



Monitorování vod

Texty pro obor Průmyslová ekologie

Anotace

Skripta jsou souborem základních textů o monitoringu vod pro středoškolské studenty. Popisují látkové složení vod, odběry vzorků vod, základní rozborů jednotlivých složek vod, základní metody chemických analýz, validaci metod, popis a statistické zpracování analytických chyb.

Poznámka

Tento text neprošel odbornou ani jazykovou korekturou.

Obsah

| | |
|---|----|
| 1 Voda..... | 5 |
| 1.1 Vlastnosti vody | 5 |
| 1.1.1 Skupenství vody | 5 |
| 1.1.2 Hustota vody | 5 |
| 1.1.3 Rozpustnost..... | 5 |
| 1.1.4 Vodivost..... | 6 |
| 1.1.5 Povrchové napětí..... | 6 |
| 1.1.6 Viskozita..... | 6 |
| 1.2 Chemické vlastnosti vody..... | 6 |
| 1.2.1 Chemické složení vody..... | 7 |
| 1.3 Obecné složení vod | 7 |
| 1.3.1 Látky ve vodách: | 7 |
| 1.3.2 Skupinová stanovení..... | 8 |
| 1.3.3 Atmosférické vody | 8 |
| 1.3.4 Podzemní vody..... | 9 |
| 1.3.5 Povrchové vody..... | 10 |
| 1.3.6 Anionty ve vodách..... | 11 |
| 1.3.7 Kovy a kationty ve vodách..... | 13 |
| 2 Rozbory vod | 17 |
| 2.1 Odběr vzorků..... | 17 |
| 2.1.1 Základní obecná pravidla odběru vzorků..... | 17 |
| 2.1.2 Způsoby odběru..... | 18 |
| 2.1.3 Záznam o odběru vzorku..... | 19 |
| 2.1.4 Časový interval mezi odběrem a analýzou | 19 |
| 2.1.5 Konzervace vzorků..... | 19 |
| 2.1.6 Doprava a skladování vzorků..... | 20 |
| 2.1.7 Úprava vzorků před analýzou..... | 20 |
| 2.2 Rozbor pitné vody..... | 23 |
| 2.2.1 Základní pojmy | 23 |
| 2.3 Balené vody | 29 |
| 2.3.1 Základní pojmy | 29 |
| 2.4 Rozbor povrchových vod..... | 32 |
| 2.4.1 Základní pojmy | 32 |
| 3 Vybrané rozbory vod | 36 |
| 3.1 Chuť | 36 |
| 3.2 Pach..... | 37 |
| 3.3 Barva | 38 |
| 3.4 Průhlednost | 39 |
| 3.5 Zákal | 40 |
| 3.6 Teplota | 41 |
| 3.7 Neutralizační kapacita | 42 |
| 3.8 CHSK – chemická spotřeba kyslíku..... | 44 |
| 3.9 Rozpuštěný kyslík | 45 |
| 3.10 BSK – biochemická spotřeba kyslíku..... | 46 |
| 3.11 Chlor (Cl_2) | 47 |
| 3.12 Amoniakální dusík | 48 |
| 3.13 Dusičnany | 49 |
| 3.14 Dusitany | 49 |
| 3.15 Sodík a draslík | 51 |
| 3.16 Vápník a hořčík ($\text{Ca} + \text{Mg}$)..... | 52 |
| 3.17 Sírany | 53 |
| 3.18 Sulfidy a sulfan | 53 |
| 3.19 Siřičitany | 54 |
| 3.20 Chloridy..... | 54 |
| 3.21 Fosforečnany, celkový fosfor..... | 55 |
| 3.22 Veškeré rozpuštěné a nerozpuštěné látky | 56 |
| 3.22.1 Veškeré látky..... | 56 |
| 3.23 Konduktivita..... | 57 |

| | |
|--|----|
| 3.24 Stanovení pH | 58 |
| 4 Teoretické základy chemických analýz..... | 60 |
| 4.1 Odměrná analýza (volumetrie, titrační analýza) | 60 |
| 4.1.1 Neutralizační metody (titrace)..... | 63 |
| 4.1.2 Volba indikátoru při neutralizačních titracích | 64 |
| 4.1.3 Redoxní odměrná analýza (titrace)..... | 66 |
| 4.1.4 Srážecí odměrná analýza (titrace)..... | 68 |
| 4.1.5 Komplexometrická odměrná analýza (titrace)..... | 69 |
| 5 Zajištění jakosti v analytické laboratoři | 70 |
| 5.1 Validační program pro statistické zpracování analytických dat..... | 70 |
| 5.1.1 Druhy validací..... | 71 |
| 5.1.2 Pracovní postup..... | 71 |
| 5.1.3 Shodnost metody | 71 |
| 5.1.4 Opakovatelnost metody | 72 |
| 5.1.5 Přesnost metody | 72 |
| 5.1.6 Robustnost metody | 73 |
| 5.1.7 Kalibrace..... | 73 |
| 5.2 Chyby analytických stanovení | 74 |
| 5.3 Statistické zpracování chyb | 75 |
| 5.3.1 Absolutní chyby jednotlivého stanovení..... | 75 |
| 5.3.2 Relativní chyba jednotlivého stanovení | 75 |
| 5.3.3 Aritmetický průměr | 75 |
| 5.3.4 Rozpětí měření | 75 |
| 5.3.5 Směrodatná odchylka..... | 75 |
| 5.3.6 Interval spolehlivosti | 76 |
| 5.3.7 Určení odlehlých výsledků..... | 77 |
| 6 Přílohy..... | 78 |
| 6.1 Laboratorní sklo..... | 78 |

1 Voda

1.1 Vlastnosti vody

Voda je sloučenina dvou atomů vodíku a jednoho atomu kyslíku. Nejrozšířenější je voda tvořena $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (více než 99%) a D_2O (těžká voda). Mezi kyslíkem a atomy vodíku jsou *jednoduché polární kovalentní vazby*. Molekula vody je lomená (vazebný úhel je $104,4^\circ$). Důsledkem polaritě vazby a faktu, že je molekula lomená, je polarita molekuly vody a vznik *vodíkových můstků*. Další vlastnosti se dají těmito fakty zdůvodnit. *Kapalné skupenství, anomálie vody, dobré polární rozpouštědlo, velké specifické skupenské teplo tání a velké specifické skupenské teplo vypařování.*

1.1.1 Skupenství vody

Voda se v přírodě vyskytuje ve třech skupenstvích, v plynném (vodní pára), kapalném a pevném (led, sníh, kroupy). Množství tepla potřebné na změnu skupenství se nazývá specifické skupenské teplo tání a specifické skupenské teplo vypařování. Protože se při ohřevu část tepla spotřebuje na překonání přitažlivých vodíkových můstků, jsou tyto hodnoty poměrně velké (viz. tabulka). Důsledkem toho je velká tepelná kapacita vody. Srovnáme-li skupenství vody se skupenstvím sulfanu H_2S , je rozdíl vysvětlován přítomností vodíkových můstků ve vodě.

1.1.2 Hustota vody

Voda má největší hustotu vody při teplotě $3,98^\circ\text{C}$, kdy se blíží $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Při zvyšování teploty klesá, stejně tak při snižování teploty. Hustota ledu je $0,9584\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tento jev, kdy voda má nejvyšší hustotu při asi 4°C , nazýváme *anomálie vody*. Vysvětlení poskytují vodíkové můstky. Při pomalém tuhnutí se molekuly vody natáčí tak, aby molekuly byly provázány vodíkovými můstky. Není to ale nejtěsnější uspořádání molekul vody, mezi molekulami jsou větší vzdálenosti, a tak led má menší hustotu. Tento jev je nezbytný pro život vodních živočichů. Lehčí led na vodě plave. Tím v zimním období zabraňuje promrzání vodních nádrží.

1.1.3 Rozpustnost

Voda je velmi dobrým polárním rozpouštědlem. Rozpouští anorganické i organické látky všech tří skupenství. Neplatí však jednoduché pravidlo, jak rozpustnost dané látky odhadnout. Rozpustnost některých pevných látek se s rostoucí teplotou zvyšuje, rozpustnost některých se naopak při zvyšování teploty snižuje (exotermní rozpouštění).

Také rozpustnost kapalin bude závislá na polaritě vazby rozpouštěné látky. Polární kapaliny se budou rozpouštět ve vodě (mísit se s vodou) lépe. Např. kyseliny, alkoholy (ethanol, glycerol) atd.

Rozpustnost plynů patří mezi faktory ovlivňující život ve vodách. Matematicky se rozpustnost plynů dá vyjádřit *Henryho zákonem*. Platí, že rozpustnost plynů ve vodě klesá s teplotou.

Tab. 1: Rozpustnost plynů (jednotky $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

| teplota ve $^\circ\text{C}$ | kyslík O_2 | dusík N_2 | oxid uhličitý CO_2 | sulfan H_2S |
|-----------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0 | 70 | 29,6 | 3380 | 7180 |
| 10 | 54 | 23,5 | 2360 | 5230 |
| 20 | 44 | 19,4 | 1730 | 3970 |
| 50 | 21 | 13,7 | 860 | 2140 |

1.1.4 Vodivost

Vodivost je definována jako *převrácená hodnota odporu*. Její jednotkou je 1 S (jeden siemens, Ω^{-1}). Chemicky čistá voda je špatný vodič. Disociace vody $2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ probíhá jen u velmi malé části molekul. Proto je vodivost vody daná rozpuštěnými disociovanými látkami. Vodivost vodných roztoků závisí na

- koncentračním a disociačním stupni roztoků
- nábojovém čísle iontů
- pohyblivosti iontů v elektrickém poli
- teplotě roztoků

Stanovená konduktivita vody udává poznatek o obsahu iontů, a tím o koncentraci rozpuštěných disociovaných látek. Pro srovnání vodivosti různých vodičů byla zavedena *konduktivita (měrná vodivost)* s jednotkou $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$.

1.1.5 Povrchové napětí

Povrchové napětí vyjadřuje soudržnost molekul kapalin. Je dáno silami, které nutí kapalinu zaujmout tvar s nejmenším možným povrchem. Povrchové napětí je závislé na teplotě a s jejím vzrůstem napětí klesá. Voda má po rtuti největší povrchové napětí. To je příčinou kapilárních jevů, smáčivosti apod. Povrchové napětí se snižuje působením tenzidů (mýdla, prací prostředky atd.).

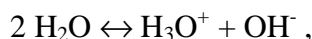
1.1.6 Viskozita

Vnitřní tření neboli *viskozita* je vlastnost tekutin, která se projevuje tím, že sousední vrstvy proudící tekutiny, pohybující se různými rychlostmi působí na sebe třecími silami. Třecí síla působí na rychlejší vrstvu proti směru jejího pohybu, na pomalejší ve směru jejího pohybu. Tekutiny s malou viskozitou mají lepší tekutost než tekutiny viskózní. Viskozita závisí na teplotě. S větší teplotou viskozita klesá.

1.2 Chemické vlastnosti vody

Molekula vody je lomená a polární. Důsledkem toho je vznik *vodíkových můstků*. Proto se vodě nacházejí molekuly vody ve větších shlucích. Voda také podporuje rozpouštění polárních a iontových látek. Nabaluje se na rozpuštěné částice, což nazýváme *hydratace* (jako speciální případ solvatace). Proto ionty ve vodném prostředí váží molekuly vody. Např. K^+ jednu molekulu, Na^+ pět molekul, Ca^{2+} dvacet tři molekuly, Mg^{2+} třicet tři molekuly. Voda se tak stává transportním činidlem iontů (v půdě, v živých soustavách) i dalších látek.

Důležitou vlastností vody je *autoprotolýza vody* neboli *disociace vody*. Probíhá podle reakce



a to jen u velmi malé části molekul. Na jednu disociovanou molekulu vody připadá 10 miliónů nedisociovaných molekul. Přesto je tento jev základem pro odvození pH vodných roztoků. V jednom litru destilované vody se nachází 10^{-7} mol iontů H_3O^+ a 10^{-7} mol iontů OH^- . Z rovnovážné konstanty pro tuto reakci vyplývá:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_v = K[\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

K_v nazýváme *iontový součin vody*. Jeho hodnota pro destilovanou vodu je tedy $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, což dává $10^{-14} \text{ mol}^2.\text{l}^{-2}$. Odtud tedy plyne rozsah stupnice pH, neboť pH je definováno jako *záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů*: $pH = -\log a_{H_3O^+}$.

Pro silné (zcela disociované) látky můžeme aktivitu nahradit koncentrací oxoniových kationtů: $pH = -\log[H_3O^+]$. Platí:

$$\begin{aligned} [H_3O^+] > [OH^-] &\text{ pak } pH < 7 \text{ kyselý roztok} \\ [H_3O^+] < [OH^-] &\text{ pak } pH > 7 \text{ zásaditý roztok} \\ [H_3O^+] = [OH^-] &\text{ pak } pH = 7 \text{ neutrální roztok} \end{aligned}$$

Poznámka

pH se nazývá vodíkový exponent nebo Söronsenuv vodíkový exponent.

pH má zásadní vliv na reakční a biologické procesy ve vodním prostředí. Je proto jedním ze základních parametrů posuzování kvality vody.

1.2.1 Chemické složení vody

Voda není nikdy úplně chemicky čistá. I destilovaná voda obsahuje některé rozpuštěné látky. Ve vodách se mohou vyskytovat rozličné sloučeniny (anorganické i organické), prvky (ve formě iontů) i plyny. Toto složení je velmi proměnlivé a závisí na zdroji vody. Podle použití vody pak stanovujeme naše kritéria obsahu jednotlivých látek.

Vedle látek rozpuštěných se ve vodě nacházejí i látky rozptýlené. Vznikají tak koloidní i heterogenní směsi.

Rozpuštěné látky mají vliv na **tvrdost vody**. Tvrdost vody je způsobena převážně vápenatými a hořečnatými kationty. Podílejí se na ní i další kationty s nábojem vyšším než jedna. Tvrdost vody se dělí na *uhličitanovou (přechodnou)*, *nepřechodnou* a *stálou*. Dnes se tvrdost vody určuje jako součet koncentrací hořčíku a vápníku ve vodách. Tvrdost vody není ukazatelem znečištění vody.

1.3 Obecné složení vod

Přírodní voda vždy obsahuje rozpuštěné plyny a rozpuštěné a nerozpuštěné anorganické a organické látky. Část látek se do vody dostane již při jejím zkapalnění ve vzduchu, následně při průchodu půdou a horninami. Voda také získává látky vlivem člověka, a to z průmyslových a splaškových odpadních vod a ze znečištění vzduchu (mokrý deponice, rozpouštění).

1.3.1 Látky ve vodách

a) chemické hledisko

- anorganické
- organické

b) fyzikální hledisko

- rozpuštěné iontové
- neiontové
- nerozpuštěné neusaditelné
- usaditelné
- vzplývavé

Iontově rozpuštěné látky

kationty: vápník, hořčík, sodík, draslík

aniony: hydrogenuhličitanů, sírany, chloridy, dusičnany

Obě kategorie se řadí mezi *základní složení* přírodních a užitkových vod.

Neiontově rozpuštěné látky

sloučeniny křemíku, u minerálních vod sloučeniny boru

rozpuštěné plyny (kyslík, oxid uhličitý)

Organické látky

Jsou to látky iontově i neiontově rozpuštěné. V přírodních vodách se vyskytují jen málo.

Ostatní látky se vyskytují jen v malém množství.

c) podle množství

– makrokomponenty

hlavní součásti (nad 10 mg/l)

vedlejší součásti (1 – 10 mg/l)

– mikrokomponenty (pod 1 mg/l); tato hranice je však nejednotná

1.3.2 Skupinová stanovení

Pro obsažené látky ve vodách se používají tzv. *skupinová stanovení*. Stanovují se tak látky obsažené ve vodách podle společné vlastnosti.

1) veškeré látky: Voda se odpaří na předem vysušené a zvážené misce při 105°C, po vysušení se váží znovu a rozdíl udává množství obsažených látek ve vodě. Označení Σ (RL + NL).

2) rozpuštěné látky (RL): odpařením filtrovaného vzorku při 105°C získáme množství rozpuštěných látek ve vodě. Záleží však na velikosti pórů filtru. Udává se v zápisu u této zkoušky! Nejběžnější velikost pórů je 0,45 μm .

V obou případech se jedná o přibližné stanovení. Záleží na teplotě sušení (!) a na látkách ve vodě. Některé se mohou přeměnit a vypařit se. Na základě stanovení veškerých látek se vody rozdělují podle množství látek obsažených tzv. **mineralizace**:

| | Σ v mg/l | Σ v mmol/l |
|---------------------------------|-----------------|-------------------|
| vody s velmi malou mineralizací | do 100 | do 2 |
| vody s malou mineralizací | 100 - 200 | 2 - 4 |
| vody se střední mineralizací | 200 – 500 | 4 - 10 |
| vody se zvýšenou mineralizací | 500 – 1000 | 10 - 20 |
| vody s vysokou mineralizací | nad 1000 | nad 20 |

Mineralizace zjištěná úplnou chemickou analýzou je vždy přesnější než postup vyznačený výše.

3) iontově rozpuštěné látky (IRL): Využívá se výměny iontů na katexech a anexech (měničích iontů).

4) nerozpuštěné látky (NL): Zjišťuje se filtrací na přesně definovaných filtrech. V přírodních a užitkových vodách je tvoří hlinitokřemičitany, hydratované oxidy kovů (Fe, Al, Mn), fytoplankton, zooplankton, organický detrit, tuky, oleje. Většina těchto látek je ve vodě ve formě koloidních disperzí.

5) Další skupinová stanovení: neutralizační kapacita (NK), komplexační kapacita, suma vápníku a hořčíku (tvrdost), chemická spotřeba kyslíku, biochemická spotřeba kyslíku.

1.3.3 Atmosférické vody

Atmosférickými vodami se rozumí *veškerá voda v ovzduší bez ohledu na skupenství*. Pojem srážky se pak nazývá výsledek kondenzace vodních par v ovzduší nebo na různých

površích. Srážky jsou kapalné (déšť, mrholení, rosa, mlha) nebo pevné (sníh, kroupy, námraza, jinovatka). Meteorologové používají k vyjádření množství srážek jednotku milimetry. Jedná se o výšku vody, která by se usadila na povrchu 1 m². 1 mm tedy odpovídá 1 l vody na 1 m².

Chemické složení srážek

Závisí na složení a znečištění ovzduší ve střední a spodní vrstvě atmosféry. Chemické složení srážek odpovídá z *kvalitativního* hlediska základnímu složení podzemních a povrchových vod. Rozdíly jsou však *kvantitativní*.

Celková mineralizace srážek bývá menší než 1 mg.l⁻¹.

Převládající kationy jsou NH₄⁺, Na, Ca, K, Mg. Jestliže se bere v úvahu i kation H⁺, pak by byl umístěn jako druhý hned za amonným kationem.

Převládající aniony podle hmotnostní koncentrace Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻. Uspořádání hlavních anionů podle látkového množství by se lišilo v pořadí síranů a fluoridů.

Zajímavostí jsou převládající kationy Na⁺ a Cl⁻. Většina srážek vzniká nad mořem odkud se větší množství těchto iontů do vzdušné vlhkosti dostává. Nad kontinenty pak bývá těchto iontů méně. V průměru jsou však stále v popředí.

U znečištěných srážek (ve městech) je celková mineralizace větší 10 – 30 mg.l⁻¹. Také může dojít k posunu zastoupení hlavních složek. U kationů to znamená NH₄⁺, Ca, Mg, K, Na. U anionů pak SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, F⁻.

Nejdůležitějším ukazatelem vlastností srážek je *pH a neutralizační kapacita*. Pojem kyselý dešť je všeobecně znám. Za kyselý dešť považujeme srážky s pH pod 4,5.

Vlivy kyselých dešťů

- okyselení (acidifikace) půd
- okyselení (acidifikace) vod
- přísun živin (nutrientů) do půd a vod
- koroze materiálů
- poškozování vegetace.

V atmosférických srážkách se objevují všechny znečišťující látky (polutanty) z ovzduší. Některé jsou rozpuštěné, některé jsou adsorbované na prachových částicích, se kterými jsou strhávány k povrchu. Mezi sledované látky patří PAU, VOC, dioxiny. Jsou zastoupeny v malých množstvích μg.l⁻¹.

1.3.4 Podzemní vody

Podzemní vodou se rozumí voda přirozeně se vyskytující v horninovém prostředí, pokud není vázána kapilárními silami. (Neplést s půdní vodou.)

Podzemní voda může *vznikat* těmito způsoby:

- infiltrace srážkových a povrchových vod
- kondenzace vodních par v půdě

- vznik a kondenzace vodních par z magmatu.

Největší podíl na vzniku podzemních vod má první způsob.

Podzemní voda v sobě obsahuje různé látky. Tyto látky se mohou do podzemní vody dostat různými cestami. Nejběžnější *formování složení* podzemních vod je

- přímé rozpouštění: takto se do vody dostávají hlavně ve vodě rozpustné látky (Na, K) a humnové látky (z půdy)
- chemické působení: působením oxidu uhličitého obsaženého ve vodě a působením minerálních (anorganických) kyselin
- vliv srážkových a povrchových vod: přinášejí již rozpuštěné látky
- modifikující přeměny: hlavní děje jsou výměna iontů a redoxní reakce (oxidačně-redukční)

Chemické složení podzemních vod

Chemické složení podzemních vod se mění *vertikálně i horizontálně*.

Převládající kationy jsou Ca, Na, Mg, K.

Převládající aniony jsou HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- .

Celková mineralizace se pohybuje ve stovkách mg.l^{-1} . Většinou do 500 mg.l^{-1} . Je-li mineralizace větší než $1\,000 \text{ mg.l}^{-1}$, pak hovoříme o *minerálních vodách*.

1.3.5 Povrchové vody

Povrchové vody jsou všechny vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu. Dělí se na mořské vody a kontinentální vody. Při smíchání sladké říční vody řek a slané mořské vody moří vznikají tzv. brakické vody.

Formování složení povrchových vod ovlivňuje

- geologická skladba podloží a složení dnových sedimentů;
- klimatické poměry (srážky, teplota, ...)
- půdní a botanické poměry
- činnost člověka (antropogenní vlivy)
- příron podzemních vod.

Chemické složení povrchových vod

Základní složení povrchových vod se neliší od složení vod podzemních. Rozdíly jsou v poměrném zastoupení jednotlivých složek. Chemické zastoupení látek v povrchových vodách není tak proměnlivé a různorodé jako v podzemních vodách. Výjimkou mohou být bezodtokové stojaté vody. Převažující charakter povrchových vod je vápenato-uhličitanový typ.

Celková mineralizace je $100 - 500 \text{ mg.l}^{-1}$.

Čím déle je voda v krajině, tím větší je celková mineralizace. Nerozpuštěné látky jsou málo zastoupeny (jednotky mg.l^{-1}). Jen při zvětšených hladinách se radikálně zvyšuje jejich koncentrace.

V povrchových vodách se rozpouštějí i *plyny*. Nejvíce je to *kyslík*, který je důležitým biologickým činitelem. Kyslík je běžný v koncentracích 8 – 12 mg.l⁻¹. Druhým plynem je *oxid uhličitý*. Je zastoupen ve své volné formě jen málo.

Většina povrchových vod má *pH* v intervalu 6 – 8,5. Jen některé přírodní vlivy (rašeliniště) a činnost člověka (antropogenní vlivy) jej mění. V povrchových vodách se nachází nejběžnější *tlumivý systém* – uhličitanový, který za běžných podmínek vyrovnává výživy hodnot pH.

Převládající kationy jsou Ca, Mg, Na, K, NH₄⁺.

Převládající aniony jsou HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻.

Organické látky pocházejí z přírodních zdrojů – humnové látky z půdy, ostatní z produkce živých organismů a z lidské činnosti (antropogenní vlivy) – odpadní vody, splaškové vody, zemědělství. Organické látky charakterizuje zjištění CHSK, BSK a TOC (celkový organický uhlík). Vlivem člověka se ve vodách mohou objevit i jiné organické látky např. VOC, A(E)OX (absorbovatelné/extrahovatelné organické halogenderiváty), fenoly, tenzidy, pesticidy.

Klasifikace povrchových vod se provádí pomocí určených ukazatelů jakosti vody. Jedná se o fyzikální stav, chemické složení a biologické osídlení. Velmi důležitý je kyslíkový režim, který je rozhodujícím biologickým činitelem. Nejběžnější ukazatele jakosti povrchových vod jsou BSK, CHSK, kyslíkový režim, NH₄⁺, NO₃⁻, P_{celk}, saprobní index.

1.3.6 Anionty ve vodách

Chloridový, Cl

Zdroj

- je v přírodě velmi rozšířen, mořská voda, půda
- splaškové vody (člověk vyloučí močí denně asi 9 g chloridů)
- posyp cest v zimě
- odpadní vody z průmyslu (vysolování pomocí NaCl, neutralizace pomocí HCl)
- chlorace vody

Vlastnosti

- má slabé komplexační schopnosti, proto se vyskytuje hlavně ve formě jednoduchého iontu Cl⁻
- je stabilní
- hygienicky nezávadný; vyšší koncentrace ovlivňují chuť vody (asi 200 mg.l⁻¹)
- vyšší koncentrace zvyšují agresivitu vody

Výskyt ve vodách

- patří mezi základní anionty ve vodách; (v množství je většinou na třetím nebo čtvrtém místě)
- v podzemních a povrchových vodách je obsažen v jednotkách až desítkách mg.l⁻¹
- minerální vody obsahují stovky mg.l⁻¹ (až několik tisíc mg.l⁻¹)
- průměrné množství v pitné vodě 24 mg.l⁻¹; v mořské 19 g.l⁻¹

Limity

- pro pitnou vodu 100 mg.l⁻¹ ; balené pitné vody 250 mg.l⁻¹

Sírany, SO_4^{2-}

Zdroj

- horniny (sádrovec, anhydrit)
- oxidace sulfidů ve vodách
- odpadní vody (mořirny kovů)
- městské exhalace oxid siřičitý a sírový se přeměňují v atmosféře na kyseliny jako kyselý déšť se dostávají do vod

Vlastnosti

- vyskytuje se jak jednoduchý ion, tak jako komplexní látka např. $[CaSO_4(aq)]$
- narušuje uhličitanový tlumivý systém
- zvětšuje agresivitu vody
- zvětšuje oxidaci železa a manganu ve vodách
- nemá hygienický význam, velké koncentrace ovlivňují chuť vody (hořkost)
- při kombinaci síranů s vápníkem a hořčíkem může mít laxativní účinky (Šarátice)

Výskyt ve vodách

- patří mezi hlavní aniony ve vodách
- v atmosférických vodách jen v jednotkách $mg.l^{-1}$
- v podzemních a povrchových vodách desítky až stovky $mg.l^{-1}$
- v pitných kolem 50 $mg.l^{-1}$

Limity

- pro pitnou vodu latí limit 250 $mg.l^{-1}$

Dusičnany, NO_3^-

Zdroj

- anorganický: převážně atmosférický vliv (NO_2 , NO_3 , HNO_2 , HNO_3 , ...), není v horninách
- organický: rozklad organické hmoty živočišného a rostlinného původu v oxidačním prostředí
- odpady ze zemědělství
- potravinářský průmysl
- průmyslové odpadní vody (zpracování uhlí)

Vlastnosti

- sloučeniny jsou převážně rozpustné ve vodě
- může se přeměňovat: redukce na dusitany, amoniak a dusík
- významný je koloběh dusíku (nitrifikace a denitrifikace)
- není příliš jedovatý, ale může být přeměňován na jedovaté látky
- není příliš toxický pro ryby
- zejména na dusitany (viz. dusitany)
- dusík patří mezi tzv. nutrienty a ovlivňuje eutrofizaci vod

Výskyt ve vodách

- patří mezi základní aniony ve vodách
- jeho koncentrace ve vodách průměrně stále roste (větší počet obyvatel)
- hodnoty ve vodách jsou hodně proměnné, některé podzemní vody obsahují významnější hodnoty dusičnanů (a dusitanů vyredukovaných z dusičnanů)
- povrchové vody do 20 $mg.l^{-1}$
- podzemní více než povrchové desítky $mg.l^{-1}$;(do 70 $mg.l^{-1}$).

Limity

- pro pitnou vodu platí 50 $mg.l^{-1}$

Dusitany, NO_2^-

Zdroje

- atmosféra, rozklad organické hmoty, redukce z dusičnanů

Vlastnosti

- jsou ve vodě nestálé, mohou být redukovány i oxidovány
- působí toxicky na ryby
- v zažívacím traktu mohou vznikat z dusičnanů a po přestupu do krve se nevratně navázat na hemoglobin, způsobují tak otravu kojenců, nemoc se jmenuje methemoglobinaemie, projevuje se namodralou až šedou pokožkou
- v zažívacím traktu z dusitanů mohou vznikat i N-nitrosoaminy, které jsou podezřelé z karcinogenity

Výskyt ve vodách

- v přírodních vodách jen v malém množství, je ale velmi proměnlivé
- většinou $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ a méně (což je hygienicky nevýznamné)

Limity

- pitná voda $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ (pro balené pitné vody a kojenecké vody)
- pitná voda $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$

Fosforečnany, PO_4^{3-}

Zdroj

- minerály (rozpuštění a vyluhování) např. apatit
- z odumřelých organismů (zejména u dna)
- antropogenní: prací prášky a čisticí přípravky, odpadní vody, splaškové vody, hnojení.

Vlastnosti

- vyskytují se v několika podobách, nejběžnější jsou fosforečnany, hydrogenfosforečnany, dihydrogenfosforečnany; polyfosforečnany, organické látky s fosforem
- některé jsou rozpustné, některé nerozpustné
- nerozpustné se využívají k odstraňování fosforu z odpadních vod
- část fosforových sloučenin je naadsorbovaná na pevných částicích
- fosfor patří mezi tzv. nutrienty a silně ovlivňuje eutrofizaci vod
- proto je fosforečnanů v létě méně ve vodách
- hygienicky je bezvýznamný, nemá ani limit pro pitnou vodu.

Výskyt ve vodách

- v přírodních vodách jen velmi nízké koncentrace pod 1 mg.l^{-1}
- ve stojatých vodách a v létě se však vlivem eutrofizace může mnohonásobně zvýšit
- v podzemních vodách indikuje fekální znečištění vod.

Limity

- povrchové vody $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$;
- zdroje pitné vody $0,3$ až $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ (tzv. cílové hodnoty)

1.3.7 Kovy a kationty ve vodách

Většina kovů a polokovů je aspoň ve stopovém množství zastoupena v přírodních vodách.

Zdroj

Hlavním přírodním zdrojem jsou horniny a půda, se kterou se voda dostává do styku. Hovoří se o tzv. *geologickém pozadí*. Mezi další přírodní zdroje patří i vulkanická činnost.

Mezi antropogenní zdroje kovů ve vodách patří odpadní vody z těžby rud a zpracování rud, z hutí a válcoven, z povrchových úprav kovů a dalších průmyslových odvětví. Významným zdrojem jsou agrochemikálie (umělá hnojiva, preparáty na ošetřování rostlin). Místně významným zdrojem může být i atmosférická depozice, neboť kovy se mohou dostat do atmosféry při spalování komunálních odpadů, z automobilové dopravy či ze spalování fosilních paliv.

Nutno říci, že nelze moc dobře rozlišit mezi antropogenní a přírodním původem kovů ve vodách.

Rozdělení kovů obsažených ve vodách je různorodé. Najít takové rozdělení, které by bylo všeobecně prospěšné pro různé pohledy, je díky množství kovů a spoustě jejich odlišných vlastností nemožné. Proto je vhodné zvolit takové hledisko, které je pro danou potřebu vhodnější. A protože naším zaměřením je voda pitná, jako vhodné kritérium se zdá být rozdělení na *esenciální kovy* a *neesenciální kovy*.

Mezi esenciální kovy se řadí ty, které mají důležité biologické funkce a jsou běžnou součástí biomasy organismů. A to i přes fakt, že některé z nich mohou být za vyšších koncentrací dokonce toxické. Patří sem např. Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Zn, Co, W, Se, Ni.

Mezi neesenciální kovy se řadí ty, jejichž biologickou funkci zatím neznáme např. Pb, Al, Hg, Cd, Tl, Sn, Be.

Podle hygienické závadnosti se kovy rozdělují na

- toxické: Hg, Cd, Pb, As, Se, Be, V, Ni, Ba, Ag, Zn (ne pro člověka)
- karcinogenní a teratogenní: As, Cd, Cr, Ni, Be
- chronicky toxické: Hg, Cd, Pb, As
- ovlivňující organoleptické vlastnosti vod: Mn, Fe, Cu, Zn

Formy výskytu kovů ve vodách

Kovy a polokovy se vodách vyskytují ve formě *rozpuštěné a nerozpuštěné*.

Rozpuštěná forma

- jako ionty, a to jednoduché ionty nebo komplexní formy (tato forma převládá)

Nerozpuštěná forma

- převážně v nerozpustných sloučeninách
- velká část navázána adsorpcí na nerozpustných látkách (suspendovaných a koloidních)

Sodík a draslík

Zdroj

- půda (hlinitokřemičitany)
- solná ložiska
- antropogenní: odpadní vody z výroby, solení silnic, splaškové vody

Vlastnosti

- nemá hygienický význam, jsou v pitných vodách doporučovány
- sodík má mezní hodnotu pro pitnou vodu 200 mg/l
- patří mezi základní prvky při analýze vod

Výskyt

- patří mezi základní kationy přírodních a užitkových vod
- sodík je většinou více zastoupen než draslík

- v atmosférických vodách 0,01 – 0,1 mg/l
- v podzemních a povrchových vodách jednotky až desítky mg/l
- minerální vody 100 – 1000 mg/l

Vápník a hořčík

Zdroj

- horniny, půda
- antropogenní odpadní vody z průmyslu (neutralizace odpadních vod), umělá mineralizace

Vlastnosti

- prvky byly spojovány s pojmem tvrdost vody, dnes se určuje suma vápníku a hořčíku (jen vápník se podílí na tvrdosti vody)
- vápník kladně ovlivňuje chuť vody (nejlepší s obsahem Ca^{2+} a HCO_3^-)
- hořčík záporně ovlivňuje chuť vody (Mg^{2+} + SO_4^{2-} hořkost a projímavé účinky)
- hořčík agresivně působí na beton
- důležitý je poměr vápníku a hořčíku, využívá se například tak, aby se nezanášelo potrubí
- hygienicky jsou méně významné

Výskyt

- v málo a středně mineralizovaných vodách jako jednoduché ionty Ca^{2+} a Mg^{2+}
- často se vyskytují v komplexech
- hořčíku bývá významně méně než vápníku

Limity

- v pitných vodách jsou doporučené hodnoty: vápník nad 100 mg/l, hořčík nad 30 mg/l a poměr Ca : Mg = 2
- pro povrchové vody Ca 200 mg/l, Mg 100 mg/l

Měď

- esenciální pro člověka
- není tak jedovatá, jak se soudilo
- ovlivňuje organoleptické vlastnosti vod (chuť a barva) nad 0,1 mg/l
- podezření z embryotoxických vlastností
- pro pitnou vodu 1 mg/l jako nejvyšší mezní hodnota
- pro povrchové vody jsou limitní hodnoty mnohem tvrdší, protože je měď pro ryby a vodní organizmy velmi jedovatá
- skalice modrá se používá jako protiplísňový a protifašový (algicidní) přípravek

Zinek

- esenciální pro člověka, součást enzymů
- hygienicky málo závadný ve vodách (30 mg/l je hranice toxicity pro člověka)
- ovlivňuje chuť vod (svíravá chuť)
- velmi toxický pro ryby a vodní organizmy
- pro povrchové vody platí limit 0,2 mg/l

Kadmium

- velmi toxický prvek (na 2. místě hned za rtutí)
- snadno se kumuluje v biomase, detoxikace je pomalá a hrozí chronické otravy
- zesiluje chronické otravy jiných prvků Zn, Cu (synergismus)
- ukládá se do kůry nadledvinek a způsobuje jejich dysfunkci

- odvápnění kostí
- pro pitnou vodu platí nejvyšší mezní hodnota 5 µg/l
- pro povrchové vody 1 µg/l

Rtuť

- velmi toxický prvek
- velmi proměnlivý výskyt ve vodách
- snadno se methyluje (dimethyluje), zdá se, že se jedná o detoxikační biochemickou cestu vodních organismů
- methylovaná rtuť se váže na sedimenty a je tedy u dna
- rozpuštěnou elementární rtuť lze snadno vypudit provzdušňováním, čímž se mění na málo rozpustný HgO
- rtuť se hromadí v játrech, ledvinách, mozku (nervový a ledvinový jed) a způsobuje poruchy CNS, mentální poruchy, ochrnutí (otravy v Japonsku)
- pro pitnou vodu platí nejvyšší mezní hodnota 1 µg/l
- pro povrchové vody 0,1 µg/l

Olovo

- velmi toxický prvek, snadnost kumuluje
- předpokládá se tvorba methylderivátů jako u rtuti
- inhibují enzymy, působí na hemoglobin, nervový systém
- ukládá se v kostech a porušuje tak krvetvorbu
- jedná se o karcinogen
- způsobuje chronické otravy
- pro pitnou vodu platí nejvyšší mezní hodnota 10 µg/l
- pro povrchové vody 15 µg/l

Arsen

- jedovatý, methyluje se jako rtuť
- kumuluje se (vlasy), způsobuje chronická onemocnění
- As^{III} je mnohem jedovatější než As^V
- inhibitor oxidací, karcinogen, nervový jed
- pro pitnou vodu platí nejvyšší mezní hodnota 10 µg/l

Chrom

- Cr^{III} se váže na nerozpustné látky
- Cr^{VI} se váže jen málo a je tedy mnohem jedovatější
- patří mezi esenciální mikroprvky
- Cr^{VI} je karcinogenní, genotoxický
- ovlivňuje chuť a barvu vody
- pro pitnou vodu platí nejvyšší mezní hodnota 50 µg/l

Nikl

- pro člověka je málo toxický, ale je vysoce toxický pro vodní organismy
- je to potenciální karcinogen
- pro pitnou vodu platí nejvyšší mezní hodnota 20 µg/l
- pro povrchové vody 50 µg/l

2 Rozbory vod

Slouží ke kontrole kvality vod, určuje možnost použití a způsob úpravy vody. Na výsledné kvalitě analýzy se podílejí 3 kroky:

1. odběr vzorků, konzervace, transport a úprava vzorku
2. rozbor vzorku včetně jakosti analýzy
3. zpracování výsledků a interpretace dat

Každý z těchto kroků je stejně důležitý a nenahraditelný. Pokud se odebere vzorek špatně nepomůže sebelepší analýza!

Obecné rozdělení rozborů podle rozsahu

- úplné
- zkrácené
- účelové

Četnost rozboru určuje použitelnost výsledků. Jednorázově se zjistí pouze okamžitý stav vody, opakováním analýz v čase a podmínkách se zjišťují dlouhodobé trendy v jakosti sledované vody. Analýza vod je drahou záležitostí, a proto je nezbytné provádět pouze takové rozborů, které jsou účelné!

Dlouhodobé pozorování jakostních ukazatelů vod se nazývá *monitoring* a zadavatelem takového projektu je většinou stát.

2.1 Odběr vzorků

2.1.1 Základní obecná pravidla odběru vzorků

- odběr vzorků závisí na místě odběru a musí být *reprezentativní*, tj. musí reprezentovat jakost vody v místě odběru
- vzorky se odebírají do speciálních nádob = *vzorkovnic*
- při odběru musí být brán zřetel na účel analýzy
- je třeba použít vhodnou vzorkovnici, některé ze vzorkovnic obsahují již přímo konzervační látky
- každá vzorkovnice musí být pečlivě *označená*, aby nemohlo dojít k záměně
- manipulace se vzorky musí být *co nejjednodušší a přehledná*
- množství vzorku je dáno požadovanou analýzou

Místo odběru

- vyznačuje lokalitu odběru (název obce, úpravny vody, ...) a podrobnější určení odběrného místa (přítok, odtok, pravý břeh, ...)
- musí zahrnout i bod odběru (střed studny, hloubka, ...)

Druh odběru

- **jednorázové odběry**: odebere se pouze jednou, analyzuje se pouze jednou, analýza má jen informativní charakter
- **řadové odběry**: odebírá se několik vzorků v různé časové a prostorové návaznosti

Typ vzorku

- **prostý vzorek** (bodový): získá se odebráním potřebného objemu vody ve zvoleném okamžiku při jednorázovém či řadovém odběru

- **směsný vzorek** (slévaný): získá se smíšením stejných nebo různých objemů prostých vzorků, odebraných při řadovém nebo kontinuálním odebírání
- **vzorek dělený**: odebraný vzorek se rozdělí do různých vzorkovnic z důvodu různého zacházení (různá konzervace, odlišné úpravy vzorku, ...)

Množství vzorku

- řídí se rozsahem rozboru a určí se z množství vzorku potřebného k jednotlivým analýzám
- pro výpočty množství je třeba zahrnout i možná opakování rozborů
- vždy je nutné naplnit celou vzorkovnicí vzorkem vody bez ohledu na potřebné množství vody, aby se zabránilo změnám vzorku v důsledku vlivu vzduchu

Vzorkovnice

- vzorek se odebírá do skleněných nebo polyethylenových lahví – vzorkovnic
- typ a počet vzorkovnic musí odpovídat požadavkům na analýzu
- vzorkovnice musí být řádně označeny, aby nedošlo k záměně
- každá vzorkovnice musí být zcela čistá popř. dezinfikovaná

Skleněné vzorkovnice

- láhve z čirého nebo tmavého, chemicky odolného skla s těsníci zátkami
- postup mytí je specifický podle požadovaných odběrů, k odmaštění se používá chromsírová směs
- pro stanovení kovů se oplachuje v kyselině dusičné nebo chlorovodíkové
- při stanovení tenzidů se nesmí sklo oplachovat v saponátech
- vzorkovnice opláchnou destilovanou vodou a suší se

Polyethylenové vzorkovnice

- před použitím se vymyjí kyselinou chlorovodíkovou, teplou vodou 40 – 50°C, usuší se
- musí mít dobře těsnící zátky

Pro většinu odběrů se mohou použít oba druhy vzorkovnic. V některých případech může dojít k problémům. Některé látky se mohou navázat (sorbovat) na povrch vzorkovnice (ropné látky + plast). Může dojít k iontové výměně mezi vzorkovnicí a vzorkem (fluoridy + sklo). Ze stěn vzorkovnice se mohou uvolnit některé kationy (kovy + sklo).

2.1.2 Způsoby odběru

- řídí se druhem odebrané vody (povrchová, pitná, odpadní)
- místem a bodem odběru
- druhem zdroje nebo zařízení (pramen, studna, potrubí, ...)
- účelem rozboru (havárie, monitoring, ...)
- místními podmínkami (heterogenní směs, přítomnost cizích těles, ...)
- řídí se normativními předpisy

Odběr povrchových vod

- závisí na požadavku hloubky odběru, jednotlivé hloubky se analyzují zvlášť

Odběr podzemních vod

- odběr se provádí přímo z vrtu do vzorkovnice čerpadlem a musí se zamezit kontaktu se vzduchem

Odběr srážkových vod

- voda se odebírá spadem do vzorkovnice s širokou nálevkou nebo do široké, hluboké misky

Odběr odpadních vod

- velmi složitý odběr hygienicky náročný, je třeba zohlednit heterogenní charakter vod

Odběr pitných vod

- z vodovodu je třeba odebrat vodu až po odpuštění vody stojící v trubkách, po ustálení teploty se odebere voda najednou vzorkovnice se nevyplachuje!!!
- ze studní se voda čerpá běžným způsobem, odběr se provádí až po odčerpání obsahu pumpy
- u studní artézského typu se vzorkovnice spouští do vody, nikdy se voda nepřelívá z jiných nádob

2.1.3 Záznam o odběru vzorku

Záznam o odběru vzorku je jediným a rozhodujícím dokladem o původu vzorku. Je třeba mu věnovat náležitou pozornost.

Záznam musí obsahovat

- datum a čas odběru
- místo odběru
- typ odebrané vody (u pitné vody VZ, IZ)
- číslo a označení vzorku
- žadatele a odběratele
- požadované analýzy
- podmínky odběru (teplota, volný chlor, neobvyklé podmínky)
- požadovaný rozbor
- podpis odběratele

Průvodka vzorku se podává do laboratoře a zakládá se u žadatele, důležitost tohoto aktu potvrzuje skutečnost, že archivace těchto dokumentů je 5 – 10 let.

2.1.4 Časový interval mezi odběrem a analýzou

- doba mezi odběrem a analýzou by měla být co nejkratší
- většina složek podléhá určitým změnám: únik rozpuštěných plynů, mikrobiologický rozklad organických látek, změny iontové rovnováhy atd.
- rychlost změn závisí na teplotě, světle a biologickém oživení vody

2.1.5 Konzervace vzorků

- konzervací se rozumí uchování stejných hodnot ukazatelů vzorků vody od začátku odběru do konce rozboru
- konzervace je chemický způsob úpravy vzorků
- konzervace je vždy závislá na skupině stanovovaných ukazatelů
- chemická látka, která je přidána jako konzervační činidlo, nesmí rušit analýzy stanovovaných složek
- vzhledem k předpokládaným reakcím se často odebírá do mnoha vzorkovnic, různých konzervačních činidel
- analýza vzorku se provádí v co nejkratší době po odběru

2.1.6 Doprava a skladování vzorků

- pro přepravu se vzorkovnice ukládají do transportních beden nebo brašen vystlaných tkaninou
- vzorek nesmí zmrznout ani být vystaven vysoké teplotě
- musí být zabráněno styku vzorku se vzduchem (plně vzorkovnice)
- vzorky se skladují většinou při 4°C a tmě, před analýzou se temperují na 20°C, ne však ohřevem

2.1.7 Úprava vzorků před analýzou

Způsob úpravy vzorků závisí na vlastnostech vzorku a na účelu, kterému má úprava sloužit. Při úpravě se nesmí vzorek kontaminovat látkou, která ovlivňuje stanovení některé složky. Do úprav vzorků se zahrnuje i izolace nebo separace stanovované složky.

Homogenizace

Jedná se o nezbytný krok před analýzou. Běžně se vzorek homogenizuje **protřepáním** ručně nebo na třepačce. Homogenizace **mixováním** se používá jen při začlenění tuhé fáze vzorku. Mohou se tak měnit vlastnosti vody.

Filtrace

Slouží k oddělení tuhé fáze ze vzorku. Pro filtraci se používají **filtry, frity, ultrafiltry** (membránové) a **filtry ze skleněných vláken**. Rozhodující o volbě filtru je vhodná pórovitost. Nejméně vhodné jsou filtrační papíry, možnost ovlivnění vzorku a také časové důvody. Frity umožňují filtraci za sníženého tlaku, ale špatně se čistí. Nejvýhodnější filtrační materiál jsou membránové filtry. Filtry ze skleněných vláken jsou dobré ale drahé.

Odstředování

Slouží k oddělení pevné fáze pomocí centrifugy.

Sedimentace

Sedimentace je usazování pevné fáze ve vzorku vlivem gravitace. Je tedy pomalejší než odstředování. Navíc takto nelze odstranit koloidní látky.

Sorpce na aktivní uhlí

Používá se ke odstranění zabarvení vzorku.

Čiření

Používá se ke odstranění zákalu nebo barvy vzorku. Jako čiridlo se používá hydratované oxidy hliníku nebo zinku. Po čiření se vločky hydratovaných oxidů filtrují a odstředují.

Odstranění iontů

Ke odstranění nežádoucích iontů ze vzorku se používají *iontoměniče*. Jedná se o kolony naplněné iontově aktivní látkou – katexem nebo anexem. Látka dokáže selektivně odstranit určité ionty.

Tab. 2 Doporučené typy vzorkovnic pro odběry vod

| <i>typ vzorkovnice</i> | <i>stanovovaná složka</i> |
|-------------------------------------|--|
| skleněná | barva, chuť, pach, rozpuštěný kyslík ozón, ropné látky, tenzidy, fenoly |
| tmavá vzorkovnice polyethylenová | chlor bor, fluor, draslík, sodík, křemík, rozpuštěné látky, stopové prvky, fosforečnany, železo, mangan, hliník |
| obojí | neutralizační kapacita, BSK, amoniakální dusík, dusitany, dusičnany, chloridy, sírany |

Tab. 3 Povolená doba mezi odběrem a stanovením

| stanovení má být provedeno | ukazatel |
|---|--|
| ihned po odběru | teplota, pH, chlor |
| ihned nebo v den odběru | chuť, pach, formy CO ₂ , neutralizační kapacita |
| ihned nebo ochladit na 4°C a v den odběru | barva, amoniakální dusík, organický dusík, dusitany |
| do 24 hodin po odběru | konduktivita, fosforečnany, dusičnany, mangan, vápník, hořčík, křemík, zákal, fenoly, CHSK, RL, NL |
| do 48 hodin po odběru | chloridy, sírany, sodík, draslík, fluor |
| více než 48 hodin | kovy po konzervaci |

Tab. 4 Konzervace vzorku

| | |
|---|--|
| nelze konzervovat | organoleptické vlastnosti, pH, CO ₂ , neutralizační kapacita, RL, NL, ropné látky, BSK |
| alkalizace vzorku (NaOH pH = 11) | fenoly, kyanidy |
| okyselením vzorku kyselina dusičná kyselina chlorovodíková kyselina sírová | Ag, As, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, V, Zn Al, As, Ba, Ca, Mg, sírany amoniakální dusík, dusičnany, Cd, CHSK |
| chloroform | amoniakální dusík, dusičnany, fosforečnany, chloridy, sírany, tenzidy |

Analýzy na místě

Na místě se většinou v praxi provádějí analýzy, které nelze uskutečnit v laboratoři, např. teplota, volný chlor, zápach a chuť. Zbytek se přenechává laboratoři, která má řízený systém jakosti a vyšší úroveň výsledků. Přenosná technika má význam pro rychlé, ale často jen orientační rozhodování.

Rozbory vod

Pro posuzování vod se používá řada norem. Postupy pro rozbor nejsou dnes již závazné podle ČSN. Používané normy a postupy musí být v souladu s technickými možnostmi a požadavky nadřazených normativ. Kvalitní laboratoř má vypracován systém jakosti podle norem řady EN 45000 a své analytické postupy musí obhájit před auditory. Pro

jednotlivé metody se zpracovává **SOP** (standardní operační postup), které může, ale nemusí vycházet z norem ČSN, ISO, EN.

2.2 Rozbor pitné vody

Vymezení pojmu pitná voda podává zákon 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví ve znění pozdějších změn v §3 odstavci (1) kapitoly *Hygienické požadavky na vodu*.

Pitnou vodou je veškerá voda v původním stavu nebo po úpravě, která je určena k pití, vaření, přípravě jídel a nápojů, voda používaná v potravinářství, voda, která je určena k péči o tělo, k čištění předmětů, které svým určením přicházejí do styku s potravinami nebo lidským tělem, a k dalším účelům lidské spotřeby, a to bez ohledu na její původ, skupenství a způsob jejího dodávání. Hygienické požadavky na zdravotní nezávadnost a čistotu pitné vody (dále jen "jakost pitné vody") se stanoví hygienickými limity mikrobiologických, biologických, fyzikálních, chemických a organoleptických ukazatelů, které jsou upraveny prováděcím právním předpisem, nebo jsou povoleny nebo určeny podle tohoto zákona příslušným orgánem ochrany veřejného zdraví. Hygienické limity se stanoví jako *nejvyšší mezní hodnoty, mezní hodnoty a doporučené hodnoty*. Doporučené hodnoty jsou nezávazné hodnoty ukazatelů jakosti pitné vody, které stanoví minimální žádoucí nebo přijatelnou koncentraci dané látky, nebo optimální rozmezí koncentrace dané látky. Za pitnou vodu se nepovažuje přírodní léčivý zdroj a přírodní minerální voda, o níž bylo vydáno osvědčení podle zvláštního právního předpisu.

Požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly stanoví vyhláška Ministerstva zdravotnictví České Republiky 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004 ve znění vyhlášky 187/2005 Sb. Tato vyhláška stanovuje základní pojmy;
ukazatele a hygienické limity pitné vody;
minimální roční četnost odběrů vzorků pitné vody;
rozsah analýz vzorků pitné vody;
minimální rozsah analýz vzorků pitných vod.

2.2.1 Základní pojmy

hygienickým limitem - hodnota stanovená v přílohách č. 1, 2 a 3 nebo hodnota stanovená na základě zákona orgánem ochrany veřejného zdraví,

individuální zdroj pitné vody: zásobování pitnou vodou z jednoho zdroje (například z domovní studny) s denní produkcí menší než 10 m³ vody nebo zdroje zásobujícího maximálně 50 osob, pokud tato voda není užívána k činnosti jako veřejné zásobování pitnou vodou.

mezní hodnota (MH): hodnota organoleptického ukazatele jakosti pitné vody, jejichž přirozených součástí nebo provozních parametrů, jejichž překročení *nepředstavuje akutní zdravotní riziko*. Není-li u ukazatele uvedeno jinak, jedná se o horní hranici rozmezí přípustných hodnot.

nejvyšší mezní hodnota (NMH): hodnota zdravotně závažného ukazatele jakosti pitné vody, v důsledku jejíhož překročení je *vyloučeno použití vody jako pitné*, neurčí-li orgán ochrany veřejného zdraví na základě zákona 258/2000 Sb. jinak.

doporučená hodnota (DH) doporučené hodnoty jsou nezávazné hodnoty ukazatelů jakosti pitné vody, které stanoví minimální žádoucí nebo přijatelnou koncentraci dané látky, nebo optimální rozmezí koncentrace dané látky.

výdejní automat – uměle instalovaná nádrž pitné vody, která není přímo napojena na vodovod, ale voda se do ní dováží nebo přivádí z vhodného zdroje vody, přičemž odběr pitné vody se děje automatickým nebo ručním dávkováním; za výdejní automat pitné vody se nepovažuje nápojový výdejní automat a výdejní automat balené vody, obvykle označován jako „watercooler“.

přerušení zásobování vodou – odstávka vodovodu nebo jeho části spojená s vypuštěním vody z potrubí.

úplný rozbor – rozbor v rozsahu ukazatelů uvedeným v příloze č. 1 s přihlédnutím k poznámkám k těmto ukazatelům, pokud orgán ochrany veřejného zdraví nestanoví na základě zákona jinak.

krácený rozbor – rozbor v rozsahu ukazatelů uvedených v příloze č. 5 s přihlédnutím k poznámkám k těmto ukazatelům, pokud orgán ochrany veřejného zdraví nestanoví na základě zákona jinak.

Ukazatele a hygienické limity pitné vody

A. Mikrobiologické a biologické ukazatele

| | jednotka | typ limitu | limit |
|---|------------|------------|-------|
| <i>Clostridium perfringens</i> | KTJ | MH | 0 |
| enterokoky | KTJ/100ml | NMH | 0 |
| (platí pro balenou pitnou vodu) | KTJ/250ml | NMH | 0 |
| <i>Escherichia coli</i> | KTJ/100ml | NMH | 0 |
| (platí pro balenou pitnou vodu) | KTJ/250ml | NMH | 0 |
| koliformní bakterie (KB) | KTJ | MH | 0 |
| mikroskopický obraz - abioseston | % | MH | 10 |
| mikroskopický obraz – počet organismů | jedinci/ml | MH | 50 |
| mikroskopický obraz - živé organismy | jedinci/ml | MH | 0 |
| počty kolonií při 22°C | KTJ/ml | MH | 200 |
| (platí pro balenou pitnou vodu) | KTJ/ml | NMH | 100 |
| počty kolonií při 36°C | KTJ/ml | MH | 20 |
| (platí pro balenou pitnou vodu) | KTJ/ml | NMH | 20 |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (platí jen pro balenou pitnou vodu) | KTJ/250ml | NMH | 0 |

B. Fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele

| | jednotka | typ limitu | limit |
|---|-----------|------------|---------------------------|
| 1,2-dichlorethan | µg / l | NMH | 3 |
| akrylamid | µg / l | NMH | 0,1 |
| amonné ionty (NH ₄ ⁺) | mg / l | MH | 0,5 |
| antimon (Sb) | µg / l | NMH | 5 |
| arsen (As) | µg / l | NMH | 1 |
| barva | mg / l Pt | MH | 20 |
| benzen | µg / l | NMH | 1,0 |
| benzo[a]pyren (BaP) | µg / l | NMH | 0,01 |
| beryllium (Be) | µg / l | NMH | 2 |
| bór (B) | mg / l | NMH | 1 |
| bromičnany (BrO ₃ ⁻) | µg / l | NMH | 10 |
| celkový organický uhlík (TOC) | mg / l | MH | 5 |
| dusičnany (NO ₃ ⁻) | mg / l | NMH | 50 |
| dusitany (NO ₂ ⁻) | mg / l | NMH | 0,5 |
| epichlorhydrin | µg / l | NMH | 0,1 |
| fluoridy (F ⁻) | mg / l | NMH | 1,5 |
| hliník (Al) | mg / l | MH | 0,2 |
| hořčík (Mg) | mg / l | MH | 10 |
| | | DH | 20 - 30 |
| chemická spotřeba kyslíku manganistanem (ChSK - Mn) | mg / l | MH | 3 |
| chlor volný (Cl ₂) | mg / l | MH | 0,3 |
| chlorethen (vinylchlorid) | µg / l | NMH | 0,5 |
| chloridy (Cl ⁻) | mg / l | MH | 100 |
| chloritany (ClO ₂ ⁻) | µg / l | MH | 200 |
| chrom (Cr) | µg / l | NMH | 50 |
| chuť | | MH | přijatelná pro odběratele |
| kadmium (Cd) | µg / l | NMH | 5 |
| konduktivita (κ) | mS/m | MH | 125 |

| | | | |
|--|----------|-----|----------------------------|
| kyanidy celkové (CN ⁻) | mg / l | NMH | 0,05 |
| mangan (Mn) | mg / l | MH | 0,05 |
| měď (Cu) | µg / l | NMH | 1000 |
| microcystin-LR | µg/l | NMH | 1 |
| nikl (Ni) | µg / l | NMH | 20 |
| olovo (Pb) | µg / l | NMH | 10 |
| ozon (O ₃) | µg / l | MH | 50 |
| pach | | MH | příjemná pro odběratele |
| pesticidní látky | µg/l | NMH | 0,1 |
| pesticidní látky celkem | µg / l | NMH | 0,5 |
| pH (pH) | | MH | 6,5 - 9,5 |
| polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) | µg / l | NMH | 0,1 |
| rtuť (Hg) | µg / l | NMH | 1 |
| selen (Se) | µg / l | NMH | 10 |
| sírany (SO ₄ ²⁻) | mg / l | MH | 250 |
| sodík (Na) | mg / l | MH | 200 |
| stříbro (Ag) | µg / l | NMH | 30 |
| tetrachlorethen (PCE) | µg / l | NMH | 10 |
| trihalomethany (THM) | µg / l | NMH | 100 |
| trichlorethen (TCE) | µg / l | NMH | 10 |
| trichlormethan (chloroform) | µg/l | MH | 30 |
| vápník (Ca) | mg / l | MH | 30 |
| | | DH | 40 - 80 |
| vápník a hořčík (Ca + Mg) | mmol / l | DH | 2 – 3,5 |
| zákal | ZF(t,n) | MH | 5 |
| železo (Fe) | mg / l | MH | 0,2 |

Poznámky:

- 1) položka 23 a 24: musí být dodržena podmínka, aby součet poměrů obsahu dusičnanů dělený 50 a zjištěný obsah dusitanů dělený 3 byl menší nebo roven 1. Obsah dusitanů na výstupu z úpravny musí být nižší než 0,1mg/l
- 2) položka 48: pro balené pitné vody nasycené oxidem uhličitým lze připustit hodnotu pH od 4,5. Voda by neměla působit agresivně vůči materiálům rozvodného systému, včetně domovních instalací.
- 3) položka 17: Při stanovení benzenu je nutné sledovat, není-li indikována přítomnost dalších aromatických uhlovodíků (toluenu, xylynu, ethylbenzenu). O nálezů těchto látek nad mez stanovení informuje laboratoř objednatel v zprávu. V případě kvantitativního stanovení se uvedou nálezy stanovených látek do protokolů o zkoušce.
- 4) položka 42 a 43: stanovuje se vzhledem k možnosti zhoršení kvality vody vlivem vnitřního vodovodu. Pak se i upravuje odběr pitné vody z kohoutku.
- 5) položka 26: pesticidy se rozumí organické insekticidy, herbicidy, fungicidy, nematocidy, akaricidy, algicidy, rodenticidy, slimicidy, příbuzné produkty (např. regulátory růstu) a jejich metabolity, rozkladné nebo reakční produkty. Limitní hodnota platí pro každý jednotlivý pesticid s výjimkou aldrinu, dieldrinu, heptachloru a heptachlorepoxydu, kde platí limitní hodnota 0,03 µg/l. Stanovují se pouze pesticidy s pravděpodobným výskytem v daném zdroji. Stanovené pesticidní látky musí být v rozboru specifikovány.
- 6) položka 27: limitní hodnota se vztahuje na součet jednotlivých stanovených a kvantitativně zjištěných pesticidních látek.
- 7) položka 49: limitní hodnota se vztahuje na součet kvantitativně stanovených následujících specifických látek: benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[ghi]perlen, indeno[1,2,3-cd]pyren. Ostatní látky typu PAU se nezapočítávají. Benzo[a]pyren má svou limitní hodnotu č. 18.
- 8) položka 59: mezní hodnota představuje minimum a platí pro vody, u kterých je při úpravě uměle snižován obsah vápníku nebo hořčíku. Pro všechny vody platí, že tam, kde je to možné, by se mělo usilovat o dosažení doporučené hodnoty.

Mikrobiologické, biologické, fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele teplé vody a jejich hygienické limity

A. Mikrobiologické a biologické ukazatele

| | <i>jednotka</i> | <i>typ limitu</i> | <i>limit</i> |
|------------------------|-----------------|---|--------------|
| legionely | KTJ/100ml | MH – pro nemocnice DH – pro ostatní odběratele | 100 |
| počty kolonií při 36°C | KTJ/ml | MH | 200 |

B. Fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele

| | <i>jednotka</i> | <i>typ limitu</i> | <i>limit</i> |
|---|-----------------|-------------------|---------------------------|
| barva | mg / 1 Pt | MH | 20 |
| celkový organický uhlík (TOC) | mg/l | MH | 5 |
| chemická spotřeba kyslíku manganistanem (ChSK - Mn) | mg / l | MH | 3 |
| chlor volný | mg/l | MH | 1 |
| fosforečnany | mg/l | MH | 3,5 |
| oxid chloričitý | mg/l | MH | 0,8 |
| pach | | MH | přijatelná pro odběratele |
| pH (pH) | | MH | 6,5 – 9,5 |
| teplota | °C | DH | 55 |
| trihalomethany (THM) | µg/l | NMH | 100 |
| zákal | ZF(t,n) | MH | 5 |

Krácený rozbor – Účelem krácených rozborů je získávat pravidelné informace o stabilitě vodního zdroje a účinnosti úpravy vody, zvláště dezinfekce (pokud je prováděna), mikrobiologické jakosti a organoleptických vlastnostech vody, a to za účelem zjištění, zda jsou dodržovány limitní hodnoty stanovené touto vyhláškou nebo orgánem ochrany veřejného zdraví na základě zákona.

Krácený rozbor sestává minimálně z těchto následujících ukazatelů:

Eschericia coli, koliformní bakterie, Clostridium perfringens, počty kolonií při 22°C, počty kolonií při 36°C, Pseudomonas aeruginosa (jen u balené pitné vody), mikroskopický obraz – abioseston, mikroskopický obraz – počet organismů, mikroskopický obraz – živé organismy, amonné ionty, barva, dusičnany, dusitany, hliník, chlor volný, chemická spotřeba kyslíku – manganistanem (nebo celkový organický uhlík), chuť, konduktivita, mangan, pach, pH, zákal a železo.

Úplný rozsah – Účelem úplných rozborů je získávat informace potřebné ke zjištění, zda limitní hodnoty všech ukazatelů stanovených touto vyhláškou nebo na základě § 4 odst. 6 zákona č. 258/2000 Sb., ve znění zákona č. 274/2003 Sb. orgánem ochrany veřejného zdraví jsou dodržovány. Předmětem úplného rozboru jsou všechny ukazatele uvedené v příloze č. 1 (s přihlédnutím k poznámkám k těmto ukazatelům u vedených v téže příloze) a výjimkou případů, kdy je orgánem ochrany veřejného zdraví stanoveno na základě zákona jinak.

Minimální roční četnost odběru a rozsah rozborů vzorků pitné vody (mimo balené vody)

| <i>Počet obyvatel zásobované oblasti (§2 písm. d)) při denní spotřebě 200 l na osobu</i> | <i>Objem vody rozváděné či produkováné v zásobované oblasti (m³/den) *)</i> | <i>Roční počet vzorků pro krácený rozbor **)</i> | <i>Roční počet vzorků pro úplný rozbor **)</i> |
|--|--|---|---|
| ≤50 | ≤10 | 1 | 1 za dva roky |
| > 50 ≤ 100 | > 10 ≤ 20 | 2 | 1 |
| > 100 ≤ 500 | >20 ≤ 100 | 3 | 1 |
| > 500 ≤ 5 000 | > 100 ≤ 1 000 | 4 | 2 |
| > 5 000 ≤50 000 | > 1 000 ≤ 10 000 | 4 + 3 na každých | 1 + 1 na každých 3 300 m ³ /den (včetně nedokončených) z celkového objemu |
| > 50 000 ≤ 500 000 | > 10 000 ≤ 100 000 | 1 000 m ³ /den (včetně nedokončených) z celkového objemu | 3 + 1 na každých 10 000 m ³ /den (včetně nedokončených) z celkového objemu |
| > 500 000 | > 100 000 | | 10 + 1 na každých 25 000 m ³ /den (včetně nedokončených) z celkového objemu |

2.3 Balené vody

Požadavky na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod stanoví vyhláška Ministerstva zdravotnictví České Republiky 275/2004 Sb. ze dne 28. dubna 2004. Tato vyhláška stanovuje

- základní pojmy
- definice druhů balených vod
- obecné požadavky na balené vody
- způsoby úpravy balených vod
- požadavky na označování balených vod
- požadavky na jakost balených přírodních minerálních, kojeneckých, pramenitých vod.

2.3.1 Základní pojmy

balená přírodní minerální voda - výrobek z přírodní minerální vody získané ze zdroje přírodní minerální vody, o kterém bylo vydáno osvědčení, popř. certifikát podle zvláštního právního předpisu, nebo ze zdrojů uznaných odpovědným orgánem některého členského státu evropské unie nebo některé země evropského sdružení volného obchodu, jež jsou vyhlášovány v úředním věstníku evropské unie, nebo výrobek z přírodní minerální vody získané z přírodního léčivého zdroje, o kterém bylo vydáno osvědčení, pokud její vlastnosti umožňují použití jako potraviny.

balená pramenitá voda - výrobek z kvalitní vody z chráněného podzemního zdroje, která může být upravována pouze způsobem uvedeným v § 4. Tato voda je vhodná k trvalému přímému požívání dětmi i dospělými.

balená kojenecká voda - výrobek z kvalitní vody z chráněného podzemního zdroje, která nesmí být upravována žádným způsobem, s výjimkou ozařování UV zářením podle § 4 odst. 4. Tato voda je vhodná pro přípravu kojenecké stravy a k trvalému přímému požívání všemi skupinami obyvatel.

balená pitná voda - výrobek splňující požadavky na pitnou vodu podle zvláštního právního předpisu, tj. vyhláška č. 252 / 2004 Sb. ve znění vyhlášky 187/2005 Sb.

Požadavky na balené přírodní minerální, kojenecké a pramenité vody obsahují:

A) Mikrobiologické požadavky: Escherichia coli, koliformní bakterie, enterokoky, Pseudomonas aeruginosa, siřičitan redukující střevní spirálující anaerobní bakterie, počet kolonií při 22°C a při 36°C, mikroskopický obraz – živé organismy.

B) Fyzikální a chemické požadavky: antimon, arsen, baryum, bor, kadmium, měď, nikl, olovo, rtuť, selen, mangan; dusičnany, dusitany, fluoridy, kyanidy celkové, bromičnany, ozon, bromoformy. Pro kojenecké a pramenité vody ještě navíc: beryllium, hliník, amonné ionty, chloridy, konduktivita, pH, sodík, sírany, RL, sulfan volný, barva, pach, zákal, železo, humnové látky (HL), CHSK_{Mn}, vápník a hořčík, vápník, hořčík.

Hodnoty pro většinu ukazatelů jakosti jsou shodné s normou pro pitné vody dle 252/2004 Sb. Některé odlišné hodnoty ukazuje následující tabulka.

| <i>ukazatel</i> | <i>jednotka</i> | <i>pitná voda</i> | <i>balené přírodní minerální vody</i> | <i>balené kojenecké vody</i> | <i>balené pramenité vody</i> | <i>typ limitu</i> |
|-----------------|-----------------|-------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| dusičnany | mg/l | 50 | 50 | 10 | 25 | NMH |
| dusitany | mg/l | 0,5 | 0,1 | 0,02 | 0,02 | NMH |
| mangan | mg/l | 0,05 MH | 0,5 MH | 0,05 | 0,1 | NMH |
| sodík | mg/l | 200 MH | --- | 20 | 100 | MH |
| pH | | 6,5 – 9,5 | --- | 5 – 8 | 4,5 – 8 | MH |

Pro denní kontrolu při výrobě balených vod je stanoven tento seznam ukazatelů:
organoleptické kontrolní ukazatele: pach, chuť, zákal;
základní kontrolní ukazatele: konduktivita, pH;
doplňkové kontrolní ukazatele: NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, CHSK_{Mn};
mikrobiologické kontrolní ukazatele: koliformní bakterie, Escherichia coli, enterokoky, počet kolonií při 22°C a při 36°C, Pseudomonas aeruginosa (pro kojenecké vody a vody pro přípravu kojenecké stravy a nápojů).

Kontrola jakosti a zdravotní nezávadnosti balených přírodních minerálních vod zajišťovaná výrobcem se provádí *nejméně jednou do roka*.

Kontrola jakosti a zdravotní nezávadnosti balené pramenité vody a balené kojenecké vody zajišťovaná výrobcem se provádí *nejméně třikrát v kalendářním roce*.

Minimální roční četnost odběru a rozsah rozborů vzorků balené pitné vody stáčené do láhví nebo kontejnerů za účelem jejího prodeje

| Objem vody denně vyráběné pro prodej v láhvích nebo kontejnerech v m ³ | Roční počet vzorků pro krácený rozbor | Roční počet vzorků pro úplný rozbor |
|---|---|---|
| ≤10 | 12 | 1 |
| > 10 ≤ 60 | 24 | 1 |
| >60 | 2 na každých 5 m ³ (včetně nedokončených) z celkového objemu | 1 na každých 100 m ³ (včetně nedokončených) z celkového objemu |

Doplňující označení balených přírodních minerálních vod

| <i>Údaj</i> | <i>Kritérium</i> |
|--|--|
| Nízký obsah minerálních látek | Obsah rozpuštěných pevných látek je nižší než 500 mg/l |
| Velmi nízký obsah minerálních látek | Obsah rozpuštěných pevných látek je nižší než 50 mg/l |
| Bohatá na minerální soli | Obsah rozpuštěných pevných látek je vyšší než 1500 mg/l |
| Obsahuje hydrogenuhličitan | Obsah hydrogenuhličitanů je vyšší než 600 mg/l |
| Obsahuje sírany | Obsah síranů je vyšší než 200 mg/l |
| Obsahuje chloridy | Obsah chloridů je vyšší než 200 mg/l |
| Obsahuje vápník | Obsah vápníku je vyšší než 150 mg/l |
| Obsahuje hořčík | Obsah hořčíku je vyšší než 50 mg/l |
| Obsahuje fluoridy | Obsah fluoridů je vyšší než 1 mg/l |
| Obsahuje železo | Obsah dvojmocného železa je vyšší než 1 mg/l |
| Kyselka | Přírodní minerální voda přirozeně sycená s obsahem volného oxidu uhličitého vyšším než 250 mg/l |
| Obsahuje sodík | Obsah sodíku je vyšší než 200 mg/l |
| Obsahuje jod | Obsah jodu je vyšší než 0,01 mg/l |
| Vhodná pro přípravu kojenecké stravy | Splnění ustanovení § 8, odst. 10 |
| Vhodná pro přípravu stravy s nízkým obsahem sodíku | Obsah sodíku je nižší než 20 mg/l |
| Může působit mírně projímavě | x) |
| Může působit močopudně | x) |
| Podporuje trávení | x) |
| Může podporovat jaterní a žlučové funkce | x) |
| Perlivá | Přírodní minerální voda uvolňující za normální teploty a tlaku spontánně a zřetelným způsobem oxid uhličitý. |
| Neperlivá | Přírodní minerální voda neuvolňující za normální teploty a tlaku spontánně a zřetelným způsobem oxid uhličitý. |

x) označené, a jiné podobné údaje, mohou být uvedeny pouze na základě výsledků farmakologických, fyziologických a klinických zkoušek - viz (čl. 9 odst. 2 písm b) c) směrnice 80/777/EHS)

2.4 Rozbor povrchových vod

Povrchové vody jsou vymezeny zákonem 254/2001 Sb., o vodách.

Povrchovými vodami jsou vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu; tento charakter neztrácejí, protékají-li přechodně zakrytými úseky, přirozenými dutinami pod zemským povrchem nebo v nadzemních vedeních.

2.4.1 Základní pojmy

Útvar povrchové vody je vymezené soustředění povrchové vody v určitém prostředí, například v jezeru, ve vodní nádrži, v korytě vodního toku.

Obdobně jsou tímto zákonem vymezeny podzemní vody.

Podzemními vodami jsou vody přirozeně se vyskytující pod zemským povrchem v pásmu nasycení v přímém styku s horninami; za podzemní vody se považují též vody protékající drenážními systémy a vody ve studních.

Útvar podzemní vody je vymezené soustředění podzemní vody v příslušném kolektoru nebo kolektorech; kolektorem se rozumí horninová vrstva nebo souvrství hornin s dostatečnou propustností, umožňující významnou spojitou akumulaci podzemní vody nebo její proudění či odběr.

Nakládáním s povrchovými nebo podzemními vodami je jejich vzdouvání pomocí vodních děl, využívání jejich energetického potenciálu, jejich využívání k plavbě nebo k plavení dřeva, k chovu ryb nebo vodní drůbeže, jejich odběr, vypouštění odpadních vod do nich a další způsoby, jimiž lze využívat jejich vlastnosti nebo ovlivňovat jejich množství, průtok, výskyt nebo jakost.

Povodí je území, ze kterého veškerý povrchový odtok odtéká sítí vodních toků k určitému místu vodního toku (obvykle soutok s jiným vodním tokem nebo vyústění vodního toku do jiného vodního útvaru). Povodí je ohraničeno rozvodnicí, kterou je myšlená hranice geomorfologického rozhraní mezi sousedními povodími. Plocha povodí zahrnuje také plochy povrchových vodních útvarů v povodí.

Pro posuzování jakosti a pro klasifikaci povrchových vod platila norma ČSN 83 0602. Ta rozčleňovala ukazatele jakosti povrchových vod do tří tříd:

- ukazatele kyslíkového režimu: rozpuštěný kyslík, BSK₅, CHSK_{Mn}, volný sulfan;
- ukazatele základního chemického složení: RL, NL, chloridy, sírany, vápník, hořčík;
- zvláštní ukazatele: amoniak, amonné ionty, teplota, pH, dusičnany, železo, mangan, fenoly, tenzidy, kyanidy, pach, barva, NEL.

Pro posouzení kvality podle účelu se používají tři druhy rozborů:

- zkrácený rozbor*: RL, NL, pH, BSK₅, CHSK_{Mn}, CHSK_{Cr}, rozpuštěný kyslík, sírany, chloridy, vápník, hořčík, KNK, barva, zákal;
- úplný rozbor*: obsahuje přes 30 ukazatelů jakosti a provádí se jako podklad pro změnu úpravy vody; k analýzám zkráceného rozboru se přiřazuje ještě ZNK, průhlednost, pach, formy CO₂, vodivost, fosforečnany, dusitany, dusičnany, železo, křemík, fenoly, ...
- speciální rozbor*: obsahuje důvodně hledané ukazatele, těžké kovy, ropné látky, fluoridy,

| P.č. | Ukazatel | Symbol, číslo CAS ¹⁾ | Jednotka | Hodnoty |
|-----------------------------------|---|------------------------------------|----------|---------|
| <i>Kyslíkový režim</i> | | | | |
| 1 | rozpuštěný kyslík | O ₂ | mg/l | >6 |
| 2 | biochemická spotřeba kyslíku | BSK ₅ | mg/l | 6 |
| 3 | chemická spotřeba kyslíku | CHSK _{Cr} | mg/l | 35 |
| 4 | celkový organický uhlík | TOC | mg/l | 13 |
| <i>Živiny</i> | | | | |
| 5 | celkový fosfor | P _{celk.} | mg/l | 0,15 |
| 6 | celkový dusík | N _{celk.} | mg/l | 8 |
| 7 | volný amoniak | NH ₃ | mg/l | 0,05 |
| 8 | amoniakální dusík | N-NH ₄ | mg/l | 0,5 |
| 9 | dusitanový dusík | N-NO ₂ | mg/l | 0,05. |
| 10 | dusičnanový dusík | N-NO ₃ | mg/l | 7 |
| 11. | organický dusík | Norg. | mg/l | 2,25 |
| <i>Základní chemické složení</i> | | | | |
| 12 | teplota vody | t | °C | 25 |
| 13 | reakce vody | pH | - | 6-8 |
| 14 | rozpuštěné látky sušené | RL ₁₀₅ | mg/l | 1000 |
| 15 | rozpuštěné látky žíhané | RL ₅₅₀ | mg/l. | 600 |
| 16 | nerozpuštěné látky | NL ₁₀₅ | mg/l | 25 |
| 17 | chloridy | Cl | mg/l | 250 |
| 18 | fluoridy | F | mg/l | 1 |
| 19 | sírany | SO ₄ | mg/l | 300 |
| 20 | vápník | Ca | mg/l | 250 |
| 21 | hořčík | Mg | mg/l | 150 |
| 22 | mangan celkový | Mn | mg/l | 0,5 |
| 23 | železo celkové | Fe | mg/l | 2 |
| <i>Doplňkové chemické složení</i> | | | | |
| 24 | hliník | Al | μg/l | 1 500 |
| 25 | sulfidy, sulfan | H ₂ S | mg/l | 0,015 |
| 26 | celkový chlor | HClO | mg/l | 0,0053) |
| 27 | nepolární extrahovatelné látky 4) | NEL | mg/l | 0,1 |
| 28 | tenzidy aniontové | PAL-A | mg/l | 0,6 |
| 29 | kyanidy snadno uvolnitelné | HCN | mg/l | 0,01 |
| 30 | kyanidy celkové | CN _{celk} | mg/l | 0,7 |
| 31 | AOX | AOX | mg/l | 0,03 |
| <i>Radioaktivita</i> | | | | |
| 32 | celková aktivita alfa | a _α | Bq/l | 0,35) |
| 33 | celková objemová aktivita beta | a _β | Bq/l | 15) |
| 34 | celková objemová aktivita beta korigovaná na draslík 40 | a _{β-40} K | Bq/l | 0,55) |
| 35 | radium | ²²⁶ Ra | Bq/l | 0,3 5) |
| 36 | tritium | ³ H | Bq/l | 4 000 |

| <i>Bakteriální znečištění</i> | | | | |
|--|---|------------|--------|---------------------|
| 37 | koliformní bakterie | KOLI | KTJ/ml | 200 |
| 38 | termotolerantní (fekální) koliformní bakterie | FKOLI | KTJ/ml | 40 |
| 39 | intestinální enterokoky | ENT | KTJ/ml | 20 |
| <i>Nebezpečné a zvláště nebezpečné látky</i> | | | | |
| 42 | anilin | 62-53-3 | µg/l | 10 |
| 43 | antimon | 7440-36-0 | µg/l | 500 |
| 44 | anthracen | 120-12-7 | µg/l | 0,1 |
| 45 | arsen | 7440-38-2 | µg/l | 20 |
| 46 | atrazin | 1912-24-9 | µg/l | .0,5 |
| 49 | baryum | 7440-39-3 | µg/l | 500 |
| 50 | benzen | 71-43-2 | µg/l | 30 |
| 51 | beryllium | 7440-41-7 | µg/l | 1 |
| 52 | bor | 7440-42-8 | µg/l | 400 |
| 53 | cín | 7440-31-5 | µg/l | 25 |
| 54 | DDT (suma izomerů a kongenerů) | | µg/l | 0,025 ⁶⁾ |
| 55 | p,p'-DDT | 50-29-3 | µg/l | 0,01 |
| 57 | 3,4,-dichloranilin | 95-76-1 | µg/l | 2 |
| 58 | 1,2-dichlorethan(EDC) | 107-06-2 | µg/l | 1 |
| 59 | 1,2-dichlorethen (cis a trans izomery) | 540-59-0 | µg/l | 10 |
| 60 | 2,4-dichlorfenol | 120-83-2 | µg/l | 10 |
| 61 | dichlormethan | 75-09-2 | µg/l | 10 |
| 62 | di(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP) | 117-81-7 | µg/l | 10 |
| 70 | fenoly jednosytné | | µg/l | 5 |
| 72 | hexachlorbenzen (HCB) | 118-74-1 | µg/l | 0,005 |
| 73 | hexachlorbutadien (HCBd) | 87-68-3 | µg/l | 0,1 |
| 74 | chlorbenzen | 108-90-7 | µg/l | 1 |
| 76 | chlorované alkany C 10-13 | 85535-84-8 | µg/l | 0,5 |
| 78 | chrom | 7440-47-3 | µg/l | 50 |
| 80 | isopropylbenzen | 98-82-8 | µg/l | 1,4 |
| 81 | isoproturon | 34123-59-6 | µg/l | 0,3 |
| 82 | kadmium | 7440-43-9 | µg/l | 1 |
| 83 | kobalt | 7440-48-4 | µg/l | 10 |
| 84 | kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) | 60-00-04 | µg/l | 10 |
| 85 | kyselina nitriltriocetová (NTA) | 139-13-9 | µg/l | 10 |
| 88 | měď | 7440-50-8 | µg/l | 30 |
| 89 | molybden | 7439-98-7 | µg/l | 50 |
| 90 | 2-chlorfenol | 95-57-8 | µg/l | 0,1 |
| 91 | naftalen | 91-20-3 | µg/l | 1 |
| 92 | nikl | 7440-02-0 | µg/l | 50 |
| 93 | nitrobenzen | 98-95-3 | µg/l | 10 |
| 96 | olovo | 7439-92-1 | µg/l | 15 |
| 97 | parathion-ethyl | 56-38-2 | µg/l | 0,005 |
| 98 | parathion-methyl | 298-00-0 | µg/l | 0,01 |
| 99 | pentachlorbenzen | 608-93-5 | µg/l | 0,2 |
| 100 | pentachlorfenol (PCP) | 87-86-5 | µg/l | 0,01 |
| 101 | rtuť | 7439-97-6 | µg/l | 0,1 |

| | | | | |
|-----|--|-----------|------|-----------|
| 102 | selen | 7782-49-2 | µg/l | 5 |
| 106 | stříbro | 7440-22-4 | µg/l | 10 |
| 107 | suma dichlorbenzenů | | µg/l | 0,5 9) |
| 108 | suma polycyklických aromatických uhlovodků (PAU) | | µg/l | 0,2 10) |
| 109 | suma polychlorovaných bifenyků (PCB) | | µg/l | 0,012 11) |
| 110 | suma izomerů hexachlorcyklohexanu | 608-73-1 | µg/l | 0,05 12) |
| 111 | tetrachlorethen (perchlorethylen, PER) | 127-18-4 | µg/l | 0,5 |
| 112 | tetrachlormethan | 56-23-3 | µg/l | 1 |
| 113 | toluen | 108-88-3 | µg/l | 5 |
| 114 | 1,1,1-trichlorethan | 71-55-6 | µg/l | 130 |
| 117 | 2,4,6-trichlorfenol | 88-06-2 | µg/l | 0,1 |
| 118 | trichlormethan (chloroform) | 67-66-3 | µg/l | 1 |
| 119 | trichlorethen (trichlorethylen, TRI) | 79-01-6 | µg/l | 1 |
| 120 | uran | 7440-61-1 | µg/l | 50 14) |
| 121 | vanad | 7440-62-2 | µg/l | 50 |
| 122 | vinylchlorid | 75-01-4 | µg/l | 2 |
| 123 | suma xylenů (o-xylen a p-xylen) | 1330-20-7 | µg/l | 30 |
| 124 | zinek | 7440-66-6 | µg/l | 200 |

3 Vybrané rozbory vod

3.1 Chuť

Definice a vlastnosti

- chuť se zjišťuje u vzorků pitných vod
- chuť vody způsobují látky ve vodě obsažené
- obvykle látky, které způsobují pach, ovlivňují i chuť
- některé (rozpuštěné) látky ovlivňují jen chuť
- chuť vody je výrazně ovlivňována koncentrací:
 - Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu,
 - HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_2 ,
- závisí jak na jejich koncentracích, tak na jejich poměru
 - $\text{Ca} + \text{Mg} : \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$
- celková mineralizace
 - pod 75 mg/l nevhodná
 - kolem 200 mg/l příznivá
 - větší než 500 mg/l nepříznivá
 - nad 800 mg/l výskyt chuťových závad
- nejvhodnější pH pro chuť je 6,5 – 7,5

Stanovení chuti

- stanovuje se u vzorků pitných vod, bakteriologicky nezávadných a neobsahujících toxické látky

Princip

- chuť se zjišťuje smyslově a vyjadřuje popisem

Postup

- stanovuje se co nejdříve po odběru vzorku
- stanovuje se při teplotě 20 – 23°C
- stanovení se zúčastňuje několik posuzovatelů (nezaučených 20 – 30; zaučených 8 – 12)
- hodnotí se základní chuti: sladká, slaná, kyselá, hořká
- přidávají se popisy dalších vjemů: svíravá, kovová, zemitá, trpká, louhovitá, železitá, mdlá, zatuchlá atd.

Vyhodnocení

- vyhodnocuje se intenzita chuti

| | |
|---|---|
| 0 | žádná intenzita |
| 1 | sotva znatelná intenzita na jazyku po vyprázdnění úst |
| 2 | znatelná intenzita bez doznívání po vyprázdnění úst |
| 3 | dobře znatelná intenzita |
| 4 | silná intenzita |
| 5 | extrémní intenzita |

Limit

- pro pitnou vodu platí, že chuť musí být přijatelná pro odběratele

3.2 Pach

Definice a vlastnosti

- látky způsobující pach mohou být přírodního původu z biologických procesů (odumírání rostlin, řas, sinic, ..., činnost mikroorganismů, ...)
- u podzemních vod se pachově nejvíce uplatňuje sulfan, oba zdroje jsou označovány jako *primární* zdroje
- odpadní vody z průmyslu, měst a zemědělství
- speciální druh pachu vzniká chlorací, tento zdroj se pak nazývá *sekundární* zdroj
- druh a síla pachu se stanovuje orientačně již na místě
- na výsledném pachu se většinou podílí více látek
- pach pitné vody je podmíněn složením surové vody použité k přípravě

Stanovení pachu

- stanovuje se především u pitných vod

Princip

- pach se stanovuje smyslově a vyjadřuje se popisem

Postup

- stanovuje se co nejdříve po odběru vzorků
- stanovuje se při dvou teplotách: 20°C a 60°C
- stanovení se zúčastňuje několik posuzovatelů (nezaučených 20 – 30; zaučených 8 – 12)
- vzorky se nesmí konzervovat a analýzu je nutno provést co nejrychleji
- do Erlenmeyerovy baňky se odměří 250 ml vody vytemperované na 20 st.C, baňka se uzavře a několikrát protřepe, ihned po otevření se hodnotí pachotvorné látky
- stejně se postupuje při 60°C
- druh pachu se vyjadřuje slovně: zemitý, fekální, hnilobný, plísňový, rašelinový, po jednotlivých chemikáliích

Vyhodnocení

- hodnotí se v šesti stupních při obou teplotách

| | | |
|---|-------------|---------------------------|
| 0 | žádný | nelze zjistit |
| 1 | velmi slabý | pouze odborník |
| 2 | slabý | spotřebitel po upozornění |
| 3 | znatelný | spotřebitel |
| 4 | zřetelný | nechuť k požití |
| 5 | velmi silný | nelze pít vodu |

Limit

- pro pitnou vodu platí, že pach musí být přijatelný pro odběratele

3.3 Barva

- barva vody je optická vlastnost vyvolávající změnu spektrálního složení procházejícího viditelného světla
- protože voda světlo téměř neabsorbuje, je v tenkých vrstvách bezbarvá, avšak v metrových vrstvách se jeví jako světle modrá
- skutečná barva vody je barva způsobená jen rozpuštěnými látkami
- přírodní vody jsou zbarveny především huminovými kyselinami, fulvokyselinami (žlutohnědě), železem (červenohnědě)
- zdánlivá barva je způsobena rozpuštěnými i nerozpuštěnými látkami
- např. zelená, zelenomodrá barva bývá způsobena přítomností sinic a řas
- antropogenní původ barvy: průmyslové odpadní vody, vody z výroby celulosy, fenolové odpadní vody, vody z barvíren, vody z ČOV

Vzorkování

- vzorky se odebírají do průhledných skleněných vzorkovnic objemu nejméně 1 litr (dokonalá čistota!)
- rozbor se provádí ihned, nebo do 24 h (skladování při 4°C)

Stanovení barvy

a) vizuální stanovení

- hodnotí se slovně: sleduje se barva v rozptýleném světle proti bílému pozadí
- intenzita se vyjadřuje: žádná, slabá, světlá, tmavá
- odstín se vyjadřuje: žlutý, žlutohnědý, nazelenalý, ...

b) srovnání odstínu se standardy

- principem je srovnání barvy s kolorimetrickou škálou
- (od 5 do 70 mg.l⁻¹)
- škála se vytvoří různými koncentracemi směsi chloroplatičitanu draselného (K₂PtCl₆) a hexahydrátu chloridu kobaltnatého (CoCl₂.6 H₂O)
- postup: srovnává se, se kterou trubicí je barva shodná
- vyhodnocení: výsledky se vyjadřují v miligramech platiny na litr vody mg.l⁻¹ Pt
- zaokrouhluje se na nejbližších 5 mg.l⁻¹ Pt

c) objektivní metody (instrumentální)

- principem je fotometrické stanovení absorbance filtrovaného vzorku při daných vlnových délkách

1) měření v rozsahu celého spektra viditelného světla umožňuje získat objektivní hodnocení barvy vody, proto se měří absorbance v intervalu 330 nm až 780 nm a zapisuje se poloha jednoho nebo více maxim (λ_{\max}), výpočtem se získá spektrální absorpční koeficient v m⁻¹

2) měření při vlnové délce 436 nm

měří se absorbance vzorku a ta se vyjádří přepočtem jako mg.l⁻¹ Pt: 1 mg.l⁻¹ Pt = 0,025.A₄₃₆

Limity

- pro pitnou vodu, balenou pitnou vodu, kojeneckou balenou pitnou vodu platí limit 20 mg.l⁻¹ Pt
- přírodní vody mívají jednotky až několik set mg.l⁻¹ Pt

3.4 Průhlednost

Definice a vlastnosti

- vlastnost vody ovlivněná barvou vody a jejím zákalem
- poskytuje přibližnou informaci o kvalitě vody
- měří se u povrchových a odpadních vod (vody odcházející z ČOV)

Stanovení průhlednosti zkušební deskou

Princip

- měří se hloubka, v níž přestává být viděna bílá deska

Postup

- bronzová deska pokrytá bílým plastem se 6 otvory se připevní na lano, na kterém je vyznačena stupnice délky
- deska je čtvercová o straně 230 cm, nebo kotouč o průměru 20 cm
- deska se spouští do vody tak hluboko, kdy je právě neviditelná
- pak se při vytahování určuje, kdy je právě viditelná
- provádí se několikrát a výsledek se průměruje

Výsledky měření

- udávají se v cm
- přesnost na dvě platné číslice

Stanovení průhlednosti trubicí (laboratorní stanovení)

Princip

- měří se výška sloupce vody, při které se standardizované písmo o velikosti 3,5 mm nedá číst

Postup

- trubice s průměrem 2,5 cm a výškou 60 cm má dělení po 1 cm
- na dně je daný text
- přiléváním vzorku se zkouší, zda je písmo čitelné

Výsledky měření

- výsledky se udávají v cm
- odečítá se s přesností na 1 cm

Poznámka

Místo písma se také používá vzor. Sleduje se zřetelnost rozhraní mezi bílou a tmavou částí vzoru.

3.5 Zákaly

Definice a vlastnosti

- zákaly je snížení průhlednosti vody nerozpuštěnými látkami
- tyto látky jsou většinou koloidně rozptýlené
- podzemní vody jsou zakaleny jen zřídka (anorganické)
- povrchové vody bývají zakaleny splachem půdních vrstev, planktonem a zvířenými dnovými sedimenty
- zákaly ze splaškových odpadních vod je tvořen převážně organickými látkami
- zákaly dávají pitné a užitkové vodě nežádoucí vzhled

Stanovení zákalu

Orientační stanovení

- se provádí pomocí zkušební desky nebo zkušební trubice (viz průhlednost)

Kvantitativní stanovení

- měří se útlum zářivého toku procházející kapalinou: *turbidimetrie*
- nebo se měří intenzita rozptýleného záření kapalinou: *nefelometrie*

Turbidimetrické stanovení:

- připraví se zásobní suspenze formazinu (produkt reakce síranu hydrazina a hexamethylentetraminu)
- z ní se připraví pracovní roztoky o koncentraci 1 – 40 ZF
- roztoky se proměří fotometrem a zhotoví se kalibrační přímka (560 nm, 860 nm)
- proměří se vzorek a odečte se z kalibrační přímky zakalení

Vyjadřování výsledků

- zákaly se vyjadřují v tzv. *turbidimetrických formazinových jednotkách ZFt*
- jsou bezrozměrné, platí 1 ZF = 1 mg SiO₂ v 1 litru vody

Nefelometrické stanovení:

- je zcela shodné s turbidimetrickým
- měří se ale rozptýlení světla při průchodu vzorkem
- přístroj se jmenuje nefelometr

Vyjadřování výsledků

- zákaly se vyjadřují v tzv. *nefelometrických formazinových jednotkách ZFn*
- v literatuře lze najít i jednotku NTU, která je rovná ZFn

Limit

- pro pitnou vodu limit 5 ZF_(t,n)
- pro kojeneckou vodu limit 2 ZF_n

Poznámka

Zákaly se měří před filtrací i po filtraci vzorku.

3.6 Teplota

Definice a vlastnosti

- měří se při odebrání vzorku
- pro pitnou vodu je optimální 8 – 12°C
- má vliv na kyslíkové poměry, rozklad organických látek apod.

Stanovení teploty

Princip

- teplota se měří rtuťovým nebo elektrickým teploměrem se stupnicí dělenou po 0,1 nebo 0,05°C

Postup

- měří se současně s odběrem vzorku
- teploměr se ponoří přímo do odebírané vody, pokud to není možné, odebere se minimálně jeden litr vody do předem vytemperované láhve
- při měření se musí zamezit přímému slunečnímu svitu
- odečítá se s přesností 0,1°C

Vyjadřování výsledků

- teplota se uvádí ve °C s přesností na 0,1°C

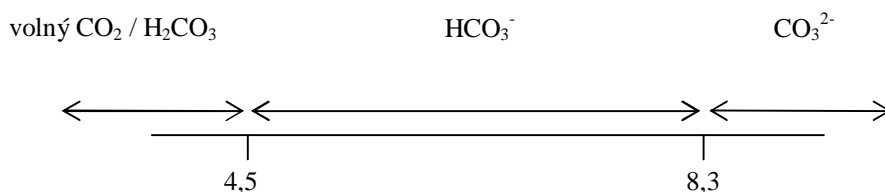
3.7 Neutralizační kapacita

Definice a vlastnosti

Neutralizační kapacita je schopnost vody vázat určité látkové množství kyseliny (kyselinová neutralizační kapacita) nebo zásady (zásadová neutralizační kapacita) do zvolené hodnoty pH. Je mírou tlumivé kapacity v daném rozmezí pH.

Volba pH závisí na účelu, kterému má stanovení neutralizační kapacity sloužit. Jako příklad mohou posloužit průmyslové odpadní vody. U těchto vod je vhodné volit $\text{pH} = 7$, neboť tak lze přibližně určit spotřebu kyseliny nebo zásady na neutralizaci odpadních vod.

Dá se stanovit pH tak, aby NK odpovídala titračním exponentům uhličitanového systému $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$. Tento systém převážně zcela převažuje v přírodních a užitkových vodách.



Zásadová neutralizační kapacita

Definice

Zásadovou neutralizační kapacitou (ZNK) se rozumí takové látkové množství silné jednosytné zásady v mmol, které spotřebuje 1 litr vody k dosažení určitého pH.

Stanovení

- stanovuje silnou zásadou, obvykle hydroxidem sodným NaOH o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ nebo $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$;
- označuje se ZNK;
- vypočítává se podle vzorce:

$$\text{ZNK} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{NaOH}} \cdot 10^3}{V_{\text{vzorek}}}$$

V_{NaOH} – objem hydroxidu sodného spotřebovaného při titraci v ml

c_{NaOH} – koncentrace titračního roztoku hydroxidu sodného mol.l^{-1}

f_{NaOH} – stanovený faktor titračního roztoku hydroxidu sodného

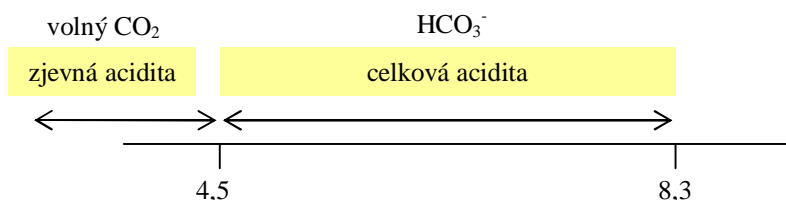
V_{vzorek} – původní objem titrovaného vzorku v ml

ZNK – zásadová neutralizační kapacita v mmol.l^{-1}

- pro vody přírodní, pitné a užitkové se volí tyto hodnoty pH:

ZNK_{4,5} – zásadová kapacita do pH 4,5 tzv. **zjevná acidita**;

ZNK_{8,3} – zásadová kapacita do pH 8,3 tzv. **celková acidita**.



Při ZNK do pH 8,3 probíhají reakce $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ (vytitrování volného oxidu uhličitého). Zároveň se titrují i jiné slabé kyseliny (anorganické i organické) nebo jejich soli,

kteře se mohou hydrolyzovat za vzniku iontu H_3O^+ . U většina přírodních vod je jejich množství zanedbatelné. Výjimkou jsou však humusové kyseliny.

Má-li voda pH pod 4,5, pak se titrují i silné kyseliny a jejich hydrogenanionty.

Kyselinová neutralizační kapacita

Definice

Kyselinovou neutralizační kapacitou (KNK) se rozumí takové látkové množství jednosytné silné kyseliny v mmol, které spotřebuje 1 litr vody k dosažení určité hodnoty pH.

Stanovení

- stanovuje silnou kyselinou, obvykle kyselinou chlorovodíkovou HCl o koncentraci 0,1 mol.l⁻¹ nebo 0,01 mol.l⁻¹;
- označuje se KNK;
- vypočítává se podle vzorce:

$$ZNK = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}} \cdot 10^3}{V_{\text{vzorek}}}$$

V_{HCl} – objem kyseliny chlorovodíkové spotřebované při titraci v **ml**

c_{HCl} – koncentrace titračního roztoku chlorovodíkové spotřebované **mol.l⁻¹**

f_{HCl} – stanovený faktor titračního roztoku chlorovodíkové spotřebované

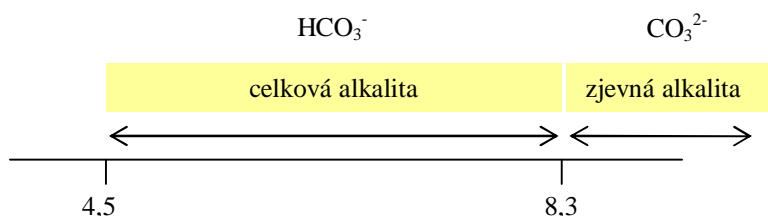
V_{vzorek} – původní objem titrovaného vzorku v **ml**

KNK – kyselinová neutralizační kapacita v **mmol.l⁻¹**

- pro vody přírodní, pitné a užitkové se volí tyto hodnoty pH:

KNK_{4,5} – zásadová kapacita do pH 4,5 tzv. **celková alkalita**;

KNK_{8,3} – zásadová kapacita do pH 8,3 tzv. **zjevná alkalita**.



3.8 CHSK – chemická spotřeba kyslíku

Definice

- je definována jako *množství kyslíku, které se za přesně stanovených podmínek spotřebuje na oxidaci organických látek* ve vodě silným oxidačním činidlem
- tímto činidlem může být dichroman (Cr) nebo manganistan (Mn)
- CHSK je tedy důležitým ukazatelem organického znečištění vod
- je nedílnou součástí každého rozboru všech typů vod
- CHSK je parametrem, který stanovuje kyslíkový režim ve vodách a napomáhá dělit vody do tříd čistoty

Stanovení

- vzhledem k různorodosti přítomných organických látek a jejich schopnosti přecházet při oxidaci do různých oxidačních stavů je možných metod celá řada
- proto se zavádí pouze určité metody
 1. CHSK – Mn : oxidovatelnost manganistanem
 2. CHSK – Cr : oxidovatelnost dichromanem
- dichromanová metoda je účinnější a hodnoty CHSK – Cr bývají u všech vod vyšší než CHSK - Mn
- manganistanová metoda je daleko jednodušší, a ekonomičtější (méně činidel, energie...)
- v pitných vodách se používá CHSK – Mn, protože dichromanová metoda se hůře reprodukuje
- v odpadních vodách se používá na celém světě CHSK – Cr

Stanovení CHSK – Mn, podle Kubela

- metoda je založena na oxidaci organických látek manganistanem draselným v prostředí kyseliny sírové při desetiminutovém varu
- oxidace se dělá přebytkem manganistanu a jeho úbytek je úměrný množství organických látek

Stanovení CHSK –Cr, standardní metoda

- metoda je založena na oxidaci organických látek dichromanem v silně kyselém prostředí (kyselina sírová) při dvouhodinovém varu
- oxidace je katalyzována stříbrnými ionty
- množství spotřebovaného dichromanu se zjistí titračně a je úměrné množství organických látek

Výsledky

- uvádějí se v mg/l (že se jedná o miligramy kyslíku je zřejmé a nezapisuje se to!)
- zaokrouhlování na tři platné cifry

Limity

- CHSK – Mn : v pitných vodách je limit: 3 mg/l
- CHSK – Cr : v povrchových vodách je imisní standard 35 mg/l; jinak se povrchové vody dělí do tříd čistoty podle hodnot do pěti tříd čistoty:

| | | I | II | III | IV | V |
|--------------------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Chemická spotřeba kyslíku - Mn | mg.l ⁻¹ | <5 | <10 | <15 | <25 | >25 |
| Chemická spotřeba kyslíku - Cr | mg.l ⁻¹ | <15 | <25 | <35 | <55 | >55 |

3.9 Rozpuštěný kyslík

Definice a vlastnosti

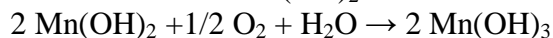
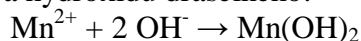
- kyslík je nejvýznamnější z rozpuštěných plynů ve vodě
- množství rozpuštěného kyslíku závisí výrazně na teplotě a tlaku
- nemá význam hygienický ani chuťový (ovlivňuje chuť jen nepřímo)
- má zásadní význam pro stanovení v povrchových vodách jako ukazatel kyslíkového režimu; jeho sledování je nutné pro vody určené k chovu ryb = vody lososovité a kaprovité
- podle tohoto ukazatele se řadí povrchové vody do tříd čistoty
- je nezbytný pro analytické stanovení BSK₅

Stanovení

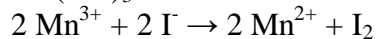
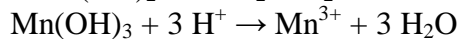
- vzorky se odebírají do zvláštních skleněných vzorkovnic se seříznutou zátkou tzv. kyslíkovou; nesmí se do nich dostat vzduch
- pokud není možno kyslík stanovit na místě musí se vzorek fixovat (konzervace)
- vzorek se fixuje přímo v kyslíkovkách
- je nutno zaznamenat teplotu odebrané vody a popřípadě i atmosférický tlak

Stanovení jodometrickou titrací

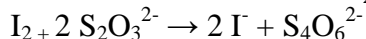
- kyslík rozpuštěný ve vodě reaguje s hydroxidem manganatým v alkalickém prostředí za vzniku ekvivalentního množství hydroxidu manganitého a manganičitého
- vyšší oxidační stupně manganu se stanoví klasicky jodometrickou titrací
- kyslík se tedy stanovuje nepřímo jako jod; probíhají tyto reakce
- po přidavku síranu manganatého a hydroxidu draselného:



po přidavku kyseliny sírové:



při titraci thiosíranem:



Výsledky

- uvádějí se v mg/l nebo % nasycení
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

Limity

- v povrchových vodách je limit nasycení min 70% neboli > 6 mg/l
- u kaprovitých vod ≥ 7 mg/l; u lososovitých vod ≥ 9 mg/l

Rozdělení povrchových do tříd čistoty podle obsahu kyslíku:

| | | I | II | III | IV | V |
|-------------------|--------------------|----|----|-----|----|----|
| Rozpuštěný kyslík | mg.l ⁻¹ | >7 | >6 | >5 | >3 | ≤3 |

3.10 BSK – biochemická spotřeba kyslíku

Definice a vlastnosti

- je definována jako množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy při biochemických procesech na biochemickou oxidaci (rozklad) organických látek za aerobních podmínek
- BSK se používá k nepřímému stanovení organických látek, které podléhají biochemickému rozkladu
- stanovuje se u vod povrchových, odpadních, průmyslových (zejména potravinářských)
- patří mezi ukazatele podle kterých se zařazují povrchové vody do tříd čistoty
- závisí na teplotě, druhu mikroorganismů, jejich počtu, množství kyslíku, pH
- protože podobně jako u CHSK je možností stanovení více, přijal se určitý standard
- na celém světě se používá metoda pětidenní BSK₅ (zřed'ovací – standardizovaná metoda)

Stanovení

- stanovuje se obsah kyslíku první a pátý den inkubace
- inkubací se rozumí temperování vzorku na 20 °C po celou dobu pro analýzu (termostat)
- metoda nepotřebuje žádné mimořádné přístrojové vybavení
- nevýhodou je, že tyto podmínky jsou jiné než v reálném prostředí

Stanovení standardní zřed'ovací metodou

- BSK₅ se stanoví jako rozdíl koncentrací rozpuštěného kyslíku ve vzorku před proběhnutím a po proběhnutí biochemické oxidace organických látek při 20 °C
- koncentrace rozpuštěného kyslíku se stanoví jodometricky

Výsledky

- vyjadřují se v mg/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

Limity

- v povrchových vodách je imisní limit 6 mg/l; jinak se povrchové vody dělí do tříd čistoty podle hodnot do pěti tříd čistoty:

| | | I | II | III | IV | V |
|------------------------------|--------------------|----|----|-----|-----|-----|
| Biochemická spotřeba kyslíku | mg.l ⁻¹ | <2 | <5 | <10 | <15 | >15 |

Poznámka

Velmi významným ukazatelem, umožňující přibližný odhad poměrného zastoupení látek podléhajících biologickému rozkladu za aerobních podmínek, je poměr BSK : CHSK.

3.11 Chlor

Definice a vlastnosti

- chlor se používá k desinfekci vody
- je ve vodě značně rozpustný a hydrolyzuje na kyselinu chlornou a chlorovodíkovou
$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$$
- disociace závisí na pH, při pH <5 je přítomen v molekulární formě, při pH > 10 jen jako ClO^-

aktivní chlor: všechny formy chloru, které v kyselém prostředí oxidují jodidy na jód

volný aktivní chlor: molekulární chlor a chlor v chlornanech

vázaný aktivní chlor: chlor vázaný v produktech chlorace (chloramin)

- pro desinfekci vody se stanovuje potřeba chloru tj. množství, které způsobí definovaný přebytek aktivního chloru
- chlor se podílí na celé řadě reakcí (s fenoly, amoniakem...)

Stanovení

- pro stanovení chloru se používají metody odměrné, spektrofotometrické a polarografické
- nejčastěji je používána metoda spektrofotometrická

Stanovení aktivního chloru po reakci s o-tolidinem

- při reakci s o-tolidinem vzniká žlutě zbarvená látka (voda se žlutě zbarví)
- intenzita zbarvení se měří při 435 nebo 490 nm
- reakci mohou ovlivňovat i Mn, Fe, dusitany
- reakce je závislá na pH (< 1,3) a asi 3 násobným nadbytkem o-tolidinu
- vzhledem k tomu, že se jedná o optickou metodu je třeba dát pozor na čistotu skla

Stanovení jodometrickou titrací

- chlor uvolňuje v kyselém prostředí z roztoku jodidů ekvivalentní množství jódu, který se stanoví titrací roztokem thiosíranu sodného

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry nebo na dvě desetinná místa

Limity

- v pitných vodách je limit 0,3 mg/l

3.12 Amoniakální dusík

Definice a vlastnosti

- vyskytuje se ve všech druzích vod
- poměr NH_4^+ a NH_3 je závislý na pH, při $\text{pH} < 7$ a teplotě $20\text{ }^\circ\text{C}$ se vyskytuje pouze jako iont NH_4^+
- amoniakální dusík patří mezi parametry podle nichž se člení povrchové vody do tříd čistoty
- je indikátorem znečištění živočišnými odpady
- amoniakální dusík je nedílnou součástí dusíkové bilance přírodních i odpadních vod
- stanovení patří mezi nejběžnější a to ve všech typech vod

Stanovení

- nejčastěji se používá absorpční spektrofotometrická metoda s Nesslerovým činidlem nebo indofenolová metoda
- Nesslerova metoda je nenáročná, vzorek se po reakci zbarví žlutě a intenzita zbarvení odpovídá množství amoniakálního dusíku

Stanovení Nesslerovým činidlem

- stanovení je založeno na reakci amoniaku a hydroxidu alkalických kovů s tetrajodortuřnatanem sodným za vzniku tzv. Millonovy báze
- vzniklá báze vytváří koloidní žlutohnědé roztoky jejichž intenzita se měří spektrofotometricky při 425nm

Stanovení indofenolem

- postupuje se podobně jako u Nesslerovy metody, ale vzniká indofenolové barvivo intenzivně modrého zbarvení

U obou metod v případě interferencí (aminy, sulfidy, kyanidy) je nutno amoniak vydestilovat.

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

Limity

- u pitné vody je limit $0,5\text{ NH}_4^+\text{ mg/l}$
- v povrchových vodách je limit $0,64\text{ NH}_4^+\text{ mg/l}$

| | | I | II | III | IV | V |
|----------------------|--------------------|---------|---------|--------|--------|--------|
| amoniakální dusík | mg.l^{-1} | $<0,3$ | $<0,5$ | $<1,5$ | $<5,0$ | $>5,0$ |
| přepočet pro amoniak | mg.l^{-1} | $<0,39$ | $<0,64$ | $<1,9$ | $<6,4$ | $>6,4$ |

3.13 Dusičnany

Definice a vlastnosti

- dusičnany NO_3^- se vyskytují ve všech typech vod
- v neznečištěných vodách jsou obvykle v nízkých koncentracích max. desítky mg/l
- jejich výskyt ve vodách je proměnlivý
- zdrojem znečištění mohou být čističky a průmyslové vody
- také ze zemědělství, hromady hnoje, močůvka apod.
- dusík je nutrient a způsobuje eutrofizaci vod
- dusičnany nejsou pro člověka primárně toxické, ale mohou se v zažívacím traktu měnit na toxickejší dusitany a ty mohou způsobit methemoglobinaemii
- dusičnany se stanovují ve všech typech vod

Stanovení

- dusičnany se musí stanovovat okamžitě po odběru nebo je nutno vzorky konzervovat
- pro jejich stanovení existuje mnoho metod
- nejčastější jsou spektrofotometrie a použití iontově selektivní elektrody

Fotometrické stanovení

- vzorky reagují se salicylanem sodným za přítomnosti kyseliny sírové vzniklé nitroderiváty kyseliny salicylové se alkalizují silným hydroxidem
- vzniká žlutě zbarvený produkt, jehož barevná intenzita je přímo úměrná koncentraci dusičnanů
- využívá se metody kalibrační přímky

Výsledky

- výsledky se vyjadřují jako NO_3^- v mg/l nebo jako dusičnanový dusík N-NO_3^- v mg/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

Limity

- u pitné vody je limit 50 NO_3^- mg /l
- pro kojenecké vody je limit 10 NO_3^- mg /l

3.14 Dusitany

Definice a vlastnosti

- dusitany NO_2^- jsou obsaženy ve všech typech vod, koncentrace jsou ale velmi nízké ($\mu\text{g/l}$)
- v odpadních vodách mohou být koncentrace vyšší desítky mg/l
- ve vodách mohou vzniknou redukcí dusičnanů nebo oxidací amonných iontů
- jsou indikátorem fekálního znečištění vod a proto se jejich rozbor posuzuje společně mikrobiologickým rozbohem
- jsou hygienicky významné neboť mohou způsobit methemoglobinaemii
- v žaludku se mohou měnit na N-nitrosoaminy, které jsou potenciální karcinogeny
- jejich stanovení je součástí stanovování kvality pitných vod

Stanovení

- jelikož jsou nestálé, je nutné provést analýzu ihned nebo konzervovat vzorek
- nejčastěji se stanovují fotometricky, využívá se vzniku *azobarviv*

- nejznámější je metoda využívající kyselinu sulfanilovou za vzniku červeného azobarviva

Výsledky

- výsledky se vyjadřují jako NO_2^- v mg/l nebo jako dusitanový dusík N-NO_2^- v mg/l
- zaokrouhluje se na dvě desetinná čísla

Limity

- u pitné vody je limit $0,5 \text{ NO}_2^-$ mg /l
- pro kojenecké vody je limit $10,02 \text{ NO}_3^-$ mg /l

Poznámka

Pro limity dusičnanů a dusitanů v pitných vodách platí společné kritérium, které je nezbytné splnit, viz. poznámky ve k vyhlášce MZd 187/2005 Sb.

Obdobně pro limity povrchových vod je vhodnějším kritériem jakosti vod tzv. celkový dusík, který stanovuje jako součet všech tří forem anorganického dusíku a organického dusíku. Označuje se N_{celk} .

3.15 Sodík a draslík

Definice a vlastnosti

- sodík a draslík jsou běžnou součástí všech přírodních vod, sodík obvykle převládá
- vyskytují se převážně jako kationty
- nemají hygienický význam; nadbytek sodíku může přivodit chuťové vjemy
- v požadavcích na kvalitu pitné vody není obsah K limitován
- stanovuje se proto zejména ve vodě minerální; není ale vyžadován vyhláškou MZd 275/2004 Sb.
- stanovení v pitné či jiné vodě je účelové

Stanovení

- historicky nejstarší je gravimetrické stanovení jako chlorid sodný, chloristan draselný
- nejmodernější a nejrychlejší metodou je stanovení AAS (atomová absorpční spektrofotometrie)
- nejpěknější je však plamenová emisní fotometrie

Stanovení AAS

- vlnová délka spektrální rezonanční čáry pro sodík je 589 nm a pro draslík 770 nm
- v plameni (acetylen – vzduch, propan – butan – vzduch) se přivedou atomy do excitovaného stavu a pohlí část záření charakteristické vlnové délky
- tato změna v intenzitě záření se projeví na detektoru a je úměrná množství Na resp. K
- u emisní metody se měří záření které se uvolní při návratu z excitovaného atomu do základního stavu

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

Limity

- pro pitnou vodu 200 Na mg/l; draslík nemá limitní hodnotu
- pro kojeneckou vodu 20 Na mg/l
- pro přírodní pitnou vodu 100 Na mg/l

3.16 Vápník a hořčík (Ca + Mg)

Definice a vlastnosti

- jsou běžnou součástí podzemních i povrchových vod
- jejich obsah je podmíněn geologickými poměry ve zvodnělých vrstvách
- koncentrace vápníku a hořčíku závisí na množství rozpuštěného oxidu uhličitého
- hořčík se zpravidla vyskytuje ve vodách v nižších koncentracích než vápník
- v normách je uveden pojem tvrdost vody – definována jako součet koncentrací Ca + Mg (+ Sr, Ba)

Stanovení

- vápník a hořčík lze společně stanovit chelatometricky při pH = 10
- samostatně lze stanovit vápník při pH = 12 – 13, hořčík se dopočítá rozdílem
- samostatně hořčík lze stanovit chelatometricky při pH = 10 po odstranění vápníku šťavelanem
- nejmodernější je však stanovení pomocí AAS

Společné stanovení vápníku a hořčíku chelatometricky

- pro chelatometrii se používá disodná sůl etylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA), která má v ČR název chelaton3.
- chelaton reaguje s iontem Ca, nebo Mg vždy 1 : 1 a vzhledem k tomu, že se u reakce uvolňují protony H⁺ je třeba udržovat stabilní pH (tlumivé roztoky)
- titruje se na eriochrom čern T z vínově červeného zbarvení do ocelově modré barvy

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v mg/l nebo mmol/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry nebo jedno desetinné místo

Limity

- jako tvrdost vody (suma) je limit 0,6 – 3,0 mmol/l
- samostatně Ca, Mg se uvádí v mg/l

3.17 Sírany

Definice a vlastnosti

- sírany se vyskytují téměř ve všech typech vod a to nejčastěji ve formě SO_4^{2-}
- jsou jedním z nejčastěji se vyskytujících aniontů
- v podzemních a povrchových vodách se vyskytují řádově v desítkách až stovkách mg/l

Stanovení

- nejčastěji se používá gravimetrických metod, odměrné analýzy popřípadě polarografie

Gravimetrické stanovení

- srážecí reakce s barnatými ionty ve slabě kyselém prostředí za vzniku nerozpustné sraženiny
- sraženina se promyje a dekantuje
- promytá sraženina se vysuší při 105 st.C a vyžihá do konstantní hmotnosti

Odměrná analýza – titrační stanovení

- je založena na reakci síranových iontů s ionty Pb^{2+} za vzniku nerozpustné sraženiny síranu olovnatého, jako indikátor se používá dithizon který mění v bodě ekvivalence barvu z zelené do fialově červené

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na jednotky

Limity

- pro pitnou vodu je stanoven limit 250 mg/l
- pro povrchovou vodu je stanoven limit 300 mg/l

3.18 Sulfidy a sulfan

Definice a vlastnosti

- v přírodních vodách se vyskytují pouze zřídka a v malých koncentracích
- sulfan bývá přítomný v některých podzemních a minerálních vodách
- ve zvýšené míře se vyskytují v odpadních (zahnívajících) vodách

Stanovení

- formy výskytu sulfanu závisí podobně jako CO_2 na pH a dají se rozlišit
- sulfidy a sulfan je nutno stanovit ihned po odběru
- nejčastější metodou je odměrná analýza - jodometrie
- z jiných metod je významná potenciometrie a chromatografie na tenké vrstvě

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se až na dvě desetinná místa

3.19 Siřičitany

Definice a vlastnosti

- siřičitany se vyskytují ve vodách ojediněle
- jejich zdrojem jsou průmyslové odpadní vody
- pokud obsahuje voda rozpuštěný kyslík dochází k oxidaci na sírany
- stanovení se musí proto provést ihned po odběru nebo vzorek konzervovat NaOH

Stanovení

- nejčastěji se používá gravimetrie, odměrná analýza a spektrofotometrie

Gravimetrické stanovení

- siřičitany se převedou na sírany a stanoví se jako síran barnatý

Spektrofotometrické stanovení

- oxid siřičitý se zachytí v absorpčním roztoku tetrachlorortuťnatanu sodného
- přidávkem fuchsinformaldehydového barviva se roztok zbarví červenofialově, intenzita zbarvení je úměrná obsahu SO₂

Odměrné stanovení – jodometrie

- siřičitany v kyselém prostředí redukují jód na jodidy a oxidují siřičitany na sírany
- nezreagovaný jód se stanoví titračně thiosíranem na škrobový indikátor

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na jedno desetinné místo

3.20 Chloridy

Definice a vlastnosti

- chloridy Cl⁻ jsou běžnou součástí všech přírodních vod, patří mezi nejčastěji se vyskytující ionty, v povrchových vodách mají zastoupení v desítkách mg/l
- vyšší koncentrace bývá znakem fekálního znečištění vod
- zdrojem vyšších koncentrací v přírodních vodách mohou být i průmyslové odpadní vody
- chloridy se stanovují běžně ve všech typech vod
- chloridy jsou hygienicky nezávadné, vyšší koncentrace ovlivňují chuť vody

Stanovení

- nejběžnější stanovení je titrační metoda argentometrie
- je možné stanovení i iontově selektivní elektrodou

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v Cl⁻ mg/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

Limity

- pro pitnou vodu je určen 200 mg/l (hranice možného chuťového ovlivnění)

3.21 Fosforečnany, celkový fosfor

Definice a vlastnosti

- v přírodních vodách a odpadních vodách se vyskytuje fosfor v rozmanitých formách tj. anorganické orthofosforečnany, anorganické kondenzované polyfosforečnany a organicky vázaný fosfor
- vliv na formu výskytu má pH (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-})
- polyfosforečnany jsou fosforečnany s řetězovou strukturou (katena-polyfosforečnany) nebo s cyklickou strukturou cyklo-polyfosforečnany)
- zejména katena-polyfosforečnany a orthofosforečnany mají vynikající komplexotvorné vlastnosti díky kterých jsou součástí pracích prostředků
- organicky vázaný fosfor pochází z rozkladu vodní flóry a fauny a z chemických prostředků v zemědělství
- stanovení látek obsahujících fosfor je stále aktuálnější
- látky obsahující fosfor jsou významným indikátorem znečištění pitných vod
- stanovení v povrchových vodách je důležité pro posouzení eutrofizace

Stanovení

- rozpuštěné a nerozpuštěné formy sloučenin obsahujících fosfor se rozlišují filtrací
- všechny skupiny sloučenin fosforu stanovuje tak, že je převedeme na rozpustné orthofosforečnany a ty pak stanovuje spektrofotometricky
- metody převedení na orthofosforečnany jsou zejména kyselá hydrolyza za varu a použití oxidačních činidel (příklad směsí kyseliny dusičné a sírové)

Spektrofotometrické stanovení

- stanovení rozpuštěných anorganických orthofosforečnany absorpční spektrofotometrie po reakci s molybdenanem a redukcí kyselinou askorbovou
- orthofosforečnany reagují v prostředí H_2SO_4 s molybdenanem amonným za vzniku kyseliny molybdenatofosforečné, která se redukuje kyselinou askorbovou na fosfomolybdenovou modř
- intenzita zbarvení je přímo úměrná koncentraci fosforečnanů

Výsledky

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na tři desetinná místa

3.22 Veškeré rozpuštěné a nerozpuštěné látky

Definice a vlastnosti

- veškeré látky obsažené ve vodě lze rozdělit na látky rozpuštěné a nerozpuštěné
- pitná voda nesmí nikdy obsahovat nerozpuštěné látky
- pro stanovení látek nerozpuštěných, rozpuštěných a veškerých se výhradně používá metoda gravimetrická a to jako sušina
- látky rozpuštěné od nerozpuštěných se dělí filtrací

3.22.1 Veškeré látky

- stanovují se po odpaření definovaného objemu vody při 105°C do konstantní hmotnosti
- odpařený zbytek se žihá při 550°C a stanovuje ztráta po žihání

Postup

- do předem vyžíhané a zvážené misky se odměří takový objem dobře promíchaného vzorku, aby hmotnost odparku byla 10 – 250 mg
- obsah misky se odpaří do sucha při 105°C
- po ochlazení v exsikátoru se miska s odparkem zváží
- zvážený odparek se vyžihá v elektrické peci při 550°C do konstantní hmotnosti a opět se po vychladnutí zváží

Výpočet

$$c_m(VL_1) = (m_2 - m_1) \cdot 10^6 / V_0$$

$$c_m(VL_2) = (m_3 - m_1) \cdot 10^6 / V_0$$

$$c_m(VL_3) = (m_2 - m_3) \cdot 10^6 / V_0$$

$c_m(VL_1)$ – koncentrace veškerých látek

$c_m(VL_2)$ – koncentrace zbytku po žihání veškerých látek

$c_m(VL_3)$ – koncentrace ztráty žiháním veškerých látek

m_1 – hmotnost misky (g)

m_2 – hmotnost misky s odparkem po vysušení (g)

m_3 – hmotnost misky se zbytkem po žihání (g)

V_0 – původní objem odpařovaného vzorku (ml)

Vyjadřování výsledků:

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na tři platná místa

3.22.2 Stanovení nerozpuštěných látek NL

Postup

- podobně jako u veškerých látek
- nerozpuštěné látky zachycujeme na speciálně upravených filtrech o velikosti pórů 0,6 – 3 μm
- velikost filtrů se volí podle filtračního zařízení
- filtry se musí zbavit balastních látek (vypírání vodou a rozpouštědly)
- po pročištění se filtru suší při 105°C a uchovávají v exsikátoru
- před použitím se filtr přesně zváží

- přes filtr se postupně prolíje 100 – 500 ml vody (tak aby hmotnost NL byla v rozmezí 10 - 250 mg)
- po filtraci se filtr vysuší nejdřív na vzduchu a potom v peci při 105°C do konstantní hmotnosti
- vysušený filtr se zváží

Vyjadřování výsledků

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

3.22.3 Stanovení rozpuštěných látek RL

Postup

- podobně jako veškeré látky, ale po odstranění NL filtrací

Vyjadřování výsledků

- výsledky se vyjadřují v mg/l
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

3.23 Konduktivita

Definice a vlastnosti

- vodivost je základní vlastností roztoků elektrolytů
- vodivost závisí na
 1. koncentraci a disociačním stupni iontů
 2. mocenství iontu
 3. iontové pohyblivosti
 4. teplotě vzorku
- vodivost je převrácená hodnota odporu a její jednotkou je 1 S (siemens)
- pro srovnání vodivostí různých vodičů byla zavedena konduktivita (měrná vodivost) a udává se v jednotkách S/m resp. mS/m
- konduktivita teda vyjadřuje množství rozpuštěných látek a slouží k odhadu stupně mineralizace vody

Stanovení

Postup

- konduktivita se stanovuje ve vodivostní nádobce mezi dvěma elektrodami
- konduktivita je přímo úměrná vodivosti, vzdálenosti mezi elektrodami a nepřímo úměrná ploše elektrody
- měření se provádí při 20°C, pokud ne je potřeba výsledky korigovat
- je třeba provést několik měření konduktivity

Vyjadřování výsledků

- výsledky se vyjadřují v mS/m; jako doplňková jednotka je $\mu\text{S}/\text{cm}$
- zaokrouhluje se na tři platné cifry

3.24 Stanovení pH

Definice a vlastnosti

- vychází z Brønstedovy teorie kyselin a zásad
- kyseliny uvolňují proton (vodíkový ion), zásady ho mohou vázat
- pokud vyjdeme z rovnice autoprotolýzy vody $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ pak platí $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ Více viz kapitola VODA.

Stanovení

- hodnota pH se určuje kolorimetricky nebo potenciometricky (pro přesná stanovení)

Kolorimetrické stanovení pH

- k určení pH používáme acidobazické indikátory, jejichž zbarvení závisí na pH roztoku
- indikátory mohou být jednobarevné (bezbarvá / barevná) nebo dvoubarevné (červená / žlutá)
- lidské oko vnímá asi 1/12 změny barvy
- použitelnost kolorimetrického stanovení pH je od 1-12

Postup

- připraví se sada indikátorových roztoků
- ke vzorku (10 ml) se přidá 10 kapek indikátoru, vzniklé zbarvení musí být stabilní i po promíchání
- příklad použitelnosti indikátorů je uveden v následující tabulce

| | | | |
|----------------------|-------------|--------------|-------------------|
| thymolová modř | 1,2 – 2,8 | červené | žluté |
| benzylová oranž | 2,0 – 3,4 | červené | žluté |
| bromfenolová modř | 3,0 – 4,6 | žluté | modré |
| bromkresolová zeleň | 3,8 – 5,4 | žluté | modré |
| methylová červeň | 4,4 – 6,2 | červené | žluté |
| bromkresolový purpur | 5,2 – 6,8 | žluté | červeno fialové |
| bromthymolová modř | 6,0 – 7,6 | žluté | modré |
| fenolová červeň | 6,8 – 8,4 | žluté | červené |
| kresolová červeň | 7,2 – 8,8 | žluté | purpurově červené |
| thymolová modř | 8,0 – 9,6 | žluté | modré |
| o-kresolftalein | 8,2 – 9,8 | bezbarvé | červeno fialové |
| thymolftalein | 9,4 – 10,6 | bezbarvé | modré |
| alizarinová žluť | 10,0 – 12,0 | světle žluté | červenohnědé |
| tropeolin O | 11,1 – 13,0 | žluté | oranžové |

Potenciometrické stanovení pH

- měří se rozdíl potenciálu mezi dvěma elektrodami (referenční a měrná)
- jako měrná se používá skleněná elektroda (výborné vlastnosti)
- jako referenční se používá argentchloridová nebo kalomelová elektroda

Postup

- pro měření se používá pH metr
- pH metr se zkalibruje pomocí referenčních (standardních) roztoků v oblasti blízké měřenému vzorku, tj. pro pitné vody pH 4 a 7

- vzorek se temperuje na 20 °C nebo je nutno nastavit korekci na teplotu
- díky technice je tato metoda nejrozšířenější

Vyjadřování výsledků

- u kolorimetrie není možno pracovat principiálně lépe než na 0,1 pH
- u potenciometrie je možno pracovat na 3 desetinná místa, avšak uvádí se 0,1 (0,05) pH

4 Teoretické základy chemických analýz

Chemickými analýzami se zabývá analytická chemie. Analytická chemie hledá nové metody chemických analýz, hledá další uplatnění již známých metod, využívá statistiku k posuzování jakosti metod a ke zpracování naměřených dat včetně jejich interpretace.

Chemická analýza odpovídá na dvě otázky.

- Z čeho se analyzovaný vzorek skládá? → kvalitativní analýza.
- Kolik je jednotlivých složek v analyzovaném vzorku? → kvantitativní analýza.

Nutno hned v úvodu přiznat, že v životním prostředí jde hlavně o odpověď na druhou otázku. My většinou víme, čím jsme si životní prostředí znečistili, ale nevíme, kolik toho znečištění na nás působí.

Metody chemické analýzy se dají rozdělit do dvou základních skupin. První skupinou jsou tradiční *chemické analýzy*, které využívají kvantitativních chemických reakcí mezi činidlem a vzorkem. Druhou skupinou jsou metody založené na přístrojích. Proto je nazýváme *instrumentální analýza*. Při monitorování životního prostředí bychom se bez této skupiny metod neobešli, neboť koncentrace znečišťujících látek jsou mnohem nižší, než je mez detekce většiny chemických metod. Přesto začneme s metodami chemickými. Ty, které jsou pro naše studium vhodné, začleňujeme do skupiny volumetrických analýz.

4.1 Odměrná analýza (volumetrie, titrační analýza)

Odměrnou analýzou se stanovuje obsah složky ve vzorku. Podstatou odměrných stanovení je *kvantitativní průběh chemické reakce mezi stanovovanou složkou B a vhodným titračním činidlem A*, zvaným *titrant*. Při odměrném stanovení se používá roztok vzorku obsahující stanovovanou složku a *odměrný roztok titrantu*, který musí mít *přesně známou látkovou koncentraci*. Odměrný roztok se přidává z byrety do odměrné baňky postupně, v množství potřebném k dosažení kvantitativního průběhu reakce. Tento postup analýzy se nazývá *titrace*. Ze zjištěného objemu spotřebovaného odměrného roztoku titrantu se vypočítá obsah stanovované složky ve vzorku.

Proběhne-li chemická reakce kvantitativně, zreagovala právě *chemicky ekvivalentní látková množství* stanovované složky a titrantu. Při titracích se kvantitativní ukončení nazývá *bod ekvivalence*.

Aby byla chemická reakce použitelná k odměrnému stanovení, musí vyhovovat těmto požadavkům:

- reakce musí probíhat jednoznačně a kvantitativně; nesmějí probíhat současně žádné vedlejší nebo následné reakce
- rychlost reakce musí být velká, aby probíhala prakticky okamžitě
- konec reakce musí být snadno zjištělný = bod ekvivalence musí být snadno poznatelný

Konec reakce při odměrném stanovení se určuje:

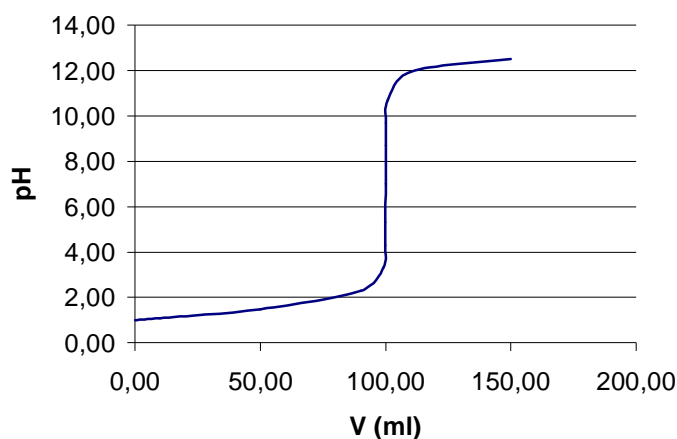
- *subjektivně*; tzn. vizuální indikací (pohledem). Pokud konec reakce není barevně odlišen, používáme indikátory
- *objektivními metodami*; používáme přístroje

Indikátory pro odměrnou analýzu jsou látky, které reagují s titrantem v bodě ekvivalence nebo jeho blízkosti za změny barvy nebo vzniku zákalu. Protože se používá velmi malé množství indikátoru, je zvětšení objemu titrantu zanedbatelné.

Objektivní instrumentální metody indikace bodu ekvivalence využívají přístroje (instrumenty), které změní změnu jisté veličiny. Potenciometrie měří rovnovážný potenciál, konduktometrie měří elektrickou vodivost apod.

Subjektivní stanovení určuje konec titrace, ale ten nemusí být shodný s bodem ekvivalence. Proto je důležité sledovat změny probíhající v roztoku vzorku během celé titrace, zvláště pak v okolí bodu ekvivalence. Tyto změny zachycuje *titrační křivka*, která udává závislost některé veličiny související s koncentrací stanovované složky (např. pH) na objemu přidaného roztoku titrantu.

Titrační křivka silná kyselina - silná zásada



Titrační metody se rozdělují podle *typu chemické reakce* na čtyři skupiny:

1. neutralizační (acidobazické)
2. srážecí
3. komplexotvorné
4. redoxní (redukčně-oxidační)

V odměrné analýze se používají roztoky titrantů o **přesně známé koncentraci**, zvané *odměrné roztoky*. Chemikálie používané k přípravě odměrných roztoků však nejsou vždy dostatečně přesně definované, a koncentraci titrantu v připraveném roztoku známe proto jen přibližně. Pro stanovení přesné hodnoty koncentrace titrantu v odměrném roztoku se používají tzv. *základní látky* neboli *standards*. Tyto chemikálie musí mít stálé složení a musí být přesně definované (99,99%). Nesmějí být hygroscopické, reagovat se složkami vzduchu (s kyslíkem, s oxidem uhličitým) apod. Tyto látky lze koupit i jako tzv. *normanaly*, což jsou koncentrované roztoky standardů, které zředěním na určitý objem připravíme k použití.

Přesnou koncentraci titrantu v odměrném roztoku můžeme stanovit:

- odměrným roztokem jiného vhodného titrantu, jehož koncentraci známe (nemusí to být standard);
- titrací přesně naváženého množství tuhé základní látky.

Odměrný roztok titrantu připravíme takto:

- vypočteme si potřebné množství titrantu v gramech;
- odvážíme toto množství (nebo trochu větší);
- rozpustíme jej v menším množství destilované vody;
- v odměrné baňce doplníme na požadovaný objem (opět destilovanou vodou).

Tímto dostáváme odměrný roztok o přibližné koncentraci. Přesnou koncentraci musíme zjistit titračně reakcí se standardem. Příprava standardu je zcela stejná, jako příprava odměrného roztoku titrantu, jen musíme navážit **přesné množství** standardní látky (a to rozpustit v odměrné baňce na daný objem).

Druhou možností přípravy odměrného činidla titrantu je *ředění koncentrovanějšího roztoku titrantu*. Postup je následující:

- připravíme několikanásobně koncentrovanější roztok titrantu, než je požadováno (tzv. zásobní roztok); příprava je shodná s postupem uvedeným výše;
- spočteme si poměr ředění zásobního roztoku a potřebné množství k odpipetování;
- odpipetujeme spočtené množství zásobního roztoku do jiné odměrné baňky a doplníme po rysku.

Pro ředění platí: $V_1c_1 = V_2c_2$. S indexem 1 je objem a koncentrace zásobního roztoku, který musíme vzít k ředění. S indexem 2 je objem a koncentrace, kterých chceme dosáhnout.

Př.: Máme 1 M roztok NaOH. Potřebujeme jeden litr 0,2 M roztok NaOH. Jak zředíme původní roztok?

Řešení:

$V_1 = ?$ (kolik musíme odpipetovat ze zásobního roztoku), $c_1 = 1M$, $V_2 = 1000ml$, $c_2 = 0,2M$
dosadíme: $V_1 \cdot 1 = 1000 \cdot 0,2$ z toho plyne $V_1 = 200 ml$

Odpověď: K přípravě 1 litru 0,2M roztoku NaOH odpipetujeme 200 ml 1M roztoku NaOH a doplníme na 1 litr.

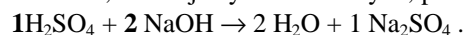
Přehled vzorců potřebných k výpočtům v odměrné analýze

Výpočty

- navážka pevné látky k přípravě odměrného činidla nebo standardu: $m_A = c_r \cdot V_r \cdot M_A$ (A titrant, standard)

- *stechiometrický titrační faktor* F_t $F_t = \frac{k_B}{k_A}$

Př.: Stanovovaná složka je kyselina sírová B; titrant je hydroxid sodný A; při titraci probíhá reakce:



$k_A = 2$ (před NaOH je 2, a je to titrant), $k_B = 1$ (před H_2SO_4 je 1, a je to stanovovaná složka).

- výpočet hmotnosti stanovované složky: $m_B = F_t \cdot c_A \cdot V_A \cdot M_B$

- výpočet hmotnostního zlomku (procentuální koncentrace) stanovované složky ve vzorku: $w_B = \frac{F_t \cdot V_A \cdot c_A \cdot M_B}{m'}$

kde m' je hmotnost naváženého vzorku (tzv. navážka)

- výpočet látkové koncentrace stanovované složky: $c_B = \frac{F_t \cdot V_A \cdot c_A}{V_B}$

- výpočet *hmotnostní koncentrace* stanovované složky: $c_{Bm} = c_B \cdot M_B$

- výpočet ředění: jestliže chceme určit kolik je stanovované složky např. v 1 litru, pak k titraci samozřejmě nebudeme brát celý litr vzorku. Opipetujeme tedy menší množství a v něm stanovovanou složku určíme. Pak výsledek násobíme zředěním. Např. jsme vzali k titraci 20 ml a chceme vědět kolik je stanovované složky v 1

litru. Platí: $\frac{1000\text{ml}}{20\text{ml}} = 50 = F_Z$. Výsledek tedy násobíme faktorem ředění $F_Z = 50$.

4.1.1 Neutralizační metody (titrace)

Metody jsou založeny na *ustálení protolytické rovnováhy* při reakci mezi kyselinou a zásadou. Ve vodném prostředí (nejčastěji užívaném) nastává rovnováha mezi oxoniovým kationem a hydroxidovým anionem: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. V průběhu *neutralizační odměrné analýzy sledujeme změny pH roztoku v průběhu reakce kyseliny a zásady*. Grafický znázorněním závislosti pH na objemu přidávaného odměrného činidla je *neutralizační titrační křivka*. Bod ekvivalence určujeme *acidobazickými indikátory*. Tyto metody rozdělujeme podle titrantu na acidimetrii a alkalimetrii.

Acidimetrie

odměrné činidlo: roztoky silných kyselin (sírová, chlorovodíková) o koncentracích 0,05 – 0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

standardy: - hydrogenuhličitan draselný KHCO_3 ($M = 101,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- uhličitan sodný Na_2CO_3 ($M = 106,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- šťavelan sodný $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M = 134,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

stanovují se: hydroxidy, uhličitany, amoniak, hydrazin, organické aminy,
neutralizační kapacita

Alkalimetrie

odměrné činidlo: roztoky silných zásad (hydroxid sodný, draselný) o koncentracích 0,1 – 0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

standardy: - dihydrát šťavelové kyseliny $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 126,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

stanovují se: silné i slabé kyseliny, **neutralizační kapacita**

Př.: Odměřili jsme 100 ml vápenné vody a titrovali odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o $c = 0,1023\text{M}$. Spotřeba odměrného roztoku byla 20,52 ml. Vypočtete hmotnost hydroxidu vápenatého ve vzorku vápenné vody a látkovou koncentraci roztoku.

Řešení: Reakce probíhá podle rovnice $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$

$$k_B = 1; k_A = 2; V_A = 20,52 \text{ ml}; c_A = 0,1023 \text{ mol.dm}^{-3};$$

$$m_B = F_t \cdot c_A \cdot V_A \cdot M_B \quad \text{tedy} \quad m_B = \frac{1}{2} \cdot 0,02052 \cdot 0,1023 \cdot 74,10 = 0,07778 \text{ g} = 77,78 \text{ mg}$$

Ve vzorku vápenné vody je 77,78 mg hydroxidu vápenatého.

Pro látkovou koncentraci platí: $c_B = \frac{F_t \cdot V_A \cdot c_A}{V_B}$ tedy

$$c_B = \frac{\frac{1}{2} \cdot 0,02052 \cdot 0,1023}{0,1} = 0,01049 \text{ mol.dm}^{-3}.$$

Vzorek vápenné vody má látkovou koncentraci 0,0105 mol.dm⁻³.

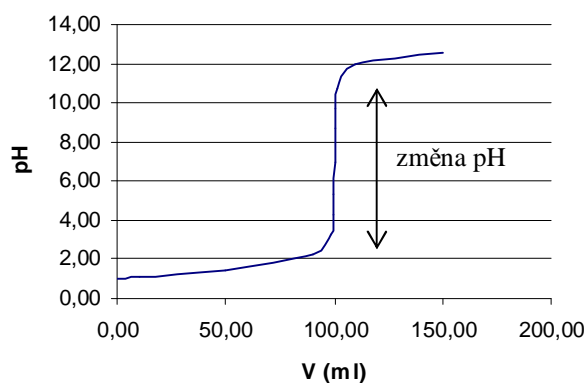
4.1.2 Volba indikátoru při neutralizačních titracích

Při správné volbě indikátoru musíme znát průběh změny pH při titraci a hodnotu pH roztoku v bodě ekvivalence, která se nazývá *titrační exponent* a označuje se *pT*. Mohou nastat čtyři případy:

- titrace silné kyseliny silnou zásadou a naopak;
- titrace slabé kyseliny silnou zásadou a slabé zásady silnou kyselinou;
- titrace slabé zásady slabou kyselinou;
- titrace směsi několika jednosytných kyselin nebo zásad.

Při titraci **silné jednosytné kyseliny silnou jednosytnou zásadou** a naopak leží bod ekvivalence při $pH = 7$ a *změna* v bodu ekvivalence je *značná*. Např. při titraci roztoků o koncentraci 0,1 mol.l⁻¹ je změna (skok) pH sedm jednotek. Můžeme tedy použít všechny indikátory, které mají barevnou změnu mezi hodnotami 4 až 9.

Titrační křivka silná kyselina - silná zásada

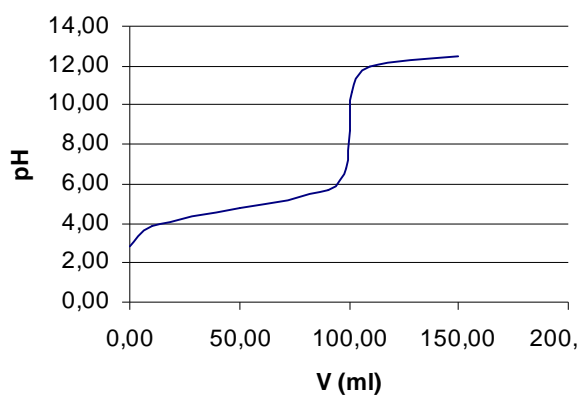


Při titraci **slabé jednosytné kyseliny silnou zásadou** (a **slabé jednosytné zásady silnou jednosytnou kyselinou**) je si třeba uvědomit, že titrační exponent *pT* se liší od hodnoty 7. V prvním případě bude $pT > 7$, a to tím větší, čím bude kyselina slabší. V druhém případě (titrace slabé jednosytné zásady silnou jednosytnou kyselinou) bude $pT < 7$, a to tím menší, čím slabší bude zásada. Z toho plyne:

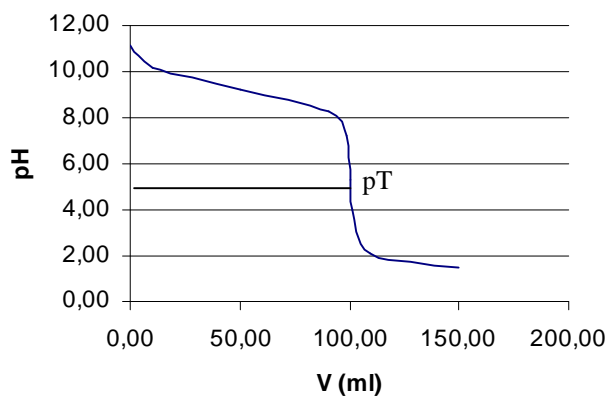
- při titraci **slabé jednosytné kyseliny silnou zásadou** jako indikátor použijeme *fenolftalein*;

b) při titraci **slabé jednosytné zásady silnou jednosytnou kyselinou** použijeme jako indikátor *methyloranž nebo methylčerveně*.

Titrační křivka: slabá kyselina - silná zásada



Titrační křivka: slabá zásada - silná kyselina



4.1.3 Redoxní odměrná analýza (titrace)

Rovnováhy redoxních reakcí

Podstatou redoxních reakcí je *přijímání elektronů oxidačním činidlem (oxidovadlem) a odevzdávání elektronů redukčním činidlem (redukovadlem)*.

Oxidačními činidly jsou např. F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , O_3 , S_8 , PbO_2 , MnO_2 , Ag_2O , HNO_3 , kationty Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , anionty MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- .

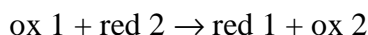
Redukčními činidly jsou např. Na , Mg , Zn , Fe , SO_2 , HNO_2 , CO , kationty Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Ce^{3+} , anionty S^{2-} , SO_3^{2-} , Br^- , I^- .

Pojem redukčního a oxidačního činidla je relativní, protože oxidační a redukční vlastnosti závisí nejen na činidle samém ale i na vlastnostech reakčního partnera v chemické reakci. Jedna látka s různými partnery (jinými látkami) může vystupovat jednou jako oxidovadlo a podruhé jako redukovadlo.

Měřítkem schopnost látek přijímat nebo odevzdávat elektrony je *standardní potenciál*, označovaný E^0 , příslušného redoxního systému. Např. $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$. Redoxní potenciály jsou tabelizovány.

Princip redoxních titrací

Redoxní odměrná analýza je skupina stanovení, jejichž podstatou je redoxní reakce mezi oxidovadlem a redukovadlem. Oxidovadlo elektrony přijímá, a tedy se redukuje. Redukovadlo elektrony odevzdává, a tedy se oxiduje. Rovnici můžeme vyjádřit obecným zápisem

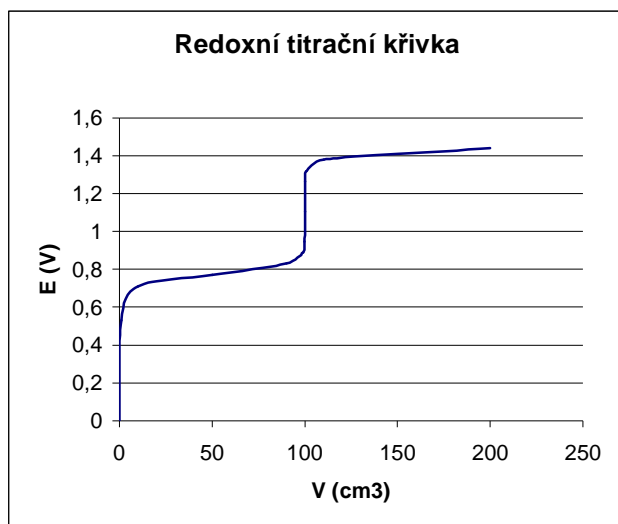


kde ox 1 je látka 1 v oxidovaném stavu (tedy oxidovadlo),

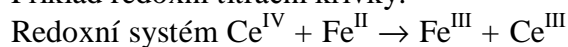
red 2 je látka 2 v redukovaném stavu (tedy redukovadlo),

red 1 je látka 1 v redukovaném stavu, ox 2 je látka 2 v oxidovaném stavu.

Průběh redoxních reakcí je závislý na rozdílu hodnot redoxních potenciálů systému $ox_1 - red_2$ a systému $ox_2 - red_1$. Čím je rozdíl větší (větší skok na titrační křivce) tím je reakce přesnější a použitelnější. Redoxní titrační křivky vyjadřují závislost potenciálu na objemu odměrného roztoku.



Příklad redoxní titrační křivky.



Indikátory pro redoxní titrace se nazývají *redoxní indikátory*. Příkladem mohou být *difenylamin* a *methylenová modř*. Kromě indikátorů se na stanovení bodu ekvivalence používá *přímé měření potenciálu* (instrumentálně) nebo *změna barvy roztoku* (reakční směsi).

Metody

a) *Oxidimetrie*

Je to skupina metod využívající jako odměrné činidlo *oxidační činidlo*. Stanovují se tedy redukční činidla.

1) *Manganometrie*

odměrné činidlo: manganistan draselný KMnO_4 ($110,036 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), koncentrace $0,002 - 0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

standard: kyselina šťavelová $(\text{COOH})_2$, šťavelan sodný $\text{Na}_2(\text{COO})_2$

stanovuje se: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , NO_2^- , hydrazin N_2H_4 , peroxidy O_2^{2-} , **CHSK** atd.

2) *Jodometrie*

odměrné činidlo: roztok jodu I_2 ($253,809 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) koncentrace $0,05 - 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

standard: pentahydrát thiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

stanovuje se: AsO_3^{3-} , sulfan H_2S , sulfidy S_2^- , siřičitany SO_3^{2-} , thiokyanatany SCN^- , jodové číslo tuků a olejů, atd.

b) *Reduktometrie*

Tato skupina metod používá jako titrační činidlo redukční činidlo.

4.1.4 Srážecí odměrná analýza (titrace)

Podstatou srážecích titrací je *srážecí reakce kationtů a aniontů* za vzniku málo rozpustných sloučenin přesně definovaného složení.

Je-li K^+ symbol kationtu a A^- symbol aniontu, KA symbol málo rozpustné sloučeniny, pak obecné schéma reakce můžeme psát: $K^+ + A^- \rightarrow KA$
Průběh srážecí reakce a její použitelnost pro titrační stanovení jsou dány hodnotou součinu rozpustnosti vznikající málo rozpustné sloučeniny. *Čím je hodnota součinu rozpustnosti menší, tím vyšší je skok na srážecí titrační křivce a tím je reakce přesnější.*

Indikátory

a) *Srážecí*: v bodě ekvivalence se začne vylučovat sraženina indikátoru se srážedlem. Podmínkou pro použití indikátoru je, aby
- látka tvořila se srážedlem málo rozpustnou sraženinu, která však musí být rozpustnější než sraženina stanovované látky se srážedlem;
- barva sraženiny indikátoru se srážedlem byla výrazně odlišná od barvy sraženiny stanovované látky se srážedlem.

Příkladem takového indikátoru je chroman draselný K_2CrO_4 , který má žlutou barvu (v roztoku) ale po srážení stříbrnými ionty dává vzniknout červenohnědé sraženině chromanu stříbrného Ag_2CrO_4 .

b) *Barevné indikátory* tvoří s titračním činidlem rozpustnou výrazně zbarvenou komplexní sloučeninu, která vzniká až v bodě ekvivalence. Příkladem mohou být kationty Fe^{3+} .

c) *Adsorpční indikátory* jsou organická barviva, která po dosažení bodu ekvivalence adsorbují na koloidní částice dispergované sraženiny, přičemž se mění jejich barva nebo fluorescence. Příkladem je fluorescein při stanovení chloridů.

Argentometrie

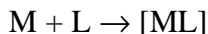
odměrné činidlo: dusičnan stříbrný $AgNO_3$ ($169.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) o koncentracích 0,1 nebo 0,05 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

standard: chlorid sodný NaCl

stanovuje se: chloridy Cl^- , bromidy Br^- , thiokyanatany SCN^- ,

4.1.5 Komplexometrická odměrná analýza (titrace)

Podstatou komplexometrických stanovení je komplexotvorná reakce mezi kationty kovového prvku a příslušnými ligandy za vzniku málo ionizovaných komplexů (chelátů) s přesně definovaným složením. Komplexotvornou reakci lze vyjádřit symbolicky zkráceným zápisem:



kde M je symbol kationtu kovového prvku, L je symbol ligand a [ML] je symbol komplexu (komplexní sloučeniny).

Merkurimetrie

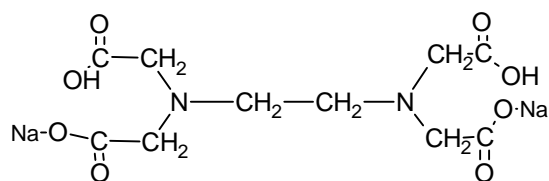
odměrné činidlo: dusičnan rtuťnatý ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $324.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) o koncentraci $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

standard: chlorid sodný NaCl

stanovují se: chloridy Cl^- , thiokyanatany SCN^- , bromidy Br^- , kyanidy CN^- .

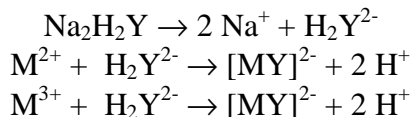
Chelatometrie

Chelatometrie patří k nejrozšířenějším komplexometrickým metodám. Využívá tvorbu komplexů (chelátů) s tzv. *chelatony* (komplexony). Chelatony jsou organická činidla na bázi aminopolykarboxylových kyselin nebo jejich solí.



Chelaton 3: dihydrogenethylendiamintetraoctan disodný
neboli EDTA

Zkrácený zápis této molekuly v rovnicích je $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V reakcích s kovy se pak vždy uvolní 2 moly kationtu vodíku bez ohledu na mocenství kovového kationtu:



Při těchto reakcích na rovnovážný stav má však velký vliv **pH**. Proto se při každém stanovení musí dodržet. K tomu se využívají *tlumivé roztoky*, neboli *pufry*. Pufry jsou roztoky, které ani malému množství silné kyseliny nebo zásady nedovolí změnit pH roztoku. (Proto se jim říká tlumiče pH.)

Chelatometrie

odměrné činidlo: chelaton 3 (EDTA) o koncentraci $0,02$ nebo $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

standards: čisté kovy

uhličitan vápenatý CaCO_3

stanovují se: kovové kationty (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , atd.), **tvrdost vody**,

indikátory: Eriochromová čern T, s kationty kovů tvoří vínově červené cheláty (pH 12)
(modrá – červená)

Murexid (fialová – červená)

5 Zajištění jakosti v analytické laboratoři

(Dobrá laboratorní praxe - GLP)

Každá chemická laboratoř, která chce provádět analýzy jako „právní osoba“, musí zajistit jakost analýz. Toto zajištění jakosti vyžaduje schválené procedury a kroky, které laboratoř musí zavést a poté udržovat pravidelnými kontrolami.

Jako první krok laboratoř zajišťuje *vnitřní (interní) zajištění jakosti*. Součástí takového procesu bývá:

– vypracování standardních operačních postupů

Výsledkem je, že laboratoř má vypracovaný standardní operační postup, kterým postupuje od odběru vzorku až po vyhodnocení analýz. Během tohoto postupu se pracuje s napsanými návody tzv. *metodikami*. Standardní operační postup může, ale nemusí, vycházet z technických norem (ČSN, ISO, EN).

– vypracování validačního programu pro statistické zpracování dat

Jedná se o zpracovaný postup, jak laboratoř zavádí a kontroluje jakost metod, které chce zavést nebo už je používá. Součástí je i statistické zpracování dat k ověření možnosti uplatnění metody v laboratoři i k ověření spolehlivosti metod.

– vypracování systému laboratorní kontroly zajištění jakosti

Aby byl systém jakosti zajištěn trvale, je nutné vytvořit průběžný plán kontroly jakosti. Tento plán se v každé laboratoři liší a je vytvářen odpovědným vedoucím pracovníkem.

Existuje několik možností, jak fungujícího systému kontroly dosáhnout. Nejčastěji se jedná o tzv. *prověrky jakosti*. Mohou být *cyklické*, to znamená že se pravidelně opakují např. jednou ročně. Řídí je manažer jakosti a auditoři (zaměstnanci) nesmí prověřovat oblasti, za které nesou odpovědnost. Prověrky dále mohou být *průběžné*, které mohou řídit pověření pracovníci (vedoucí oddělení). Mohou být naplánované nebo namátkové. Všechny druhy prověrek se musí dokumentovat a archivovat. Jsou podkladem pro akreditaci a kontroly.

Existují i prověrky samotného systému tzv. *přezkoumávání systému jakosti*. Úkolem těchto prověrek je najít slabá místa systému a opravit je, a tím zdokonalit celý systém tak, aby byl smysluplný a kvalitní.

Má-li laboratoř zaveden a zdokumentován vnitřní systém jakosti, může se ucházet o tzv. *akreditaci*. Akreditace je potvrzení vydané akreditačním institutem České republiky a je vydávána na omezenou dobu. Akreditace umožňuje ucházet se laboratoři o veřejné zakázky.

5.1 Validační program pro statistické zpracování analytických dat

Validační program slouží ke statistickému prokázání spolehlivosti analytické metody včetně celého obslužného analytického systému (proces určení vhodnosti měření a získávání dat v celém analytickém systému), kdy proces získávání a zpracování experimentálních dat má významný vliv na konečný analytický výsledek. Tento program stanovuje základní pravidla pro plánování a organizaci validace analytických dat a stanovuje pravidla pro uvádění a užití takto stanovených ukazatelů v praxi. Validaci můžeme definovat jako procedura, jejímž cílem je demonstrovat a dokumentovat kvalitu analytické metody ustanovením definovaných kritérií a měřením hodnot těchto kritérií. Validace je zjednodušeně řečeno ověření platnosti zvoleného analytického postupu (metody). Vlastnost, která je předmětem validace se nazývá validovaná vlastnost (koncentrace hlavní látky, koncentrace nečistoty, fyzikálně chemický parametr). Validace se používá vždy při validaci nové metody, při převodu validované metody (např. z vývojové do přijímací laboratoře, publikované

validované metody), při kontrole způsobilosti systému a při revalidaci metody, kdy podmínky revalidace jsou striktně stanoveny.

Validační program musí obsahovat nejméně tyto údaje:

- pracovní postup
- validační parametry
- podmínky revalidace systému
- validační protokol
- literatura (kritická rešerše a konzultace)

5.1.1 Druhy validací

Validace metody v rámci jedné laboratoře se nazývá *interní (vnitřní) validace* a podle účelu může tato být validace průzkumová, plná atd. Interní validace, jejímž cílem je na omezeném počtu vzorků stanovit, zda zvolená analytická metoda je vhodnou metodou pro plnou validaci, se nazývá *průzkumová validace*. Zaměřuje se na vyhodnocení delikátních validačních parametrů jako je selektivita a robustnost, a na stanovení opakovatelnosti na omezeném počtu vzorků. Po prokázání vhodnosti průzkumové validace následuje *plná validace*, jejímž cílem je demonstrovat vhodnost metody k zamýšlenému použití vyhodnocením všech požadovaných validačních parametrů. Při zavedení publikované validované analytické metody (resp. validované metody v jiné laboratoři) se používá tzv. *validace při převodu metody* a obvykle zahrnuje stanovení správnosti laboratoře a opakovatelnosti. K ověření platnosti dříve plně zvalidované metody se používá kontrola způsobilosti metody a zahrnuje pouze kontrolu kalibrační přímky (linearita a citlivost).

Externí (vnější) validace zahrnuje interní validaci společně s validací metody srovnáním výsledků metody z více laboratoří (mezilaboratorní porovnávací zkoušky) a zahrnuje výpočet reprodukovatelnosti metody.

5.1.2 Pracovní postup

Pracovní postup (po výběru dané analytické metody) je chápán jako úplný analytický předpis, který slouží k reprodukování celé analytické metody. Proto musí obsahovat všechny nezbytné instrukce, musí být dostatečně přesný, podrobný a úplný. Pracovní postup musí být dostatečně optimalizován a takto používán se statistickou kontrolou měření.

Pracovní postup musí obsahovat následující údaje:

- stručná charakteristika postupu - oblasti použití metody, princip postupu, chemické reakce a interakce stanovované složky, analyt a matrice, rozmezí obsahů stanovované složky, princip měření a jednotky
- roztoky, činidla a pomocné chemikálie - chemická čistota použitých chemikálií, jejich úprava a čištění, příprava rozpouštědel, činidel a pomocných chemikálií, stabilita a koncentrace
- standardní operační procedura - mechanická úprava vzorku, chemická úprava vzorku, kalibrace, měření, výpočty a hodnocení.

5.1.3 Shodnost metody

Shodnost metody je definována jako **údaj o míře těsnosti shody mezi vzájemně nezávislými výsledky zkoušek za předem specifikovaných podmínek**. Shodnost závisí pouze na rozdělení náhodných chyb a nemá vztah k pravé hodnotě. Míra shodnosti se vyjadřuje (počítá) jako směrodatná odchylka výsledků zkoušek. Shodnost za podmínek opakovatelnosti se vyjadřuje jako opakovatelnost.

5.1.4 Opakovatelnost metody

V případě dvou paralelních stanovení se přesnost výsledků určuje pomocí tzv. dovolené difference paralelních stanovení, tj. maximální rozpětí, které charakterizuje přesnost výsledků a dovoluje toto rozpětí vysvětlit přítomností náhodných chyb.

Opakovatelnost metody je definována jako těsnost shody mezi navzájem nezávislými výsledky zkoušek získanými za podmínek opakovatelnosti (podmínky, kdy navzájem nezávislé výsledky zkoušek se získají opakovaným použitím téže zkušební metody na identickém materiálu, v téže laboratoři, týměm pracovníkem za použití týchž přístrojů a zařízení, během krátkého časového rozmezí (viz definice shodnosti). Ukazatel opakovatelnosti r^1 je pak definován rovnicí $R_{\max} = 2,8 \cdot s_x$, přičemž s_x je směrodatná odchylka nebo její odhad.

5.1.5 Přesnost metody

Přesnost metody je definována jako **těsnost shody získané hodnoty s jeho hodnotou skutečnou přijatou referenční hodnotou**. Jedná se tedy o statisticky významnou rozdílnost mezi získanou a skutečnou hodnotou. Hodnocením správnosti metody je tedy určit přítomnost či nepřítomnost náhodné soustavné složky chyby otestováním velikosti rozdílu nebo soustavnosti znaménka mezi hodnotou "dáno" a "nalezeno", a to buď porovnáním se standardem, porovnáním analýz ověřované a osvědčené (zavedené) metody, srovnáním s referenčním materiálem, výsledky z referenční laboratoře.

Výtěžnost metody (recovery)

Recovery neboli výtěžnost udává poměr množství (koncentrační) analytu získaného danou analytickou metodou (n_{ii}) k přijaté referenční hodnotě (n_i):

$$R_e = \frac{n_{ii}}{n_i}$$

Hodnota výtěžnosti se může vyjadřovat jako desetinný zlomek nebo v procentech. Je to nejběžnější vyjádření přesnosti metody.

Při určení výtěžnosti metody a následného testu platí následující akceptační kritéria:

- počet paralelních opakování k určení směrodatné odchylky s_x pro danou koncentrační hladinu musí být minimálně sedm a relativní směrodatná odchylka s_x musí být 3 % pro každou koncentrační hladinu. Průměrná výtěžnost R_e se musí pohybovat mezi 95 % a 105 % pro každou koncentrační hladinu.
- srovnávací vzorky musí pokrývat celý koncentrační obsah analytu a koncentrační hladina odpovídá většinou 50 % až 200 % nominální koncentrace analytu ve vzorku; obvykle se volí minimálně tři koncentrační hladiny.

Test regresní rovnici

Pomocí tohoto testu se zjišťuje, **zda je výše prokázaná soustavná chyba konstantní, nebo proporcionální**, tj. závislá na obsahu analytu. Pro několik standardních vzorků s referenční hodnotou x_i se určí velikost hodnot y_i a jejich závislost se vyjádří formou lineární regrese mezi m nalezenými hodnotami y_i a referenčními hodnotami x_i : $y_i = ax_i + b$.

Pokud budou obě metody (resp. nalezená a referenční hodnota) poskytovat stejné výsledky, bude závislost y_i na x_i lineární s nulovým úsekem $b = 0$ a jednotkovou směrnici $a = 1$. Je-li hodnota a nenulová, jedná se o chybu konstantní, je-li hodnota b odlišná od 1, jedná se o soustavnou chybu.

¹ Ukazatel opakovatelnosti r - hodnota, pod níž bude s pravděpodobností 95 % ležet absolutní hodnota rozdílu.

Porovnání s referenčním materiálem

Podmínkou pro použití tohoto srovnání k určení přesnosti metody je dostupnost referenčního materiálu s deklarovanou koncentrací (x_{ref}) a deklarovanou shodností danou směrodatnou odchylkou (s_{ref})

Při tomto postupu vyhodnocení musí být dodržena následující kritéria:

- opakovaně se analyzuje referenční materiál v počtu opakování 6 až 10
- vypočte se směrodatná odchylka (s) a průměrná hodnota (\bar{x})
- vypočtené hodnoty se porovnají deklarovanými hodnotami, přičemž pro statistické vyhodnocení se používá interval spolehlivosti. Pokud platí nerovnost: $x_{\text{ref}} - 2 s_{\text{ref}} < \bar{x} < x_{\text{ref}} + 2 s_{\text{ref}}$, je správnost metody pro danou matici a koncentrační úroveň prokázána. K validaci správnosti metody je třeba použít tolik referenčních materiálů, aby se pokryl celý koncentrační rozsah a všechny matrice, na které se metoda používá.

5.1.6 Robustnost metody

Robustnost metody je definována jako *míra vlivu kolísání úrovně jednotlivých parametrů na výsledek analytického stanovení*. Je statisticky testovatelná.

5.1.7 Kalibrace

Kalibrace patří k základním úlohám analytické praxe. Řeší se s využitím statistiky a to pomocí tzv. regresních metod. Nejčastějším kalibračním modelem je přímka – speciálně pro metody, vycházející z Lambertova-Beerova zákona, který vyjadřuje vztah mezi absorbancí a koncentrací (fotometrie). Jsou ale kalibrace i nelineární např. kvadratické, kubické atd.

Ke kalibračním výpočtům se s výhodou využívá počítačových statistických programů, k těmto účelům vytvořených. Nejznámější (a také nejdražší) jsou ADSTAT a QC. Pro lineární kalibraci však vystačíme s programem EXCEL firmy MicroSoft.

Kalibrace musí u každé metody určit základní údaje, které rozhodují o šířce použití metody. Patří sem mez detekce, kritická úroveň a mez stanovitelnosti.

Kritická úroveň

Kritická úroveň y_c představuje horní mez (95% nebo 99%) intervalu spolehlivosti odhadu signálu kalibračního modelu pro koncentraci rovnou 0, tzv. slepý pokus. Nad hodnotou y_c lze odlišit signál od šumu! Provádí se se 6 – 10 slepými vzorky a vypočítá se průměrná nalezená koncentrace analytu x_c a směrodatná odchylka s .

Mez detekce

Mez detekce x_d slouží k určení citlivosti metody kalibrace. Udává minimální koncentraci, kterou lze ještě s dostatečnou statistickou jistotou (95% nebo 99%) odlišit od nulové hodnoty, a tedy potvrdit přítomnost analytu. Pro optické metody (fotometrie) se využívá hodnoty $x_d = 3.s$. Je-li při analýze slepého vzorku nalezena nenulová hodnota x_c , pak je mez detekce o tuto hodnotu posunuta $x_d = x_c + 3.s$.

Mez stanovení

Mez stanovení x_s ukazuje na spodní mez použitelnosti kalibrační závislosti. Udává nejmenší množství analytu, jež může být stanoveno s přijatelným stupněm správnosti a přesnosti (95% nebo 99%). $x_s = 10.s$.

5.2 Chyby analytických stanovení

Při chemických analýzách vzorků využíváme metod, které jsou odzkoušené a prověřené mnoha již provedenými analýzami. Přesto výsledky pomocí těchto metod získané nejsou stejné. Analýzy jsou prováděny lidmi, kteří se mohou mýlit, na přístrojích, které se mohou odlišovat svými vlastnostmi, a v určitých podmínkách, které mohou být velmi odlišné. Z toho plyne, že při každém měření dochází k chybám. Tyto chyby musíme poznat a eliminovat jejich vliv.

Chyby v analytických stanoveních se dělí na náhodné (statistické), soustavné a hrubé.

K náhodným chybám dochází při každé jednotlivé operaci analytického postupu. Jsou malé a nepravidelné. Proto se mohou vzájemně eliminovat ale také sčítat. Příčiny těchto chyb nejsou známy a nejdou vyloučit korekcí (opravou). Řídí se však zákony pravděpodobnosti a mohou se statistickými metodami vyhodnotit. Tyto chyby ovlivňují **přesnost** stanovení.

Soustavné chyby jsou způsobeny chybami pracovních metod nebo použitých pomůcek. Příčinami může být zvolená metoda, nepřesnosti přístroje, nevyhovující čistota chemikálií, nekvantitativní průběh reakce, špatně zvolený indikátor, malá stálost komplexu apod. Jejich název vyplývá z jejich vlastnosti, že jsou stále buď kladné nebo záporné. Tím výsledky buď zvyšují nebo snižují. Nemohou se vzájemně kompenzovat. Tuto chybu můžeme zjistit a opravit nebo vyloučit z výsledků měření. Na výsledků soustavných chyb závisí **správnost** stanovení, tj. rozdíl mezi skutečnou hodnotou a naměřenou hodnotou.

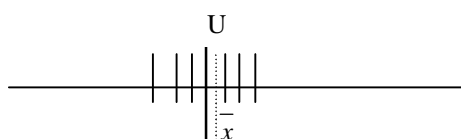
Malá pečlivost při analýze nebo zcela nevhodná volba postupu způsobí *hrubé chyby*. Protože velmi významně ovlivňují správnost konečného výsledku, všechny hodnoty zatížené touto chybou vylučujeme z dalšího zpracování.

Volba metody se odvíjí od výsledků, které poskytuje. Je důležité, aby poskytovala výsledky *přesné a správné*. Výsledky, které se jen velmi málo liší od průměru vypočteného z několika souběžných analýz, označujeme za **přesné**. Mohou se však lišit od skutečné hodnoty vzorku. **Správné** hodnoty jsou ty, které se shodují se skutečnou hodnotou stanovované látky ve vzorku a jsou zatíženy jen náhodnými chybami. *Správné a přesné výsledky označujeme za **spolehlivé***.

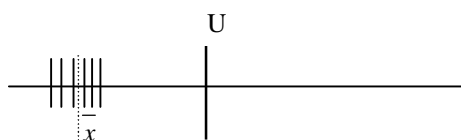
obr.

U – skutečný obsah látky; \bar{x} – průměr nalezených výsledků;

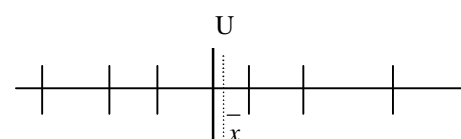
a) přesné a správné výsledky



b) přesné a nesprávné výsledky



c) nepřesné a správné výsledky



5.3 Statistické zpracování chyb

5.3.1 Absolutní chyby jednotlivého stanovení

- rozdíl mezi jednotlivým stanovením (nalezenou hodnotou) x_i a skutečnou hodnotou U se nazývá absolutní (prostá) chyba
- matematický zápis: $d_i = x_i - U$
- vyjadřuje se v jednotkách koncentrace nebo v procentech
- udává správnost jednotlivého měření

5.3.2 Relativní chyba jednotlivého stanovení

- podíl absolutní chyby a skutečné hodnoty se nazývá relativní (poměrná) chyba

$$p = \frac{d_i}{U} = \frac{x_i - U}{U}$$

- matematický zápis:
- jedná se o bezrozměrné číslo, také se vyjadřuje v %

5.3.3 Aritmetický průměr

- je spolehlivým odhadem skutečného odhadu složky ve vzorku

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

- matematický zápis:
- vyjadřuje se v jednotkách koncentrace

Absolutní i relativní chyba vyjadřuje *teoretickou* míru správnosti. Skutečná hodnota U totiž nebývá známa. Použijeme-li namísto skutečné hodnoty U průměr naměřených hodnot \bar{x} , hovoříme o *odchylce jednotlivého stanovení od aritmetického průměru*: $\Delta_i = x_i - \bar{x}$. Tato hodnota udává přesnost jednotlivého stanovení. Obdobně lze odvodit *správnost analýzy pomocí absolutní chyby aritmetického průměru*, která je dána rozdílem aritmetického průměru a skutečné hodnoty: $d = \bar{x} - U$.

5.3.4 Rozpětí měření

- je jednoduchou mírou přesnosti série paralelních měření
- získáme ji tak, že odečteme nejvyšší a nejnižší hodnotu naměřeného souboru měření
- matematický zápis: $R = x_{\max} - x_{\min}$

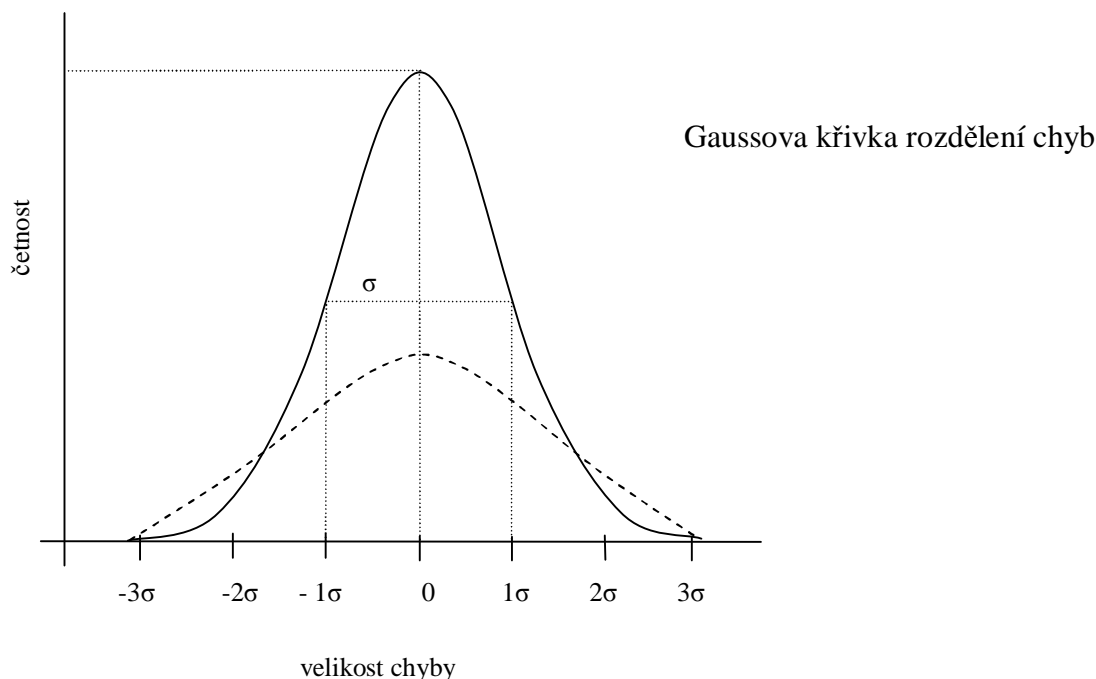
5.3.5 Směrodatná odchylka

- používá se ke sledování náhodných chyb
- udává míru přesnosti (reprodukovatelnosti) metody

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - U)^2}{n}}$$

- matematický zápis:
- platí:
 - 50% výsledků měření má chybu v intervalu $\pm 0,67 \sigma$
 - 68% výsledků měření má chybu v intervalu $\pm 1 \sigma$
 - 95,5% výsledků měření má chybu v intervalu $\pm 2 \sigma$
 - 99,7% výsledků měření má chybu v intervalu $\pm 3 \sigma$

Dá se to vyčíst z Gaussovy křivky rozdělení chyb.



Z obrázku plyne:

- malé náhodné chyby jsou častější než velké (do $\pm 1\sigma$)
- počet kladných a záporných chyb je stejný (symetrické rozložení)
- užší křivka charakterizuje přesnější metodu

Tato definiční podoba vzorce pro směrodatnou odchylku není v praxi použitelná, neboť přesná hodnota U není známá. Proto se hodnota směrodatné odchylky odhaduje.

Odhad směrodatné odchylky se provádí buď pomocí vzorce $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ pro počet měření

$n > 10$, nebo pomocí vzorce $s_R = R \cdot k_n$ pro menší počet měření. Protože počet měření bývá menší než deset, je odhad s_R – tzv. *odhad směrodatné odchylky z rozpětí* používán častěji. Činitel k_n se nazývá Deanův-Dixonův koeficient pro výpočet směrodatné odchylky z rozpětí. Je uveden v tabulce 6. Odhad směrodatné odchylky je *mírou přesnosti metody* a umožňuje:

- porovnat přesnost výsledků analýz získaných různými pracovníky;
 - porovnat přesnost výsledků analýz různých metod
- stanovení určité složky v určitém vzorku.

5.3.6 Interval spolehlivosti

Přesnost analýz se dosahuje až velkým počtem měření, pak se průměr téměř shoduje se skutečnou hodnotou, a protože provedení velkého počtu analýz jednoho vzorku je nereálné, určuje se *interval spolehlivosti*. V tomto intervalu pak s určitou pravděpodobností leží správný výsledek analýzy – skutečný obsah stanovované složky. Pro malý počet výsledků měření se určí tento interval spolehlivosti průměru stanovení, rozpětí měření a *Lordova koeficientu* u_0 . Matematické vyjádření: $L_{1,2} = \bar{x} \pm R \cdot u_0$.

L_1 a L_2 jsou dolní a horní meze intervalu spolehlivosti při zvolené pravděpodobnosti $1 - \alpha$. Hodnoty Lordova koeficientu jsou uvedeny v tabulce 7.

Hodnota pravděpodobnosti $1 - \alpha$ se volí podle přesnosti metody. Pro běžné použití se volí 0,95 (95 %), pro přesné metody 0,99 (99%). Šíře intervalu spolehlivosti pak ukazuje *spolehlivost* výsledků měření. Čím je interval spolehlivosti užší, tím jsou výsledky spolehlivější.

5.3.7 Určení odlehlých výsledků

Správnost konečného výsledku analýzy může při malém počtu paralelních stanovení značně ovlivnit hodnota, která je zatížena *hrubou chybou*. Proto byl navržen tzv. Deanův-Dixonův Q test. Pomocí něj se vyloučí nejmenší nebo největší hodnota analýzy, která je podezřelá z hrubé chyby. Vychází se z rozpětí R a z uspořádaných hodnot výsledků paralelních analýz. Uspořádáme výsledky do vzrůstající posloupnosti $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ dosadíme do následujících vzorců:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad \text{pro nejnižší hodnoty a}$$

$$Q_2 = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad \text{pro nejvyšší hodnoty.}$$

Pak za odlehlý výsledek se bere hodnota x_1 nebo x_n , pro kterou je výsledek větší než hodnota Q z tabulky 5. Je zřejmé, že tento test nemůže platit pro dvě naměřené hodnoty.

Tab. 5 Tabulka hodnot Q pro hodnocení odlehlosti výsledků

| n | $1 - \alpha$ | |
|-----|--------------|-------|
| | 0,95 | 0,99 |
| 3 | 0,941 | 0,988 |
| 4 | 0,765 | 0,889 |
| 5 | 0,642 | 0,760 |
| 6 | 0,560 | 0,698 |
| 7 | 0,507 | 0,637 |
| 8 | 0,468 | 0,590 |
| 9 | 0,437 | 0,555 |
| 10 | 0,412 | 0,527 |

Tab. 6
Hodnoty Deanova-Dixonova koeficientu k_n

| n | k_n |
|-----|--------|
| 2 | 0,8862 |
| 3 | 0,5908 |
| 4 | 0,4857 |
| 5 | 0,4299 |
| 6 | 0,3946 |
| 7 | 0,3698 |
| 8 | 0,3512 |
| 9 | 0,3367 |
| 10 | 0,3249 |

Tab. 7
Hodnoty Lordova koeficientu u_0

| n | $1 - \alpha$ | |
|-----|--------------|--------|
| | 0,95 | 0,99 |
| 2 | 6,353 | 31,822 |
| 3 | 1,304 | 3,008 |
| 4 | 0,62 | 1,316 |
| 5 | 0,507 | 0,843 |
| 6 | 0,399 | 0,628 |
| 7 | 0,333 | 0,507 |
| 8 | 0,288 | 0,429 |
| 9 | 0,255 | 0,374 |
| 10 | 0,230 | 0,333 |

6 Přílohy

Je mnoho témat a informací, které se do textu nevešly. Tato kapitola je tedy souborem témat, která je vhodné mít nadosah ať z důvodů opakování, nebo proto, že to jsou informace regionální.

6.1 Laboratorní sklo

Při analýzách se pracuje s přesnými objemy roztoků. Proto je velmi důležité znát odměrné laboratorní sklo a umět jej správně používat.

Ke správnému používání odměrného skla přispívají *rysky* a *značky* na něm. Jejich význam pomáhá správně odměřit požadovaný objem roztoku s dostatečnou přesností.

Rysky na odměrném laboratorním skle vytvářejí tzv. *graduaci* neboli dělení. Podle způsobů dělení se odměrné sklo dělí na *dělené* a *nedělené*. *Dělené* odměrné sklo má graduaci rozdělenou mnoha ryskami, a tak se dá odměřit několik objemů až po maximální vyznačený objem. Příkladem mohou být odměrné válce, dělené pipety nebo byrety. *Nedělené* odměrné sklo je označeno jen jednou ryskou. Lze s ním odměřit jen jediný objem. Příkladem jsou nedělené pipety. Ty se vyrábí v několika standardních velikostech pro nejpoužívanější objemy. Lze také zakoupit i nedělené pipety se speciálním objemem pro konkrétní analýzu, např. 11 ml pipetu pro stanovení tučnosti mléka.

Pro správné *odečítání objemu* je nutné znát, že odměrné nádoby jsou kalibrovány na odečítání spodního okraje menisku. Meniskem nazýváme obloukovité prohnutí kapaliny, které vzniká vlivem povrchového napětí na rozhraní kapaliny, stěny nádoby a vzduchu. Správně odečítáme, díváme-li se na nádobu kolmo, tj. držíme ji ve výšce očí. Je-li ryska po celém obvodu nádoby, pak při správném odečtu musíme vidět jen čárku a ne elipsu. Dochází k zákrytu. Při horním nebo spodním pohledu dochází k chybě.

Na odměrných nádobách se také nacházejí **značky**, a to *písmenné* nebo *obrázkové*. Ty většinou udávají *podmínky*, za kterých lze s odměrným sklem pracovat s přesností, na kterou je sklo vyrobeno.

Kromě údajů o objemu nádoby snad nejčastější značkou je *údaj o doporučené teplotě*. To proto, že objem kapaliny je na teplotě závislý. Teplejší kapalina má větší objem než chladnější. Kalibrace je však prováděna při jedné teplotě. Přednostně je to teplota laboratoře asi 20°C, ale může to být 15°C, 17°C nebo 25°C. Pro běžné použití se připouštějí odchylky kolem 5°C.

Nejčastější chybou spojenou s teplotou je příprava roztoku v odměrné baňce, při níž dochází ke zvyšování teploty. Pokud např. ředíme kyselinu a doplníme odměrnou baňku po rysku před ochlazením, pak se můžeme dopustit vážné chyby v její koncentraci. Obdobně je chybou pipetovat horkou látku.

Odměrné nádoby se dále dělí podle způsobu použití na nádoby kalibrované na *dolítí* nebo *vylití*. Nádoby kalibrované na *dolítí obsahují přesné množství kapaliny při naplnění po značku*. Vylitím kapaliny z nádoby dostaneme vždy menší objem kapaliny, než je vyznačeno na nádobě. Odchyłka je způsobena ulpíváním kapalin na stěnách nádob. Odměrné nádoby na dolítí musí být před naplněním buď suché nebo vypláchnuté odměřovanou kapalinou. Nádoby na dolítí mají označení *In* (z anglického *include*) a patří sem odměrné válce, odměrné baňky a

kádinky². Nádoby kalibrované na vylití poskytují správný objem kapaliny až po té, co z ní kapalina vyteče. Protože se voda otíráním o stěny nádoby zpomaluje a také na stěnách ulpívá, stanovuje se *výtoková doba*. Je to čas, po který vytéká kapalina z nádoby na vylití, která se započítává do požadovaného objemu. Kapalina, která v nádobě zůstane, se do požadovaného objemu nepočítá. Doba výtoku kapaliny samozřejmě závisí na několika faktorech. Proto pro kapaliny s odlišnými fyzikálními vlastnostmi mají různé doby výtoku. Nicméně je zřejmé, že se převážně používá vodných roztoků a pro tyto roztoky se tato doba určuje nejčastěji. Na pipetách lze najít blízko jejich špičky rysku, která udává množství kapaliny, se kterou se nepočítá, a je možno pipetování ukončit. Nádoby na vylití mají označení Ex (z anglického *exclude*) a patří sem pipety a byrety.

Kádinky

Kádinky slouží k orientačnímu stanovení objemů kapalin. Nejsou tedy považovány za odměrné nádoby. Dále se používají k rozpouštění látek, ředění kapalin, zahřívání apod.

Odměrné válce

Odměrné válce slouží k odměřování objemů kapalin. Jejich přesnost však není příliš vysoká, i když je mnohem lepší než u kádinek. Pro jejich jednoduché a rychlé použití jsou vhodné při manipulaci s určitými objemy kapalin. Také jsou vhodné pro rychlé odměření kapalin s nebezpečnými vlastnostmi (žiraviny). Odměrné válce mají zpravidla podstavec pro bezpečné umístění na pracovním stole.

Odměrné baňky

Tyto baňky jsou charakteristické svým tvarem – štíhlé hrdlo na hruškovitém těle se širokým dnem. Mohou mít svou zátku. Dnes se častěji k uzavírání používá parafilm. Objem, který je číselně vyznačen, je určen ryskou na úzkém hrdle. Ta je buď kreslená nebo častěji rytá. Nejčastější používané objemy jsou 1000, 500, 250, 100, 50 a 25 ml. Jsou však i odměrné baňky se speciálními objemy.

Odměrné baňky jsou kalibrovány na dolití a slouží hlavně k přípravě roztoků o přesné koncentraci. Proto je nutné dodržovat vyznačenou teplotu používaných kapalin. Lze je použít i jako zásobní láhve.

Postup přípravy roztoku v odměrné baňce je snadný. Do odměrné baňky násypkou nasypeme navážku pevné látky nebo pipetou odměříme potřebné množství kapalné látky a přilijeme rozpouštědlo (destilovanou vodu apod.). Krouživým pohybem mícháme tak dlouho, dokud se látka nerozpustí. Pak se odměrná baňka doplní pod rysku a stříčkou se doplní po rysku. Uzavře se a převrácením se promíchá. Přímo na tělo baňky se fixem napíše potřebné údaje k jednoznačné identifikaci roztoku. Může se použít nálepka, ale to je méně praktické. Jestliže jsme při doplňování stříčkou přilili rozpouštědlo nad rysku, musíme celý obsah vylít a začít znovu.

Pipety

K odměřování malých objemů se používají pipety. Rozeznáváme dva typy pipet, *dělené* a *nedělené*. Oba jsou kalibrovány na vylití.

Nedělené pipety jsou trubice rozšířené ve střední části. Nad touto částí je vyrytá nebo nakreslená ryska, která označuje objem, který mají odměřovat. Mohou se tedy používat na odměření tohoto jediného objemu. Nejčastější objemy nedělených pipet jsou 100, 50, 25, 20 a 10 ml. Existují i pipety se speciálním objemem pro určitou analýzu viz. výše.

² Kádinka není klasickou odměrnou nádobou. Její dělení je jen přibližné. Splňuje ale podmínku nádoby na dolití.

Dělené pipety jsou používány k odměřování více objemů. Maximální objem je dán stupnicí. Nula této stupnice je nahoře a požadovaný objem odléváme. Tím je snadné určit, kolik mililitrů jsme odlili, neboť meniskus zbylé kapaliny ukazuje objem, který jsme vypustili. Pozor na poslední mililitr(y), ten(ty) je(jsou) nejméně přesné! I přes možnost odměřit menší objem kapaliny než je maximum pipety, je vhodné používat pipety o rozsahu velmi blízkém potřebnému objemu kapaliny.

Každou pipetu je třeba před použitím propláchnout, a to nejdříve destilovanou vodou a pak roztokem, který budeme pipetovat. Při pipetování používáme pipetování nástavce nebo balónky. Při odpouštění kapaliny pak ukazováčku! Při vypouštění držíme pipetu neustále ve svislé poloze a jsme trpěliví, protože výtoková doba se pohybuje od 20 do 40 sekund. Zbylou kapalinu nevyfukujeme.

Byrety

Byrety jsou pipetám podobné skleněné trubice s dolním uzávěrem. Jedná se buď o tlačku na gumové hadičce nebo o skleněný či umělohmotný kohoutek. Slouží k přesnému odpuštění předem neznámého množství kapaliny. Tento postup se používá při *titracích*. Trubice má graduaci a je svisle připevněna ke stojanu. Odpouštění se provádí kohoutkem a je regulovatelné. Odpouští se jen po poslední značce graduace. Tím odpadá čekání na uplynutí doby výtoku.

Před použitím se byreta vypláchne destilovanou vodou a činidlem, které má být použito. Naplní se výše než je nula na graduaci a rychlým odpuštěním malého objemu činidla se odstraní bublina pod kohoutkem. Pak se pomalým odpuštěním nastaví hladina činidla na značku. Odečítá se spodní meniskus, u neprůhledných kapalin pak horní meniskus. Toto odečítání se děje dvakrát, poprvé při nastavování na nulovou značku, podruhé při odečítání spotřebovaného činidla. Je tedy nezbytné být přesný.

Je možné i použití byret s tzv. Schellbachovým pruhem. Je to úzký pásek modré skloviny, který je vtaven do širšího pruhu bílé skloviny. Je umístěn na zadní, protilehlé stěně ke stupnici. Schellbachův pruh opticky zaškrtní meniskus, a tak je snadnější odečítání objemu činidla. Odečítá se v tomto optickém zaškrtnění.

Při nalévání činidla do byrety se používá nálevka. Před dalšími operacemi se však musí vyndat! Je-li titračním činidlem silný hydroxid, které leptají sklo, používáme byretu s umělohmotným kohoutkem nebo s pryžovou hadičkou a tlačkou. Nezapomeňte, že pod byretou vždy musí stát nějaká záchytná nádoba.

K opakovaným titracím se s výhodou používá *automatických byret*. Tato byreta není upevněna na stojanu, ale v zásobní láhvi s titračním činidlem. Plní se pomocí balónku a nulová hodnota je automaticky nastavena.