

Problematika stanovení chlordioxidu v teplé vodě

Pavel Vraspír, Tomáš Ocelka (Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě)
Tomáš Havíř (FACTOR.E)



Strategie:

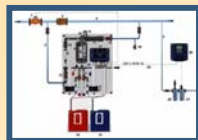
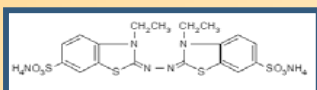
Zavedení vlastní metody pro stanovení chlordioxidu v teplé vodě a její aplikace v terénu spolu s dalšími akreditovanými metodami, kterými disponuje ZÚ Ostrava.

Cíl:

Vytvoření validního systému analytických metod pro sledování koncentrace chlordioxidu a dalších parametrů, které jeho koncentraci mohou ovlivnit, v teplé užitkové vodě.

Úvod

Nejvyšší počet nálezů vyvolaných legionelou vedl k hledání spolehlivého způsobu dezinfekce vody v sekundárních distribučních systémech pitné a teplé užitkové vody, který by byl alternativou k nejrozšířenějšímu chlorování. Jedním z možných řešení se ukázala dezinfekce **chlordioxidem**, jímž drive užívaným pro dezinfekci primárních rozvodných sítí a v průmyslových procesech.



Chlordioxid

Výhody ClO₂:

- účinnost v malých dávkách a v krátkém reakčním čase při odstraňování mikroorganismů včetně Legionella sp. v planktonické podobě i ve formě biofilmu
- prodloužený reziduální účinek
- široký pracovní rozsah pH (5 - 10)
- absence chutových či pachových změn vody při koncentracích pod 0,8 mg/l
- minimální korozivnost
- omezení tvorby karcinogenních trihalogenmethanů a haloacetylových kyselin
- selektivita (chlordioxid se účastní daleko menšího rozsahu reakcí ve srovnání s chlorem nebo ozonem).

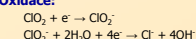
Nevýhody ClO₂:

- vznik nežádoucích vedlejších produktů - chloritany, chlorečnany
- nutnost přípravy chemikálie na místě.

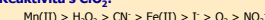
Chemické reakce:

Chlordioxid se v pitné nebo teplé vodě účastní řady reakcí. Nejčastější z nich je oxidace organických a anorganických látek, která je základem dezinfekčních účinků chlordioxidu. Zhruba 50 – 70 % chlordioxidu se touto reakcí přemění na chloritany.

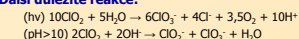
Oxidace:



Reaktivita s ClO₂:



Další důležité reakce:



[1] Pinkerneli, U.; Nowack, B.; Gallard, H.; von Gunten, U. Methods for the Photometric Determination of Reactive Bromine and Chlorine Species with ABTS. *Wat. Res.* **2000**, *34*(12), 4343-4350.

Výsledky validace na laboratorním a přenosném spektrofotometru:

Validační parametr	Jednotka	PE Lambda 2S	tech DR/2400
Kalibrační přímka - korelační koef. R		0,998	0,997
Lineární rozsah (kalibrace)	mg/l	0 - 0,700	0 - 0,900
Přesnost (opakovatelnost - modelový vzorek)	%	4,1	4,6
Přesnost (opakovatelnost - reálný vzorek)	%	12	10,6
Přesnost (opakovatelnost - slepý vzorek)	%	24	20
Správnost (modelový vzorek)	%	-15	-2,3
Správnost (model. vz. v reálné matici)	%	-13	
Robustnost (vliv teploty)		prokádán při 10,0,25; variační koef. mezi výběry: 11,5 %	
Specifčnost (vliv interferentů)	%	neprokádán	
Mez detekce	mg/l	0,011	0,015
Mez stanovitelnosti	mg/l	0,036	0,040
Stabilita zbarvení		po 1 hod pokles o 5 % za norm. teploty	
Stabilita čísel		min. 14 dnů v lednici	

Kombinovaná rozšířená nejistota stanovení: 15 %

Zdroje nejistoty:

- koncentrace standardního roztoku
- kalibrace
- presnost (opakovatelnost)
- správnost (bias)

Odhad nejistoty včetně vlivu odběru vzorku: 30 %



Odběr vzorku

Literatura se o způsobu odběru vzorku pro stanovení chlordioxidu nezmiňuje.

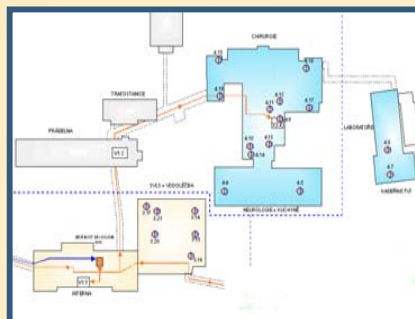
Velkým otázkám byl odběr TEPLÉ VODY.

Laboratorní testy a měření v terénu vedly k následujícímu postupu:

- odběr vzorku do tmavých skleněných lahviček se šroubovacím uzávěrem a septem
- ochlazení odebraného vzorku v ledové tříšti (3 minuty) nebo v chladiči tašce
- měření na místě nebo do 2 hodin po odběru

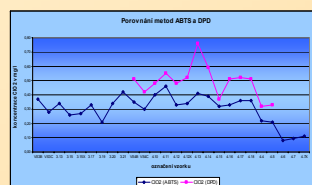
Pilotní aplikace v terénu

Validovaná metoda stanovení chlordioxidu včetně ověřeného postupu vzorkování byla využita pro pilotní studii sledování koncentrací chlordioxidu v rozvodech teplé užitkové vody v areálu nemocničního zařízení.



Chlordioxid je aplikován dávkováním do studené vody, která je poté rozvedena do 5 výměnkových stanic, kde je ohřívána a dále distribuována uživateli. Vzorky byly odebrány na 25 místech v systémech dvou výměnkových stanic - VS3 (s rozvody před rekonstrukcí) a VS4 (s rozvody po rekonstrukci). Vzorkovací body byly dány schématem vytvořeným a dlouhodobě používaným firmou FACTOR.E k provozní kontrole dávkování chlordioxidu.

V části vzorků byl paralelně stanoven chlordioxid běžnou DPD metodou využívanou pro provozní kontrolu v terénu. Mezi výsledky získanými oběma metodami byl nalezen statisticky významný rozdíl. Jeho velikost je přesto akceptovatelná vzhledem k požadované přesnosti terénního stanovení chlordioxidu v teplé vodě.



Vedle chlordioxidu byly akreditovanými analytickými metodami používání na ZÚ Ostrava stanoveny parametry, které mohou v daném systému ovlivňovat koncentraci chlordioxidu. Jakost výsledků byla zajištěna soustavou standardních nástrojů QA/QC – transportními a laboratorními slepými vzorky, přidávky k reálným vzorkům a duplicitním stanovením náhodně vybraných vzorků.

Sledované parametry:

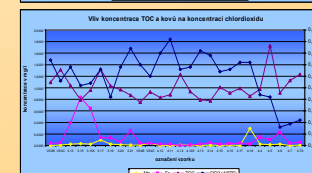
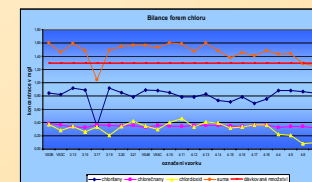
chlordioxid, chloritany, chlorečnany, teplota, pH, zákal, TOC, Mn, Fe

V den provedení studie byl do systému dávkován chlordioxid v koncentraci odpovídající hodnotě 1,3 mg/l.

Srovnání výsledků v systémech obou sledovaných VS:

Parametr	Jednotka	VS3	VS4
chloritany	mg/l	0,80	0,81
chlorečnany	mg/l	0,35	0,34
Mn	mg/l	0,027	0,027
Fe	mg/l	0,283	0,053
Cu	mg/l	0,087	0,047
TOC	mg/l	1,04	0,99
zákal	ZF(n)	1,80	0,24
chlordioxid	mg/l	0,31	0,30
teplota	°C	47	45
pH		7,47	7,52

Výraznější rozdíl mezi oběma systémy byl pozorován jen v hodnotách koncentrace železa a míře zákalu, což odpovídá stavu rozvodů.



Závěr

- zvolená analytická metoda stanovení chlordioxidu je vhodná pro běžný terénní monitoring teplé užitkové vody
- metoda DPD poskytuje výsledky mírně odlišné od nově zavedené metody s ABTS, ale pro účely provozní kontroly ji lze považovat za dostačující
- celý systém analytických metod je funkční a ve zjednodušené podobě může sloužit k monitorování chemických parametrů souvisejících se sekundární dezinfekcí teplé vody chlordioxidem

Kontakt:

ZDRAVOTNÍ ÚSTAV se sídlem v OSTRAVĚ, Partyzánské náměstí 7, 702 00 Ostrava, tel. 596 200 111, <http://www.zuova.cz/>
FACTOR.E, s.r.o., Masná 5, 602 00 Brno, tel. 543 257 036-8