

BROMIČNANY V PITNÉ VODĚ

Ing. Radka Hušková, Ing. Hana Tomešová

Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Útvar kontroly kvality vody

e-mail: radka.huskova@pvk.cz ; hana.tomesova@pvk.cz

Bromičnany jsou jedním z kvalitativních parametrů pitné vody, který je součástí úplného rozboru pitné vody podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. v platném znění. V souladu s legislativní povinností byla metoda stanovení bromičnanů zavedena v akciové společnosti Pražské vodovody a kanalizace (PVK) – v útvaru kontroly kvality vody. Hygienický limit - nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro bromičnany v pitné vodě je do 24.12.2008 25 µg/l, od uvedeného data dále platí pro pitnou vodu hygienický limit NMH 10 µg/l.

Pro stanovení bromičnanů se používá vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). Bromičnany se analyzují spolu s dalšími anionty – fluoridy, chloridy, dusitany, dusičnany, sírany – podle norem ČSN EN ISO 10304-1, ČSN EN ISO 15061, EPA 300.1, EPA 317. Analýzy z hlediska bromičnanů se v PVK provádí nejen v pitné vodě dodávané do distribuční sítě PVK, ale i z dalších regionů ČR.

Analytika bromičnanů ve vodě

Při stanovení bromičnanů se projevují výrazné rušivé vlivy u některých typů vody. Proto byla zvolena pro analýzu vody kombinace dvou metod : iontová chromatografie s vodivostní detekcí a následně postkolonová derivatizace s UV/VIS detekcí – absorbance při 450 nm. V případě nejasností ve smyslu identifikace přítomnosti bromičnanů na vodivostním detektoru, je kombinace druhé detekce ideálním potvrzením. V případě dalších nejasností lze použít k potvrzení výsledků metodu standardního přídatku, popř. ředění vzorků.

Původ bromičnanů v pitné vodě

Bromičnany vznikají jako vedlejší produkt ozonizace, pokud jsou ve vodě přítomny bromidové ionty. Na základě naší více než 3-leté zkušenosti s analýzou různých zdrojů a typů vod si troufáme tvrdit, že bromidy nejsou hlavním zdrojem bromičnanů v pitné vodě v ČR. Koncentrace bromidů ve vzorcích vod, které jsme analyzovali, byly většinou pod mezí stanovitelnosti, nepřesáhly však 0,10 mg/l. (mez stanovitelnosti bromidů v laboratoři PVK je 0,05 mg/l).

Bromičnany mohou být přítomny v chemických látkách a přípravcích, které se používají k úpravě vody na vodu pitnou. Významný z pohledu dotace bromičnanů do pitné vody je chlornan sodný (NaClO), který používají provozovatelé vodovodů k desinfekci pitné vody.

Při ověřování analytické metody jsme zjistili, že v různých šaržích NaClO se vyskytuje složka, která v záznamu chromatografu vykazuje pík v retenčním čase bromičnanového aniontu. Následně jsme ověřili, že se skutečně jedná o bromičnanový anion, který se vyskytuje jako nežádoucí nečistota v některých šaržích chlornanu. Touto skutečností jsme se jako provozovatelé vodovodu byli nuceni blíže zabývat, a to zejména po vydání vyhlášky č. 409/2005 Sb., o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody. V uvedené vyhlášce je dán požadavek na čistotu NaClO, který se používá k desinfekci vody.

Chlornan sodný – charakteristika, legislativní rámec

Chlornan sodný, sodium hypochlorite solution, NaClO, obsahuje 6 – 14 % aktivního chlóru a používá se k oxidaci a dezinfekci vody, pro zabezpečení mikrobiologické

nezávadnosti pitné vody. Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, v platném znění, stanovuje maximální povolený obsah volného chlóru v pitné vodě u spotřebitele, která byla ošetřena chlorací : mezní hodnota (MH) = 0,30 mg/l.

Vedle toho platí vyhláška MZd č. 409/2005 Sb., která je stejně jako vyhláška dříve uvedená prováděcím předpisem zákona č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví v platném znění. Touto vyhláškou je dán požadavek na čistotu chlornanu sodného určeného pro desinfekci pitné vody. Kromě maximálního obsahu As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, NaClO₃ je uveden i požadavek na obsah bromičnanů, kdy obsah bromičnanů nesmí v koncentrovaném výrobku přesáhnout 30mg/kg výrobku, to je po přepočtu na koncentraci bromičnanů v 1 litru - 24 mg/l (hustota chlornanu je 1250 kg/m³).

Zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví v platném znění v § 5 stanoví povinnost výrobců a dovozců zajistit, aby výrobky odpovídaly prováděcímu právnímu předpisu (tj. vyhlášce č. 409/2005 Sb.). Skutečnost, že provozovatel vodovodu používá k úpravě vody na vodu pitnou pouze chemické látky a přípravky v souladu s vyhláškou č. 409/2005 Sb. je provozovatel vodovodu povinen doložit orgánu ochrany veřejného zdraví (OOVZ) jako součást provozního řádu vodovodu v souladu se zákonem č. 258/2000 Sb. v platném znění.

Postup stanovení bromičnanů v koncentrovaném NaClO

Ve společnosti PVK není laboratoř vybavená na analýzy koncentrovaného NaClO přímo, a tak jsme simulovali vodu desinfikovanou NaClO vždy dávkou, která se běžně k desinfekci pitné vody používá. Dávkované množství NaClO odpovídalo chloraci vody na maximální hodnotu 0,30 mg/l volného chlóru. V laboratoři PVK byly testovány roztoky NaClO od různých výrobců resp. dodavatelů : Ing. Petr Švec-Penta, Merk, s.r.o., GHC Invest, s.r.o., Spolana, a.s. Z výsledků opakovaných měření vyplynulo, že v některých výrobcích není obsah bromičnanů v souladu s vyhláškou č. 409/2005 Sb., většinou byla zjištěna koncentrace bromičnanů významně převyšující povolenou limitní koncentraci, jak ukazují výsledky níže.

Zároveň jsme sledovali při ředění chlórové vody koncentraci volného chlóru ve vodě obvyklým postupem – akreditovanou normovou metodou na terénním přístroji od firmy Hach.

Mnohonásobně naředěný vzorek jsme analyzovali na iontovém chromatografu. Výsledkem byla koncentrace bromičnanů v chlórovaném vzorku vody. Následným přepočtem na provedené ředění jsme získali koncentraci bromičnanů v NaClO. Pro ředění jsme používali jednak přímo pitnou vodu nebo demineralizovanou vodu. Po prvních analýzách se potvrdilo, že původ ředicí vody je nevýznamný. Nadále byla většina testů prováděna s demineralizovanou vodou, kdy hlavním cílem bylo určení koncentrace bromičnanů v koncentrovaném NaClO. Vzhledem k mnohonásobnému ředění chlornanu je nejistota stanovení vysoká, byla vypočtena a odhadnuta cca na 50%. Pro upřesnění a potvrzení jsme analýzy opakovali s několika různými poměry ředění.

Výsledky a diskuse

Při analýze bromičnanů jsme zvolili dvojí pohled:

1. zjištění obsahu bromičnanů v koncentrovaném NaClO různého původu, tedy i v NaClO používaném běžně ve vodárenských provozech
2. jaký je příspěvek bromičnanů v pitné vodě desinfikované NaClO v různých lokalitách ČR

Výsledky obsahu bromičnanů v různých šaržích NaClO od různých výrobců shrnuje následující tabulka č. 1.

Tabulka č. 1

Výrobce NaClO	Obsah volného Cl ₂	Obsah volného Cl ₂	koncentrace BrO ₃ ⁻	koncentrace BrO ₃ ⁻
	v ředěném vzorku	v původním NaClO	stanovené analýzou	přepočet na původní NaClO
Datum analýzy	mg/l	%	mg/l	mg/l
Penta X.2004	0,11	1,2	0,003	400
	0,29	1,9	0,005	400
	0,49	1,7	0,009	400
Penta X.2004	0,21	1,3	0,0037	296
Penta XII.2004	0,26	2,1	0,0103	1030
Merck VIII.2005	0,25	20	0	0
Penta VIII.2005	0,27	21,6	0,0015	1500
Penta V.2006	3	9,6	0,0034	136
GHC Invest 1 IV.2006	0,54	10,8	0,0012	300
	0,54	10,8	0,0011	275
	3,2	10,2	0,0027	108
GHC Invest 2 IV.2006	0,35	10,8	0,0011	423
	0,67	11,8	0,0013	285
	0,36	11,1	0,0014	538
GHC Invest 3 IV.2006	0,61	12,2	0,0011	275
	1,19	11,9	0,0019	238
	3,7	11,8	0,0037	148
GHC Invest 4 IV.2006	0,6	12,0	0,0011	275
	0,31	12,4	0,001	500
	0,6	12,0	0,0011	275
GHC Invest 5 IV.2006	0,6	12,0	0,0011	275
	0,63	12,6	0,0014	350
	3,7	11,8	0,0031	124
Neznámá šarže 1 IV.2006	0,57	11,4	0,0013	325
	0,86	11,5	0,0022	367
	3,6	12,0	0,0042	175
Neznámá šarže 2 IV.2006	0,28	9,3	0,0035	1458
	0,48	9,6	0,0046	1150
	3,2	8,5	0,0249	830
Neznámá šarže 3 IV.2006	0,5	10,0	0,0028	700
	0,75	10,0	0,0024	400
	3	9,6	0,0122	488
Spolana VI.2006	3,4	10,9	0,0011	44
	6,85	11,0	0,0018	36
	16,6	10,6	0,0039	31
GHC Invest 6 IX.2006	3,2	10,2	0,0088	352
	6,9	11,0	0,0167	334
	14,2	11,4	0,0335	335
GHC Invest 7 VIII.2007	2,8	9,0	0,0062	248
	5,8	9,3	0,011	220

Tabulka č.1 - pokračování

Výrobce NaClO	Volný Cl ₂	Volný Cl ₂	koncentrace BrO ₃ ⁻	koncentrace BrO ₃ ⁻
	v ředěném vzorku	v původním NaClO	stanovené analýzou	přepočtené na původní NaClO
Datum analýzy leden 2008	mg/l	%	mg/l	mg/l
GHC Invest - Z	2,3	7,4	0,0059	236
	4,6	7,4	0,012	240
GHC Invest - S	2,3	7,4	0,0031	124
	4,6	7,4	0,0056	112
Neznámá šarže P	2,8	9,0	0,011	440
			0,0054	432
GHC Invest - M	1,7	5,4	mimo rozsah	
	<0,02	-	0,0119	2380

Z tabulky je patrné, že obsah volného chlóru v jednotlivých šaržích NaClO je odlišný, a tedy pro námi zvolený analytický postup bylo nutné stanovit různý poměr ředění, zejména s ohledem na stabilitu analytické kolony. Ředící poměr se pohyboval od 1 : 10000 až 1 : 1 000000.

Vzhledem k tomu, že NaClO bylo nutné před analýzami mnohonásobně ředit, je nejistota výsledku vysoká (50 %). Mez stanovitelnosti bromičnanů v laboratoři PVK je 0,001 mg/l. Přesto považujeme výsledky za významný podklad pro rozhodování při provozování vodovodů.

Z výsledků vyplývá, že obsah bromičnanů v NaClO (s výjimkou NaClO ze Spolany, a.s. a analytický čistého NaClO od firmy Merk, s.r.o.) je výrazně vyšší než povoluje vyhláška MZd č. 409/2005 Sb.

Vzhledem k vysoké ceně NaClO od firmy Merk, s.r.o. nelze uvažovat o jeho použití v technologickém provozu vodárenských zařízení.

V tabulce č. 2 jsou shrnuty výsledky, které vyjadřují příspěvek bromičnanů v pitné vodě desinfikované NaClO uvedené kvality (z pohledu obsahu bromičnanů). Zároveň je uvedena koncentrace bromičnanů v NaClO, který byl do pitné vody přidán.

Tabulka č. 2 Koncentrace BrO₃⁻ v pitné vodě – desinfekce NaClO

Vzorek pitné vody	koncentrace BrO ₃ ve vzorku pitné vody	koncentrace BrO ₃ ve vzorku pitné vody	koncentrace BrO ₃ v NaClO	dávka NaClO	volný Cl ₂ při odběru
	mg/l	μg/l	mg/l	ml / m ³	mg/l
VDJ 1 - přítok	<1	<1	-		0,02
VDJ 1 - po desinfekci NaClO	0,0011	1,1	240	3,64	0,23
VDJ 1 - odtok	0,0015	1,5	240		0,09
Distr. Síť k VDJ 1	0,0012	1,2	240		0,02
VDJ 2 - přítok	<1	<1	-		0,02
VDJ 2 - odtok	0,0033	3,3	120	2,8	0,11
Distr. Síť k VDJ 3	0,009	9	440	neznámá	neměřeno
Distr. Síť k VDJ 3	0,009	9	440	neznámá	neměřeno
Distr. Síť k VDJ 4	0,0043	4,3	432	neznámá	neměřeno
Distr. Síť k VDJ 4	0,0048	4,8	432	neznámá	neměřeno

Reálné ředění NaClO při desinfekci pitné vody jak ve vodojemech tak v některých zdrojích je obvykle 1 : 100 000. Tento poměr ředění odpovídá běžnému dávkování NaClO v provozu, a to představuje přídavek cca 10 ml NaClO na 1 m³ vody. Toto dávkování by mělo zajistit chloraci pitné vody v souladu s vyhláškou MZd č. 252/2004 Sb. v platném znění.

Závěr

Z našich zkušeností a na základě výsledků, které jsou shrnuty v tabulkách vyplývá, že pokud byl NaClO „čerstvý“ a skladovaný vhodným způsobem, obsah volného chlóru byl více než 10 %. V takovém případě nebylo riziko vnášení bromičnanů do vody spolu s NaClO kritické. To platí pouze v případě, že se použilo ředění 1 : 100 000. Při uvedeném poměru ředění by se koncentrace bromičnanů v reálných vzorcích vod měla pohybovat v rozmezí 0,001 mg/l až 0,005 mg/l. Lze říci, že při aplikaci NaClO v poměru 1 : 100 000 a koncentraci bromičnanů 100 mg/l v NaClO, je teoretická koncentrace bromičnanů ve vodě 0,001 mg/l.

Problém nastává v případě, kdy je NaClO již „zvětralý“ např. i nevhodným uskladněním a neobsahuje dostatečné množství volného chlóru. Při chlórování na účinnou koncentraci volného chlóru pak může snadno dojít k výraznému navýšení koncentrace bromičnanů, neboť ředicí poměr je nižší adekvátně k obsahu volného chlóru. Je tedy bezpodmínečně nutné uchovávat NaClO v podmínkách definovaných výrobcem, dodržovat dobu expirace a znát aktuální obsah volného chlóru v NaClO.

Ze zjištěných měření vyplývá, že používaný NaClO ne vždy vyhovuje vyhlášce MZd č. 409/2005 Sb. Považujeme za nutné, aby technolog byl o kvalitě aplikovaného NaClO informován alespoň orientačně (s cca 50% nejistotou) a na základě toho pak stanovil případně nižší dávku NaClO pro dezinfekci vody, aby „aplikovaná dávka bromičnanů“ do pitné vody nepřesáhla povolený hygienický limit. Doporučujeme, aby technolog byl o koncentraci bromičnanů v dané šarži NaClO informován buď od výrobce resp. dodavatele nebo analogickou simulací analýzy naředěného vzorku chlornanu, jako tomu bylo v našem případě.

Seznam literatury

Horáková M. a kolektiv: Analytika vody, vydavatelství VŠCHT Praha 2003

Aplikační list firmy Dionex, Application Note 136

ČSN EN ISO 15061 (75 7410) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných bromičnanů – Metoda kapalinové chromatografie iontů, duben 2002

ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391) Jakost vod - Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody

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

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 409/2005 Sb., částka 141, září 2005 o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody,

Tomešová H., Outratová L.: sborník z konference Hydroanalytika 2007, CSLab spol. s r.o. 2007