

# NORMATIVNÍ STANOVENÍ ZÁKALU A BARVY VODY PŘÍMO V ODBĚRNÝCH VZORKOVACÍCH LAHVÍCH, ZKUMAVKÁCH A EPA VIALKÁCH

**Doc. Ing. Petr Sladký, CSc.<sup>1,2)</sup>, RNDr. Petr Gabriel, Ph.D.<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup>Katedra chemické fyziky a optiky, MFF UK, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2

<sup>2)</sup>Ústav termomechaniky AV ČR, v. v. i., Dolejškova 1402/5 182 00 Praha 8  
sladky@karlov.mff.cuni.cz

## ÚVOD

Zákal i barva pitné vody jsou důležitým ukazatelem analytické, hygienické a spotřebitelské kvality [1,2]. Obecně je zákal surové vody způsoben jemnými kalovými částicemi, jako např. rozpuštěnými makromolekulami a koloidy, převážně menšími než jeden mikrometr a hrubými nerozpuštěnými částicemi nebiologického i biologického původu, převážně většími než jeden mikrometr [3]. Normativně se zákal vody stanovuje měřením intenzity svazku světla rozptýleného kalovými částicemi v kolmém tzv. nefelometrickém směru ke směru dopadajícího svazku v pásmu 860 μm (+/- 30 μm) dle ČSN EN ISO 7027 [4].

Uvedené normativní stanovení je určeno především pro kontrolu a porovnání zákalu finálního produktu. Jeho závažnou praktickou nevýhodou je, že neumožňuje sledovat a hodnotit změny rozměrů kalových částic v průběhu nejen úpravárenských technologických procesů, ale i distribučních a skladovacích procesů.

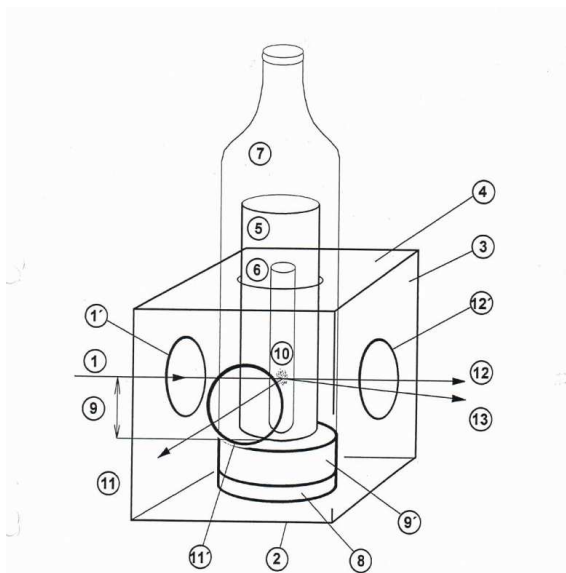
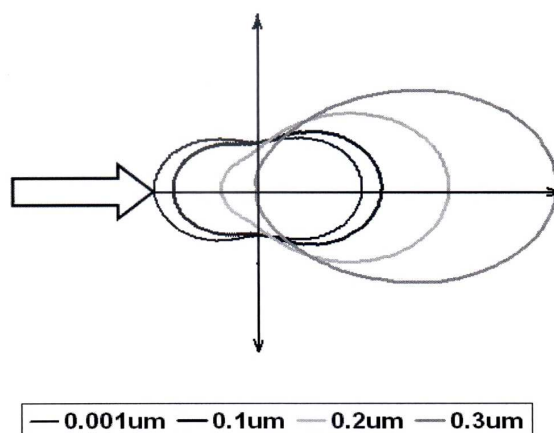
K odstranění této nevýhody se používají v poslední době průtokové cytometry nebo jednodušší optické transmisní počítače částic [5], které jsou dosud poměrně nákladné pro širší využití v praxi. Naopak transmisní počítače částic neumožňují posoudit příspěvek koloidních částic a makromolekul k zákalu výstupní vody [6]. Rozlišení zákalů během úpravy pitné vody i jiných nápojů a kapalin, způsobené hrubými kalovými částicemi většími než cca 1 mikrometr a submikronovými koloidy a makromolekulami, umožňuje v souladu s teorií, měření intenzity světla ve více směrech rozptylu [7].

Již měření zákalů vodních disperzí současně v nefelometrickém směru rozptylu pod úhlem 90°, jako např. dle ISO 7027 [1] a v dopředném směru rozptylu např. ve směru 12°, umožňuje rozlišit řadu kalových částic a mikroorganismů větších než 0,5 mikrometru [8]. Na základě toho byly pro potřebu mikrobiologické i fyzikálně chemické kontroly kvality a trvanlivosti nápojů vyvinuty na katedře chemické fyziky a optiky MFF UK v Praze zlepšené turbidimetrické a titrační metody, které pomocí nenákladného modulárního turbidimetru a SW umožňují měření a zaznamenávání kinetických charakteristik agregace, koagulace, flokulace a sedimentace dispergovaných částic v běžných kultivačních anebo centrifugačních zkumavkách. Cílem této práce je ukázat možnosti využití vyvinutých metod a přístrojů i pro analýzu a kontrolu fyzikálně-chemických a mikrobiologických vlastností upravovaných pitných vod.

## ZLEPŠENÍ NORMATIVNÍHO STANOVENÍ ZÁKALU MĚŘENÍM A HODNOCENÍM VE DVOU ÚHLECH ROZPTYLU SVĚTLA

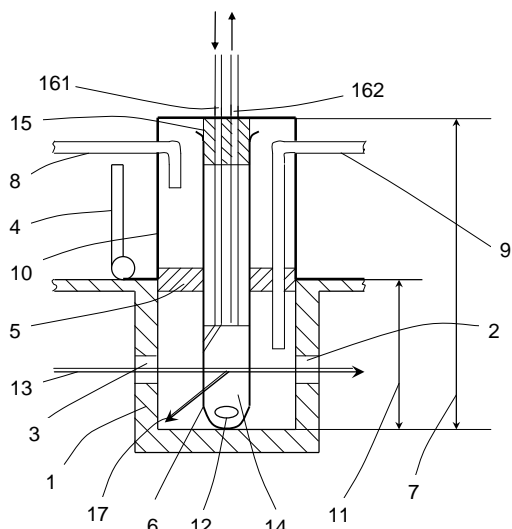
Pro posouzení vlivu velikosti kalových částic na hodnoty zákalu je pro jeho stanovení třeba použít zlepšených měření rozptýleného světla do dvou a více směrů šíření (obr.1) v přístrojovém uspořádání ukázaném a popsáném na obr. 2. Provedení modulárního laboratorního dvouúhlového turbidimetru, původně vyvinutého pro stanovení kvality nápojů přímo v uzavřených lahvích, ale i v reakčních a centrifugačních zkumavkách, je ukázáno na obr.3. Vedle stanovení zákalu umožňuje rovněž normativní stanovení barvy vody podle ČSN EN ISO 7887 [9]. V obou směrech měření zákalu lze přístroj kalibrovat standardní formazinovou suspenzí v jednotkách Zf dle ČSN EN ISO 7027 nebo jejich ekvivalentech FTU resp. NTU až do velikosti zákalů 4000 NTU. V případě stanovení barvy vody pak v jednotkách Pt mg/l nebo přímo v absorbanci v pásmech vlnových délek dle ČSN EN ISO 7887 ISO.

**Obr.1.** Úhlové rozdělení intenzity záření s náhodnou polarizací, elasticky rozptýlené na kulové částici s indexem lomu 1,5 o různé velikosti. Vypočteno programem Mie Calculator [7]

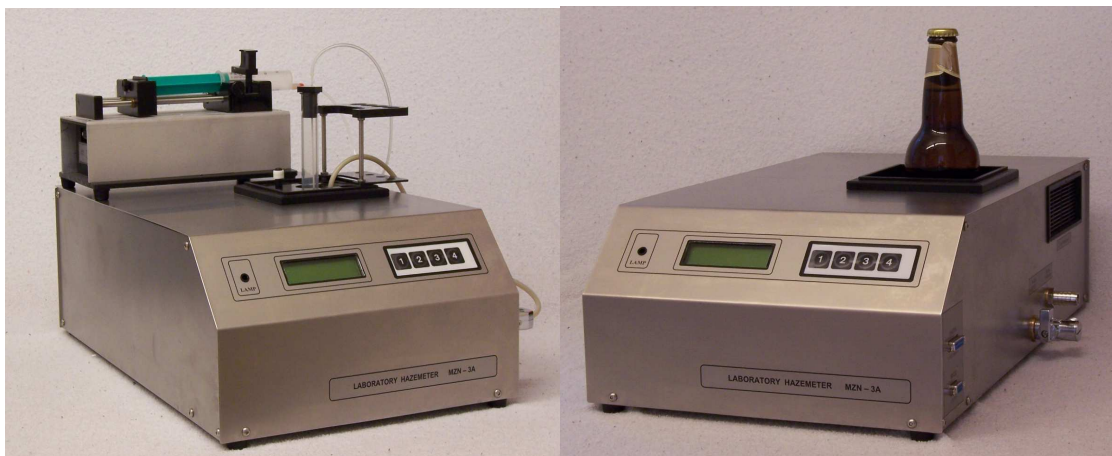


**Obr.2.** Schéma uspořádání vzorků a chodu paprsků v měřicí komoře zákaloměru MZN 2002. Kolimovaný optický svazek (1) vstupuje přes okénko (1') do měřicí komory (2), která je naplněna čistou imersní a termostatující kapalinou (3). Komora je zakryta ochranným krytem (4) se středícím kroužkem pro vybraný typ měřicí nádoby. Jako měřicí nádobu lze použít normovanou kyvetu (5), reakční nebo centrifugační nebo kultivační zkumavku o průměru od 15 mm nebo uzavíratelnou vzorkovací láhev s průměrem do 100 mm. Měřicí nádoba je umístěna na otočné desce (8), která zajišťuje v případě potřeby průběžné otáčení nádoby během měření.

Světlo rozptýlené na kalových částicích ve vzorku (10) je detekováno pod úhlem  $90^{\circ}$  (nefelometrie (11)) a pod úhlem  $12^{\circ}$  (dopředný směr (13)). Zároveň je detekována i intenzita světla prošlého (12). Sedimentační rozhraní je určeno výškou osy svazku (9). Případné míchání vzorků umožňuje magnetické míchadlo (9').



**Obr. 3** Průtokové uspořádání fotometrické cely v podobě běžné reakční nebo centrifugační zkumavky v měřící komoře fotometru nebo turbidimetru. 1-měřící optická komora turbidimetru nebo fotokolorimetru; 2,3-optická okénka; 4-víko měřící komory; 5-adaptér; 6-chemická nebo biochemická reakční nebo centrifugační nebo kultivační zkumavka; 7-výška prostoru pod krytem; 8,9-průchodky krytu; 10-kryt měřící komory; 11-hloubka měřící komory; 12-magnetické míchadlo vzorku ve zkumavce; 13-měřící optický svazek; 14-měřený vzorek; 15-uzávěr zkumavky.



**Obr. 4.** Víceúhlový modulární turbidimetr, sedimentometr a titrimetr UK MFF KCHFO s možností měření ve vzorkovacích lahvích i reakčních a centrifugačních zkumavkách

## ROZLIŠENÍ KALOVÝCH ČÁSTIC PŘI ÚPRAVĚ PITNÉ VODY STANOVENÍM ZÁKALŮ VE DVOU ÚHLECH ROZPTYLU SVĚTLA

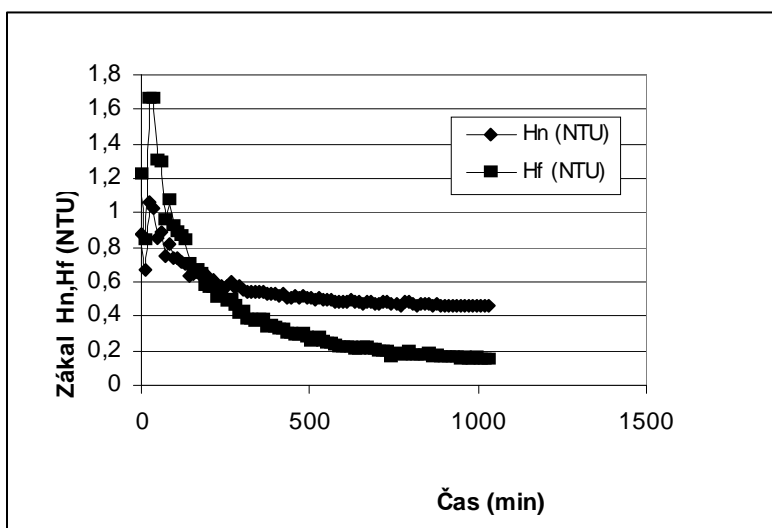
V tab. 1 jsou uvedeny hodnoty zákalů vodných disperzí vybraných kalových částic, ukazujících významný vliv velikosti částic na hodnoty zákalu stanovené v uzančním nefelometrickém směru  $90^\circ$  (Hn) a dopředném směru  $12^\circ$  (Hf). Jak je vidět z uvedených hodnot, pro analýzu procesů úpravy surových vod, obsahujících jak koloidní částice menší než jeden mikrometr (což je přibližně střed velikosti distribuce částic kalibrační formalinové suspenze) i větší hrubé kalové částice je výhodné, za účelem jejich rozlišení, použít stanovení zákalu jak v normativním nefelometrickém tak i dopředném směru rozptylu světla. Naopak pro kontrolu mikroorganismů přenášených vodou, které jsou převážně větší než koloidní a makromolekulární kalové částice, je výhodné použít stanovení zákalu v dopředném směru rozptylu světla.

**Tab. 1. Orientační hodnoty citlivosti stanovení zákalů vybraných disperzí kalových částic ve dvou úhlech rozptylu světla**

Typ částic	Citlivost Hn [NTU/mg.l]	Citlivost Hf [NTU/mg.l]	Specifický poměr Hf/Hn
<b>FORMAZIN</b>	<b>0,014</b>	<b>0,014</b>	<b>1,0</b>
koloidy Al	0,01	0,015	1,5 !
koloidy Fe	0,02	0,014	0,68 !
koloidy SiO <sub>2</sub>	0,023	0,035	1,52
hrubé částice FC	0,023	0,033	1,43
(křemelina) F4	0,025	0,04	1,6
HSC	0,019	0,023	1,21
F60	0,022	0,028	1,27
mikroorganismus	[NTU/na miliony v l]	[NTU/na miliony v l]	Specifický poměr Hf/Hn
kvasinky	2,2	12,35	5,61
pediokoky	0,33	1,79	5,42
laktobacily	0,186	1,18	6,34

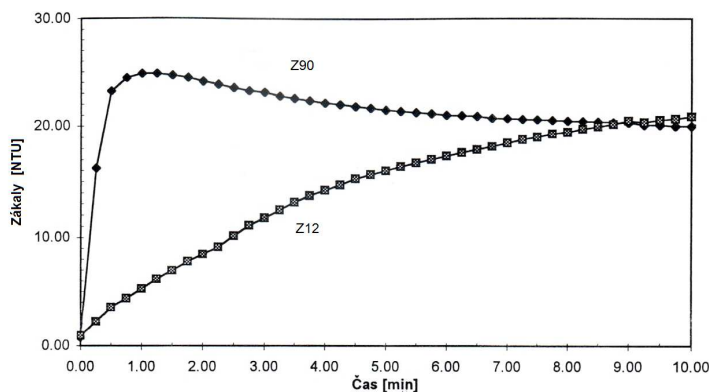
### STANOVENÍ A HODNOCENÍ ZMĚN ZÁKALŮ SUROVÉ VODY VE DVOU ÚHLECH ROZPTYLU SVĚTLA V ODBĚRNÝCH LAHVÍCH

Pro kinetické zkoušky možností využití vyvinutých metod a přístrojů pro analýzu a kontrolu růstových, sedimentačních, koagulačních, flokulačních i filtračních procesů, používaných v technologiích úpravy surových vod a meziproductů, byly použity modelové kalové disperze, získané převážně odběrem z domácích studní a povrchových vod a případně upravené membránovou a papírovou filtrací a Al flokulací. Vedle stanovených zákalů a jejich časových závislostí nebyly použité vzorky dále analyzovány z důvodu převážně metodického účelu práce. Z obr. 5 je patrná výhoda měření zákalů ve dvou úhlech rozptylu světla, umožňující posouzení stability a disperzity odebraného vzorku vody bez nutnosti přidavných manipulací.



**Obr. 5.** Příklad stanovení kinetiky sedimentace kalových částic surové vody přímo v odběrné skleněné vzorkovnici o objemu 1 l

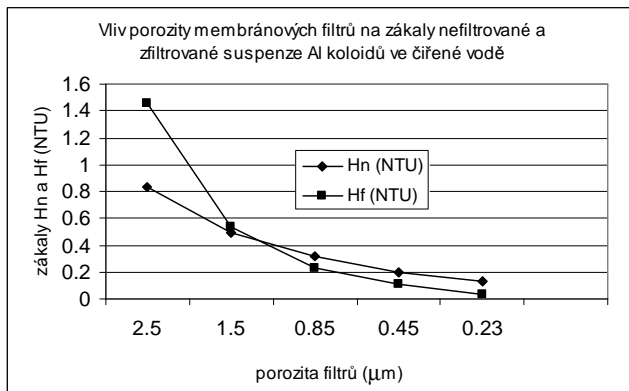
## HODNOCENÍ ZÁKALŮ VE DVOU ÚHLECH ROZPTYLU SVĚTLA BĚHEM SRÁŽECÍCH A KOAGULAČNÍCH PROCESŮ



**Obr. 6.** Kinetická odezva na jednorázovou dávku titrantu 1,0 ml saturovaného roztoku síranu amonného do 5 ml vzorku surové vody obsahující pěnové prony (tzv. síranový srážecí test), stanovená současně ve dvou úhlech rozptylu světla (nefelometrickém Z90 a dopředném Z12)

Důležité poznatky přináší měření zákalů ve více úhlech rozptylu světla o kinetice srážecích, koagulačních i flokulačních reakcí, jak ukazuje příklad ukázaný na obr. 6. Koagulací submikronových koloidů do nadmikronových rozměrů nefelometrický zákal klesá a dopředný naopak roste. Podstatně jinak je to v případě sedimentace, kdy oba zákal s rostoucím časem klesají, přičemž hrubé částice klesají rychleji než koloidy, jak je patrné z průběhu grafů na předchozím obr. 5.

## HODNOCENÍ LABORATORNÍCH FILTRACÍ PRŮTOKOVÝM MĚŘENÍM ZÁKALŮ VE DVOU ÚHLECH ROZPTYLU SVĚTLA



**Obr. 7.** Vliv porozity sady membránových filtrů na zákal nefiltrované a filtrované vody po Al flokulaci stanovený současně v nefelometrickém (Hn) a dopředném směru rozptylu světla (Hf)

Výsledky vlivu porozity filtrů na měřené hodnoty zákalu povrchové surové vody upravené modelovou laboratorní Al flokulací jsou ukázány na obr. 7. Opět ukazují na významný vliv velikosti propuštěných kalových částic na hodnoty zákalu filtrátu. Z grafu je patrné, že dopředný zákal citlivěji indikuje v kapalně disperzi přítomnost hrubých částic, zatímco nefelometrický zákal je citlivější na přítomnost koloidů a makromolekul menších než cca jeden mikrometr.

## ZÁVĚR

Vyvinuté metody a přístroje umožňují zlepšení řady analýz procesů úpravy surových vod, meziproductů a pomocných materiálů jakými jsou např. sedimentace, agregace, koagulace, flokulace i filtrace, včetně růstových charakteristik mikroorganismů, a které jsou významné pro komplexní poznání a řízení technologií úpravy i distribuce pitných vod. Zvláště umožňují:

- normativní stanovení zákalů disperzí kalových částic přímo v lahvových vzorkovnicích i v běžných reakčních, centrifugačních a kultivačních zkumavkách resp. vialkách,
- stanovení podílu koloidů a hrubých kalových částic v suspenzích přímo v odběrných lahvích,
- možnost stanovení různých procesních vlivů na růst mikroorganismů v míchaných aerobních i anaerobních suspenzích s vysokým rozlišením přímo v komerčních aseptických vialkách,
- stanovení disperzního podílu a supernatantu přímo ve zkumavkách,
- možnost průtokových měření zákalů ve dvou úhlech rozptylu světla,
- možnost turbidimetrických a případně i pH-metrických titrací,
- možnost automatizace zakládání a míchání vzorků modulárním podavačem.

**Část příspěvku byla zpracována v rámci projektu TAČR TA01011423**

## Literatura

1. Vyhláška ze dne 22.4.2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Sbírka zákonů č. 252/2004, Částka 82, 5402-5422.
2. Sladký P., Gabriel P., Kožíšek F., Pumann P. Metoda a přístroj pro hodnocení potenciálu pomnožování bakterií v balené vodě. Sborník z konference „Balená voda - zdravotní a hygienická hlediska“ IX. ročník. Česká vědeckotechnická vodohospodářská společnost a SZÚ. ISBN 978-80-02-02324-1, 2011, 39-50.
3. Žáček L. Chemické a technologické procesy úpravy vod. ISBN 80-86020-22-2, NOEL s.r.o. Brno, 1999.
4. ČSN EN ISO 7027: Jakost vod - Stanovení zákalu (ISO 7027:1990). Český normalizační institut, 1996.
5. Sladký P. Porovnání stanovení zákalu piv a vín různého stáří standardní nefelometrií a počítáním rozdělení kalových částic. Charles University Chemical Physics and Optics Department - Research Report GOPLS 200901, 2009. [http://www.ecomonitoring.com/literature\\_news/Porovnaní\\_stanovení\\_zakalu\\_piv\\_a\\_vin\\_ruzneho\\_stari.pdf](http://www.ecomonitoring.com/literature_news/Porovnaní_stanovení_zakalu_piv_a_vin_ruzneho_stari.pdf)
6. Sadar M. Introduction to Laser nephelometry: An alternative to conventional Particulate analysis methods. Hach Application Report Lit. No. 7044, F3.25 © Hach Company, 2003.
7. Prah S. Mie scattering calculations. <http://www.scattport.org/index.php/programs-menu/mie-type-codes-menu/321-mie-scattering-calculator>
8. Gabriel P., Dienstbier M., Sladký P., Černý L. Využití dvouúhlového zákaloměru k rozlišení typu některých zákalotvorných částic. Kvas. prům. 1994, 40,203-207.
9. ČSN EN ISO 7887: Jakost vod - Stanovení barvy (ISO 7887:1994). Český normalizační institut, 1996.