

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

**ZMIENNOŚĆ STĘŻEŃ JONÓW
BROMIANOWYCH(V) W PROCESIE UZDATNIANIA
WODY OZONEM ORAZ ASPEKTY METODYCZNE
ICH OZNACZANIA**

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Aleksandra Łyko

Promotor: dr hab. Rajmund Michalski, prof. IPIŚ PAN

Praca powstała w oparciu o badania prowadzone w ramach prac C1.3
finansowane przez Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska
Polskiej Akademii Nauk w latach 2010-2013

1. Wprowadzenie

Uzdatnianie wody przez dezynfekcję zostało uznane za jedno z najważniejszych osiągnięć XX wieku, mających pozytywny wpływ na zdrowie i życie ludzi. Dezynfekcja wody powoduje wyeliminowanie z niej, dezaktywację lub zniszczenie organizmów żywych. Celem tego procesu jest zaopatrzenie ludności w wodę, w wystarczającej ilości, higienicznie czystą i dobrą pod względem jakościowym (Roeske, 2007). Podczas procesu dezynfekcji mikroorganizmy chorobotwórcze oraz ich formy przetrwalnikowe są niszczone lub dezaktywowane, co hamuje ich wzrost oraz namnażanie się. Dezynfekcja chemiczna polega na zastosowaniu silnych środków utleniających, takich jak chlor, chloran(V) sodu, brom, jod, chloraminy, dwutlenek chloru lub ozon (Nawrocki i Biłozor, 2000).

W latach 70-tych XX wieku stwierdzono, że chlorowanie wody do spożycia powoduje wytwarzanie niebezpiecznych dla zdrowia związków organicznych, takich jak m.in. trihalometany. Podczas badań stwierdzono obecność w chlorowanej wodzie ponad 500 ubocznych produktów dezynfekcji zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Mając na uwadze dobro konsumentów znaleziono alternatywę dla tego procesu - zastosowanie ozonu i dwutlenku chloru. Niestety metody te poza wieloma zaletami również charakteryzują się powstawaniem niebezpiecznych nieorganicznych produktów ubocznych, takich jak m. in. chlorany(III), chlorany(V) i bromiany(V). Do dziś poszukuje się takiej metody uzdatniania i dezynfekcji wody, która byłaby pozbawiona ubocznych produktów dezynfekcji wody lub ich ilość i rodzaj nie stanowiłyby istotnego ryzyka zdrowotnego dla konsumentów. Istotne zatem jest monitorowanie czystości i jakości wody przeznaczonej do spożycia zarówno pod względem skuteczności procesu oczyszczania, jak i występowania nowych zanieczyszczeń.

Powstające podczas uzdatniania wody ozonem jony bromianowe(V) są potencjalnie rakotwórcze i dlatego konieczne jest monitorowanie ich zawartości w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Obecnie maksymalna dopuszczalna dawka jonów BrO_3^- wynosi $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ wody z adnotacją „W miarę możliwości bez ujemnego wpływu na dezynfekcję powinno dążyć się do osiągnięcia niższej wartości”.

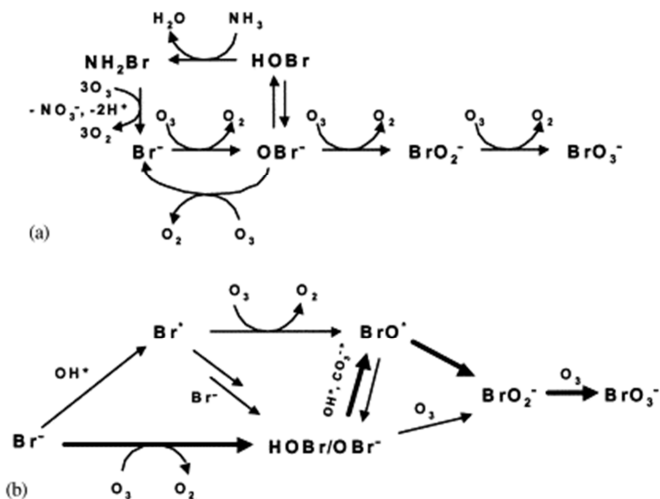
Zdecydowana większość laboratoriów w Polsce badająca stężenia jonów BrO_3^- stosuje do tego celu chromatografię jonową z detekcją konduktometryczną, która jest metodą referencyjną. Metoda ta była doskonałym rozwiązaniem gdy dopuszczalne stężenie tych jonów wynosiło $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Podczas oznaczeń tą metodą, uzyskanie granicy wykrywalności tych jonów na poziomie 10% wartości dopuszczalnej jest bardzo trudne do osiągnięcia, ze względu na interferencje pochodzące od jonu chlorkowego. Niniejsza praca dotyczy zastosowania nowej metody oznaczania jonów bromianowych(V) na poziomie $< 1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co w założeniu powinno

umożliwić nie tylko ich oznaczanie na znacznie niższych poziomach stężeń, ale także śledzenie zmian ich zawartości podczas całego procesu uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

1.1 Jony bromianowe(V)

Prekursorami jonów bromianowych(V) są jony bromkowe, występujące naturalnie w środowisku. Bromki uwalniane są do zasobów wód naturalnych głównie poprzez wietrzenie minerałów takich jak: bromokarnalit $KClMg(Cl_2Br)_2 \cdot 6H_2O$ i bromosylwinit $K(Cl_2Br)$ (Kabata-Pendias i Pendias, 1999), z gleb zawierających pyły wulkaniczne oraz z glebowej materii organicznej posiadającej zdolność wiązania bromu (Balcerzak i Janiszewska, 2011), a także z przenikania wód morskich (zawierających do około 65 mg/L jonów Br^-) do przybrzeżnych warstw wodonośnych. Dodatkowym istotnym źródłem jonów bromkowych są zanieczyszczenia antropogeniczne. Są to głównie spływy powierzchniowe z pól uprawnych, na których stosowane są bromowane pestycydy oraz zanieczyszczenie spowodowane soleniem dróg w okresie zimowym (Winid, 2012). Czynnikiem antropogenicznym jest również odprowadzanie wód kopalnianych o zróżnicowanym poziomie zasolenia i zawartości jonów Br^- do zasobów wód powierzchniowych.

Silny potencjał utleniająco-redukcyjny ozonu powoduje utlenianie się jonów Br^- do BrO_3^- . W reakcji tej bierze udział zarówno ozon cząsteczkowy, jak i rodniki hydroksylowe.



Rysunek 1. Schemat reakcji powstawania jonów bromianowych(V)

a) utlenianie ozonem cząsteczkowym,

b) utlenianie z udziałem rodników hydroksylowych. (von Gunten, 2003).

W obecności ozonu bromki utleniają się do bromianów(V) na dwa sposoby (Rysunek 1). Pierwszy to bezpośrednie utlenianie bromku ozonem cząsteczkowym (O_3) do bromianu(I) (BrO^-), który jest utleniany do bromianu(III) (BrO_2^-), a następnie do bromianu(V) (BrO_3^-) (*von Gunten, 2003*). Proces ten zachodzi, gdy pH wody ozonowanej nie przekracza 8,5 (*Kowal i Świdorska-Broż, 1998*). Drugi proces zachodzi gdy pH wody przekracza 8,5, wtedy z rozkładu ozonu cząsteczkowego w wodzie tworzy się rodnik hydroksylovowy (OH^\bullet) posiadający większy potencjał utleniający niż ozon cząsteczkowy (*Balakrishnan i in., 2002*). Rodnik hydroksylovowy przekształca jon bromkowy (Br^-) w rodnik bromkowy (Br^\bullet), który jest następnie przekształcany do BrO_3^- w kolejnych reakcjach rodnikowych lub reakcjach z ozonem cząsteczkowym.

Powstawanie jonów bromianowych(V) podczas ozonowania jest silnie zależne od właściwości uzdatnianej wody i parametrów technologicznych procesu. Do najważniejszych czynników determinujących kinetykę tych reakcji należą:

- Stężenie jonów bromkowych w wodzie surowej
- pH wody
- Stosowana dawka ozonu i jej czas kontaktu z wodą
- Zawartość materii organicznej i węgla organicznego
- Zasadowość
- Stężenie amoniaku
- Temperatura

1.2 Wpływ jonów bromianowych(V) na zdrowie człowieka

Wyniki badań toksykologicznych prowadzonych przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC - The International Agency for Research on Cancer) (*IARC, 1996*), która zakwalifikowała bromiany(V) jako czynnik potencjalnie rakotwórczy (kat. B2), wzbudziły wzrost obaw co do obecności bromianów(V) w wodzie przeznaczonej do spożycia. Spożycie produktów o dużej zawartości bromianów(V) może skutkować poważnym podrażnieniem przewodu pokarmowego oraz depresją ośrodkowego układu nerwowego. Ponadto może prowadzić do wystąpienia stresu oksydacyjnego, który z kolei może być przyczyną miażdżycy, chorób Parkinsona i Alzheimerera (*Ahmad i Mahmood, 2012*). Przyjmowanie wyższych dawek niż dopuszczalne może powodować raka nerek oraz tarczycy poprzez uszkodzenia łańcuchów DNA. Dłuższe przyjmowanie bromianów(V) grozi zatruciem i powoduje silną niewydolność nerek, anemię, spadek ciśnienia tętniczego, zawroty głowy, zaburzenia równowagi, szumy w uszach i nudności (*WHO/SDE/WSH/05.08/78*).

2. Cel pracy.

Celem pracy było sprawdzenie poziomów stężeń występowania rakotwórczych jonów BrO_3^- w wodzie przeznaczonej do spożycia oraz określenie zmian ich stężeń na poszczególnych etapach ciągu technologicznego na przykładzie czterech wybranych stacji uzdatniania wody w Polsce oraz zmodyfikowanie nowej, nieprzetłumaczonej jeszcze przez Polski Komitet Normalizacyjny normy ISO 11206 (Water quality - Determination of dissolved bromate — Method using liquid chromatography of ions and post column reaction (PCR)) w sposób pozwalający na jej wykorzystanie do oznaczania jonów BrO_3^- na poziomie $<1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ z jednoczesnym obniżeniem kosztów jej stosowania. Zmodyfikowaną normę zwalidowano i oszacowano niepewność pomiarów. Dodatkowo porównano dwie metody oznaczania jonów BrO_3^- tj. dotychczas stosowaną normę PN-ISO 15061 (Jakość wody - Oznaczanie bromianów(V) rozpuszczonych - Metoda chromatografii jonowej) i nową zmodyfikowaną normę ISO 11206.

3. Część eksperymentalna

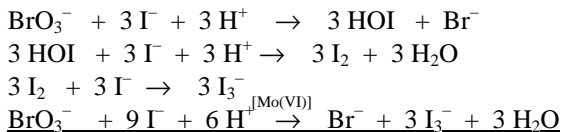
3.1 Metodyka

Przedmiotem badań była woda pobierana na stacjach uzdatniania wody, które produkują wodę do spożycia przez ludzi. W celu pełnej charakterystyki wody pod względem potencjału generowania jonów bromianów(V) zbadano pH, przewodnictwo, ogólny węgiel organiczny i nieorganiczny oraz wykonano analizy głównych nieorganicznych anionów i kationów. Analizy wykonywane były wg. akredytowanych Procedur Badawczych IPIŚ PAN: PB12 „Oznaczanie nieorganicznych anionów w wodach i ściekach metodą chromatografii jonowej” i PB13 „Oznaczanie nieorganicznych kationów w wodach i ściekach metodą chromatografii jonowej”

Do analizy składu jonowego wody, w tym jonów bromianowych(V) wykorzystano modularny zestaw do chromatografii jonowej firmy Metrohm (Herisau Metrohm AG, Szwajcaria) wyposażony w:

- pompę izokratyczną i gradientową,
- degazer eluentu,
- interface,
- centrum separacji z zaworem wstrzykowym Valco,
- automatyczny podajnik próbek,
- zestaw do derywatywacji zakolumnowej,
- supresor MSM,
- detektor konduktometryczny
- detektor UV/Vis

Analiza jonów BrO_3^- została przeprowadzona w oparciu o nową zmodyfikowaną normę ISO 11206 (*ISO 11206:2011*) wykorzystującą reakcję trijodkową, w której jony bromianowe(V) w obecności jodków w środowisku kwaśnym oraz w obecności katalizatora heptamolibdenianu amonu reagują zgodnie z równaniami:



Powstający jon trijodkowy oznaczany jest z wykorzystaniem detektora UV/Vis przy długości fali $\lambda = 352 \text{ nm}$. Metoda ta ze względu na dużą ekstynkcję charakteryzuje się wysoką selektywnością, która umożliwia analizę jonów bromianowych(V) nawet przy bardzo obciążonej matrycy (*Michalski i Łyko, 2010*).

Warunki rozdzielania dla bromianów(V) prowadzono zgodnie z punktem 7.3 normy ISO 11206 (*ISO 11206:2011*):

Kolumna analityczna (100 x 4.6 mm, 7 μm)	-	Phenomenex Star Ion A300
Eluent	-	100 mM H_2SO_4
Natężenie przepływu	-	0,7 mL/min
Odczynnik do derywatyzacji (NH_4) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	-	0,27M KI + 50 μM
Objętość nastrzyku	-	1000 μL
Detekcja	-	UV/VIS
Długość fali	-	UV ($\lambda=352 \text{ nm}$),
Temperatura	-	pokojowa

W listopadzie 2009 r. laboratorium IPIŚ PAN jako jedyne w Polsce wzięło udział w europejskich badaniach międzylaboratoryjnych mających na celu walidację nowej normy ISO 11206. Wyniki badań przedstawiono w raporcie *IMPE-25b: Determination of bromate in drinking water – Interlaboratory Comparison Report*. Laboratorium IPIŚ PAN oznaczono kodem L05.

3.2 Modyfikacje metodyczne normy ISO 11206

W ramach realizacji jednego z celów pracy doktorskiej sprawdzono jak wpływa niewielka modyfikacja normy na wiarygodność i powtarzalność wyników.

Wbrew powszechnej opinii jony bromianowe(V) są jonami stabilnymi. Roztwór o stężeniu 1 mg/dm^3 jest stabilny przez co najmniej 3 miesiące, a roztwory o niższych niż $50 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ stężeniach przez około tydzień (*ISO 11206:2011*). Najbardziej niestabilnym czynnikiem w opisanej wyżej reakcji trijodkowej jest roztwór do derywatywacji zakolumnowej.

Roztwór jodku potasu pod wpływem powietrza i światła rozkłada się i z bezbarwnego zmienia kolor na żółty. Wpływ na tą reakcję ma stężenie użytych do przygotowania reagenta odczynników (tj. KI i $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pH roztworu, temperatura w jakiej zachodzi reakcja oraz stężenie H_2SO_4 w eluencie (*Zhen i in., 2011*). W celu ustabilizowania reagenta jakim jest jodek potasu norma ISO 11206 zaleca zastosowanie dodatku 1 mM wodorotlenku sodu oraz przedmuchiwanie reagenta helem.

W niniejszej pracy zbadano wpływ tych dwóch czynników na wiarygodność i powtarzalność uzyskiwanych wyników oraz to czy można stosować tę normę w przypadku gdy laboratorium nie dysponuje helem lub chce obniżyć koszty analizy.

Badania prowadzono w pomieszczeniu laboratoryjnym, w którym temperatura wynosiła $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, natomiast kolumna była termostatowana w temperaturze $45^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Eksperyment prowadzono przez 32h. Przeprowadzono po 64 analizy 3 próbek. Były to dwie próbki wzorcowe (o stężeniach $1 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ i $10 \text{ }\mu\text{g/dm}^3 \text{ BrO}_3^-$) oraz próbka rzeczywista. Ze względu na krótki czas pojedynczej analizy postanowiono prowadzić badania analizując po 64 razy sekwencję próbek w wyżej opisanej kolejności.

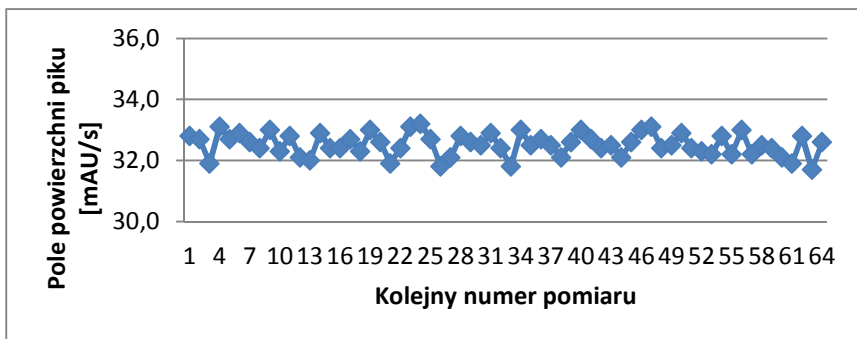
Wariant I

Procedura oznaczania przeprowadzona zgodnie z normą ISO 11206 bez przemywania reagenta (KI) helem.

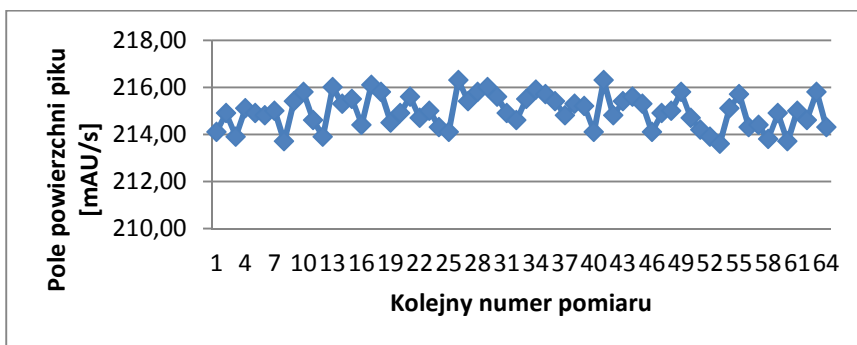
Wariant II

Procedura oznaczania przeprowadzona zgodnie z normą ISO 11206 bez przemywania reagenta (KI) helem i z pominięciem dodatku NaOH do reagenta.

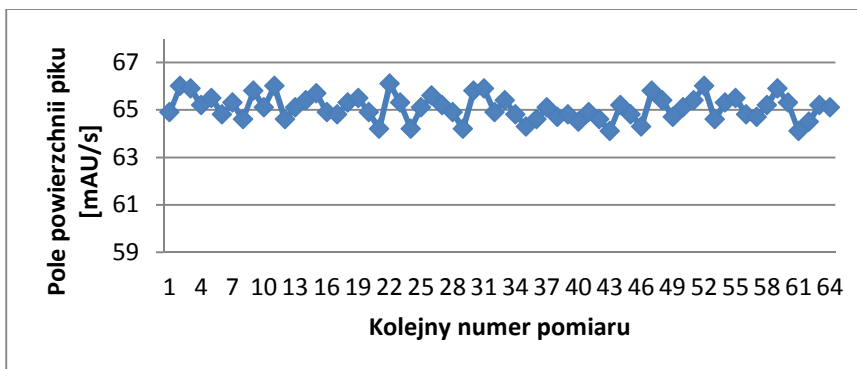
Uzyskane wyniki przedstawiono na poniższych rysunkach



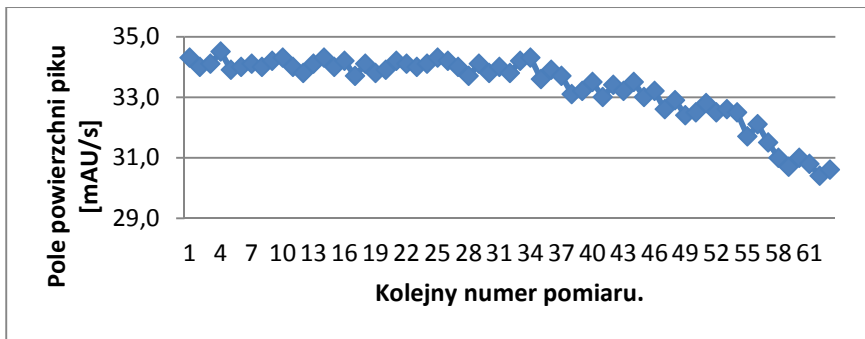
Rysunek 2. Zmiany pól powierzchni pików jonów BrO_3^- próbki wzorcowej o stężeniu $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w czasie 32h trwania eksperymentu (wariant I).



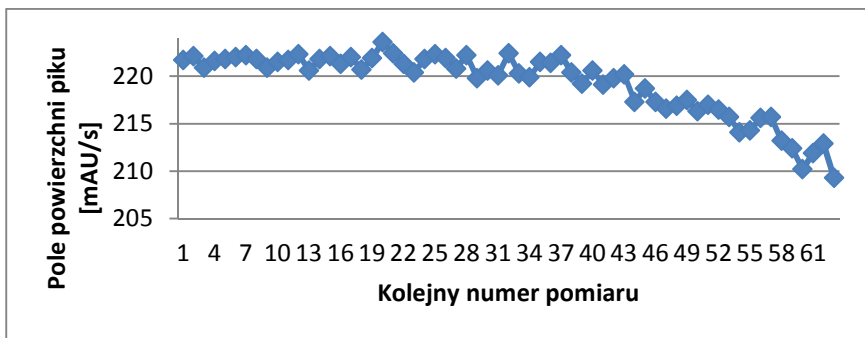
Rysunek 3. Zmiany pól powierzchni pików dla próbki wzorcowej o stężeniu $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w czasie 32h trwania eksperymentu (wariant I).



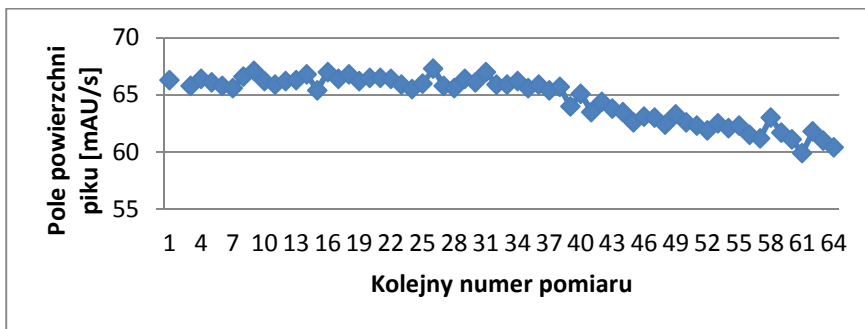
Rysunek 4. Zmiany pól powierzchni pików dla próbki rzeczywistej o stężeniu $2,76 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w czasie 32h trwania eksperymentu (wariant I).



Rysunek 5. Zmiany pól powierzchni piku dla próbki wzorcowej o stężeniu 1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w czasie 32h trwania eksperymentu (wariant II).



Rysunek 6. Zmiany pól powierzchni piku dla próbki wzorcowej o stężeniu 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w czasie 32h trwania eksperymentu (wariant II).



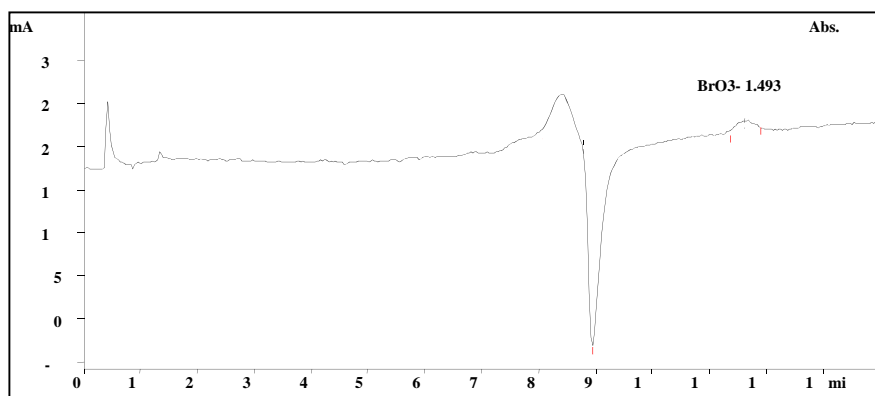
Rysunek 7. Zmiany pól powierzchni piku dla próbki rzeczywistej o stężeniu 2,76 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w czasie 32h trwania eksperymentu (wariant II).

W celu wyznaczenia parametrów walidacyjnych metodyki przygotowano 10 roztworów o równomiernie rozłożonych stężeniach bromianów(V) w zakresie od 1,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 10,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Każdy z nich poddano 25-krotnej analizie chromatograficznej (5 serii po 5 powtórzeń) w warunkach rozdzielania opisanych w wariancie I zmodyfikowanej metodyki, której wiarygodność udowodniono. Uzyskane wyniki posłużyły do obliczenia odchylenia standardowego (SD), granic wykrywalności (GW) i oznaczalności (GO), zmienności, odtwarzalności oraz współczynnika determinacji (R^2).

Tabela 1 Parametry walidacyjne zmodyfikowanej metody wg. wariantu I

Jon	GW [$\mu\text{g}/\text{L}$]	GO [$\mu\text{g}/\text{L}$]	SD	R^2	Odzysk [%]	Zmienność [%]	Odtwarzalność [%]
BrO_3^-	0,12	0,75	0,049	0,9992	98,3	2,18	3,31

Sprawdzono selektywność metody wprowadzając do próbki wody z kranu zawierającej dodatek 1,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ jonów bromianowych(V), jony mogące interferować z analitem czyli jony azotanowe(III) i (V). Jony te nie dają żadnego sygnału podczas analizy w opisanych powyżej warunkach, co świadczy o tym że metoda jest selektywna. Przykładowy chromatogram próbki zawierającej po 150 mg/dm^3 jonów Cl^- i NO_3^- oraz 5 mg/dm^3 jonów NO_2^- zamieszczono na Rysunku 8.



Rysunek 8. Chromatogram próbki kontrolnej wzbogaconej o jony Cl^- , NO_2^- i NO_3^- .

Niepewność pomiarów oszacowano jako niepewność standardową typu A. Wyznaczana jest ona z zastosowaniem rozkładu Gaussa wyników według analizy statystycznej serii pojedynczych obserwacji próbki rzeczywistej. Do tego celu wyznaczono wartość średnią z uzyskanych wyników i odchylenie standardowej średniej wartości, które uważa się za niepewność standardową typu A.

Tabela 2. Wartości uzyskane dla szacowania niepewności pomiaru jonów BrO_3^- w wodach przeznaczonych do spożycia.

Jon	Wartość średnia [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	u_A	u_{AC}	u_{AC} [%]
BrO_3^-	3,13	0,05	0,21	6,64

Z obliczeń wynika, że niepewność pomiaru wynosi 6,64%

Oznaczanie bromianów(V) na wymaganych przepisami poziomach stężeń jest trudne. W niniejszej pracy badanie zawartości jonów bromianowych(V) zostało oparte o zmodyfikowaną normę ISO 11206 “Water quality - Determination of dissolved bromate — Method using liquid chromatography of ions and post column reaction (PCR)”, która ze względu na lepszą czułość i selektywność stanowi alternatywę dla powszechnie stosowanej normy PN-ISO 15061 „Jakość wody - Oznaczanie bromianów(V) rozpuszczonych - Metoda chromatografii jonowej”.

W celu wykazania różnic pomiędzy normami ISO 11206 oraz PN-ISO 15061 przeprowadzono badania porównawcze. Przebadano 4 próbki wody do spożycia z dodatkiem wzorca jonów BrO_3^- . Badania przeprowadzono na dwóch różnych matrycach – woda twarda z zawartością jonów chlorkowych powyżej $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i woda miękka o zawartości chlorków poniżej $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Dla każdej matrycy przygotowano dwie próbki o stężeniach $1,50 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $6,75 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Każda próbka została przebadana 10 razy.

Podczas porównania metod stwierdzono, iż najgorsze odzyski (średnio 79,9%) uzyskano dla oznaczeń próbki o stężeniu $1,50 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ jonów BrO_3^- w wodzie twardej o zawartości chlorków powyżej $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ z zastosowaniem normy PN-ISO 15061. Dla analiz przeprowadzanych zgodnie z normą ISO 11206 matryca nie miała znaczenia, a uzyskane odzyski kształtowały się na poziomie powyżej 99%.

4. Badania terenowe

Powyżej opisaną metodykę tj. zmodyfikowaną według wariantu I opartą o normę ISO 11206 wykorzystano do badań na obiektach technicznych.

Jako obiekty badań wpływu technologii ozonowania na występowanie jonów BrO_3^- wytypowano trzy stacje uzdatniania wody należących do Górnośląskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów S.A., które zaopatruje w wodę większość mieszkańców Górnego Śląska (ZUW Dzieckowice, SUW Kozłowa Góra, ZUW Goczałkowice) oraz stację uzdatniania należącą do Wodociągów Płockich sp. z o.o.

Początkowo praca miała opierać się na wynikach uzyskanych tylko dla ZUW Dzieckowice i SUW Kozłowa Góra. Niestety w trakcie prowadzenia badań tymczasowo wstrzymano eksploatację stacji Kozłowa Góra. Konieczne stało się wytypowanie innej stacji. Ze względu na istotne znaczenie w strukturze zaopatrzenia w wodę mieszkańców Górnego Śląska wybrano zakład uzdatniania w Goczałkowicach. Wykorzystywane w układzie technologicznym ozonowanie wskazywało, iż na wytypowanych obiektach badawczych istniało prawdopodobieństwo występowania jonów bromianowych(V). Dodatkowo postanowiono przeprowadzić badania na płockiej stacji uzdatniania. Płocka stacja uzdatniania została wytypowana do badań ze względu na większe zanieczyszczenie bromkami wody surowej, spowodowane zrzutami do rzeki Wisły wód kopalnianych oraz innych zanieczyszczeń wynikających z przemysłowej działalności człowieka.

Eksperyment prowadzony był w okresie od kwietnia 2010 roku do czerwca 2011 r. a następnie od lipca 2012 r. do grudnia 2013 r. Próbkki pobierane były raz w miesiącu.

Na każdej stacji uzdatniania zostały wykonane wszystkie zaplanowane w pracy analizy tj. pomiar wartości pH i przewodnictwa, oznaczanie zawartości węgla organicznego, nieorganicznego i całkowitego oraz nieorganicznych jonów (F^- , Cl^- , Br^- , BrO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

4.1 Wyniki i interpretacja badań terenowych

Analizy przeprowadzone w ZUW Dzieckowice i Goczałkowice wykluczyły możliwość powstawania rakotwórczych bromianów(V) ze względu na brak jonów bromkowych, które są prekursorami jonów BrO_3^- .

Stacja Kozłowa Góra jest zlokalizowana nad zbiornikiem Świerklaniec, który powstał w celach strategicznych w latach 1935-1939 a dopiero później został adoptowany do celów wodociągowych. Charakteryzuje się on wodą nieco gorszej jakości niż zbiornik Dzieckowice. W 2007 roku wody tego zbiornika zostały zaklasyfikowane do III i IV

kategorii, czyli do wód o zadowalającej i niezadowalającej jakości (*WIOŚ Katowice, 2008*). Analizy wody na poszczególnych etapach uzdatniania wykazały występowanie prekursorów jonów bromianowych(V) w ilościach od 0,09 do 0,19 mg/dm³ w wodzie surowej oraz od <0,05 do 0,16 mg/dm³ w wodzie uzdatnionej. Z danych literaturowych wynika, że utlenienie bromków do bromianów(V) podczas ozonowania kształtuje się zazwyczaj w przedziale od 10 do 50% (*Jarvis i in., 2007*). Wartość ta jest ściśle związana z kolejnymi etapami uzdatniania, na których jak opisano w pkt. 1.3 mogą one być redukowane lub usuwane.

Pomimo występowania jonów Br⁻ na żadnym etapie uzdatniania nie stwierdzono występowania jonów BrO₃⁻ w wodzie uzdatnionej. Występowanie tych jonów nie zostało również stwierdzone bezpośrednio po procesie ozonowania wstępnego jak i pośredniego gdzie istniało największe prawdopodobieństwo ich występowania. Dodatkowo stwierdzono iż duża część jonów bromkowych przechodzi przez ciąg technologiczny w nie utleniając się na żadnym etapie.

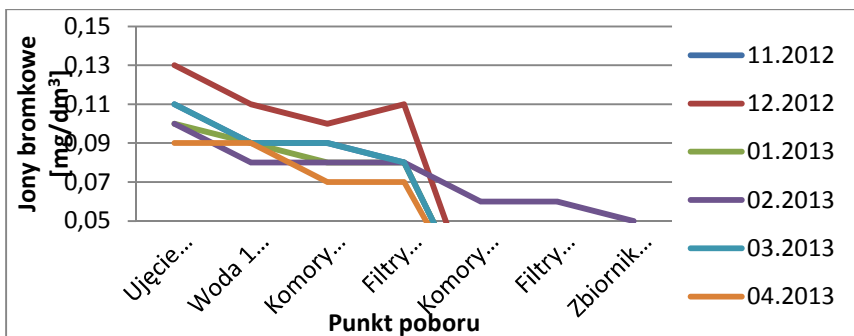
Na brak formowania się jonów BrO₃⁻ znaczący wpływ ma wysokie stężenie ogólnego węgla organicznego oraz mętność i barwa zarówno w wodzie surowej ujmowanej do uzdatniania, jak i w całym ciągu technologicznym. Mętność miała związek z dużą ilością zawartej w wodzie surowej substancji humusowych oraz okresowym zakwitem wód (*Zimoch i Flakus, 2003*). Rozpuszczalne związki organiczne w naturalnym środowisku wodnym powodują zużywanie zarówno ozonu, jak i rodników hydroksylowych, a także wchodzą w reakcje z produktami ozonowania bromków, co razem przyczynia się do bardzo znacznego obniżenia powstawania bromianów(V).

Stacja uzdatniania wody w Płocku bazuje na ujęciu wody z rzeki Wisły (ujęcie Grabówka) oraz ujęciu wód ze studni głębinowych (ujęcie w Bobrownikach) Jakość wody ujmowanej z Wisły charakteryzuje się dużą niestabilnością w związku z czym wymaga zastosowania złożonego i wielostopniowego, procesu jej uzdatniania. Analizy wód z poszczególnych etapów uzdatniania wykazały, że woda ujmowana ze studni nie zawiera jonów bromkowych w ilości powyżej 0,05 mg/dm³, natomiast woda surowa wiślana zawiera jony bromkowe w ilości od 0,09 mg/dm³ do 0,13 mg/dm³. Ze względu na taką zawartość tych jonów w wodzie podczas procesu ozonowania może następować tworzenie się jonów bromianowych(V) co potwierdziły niniejsze badania.

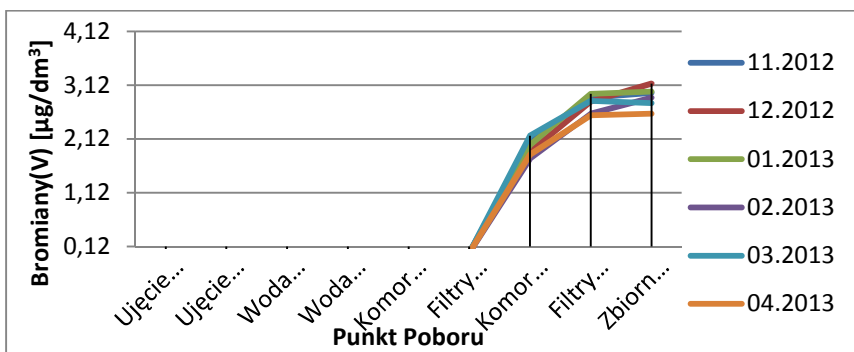
Badania wykazały, że jakość wody dopływającej na stację jest silnie zróżnicowana a stężenia badanych parametrów są różne w zależności od daty poboru. Ujmowanie wody z rzeki charakteryzuje się jej dużą zmiennością.

Na Rysunku 9 przedstawiono zmiany stężeń jonów bromkowych w próbkach wody na poszczególnych etapach jej uzdatniania z pominięciem dwóch etapów: ujęcia wody studziennej i jej ozonowania wstępnego. Etapy

te pominięto ze względu na to, że woda surowa studzienna nie zawiera jonów bromkowych na poziomie $>50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Rysunek 10 obrazuje tworzenie się bromianów(V) na poszczególnych etapach uzdatniania wody.



Rysunek 9. Stężenie jonów bromkowych na poszczególnych etapach uzdatniania z pominięciem wody surowej studziennej i wody studziennej ozonowanej.



Rysunek 10. Oznaczone stężenia jonów bromianowych(V) na wszystkich etapach uzdatniania

Zawartość jonów bromianowych(V) w wodzie przeznaczonej do spożycia nie przekroczyła $3,15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a więc nie przekracza dopuszczalnej granicy określonej w rozporządzeniu tj. $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Laboratorium znajdujące się na SUW w Płocku podaje wyniki zawartości jonów bromianowych(V) $<5,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ czyli poniżej swojej granicy wykrywalności. Uzyskanie takiego wyniku wiąże się z oznaczaniem jonów bromianowych(V) z detektorem konduktometrycznym według normy PN-ISO 15061.

Zmiana dawek ozonowania mogłaby przyczynić się do spadku zawartości jonów BrO_3^- , jednak ze względu na niestabilność jakości wody ujmowanej z Wisły mogłaby spowodować przekroczenia innych

normowanych wartości np. zawartości węgla organicznego. Zawartość jonów bromianowych(V) wzrasta pomiędzy etapem ozonowania wtórnego i filtracją na węglu aktywnym, co jest związane z zawartością ozonu resztkowego zawartego w wodzie. Ozon resztkowy kontynuuje utlenianie bromków, a stabilizacja następuje dopiero pomiędzy filtrami węglowymi i zbiornikami wody czystej.

5. Podsumowanie i wnioski

Zastosowana nowa metoda oparta na normie ISO 11206 "Water quality - Determination of dissolved bromate — Method using liquid chromatography of ions and post column reaction (PCR)" jest atrakcyjną alternatywą dla normy PN-ISO 15061 ze względu na lepszą czułość i selektywność. W przypadku jej stosowania matryca, a w szczególności chlorki nie mają wpływu na oznaczanie jonów BrO_3^- . Ponad to próbki praktycznie nie wymagają żadnego przygotowania, co obniża koszty i skraca czas analizy, który trwa od 10 min przy przepływie 0,9 ml/min do 14 min przy przepływie 0,7 ml/min. Rozporządzenie Ministra w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określa wymaganą granicę wykrywalności na poziomie 10 % wartości dopuszczalnej, tj. na poziomie $1,0 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{dm}^3$. Dopuszczalne wartości bromianów(V) w wodzie do spożycia, ze względu na ich szkodliwość, będą sukcesywnie obniżane. Zastosowanie metody wykorzystującej detektor UV/VIS pozwala na obniżenie granicy wykrywalności

do $0,12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co daje możliwość zdecydowanie lepszej obserwacji zmian stężeń tworzących się jonów bromianowych(V) na kolejnych etapach ozonowania.

W pracy przebadano dwie modyfikacje nowej normy ISO 11206 dedykowanej oznaczaniu bromianów(V) w wodzie przeznaczonej do spożycia. Norma ta opiera się na reakcji trijodkowej, a wykorzystywany w tym celu roztwór jodku potasu jest najbardziej niestabilnym parametrem w tej metodzie. Modyfikacje miały na celu sprawdzenie konieczności używania opisanych w normie stabilizatorów reagenta.

Przeprowadzone badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

Wniosek I

Z przedstawionych danych wynika iż brak przemywania reagenta helem przy zastosowaniu dodatku 1mM NaOH pozwala na uzyskanie powtarzalnych wyników w czasie 32 godzin trwania eksperymentu. Współczynnik RSD uzyskanych wyników stężeń dla poszczególnych próbek wynosi: dla wzorca $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – RSD = 0,02%; dla wzorca

$10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – RSD = 0,03% i dla próbki rzeczywistej $2,76 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – RSD = 0,02%.

Brak dodatku NaOH powoduje spadek pola powierzchni pików dla próbek wzorcowych i rzeczywistych po upływie ok. 16 godzinach, po tym czasie pola powierzchni pików jonów BrO_3^- zaczynają się znacząco zmniejszać. W trakcie 32 godzin trwania eksperymentu pola powierzchni pików dla próbki wzorcowej o stężeniu $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ulegały stopniowemu zmniejszeniu się, aż do uzyskania powierzchni mniejszej o 8,1% od pierwotnej, otrzymanej na początku doświadczenia. Dla wzorca o stężeniu $10 \mu\text{g}/\text{L}$ zmiana ta wynosiła 2,9% a dla próbki rzeczywistej 6,7%. Zaobserwowano, że brak dodatku NaOH jako stabilizatora reagenta ma większe znaczenie podczas oznaczania próbek o mniejszej zawartości jonów BrO_3^- . Zastosowanie gazu szlachetnego jakim jest hel w procesie przygotowywania reagenta podraża koszt analiz. Przeprowadzone doświadczenie dowodzi, że laboratoria, które nie wykonują rutynowo dużej ilości analiz jonów bromianowych(V) mogą obniżyć koszty wykonywania oznaczeń poprzez pominięcie tego etapu.

Wniosek II

Porównanie normy ISO 11206 i PN-ISO 15061 jednoznacznie wykazało, że analizy prowadzone według normy ISO 11206 są bardziej precyzyjne a granice oznaczalności o rząd wielkości lepsze. Dla analiz przeprowadzanych zgodnie z normą ISO 11206 matryca nie miała znaczenia, a uzyskane odzyski kształtowały się na poziomie powyżej 99%. Najgorsze wartości odzysków (74,0% do 86,7%) uzyskano dla niskich stężeń BrO_3^- ($1,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) według normy PN-ISO 15061 w wodzie twardej zawierającej powyżej $50 \text{mg}/\text{dm}^3$ jonów Cl^- . Podczas porównywania norm wykazano wysoką selektywność normy ISO 11206. Dodatki jonów przeszkadzających oznaczaniu jonów bromianowych(V) wg. normy PN-ISO 15061 nie wpłynęły na oznaczanie BrO_3^- zgodnie z. normą ISO 11206.

Wniosek III

Wyniki badań uzyskane podczas badań charakteryzują się rozkładem normalnym. Z żadnej serii wyników nie usunięto wartości odstających, których występowanie zaobserwowano tylko na płockiej stacji uzdatniania. Tak duże różnice stężeń wynikają z niestabilności składu wody dopływającej z Wisły.

Wniosek IV

Badania wód na stacji Uzdatniania Dzieckowice i Goczałkowice wykazały wysoką czystość ujmowanych wód. Podczas procesów uzdatniania następuje poprawa jakości wody dostarczanej do odbiorców. Woda rozprowadzana z tych stacji jest wodą miękką, o niskiej mineralizacji. Podczas całego okresu badań nie stwierdzono żadnych przekroczeń wartości

dopuszczalnych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. Nie zaobserwowano zmian zawartości bromianów(V) na poszczególnych etapach uzdatniania, ze względu na niską zawartość prekursorów tych jonów $<0,05 \text{ mg}_{\text{Br}}/\text{dm}^3$.

Wniosek V

Wyniki uzyskane na Stacji Uzdatniania Wody Kozłowa Góra wykazują zawartość jonów bromkowych w ilości od $0,07 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $0,19 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w wodzie surowej i od $0,07 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $0,16 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w wodzie uzdatnionej. Pomimo występowania jonów Br^- podczas ozonowania nie powstały jony BrO_3^- . Powodem takiego stanu rzeczy jest duża zawartość ogólnego węgla organicznego w wodzie, który utlenia się w pierwszej kolejności. Świadczy to o dobrym doborze parametrów uzdatniania takich jak dawki ozonu czy czasy jego kontaktu z wodą.

Wniosek VI

Wyniki analiz wody otrzymane na płockiej stacji uzdatniania wody potwierdziły zawartość bromków w wodzie pobieranej z rzeki Wisły w ilości od $0,09 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $0,13 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Jest to jedyna stacja, na której oznaczono bromiany(V) na etapie ozonowania pośredniego, po filtrach węglowych i w wodzie przeznaczonej do spożycia. Ze względu na niestabilną jakość wody z rzeki Wisły stacja utrzymuje dawki ozonu na poziomie $1000 \text{ mg}/\text{m}^3$ na etapie ozonowania wstępnego i $1500 \text{ mg}/\text{m}^3$ na etapie ozonowania wtórnego. Na filtry węglowe doprowadzana jest woda z zawartością ozonu resztkowego na poziomie ok. $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ w zależności od jakości wody dopływającej.

Zawartość jonów bromianowych(V) w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosiła maksymalnie $3,15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a więc nie przekracza dopuszczalnej granicy określonej w rozporządzeniu tj. $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zmiana dawek ozonowania może przyczynić się do spadku zawartości jonów BrO_3^- jednak ze względu na niestabilność jakości wody ujmowanej z Wisły mogłaby spowodować przekroczenia innych normowanych wartości np. zawartości węgla organicznego. Ustabilizowanie stężenia jonów bromianowych(V) następuje pomiędzy wodą odpływającą z filtrów węglowych, a zbiornikami wody przeznaczonej do spożycia.

Wniosek VII

W trakcie badań potwierdzono korelacje opisywanych w literaturze zależności pomiędzy powstawaniem BrO_3^- a zawartością OWO, WN i pH na poszczególnych etapach uzdatniania.

Wniosek VIII

Zastosowana nowa metodyka oznaczania jonów BrO_3^- oparta o normę ISO 11206 ze względu na zdecydowanie wyższą czułość oznaczeń w porównaniu do dotychczas stosowanej normy PN/ISO 15061 pozwala na wychwycenie nawet drobnych zmian stężeń bromianów(V) na poszczególnych etapach uzdatniania wody ozonem.

Wniosek IX

Przeprowadzone badania potwierdzają, że na przebadanych stacjach uzdatniania wody parametry procesu ozonowania są dobre właściwie, pomimo że jakość ujmowanych wód różni się istotnie.

Wniosek X

Badania wykazują, że w wodach w których zawartość jonów bromkowych jest niższa niż $0,05 \text{ mg/dm}^3$ podczas procesu ozonowania nie tworzą się jony bromianowe(V) w ilości przekraczającej $0,12 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Zasadne wydaje się badanie w pierwszej kolejności stężenia jonów Br^- (które można oznaczać równocześnie z innymi jonami metodą chromatografii jonowej), a obowiązek kontrolowania zawartości jonów BrO_3^- powinien być nałożony tylko na laboratoria, w których jony bromkowe zostaną wykryte na poziomie przekraczającym $0,05 \text{ mg/dm}^3$. Takie rozwiązanie pozwoliłoby obniżyć koszty analiz na stacjach uzdatniania wody.

6. Literatura

- Ahmad, M.K.; Mahmood, R., Oral administration of potassium bromate, a major water disinfection by-product, induces oxidative stress and impairs the antioxidant power of rat blood, *Chemosphere*; 2012, 87, 750–756.
- Balakrishnan, P.A.; Arunagiri, A.; Rao, P.G., Ozone Generation by Silent Electric Discharge and its Application in Tertiary Treatment of Tannery Effluent, *J. Electrostat*; 2002, 56(1), 77–86.
- Balcerzak, M.; Janiszewska, J.; Wieloanionowa analiza materiałów środowiskowych techniką chromatografii jonowej, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*; 2011, 50, 78-87.
- ISO 11206:2012 Water Quality -Determination of Dissolved Bromate – Method Using Liquid Chromatography of Ions and Post Column Reaction, 2012
- ISO 15061. Water quality - Determination of dissolved bromate – Method by liquid chromatography of ions, 2001.
- Jarvis P., Parsons S.A., Smith R., Modeling Bromate Formation During Ozonation, *Ozone: Science & Engineering*, 2007, 29:6, 429-442
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H; *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa 1999.

- Kowal, A.L.; Świdarska-Broż, M., *Oczyszczanie wody Podstawy teoretyczne i technologiczne, Procesy i urządzenia*, Wydawnictwo naukowe PWN 1998.
- Michalski, R.; Łyko, A., Determination of Bromate in Water Samples Using Post Column Derivatization Method with Triiodide, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 2010, 45, 1275–1280.
- Nawrocki J.; Biłozor S., *Uzdatnianie wody*, PWN, Warszawa, 2000.
- Roeske, W.; *Dezynfekcja wody pitnej*, Projrzenko, Bydgoszcz, 2007
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
- Von Gunten, U., Ozonation of Drinking Water: Part II. Disinfection and By-product Formation in Presence of Bromide, Iodide or Chlorine, *Water Res.*; 2003, 37, 1469–1487.
- WHO/SDE/WSH/05.08/78 Bromate in Drinking-water Background document for development of WHO, *Guidelines for Drinking-water Quality*
- Winid, B., Możliwości zastosowania wskaźnika chlorkowo-bromkowego w badaniach genetyki zasolenia i jakości wód, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 2012, 14, 898–908.
- Zhen, Y.; Rumi, A.; Wille, A., Influence of pH, temperature and molybdate concentration on the performance of the triiodide method for the trace-level determination of bromate (EPA 326), www.metrohm.com, 2011
- Zimoch I., Falkus B., Ocena stanu eutrofizacji Zbiornika Kozłowa Góra, *Gaz, woda i Technika Sanitarna* 2003, 10, 373–376.