

# NOVÉ NORMY PRO ANALÝZU VODY A PRO CHEMIKÁLIE K ÚPRAVĚ VODY

**Ing. Lenka Fremrová**

Sweco Hydroprojekt a.s., Táborská 31, 140 16 Praha 4; lenka.fremrova@sweco.cz

V letošním roce byly do soustavy ČSN zavedeny další evropské normy, které připravili členové technické komise **CEN/TC 230 Rozbor vod**. V březnu 2016 byly vydány normy pro stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH), organochlorových pesticidů (OCP) a polybromovaných difenyletherů (PBDE) v celkových vzorcích vody. PAH, OCP a PBDE jsou prioritní látky uvedené v příloze X Rámcové směrnice (směrnice 2000/60/ES [1]), pro které byly na evropské úrovni určeny normy environmentální kvality (NEK) pro vnitrozemské i další povrchové vody, aby bylo vodní prostředí chráněno proti chemickému znečištění (směrnice 2008/105/ES [2]). S výjimkou kovů jsou NEK vyjadřovány jako celkové koncentrace v celkovém vzorku vody. Analytické metody používané pro monitoring pro účely Rámcové směrnice navíc musí splňovat určité požadavky týkající se meze stanovitelnosti a maximální přijatelné nejistoty měření (směrnice 2009/90/ES [3]).

## **ČSN EN 16691 (75 7557) Kvalita vod – Stanovení vybraných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) v celkových vzorcích vody – Metoda extrakce tuhou fází (SPE) s disky SPE kombinovaná s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (GC-MS)**

Tato norma specifikuje metodu pro stanovení 7 polycyklických aromatických uhlovodíků v celkových vzorcích vody. Metoda používá extrakci tuhou fází se SPE disky, následovanou plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií. Je použitelná pro analýzu PAH v povrchové vodě, která může obsahovat až 500 mg/l nerozpuštěných látek (celkové vzorky vody), v pitné a podzemní vodě. Dolní a horní mez pracovního rozsahu závisí na matici, na specifické analyzované látce a na citlivosti detektoru hmotnostního spektrometru. Mez stanovitelnosti byla určena během validace metody. Horní mez pracovního rozsahu je přibližně 2 000 ng/l. Tato metoda je po některých úpravách vhodná pro analýzu odpadních vod. Je použitelná pro analýzu dalších PAH, pokud byla pro každý PAH validována.

PAH v celkovém vzorku vody jsou extrahovány extrakcí kapalina-tuhá fáze s použitím adsorpčního disku. Před extrakcí se ke vzorku přidá směs vnitřních standardů. Extrakt je zkoncentrován odpařením a zbytek je rozpuštěn v rozpouštědle vhodném pro čištění nebo analýzu metodou GC. Extrakt je analyzován dělením plynovou chromatografií a detekcí hmotnostní spektrometrií s nízkým rozlišením používající mod ionizace nárazem elektronu (EI, electron impact ionization). Koncentrace složky se vypočítá s použitím kalibračních křivek a vnitřních standardů přidaných před extrakcí, s korekcí na výtěžnost, konečný objem a odezvu detektoru.

Pokud je potřeba, mohou být extrakty (vzorků povrchové vody) před analýzou čištěny kolonovou chromatografií. Před nástřikem se ke každému extraktu přidá nástřikový standard a alikvotní objem extraktu se nástřikne do plynového chromatografu.

PAH jsou děleny na vhodné kapilární koloně z taveného křemene s účinnou separací, např. na koloně potažené filmem zesíťovaného nepolárního polysiloxanu nebo slabě polárního modifikovaného polysiloxanu. Kolona musí být vhodná pro dělení benzo[*a*]pyrenu a benzo[*e*]pyrenu. Identifikace a kvantifikace se provádí pomocí hmotnostní spektrometrie s ionizací nárazem elektronu.

### **ČSN EN 16693 (75 7596) Kvalita vod – Stanovení organochlorových pesticidů (OCP) v celkových vzorcích vody – Metoda extrakce tuhou fází (SPE) s disky SPE kombinovaná s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (GC-MS)**

Tato norma specifikuje metodu pro stanovení vybraných organochlorových pesticidů ve vzorcích vody. Metoda používá extrakci tuhou fází se SPE disky, následovanou plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií. Je použitelná pro analýzu OCP v povrchové vodě, která může obsahovat až 500 mg/l nerozpuštěných látek (celkové vzorky vody), v pitné a podzemní vodě. Dolní mez pracovního rozsahu závisí na matici, na specifické analyzované látce a na citlivosti detektoru hmotnostního spektrometru. Mez stanovitelnosti je alespoň 30 % odpovídající hodnoty normy environmentální kvality – ročního průměru (NEK-RP) (0,000 15 µg/l až 0,1 µg/l) podle požadavků směrnice 2008/105/ES [2]. Tato metoda se může používat pro analýzu dalších OCP, které nejsou uvedeny v normě, nebo jiných typů vod. Před použitím však musí být validována.

Organochlorové pesticidy v celkovém vzorku vody jsou extrahovány extrakcí kapalina-tuhá fáze s použitím SPE disků. Vzorky se nesmí filtrovat. Před extrakcí se ke vzorku přidá směs vnitřních standardů. Extrakce SPE disky je zcela automatizovaný postup. Zahrnuje kombinovanou extrakci analytů rozpuštěných v kapalně fázi vzorku i analytů adsorbovaných na nerozpuštěné látky. Analyty adsorbované na nerozpuštěné látky jsou extrahovány během elučního kroku postupu.

Extrakt je zkoncentrován odpařením a analyty jsou děleny, identifikovány a kvantifikovány kapilární plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí používající mod ionizace nárazem elektronu. Látky endosulfan-I (alfa) a endosulfan-II (beta) mohou vyžadovat dodatečné vybavení pro větší zkoncentrování vzorku a/nebo velkoobjemový nástřík extraktu vzorku. Většího zkoncentrování vzorku může být dosaženo použitím 2 000 ml vzorku a/nebo odpařením rozpouštědlových extraktů na konečný objem 0,2 ml nebo 0,1 ml.

### **ČSN EN 16694 (75 7595) Kvalita vod – Stanovení vybraných polybromovaných difenyletherů (PBDE) v celkových vzorcích vody – Metoda extrakce tuhou fází (SPE) s disky SPE kombinovaná s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (GC-MS)**

Tato norma specifikuje metodu pro stanovení šesti vybraných polybromovaných difenyletherů, reprezentujících technické bromované difenylethery (BDE), ve vzorcích vody, v hmotnostních koncentracích  $\geq 0,025$  ng/l pro každý jednotlivý kongener. Metoda používá extrakci tuhou fází se SPE disky, následovanou plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií. Je použitelná pro analýzu PBDE v povrchové vodě, která může obsahovat až 500 mg/l nerozpuštěných látek (celkové vzorky vody), v pitné a podzemní vodě. Mez stanovitelnosti byla určena podle ČSN P ISO/TS 13530 Jakost vod – Návod na řízení kvality chemického a fyzikálně-chemického rozboru vod, na základě replikátních slepých stanovení postupu, provedených za podmínek reprodukovatelnosti. Tato metoda se může používat pro

analýzu dalších kongenerů BDE, které nejsou uvedeny v normě, nebo jiných typů vod. Před použitím však musí být validována.

K 1 l vzorku vody se přidá směs vhodných vnitřních standardů (BDE značené  $^{13}\text{C}_{12}$  nebo fluorované BDE) a potom je vzorek extrahován SPE diskem. Disk je eluován vhodným rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel a vzniklý extrakt se zkoncentruje pro analýzu nebo další čištění.

Před nástřikem se ke každému extraktu přidá nástřikový standard a alikvotní objem extraktu se nástřikne do plynového chromatografu. Analyty jsou děleny kapilární plynovou chromatografií a detekovány a kvantifikovány hmotnostní spektrometrií s vysokým rozlišením, používající ionizaci nárazem elektronu (EI-HRMS, electron ionization high-resolution mass spectrometry) nebo alternativně hmotnostní spektrometrií s nízkým rozlišením, používající negativní chemickou ionizaci (NCI-MS, low resolution negative chemical ionization mass spectrometry) nebo tandemovou hmotnostní spektrometrií s nízkým rozlišením (MS/MS, low resolution tandem mass spectrometry). V posledních dvou případech může být potřebné čištění extraktů s použitím např. vícevrstvé kolony s oxidem křemičitým a/nebo odstranění síry, např. gelovou permeační chromatografií.

Do soustavy ČSN byla zavedena překladem další evropská norma popisující odběr vzorků organismů používaných pro monitoring kvality vod:

**ČSN EN 16698 (75 7700) Kvalita vod – Návod pro kvantitativní a kvalitativní odběr vzorků fytoplanktonu z vnitrozemských vod**

Tato norma specifikuje postupy odběru vzorků fytoplanktonu z vnitrozemských vod a popisuje způsoby odběru vzorků fytoplanktonu. Norma poskytuje návod pro odběr vzorků fytoplanktonu pro kvalitativní a kvantitativní limnologické průzkumy a pro monitoring kvality vod, např. ekologického stavu.

Vzorky fytoplanktonu se odebírají a konzervují pro pozdější mikroskopický rozbor. Vzorky se nejčastěji odebírají z jezer, vodních nádrží nebo rybníků a z větších řek, kde doba zdržení a světelné podmínky umožňují růst fytoplanktonu.

Druhové složení, počet jedinců a biomasa fytoplanktonu se mění během ročních období i prostorově napříč vodními útvary a ve vodním sloupci. Při navrhování programu odběru vzorků je důležité si uvědomit tuto variabilitu a podle toho upravit programy odběru vzorků.

Většina postupů odběru vzorků je založena na odběru vzorků vody, které obsahují fytoplankton v jeho přirozeném složení a abundancích. Konzervace a následná sedimentace fytoplanktonu umožňuje analýzu podle Utermöhla [podle ČSN EN 15204 *Jakost vod – Návod pro počítání fytoplanktonu za použití inverzní mikroskopie (metoda podle Utermöhla)*]. Ta umožňuje identifikaci taxonů a kvantitativní hodnocení abundance a biomasy. Vzorky odebrané planktonní sítí koncentrují fytoplankton, čímž se zvyšuje pravděpodobnost zachycení vzácných taxonů, ale nemohou být používány pro kvantitativní hodnocení abundance.

Četnost odběru vzorků, rozmístění bodů odběru a typ vzorků odebraných pro analýzu fytoplanktonu má být určen podle požadavků programu monitoringu nebo výzkumu, pro který jsou požadovány.

Obecně se rozlišuje odběr vzorků z jezer a odběr vzorků z řek. V řekách, u kterých se předpokládá, že jsou vertikálně úplně promíchány, postačuje odebrat vzorek z hlavního proudu. V jezerech se má odebírat vzorek z promíchané vrstvy vody nebo z vrstvy, ve které je produkován fytoplankton (eufotická vrstva). Obvykle se má odebírat vertikálně promíchaný vzorek. To je možné buď integračním vzorkovačem, nebo smícháním vzorků ze všech hloubek vodního sloupce.

V čistých jezerech (hloubka eufotické vrstvy > hloubka epilimnia) se má odebírat směsný vzorek z eufotické vrstvy. V zakalených jezerech a jezerech obsahujících huminové látky (hloubka eufotické vrstvy < hloubka epilimnia) je přiměřené odebírat vzorek z promíchané vrstvy (epilimnion ve stabilně stratifikovaných jezerech, celý vodní sloupec v polymiktických jezerech). Prostorový rozsah těchto vrstev se určí zaznamenáním průhlednosti změřené Secchiho deskou a hloubkových profilů teploty vody. Pokud nejsou hloubkové profily teploty vody jednoznačné, mají se změřit také další ukazatele, například rozpuštěný kyslík a hodnota pH. Doporučuje se stanovit vertikální distribuci fytoplanktonu měřením chlorofylu-a fluorescenční sondou, aby byla určena vrstva pro odběr vzorku.

Vzorky pro stanovení fytoplanktonu a dalších ukazatelů (např. chlorofylu-a a živin) mají být odebrány ve stejnou dobu. Počet vzorků, rozmezí hloubek odběru vzorků a poloha míst odběru mají být určeny podle účelu studie nebo programu odběru vzorků.

Norma popisuje také vybavení a konzervační činidla používaná při odběru vzorků fytoplanktonu, postup odběru vzorků a měření doplňujících ukazatelů. V informativní příloze jsou uvedeny příklady vhodných zařízení pro odběr vzorků fytoplanktonu (horizontální vzorkovač, hadicový vzorkovač, trubkový integrační vzorkovač, mechanický integrační vzorkovač vody, hydrostatický integrační vzorkovač vody, elektronický integrační vzorkovač vody a další). Norma byla vydána v dubnu 2016.

V plánu je zpracování dalších norem pro analýzu vody, například:

ČSN EN ISO 17294-2 Kvalita vod – Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Část 2: Stanovení 62 prvků včetně izotopů uranu (revize ČSN EN ISO 17294-2:2005)

ČSN EN ISO 17943 Kvalita vod – Stanovení těžkých organických látek ve vodě – Metoda mikroextrakce headspace tuhou fází (HS-SPME) a plynové chromatografie– hmotnostní spektrometrie (GC-MS).

Členové technické komise **CEN/TC 164 Vodárenství**, pracovní skupiny **CEN/TC 164/WG 9 Úprava vody určené k lidské spotřebě** zpracovali řadu norem pro chemické výrobky, které se používají pro úpravu vody. Normy popisují fyzikální a chemické vlastnosti určitého výrobku, obchodní formy, kritéria čistoty, metody zkoušení, způsoby dodání, výstražné a bezpečnostní označování výrobku podle legislativy EU, přepravní předpisy a označování i podmínky skladování. V informativní příloze bývají uvedeny obecné informace o výrobku, např. způsob výroby a použití při úpravě vody určené k lidské spotřebě. V normativní příloze bývají obsažena obecná bezpečnostní pravidla. Ve starších normách bylo uvedeno výstražné a bezpečnostní označování s použitím standardních vět označujících specifickou rizikovost (R-věty), standardních pokynů pro bezpečné nakládání (S-věty) a výstražných symbolů (žlutooranžové čtverce s černým symbolem).

Od roku 2011 probíhá revize evropských norem pro chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě, při které je výstražné a bezpečnostní označování

uváděno do souladu s platnou legislativou [4]. V současnosti se používají standardní věty o nebezpečnosti (H-věty) a pokyny pro bezpečné zacházení (P-věty). Výstražné symboly nebezpečnosti jsou červeně orámované čtverce postavené na roh, uvnitř je znázorněn černý symbol na bílém pozadí.

V roce 2016 budou zpracovány revize norem pro chemikálie k úpravě vody:

ČSN EN 878 Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Síran hlinitý

ČSN EN 937 Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Chlor

ČSN EN 938 Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Chloritan sodný

ČSN EN 939 Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Kyselina chlorovodíková

ČSN EN 12671 Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Oxid chloričitý vyráběný v místě použití

ČSN EN 12672 Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Manganistan draselný.

Bude vydána také revize ČSN EN 1420-1:2000 Vliv organických materiálů na vodu určenou k lidské spotřebě – Stanovení pachu a chuti vody v rozvodné trubní síti – Část 1: Zkušební metoda.

Na národní úrovni byla zpracována revize **ČSN 75 5050:2006 Hospodářství pro dezinfekci vody ve vodohospodářských provozech**. Norma byla rozdělena na tři části:

**ČSN 75 5050-1 Hospodářství pro dezinfekci vody ve vodohospodářských provozech – Část 1: Dezinfekce prováděná chlorem a chlorovými preparáty**

Tato norma platí pro navrhování, výstavbu, tlakové zkoušky a provoz zařízení a objektů pro dezinfekci vody prováděnou chlorem a chlorovými preparáty ve vodohospodářských provozech. Norma popisuje chlor, oxid chloričitý, chlornan sodný a chloritan sodný, které se používají k dezinfekci vody. Při revizi byl doplněn například požadavek, aby byl používán čerstvý roztok chlornanu sodného. Byl zařazen článek o používání elektrolyzérů, vyrábějících chlornan sodný z roztoku chloridu sodného.

**ČSN 75 5050-2 Hospodářství pro dezinfekci vody ve vodohospodářských provozech – Část 2: Dezinfekce prováděná ozonem**

Tato norma platí pro navrhování, výstavbu, tlakové zkoušky a provoz zařízení a objektů pro dezinfekci vody prováděnou ozonem ve vodohospodářských provozech. Při revizi byl text zpřesněn; byl například podrobněji popsán způsob výroby ozonu a bylo doporučeno umístění dielektrického koberce před ovládacím pultem ozonizační jednotky.

**ČSN 75 5050-3 Hospodářství pro dezinfekci vody ve vodohospodářských provozech – Část 3: Dezinfekce prováděná UV zářením**

Tato norma stanoví požadavky pro navrhování, výstavbu a instalaci, uvádění do provozu a provoz UV zařízení pro účinnou dezinfekci vody UV zářením ve vodohospodářských provozech a v dalších zařízeních dodávajících vodu pro veřejnou potřebu. Při revizi ČSN 75 5050 byl text týkající se UV záření zcela přepracován a podstatně rozšířen.

ČSN 75 5050-1 a ČSN 75 5050-3 byly vydány v březnu 2016. ČSN 75 5050-2 byla vydána v dubnu 2016.

### **Dostupnost norem**

Normy ČSN jsou přístupné především v elektronické formě. Podrobnosti naleznete na internetu na stránkách Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ) ([www.unmz.cz](http://www.unmz.cz), ikona „ČSN online“).

**Informace o normách vodního hospodářství** jsou dostupné v Centru technické normalizace ve Sweco Hydroprojekt a.s. na e-mailové adrese: [lenka.fremrova@sweco.cz](mailto:lenka.fremrova@sweco.cz). Informace o normách naleznete také na internetu na adrese: [www.sweco.cz](http://www.sweco.cz), ve složce **Služby** pod nadpisem **Tvorba norem pro vodní hospodářství a ekologii**.

### **Literatura**

- [1] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky
- [2] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky, změně a následném zrušení směrnic Rady 82/176/EHS, 83/513/EHS, 84/156/EHS, 84/491/EHS a 86/280/EHS a o změně směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES
- [3] Směrnice Komise 2009/90/ES, kterou se podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES stanoví technické specifikace chemické analýzy a monitorování stavu vod
- [4] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006