

Kontinuální měření chloritanů v pitných vodách

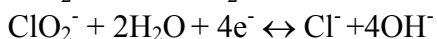
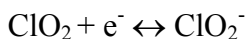
Ing. Jaromír Brichta, CSc., Ing. Oldřich Darmovzal
ProMinent Dosiertchnik CS s.r.o., Olomouc, Voding Hranice s.r.o.



Úprava vody chlórdioxidem má mnoho výhod oproti chloraci. Tyto již byly mnohokrát publikovány a provozně prokázány. Použití chlórdioxidu současně vede k tvorbě vedlejších produktů při oxidačních a desinfekčních procesech. Z nichž je nejvíce diskutovaný chloritanový iont (ClO_2^-).

Chlórdioxid se v průběhu úpravy vody redukuje na chloritan z 50 – 80 %, hodnota závisí na charakteru vody a celé řadě dalších vlivů.

Reakci, která probíhá po nadávkování chlórdioxidu do vody je možno zapsat pomocí dvou dílčích reakcí:



Průběh první reakce je rychlý. Redukce chloritanu až na chloridy probíhá velmi pomalu. I když chloritan je rovněž účinný oxidační a desinfekční prostředek - připisuje se mu bakteriostatický efekt ve vodě ošetřené chlórdioxidem, z toxikologického hlediska je nežádoucím vedlejším produktem desinfekce.

Toxické vlastnosti chloritanů jsou předmětem zkoumání toxikologů. V literatuře bylo v posledních letech uvedeno mnoho toxikologických studií týkajících se účinků chloritanů na živé organismy. Pod tíhou těchto výsledků WHO přehodnotila dřívější stanoviska a stanovila limitní hodnotu pro koncentraci chloritanů na 0,8 mg/l.

Pro země EU je stanovena hodnota 0,2mg/l, tato hodnota byla převzata a zakotvena taktéž v naší vyhlášce č. 252 MZČR.

Uvedenou hodnotu 0,2 mg/l je velmi obtížné dodržet v rozvodných sítích zejména u povrchových vod, kdy dávky chlórdioxidu pro účinné zdravotní zabezpečení sítě dosahují hodnot 0,4 – 0,6 mg/l.

V současné době jsou pro spolehlivé stanovení chloritanů ve vodě použitelné pouze laboratorní metody, např. iontová chromatografie. Tato metoda je však investičně i provozně nákladná. Z těchto důvodů jsou chromatografy vybavovány pouze některá pracoviště jako např. KHS, SZÚ. Tudíž provozovatelé u nichž je používán chlórdioxid nemohou operativně sledovat koncentrace chloritanů ve vodě.

V současné době je již na trhu systém pro kontinuální měření chloritanů ve vodárenských provozech, v potravinářství, nápojovém průmyslu, a.j.

Uvedený měřicí soubor se skládá z amperometrické sondy – která měří ClO_2^- v rozsahu 0,02 – 0,5 ppm, resp. 0,1 – 2 ppm.

Chloritanová sonda je dvoelektrodová amperometrická Clarkova typu. Měřicí elektrody jsou od měřeného media odděleny polopropustnou membránou. Chloritany obsažené ve vodě difundují do měřicí cely naplněné elektrolytem, v němž jsou zanořeny měřicí elektrody napájené polarizačním napětím. Vzniknuvší elektrický proud je v jistém rozsahu pracovních teplot přímo úměrný koncentraci chloritanového iontu.

Uvedená sonda je iontově selektivní, má nízkou necitlivost na chlor, chlordioxid a chlorečnany vyskytující se ve vodě.

Měřicí soubor byl dlouhodobě testován v reálných podmínkách vodárenského provozu na ÚV Moravská Nová Ves.

Měřicí systém umožňuje in-line měření a byl instalován na výstupu z úpravní vody. Měřená veličina se zobrazuje na displeji vyhodnocovacího zařízení. Kontinuální záznam koncentrace chloritanového iontu byl vyveden do počítače v dispečinku, což umožňovalo sledovat chování sondy v závislosti na změnách jiných měřených hodnot v úpravně, zejména koncentraci chlordioxidu, změny průtoku upravené vody, atp.

Instalace měřicího souboru byla provedena počátkem roku 2004. Funkce sondy byla hodnocena na základě srovnání údajů sondy s výsledky stanovení ClO_2^- iontovou chromatografií (IC). Sledování proběhlo ve třech etapách.

Metodika sledování probíhala dle odzkoušeného postupu: ihned po odběru vzorku vyla voda areována po dobu 30 min. Vzorky vody byly stabilizovány přidavkem roztoku ethylen – diaminu a byly buď ještě téhož dne dopraveny do laboratoře ZÚ Brno k analýze nebo uloženy v chladničce do druhého dne a do laboratoře dopraveny se zpožděním cca 10 - 15 hod. a analyzovány tentýž den.

1. Etapa

V následujícím přehledu jsou uvedeny výsledky stanovení koncentrace ClO_2^- po nastavení nulového bodu sondy a po provedení kalibrace sondy dle výsledků z IC.

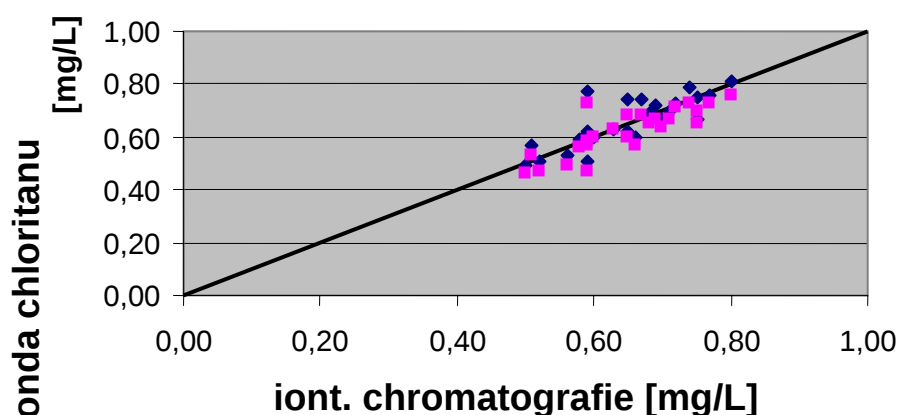
Datum odběru	Dávka ClO_2 mg/l	Obsah ClO_2^- mg/l Sonda CLT1	Obsah ClO_2^- mg/l Metoda IC	Rel.chyba %	Poznámka
7.6.04	0,3	0,216	-		Kalibrace dle IC
8.6.04	0,3	0,221	0,200	10	
10.6.04	0,3	0,216	0,219	1,3	
14.6.04	0,3	0,213	0,213	0,0	
18.6.04	0,3	0,216	0,224	3,6	

Uvedené výsledky ukazují, že při dávce chlordioxidu 0,3 ppm nedochází k výrazným výkyvům obsahu chloritanů a získané hodnoty ze sondy dobře souhlasí s hodnotami získanými metodou IC.

Z in-line grafického záznamu bylo patrné, že dochází k určitým výkyvům obsahu chloritanů ve vodě, které mají periodický charakter. Příčiny nebyly známy.

2. Etapa

V této části ověřování měřicího systému proběhlo sledování sondy v průběhu jednoho dne (26.8.04), aby se zjistilo, zda výkyvy obsahu chloritanů jsou dány nestabilitou sondy nebo přechodným jevem. Dávka chlordioxidu byla 0,3 ppm. Vzorky vody byly stabilizovány 30 min., vzorky byly dopraveny do laboratoře ZÚ Brno 27.8.04 vyjma vzorku z 0,10, který byl zaznamenán p



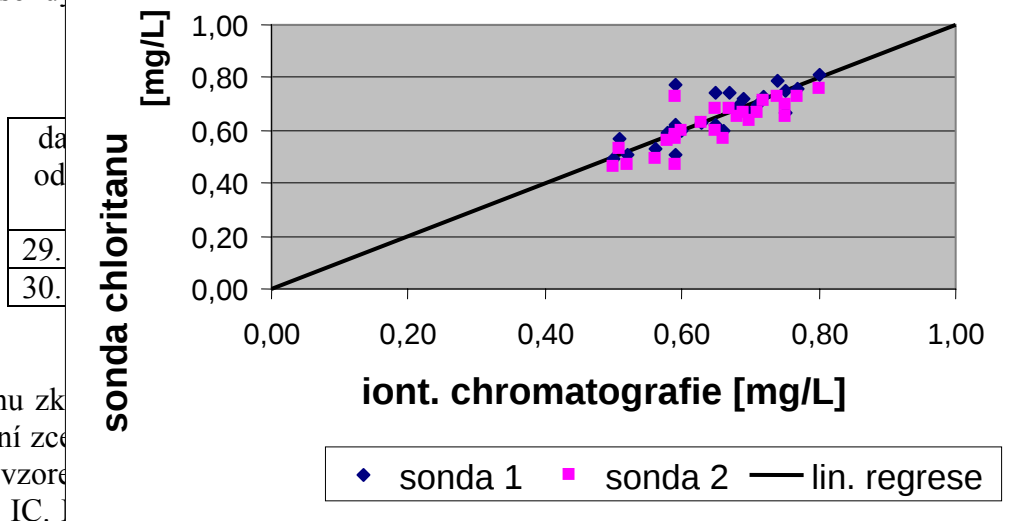
◆ sonda 1 ■ sonda 2 — lin. regrese

čas odběru	Dávka ClO ₂ mg/l	Obsah ClO ₂ ⁻ mg/l Sonda CLT1	Obsah ClO ₂ ⁻ mg/l Metoda IC	Rel. chyba %	Vzorek č.
7:35	0,4	0,268	0,300	12,6	1
8:05	0,4	0,270	0,270	0,0	2
10:35	0,4	0,278	0,275	1,0	3
13:30	0,4	0,288	0,270	6,6	4
14:30	0,4	0,282	0,270	4,4	5
15:30	0,4	0,284	0,275	3,3	6
18:00	0,4	0,284	0,255	11,3	7

Z přehledu v tabulce je patrné, že obsah chloritanů během dne kolísá přičemž koncentrace stanovené metodou IC a sondou se dobře shodují. Příčiny kolísání ClO₂⁻ se nepodařilo přesně zjistit, pravděpodobně se bude jednat o vliv provozních podmínek, neboť i koncentrace chlordioxidu před akumulací se mění v náhlých periodických výkyvech.

3. Etapa

V této části jsme sledovali chování sondy v průběhu cca tří měsíců, abychom zjistily stabilitu sondy.



V průběhu zk...
neodstraní zce...
dostane vzore...
metodou IC.

pouze působení Fe⁺², které však po oxidaci chlordioxidem není ve vodě již přítomno. Ukázalo se, že odvětrávání je dostatečně účinné mechanickou areací (rychlomězným míchadélkem) po dobu cca 5 minut. Za účelem recalibrace sondy se ukazuje jako nejvhodnější stanovit obsah ClO₂⁻ ihned po odběru vzorku vhodnou analytickou metodou. Použitá metoda musí být ověřena kalibrací IC s použitím deklarovaných standardů. Jako nejvhodnější se jeví metoda s použitím Fe⁺², která však zatím není oficiálně distribuována na našem trhu.

Závěr

Měření prováděná v popsanych etapách a jejich výsledky ukazují, že výše uvedený měřicí systém vykazuje dobré a reprodukovatelné výsledky, které umožňují získat spolehlivé hodnoty chloritanů ve vodě.

Zprovoznění měřicí stanice bylo velmi jednoduché a rychlé.

Uvedený systém nabízí:

- iontově selektivní a přesné určení koncentrace chloritanů
- spolehlivé monitorování prahové hodnoty chloritanů v provozních podmínkách vodáren a jim podobných provozů.
- sondu, která je necitlivá na přítomnost desinfektantů ve vodě jako chlordioxid, chlor a chlorečnanů, vznikajících při rozkladu chlordioxidu ve vodě.
- in – line měření chloritanů umožňuje jejich monitorování v reálném čase a tím i optimalizaci oxidačních a desinfekčních procesů.

V porovnání s laboratorními metodami výše uvedené zařízení umožňuje šetřit investiční a provozní náklady.



obrázek: měřicí soubor ClO_2^-