

ZKUŠENOSTI S VALIDACÍ TESTŮ SPECTROQUANT V PRAŽSKÝCH VODOVODECH A KANALIZACÍCH

V laboratořích Pražských vodovodů a kanalizací provádíme denně desítky analýz. Průběžně se proto snažíme vyhledávat co nejefektivnější metody, které by nám zkrátily a současně i usnadnily potřebné analýzy. Z těchto důvodů jsme pro stanovení amonných iontů, dusitanů, fosforečnanů a celkového fosforu začali v 90. letech používat fotometrické testy Spectroquant od firmy Merck. Některá pracoviště našeho podniku provádějí uvedené zkoušky dle normovaných postupů. Příspěvek porovnává výsledky analýz pitných a povrchových vod, získané při validaci testů Spectroquant a normovaných postupů, na které se používané testy odkazují.

Stanovení amonných iontů a dusitanů provádíme denně, s menší četností analyzujeme fosforečnany a celkový fosfor. V roce 2000 jsme postupy s využitím činidel Spectroquant akreditovali u ČIA. Většinu verifikací jsme prováděli na spektrofotometrech s průtočnou kvyetou. Vzhledem ke stabilitě a dlouhé expiraci používaných činidel proměňujeme 10bodovou kalibraci jedenkrát ročně. Vyhodnocené parametry kalibrace jsou v souladu s údaji na certifikátu od výrobce pro danou šarži činidel, jednotlivé šarže se od sebe významně neliší.

Obr. 1 – Balení testů Spectroquant



Stanovení amonných iontů

Stanovení probíhá v alkalickém prostředí, kdy v přítomnosti chlornanových iontů a katalyzátoru nitroprusidu sodného reagují amonné ionty s látkou s aromatickým kruhem za vzniku indofenolového barviva, jehož intenzita je úměrná koncentraci amoniakálního dusíku. Rozdíly mezi metodou Spectroquant a normou ČSN ISO 7150 jsou zobrazeny v tabulce 1. K reakci se využívá jiná látka s aromatickým kruhem a metody se navíc liší dobou reakce.

Jak lze vyčíst z tabulky 2, validační charakteristiky srovnávaných metod pro stanovení amonných iontů se významně neliší. Variační koeficient vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti z regulačních diagramů se pro test Spectroquant pohybuje od 4 do 5 %, normovaným postupem kolem 3,5 %.

Tab. 1 – Rozdíly mezi metodami pro stanovení NH_4^+

	Spectroquant 114752	ČSN ISO 7150-1
pH reakce	12,5	12,6
Aren	thymol	salicylan sodný
Katalyzátor	nitroprusid sodný	
Objem vzorku	10 ml	40 ml
Doba reakce	5 + 5 minut	60 minut
Vlnová délka měření	690 nm	655 nm

Tab. 2 – Validací charakteristiky metod pro stanovení NH_4^+

	Spectroquant 114752	ČSN ISO 7150-1
Pracovní rozsah [mg/l]	0,03 až 0,80	0,025 až 1,0
Linearita	ANO	ANO
Citlivost [A./mg]	0,58–0,65	0,63–0,70
Variační koef. metody [%]	1,7	1,6
Mez detekce [mg/l]	0,018	0,010
Mez stanovitelnosti [mg/l]	0,030	0,025
Správnost	ANO	ANO
Výtěžnost [%]	98,2–102,0	95,6–100,4
Nejistota měření [%]	10	10
Variační koef. opakovatelnosti [%]	3,6	1,8
Variační koef. reprodukovatelnosti [%]	4,6	3,5

Stanovení dusitanů

Dusitany se spektrofotometricky stanovují podle různých modifikací Griessovy reakce z roku 1889. Využívá se schopnosti kyseliny dusité diazotovat aromatické aminolátky. Vzniklá sůl je kopulována za vzniku růžovo-fialového azobarviva.

Jak lze vyčíst z tabulky 3, k diazotaci se v testu Spectroquant používá kyselina sulfanilová, v normě ČSN EN 26777 amid této kyseliny. Také tyto postupy se (obdobně jako u stanovení amonných iontů) liší dobou reakce a vlnovou délkou doporučenou k měření. Vybarvené vzorky jsou v obou případech stabilní 60 minut.

Validační charakteristiky a údaje o přesnosti porovnávaných metod na stanovení

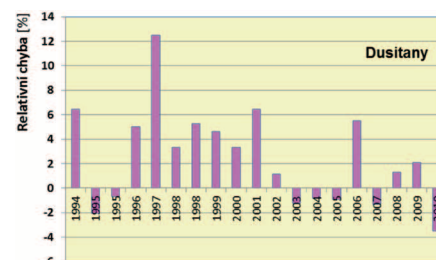
dusitanů se až na používaný pracovní rozsah prakticky neliší. V případě, že je variační koeficient opakovatelnosti nebo reprodukovatelnosti vyhodnocen pro modelový vzorek o stejné koncentraci dusitanů, liší se údaje pouze v desetínách procent.

Tab. 3 – Rozdíly mezi metodami pro stanovení dusitanů

	Spectroquant 114776	ČSN EN 26777
pH reakce	2,0–2,5	1,9
Diazotace	kyselina sulfanilová	amid kyseliny sulfanilové
Kopulace	N-(1-naftyl)-1,2-ethylen-diamin-dihydrochlorid	
Objem vzorku	10 ml	40 ml
Doba reakce	10 minut	20 minut
Vlnová délka měření	525 nm	540 nm

Pravidelná účast v mezilaboratorních porovnávacích zkouškách potvrzuje bezproblémové výsledky dosahované s testy Spectroquant. Na obrázku 2 je vidět, jak se pohybovala relativní chyba naměřené hodnoty vzhledem ke vztažné hodnotě pro stanovení dusitanů v programech MPZ v jednotlivých letech.

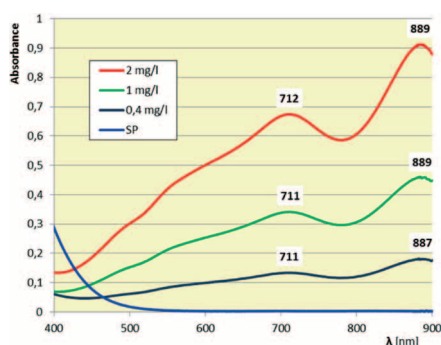
Obr. 2 – Zhodnocení MPZ pro stanovení dusitanů v letech 1994–2010



Stanovení fosforečnanů

Fosforečnany tvoří v kyselém prostředí za katalytického účinku iontů Sb^{3+} a v přítomnosti nadbytku molybdenových iontů heterokomplex polykyseliny molybdatofosforečné. Redukcí tohoto komplexu kyselinou askorbovou vzniká molybdenová modř vhodná pro spektrofotometrické stanovení. Norma ČSN EN ISO 6878 doporučuje pro měření vlnovou délku 880 nm, v návodu testu Spectroquant kat. č. 114848 byla doporučována vlnová délka 710 nm. Závislost absorbance molybdenové modře na vlnové délce je vidět na průběhu scanu na obrázku 3. Nic nebrání tomu, měřit s uvedeným testem Spectroquant při vlnové délce 880 nm.

Obr. 3 – Scan vlnových délek, stanovení PO_4^{3-} testem Spectroquant



Při validaci metod jsme porovnávali výsledky stanovení testy Spectroquant a odpovídajícími normovanými postupy pro modelové a reálné vzorky vod. Koncentraci iontů jsme v případě potřeby zvýšili spikem roztoku standardu. Závěr statistického vyhodnocení ukázal, že metody Spectroquant poskytují statisticky shodné výsledky s normovanými postupy.

Závěr

Výše uvedené testy Spectroquant poskytují srovnatelné výsledky při analýzách vzorků pitných a povrchových vod. Validační cha-

rakteristiky testů a normovaných postupů se významně neliší. Metody jsou robustní, rozdíl mezi šaržemi je minimální. Jejich velkou výhodou je úspora času, a to nejenom při měření. Vzhledem k dostatečně dlouhé expiraci činidel je možno prodloužit i intervaly kalibrací. Kromě významné úspory času při přípravě a kontrole činidel a jednoduchého dávkování je příjemná i skutečnost, že vše potřebné je pohromadě v praktickém balení, které se dobře skladuje.

*Ing. Jaroslava PALASOVÁ,
Pražské vodovody a kanalizace a.s.,
jaroslava.palasova@pvk.cz*