,02	<0,3	-	<5	<0,5
21	<0,05	<2	<0,02	<0,3	-	<5	<0,5
22	<0,05	<2	<0,02	<0,3	-	<5	<0,5

Při měření slepého stanovení – demineralizované vody na automatickém fotometru, se ojediněle vyskytly zvýšené koncentrace slepého stanovení analytů (modře označeny), které byly nad mez detekce. Bylo zjištěno, že příčinou zvýšené koncentrace slepého stanovení může být použití již jednou použitých (vypláchnutých, vysušených) vzorkovacích kyvet. Závěrem bylo rozhodnutí nepoužívat k měření již jednou použité kyvety. V případě zvýšené koncentrace slepého stanovení nad mez detekce jednotlivých analytů bylo potřeba danou sérií měření opakovat.

4.4.2 Porovnání vlivu materiálu nádob na uchování demineralizované vody

Bylo zkoušeno, zda druh čištěné vody nebo nádoba na její uchování neovlivní hodnotu absorbance slepého pokusu. Demineralizovaná voda uchována v plastové nádobě (demi plast 1-5) i demineralizovaná voda uchována ve skleněné nádobě (demi sklo 1-6) byly v nádobě před vlastním měřením uchovány nejméně tři hodiny. Demineralizovaná voda (demi 1-3) byla před měřením čerstvě napuštěna. Naměřené hodnoty koncentrací dusitanů byly sestaveny do tabulky č.4.

Tab. č. 4 Vlivu materiálu nádob na uchování demi vody

Analyt	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	NO ₂ ⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]
Mez detekce	0,05[mg/l]	2[mg/l]	0,02[mg/l]	5[mg/l]	5[mg/l]
demi plast 1	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi plast 2	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi plast 3	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi plast 4	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi plast 5	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi sklo 1	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi sklo 2	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi sklo 3	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi sklo 4	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi sklo 5	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi sklo 6	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi 1	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi 2	<0,05	<2	<0,02	<5	<5
demi 3	<0,05	<2	<0,02	<5	<5

Z naměřených hodnot slepých vzorů - demineralizované vody (vztažené k mezi detekce příslušných analytu) vyplývá, že druh čištěné vody ani nádoba na jejich uchování se neprojeví na hodnotě slepého pokusu.

4.4.3 Stálost činidla alkality

Během stanovení kyselinové neutralizační kapacity (alkalita, KNK) byly zjištěny falešně pozitivní výsledky u měřených standardů alkality, proto bylo rozhodnuto provést ověření stálosti směsného činidla pro stanovení alkality. Ze zásobního roztoku alkality o koncentraci 20 mmol/l byly připraveny standardní roztoky o koncentracích 0,5 mg/l, 1,0 mg/l, 1,5 mg/l, 2,0 mg/l a 3,0 mg/l zředěním zásobního roztoku alkality demineralizovanou vodou. Naměřené hodnoty byly sestaveny do tabulky č. 5.

Tab. č. 5 Stanovení výtěžnosti alkality

Pořadí stanovení	Název vzorku standardy alkality	Analyt alkalita [mmol/l]	vztažná hodnota [mmol/l]	výtěžnost [%]
1	standard 0,5	0,54	0,50	108
2	standard 1,0	1,4	1,00	140
3	standard 2,0	2,03	2,00	102
4	standard 2,0	2,02	2,00	101
5	standard 0,5	0,55	0,50	110
6	standard 1,0	1,17	1,00	117
7	standard 0,5	0,58	0,50	116
8	standard 1,0	1,45	1,00	145
9	standard 2,0	2,27	2,00	114
10	standard 1,0	0,84	1,00	84
11	standard 1,0	0,99	1,00	99
12	Standard.3,0	2,89	3,00	96
13	standard 1,0	1,11	1,00	111

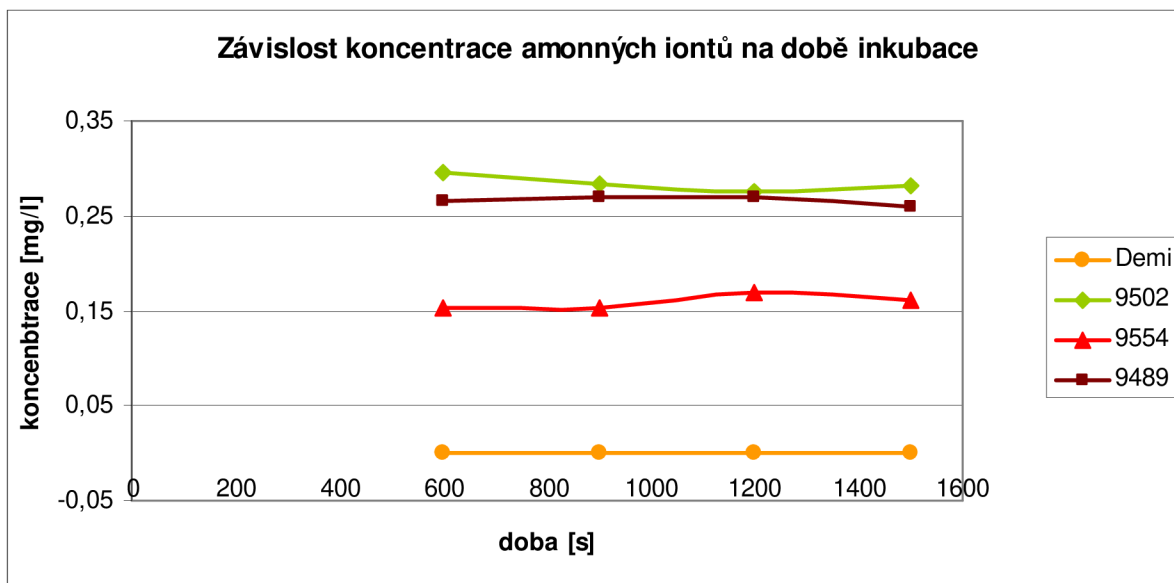
Hodnoty výtěžnosti standardů se pohybovaly v rozmezí 84-145 % a byly porovnávány s výtěžností s přihlédnutím k nejistotě stanovení alkality, která činí 20 %, tj. s výtěžností 80-120 %. Zvýšené hodnoty koncentrací alkality (modře označeny) byly naměřeny s použitím činidla staršího 24 hodin, ačkoliv podle aplikačního listu dodávaného výrobcem je jeho stálost garantována po dobu 48 hodin. Aby se předešlo nesprávným výsledkům, je nutné činidlo na alkalitu připravit vždy čerstvé v den prováděných měření.

4.4.4 Vliv inkubační doby na výslednou koncentraci analytu

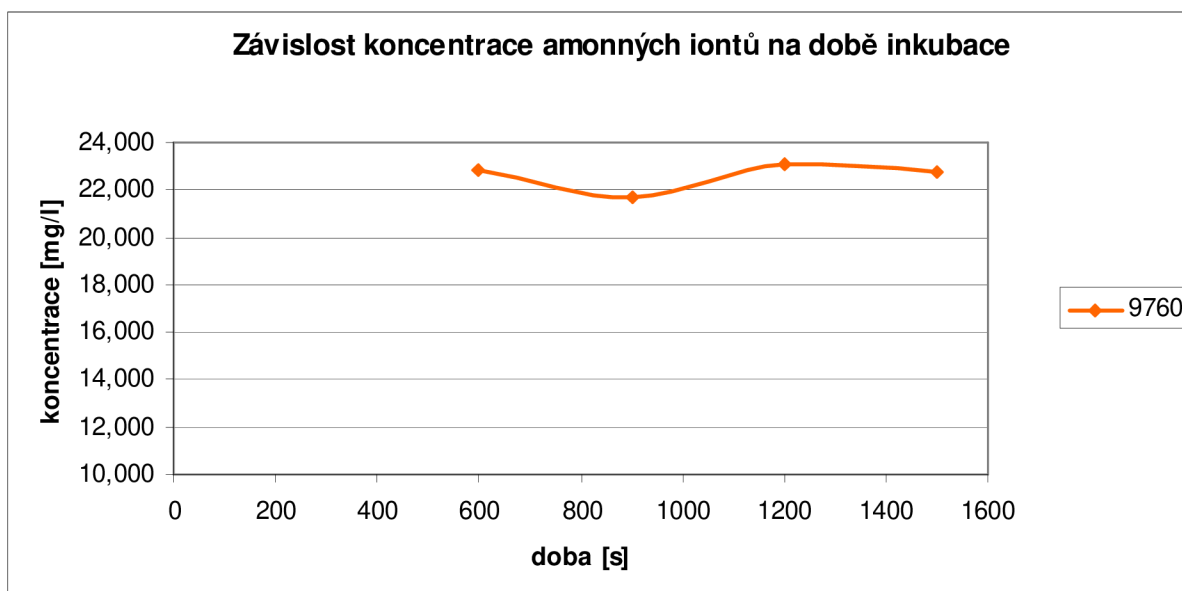
Princip obou porovnávaných metod stanovení amonných iontů je stejný, ale zkoušelo se porovnávat dobu inkubace vzorku, která je dle ČSN 60 minut (3600 s) a dle US EPA je pouze 10 minut (600 s). Cílem bylo zjistit, zda snížená doba inkubace neovlivňuje výsledek stanovení. Stanovení koncentrací amonných iontů na fotometru Aquakem 250 bylo tedy provedeno při době inkubace 600 s, 900 s, 1200 s a 1500 s (změnila se v přístroji jen doba inkubace) na vzorcích demineralizované (demi), pitné (VP) a bazénové vody (vko). Měření se provádělo pomocí dvou kalibračních křivek v rozsazích 0,02-1 mg/l a 1,0-8,3 mg/l. Výsledky měření byly zpracovány do tabulky č.6 a grafů č. 1, 2.

Tab. č. 6 Změna doby inkubace vzorku

inkubační doba [s]		600	900	1200	1500	směrodatná odchylka	průměr	variační koeficient opakovatelnosti [%]
č. vzorku	matrice	koncentrace NH ₄ ⁺ (mg/l)						
demi	demi	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			
9502-1	VP	0,30	0,28	0,28	0,28	0,01	0,28	2,8%
9554-1	vko	0,15	0,15	0,17	0,16	0,01	0,16	4,9%
9489-1	vko	0,27	0,27	0,27	0,26	0,00	0,27	1,7%
9760-1	vko	22,86	21,73	23,12	22,74	0,61	22,61	2,7%



Graf. 1 Závislost koncentrace na době inkubace



Graf. 2 Závislost koncentrace na době inkubace

Ze zjištěných výsledků koncentrací amonných iontů a porovnání grafů vyplývá, že prodloužení inkubační doby nemá vliv na výslednou koncentraci amonných iontů. Tedy inkubační doba 600 s je plně postačující k průběhu vybarvovací reakce.

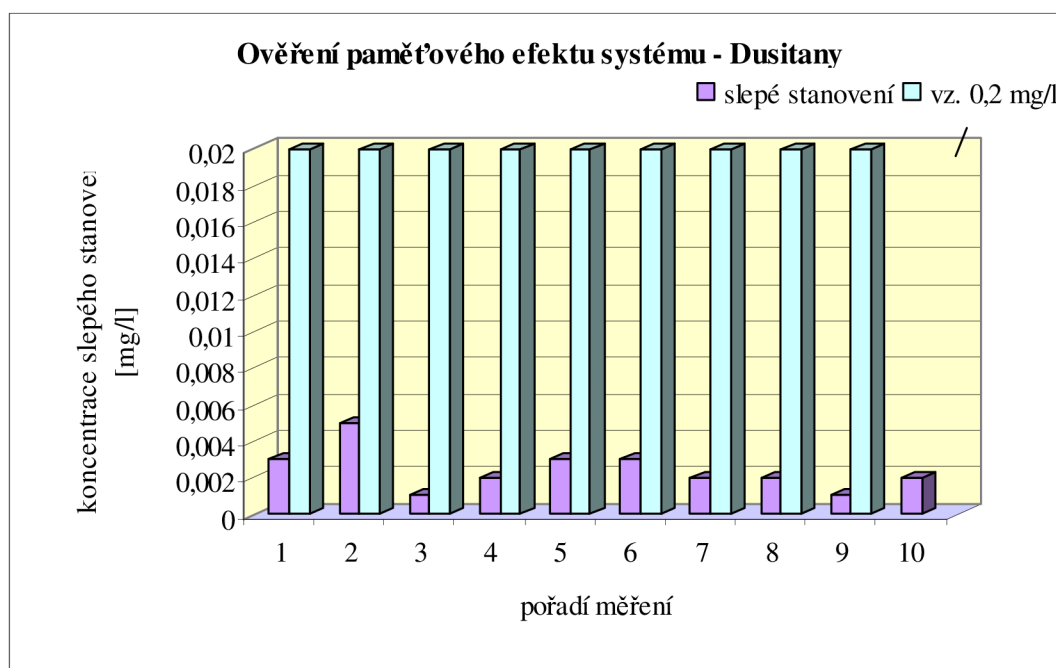
4.4.5 Paměťový efekt dávkovací soustavy

U stanovení dusitanů (ale i dalších analytů) byl zkoušen možný paměťový efekt dávkovací soustavy, tj. ovlivnění následujícího vzorku předešlým. V řadě za sebou byl dáván slepý vzorek dusitanů - demineralizovaná voda a mezi něj byl vkládán reálný vzorek s přídatkem o koncentraci 0,2 mg/l dusitanů (vz. 0,2 mg/l – modře označen). Naměřené hodnoty byly sestaveny do tabulky č.7 a grafu č.3.

Tab. č. 7 Zjištění paměťového efektu přístroje

Analyt pořadí stanovení	Dusitany	
	název vzorku	koncentrace NO ₂ ⁻ [mg/l]
1	slepý vzorek	0,003
2	vz. 0,2mg/l	0,199
3	slepý vzorek	0,005
4	vz. 0,2mg/l	0,197
5	slepý vzorek	0,001
6	vz. 0,2mg/l	0,193
7	slepý vzorek	0,002
8	vz. 0,2mg/l	0,189
9	slepý vzorek	0,003
10	vz. 0,2mg/l	0,188
11	slepý vzorek	0,003
12	vz. 0,2mg/l	0,191
13	slepý vzorek	0,002
14	vz. 0,2mg/l	0,19
15	slepý vzorek	0,002
16	vz. 0,2mg/l	0,19
17	slepý vzorek	0,001
18	vz. 0,2mg/l	0,188
19	slepý vzorek	0,002

Výsledky naměřeného reálného vzorku s přidavkem se pohyboval v rozmezí koncentrace dusitanů 0,188 - 0,199 mg/l NO₂⁻. Vyhodnocením výsledku koncentrací dusitanových iontů bylo zjištěno, že ani v jednom případě nedošlo k ovlivnění hodnot slepého stanovení pozitivním vzorkem, tedy neprokázal se paměťový efekt (kontaminace) systému přístroje. Automatické nastavené promývání dávkovacího systém, které probíhá mezi každým měřením, se ukázalo jako plně vyhovující.



Graf. 3 Ověření paměťového efektu dávkovací soustavy

4.4.6 Opakovatelnost

Opakovatelnost byla prováděna se vzorky pitné (VP), balené (VP-bal.), hemodialyzační (Hem.) a podzemní vody (V-podz.) a připravenými standardy (st.) o různých koncentracích. Ze zásobního certifikovaného referenčního roztoku dusičnanů (Merk) o koncentraci 1 g/l byly připraveny standardní roztoky o koncentracích 2 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l, 50 mg/l a 100 mg/l zředěním zásobního roztoku dusičnanů demineralizovanou vodou. Vzorky a standardy jsme analyzovali opakovaně (1-10 krát). Byla použita kalibrační křivka v rozsahu 2-50 mg/l. Vypočetli jsme průměrnou hodnotu (\bar{x}), směrodatnou odchylku opakovatelnosti (s) a variační koeficient opakovatelnosti (v), což je povolená difference mezi dvěma analýzami. Naměřené výsledky a vypočtené hodnoty jsme sestavili do tabulky č.8.

Tab. č. 8 Opakovatelnost

Analyt	NO ³⁺ [mg/l]												
	matrice	demí	st. 2	st. 50	st. 100	VP	VP	VP	VP	st. 10.	st. 5	Hem.	VP-podz.
č. vzorku						11940	11190	13053	12948			17868	17122
pořadí stanovení													
1	<2	2,09	49,83	101,90	25,41	45,27	6,88	6,08	9,89	4,95	0,35	0,98	
2	<2	2,01	47,12	103,37	25,01	43,90	6,76	6,02	10,14	4,92	0,35	0,99	
3	<2	2,09	46,59	101,72	24,45	46,01	6,79	6,11	9,91	4,98	0,33	1,00	
4	<2	2,16	49,99	101,72	24,59	44,75	6,81	6,07	10,13	4,97	0,32	0,98	
5	<2	2,04	49,33	101,72	24,12	44,37	6,91	6,15	9,89	4,95	0,33	1,00	
6	<2	2,08	49,35	101,44	24,40	43,96	6,92	6,05	10,05	4,94	0,29	0,98	
7	<2	1,98	49,92	99,84	24,67	44,67	6,75	6,10	10,33	4,94	0,32	0,97	
8	<2	2,03	49,44		24,48	42,84	6,80	5,94		4,90	0,37	1,01	
9	<2		48,63		26,05	45,27							
10	<2												
směrodatná odchylka s		0,057	1,242	1,029	0,601	0,933	0,065	0,064	0,164	0,026	0,025	0,013	
aritmetický průměr x		2,060	48,911	101,673	24,798	44,559	6,825	6,065	10,048	4,944	0,333	0,988	
rozptyl s²		0,003	1,544	1,059	0,361	0,870	0,004	0,004	0,027	0,001	0,001	0,000	
variační koeficient (v %)		2,7	2,5	1,0	2,4	2,1	0,9	1,0	1,6	0,5	7,6	1,4	
vztažná hodnota		2	50	100					10	5			

Z naměřených výsledků a vypočtených hodnot vyplývá, že variační koeficient opakovatelnosti se pohybuje v rozmezí 0,5 - 7,6 %. Z naměřených a vypočtených hodnot vyplývá, že různé druhy analyzovaných matric nemají vliv na přesnost výsledků.

4.4.7 Výtěžnost

Ke stanovení výtěžnosti byly použity vzorky pitných (VP) a balených (VP bal.) vod. Výtěžnost byla stanovena přidávkou standardu (CRM-Merck Chloridů o koncentraci 1g/l) k reálnému vzorku vody a byla vypočtena v programu Microsoft Excel dle vzorce:

$$R (\%) = (x - x_{vz})/x_{st}$$

R % výtěžnosti

x stanovená hodnota koncentrace analytu ve vzorku s přidavkem standardu (obohacený vzorek)

x_{vz} stanovená hodnota koncentrace analytu ve vzorku bez přidavku standardu, přepočítána na součet objemu vzorku a přidaného standardu

x_{st} hodnota koncentrace přidaného standardu do vzorku

Naměřené hodnoty byly sestaveny do tabulky č.9.

Tab. č. 9 Výtěžnost chloridů na přístroji Aquakem 250

Analyt pořadí stanovení	matrice	č. vzorku	Cl [mg/l]		vztažná hodnota	výtěžnost [%]
			bez přidavku	s přidavkem		
1	VP	18284+pr. 50	45,97	99,00	50	106
2	VP	18284+pr.50b	45,97	99,16	50	106
3	VP	18416+pr.10	3,41	14,32	10	109
4	VP	18416+pr.10b	3,41	14,34	10	109
5	VP	18316+pr.10	9,96	19,83	10	99
6	VP bal.	18316+pr.10b	9,96	20,22	10	103
7	VP	18284+pr.50	45,97	99,00	50	106
8	VP	18284+pr.50b	45,97	99,16	50	106
9	VP bal.	18321+pr.200	466,05	646,72	200	90
10	VP bal.	18321+pr.200b	466,05	647,64	200	91
11	VP	18285+pr.20	33,02	53,07	20	100
12	VP	18285+pr.20b	33,02	53,28	20	101

Výtěžnost reálných vzorků s přidavkem standardů chloridových iontů (10 mg/l, 20 mg/l, 50 mg/l, a 200 mg/l) se pohybovala v rozmezí 90 - 109 % a byla porovnávána s hodnotou nejistoty stanovení u chloridových iontů, která činí 10 % (90-110 %). Z naměřených a vypočtených hodnot vyplývá, že různé druhy analyzovaných matric nemají vliv na správnost výsledků.

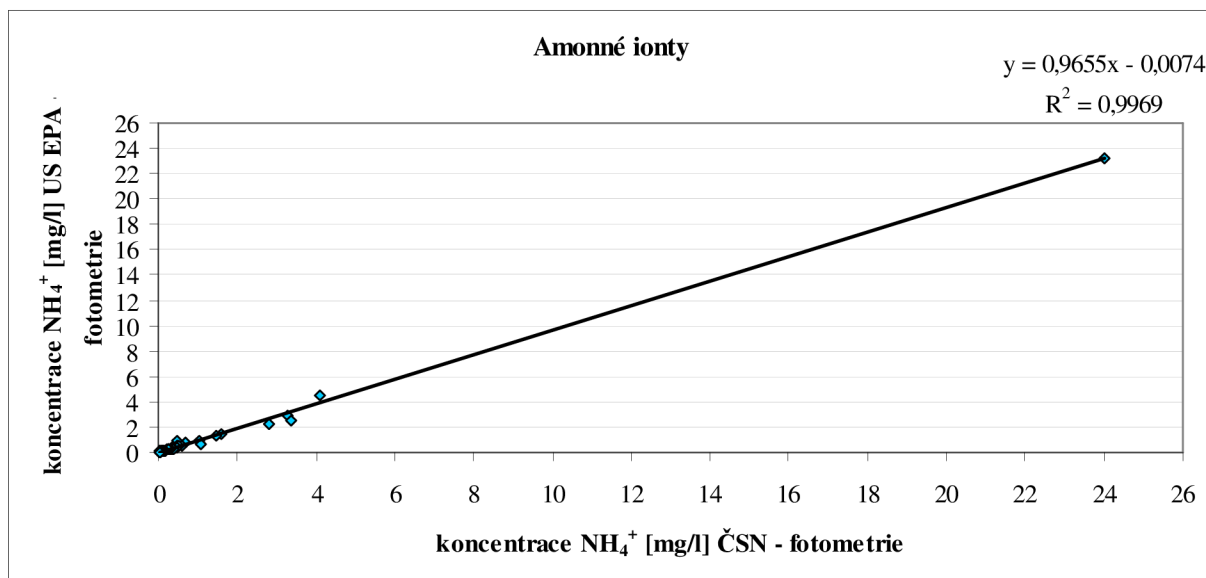
4.5 Porovnání metod dle US EPA s metodami dle ČSN

4.5.1 Amonné ionty - porovnání stanovení koncentrací pomocí spektrofotometrie

Porovnávání koncentrace amonných iontů probíhalo pomocí spektrometrické metody přístrojem UV-VIS spektrofotometrem Lambdou 25 a přístrojem Aquakem 250. Naměřené hodnoty koncentrací amonných iontů oběma metodami, z nichž je sestaven graf č. 4, jsou uvedeny v příloze č. 4, jejich statistické vyhodnocení je shrnuto v tabulce č. 10.

Tab. č. 10 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot amonných iontů

Analyt Použitá norma metoda	Amonné ionty	
	ČSN spektrofotometrie	US EPA spektrofotometrie
Počet vzorků	63	63
Aritmetický průměr	0,89	0,85
Směr. odchylka	3,07	2,97
Minimum	0,03	0,05
Maximum	24,00	23,26



Graf č. 4 Porovnání naměřených hodnot koncentrací amonných iontů spektrometrickými metodami

Výsledky statistického vyhodnocení porovnání obou metod

Aritmetický průměr rozdílu koncentrací	0,04
Korelační koeficient	0,9984
Párový t-test p-hodnota	0,1303

Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, balené, vody ke koupání, povrchové, podzemní a vody provozní. Celkem bylo analyzováno 125 vzorků. Protože u některých z nich byly naměřené hodnoty pod mezí detekce, ke statistickému vyhodnocení bylo použito pouze 63 vzorků.

Na grafu č. 4 je zobrazena závislost výsledků obou metod, hodnota korelačního koeficientu je vysoká $R = 0,9984$. Matematicky je závislost vyjádřena v grafu č. 4 rovnicí regresní přímky, kde y vyjadřuje hodnoty koncentrace amonných iontů měřené spektrofotometrickou metodou dle US EPA a x vyjadřuje hodnoty koncentrace amonných iontů měřené metodou spektrofotometrickou dle ČSN.

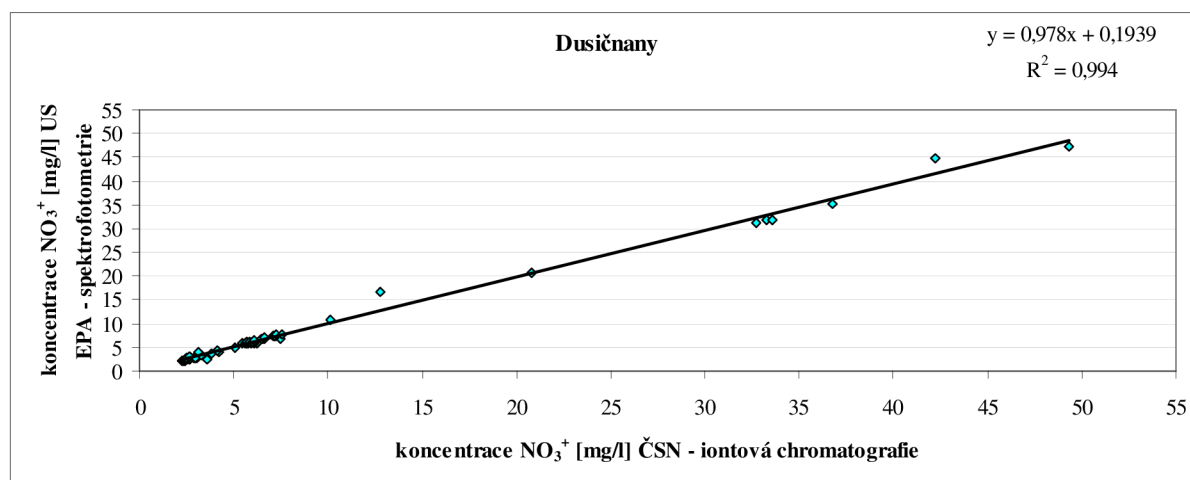
Pro statistické hodnocení byl použit párový t-test a korelační regresní analýza. Hodnocení bylo provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Z výsledku t-testu (p-hodnota = 0,1303 je větší než hladina významnosti) vyplývá, že není statisticky významný rozdíl mezi použitými spektrometrickými metodami měřenými přístroji UV-VIS spektrometrem Lambda 25 a Aquakem 250.

4.5.2 Dusičnany - porovnání stanovení koncentrací pomocí iontové chromatografie a spektrofotometrie

Porovnávání koncentrace dusičnanů probíhalo pomocí iontové chromatografie přístrojem iontovým chromatografem DX 320 a přístrojem Aquakem 250. Naměřené hodnoty koncentrací dusičnanových iontů oběma metodami, z nichž je sestaven graf č. 5, jsou uvedeny v příloze č. 5, jejich statistické vyhodnocení je shrnuto v tabulce č.11.

Tab. č. 11 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot dusičnanů

Analyt	Dusičnany	
	ČSN iontová chromatografie	US EPA spektrofotometrie
Použitá norma metoda		
Počet	66,00	66,00
Aritmetický průměr	8,06	8,08
Směr. odchylka	10,13	9,94
Minimum	2,29	2,11
Maximum	49,30	47,18



Graf č. 5 Porovnání naměřených hodnot koncentrací dusičnanů iontovou chromatografií a spektrofotometrickou metodou

Výsledky statistického vyhodnocení porovnání obou metod

Aritmetický průměr rozdílu koncentrací	-0,017
Korelační koeficient	0,9970
Párový t-test p-hodnota	0,8654

Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, balené, vody ke koupání a vody provozní. Celkem bylo analyzováno 82 vzorků. Protože u některých z nich byly naměřené hodnoty pod mezí detekce, ke statistickému vyhodnocení bylo použito pouze 66 vzorků.

Na grafu č. 5 je zobrazena závislost výsledků obou metod, hodnota korelačního koeficientu je vysoká $R = 0,9970$. Matematicky je závislost vyjádřena v grafu č. 5 rovnicí regresní přímky, kde y vyjadřuje hodnoty koncentrace dusičnanů měřené spektrofotometrickou metodou dle US EPA a x vyjadřuje hodnoty koncentrace dusičnanů měřených iontovou chromatografií dle ČSN.

Pro statistické hodnocení byl použit párový t-test a korelační regresní analýza. Hodnocení bylo provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Z výsledku t-testu (p-hodnota = 0,8654

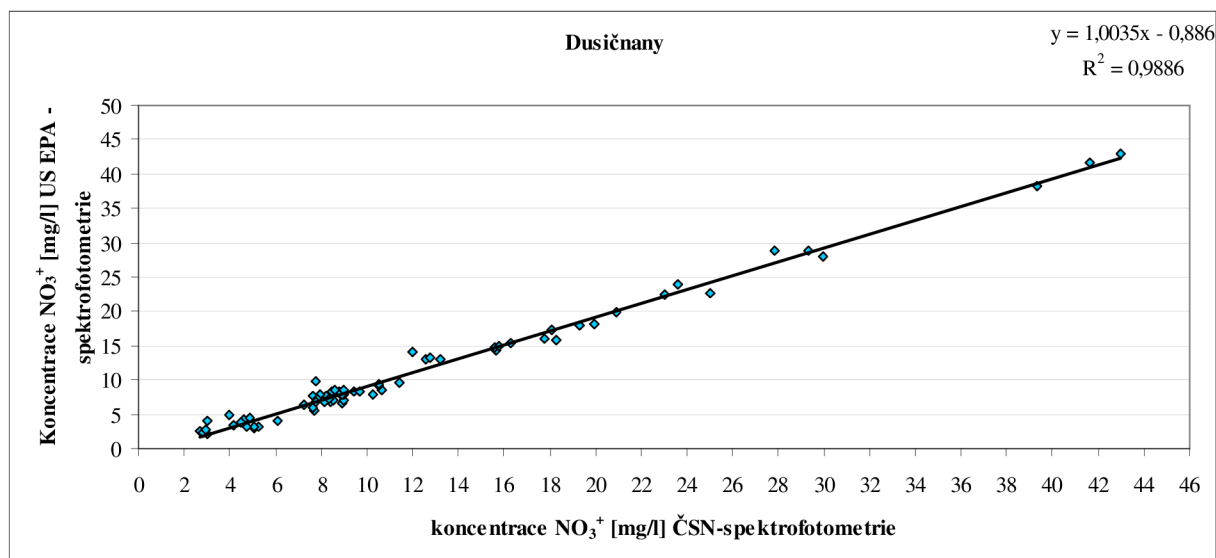
je větší než hladina významnosti) vyplývá, že není statisticky významný rozdíl mezi použitou iontovou chromatografií měřenou přístrojem iontovým chromatografem DX 320 a fotometrickou metodou měřenou přístrojem Aquakem 250.

4.5.3 Dusičnany - porovnání stanovení koncentrací pomocí spektrofotometrie

Porovnávání koncentrace dusičnanů probíhalo pomocí spektrofotometrie přístrojem UV - VIS spektrofotometrem Lambdou 25 a přístrojem Aquakem 250. Naměřené hodnoty koncentrací dusičnanů oběma metodami, z nichž je sestaven graf č. 6, jsou uvedeny v příloze č.6, jejich statistické vyhodnocení je shrnuto v tabulce č. 12.

Tab. č. 12 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot dusičnanů

Analyt	Dusičnany		
	Požítá norma metoda	SOP spektrofotometrie	US EPA spektrofotometrie
Počet vzorků		70,00	70,00
Aritmetický průměr		12,20	11,36
Směr. odchylka		8,97	9,05
Minimum		2,69	2,11
Maximum		43,01	43,04



Graf č. 6 Porovnání naměřených hodnot pro dusičnany spektrometrickými metodami

Výsledky statistického vyhodnocení porovnání obou metod

Aritmetický průměr rozdílu koncentrací	0,88
Korelační koeficient	0,9940
Párový t-test p-hodnota	<0,001

Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, balené, vody ke koupání a vody provozní. Celkem bylo analyzováno 125 vzorků. Protože u některých z nich byly naměřené hodnoty pod mezí detekce, ke statistickému vyhodnocení bylo použito pouze 63 vzorků.

Na grafu č. 6 je zobrazena závislost výsledků obou metod, hodnota korelačního koeficientu je vysoká $R = 0,9940$. Matematicky je závislost vyjádřena v grafu č. 6 rovnicí regresní

přímky, kde y (závislá proměnná) vyjadřuje hodnoty koncentrace dusičnanů měřené metodou spektrofotometrickou dle US EPA a x vyjadřuje hodnoty koncentrace dusičnanů měřené metodou spektrofotometrickou dle ČSN.

Pro statistické hodnocení byl použit párový t-test a korelační regresní analýza. Hodnocení bylo provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Z výsledku t-testu (p -hodnota $<0,001$) vyplývá, že byl zjištěn statisticky významný rozdíl mezi použitými spektrometrickými metodami měřenými přístroji UV-VIS spektrometr Lambda 25 a Aquakem 250.

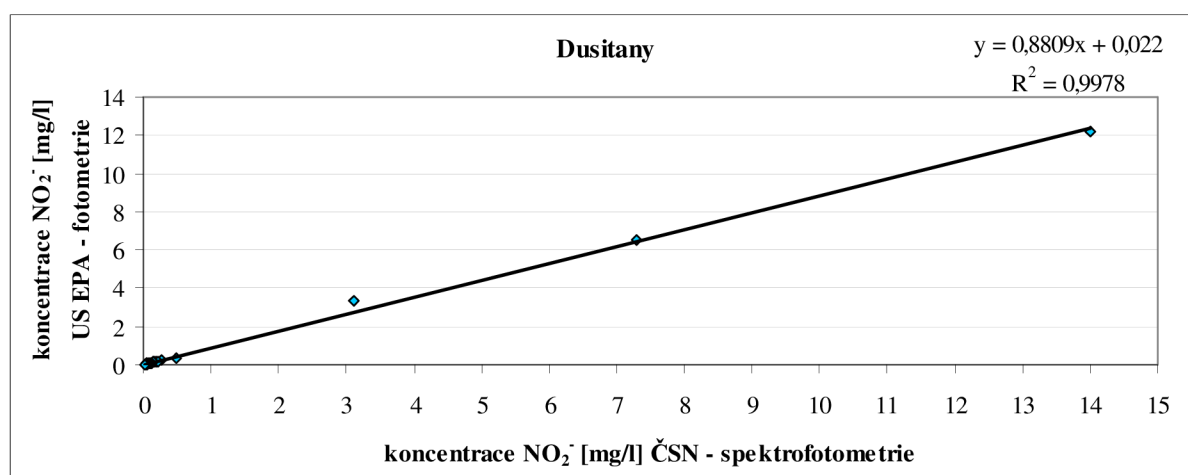
Byla zjištěna závislost mezi těmito dvěma výsledky. V průměru fotometrický analyzátor Aquakem 250 dává o 0,886 nižší hodnoty než spektrofotometrická metoda v UV oblasti měřená na přístroji UV-VIS spektrometr Lambda. Metoda stanovení dusičnanů v UV oblasti je určena pro čisté vody – pitné, resp. ředící vody pro hemodialyzační roztoky. Není vhodná pro vzorky s obsahem rozpustných látek, což se potvrdilo i při statistickém porovnání. Korelace (korelační koeficient 0,9940) byla však velmi dobrá.

4.5.4 Dusitany - porovnání stanovení koncentrací pomocí spektrofotometrie

Porovnávání koncentrace dusitanů probíhalo pomocí spektrofotometrie přístrojem UV-VIS spektrofotometrem Lambdou a přístrojem Aquakem 250. Naměřené hodnoty koncentrací dusitanů oběma metodami z nichž je sestaven graf č. 7, jsou uvedeny v příloze č 7, jejich statistické vyhodnocení je shrnuto v tabulce č.13.

Tab. č. 13 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot dusitanů

Analyt Použitá norma metoda	Dusitany	
	ČSN spektrofotometrie	US EPA spektrofotometrie
Počet	40,00	40,00
Aritmetický průměr	0,70	0,64
Směr. odchylka	2,48	2,19
Minimum	0,02	0,03
Maximum	14,00	12,20



Graf č. 7 Porovnání naměřených hodnot koncentrací dusitanů spektrometrickými metodami

Výsledky statistického vyhodnocení porovnání obou metod

Aritmetický průměr rozdílu koncentrací 0,062
Korelační koeficient 0,9978

Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, teplé, balené, vody ke koupání, povrchové, podzemní, vody provozní. Celkem bylo analyzováno 48 vzorků. Protože u některých z nich byly naměřené hodnoty pod mezí detekce, ke statistickému vyhodnocení bylo použito pouze 40 vzorků.

Na grafu č. 7 je zobrazena závislost výsledků obou metod, hodnota korelačního koeficientu je vysoká $R = 0,9978$. Matematicky je závislost vyjádřena v grafu č. 7 rovnicí regresní přímky, kde y (závislá proměnná) vyjadřuje hodnoty koncentrace dusitanů měřené spektrofotometrickou metodou dle US EPA a x (nezávislá proměnná) vyjadřuje hodnoty koncentrace dusitanů měřené metodou spektrofotometrickou dle ČSN.

Pro statistické hodnocení byl použit párový t-test a korelační regresní analýza. Hodnocení bylo provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Z výsledku t-testu (p-hodnota = 0,2195 je větší než hladina významnosti) vyplývá, že není statisticky významný rozdíl mezi použitými spektrometrickými metodami měřenými přístroji UV-VIS spektrometrem Lambda 25 a Aquakem 250.

4.5.5 Fosforečnany - porovnání stanovení koncentrací pomocí spektrofotometrie

Porovnávání koncentrace fosforečnanů probíhalo pomocí spektrofotometrie přístrojem UV-VIS Lambdou a přístrojem Aquakem 250. Naměřené hodnoty koncentrací fosforečnanů oběma metodami jsou uvedeny v příloze č. 8. Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, teplé, podzemní. Celkem bylo analyzováno 48 vzorků. U počátečních měření neprobíhala stejná předúprava vzorků, poroto byly získané výsledky odlišné. Z tohoto důvodu bylo přijato opatření a vzorky se před měřením začaly filtrovat přes celulózový filtr (0,45 μ m).

Z tabulky uvedené v příloze č. 8 vyplývá, že většina naměřených hodnot oběma spektrofotometrickými metodami je pod mezí detekce, a proto se výsledky nedají statisticky zpracovat.

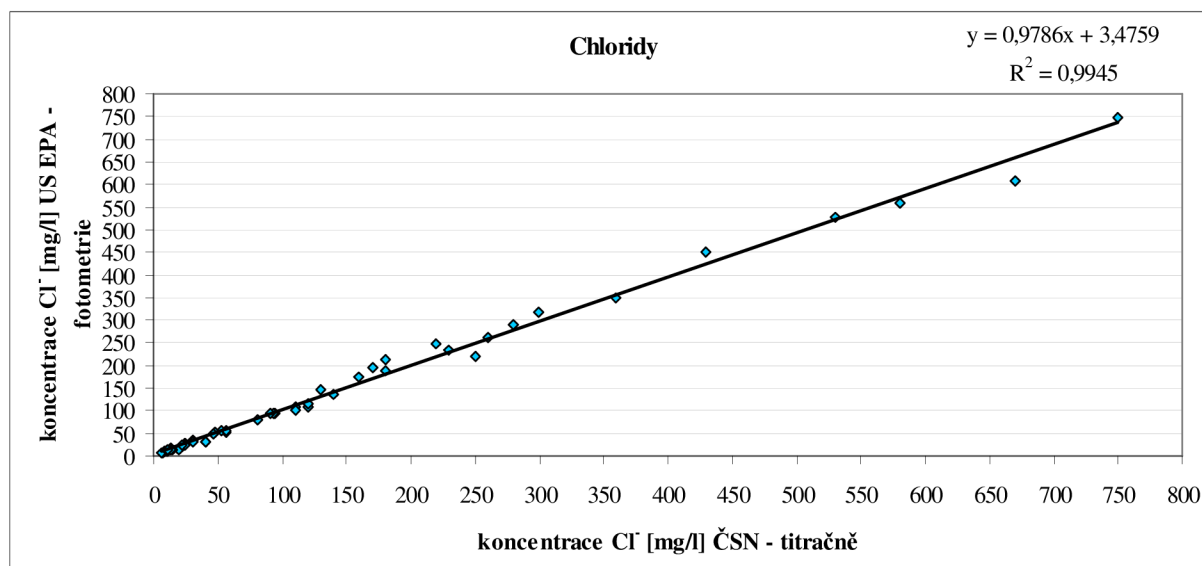
4.5.6 Chloridy - porovnání stanovení koncentrací pomocí titrace a spektrofotometrie

Porovnávání koncentrace chloridů probíhalo pomocí titrační metody a spektrofotometrické metody měřené na přístroji Aquakem 250.

Naměřené hodnoty koncentrací chloridů oběma metodami, z nichž je sestaven graf č.8, jsou uvedeny v příloze č. 9, jejich statistické vyhodnocení je shrnuto v tabulce č. 14.

Tab. č. 14 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot chloridů

Analyt Použitá norma metoda	Chloridy [mg/l]	
	ČSN titrace	US EPA spektrofotometrie
Počet vzorků	56,00	56,00
Aritmetický průměr	130,86	131,54
Směr. Odchylka	173,13	169,90
Minimum	6,09	6,52
Maximum	750,00	747,47



Graf č. 8 Porovnání naměřených hodnot koncentrací chloridů titrační a spektrofotometrickou metodou

Výsledky statistického vyhodnocení porovnání obou metod

Aritmetický průměr rozdílu koncentrací	-0,67
Korelační koeficient	0,9972
Párový t-test p-hodnota	0,7034

Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, teplé, balené, vody ke koupání, povrchové, podzemní a vody provozní. Celkem bylo analyzováno 59 vzorků. Protože u některých z nich byly naměřené hodnoty pod mezí detekce, ke statistickému vyhodnocení bylo použito pouze 56 vzorků.

Na grafu č.8 je zobrazena závislost výsledků obou metod, hodnota korelačního koeficientu je vysoká $R = 0,9972$. Matematicky je závislost vyjádřena v grafu č. 8 rovnicí regresní přímky, kde y vyjadřuje hodnoty koncentrace chloridů měřené spektrofotometrickou metodou dle US EPA a x vyjadřuje hodnoty koncentrace chloridů měřené titrační metodou dle ČSN.

Pro statistické hodnocení byl použit párový t-test a korelační regresní analýza. Hodnocení bylo provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Z výsledku t-testu (p-hodnota = 0,7034 větší než hladina významnosti) vyplývá, že není statisticky významný rozdíl mezi použitou titrační metodou a spektrofotometrickou metodou měřenou na přístroji Aquakem 250.

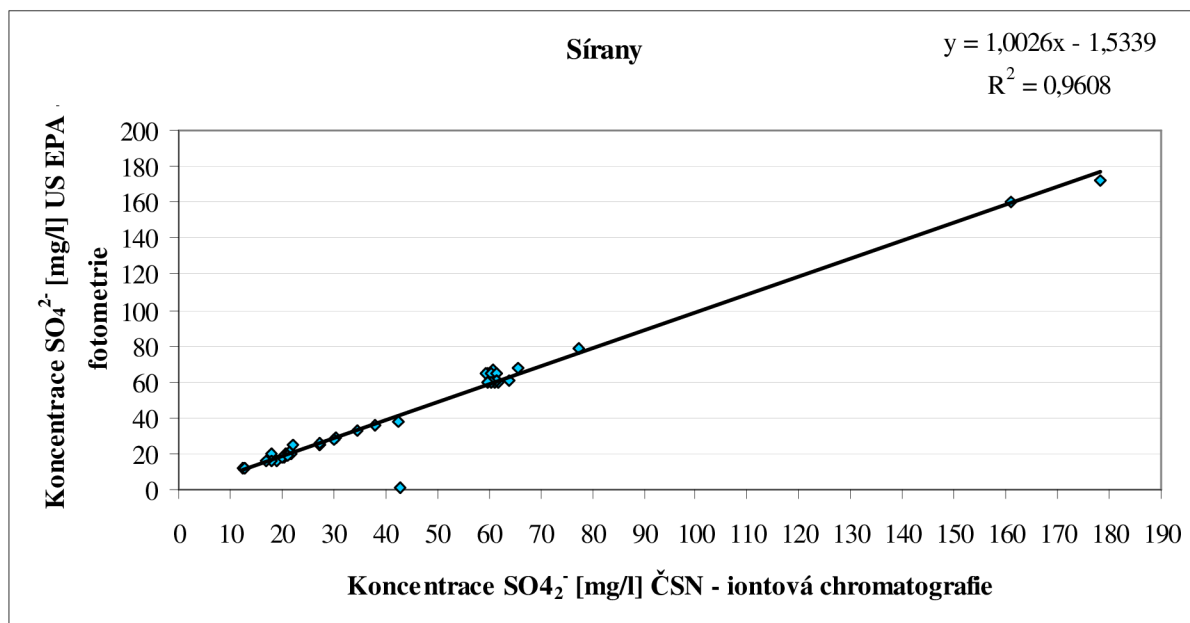
4.5.7 Sírany - porovnání stanovení koncentrací pomocí iontové chromatografie a spektrofotometrie

Porovnávání koncentrace síranů probíhalo pomocí iontové chromatografie přístrojem iontovým chromatografem IONOSEP 2001 a spektrofotometrické metody přístrojem Aquakem 250.

Naměřené hodnoty koncentrací síranů oběma metodami, z nichž je sestaven graf č.9, jsou uvedeny v příloze č. 10, jejich statistické vyhodnocení je shrnuto v tabulce č.15.

Tab. č. 15 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot síranů

Analyt	Síraný	
	ČSN- iontová chromatografie	US EPA spektrofotometrie
Použitá norma metoda		
Počet vzorků	42	42
Aritmetický průměr	44,78	45,22
Směr. odchylka	34,51	34,39
Minimum	12,20	12,59
Maximum	172,00	178,24



Graf č. 9 Porovnání naměřených hodnot koncentrací síranů iontovou chromatografií a spektrofotometrickou metodou

Výsledky statistického vyhodnocení porovnání obou metod

Aritmetický průměr rozdílu koncentrací	-0,44
Korelační koeficient	0,9970
Párový t-test p-hodnota	0,2712

Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, teplé, balené, vody ke koupání, povrchové, podzemní, vody provozní a vody ředící pro hemodialýzu. U prvních měření došlo k opakovanému použití opláchnutých a vysušených vzorkovacích kyvet, které mohly způsobit některé z ojedinělých zvýšených hodnot koncentrací měření. Z tabulky i ze statistického zpracování byla vypuštěna měření, která byla provedena u podzemních vod, protože nedošlo ke stejné předúpravě vzorků (vzorky pro Aquakem 250 nebyly filtrovány).

Celkem bylo analyzováno 44 vzorků. Protože u dvou z nich byly naměřené hodnoty pod mezí detekce, nebyly použity ke statistickému vyhodnocení.

Na grafu č. 9 je zobrazena závislost výsledků obou metod, hodnota korelačního koeficientu je vysoká $R = 0,9970$. Matematicky je závislost vyjádřena v grafu č. 9 rovnicí regresní přímky, kde y vyjadřuje hodnoty koncentrace síranů měřené spektrofotometrickou metodou dle US EPA a x vyjadřuje hodnoty koncentrace síranů měřené metodou iontové chromatografie dle ČSN.

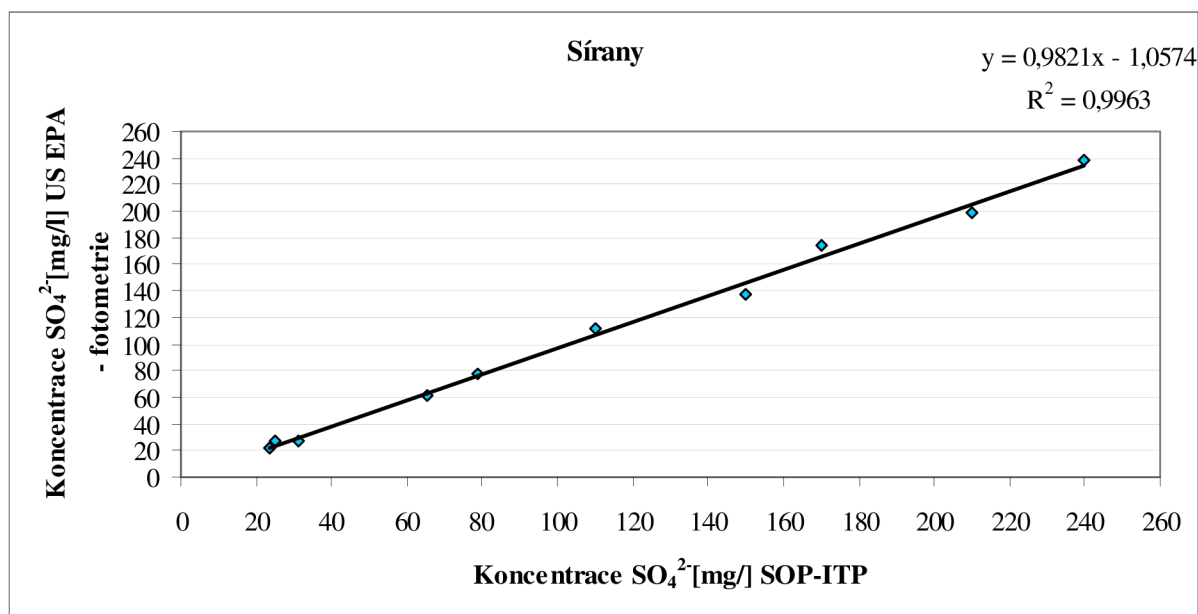
Pro statistické hodnocení byl použit párový t-test a korelační regresní analýza. Hodnocení bylo provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Z výsledku t-testu (p-hodnota = 0,2712 je větší než hladina významnosti) vyplývá, že není statisticky významný rozdíl mezi použitou iontovou chromatografií měřenou přístrojem iontovým chromatografem IONOSEP 2001 a fotometrickou metodou měřenou přístrojem Aquakem 250.

4.5.8 Sírany - porovnání stanovení koncentrací pomocí kapilární izotachoforézy a spektrofotometrie

Porovnávání koncentrace síranů probíhalo pomocí kapilární izotachoforézy přístrojem izotachoforetickým analyzátozem DX 320 a přístrojem Aquakem 250. Naměřené hodnoty koncentrací síranů oběma metodami, z nichž je sestaven graf č.10, jsou uvedeny v příloze č. 11, jejich statistické vyhodnocení je shrnuto v tabulce č.16

Tab. č. 16 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot síranů

Analyt	Sírany	
	ČSN kapilární izotachoforéza	US EPA spektrofotometrie
Použitá norma metoda		
Počet vzorků	11	11
Aritmetický průměr	102,48	99,59
Směr. odchylka	79,28	78,01
Minimum	23,40	21,35
Maximum	240,00	238,00



Graf č. 10 Porovnání naměřených hodnot koncentrací síranů kapilární izotachoforézou a spektrofotometrickou metodou

Výsledky statistického vyhodnocení porovnání obou metod

Aritmetický průměr rozdílu koncentrací	2,89
Korelační koeficient	0,9981
Párový t-test p-hodnota	0,0827

Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, teplé, balené, vody ke koupání, povrchové, podzemní, vody provozní a vody ředící pro hemodialýzu. Celkem bylo analyzováno 11 vzorků. Z tabulky i ze statistického zpracování byla vypuštěna měření, která byla provedena u podzemních vod, protože nedošlo ke stejné předúpravě vzorků (vzorky pro Aquakem 250 nebyly filtrovány).

Na grafu č. 10 je zobrazena závislost výsledků obou metod, hodnota korelačního koeficientu je vysoká $R = 0,9981$. Matematicky je závislost vyjádřena v grafu č. 10 rovnicí regresní přímky, kde y vyjadřuje hodnoty koncentrace síranů měřené spektrofotometrií dle US EPA a x vyjadřuje hodnoty koncentrace měřených kapilární izotachoforézou dle ČSN.

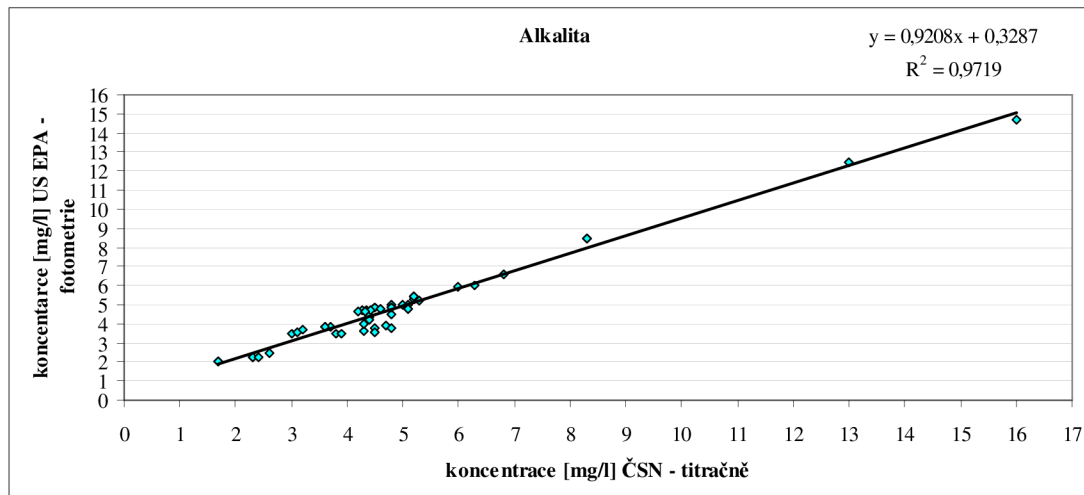
Pro statistické hodnocení byl použit párový t-test a korelační regresní analýza. Hodnocení bylo provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Z výsledku t-testu (p -hodnota = 0,0827 je větší než hladina významnosti) vyplývá, že není statisticky významný rozdíl mezi použitou kapilární izotachoforézou měřenou přístrojem izotachoforetickým analyzátozem DX-320 a fotometrickou metodou Aquakem 250.

4.5.9 Alkalita - porovnání stanovení koncentrací pomocí titrace a spektrometrie

Porovnávání koncentrace alkality probíhalo titrační metodou a spektrometrickou metodou přístrojem Aquakem 250. Naměřené hodnoty koncentrací alkality oběma metodami, z nichž je sestaven graf č.11, jsou uvedeny v příloze č. 12, jejich statistické vyhodnocení je shrnuto v tabulce č. 17.

Tab. č. 17 Statistické vyhodnocení naměřených hodnot koncentrací alkality

Analyt Použitá norma metoda	Alkalita	
	ČSN titrace	US EPA spektrofotometrie
Počet vzorků	52,00	52,00
Aritmetický průměr	4,81	4,76
Směr. odchylka	2,37	2,21
Minimum	1,70	2,06
Maximum	16,00	14,67



Graf č. 11 Porovnání naměřených hodnot koncentrací alkality titrační a spektrofotometrickou metodou

Výsledky statistického vyhodnocení porovnání obou metod

Aritmetický průměr rozdílu koncentrací	0,05
Korelační koeficient	0,9859
Párový t-test p-hodnota	0,3567

Pro analýzu byly použity vzorky vody pitné, teplé, balené, vody ke koupání, povrchové, podzemní, vody provozní a vody ředící pro hemodialýzu. Celkem bylo analyzováno 50 vzorků.

Na grafu č.11 je zobrazena závislost výsledků obou metod, hodnota korelačního koeficientu je vysoká $R = 0,9859$. Matematicky je závislost vyjádřena v grafu č. 11 rovnicí regresní přímky, kde y vyjadřuje hodnoty koncentrace alkality měřené spektrofotometrickou metodou dle US EPA a x vyjadřuje hodnoty koncentrace alkality měřené titrační metodou dle ČSN.

Pro statistické hodnocení byl použit párový t-test a korelační regresní analýza. Hodnocení bylo provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Z výsledku t-testu (p-hodnota = 0,3567 je větší než hladina významnosti) vyplývá, že není statisticky významný rozdíl mezi použitou titrační metodou a fotometrickou metodou Aquakem 250.

5 ZÁVĚR

V diplomové práci byly porovnávány výsledky stanovení vybraných ukazatelů používaných v analýze vod podle normovaných metod (ČSN, ČSN EN, ČSN ISO, TNV) pomocí UV-VIS spektrofotometru Lambda, iontového chromatografu DX 320, izotachoforetického analyzátoru IONOSEP 2001 a titračně s výsledky, které byly naměřeny na novém fotometrickém analyzátoru Aquakem 250, využívajícího ke stanovení principu metod podle US EPA. Tato měření byla prováděná za účelem ověření správnosti získaných výsledků analýzy vod na novém přístroji v souvislosti s jeho uvedením do provozu.

Teoretická část diplomové práce je věnována vodě, jejímu rozdělení a vlastnostem, dále legislativním požadavkům na její jakost. V závěru teoretické části je popsán nový analyzátor Aquakem 250, který byl pořízen do chemické laboratoře Zdravotního ústavu se sídlem v Ostravě, a postup validace. Protože validační proces je velmi obsáhlý a náročný, byly v práci popsány jen některé jeho části. Během validace se ukázalo, že při použití přístroje je nutné klást nároky na čistotu prostředí, spotřebního materiálu a ředící vody. Během kontroly stability slepého stanovení se vyskytly ojedinělé nálezy vyšší koncentrace analytů (nad námi používanou mez detekce), které mohly být způsobeny opakovaně použitými byt' umytými a vysušenými vzorkovacími kyvetami. Zdrojem odchylek mohl být i lidský faktor, jednorázové měřicí kyvety a manipulace s nimi. Vliv stálosti činidel se projevil při stanovení výtěžnosti u standardu alkality. Zvýšené hodnoty koncentrace alkality byly naměřené pouze u stanovení prováděných s použitím činidla staršího 24 hodin. Pro vyloučení nepřesných a odlehlých výsledků se používá při tomto stanovení činidlo připravené v den měření.

Naopak na naměřené hodnoty a získané výsledky neměla vliv změna času (inkubace u amonných iontů), ani uchování vzorků v různých odběrných vzorkovnicích (plast a sklo) a neprokázal se ani paměťový efekt dávkovací soustavy přístroje. Z naměřených a vypočtených hodnot opakovatelnosti vyplynulo, že různé druhy analyzovaných matric neměly vliv na přesnost výsledků. Při výpočtu výtěžnosti se zjistilo, že naměřené a vypočtené hodnoty nemají vliv na správnost výsledků.

V druhé části diplomové práce byly porovnávány spektrofotometrické metody analýzy vody, na jejímž principu pracuje analyzátor Aquakem 250 s ověřenými metodami podle platné legislativy. Ověření bylo provedeno na sedmi vybraných ukazatelích: amonné ionty, dusičnany, dusitany, fosforečnany, chloridy, sírany a alkalita.

K jednotlivým porovnáním byl použit různý počet vzorků, nejméně jich bylo použito při stanovení síranů (11 vzorků vod) a nejvíce při stanovení amonných iontů (125 vzorků vod).

Všechny získané hodnoty měření byly zpracovány statisticky a graficky. K vyhodnocení laboratorních výsledků obou metod byla použita popisná statistika (aritmetický průměr, aritmetický průměr rozdílů koncentrací, směrodatná odchylka, minimální a maximální hodnota). Shoda výsledků obou metod byla testována párovým t-testem, korelační a regresní analýzou na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Pro vyhodnocení výsledků byl použit software Microsoft Excel.

Do vyhodnocení ve všech případech nebyla zahrnuta měření, jejichž naměřené hodnoty koncentrací byly pod meze detekce příslušných analytů.

Při stanovení koncentrací fosforečnanů byla převážná většina měření pod námi uváděnou mezí detekce (0,3 mg/l), proto tato měření nebyla ani statisticky ani graficky zpracována.

Při vyhodnocení naměřených hodnot koncentrací dusičnanů spektrometrickou metodou na obou přístrojích byl zjištěn statisticky významný rozdíl mezi oběma sadami výsledků. Použitá UV metoda je určena pro analýzu čisté vody, není však vhodná pro analýzu vzorků vody s obsahem rozpustných látek. Korelační koeficient vyšel 0,9940.

U všech ostatních stanovení vyšly hodnoty párového t-testu p-hodnoty větší než hladina významnosti, z čehož vyplývá, že nebyl statisticky významný rozdíl mezi získanými výsledky.

Validací bylo potvrzeno, že při analýze vody poskytuje analyzátor Aquakem 250 výsledky měření, které jsou srovnatelné s výsledky získanými pomocí ověřených metod dle platné legislativy. Proto lze přístroj využívat ke stanovení všech vybraných parametrů (alkalita, amonných iontů, dusitanů, dusičnanů, fosforečnanů, chloridů a síranů) ve všech testovaných matricích (voda pitná, teplá, balená, voda ke koupání, povrchová, podzemní, provozní a voda ředící pro hemodialýzu).

Po akreditaci uvedených metod byl tento přístroj uveden do provozu a začal se pravidelně používat. Zavedení nového přístroje do provozu laboratoře přispělo ke zkrácení doby prováděných analýz vody tím, že přístroj umožňuje provést až 250 měření za hodinu, pracuje s minimálními objemy vzorků a činidel (μl) a dokáže provést souběžnou analýzu různých ukazatelů. Tento přístroj přispěl k zefektivnění práce v laboratoři.

Vzhledem k výše uvedeným důvodům je využívání automatických spektrofotometrů spolu se zvýšením efektivity příjmů a chodů vzorků (označování čárovými kódy) cestou k automatizaci laboratorních analýz, která přispívá k eliminaci chyb způsobených lidským faktorem. Laboratorní pracovník se zkušenostmi v dané oblasti analýz má však své nezaměnitelné místo při interpretaci naměřených dat, při měření netypických vzorků a při zavádění a validaci nových metod.

6 SEZNAM LITERATURY

1. *Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva České Republiky ve vztahu k životnímu prostředí.*[online], SZÚ, 2008 [cit.2009-04-16]. Dostupný z <<http://www.szu.cz/publikace/monitoring-zdravi-a-zivotniho-prostredi>>.
2. *Poklad zvaný voda.* [online], Technik, ČR, 2008 [cit. 2009-04-18]. Dostupný z <http://www.soveko.cz/web/art_22914/poklad-zvany-voda.aspx>.
3. *Pitná voda a práva spotřebitele.*[online], SZÚ, ČR, 2009 [cit. 2009-04-18]. Dostupný z <<http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/dtest01.pdf>>.
4. Synáčková, M.: *Voda a ovzduší*. 1. vyd. Praha: ČVUT, 2000. 157 s. ISBN 80-01-02228-5.
5. Ilavský, J., Barloková, D., Biskupič, F.: *Chémia vody a hydrobiológia*. 1. vyd. Bratislava: STU, 2008. 340 s. ISBN 978-80-227-7.
6. Gažo, J., a kolektiv: *Všeobecná anorganická chémia*. 2. vyd. Bratislava: Alfa, 1978. 808 s.
7. Klouda, P.: *Fyzikální chemie*. 2. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2002. 140 s. ISBN 80-86369-06-4.
8. Pitter, P.: *Hydrochemie*. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 2009. 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
9. Michálek, B., Holéczy, D., Jelínek, P., Grmela, A.: *Využití tepelné energie důlních vod zatopených hlubinných dolů*. Acta Montanistica Slovaca, 2007, roč. 12, č.1, s. 92-98.
10. *Zákon č. 164/2001 Sb., o přírodních léčivých zdrojích, zdrojích přírodních minerálních vod, přírodních léčebných lázních a lázeňských místech a o změně některých souvisejících zákonů (lázeňský zákon)*. Praha: Parlament České republiky, 2001
11. *Zákon č. 254/2001 Sb. O vodách (vodní zákon) a související předpisy*. Praha. Parlament České Republiky, 2001.
12. Riche, E. L., Mabic S.: *Základní úvahy o laboratorní vodě*. CHEMagazín, 2008, roč. 8, č. 2, s.10-11.
13. Ministerstvo zdravotnictví ČR.: *Český lékopis 2009*, 1. vyd. Praha: Grada, 2009. 3968 s. ISBN 9788024729947.

14. Mihek, V., Daříčková, A.: *Upravujeme vodu doma a na chatě*. 1. vyd. Praha: Grada, 2007. 104 s., ISBN 978-80-247-1546-9.
15. *Rámcová vodní směrnice 2000/60/ES Evropského parlamentu a Rady, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky*. [online]. Praha.: 2000 [cit. 2009-03-12]. Dostupný z [www:http://iris.env.cz/AIS/web-pub2.nsf/cz/smernice_ramec_spolecenstvi_vodni_politika](http://iris.env.cz/AIS/web-pub2.nsf/cz/smernice_ramec_spolecenstvi_vodni_politika)>.
16. *Zákon č. 258/200 Sb., o ochraně veřejného zdraví*. Praha. Parlament České republiky, 2000.
17. *Vyhláška č. 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody*. Praha. Parlament České republiky, 2004.
18. *Vyhláška č. 409/2005 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky přicházejících do přímého styku s vodou a na úpravu vody*. Praha. Parlament české Republiky. 2005.
19. *Vyhláška č.275/2004 Sb., o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu její úpravy*. Praha. Parlament české Republiky. 2004.
20. *Vyhláška č. 135/2004Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na koupaliště, sauny a hygienické limity písku v pískovištích venkovních hracích ploch*. Praha. Parlament České republiky, 2004.
21. *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*. Praha. Parlament české republiky, 2003.
22. Horáková, M., a kolektiv: *Analytika vody*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2007. 335s. ISBN 80-7080-520-X.
23. *Zdravotní rizika pitné vody*. [CD-ROM]. Hradec Králové: ZÚ, 2004 [cit. 2009-03-18].
24. Kožíšek, F.: *Studna jako zdroj pitné vody*. SZÚ.2003. ISBN 80-7071-224.
25. Kožíšek, F.: Kos, J., Pumann, P.: *Hygienické minimum pro pracovníky ve vodárenství*. [online]. Praha: Sovak ČR, 2007 [cit. 2009-04-16]. Dostupný z [www:<http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/hygmin2.pdf>](http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/hygmin2.pdf).
26. Popl, M., Fähnrich, J.: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.

27. Dubánek, V., Chvála, J.: *Technologie kontinuálně provzdušňované biofilmové nitrifikace při úpravě podzemní vody na vodu pitnou*. Sborníky voda Zlín.ČR, 2002. [cit. 2009-04-017]. Dostupný z [www.<http://www.smv.cz/sborniky-voda-zlin-2002.html>](http://www.smv.cz/sborniky-voda-zlin-2002.html).
28. Nollet Leo M.L.: *Water analysis*. 2. vyd. Taylor & Francis. 2007. 769 s. ISBN-10:-0-8493-7033-7.
29. ČSN ISO 7150-1. *Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Část 1: Manuální spektrometrická metoda*. Praha: Český normalizační institut, 1994.
30. U. S. Environmental Protection Agency: *Methods for the Examination of Waters and Associated Materials Ammonia in Waters*. ISBN 0117516139 (U. S. EPA 1981).
31. Dempír, J.: *Stanovení dusičnanů v pitných vodách měřením jejich absorpance v ultrafialové oblasti*. Vodní hospodářství. 1977, řada B, str. 319-320.
32. SOP OV 009.01. *Stanovení dusičnanů (NO_3^-), dusitanového dusíku (N-NO_3^-) UV spektrofotometrií*. Ostrava. Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě. 2008.
33. ČSN EN ISO 10304-1. *Jakost vod. Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů. Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody*. Praha: Český normalizační institut.
34. *Methods for the Examination of waters and associated materials Oxidised nitrogen in waters 198*. ISBN 0117515930 and U. S. Environmental Protection Agency: *Metod 353.1 Nitrate*
35. ČSN EN 26777. *Jakost vod. Stanovení dusitanů. Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda (ISO 6777:1984)*. Praha: Český normalizační institut, 1995.
36. *Methods for the Examination of Water and Associated Materials Oxidised Nitrogen in Waters 1981*. ISBN 0117515930 and U. S. Environmental Protection Agency: *Metod 354.1 Nitrite*.
37. ČSN ISO 6878. *Jakost vod. Stanovení fosforu. Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným. Část 4*: Praha: Český normalizační institut, 2005.
38. U. S. Environmental Protection Agency: *Methods for the Examination of Water and Associated Materials Phosphorus in Waters, Sewage and Effluents 1981*. ISBN 011751582.5 and U. S. Environmental Protection Agency: *Method 365.1 Phosphorus*.

39. ČSN ISO 9297. Jakost vod. Stanovení chloridů. Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem -metoda podle Mohra. Praha: Český normalizační institut, 1996.
40. U. S. Environmental Protection Agency: *Methods for the Examination of Water and Associated Materials Chloride in Waters, Sewage and Effluents 1981*. ISBN 0117516260 and U. S. Environmental Protection Agency: *Method 325.1 Chloride*.
41. Horáková, M., Lischke, P., Grünwald, A.: *Chemické a fyzikální analýzy vod*. Bratislava : SNTL, 1989, 392s.
42. SOP OV 037.03. *Stanovení síranů kapilární izotachoforézou*. Ostrava. Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě. 2008.
43. *Methods for the Examination of Water Sulphate in Waters, Effluents and Solids 1988(second Edn)* 0117522406 and U. S. Environmental Protection Agency: *Method 375.4 Sulfate*.
44. ČSN EN ISO 9963-1. *Jakost vod. Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK)- Část 1: Stanovení KNK_{4,5} a KNK_{8,3}*. Praha: Český normalizační institut, 1996.
45. *Methods for the Examination of Waters and Associated Materials. The Determination of Alkalinity and Acidity in Water 1981*. ISBN 0117516015 and U. S. Environmental Protection Agency: *Metod 310.2*
46. Keith H. Lawrence.: *Compilation of EPA's sampling and analysis methods*. Lewis Publisher.1996.ISBN 1-56670-170-8.
47. *Konelab Aqua Reference Manual*. Thermo Fisher Scientific QY.2003
48. Králová B., Fukal L., Ranch P., Ruml T.: *Bioanalytické metody*. 3.vyd. Praha: VŠCHT, 2008. 254 s. ISBN 978-807080-449-0.
49. Voldřichová, M.: *Automatizace spektrometrických stanovení vod a výluhů*. CHEMagazín.ročník XVIII..2008.
50. Němcová, I., Čermáková, L., Rychnovský, Petr.: *Spektrometrické analytické metody*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2004. 166s. ISBN 80-246-0776-X.
51. U. S. Environmental Protection Agency. Home Page: [online],[cit. 2009-01-12]. Dostupný z www <<http://www.epa.gov/epahome/aboutepa.htm>>.
52. U. S. Environmental Protection Agency (EPA). [online], Praha [cit. 2009-02-17]. Dostupný z www <<http://www.amvis.cz/epa.htm>>.

53. *Aquakem 250*. [online], [cit. 2009-02-17]. Dostupný z [www <http://www.labmedics.com.au/aquakem_250.html>](http://www.labmedics.com.au/aquakem_250.html).
54. *Aquakem 250*. [online], [cit. 2009-02-17]. Dostupný z [www <http://www.labmedics.com.au/pdf/AQUAKEM%20%20Newsletter.pdf>](http://www.labmedics.com.au/pdf/AQUAKEM%20%20Newsletter.pdf).
55. Klouda P.: *Moderní analytické metody*. Ostrava.: Pavel Klouda, 2003. 132s. ISBN 80-86369-07-2.
56. Badal, M., Fuksa K., Medek, J., Koruna, J., Mokřý, I., Plzák, F., Suchánek M.: *Kvalimetrie: 7. Jakost v analytické laboratoři 2000-Odpovědi manažerům jakosti*. Praha: Eurachem-ČR, 2000. 105 s. ISBN 80-901868-8-2.
57. ČSN EN ISO 5667-3. Jakost vod. Odběr vzorků- Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulace s nimi. Praha: Český normalizační institut, 2004.
58. Zvářová, J.: *Základy statistiky pro biomedicíncké obory*. Praha: Karolinum, 2002. 218s. ISBN 80-7184-786-0.
59. Meloun, M., Militký M.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. 1.vyd. Praha: Plus.1994, ISBN 80-85297-56-6

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Cl ⁻	chloridy
ČSN	Česká státní norma
ČSN ISO	Mezinárodní norma ISO, zavedená do soustavy ČSN
ČSN EN	Evropská norma, zavedená do soustavy ČSN
ČSN EN ISO	Mezinárodní norma ISO, převzatá do soustavy EN a zavedená do soustavy ČSN
DH	doporučená hodnota
US EPA	Enviromental Protection Agency (USA)
Hem.	voda ředící pro hemodialýzu
CHSK _{Mn}	chemická spotřeba kyslíku manganistanem
ITP	izotachoforéza
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
IC	iontová chromatografie
KNK	kyselinová neutralizační kapacita (alkalita)
KNK _{4,5}	kyselinová (neutralizační) kapacita (do pH = 4,5)
MD	mez detekce
MH	mezní hodnota
NMH	nejvyšší mezní hodnota
NO ₃ ⁻	dusičnany
NO ₂ ⁻	dusitany
Obr.	obrázek
PO ₄ ³⁻	fosforečnany
pořadí st.	pořadí stanovení
Sb.	sbírky
Sm.odch	směrodatná odchylka
st.	standard
SO ₄ ²⁻	sírany
SZÚ	Státní zdravotní ústav
Tab.	tabulka
UV	ultrafialové záření
vko	voda koupací
UV-VIS	ultrafialové a viditelné záření
V bal.	voda balená
VP-bal. sycená	voda balená sycená
V-povrch.	voda povrchová
V-podz.	voda podzemní
VP	voda pitná
VT	voda teplá
vz.	vzorek
č. vzorku	číslo vzorku
ZNK	zásadová (neutralizační) kapacita
α	hladina významnosti
a	absolutní člen
b	regresní koeficient

x	nezávisle proměnnou
y	závisle proměnnou
\bar{x}	průměrná hodnota
s	směrodatná odchylka
v	variační koeficient
H ₀	nulová hypotéza
R ²	koeficient determinace

8 SEZNAM PŘÍLOH

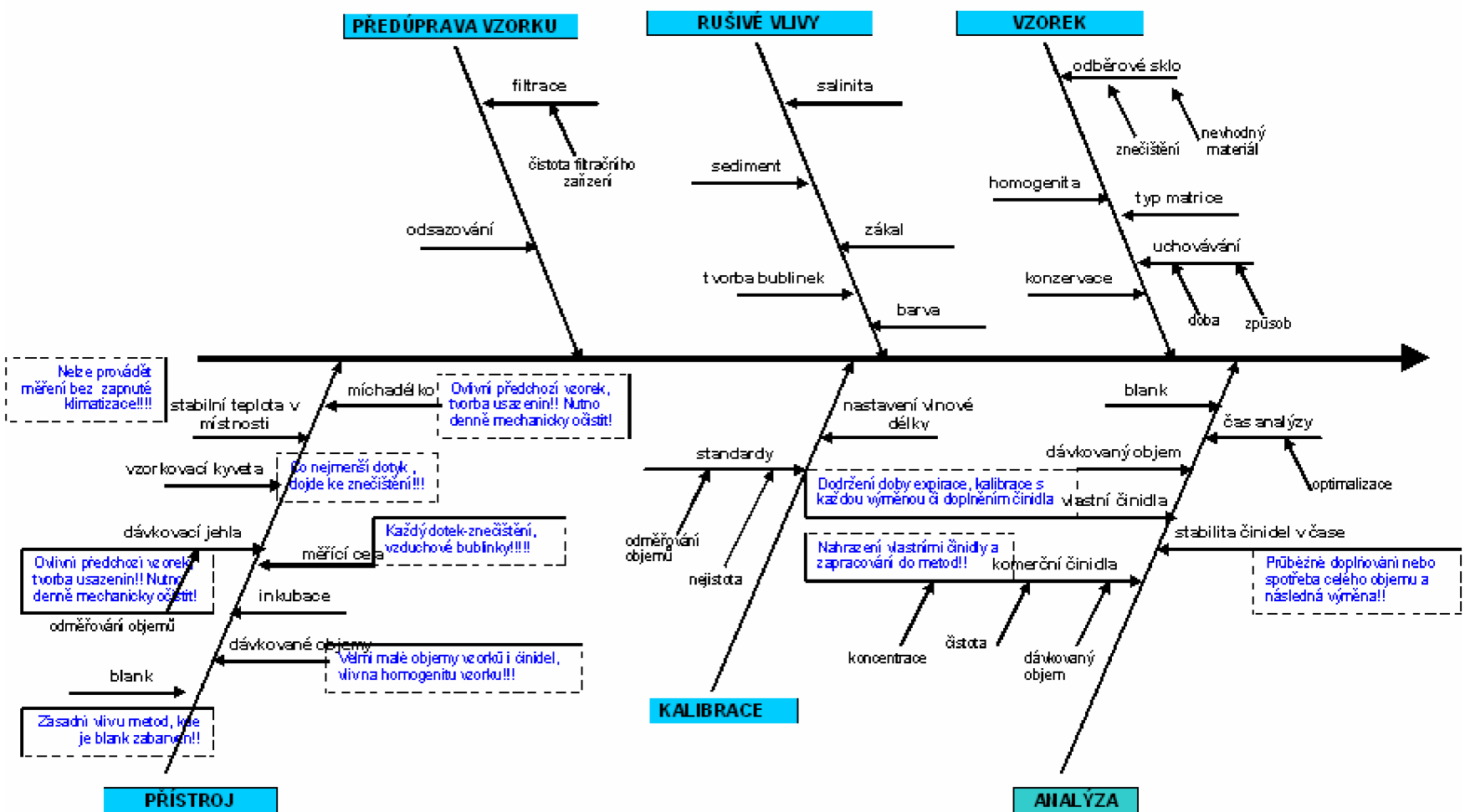
- Příloha č. 1** Zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, obr. 14 (MILLIPORE, Francie)
- Příloha č. 2** Identifikace zdrojů nejistot – Ishikawův diagram
- Příloha č. 3** Validační protokol amonných iontů
- Příloha č. 4** Porovnání amonných iontů: ČSN-fotometrie (UV-VIS spektrofotomer Lambda 25) a US EPA-fotometrie (Aquakem 250)
- Příloha č. 5** Porovnání dusičnanů: ČSN - iontová chromatografie (Iontový chromatograf DX 320) a US EPA-fotometrie (Aquakem 250)
- Příloha č. 6** Porovnání dusičnanů: SOP - fotometrie (UV-VIS spektrofotomer Lambda 25) a US EPA-fotometrie (Aquakem 250)
- Příloha č. 7** Porovnání dusitanů: ČSN - fotometrie (UV-VIS spektrofotomer Lambda 25) a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)
- Příloha č. 8** Porovnání fosforečnanů: ČSN - fotometrie (UV-VIS spektrofotometr Lambda 25) a US EPA-fotometrie (Aquakem 250)
- Příloha č. 9** Porovnání chloridů: ČSN - titračně a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)
- Příloha č. 10** Porovnání síranů: ČSN – iontová chromatografie (Iontový chromatograf DX 320) a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)
- Příloha č. 11** Porovnání síranů: SOP – kapilární izotachoforéza ITP - (izotachoforetický analyzátor IONOSEP 2001) a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)
- Příloha č. 12** Porovnání Alkality: ČSN- titračně a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)

8.1 PŘÍLOHY

Příloha č. 1 Zařízení na úpravu destilované vody Milli-Q PLUS 185, obr. 14 (MILLIPORE, Francie)



Príloha č. 2 Identifikace zdrojů nejistot – Ishikawův diagram příčin a následků pro stanovení iontů ve vzorcích vod



Příloha č. 3 Validační protokol amonných iontů

Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě
Centrum hygienických laboratoří

VALIDAČNÍ PROTOKOL

ANALYT	amonné ionty
METODA	fotometrie
Předpis	SOP 148
Zdroj metody	Materiály firmy Labmedics – aplikační list – Method I.D AMMDIC, vydání č. 2 ze dne 1.1.2006
Odborný garant	Ing. Jana Kantorová, Ing. Jitka Kohutová

Poznámky k metodě:

Stanovení amonných iontů automatickým fotometrem Aquakem - KONELAB Aqua firmy THERMO.

Amonné ionty - fotometrie s chlornanovými ionty za vzniku monochloraminu, který reaguje se salicylanovými ionty v přítomnosti nitroprussidu sodného v prostředí pH 12,6 – měřeno při vlnové délce 660 nm – rozdíl od ČSN ISO 7150-1 je pouze v době inkubace roztoku (ČSN – inkubační doba 60 minut, Aquakem 10 minut). Zda je doba inkubace postačující je ověřeno validací.

Pro stanovení lze využít komerčně dodávané chemikálie firmy Labmedics – AMM1, AMM2

VALIDAČNÍ PARAMETRY

PARAMETR	VYHODNOCENÍ
SELEKTIVITA (rušivé vlivy) (způsob získání pokladů k selektivitě, zdroje, určení)	Rušivý vliv hořčičku – maskováno citronanem trisodným Stanovení mohou rušit barva, zákal a nerozpuštěné látky obsažené ve vzorku
ROZSAH (způsob zjištění)	1. Z aplikačního listu – do 75 mg/l 2. z KK (0,02 – 0,5 mg/l) 3. z KK (0,02 – 1,0 mg/l) 4. z KK (1,0 –8,3 mg/l)
CITLIVOST (způsob zjištění)	Vyjádřena jako směrnice kalibrační křivky
LINEARITA (způsob zjištění)	z KK – do 8,3 mg/l
MEZ DETEKCE (způsob zjištění)	0,05 mg/l - podle bodu 1, 2 a 3
	1. z kalibrační křivky
	2. z analýz slepého vzorku
	3. z analýz standard s velmi nízkým obsahem analytu
	4. poměrem signálu k šumu

PARAMETR	VYHODNOCENÍ
MEZ STANOVITELNOSTI (způsob zjištění)	-
KVALIFIKOVANÝ ODHAD NEJISTOTY	10%
KALIBRACE (jako příloha) 1. typ – lineární, nelineární, v jednom bodě, na vnitřní st., na vnější st. 2. vyhodnocení – ADSTAT, přístroj, jiný software	<ul style="list-style-type: none"> • Lineární • vnější standard • vyhodnocena přístrojem i pomocí programu QCExpert
SPRÁVNOST	
CRM (typ + koncentrace, jako příloha) výsledek + vyhodnocení (jako příloha)	Standardní roztok o koncentraci 0,5 a 5 mg/l
<ul style="list-style-type: none"> • RD v LIMS – zatím nejsou hodnoty • Správnost – validační data 	
VÝTĚŽNOST (typ vzorku, přidavek) – jako příloha	13 vzorků, průměr 101% [85%- 122%] 7 vzorků na MD průměr 139% [117%- 165%]
POROVNÁNÍ S JINOU LABORATOŘÍ (tataž metoda) – jako příloha	-
MPZ (jako příloha)	CSLab
PŘESNOST	
<i>opakovatelnost</i> (koncentrační hladiny, variační koeficient opakovatelnosti):	<p>Voda pitná (0,07 mg/l – 8,1%), (0,3mg/l – 2,2%), (0,5 mg/l – 0,4%), (0,4 mg/l – 0,5%)</p> <p>Voda podzemní (2,6 mg/l – 0,9%)</p> <p>Voda balená (0,33 mg/l – 1,6%)</p> <p>Voda odpadní filtrovaná (25mg/l) – 0,6%;</p> <p>Standardní roztok (0,03 mg/l) – 12,4%</p> <p>Standardní roztok (0,05 mg/l) – 8,7%; 3,5%;</p> <p>Standardní roztok (0,5 mg/l) – 1,7%; 1,2%</p> <p>Standardní roztok (0,1 mg/l) – 5%</p> <p>Standardní roztok (1,0 mg/l) – 0,5%; 0,3%</p> <p>Standardní roztok (4,0 mg/l) – 0,5%; 1,0%</p> <p>Standardní roztok (8,0mg/l) – 0,6%</p> <p>Standardní roztok (10 mg/l) – 0,5%</p> <p>Standardní roztok (25 mg/l) – 0,4%</p>
<i>duplicitní vzorky</i> (RSD) – jako příloha	S každou sérií vzorků – RD v LIMS Průměrná hodnota rozdíl/průměr z 4 vz. nad MD je do 4%
<i>reprodukovatelnost</i> 1. z MPZ – jako příloha	Z MPZ – zatím není k dispozici

PARAMETR	VYHODNOCENÍ
2. z Horwitzova vztahu	
REGULAČNÍ DIAGRAMY	
typ použitého diagramu	1. průměru 2. individuálních hodnot 3. duplicitní vzorky 4. jiný typ – slepé stanovení
Poznámky: 1. amonné ionty-AQUAKEM-výtěžnost – výtěžnost standardního roztoku v % 2. amonné ionty-AQUAKEM-duplic. – vyjádřeno jako rozdíl/průměr 3. amonné ionty-AQUAKEM-blank – milli voda na začátku i na konci denního měření – kontrola stability systému	
POUŽÍVANÉ CRM, RM, INTERNÍ STANDARDY	
(firma, typ, matrice, certifikát) Používané referenční materiály jsou zavedeny v LIMS včetně certifikátů <ul style="list-style-type: none">• Roztok NH_4^+ - 1000 mg/l Astasol – Analytika nebo ekvivalent – příprava roztoku pro kalibrační křivku• Roztok NH_4^+ - 1000 mg/l Merck nebo ekvivalent – roztok pro regulační diagram do LIMS	

Závěr validace: (validováno co, co vyhovuje, pro jaký typ materiálu a matrice)

Metoda je validována dle výše uvedených parametrů pro stanovení amonných iontů ve vodě pitné, teplé, balené, vodě ke koupání, povrchové, podzemní, ve vodě provozní a vodě ředící pro hemodialýzu a vyhovuje zamýšlenému použití

PROHLÁŠENÍ:

CHL prohlašuje, že metoda definována výše uvedeným předpisem (norma, SOP) vyhovuje požadovaným účelům uvedeným v závěru validace a používání v laboratoři.

Schválil: Ing. Vladimíra Němcová	Datum: 17.4.2008
----------------------------------	------------------



AKTUALIZACE:

část	druh změny	datum	autorizace

Přílohy:

1. identifikace nejistot
2. kvantifikace nejistot
3. validační data (správnost, opakovatelnost, čas inkubace)
4. kalibrační křivky
5. algoritmus metody („definice testu“)
6. aplikační listy firmy Labmedics
7. certifikáty komerčních činidel

Příloha č. 4 Porovnání amonných iontů: ČSN-fotometrie (UV-VIS spektrofotomer Lambda 25) a US EPA-fotometrie (Aquakem 250)

Analyt		Amonné ionty [mg/l]				Analyt		Amonné ionty [mg/l]			
Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN fotometrie	US EPA fotometrie	Rozdíl	Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN fotometrie	US EPA fotometrie	Rozdíl
1	7004	VP	0,35	0,36	-0,01	46	10661	VP	0,08	0,14	-0,06
2	7076	VP	0,29	0,25	0,04	47	10667	VP	<0,03	0,07	-
3	7012	V-podz.	0,03	<0,05	-	48	10668	VP	<0,03	0,07	-
4	7013	V-podz.	0,06	<0,05	-	49	10669	VP	<0,03	0,07	-
7	7022	V-podz.	0,06	<0,05	-	51	10847	VP	<0,03	0,06	-
9	7024	V-podz.	0,67	0,82	-0,15	52	10949	VP	<0,03	0,07	-
10	7025	V-podz.	0,48	0,92	-0,44	53	10961	VP	<0,03	0,06	-
12	7027	V-podz.	1,10	0,61	0,49	54	11010	VP	0,42	0,42	0,00
13	7131	V-podz.	<0,03	0,06	-	55	10945	vko	0,47	0,53	-0,06
14	7146	V-podz.	0,22	0,24	-0,02	56	10960	VP	0,32	0,29	0,03
15	7149	V-podz.	1,90	<0,05	-	57	11851	VP	0,11	0,14	-0,03
16	7150	V-podz.	2,00	<0,05	-	58	11852	VP	0,10	0,16	-0,06
17	7153	V-podz.	0,42	0,42	0,00	59	12246	VP	0,46	0,53	-0,07
18	8700	vko	<0,03	0,05	-	60	12468	VP	0,25	0,23	0,02
19	8719	vko	<0,03	<0,05	-	61	12535	VP	0,11	0,12	-0,01
20	8740	vko	<0,03	0,09	-	62	12547	VP	0,13	0,13	0,00
21	8749	vko	<0,03	<0,05	-	63	12548	VP	0,13	0,13	-0,01
22	8570	vko	0,03	0,07	-0,04	64	12463	VP	0,13	0,13	0,00
23	8677	vko	0,04	0,09	-0,04	65	12464	VP	0,14	0,13	0,01
24	8685	vko	0,08	0,11	-0,03	66	12468	VP	0,33	0,30	0,03
25	8911	vko	0,16	0,16	0,00	67	12468	VP	0,33	0,30	0,03
26	8693	VP	<0,03	<0,05	-	68	12468	VP	0,25	0,21	0,04
27	9502	VP	0,34	0,33	0,01	69	12535	VP	0,36	0,37	-0,01
28	9554	vko	0,15	0,17	-0,02	70	12547	VP	0,45	0,38	0,07
29	9489	vko	0,28	0,27	0,01	71	12463	VP	0,44	0,38	0,06
30	9605	VP	<0,03	0,08	-	72	12548	VP	0,39	0,38	0,01
31	9616	VP	<0,03	<0,05	-	73	12630	VP	0,48	0,37	0,11
32	9621	VP	<0,03	<0,05	-	74	12464	VP	0,07	0,07	0,00
33	9597	vko	<0,03	0,06	-	75	12535	VP	0,08	0,08	0,00
34	9598	vko	<0,03	<0,05	-	76	12630	VP	0,09	0,08	0,00
35	9892	vko	0,06	0,08	-0,02	77	12547	VP	0,06	0,08	-0,02
36	10068	VP	0,06	0,07	-0,01	78	12463	VP	0,07	0,08	-0,01
37	9760	vko	24,00	23,26	0,74	79	12468	VP	0,31	0,28	0,03
38	10068	VP	0,06	0,05	0,01	80	12548	VP	0,08	0,10	-0,02
39	10398	VP	<0,03	<0,05	-	81	12468	vko	0,25	0,21	0,04
40	10418	VP	<0,03	<0,05	-	82	12875	VP	0,38	0,29	0,09
41	10443	VP	<0,03	<0,05	-	83	12948	VP	<0,030	<0,05	-
42	10446	VP	<0,03	<0,05	-	84	12961	VP	<0,030	<0,05	-
43	10494	VP	<0,03	<0,05	-	85	12963	VP	<0,030	<0,05	-
44	10495	VP	0,04	0,06	-0,02	86	12964	VP	<0,030	<0,05	-
45	9503	VP	<0,03	<0,05	-	87	12965	VP	<0,030	<0,05	-

Příloha č. 4 Porovnání amonných iontů: ČSN - fotometrie (UV-VIS spektrofotometr Lambda 25) a US EPA - fotometrie (Aquamem 250)

Analyt		Amonné ionty [mg/l]				Analyt		Amonné ionty [mg/l]			
Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN fotometrie	US EPA fotometrie	Rozdíl	Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN fotometrie	US EPA fotometrie	Rozdíl
88	12967	VP	<0,030	<0,05	-	107	13549	VP	<0,030	<0,05	-
89	12964	VP	<0,030	<0,05	-	108	13560	VP	<0,030	<0,05	-
90	13053	VP	<0,030	<0,05	-	109	13567	VP	<0,030	<0,05	-
91	13056	VP	<0,030	<0,05	-	110	14570	vko	0,06	0,06	0,00
92	13131	VP	<0,030	<0,05	-	111	14578	vko	<0,030	<0,05	-
93	13145	VP	<0,030	<0,05	-	112	15000	vko	1,47	1,37	0,10
94	13148	VP	<0,030	<0,05	-	113	1600	VP	1,03	0,96	0,07
95	13149	VP	<0,030	<0,05	-	114	1600	VP	0,50	0,51	-0,01
96	13408	VP	<0,030	<0,05	-	115	17112	V-podz.	0,59	0,57	0,02
97	13410	VP	<0,030	<0,05	-	116	17113	V-podz.	4,10	4,56	-0,46
98	13413	VP	<0,030	<0,05	-	117	17114	V-podz.	0,10	0,08	0,02
99	13274	VP	<0,030	<0,05	-	118	17115	V-podz.	0,06	<0,05	-
100	13507	vko	<0,030	<0,05	-	119	17116	V-podz.	0,16	0,14	0,02
101	13494	VP	<0,030	<0,05	-	120	17117	V-podz.	1,61	1,42	0,19
102	13500	VP	<0,030	<0,05	-	121	17118	V-podz.	0,43	0,44	-0,01
103	13509	VP	<0,030	<0,05	-	122	17119	V-podz.	3,37	2,50	0,87
104	13510	VP	<0,030	<0,05	-	123	17121	V-podz.	0,41	0,43	-0,01
105	13518	VP	<0,030	<0,05	-	124	17122	V-podz.	2,79	2,29	0,50
106	13547	VP	<0,030	<0,05	-	125	17124	V-podz.	3,27	2,86	0,41

Příloha č. 5 Porovnání dusičnanů: ČSN - iontová chromatografie (Iontový chromatograf DX 320) a US EPA-fotometrie (Aquakem 250)

Analyt pořadí st.	Dusičnany [mg/l]					Analyt pořadí st.	Dusičnany [mg/l]				
	č. vzorku	matrice	ČSN- IC	US EPA fotometrie	Rozdíl		č. vzorku	matrice	ČSN- IC	US EPA fotometrie	Rozdíl
1	7004	VP-bal.	0,73	<2	-	42	12463	VP	5,72	6,07	-0,35
2	7076	VP	0,63	<2	-	43	12252	VP	5,81	6,17	-0,36
3	8429	VP	3,08	3,93	-0,85	44	12464	VP	6,04	6,57	-0,53
4	8469	VP	36,80	35,22	1,58	45	12481	VP	6,64	7,13	-0,49
5	9616	VP	12,80	16,60	-3,80	46	12246	VP	10,10	10,90	-0,80
6	9605	VP	42,20	44,81	-2,61	47	12468	VP	0,51	<2	-
7	9621	VP	0,96	<2	-	48	12535	VP	2,43	2,29	0,14
8	10065	VP	2,68	2,32	0,36	49	12463	VP	5,72	5,79	-0,07
9	10065	VP	2,68	2,32	0,36	50	12464	VP	6,04	6,18	-0,14
10	10071	VP	2,66	2,52	0,14	51	12468	VP	0,51	<2	-
11	10068	VP	0,96	<2	-	52	12878	VP	2,94	2,77	0,17
12	10068	VP	0,96	<2	-	53	12879	VP	2,85	2,88	-0,03
13	10071	VP	2,66	2,52	0,14	54	12880	VP	4,23	3,95	0,29
14	10102	VP	2,70	2,77	-0,07	55	12630	VP	6,26	5,97	0,29
15	10418	VP	4,09	4,20	-0,11	56	12773	VP	6,10	5,99	0,11
16	10444	VP	5,49	5,74	-0,25	57	12464	VP	6,04	6,11	-0,07
17	10445	VP	5,73	5,82	-0,09	58	12804	VP	7,51	6,84	0,67
18	10442	VP	5,60	5,91	-0,31	59	12468	VP	0,51	<2	-
19	10441	VP	5,70	5,92	-0,22	60	12876	VP	1,75	<2	-
20	10434	VP	6,49	6,79	-0,30	61	st. 20	standard	20,83	20,65	0,18
21	10443	VP	7,16	7,54	-0,38	62	13131	VP	2,45	2,34	0,11
22	10398	VP	49,30	47,18	2,12	63	13145	VP	2,47	2,44	0,03
23	10068	VP	0,96	<2	-	64	13148	VP	2,40	2,47	-0,07
24	10669	VP	2,46	2,58	-0,12	65	13149	VP	2,74	2,72	0,02
25	10668	VP	2,49	2,60	-0,11	66	12964	VP	3,83	3,79	0,04
26	10949	VP	2,65	2,64	0,01	67	12948	VP	6,07	6,11	-0,04
27	10667	VP	2,48	2,64	-0,16	68	12961	VP	6,62	6,68	-0,06
28	10961	VP	5,94	5,79	0,15	69	12967	VP	7,19	7,28	-0,09
29	10847	VP	7,100	7,473	-0,373	70	12967	VP	7,19	7,43	-0,24
30	11010	VP	0,82	<2	-	71	12965	VP	7,27	7,44	-0,17
31	10661	VP	0,55	<2	-	72	12965	VP	7,27	7,59	-0,32
32	10741	VP	0,92	<2	-	73	13560	VP	2,29	2,11	0,18
33	10945	vko	3,60	2,32	1,28	74	13500	VP	2,37	2,27	0,10
34	11345	VP	2,67	3,12	-0,45	75	13547	VP	2,64	2,54	0,11
35	11371	VP	6,51	6,66	-0,15	76	13152	VP	2,68	2,68	0,00
36	11372	VP	7,58	7,63	-0,05	77	13509	VP	3,00	2,92	0,08
37	11347	VP	32,70	31,34	1,36	78	13510	VP	2,94	2,93	0,01
38	11301	VP	33,30	31,73	1,58	79	13518	VP	3,24	3,26	-0,02
39	11303	VP	33,60	31,76	1,84	80	13494	VP	5,05	5,06	-0,01
40	11010	VP	0,82	<2	-	81	13549	VP	6,02	6,29	-0,27
41	10960	VP	2,22	<2	-	82	13567	VP	1,49	<2	-

Příloha č. 6 Porovnání dusičnanů: SOP - fotometrie (UV-VIS spektrofotomer Lambda 25) a US EPA-fotometrie (Aquakem 250)

Metoda	Dusičnany [mg/l]					Metoda	Dusičnany [mg/l]				
	Pořadí č.	č. vzorku	matrice	ČSN fotometrie	US EPA fotometrie		Rozdíl	Pořadí č.	č. vzorku	matrice	ČSN fotometrie
1	2741	VP	2,69	2,55	0,13	37	4348	vko	39,33	38,26	1,07
2	2775	VP	43,01	43,04	-0,03	38	4352	vko	41,65	41,72	-0,07
3	3016	vko	10,27	7,81	2,46	39	4470	vko	8,29	7,27	1,02
4	3011	vko	10,66	8,57	2,09	40	4450	vko	7,66	7,65	0,01
5	2960	VP	0,53	<2	-	41	4491	vko	8,24	7,70	0,54
6	2959	VP	0,42	<2	-	42	4477	vko	7,97	7,86	0,11
7	3251	vko	3,02	2,11	0,91	43	4446	vko	9,66	8,26	1,40
8	3250	vko	5,10	3,10	2,00	44	4451	vko	8,62	8,29	0,33
9	2957	VP	4,62	4,25	0,38	45	4421	vko	8,48	8,36	0,12
10	2958	VP	4,88	4,42	0,46	46	4448	vko	8,81	8,44	0,37
11	3237	vko	8,38	6,91	1,47	47	4495-2	vko	8,95	8,50	0,45
12	3258	vko	8,18	6,97	1,22	48	4495-1	vko	8,62	8,52	0,10
13	3246	vko	15,66	14,28	1,38	49	4453	vko	11,44	9,58	1,86
14	3223	vko	18,29	15,80	2,49	50	4472	vko	7,79	9,77	-1,98
15	3227	vko	17,74	16,08	1,67	51	4424	vko	12,58	12,96	-0,38
16	3569	vko	5,24	3,24	2,00	52	4423	vko	12,74	13,21	-0,47
17	3570	vko	5,04	3,25	1,79	53	5419-1	VP	3,00	4,07	-1,07
18	3565	vko	4,77	3,28	1,49	54	5410-1	VP	4,00	4,93	-0,93
19	3563	vko	6,12	4,03	2,09	55	5356	vko	7,80	7,29	0,51
20	3628	VP	7,67	5,58	2,09	56	5179-1	VP	23,60	23,95	-0,35
21	3661	vko	8,92	6,55	2,37	57	13917	vko	12,00	14,00	-2,00
22	3655	vko	9,00	6,97	2,03	58	14578	vko	23,00	22,37	0,63
23	3660	vko	8,52	7,10	1,42	59	14570	vko	25,00	22,75	2,25
24	4323	vko	4,20	3,45	0,75	60	17079	vko	2,83	2,42	0,41
25	4322	vko	4,50	3,74	0,76	61	17241	vko	2,95	2,71	0,24
26	4370	vko	7,65	6,05	1,60	62	17260	vko	8,13	6,94	1,19
27	4373	VP	7,25	6,40	0,85	63	17082	vko	7,78	6,94	0,84
28	4362	vko	8,98	7,91	1,07	64	17262	vko	8,32	7,25	1,07
29	4367	vko	8,88	7,94	0,94	65	17276	Cslab	13,22	12,93	0,29
30	4363	vko	8,94	7,95	0,99	66	17337	vko	10,51	9,30	1,21
31	4369	vko	9,45	8,30	1,15	67	17345	vko	15,60	14,79	0,81
32	4372	vko	10,55	9,13	1,42	68	17349	vko	15,78	15,05	0,73
33	4354	vko	18,10	17,37	0,73	69	17338	vko	16,32	15,36	0,96
34	4358	vko	20,94	19,87	1,07	70	17340	vko	19,33	18,02	1,31
35	4374	vko	29,30	28,81	0,49	71	17351	vko	19,98	18,16	1,82
36	4378	vko	27,85	28,85	-1,00	72	17354	vko	29,99	28,04	1,95

Příloha č.7 Porovnání dusitanů: ČSN- fotometrie (UV-VIS spektrofotomer Lambda 25) a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)

Analyt		Dusitany [mg/l]				Analyt		Dusitany [mg/l]			
Pořadí st.	matrice	č. vzorku	ČSN fotometrie	US EPA fotometrie	Rozdíl	Pořadí st.	matrice	č. vzorku	ČSN fotometrie	US EPA fotometrie	Rozdíl
1	VP-bal.	5714	0,09	0,12	-0,03	25	VP	12630	0,04	0,04	-0,01
2	VP	10065	<0,02	<0,02	-	26	VT	12547	0,04	0,05	0,00
3	VP	10068	0,16	0,16	-0,01	27	VP	12464	0,04	0,05	0,00
4	VP	10497	<0,02	<0,02	-	28	VT	12535	0,05	0,05	-0,01
5	VP	10497	<0,02	<0,02	-	29	VP	12463	0,04	0,05	-0,01
6	VP-bal.	11010	<0,02	0,02	-	30	VP	12468	0,05	0,04	0,01
7	VP-bal.	11010	<0,02	0,02	-	31	VT	12548	0,05	0,05	0,00
8	VP	11128	<0,02	<0,02	-	32	V-podz.	12630	0,04	0,04	-0,01
9	VP	11852	0,08	0,11	-0,02	33	V-podz.	12547	0,04	0,05	0,00
10	VP	12246	0,02	0,03	-0,01	34	V-podz.	12463	0,04	0,05	-0,01
11	standard	st. 0,5	0,05	0,05	0,00	35	V-podz.	12468	0,05	0,04	0,01
12	standard	st. 0,1	0,10	0,10	-0,01	36	V-podz.	12548	0,05	0,05	0,00
13	standard	st.0,15	0,14	0,15	-0,01	37	V-podz.	16524	0,11	<0,02	-
14	standard	st.0,12	0,19	0,19	-0,01	38	V-podz.	16525	14,00	12,20	1,80
15	standard	st. 0,3	0,28	0,29	-0,01	39	V-podz.	16526	7,30	6,50	0,80
16	VP	12535	0,10	0,09	0,00	40	V-podz.	16527	0,48	0,36	0,12
17	VP	12547	0,10	0,10	0,00	41	V-podz.	16528	3,10	3,36	-0,26
18	VP	12548	0,10	0,10	0,00	42	V-podz.	16529	0,06	<0,02	-
19	VP	12463	0,10	0,10	0,00	43	V-podz.	16530	0,07	0,05	0,01
20	VP	12464	0,10	0,10	0,01	44	V-podz.	16531	0,23	0,16	0,07
21	VP	12468	0,10	0,07	0,03	45	V-podz.	16532	0,11	0,09	0,02
22	VP	12468	0,10	0,08	0,03	46	V-podz.	17116	0,11	0,11	-0,01
23	VP	12464	0,04	0,05	0,00	47	V-podz.	17117	0,17	0,18	-0,01
24	VP	12535	0,05	0,05	-0,01	48	VP	17276	0,15	0,15	0,00

Příloha č. 8 Porovnání fosforečnanů: ČSN - fotometrie (UV-VIS spektrofotometr Lambda 25) a US EPA-fotometrie (Aquakem 250)

Analyt		Fosforečnany [mg/l]				Analyt		Fosforečnany [mg/l]			
Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN-fotometrie	US EPA - fotometrie	Rozdíl	Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN-fotometrie	US EPA - fotometrie	Rozdíl
1	4235	V-podz.	0,06	<0,3	-	25	12548	VT	0,20	<0,3	-
2	8495	VT	<0,050	0,51	-	26	12547	VT	0,07	0,34	-0,28
3	8541	VT	<0,050	0,41	-	27	12548	VT	0,20	0,52	-0,32
4	9297	V-podz.	0,14	0,51	-0,37	28	12548	VT	0,20	<0,3	-
5	9298	V-podz.	<0,050	<0,3	-	29	12547	VT	0,07	<0,3	-
6	9299	V-podz.	<0,050	<0,3	-	30	12549	VT	<0,050	<0,3	-
7	9300	V-podz.	0,09	<0,3	-	31	12548	VT	0,20	<0,3	-
8	9301	V-podz.	0,12	0,47	-0,35	32	12547	VT	0,07	<0,3	-
9	9302	V-podz.	<0,050	0,31	-	33	12549	VT	<0,050	<0,3	-
10	9303	V-podz.	<0,050	<0,3	-	34	12548	VT	0,20	<0,3	-
11	11001	VT	24,20	17,19	7,02	35	12547	VT	0,07	<0,3	-
12	10965	VT	<0,050	<0,3	-	36	12549	VT	<0,050	<0,3	-
13	10978	VT	0,07	<0,3	-	37	12548	VT	0,20	0,32	-0,12
14	10979	VT	<0,050	<0,3	-	38	12547	VT	0,07	<0,3	-
15	10980	VT	0,13	<0,3	-	39	12549	VT	<0,050	<0,3	-
16	10965	VT	<0,050	<0,3	-	40	12548	VT	0,20	<0,3	-
17	11835	VT	<0,050	0,33	-	41	13057	VT	<0,050	<0,3	-
18	11841	VT	<0,050	<0,3	-	42	12960	VT	0,27	<0,3	-
19	11835a	VT	<0,050	<0,3	-	43	17503	VT	<0,050	<0,3	-
20	11835b	VT	<0,050	<0,3	-	44	17418	VT	<0,050	<0,3	-
21	11841a	VT	<0,050	<0,3	-	45	17421	VT	<0,050	<0,3	-
22	11841b	VT	<0,050	<0,3	-	46	17503	VT	<0,050	<0,3	-
23	11841	VT	<0,050	<0,3	-	47	17418	VT	<0,050	<0,3	-
24	12547	VT	0,07	<0,3	-	48	17421	VT	<0,050	<0,3	-

Příloha č. 9 Porovnání chloridů: ČSN - titrace a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)

Metoda	[Chloridy mg/l]					Metoda	[Chloridy mg/l]				
	Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN titračně	US EPA fotometricky		Rozdíl	Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN titrace
1	4613	V-povrch	300,00	318,16	-18,16	31	7153	V-podz.	13,00	15,83	-2,83
2	3331	V-povrch.	430,00	449,03	-19,03	32	7455	V-podz.	250,00	221,09	28,91
3	2694	VP	8,80	9,09	-0,29	33	7456	V-podz.	110,00	101,90	8,10
4	1434	VP	25,00	26,87	-1,87	34	9297	V-podz.	180,00	212,76	-32,76
5	4614	V-povrch.	750,00	747,47	2,53	35	9298	V-podz.	280,00	288,23	-8,23
6	5714	VP	8,77	9,74	-0,97	36	9299	V-podz.	91,00	93,74	-2,74
7	5721	VP	8,68	10,01	-1,33	37	9300	V-podz.	530,00	528,39	1,61
8	7004	VP	8,38	9,32	-0,94	38	9301	V-podz.	130,00	145,44	-15,44
9	7149	V-podz.	120,00	108,66	11,34	39	9302	V-podz.	170,00	195,78	-25,78
10	7013	V-podz.	160,00	176,12	-16,12	40	9303	V-podz.	220,00	248,23	-28,23
11	7014	V-podz.	230,00	232,55	-2,55	41	10398	VP	21,60	23,38	-1,78
12	7015	V-podz.	110,00	109,81	0,19	42	9503	VP	3,50	<5	-
13	7019	V-podz.	14,00	17,20	-3,20	43	11347	VP	40,70	32,18	8,52
14	7020	V-podz.	260,00	263,71	-3,71	44	11371	VP	4,51	<5	-
15	7021	V-podz.	580,00	558,18	21,83	45	11372	VP	4,65	<5	-
16	7022	V-podz.	20,00	14,70	5,30	46	11347	VP	40,70	32,18	8,52
17	7023	V-podz.	180,00	189,13	-9,13	47	18285	VP	30,80	33,19	-2,39
18	7024	V-podz.	670,00	608,85	61,15	48	18283	VP	47,90	51,51	-3,61
19	7025	V-podz.	95,00	94,24	0,76	49	18284	VP	46,50	49,40	-2,90
20	7026	V-podz.	81,00	79,10	1,90	50	18287	VP	11,60	12,36	-0,76
21	7027	V-podz.	93,00	92,60	0,40	51	18288	VP	11,50	12,48	-0,98
22	7130	V-podz.	140,00	134,96	5,04	52	18290	VP	13,50	14,65	-1,15
23	7131	V-podz.	360,00	350,57	9,43	53	18296	VP	7,03	7,65	-0,62
24	7132	V-podz.	56,00	54,14	1,86	54	18297	VP	9,48	10,00	-0,52
25	7147	V-podz.	25,00	27,37	-2,37	55	18298	VP	6,09	6,52	-0,43
26	7148	V-podz.	15,00	14,75	0,25	56	18367	VP	10,80	11,42	-0,62
27	7149	V-podz.	120,00	114,07	5,93	57	18474	VP	12,90	14,25	-1,35
28	7150	V-podz.	53,00	56,82	-3,82	58	18475	VP	30,30	32,58	-2,28
29	7151	V-podz.	24,00	24,70	-0,70	59	18491	VP	11,30	12,49	-1,19
30	7152	V-podz.	56,00	56,53	-0,53						

Příloha č. 10 Porovnání síranů: ČSN – iontová chromatografie (Iontový chromatograf DX 320) a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)

Analyt		Síraný [mg/l]			
Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN iontová chromatografie	US EPA fotometrie	Rozdíl
1	5714	VP-bal.	63,60	60,33	3,27
2	5721	VP	63,90	60,47	3,43
3	7015	V-podz.	160,00	160,86	-0,85
4	10398	VP	78,40	77,23	1,17
5	9503	VP	38,20	42,44	-4,24
6	11371	VP	19,80	21,35	-1,55
7	11372	VP	20,20	21,63	-1,43
8	11347	VP	172,00	178,24	-6,24
9	11156	VP	33,20	34,68	-1,47
10	12876	VP	25,20	27,42	-2,22
11	11849	VP	64,20	59,94	4,26
12	11850	VP	64,50	59,43	5,07
13	11010	VP-bal.	66,20	60,67	5,53
14	10661	VP-bal.	24,40	27,17	-2,77
15	12963	VP	35,80	38,14	-2,34
16	13152	VP	16,20	18,86	-2,66
17	11849	VP	64,20	60,43	3,77
18	11850	VP	64,50	61,40	3,10
19	12876	VP	25,20	22,10	3,10
20	13500	VP	18,10	20,55	-2,45
21	13846	VP-bal.	60,20	61,58	-1,38
22	13847	VP-bal.	59,70	61,85	-2,15
23	13848	VP-bal.	59,80	61,12	-1,32
24	13849	VP	60,40	61,50	-1,10
25	13850	VP	59,50	60,32	-0,82
26	13851	VP	60,00	59,90	0,10
27	13909	VP	19,60	17,95	1,65
28	14410	VP	19,70	20,82	-1,12
29	13152	VP	16,20	18,07	-1,87
30	14393	VP	19,10	20,62	-1,52
31	14397	VP	28,50	30,31	-1,81
32	14410	VP	19,70	21,11	-1,41
33	14412	VP	12,20	12,59	-0,39
34	14413	VP	12,40	12,67	-0,27
35	14457	VP	26,30	27,18	-0,88
36	14458	VP	20,50	21,52	-1,02
37	14453	VP	27,50	29,92	-2,42
38	14409	VP	67,60	65,53	2,07
39	14579	VP	15,70	16,81	-1,11
40	14585	VP	18,30	19,98	-1,68
41	14638	VP	19,10	20,97	-1,87
42	14869	VP	61,00	63,75	-2,75
43	14974	Hem.	0,61	<2,0	-
44	14990	Hem.	0,66	<2,0	-

Příloha č. 11 Porovnání síranů: SOP – kapilární izotachoforéza ITP - (izotachoforetický analyzátor IONOSEP 2001) a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)

Analyt	Síraný [mg/l]				
	Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN kapilární izotachoforéza	US EPA fotometrie
1	10398	VP	78,60	77,23	1,37
2	11371	VP	23,40	21,35	2,05
3	11372	VP	23,60	21,63	1,97
4	12876	VP	31,20	27,42	3,78
5	11010	VP-bal.	65,60	60,67	4,93
6	10661	VP	24,90	27,17	-2,27
7	16526	V-podz.	240,00	238,00	2,00
8	16529	V-podz.	150,00	138,00	12,00
9	16531	V-podz.	210,00	199,00	11,00
10	16532	V-podz.	110,00	111,00	-1,00
11	16533	V-podz.	170,00	174,00	-4,00

Příloha č. 12 Porovnání Alkality: ČSN- titrace a US EPA - fotometrie (Aquakem 250)

Metoda	Alkalita [mmol/l]					Metoda	Alkalita [mmol/l]				
Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN- titrace	US EPA- fotometrie	Rozdíl	Pořadí st.	č. vzorku	matrice	ČSN- titrace	US EPA- fotometrie	Rozdíl
1	7027	V-podz.	4,80	4,96	-0,16	27	7150	V-podz.	3,60	3,83	-0,23
2	7150	V-podz.	3,60	3,83	-0,23	28	7131	V-podz.	4,40	4,41	-0,01
3	7131	V-podz.	4,40	4,41	-0,01	29	7133	V-podz.	5,10	5,01	0,09
4	7133	V-podz.	5,00	5,01	-0,01	30	7146	V-podz.	5,10	4,80	0,30
5	7146	V-podz.	5,10	4,80	0,30	31	7148	V-podz.	4,80	4,86	-0,06
6	7148	V-podz.	4,80	4,86	-0,06	32	7149	V-podz.	4,50	4,85	-0,35
7	7149	V-podz.	4,50	4,85	-0,35	33	7152	V-podz.	5,20	5,41	-0,21
8	7152	V-podz.	5,20	5,41	-0,21	34	7153	V-podz.	8,30	8,48	-0,18
9	7153	V-podz.	8,30	8,48	-0,18	35	13846	VP bal.sycená	4,27	4,69	-0,42
10	7012	V-podz.	4,40	4,38	0,02	36	13847	VP bal.sycená	4,20	4,64	-0,44
11	7013	V-podz.	5,20	5,26	-0,06	37	13848	VP bal.	4,35	4,69	-0,34
12	7014	V-podz.	3,80	3,50	0,30	38	13848	VP bal. nesyc.	4,33	4,66	-0,33
13	7015	V-podz.	3,00	3,44	-0,44	39	13849	VP bal.	4,42	4,67	-0,25
14	7019	V-podz.	4,70	3,89	0,81	40	13849	VP bal.	4,32	4,66	-0,34
15	7020	V-podz.	3,10	3,53	-0,43	41	9053	VP bal.sycená	2,32	2,25	0,07
16	7021	V-podz.	4,80	3,75	1,05	42	16000	VP	2,30	2,23	0,07
17	7022	V-podz.	16,00	14,67	1,33	43	16524	V-podz.	13,00	12,45	0,55
18	7023	V-podz.	4,30	3,62	0,68	44	16525	V-podz.	5,30	5,21	0,09
19	7024	V-podz.	4,50	3,73	0,77	45	16526	V-podz.	2,40	2,25	0,15
20	7025	V-podz.	6,30	6,01	0,29	46	16527	V-podz.	3,90	3,50	0,40
21	7026	V-podz.	4,50	3,52	0,98	47	16528	V-podz.	6,80	6,58	0,22
22	7027	V-podz.	4,80	4,47	0,33	48	16529	V-podz.	4,40	4,21	0,19
23	7130	V-podz.	3,70	3,81	-0,11	49	16530	V-podz.	6,00	5,97	0,03
24	7132	V-podz.	3,20	3,66	-0,46	50	16531	V-podz.	4,60	4,78	-0,18
25	7147	V-podz.	1,70	2,06	-0,36	51	16532	V-podz.	2,60	2,44	0,16
26	7151	V-podz.	1,70	2,06	-0,36	52	16533	V-podz.	4,30	3,99	0,31