



Základní chemický a fyzikální rozbor přírodních minerálních pramenů v okolí Mariánských Lázní

Vedoucí práce: RNDr. Marek Matura, Ph. D.

Konzultant: Mgr. Karel Kudláček

Členové expediční skupiny: Daniel Řehák, Jiří Slapnička, Maxmilián Eška, Tomáš Kudláček, Tomáš Jelšík, Kryštof Zapletal, Simon Chvosta

Datum odevzdání: 03.11.2017

Poděkování

Chtěli bychom poděkovat především našim vedoucím práce Marku Maturovi a Karlu Kudláčkovi za podporu a odbornou pomoc. Také bychom rádi poděkovali katedře Analytické chemie Univerzity Karlovy, která nám poskytla potřebný materiál a vybavení pro práci. V neposlední řadě také děkujeme Hroznatově akademii, která nám zapůjčila prostory pro naši mobilní laboratoř.

Abstrakt

Cílem práce bylo vytvořit informační brožuru a upozornit na podobnost pramenů v okolí Mariánských Lázní s balenými vodami, běžně prodávanými v obchodě. Dalším cílem bylo osvojit si část metod základního chemického a fyzikálního rozboru vody.

Bylo analyzováno sedm pramenů, u kterých byly určovány tyto parametry: CHSK, koncentrace železitých kationtů, vápenatých a hořečnatých kationtů (tvrdost vody), koncentrace dusičnanových aniontů, stanovení obsahu CO₂, pH, Eh, teplota a chuť. V mobilní laboratoři jsme provedli více než 210 měření. Výsledky z těchto měření jsme porovnali s výsledky prací z minulých let. Během práce jsme vyzkoušeli alternativní metodu stanovení koncentrace železa za pomoci DSLR a PC softwaru. K této metodě jsme stejně jako k ostatním napsali metodiku.

Klíčová slova: chemická analýza, Mariánské Lázně, minerální prameny, alternativní metoda, spektrofotometrie

Main goal of the work was to create an information brochure and give a notice about some similarities between springs near to Mariánské Lázně and commonly sold bottled water. We also wanted to learn some methods of basic chemical and physical analysis.

We analyzed seven springs. Among our chosen methods were COD, hardness, iron ion determination, pH, Eh, temperature, taste, determination of CO₂ content, or nitrate determination.

In the mobile laboratory we did more than 210 measurements. We compared our results from measurements with works from past years. During work we tested alternative method of iron ion determination with DSLR and PC software. For this method and also for other ones we did our own methodical text.

Keywords: chemical analysis, Mariánské Lázně, mineral springs, alternative method, spectrophotometry.

Obsah

ÚVOD.....	1
METODIKA	3
STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ	3
ODBĚR A ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ VODY	3
OZNAČENÍ VZORKU	4
STANOVENÍ OBSAHU CO ₂	5
.....	5
STANOVENÍ TVRDOSTI VODY.....	6
STANOVENÍ OBSAHU NO ₃ ⁻	8
STANOVENÍ OBSAHU Fe ³⁺	10
<i>Přesnost měření</i>	<i>11</i>
<i>Postup měření a optimalizace.....</i>	<i>11</i>
MĚŘENÍ CHSK.....	14
STANOVENÍ CHUTI.....	15
VÝSLEDKY A DISKUSE	17
CHUŤ	17
FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ PARAMETRY	18
OBSAH ROZPUŠTĚNÉHO CO ₂	20
TVRDOST VODY	22
KONCENTRACE NO ₃ ⁻	24
<i>Limity detekce a limity kvantifikace</i>	<i>25</i>
<i>Porovnání s balenými vodami</i>	<i>26</i>
KONCENTRACE Fe ³⁺	27
<i>Obsah železa v pitné vodě.....</i>	<i>27</i>
<i>Výsledky měření</i>	<i>27</i>
CHEMICKÁ SPOTŘEBA KYSLÍKU	38
ZÁVĚR	41
LITERATURA	43
PŘÍLOHY	45
STATISTICKY ZPRACOVANÉ VÝSLEDKY	45

Seznam zkratek

s_r [%]	relativní směrodatná odchylka
$L_{1,2}$	interval spolehlivosti na hladině spolehlivosti 95 %
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových kationtů
Eh [mV]	oxidačně redukční potenciál
K [μ S]	vodivost/konduktivita
V [l]	objem
f	faktor koncentrace
c [mol/l]	molární koncentrace
M_r	molekulová relativní hmotnost CO ₂
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
ISE	iontově selektivní elektroda
LOD	limit detekce
LOQ	limit kvantifikace
Spftm Fe ³⁺	Spektrofotometrické stanovení koncentrace železitých kationtů
AWB	Automatic White Balance (automatické vyvážení bílé)

Seznam obrázků

Obrázek 1 - kalibrační přímka pro stanovení NO_3^-	8
Obrázek 2 - stanovení chuti	15
Obrázek 3 - pH, 2017.....	18
Obrázek 4 - CHSK, 2017.....	19
Obrázek 5 - koncentrace CO_2 , 2017	20
Obrázek 6 - pH, 2017.....	21
Obrázek 7 - geologická mapa okolí Mariánských Lázní	23
Obrázek 8 - koncentrace NO_3^- , 2017.....	24
Obrázek 9 - c NO_3^- , 2009, 2011, 2017.....	25
Obrázek 10 - koncentrace Fe^{3+} , Grünská kyselka, 2017	29
Obrázek 11 - koncentrace Fe^{3+} , Siardův pramen, 2017.....	30
Obrázek 12 - koncentrace Fe^{3+} , Číhanské prameniště, 2017.....	31
Obrázek 13 – koncentrace Fe^{3+} , Číhanský obecní pramen, 2017	32
Obrázek 14 - koncentrace Fe^{3+} , Il-Sano, 2017	33
Obrázek 15 - koncentrace Fe^{3+} , Pístovská kyselka, 2017.....	34
Obrázek 16 - koncentrace Fe^{3+} , Koňský pramen, 2017.....	35
Obrázek 18 - Srovnání obsahů Fe^{3+} ; porovnání výsledků 1. a 2. měření podle intenzity zelené (G) s výsledky naměřených v letech 2009 a 2011	37
Obrázek 19 - CHSK, 2017.....	38

Seznam tabulek

Tabulka 1 - nastavení fotoaparátu při Spftm	12
Tabulka 2 - stanovené hodnoty chuti	17
Tabulka 3 - srovnání tvrdosti vzorků s balenými vodami	22
Tabulka 4 - kalibrační rovnice a limity pro stanovení NO_3^- (ionic selective electrode).....	26
Tabulka 5 - obsahy dusičnanů v balených vodách	26
Tabulka 6 - obsahy dusičnanů	26
Tabulka 7 - limit detekce a kvantifikace pro Spftm	27
Tabulka 8 - porovnání c Fe^{3+} , Čihanské prameniště a Čihanský obecní pramen (G)	36
Tabulka 9 - porovnání c Fe^{3+} , Čihanské prameniště a Čihanský obecní pramen (B).....	36
Tabulka 10 - koncentrace CO^2	45
Tabulka 11 - hodnoty CHSK	45
Tabulka 12 - koncentrace Mg^{2+}	46
Tabulka 13 - koncentrace Ca^{2+}	46
Tabulka 14 - koncentrace NO_3^-	47
Tabulka 15 - koncentrace Fe^{3+} (G)	47
Tabulka 16 - koncentrace Fe^{3+} (B)	48

Úvod

Okolí Mariánských lázní je velmi bohaté na výskyt minerálních pramenů. Některé z nich jsou komerčně stáčené, jako třeba Magnesia poblíž obce Mnichov. Jiné, jsou ale naopak téměř zapomenuté. Pokud náhodou turista na takovéto prameny narazí, spatří pouze tůňky, která se od pohledu liší pouze minimálně. Prameny s pitnou vodou a s léčivými účinky jsou důležitou součástí nerostného bohatství a je třeba je chránit a udržovat. Cílem práce je pomocí základního fyzikálního a chemického rozboru vod určit, jak se prameny od sebe liší, který je chuťově nejlepší a které prameny se mohou na základě chemického rozboru podobat baleným vodám. Závěry uvedeme v brožurě, abychom lépe ukázali prameny veřejnosti.

Minerální prameny obsahují velké množství rozpuštěných látek, které určují vlastnosti vody a její využití. Některé mají léčivé účinky, působí na krevní tlak, působí na trávicí ústrojí nebo na celkový metabolismus. Jiné mohou být pro lidský organismus škodlivé; to jsou například vody se zvýšeným obsahem kadmia, oxidů uranu, či radonu.

Rádi bychom zjistili, jaké jsou a jak se konkrétně liší vývěry ve vybrané lokalitě. V této oblasti již práce s podobným zaměřením vznikali. To nám však nebrání se podívat na prameny z jiného pohledu, například prostřednictvím tehdy nepoužívaných analytických metod (spektrofotometrie, stanovení tvrdosti vody). Naopak na práci navázat a rozšířit je například o porovnání chuti nebo zkrátka rozšířit starší výsledky o nová data.

Abychom zjistili, co může ovlivňovat vlastnosti a složení pramene jeho barvu chuť a zápach a jak se od sebe prameny liší, dali jsme si za cíl:

1. Vytvořit informační brožuru, v níž porovnáme měřené parametry odebraných vzorků z pramenů s parametry balených minerálních vod. Chtěli bychom tím ukázat, že chemické vlastnosti dávají vodě její chuť, vzhled, zápach a určují tak možnosti jejího využití. Tato brožura bude k dostání v informačním centru v Mariánských lázních a v Hroznatově akademii.
2. Osvojit si vybrané metody chemické analýzy a aplikovat je v praxi.

Řazení minerálních pramenů podléhá normám, s nimiž jsem naše výsledky srovnávali. Hlavní z norem týkajících se minerálních vod je zákona č. 164/2001 Sb. (Lázeňský zákon), který mimo jiné definuje, jaké podmínky musí voda splňovat pro označení “minerální voda pro léčebné použití” (podle dřívějších norem pouze “minerální voda”).

Metodika

Práce na lokalitě byla rozdělena do dvou částí. První proběhlo vždy měření fyzikálně-chemických parametrů (T, pH, Eh, K). Následoval odběr vzorků do předem připravených vzorkovnic, jejich označení, konzervování vhodným činidlem a uchování v chladu do analýzy. Na základě v improvizované laboratoři byly provedeny vybrané analýzy. Bylo prováděno stanovení obsahu dusičnanů, rozpuštěného oxidu uhličitého, železitých, vápenatých a hořečnatých kationtů a CHSK. Vzorky jsme se vždy pokoušeli odebrat v nejméně zakalené části pramene, nebo pokud to bylo možné u vývěru.

Statistické vyhodnocení

Voda z každého pramene byla analyzována celkově dvakrát v odstupu jednoho týdne. Pro každou analytickou metodu bylo odebráno minimálně tolik vzorků, aby bylo možné provést tři stanovení z jednoho odběru. Z výsledků těchto tří stanovení byl vypočítán medián, relativní směrodatná odchylka a interval spolehlivosti. Pro výpočet byla použita metodika statistického zpracování katedry Analytické chemie University Karlovy (Katedra analytické chemie, 2004)

V grafech je možné vidět výsledky stanovení ze dvou odběrů provedených s odstupem jednoho týdne. Každá hodnota je mediánem ze tří stanovení, ke kterým je ještě přidán interval spolehlivosti.

Odběr a zpracování vzorků vod

Vzorky pro analýzu byly u všech pramenů odebrány do skleněných vzorkovnic o objemu 100 ml, které byly předem pečlivě vymyty koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou ředěnou vodou v poměru 1 : 3 a vypláchnuty deionizovanou vodou. Odběry z vývěru byly prováděny tak, aby ve vzorku nebyly žádné pevné částice. Vzorky obsahující viditelné pevné částice nebo zákal byly filtrovány přes injekční filtr o průměru pórů 0,45 μm . Vzorkovnice se vzorkem zakonzervovaným příslušným činidlem, pak byla nadepsána datem odběru a číslem označujícím pramen. Vzorky pak byly v chladicí tašce dopraveny na základnu, kde byly druhý den analyzovány.

Odběr vzorku pro měření fyzikálně-chemických parametrů

Do skleněné vzorkovnice bylo nabráno 100ml vody.

Bezprostředně po nabrání byla lavička s vodou přesunuta do stínu a poté bylo provedeno měření.

Nejprve byla měřena teplota společně s pH. Tyto dva parametry byly měřeny přístrojem PHM 230 a pH elektrodou typu PHE03. Po každém měření byla elektroda omyta deionizovanou vodou. Eh bylo měřeno pomocí elektrody typu GE105, přístroj byl stejný jako pro měření pH.

Přístrojem GMH 3410 byla měřena konduktivita vzorku.

pH, Eh, T, K byly v každém vzorku změřeny třikrát po sobě. Hodnoty byly zapsány do tabulky.

Odběr vzorku pro stanovení obsahu dusičnanů

Pro potřeby stanovení bylo odebráno dvakrát po 100 ml vzorku. Vzorek byl zakonzervován přidavkem 0,30 ml chloroformu.

Odběr vzorku pro měření obsahu rozpuštěného oxidu uhličitého

U této metody nebylo třeba vzorek konzervovat. Místo toho byla vzorkovnice (100ml) naplněna až po okraj, aby uvnitř nezůstala bublina a nedocházelo k uvolnění rozpuštěného oxidu uhličitého z roztoku.

Odběr vzorku pro zjištění obsahu železitých kationtů

Odebraný vzorek (100 ml) byl zakonzervován přidavkem 0,50 ml koncentrované kyseliny dusičné.

Odběr vzorku pro změření tvrdosti vody

Byly odebrány tři vzorky po 100 ml pro přesnější měření. Vzorek byl konzervován 0,50 ml koncentrovanou kyselinou dusičnou.

Odběr vzorku pro změření CHSK

Pro jednu analýzu bylo použito 100 ml vzorku, každé měření bylo opakováno třikrát. Proto byly odebrány tři 100ml vzorkovnice vzorku. Vzorek byl zakonzervován 0,20 ml koncentrované kyseliny sírové.

Označení vzorku

Okamžitě po odebrání a zakonzervování každého vzorku byla vzorkovnice nadepsána označením odběru. Označení bylo ve tvaru YYYY/MM/DD – CC. První čtyři číslice označovali rok, následující dvě měsíc, další dvě den odebrání a na konci označení bylo umístěno číslo pramene.

Stanovení obsahu CO₂

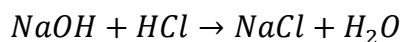
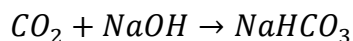
Ke stanovení obsahu oxidu uhličitého byl použit 0,1M roztok hydroxidu sodného o titračním faktoru 1,1225 a 0,1M odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové o titračním faktoru 1,0198. Chemikálie byly poskytnuty katedrou analytické chemie UK.

Titrace

Do 250ml titrační baňky s magnetickým míchadlem bylo odměřeno 20,0 ml 0,1M roztoku NaOH a 100 ml deionizované vody. Poté bylo nedělenou pipetou odebráno 10,00 ml vzorku. Špička pipety byla ponořena pod hladinu roztoku v baňce, aby uniklo co nejméně oxidu uhličitého. Vzorek byl vypuštěn do titrační baňky. Baňka byla postavena na stojan s připravenou byretou a bylo zapnuto magnetické míchání. Do titrační baňky byla následně ponořena pH elektroda PHE03 a vzorek byl titrován 0,1M odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové na hodnotu pH = 8,30. Při dosažení pH = 8,30 byla zapsána spotřeba odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Vzorek byl měřen třikrát.

Výpočet

Pokud je do vzorku přidáno známý objem roztoku hydroxidu sodného, jeho část zreaguje s rozpuštěným oxidem uhličitým ve stechiometrickém poměru 1:1 za vzniku hydrogenuhličitanu sodného. Následnou titrací kyselinou chlorovodíkovou je možné zjistit, kolik nezreagovaného hydroxidu sodného v roztoku zbylo, tím pádem lze dopočítat, kolik bylo ve vzorku rozpuštěného oxidu uhličitého.



K vypočítání obsahu rozpuštěného oxidu uhličitého byla použita rovnice:

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times f_{\text{NaOH}} \times c_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} \times c_{\text{HCl}} \times 0,001) \times M_{r\text{CO}_2}}{V_{\text{vzorku}}}$$

c_{CO_2} [mg/l] koncentrace CO₂

V_{NaOH} [l] objem 0,1M roztoku NaOH

f_{NaOH} titrační faktor 0,1M roztoku NaOH

c_{NaOH} [mol/l] molární koncentrace roztoku NaOH

V_{HCl} [l] objem 0,1M roztoku HCl

f_{HCl} titrační faktor 0,1M roztoku HCl

c_{HCl} [mol/l] molární koncentrace roztoku HCl

$M_{r\text{CO}_2}$ molekulová relativní hmotnost CO₂

V_{vzorku} [l] objem vzorku

Stanovení tvrdosti vody

K analýze byly použity pomůcky: stojan, klema, křížová svorka, titrační baňka, byreta, odměrný 100ml válec, 10ml odměrný válec, 50ml nedělná pipeta, 5ml nedělná pipeta, 50ml baňka, balónek chemikálie: Chelaton 3, Schwarzwaldův pufr, 1M Hydroxid sodný, Murexid, Eriochromčern T.

Po sestavení titrační aparatury byla byreta naplněna odměrným roztokem chelatonu 3. Do titrační baňky pak bylo odměřeno 50 ml vzorku. Dále byl stanoven buď obsah vápenatých kationtů, nebo součtu vápenatých a hořečnatých kationtů. Pro stanovení tvrdosti vody, tedy součtu vápenatých a hořečnatých kationtů byl nalit do titrační baňky k vodě z pramenu Schwarzwaldův pufr. Ke vzorku bylo přidáno 5 ml pufru v případě, že pH vzorku bylo neutrální, pokud bylo pH vzorku kyselé ($\text{pH} < 5$), bylo ke vzorku přidáno 10 ml pufru. Směs byla zalita 50 ml deionizované vody. Poté byl přidán Eriochromčern T (jen na kraj špachtle) tak aby po zamíchání směs v baňce zrudověla. Baňka byla dána pod byretu a začalo se titrovat. Byl přikapáván chelaton 3 z byrety do titrační baňky, která byla kroužením míchána. Chelaton 3 byl přikapáván do té doby, než se barva roztoku nezměnila na modro-šedou. Když roztok změnil barvu, tak byla zaznamenána spotřeba chelatonu 3 (v ml). Poté byla vzorcem vypočítána celková tvrdost vody.

Při stanovení vápníku byl použit stejný postup, až na to, že místo Schwarzwaldova pufru byl použit roztok 1M hydroxidu sodného a jako indikátor místo Eriochromčerni T byl použit murexid. Obojí ve stejném dávkování.

Každé stanovení vápenatých kationtů a součtu vápenatých a hořečnatých kationtů bylo opakováno třikrát.

Použité vzorce:

1. celková tvrdost vody

$$c_{Ca+Mg} = \frac{c_{Ch\ 3} \times V_{Sp} \times f}{1000}$$

2. koncentrace vápníku

$$c_{Ca} = \frac{c_{Ch\ 3} \times V_{Sp} \times f}{1000}$$

3. koncentrace hořčíku

$$c_{Mg} = n_{Ca+Mg} - n_{Ca}$$

4. hmotnost vápníku a hořčíku

$$m_{Ca} = n_{Ca} \times A_{r_{Ca}}$$

$$m_{Mg} = n_{Mg} \times A_{r_{Mg}}$$

5. koncentrace obou prvků (kationtů) ve vodě.

$$c_{Ca} = \frac{m_{Ca}}{V_{vz}}$$

$$c_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{V_{vz}}$$

n_{Ca} [mol]	látkové množství Ca	$c_{Ch\ 3}$ [mol/l]	molární koncentrace Chelatonu 3
n_{Mg} [mol]	látkové množství Mg	V_{Sp} [ml]	objem roztoku Chelatonu 3
c_{Ca+Mg} [mol/l]	molární koncentrace Ca+Mg	V_{Vz} [ml]	celkový objem vzorku
c_{Ca} [mol/l]	molární koncentrace Ca	f	titrační faktor Chelatonu 3
c_{Mg} [mol/l]	molární koncentrace		

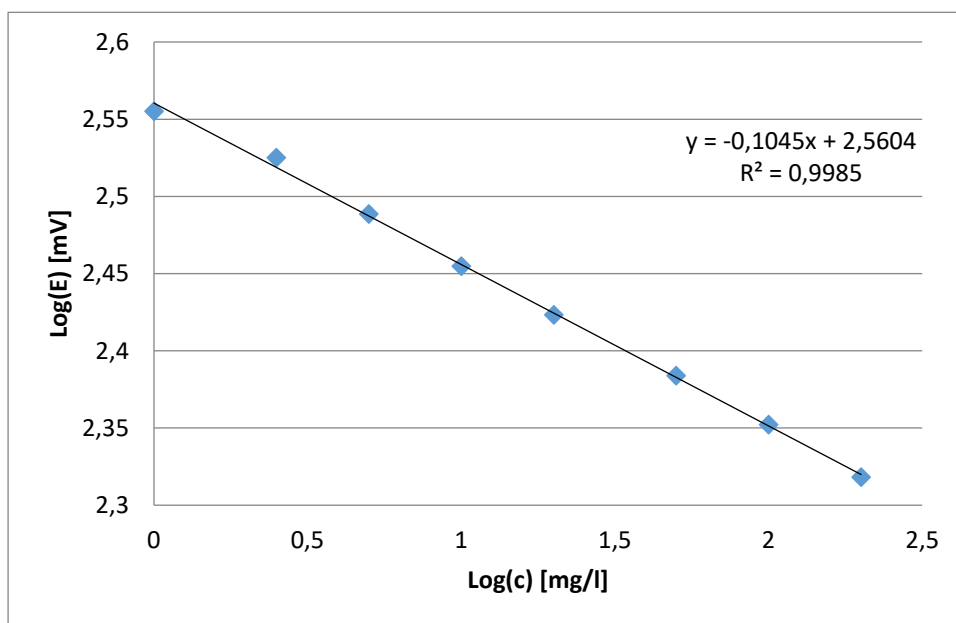
Stanovení obsahu NO_3^-

8x 50ml baňka na roztoky, stínící roztok obsahující 6,7 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ v 1 l roztoku, dusičnan draselný, deionizovaná voda, ISE (iontově selektivní elektroda) s přístrojem Greisinger GMH3530.

Kalibrace

Před každou analýzou bylo třeba prvně vytvořit kalibrační přímku z 8 kalibračních roztoků o koncentraci dusičnanu draselného v rozmezí od 0 mg/l až 200 mg/l (0, 2,5, 5, 10, 20, 50, 100, 200 [mg/l]). Do kalibračního roztoku, byla přidávána tři činidla: stínící roztok, dusičnan draselný a deionizovaná voda jako rozpouštědlo. Prvně byl stanoven slepý vzorek, tedy roztok o koncentraci dusičnanů 0 mg/l. Slepý vzorek tedy neobsahuje dusičnan draselný. Tento roztok byl měřen kvůli pozdějšímu odečtení pozadí vzorku.

Kalibrační přímky pak vypadaly takto:



Obrázek 1 - kalibrační přímka pro stanovení NO_3^-

Aby byla chyba měření co nejnižší, měla by regresní závislost mít hodnotu korelačního koeficientu $R \geq 0,99$. Pokud je hodnota koeficientu dané kalibrace nižší, kalibrace se opakuje.

Analýza vzorků

Každý vzorek byl analyzován třikrát. Do 50ml odměrné baňky bylo přidáno 10 ml stínícího roztoku, 10 ml vzorku a zbytkový objem byl doplněn deionizovanou vodou. Pro stanovení dusičnanů byla použita iontově selektivní elektroda. Jde o dvě elektrody uzavřené v jednom pouzdře. Jedna elektroda funguje jako měřicí a druhá jako porovnávací, referenční. Při každém měření se porovnává potenciál na měřicí a referenční elektrodě. Pokud potenciál převyšoval mezní hodnoty stanovené kalibrací (tedy potenciál

kalibračního roztoku s koncentrací 200 mg/l a slepého roztoku), bylo nutno roztok vzorku více resp. méně ředit, aby změřená hodnota potenciálu ležela na kalibrační přímce.

Po naměření všech vzorků se dále vypočítala výsledná koncentrace vzorku, a to za pomoci kalibrační rovnice:

$$y = ax + b$$

Kde „x“ je koncentrace ředěného vzorku, kterou chceme zjistit a „y“ je naměřený potenciál.

Dále pak bylo třeba znovu přepočítat koncentraci podle toho, kolik předtím bylo přidáno vzorku, a to za pomoci rovnice:

$$c = \frac{m}{V}$$

kde do rovnice dosadíme tak, abychom z rovnice počítali hmotnost [$m = c \times V$]. Za „c“ dosadíme koncentraci z předchozí rovnice [$y = ax + b$] a za „V“ dosadíme objem celku (0,05 l). Tímto zjistíme hmotnost dusičnanů ve vzorku a poté znovu dosadíme do rovnice pro výpočet koncentrace [$c = \frac{m}{V}$]. Za „V“ dosadíme objem přidaného vzorku v litrech a za „m“ hmotnost dusičnanů ve vzorku. Vyjde nám výsledná koncentrace.

Stanovení obsahu Fe^{3+}

Ještě v Praze před odjezdem byly připraveny všechny chemikálie potřebné k analýze vzorků. Těmito chemikáliemi byly zásobní roztoky thiokyanatanu draselného (10% roztok), dusičnanu železitého ($c = 100\text{mg/l}$) (oboje čistoty p.a., Lachner) a kyselina dusičná (65% roztok, Lachner). Zásobní roztoky thiokyanatanu draselného a dusičnanu železitého byly použity při analýze vzorků. Koncentrovaná kyselina dusičná byla použita jako konzervant při odběru vzorků v terénu. Všechny chemikálie byly připraveny na Katedře analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy.

Potřebné pomůcky pro měření

Pro přípravu kalibračních roztoků (viz. níže) bylo zapotřebí sedmi 5ml odměrných baněk, kapátko, 4 100ml kádinky na potřebné chemikálie a přípravu vzorku, 200 μl automatická fixní pipeta, automatická pipeta s rozsahem 100-1000 μl , dělená 5ml pipeta s balónkem a mikrotitrační destička. Pro sestavení kalibrační křivky byl použit digitální zrcadlový fotoaparát, počítačový program RGB color a program Microsoft Office Excel 2016.

Kalibrační roztoky, kalibrační křivka

Před analýzou samotných vzorků bylo zapotřebí sestavit si kalibrační přímku, pomocí které je možné vypočítat koncentraci železitých kationtů v odebraném vzorku. Kalibrační přímka byla sestavena na základě standardních roztoků o známé koncentraci železitých kationtů s koncentracemi v rozmezí 0–80 mg/l (0, 2,5, 5, 10, 20, 40, 80 [mg/l]). Standardní roztoky byly připraveny v 5ml odměrných baňkách smícháním příslušného množství dusičnanu železitého a 0,20 ml thiokyanatanu draselného. Roztoky pak byly doplněny deionizovanou vodou. Přidáním thiokyanatanu draselného nastala barevná reakce, byly-li přítomné železité kationty – roztoky se zbarvily do červené barvy různé intenzity. Čím větší byla koncentrace železitých kationtů v roztoku, tím tmavší byl odstín červené. Po přípravě kalibračních roztoků bylo 0,25 ml kalibračního roztoku pipetováno automatickou pipetou do mikrotitrační destičky. Od každého roztoku vždy třikrát 0,25 ml pro přesnější kalibraci.

Vyhodnocení kalibračních roztoků

Po přípravě roztoků a jejich pipetování do mikrotitrační destičky byla destička vyfocena. Fotografování bylo prováděno u všech měření digitální zrcadlovkou Canon EOS 100D se základním objektivem Canon EF-S 18 - 55mm f/3.5-5.6 s optickou stabilizací obrazu.

Po vyfotografování roztoků v destičce byla fotografie nahrána do počítače a následně vyhodnocena. U všech kalibračních roztoků byla prostřednictvím počítačového programu RGB Color určena intenzita zelené (G) a modré (B) barvy z RGB spektra. Hodnoty intenzity zelené a modré byly poté v programu Microsoft Excel 2016 vyneseny do grafu v závislosti na jejich koncentraci. Soubor bodů příslušné barvy

byl pak proložen lineární regresí. Když byla hodnota korelačního koeficientu závislosti rovna alespoň 0,9900, byla kalibrace považována za přesnou. Po kalibraci bylo možné začít analyzovat odebrané vzorky.

Příprava vzorku, vyhodnocení vzorku, vyhodnocení měření

Ze vzorkovnice byla vždy část vzorku odlita do kádinky, ze které byl vzorek pipetován 5ml skleněnou dělenou pipetou. Vzorku bylo pipetováno 4,50 ml do 5ml odměrné baňky. Ke vzorku v 5ml baňce pak bylo fixní automatickou pipetou přidáno stejné množství thiokyanatanu draselného jako u kalibračních roztoků, tedy 0,20 ml. Nakonec byl vzorek i s thiokyanatanem draselným doplněn kapátkem deionizovanou vodou až po rysku v baňce. Z takto připraveného vzorku bylo stejně jako u kalibračních roztoků pipetováno 0,25 ml nastavitelnou automatickou pipetou do mikrotitrační destičky. Každý roztok byl do mikrotitrační destičky pipetován třikrát kvůli statistickému vyhodnocení. Po přenesení všech vzorků do destičky byly vzorky společně s kalibračními roztoky najednou vyfoceny a opět vyhodnoceny v počítači. Z hodnot intenzity barev (zelené a modré) standardů byly sestaveny nové kalibrační křivky. Prostřednictvím rovnice regrese a určených hodnot zelené (G) a modré (B) vzorků bylo možné vypočítat koncentraci železitých kationtů v odebraném vzorku. Ze získaných hodnot pro každý vzorek byl stanoven medián. Hodnoty mediánů spolu s chybovými úsečkami byly vyneseny do grafů.

Přesnost měření

Každý vzorek pramene byl měřen třikrát. Ze zjištěných hodnot byl poté vytvořen medián, vypočítán interval spolehlivosti na hladině významnosti 0,05 a relativní směrodatná odchylka. U některých pramenů mohly být výsledné hodnoty vyvozeny jen z jednoho naměřeného výsledku, jelikož ostatní byly záporné nebo velmi odlehlé, proto lze výsledky považovat spíše za orientační. U některých pramenů nebylo možné koncentraci železitých kationtů určit, protože naměřené hodnoty byly nižší, než limit kvantifikace a bylo možné pouze dokázat jejich přítomnost na základě limitu detekce. Záporné hodnoty znamenají pravděpodobně nižší koncentraci, než je limit detekce a projevuje se tak vysoká chyba měření.

Postup měření a optimalizace

Během měření došlo k několika problémům, které měly za následek nesprávné výsledky a měření muselo být opakováno. Metoda pak byla upravována a vyvíjena.

Rozdílné světelné podmínky

Prvním zásadním problémem při fotografování vzorků a roztoků byla rozdílná intenzita světla. Po vyfotografování vzorků v mikrotitrační destičce nebylo možné fotografii vyhodnotit, protože vzorky byly foceny za jiných světelných podmínek než kalibrační sada. Kalibrační roztoky byly nejprve fotografovány zvlášť před přípravou vzorků, pro určení korelačního koeficientu a zda je závislost

v daném rozsahu koncentrací lineární. Vzorky byly fotografovány zvlášť po kalibraci. Tím ale došlo ke změně podmínek analýzy a nebylo možné srovnávat intenzity zelené a modré standardů a vzorků. Při fotografování vzorků bylo tedy nutné současně vyfotit i kalibrační roztoky. Poté bylo možné vzorky správně vyhodnotit. Výsledky měření proto mohly být relativně přesné, jelikož byly vzorky porovnávány s kalibračními roztoky, které byly foceny za stejných podmínek. Obzvláště vhodné pak bylo vzorky fotit na podsvíceném podkladu. Světlo ale nesmělo být příliš ostré nebo bodové, aby nedocházelo ke zvýhodnění některých vzorků. Proto bylo potřeba světlo rozptýlit. K tomuto účelu posloužila jako matnice bílý papír.

Optimalizace nastavení fotoaparátu při měření

Během fotografování standardních roztoků a vzorků byl problém s vyvážením bílé a celkového nastavení (např. clona, čas závěrky) fotoaparátu. Různá nastavení bílé ovlivňovala barvu fotografie – to mohlo ovlivnit citlivost metody a výsledky se mohly stát špatně vyhodnotitelné. Po vyzkoušení mnoha režimů, bylo jako nejvhodnější určeno fotografování na nepodsvíceném podkladu, kdy je nejlepší nastavit automatické vyvážení bílé (AWB – Automatic White Balance). Fotoaparát sám nejlépe vyhodnotil světelné podmínky a nastavil vyvážení bílé tak, aby na fotografii nedocházelo k zabarvení do teplých nebo naopak studených barev a výsledný obrázek nejlépe odpovídal skutečnosti. Fotografie pořízené s vyvážením bílé nastaveným na zářivkové světlo se příliš neosvědčilo, jelikož byly výsledné fotografie zabarveny do modro-fialova. Nastavení proto bylo během měření ponecháno na režimu AWB.

Při fotografování na plně automatický režim byla fotografie většinou podexponovaná a zároveň na ní bylo hodně šumu kvůli nedostatku světla v místnosti. Po vyzkoušení poloautomatických režimů bylo dosaženo závěru, že bude nejlepší nastavit všechny parametry, kromě vyvážení bílé, manuálně podle expozimetru ve fotoaparátu.

Tabulka 1 - nastavení fotoaparátu při Spřím

čas závěrky	1/500s
clona	7.1
ISO	800
vyvážení bílé	AWB/Bílé zářivkové světlo (cca 4000K)

Při focení s podsvíceným podkladem bylo při správném nastavení fotoaparátu možné vyfotit ostré snímky i bez použití stativu. Fotoaparát byl držen v ruce s nastavenými následujícími hodnotami (tabulka 7).

Toto nastavení se po vyzkoušení mnoha jiných jevílo jako nejlepší. Díky relativně krátké expozici snímku (času) bylo možné fotoaparát držet při fotografování v ruce, aniž by byly snímky rozmazané. Fotografování bylo zkoušeno v expozičním rozsahu od 1/60s do 1/1000s. Při fotografování z ruky s nastaveným časem na 1/60s byla výsledná fotka rozmazaná. Naopak při kratším čase, jako byla 1/1000s byl pořízený obrázek příliš tmavý. Optimální expoziční čas byl 1/500s. Clona nebyla při

fotografování nastavena na nejnižší možnou hodnotu, která byla s použitým objektivem 3.5 kvůli tomu, že by nebylo dosaženo velké hloubky ostrosti a fotografie by byla přesevřtlená. Díky vyšší cloně bylo možné dosáhnout větší hloubky ostrosti – všechny jamky se vzorky v mikrotitrační destičce byly na fotografii ostré. Clona ale nesměla být příliš velká – maximální možná clona byla s použitým objektivem (viz. metodika) 22 při ohnisku 18 mm a 36 při ohnisku 55 mm. V případě, že by tomu tak bylo fotografie by byla příliš tmavá. Dalším důvodem, proč bylo nutné zvolit nižší clonu, bylo že při vyšší cloně se okolo zdrojů světla vytvářejí „hvězdičky“, které jsou způsobeny podsvícením LED. Tyto poté způsobovaly nepřesnosti při vyhodnocování fotografie v počítačovém programu. Pro potlačení tohoto optického efektu byla použita matnice (viz. výše) a nižší clonové číslo. Proto byla clona kompromisně nastavena na hodnotu 7.1. Citlivost (ISO) byla nastavována po nastavení předešlých dvou hodnot tak, aby nebyla fotografie přexponována (přesevřtlena) nebo podexponována (tmavá). Zároveň bylo nutné hledat optimální nastavení citlivosti, aby na fotografii nebylo příliš šumu. Podklad, na kterém byly fotografie pořizovány, byl podsvícen lampou Renkforce Merfy s výkonem 8 W a teplotou barvy světla 4000 K. Světelným zdrojem této lampy byly LED (Light-EmittingDiode). Vyvážení bílé bylo tedy nastaveno na „bílé zářivkové světlo (cca 4000 K)“. Toto nastavení nejlépe barevně odpovídalo barvě fotografie.

Pro dobré vyhodnocení byla mikrotitrační destička focena shora tak, aby byl objektiv s fotoaparátem na ní kolmý, aby obsah jamky na fotografii nebyl v zákrytu jejího okraje.

Pipetování vzorků do jamek v mikrotitrační destičce

Pipetování vzorků do mikrotitrační destičky muselo být velmi přesné, aby byl objem, resp. výška roztoku v jamce, která absorbuje záření, všude stejný. V opačném případě by došlo k nesprávným výsledkům a měření by se muselo opakovat. Pipetování bylo prováděno nastavitelnou automatickou pipetou pro dávkování o objemu 10 do 1 000 μl . Při chybném pipetování docházelo k rozdílným množstvím pipetovaných vzorků v jamkách. Jamky se poté lišily množstvím vzorku, ale i intenzitou barvy, větší množství vzorku v jamce představuje delší optickou dráhu, kterou paprsek světla musí projít a tím pádem vzorek více absorbuje. Výsledky pak mohou být nepřesné.

Měření CHSK

Potřebné chemikálie: odměrný roztok manganistanu draselného ($c = 0,002 \text{ M}$, titrační faktor roztoku = $0,002 \text{ M}$), kyselina šťavelová ($c = 0,005 \text{ M}$) a kyselina sírová ředěná v poměru (1:2). Tyto roztoky byly připraveny na katedře analytické chemie Univerzity Karlovy.

Na začátku bylo potřeba vyvařit 250 ml baňku. Do varné baňky bylo pomocí odměrného válce přidáno 20 ml manganistanu draselného o koncentraci $0,002 \text{ mg/mol}$, 5 ml kyseliny sírové ředěné v poměru 1:2 a 100 ml deionizované vody. Baňka byla umístěna na vařič a roztok byl udržován ve varu po dobu 10 minut. Tím se varná baňka zbavila nečistot (organického materiálu), který by zapříčinil chybné výsledky.

Pro titraci byla sestavena titrační aparatura s byretou naplněnou odměrným roztokem $0,002 \text{ M}$ manganistanu draselného.

Do varné baňky bylo odměřeno 100 ml vzorku. Poté k němu bylo přidáno 20 ml roztoku manganistanu draselného o koncentraci $0,002 \text{ M}$ a 5 ml kyseliny sírové (směs měla nyní fialovou barvu). Varná baňka byla umístěna na vodní lázeň, kde byla vařena po dobu 10 minut. Baňku bylo nutné do vroucí vody umístit do pěti minut od smíchání vzorku s KMnO_4 a H_2SO_4 . Poté bylo ke směsi za horka přidáno 20 ml kyseliny šťavelové, která směs odbarvila. Poté byl vzorek titrován, dokud opět nezískal růžovou až světle fialovou barvu. Spotřeba manganistanu byla odčítána z hodnot na byretě. Tento proces byl zopakován třikrát, pokaždé s novým vzorkem.

Spotřeba manganistanu byla vypsána, aby s ní bylo možné dále pracovat. Vypsány byly zároveň výsledky slepého stanovení.

Slepé (BLANK) stanovení určilo, jestli byly v používaných chemikáliích nějaké organické látky, které by poskytovaly falešně vyšší výsledky.

Postup pro stanovení slepého vzorku byl identický s postupem měření vzorku až na to, že místo vzorku pramene byl použit stejný objem deionizované vody. Spotřeba manganistanu při slepém stanovení byla rovněž zapsána.

Výsledek závislý na měření, byl vypočten následovně:

$$CHSK = \frac{(V_e - V_s) \times c_{\text{KMnO}_4} \times A_r \times f_t \times 1000}{V_0}$$

V_e spotřeba odměrného roztoku KMnO_4 při titraci

A_r atomová hmotnost kyslíku (16)

V_s spotřeba odměrného roztoku KMnO_4 při slepém stanovení

f_t přepočítávací faktor (5/2)

c_{KMnO_4} molární koncentrace odměrného roztoku KMnO_4

V_0 původní objem titrovaného vzorku

Stanovení chuti

Byla stanovována chuť a příchut'. Tabulky byly vyplňovány všemi členy skupiny. K tomuto výzkumu byly vytvořeny tabulky za pomoci normy ČSN EN 1420 (757331). Všechny výsledky stanovení chuti jsou subjektivní, avšak hodnoty byly zprůměrovány, čímž bylo dosaženo objektivnějšího výsledku. Byla stanovována pouze jednou, a to v prvním týdnu.

Chutě pramenů byly v tabulce označovány ✓ nebo X.

Příchutě byly zapisovány v rozmezí 0–5 podle intenzity.

Expedice - Tepelsko
Prameny

Jméno:													
Parametr:		Jednotka:											

název pramenu	měření	chuť				příchut'								
		slaná	hořká	sladká	kyselá	kovová	louhovitá	svíravá	mdlá	železitá	zatuchlá	zemitá		

Obrázek 2 - stanovení chuti

- 0** žádná intenzita
- 1** sotva znatelná intenzita na jazyce po vyprázdnění úst
- 2** znatelná intenzita bez doznívání po vyprázdnění úst
- 3** dobře znatelná intenzita s krátkým i dlouhým dozníváním po vyprázdnění úst
- 4** silná intenzita v celé ústní dutině se silným a dlouhým dozníváním po vyprázdnění úst
- 5** extrémní intenzita v celé ústní dutině s velmi silným až bolestivým vjemem, který okamžitě otupí schopnost receptorů

Výsledky a diskuse

Výsledky získané z jednotlivých stanovení byly porovnány s výsledky z let 2009, 2011 a byly srovnány s parametry balených minerálních vod.

Chuť

Chuť je smysl, který dovoluje vnímat chemické látky rozpuštěné ve slinách nebo vodě. U člověka existují chuťové receptory vnímající hořké, kyselé, slané a sladké. Všechno ostatní je považováno pouze za příchut'.

Chuť byla určována jako jeden z nových parametrů. Tento průzkum je zajímavý, jelikož z chuti se dají odvodit nějaké základní předpoklady jako například její s obsahem látek (slaná chuť s obsahem NaCl). Ochutnávání bylo rozděleno na chutě a příchutě.

Kromě chemického rozboru pitné vody je chuť také důležitým parametrem. Voda, která má nepříjemnou pachut' jistě nebude vhodná ke konzumování. Pokud předpokládáme, že je pramenitá voda nezávadná, může nám její ochutnání napovědět o chemickém složení. Například když má pramenitá voda kyselou chuť pravděpodobně je ve vodě obsažená kyselina. Tuto skutečnost pak lze ověřit měření pH. Podobně pak lze odhadnout mineralizaci pramene podle perlivosti vody, která je většinou důsledkem přítomnosti oxidu uhličitého, nebo podle slané chuti odkazující na přítomnost minerálních látek.

U příchutí lze rovněž sledovat určité závislosti chuti a obsahu látek. Nejvýraznější je závislost u železité chuti. Když byla voda cítit po železu, vyšel obsah železa z pravidla vyšší.

Tabulka 2 - stanovené hodnoty chuti

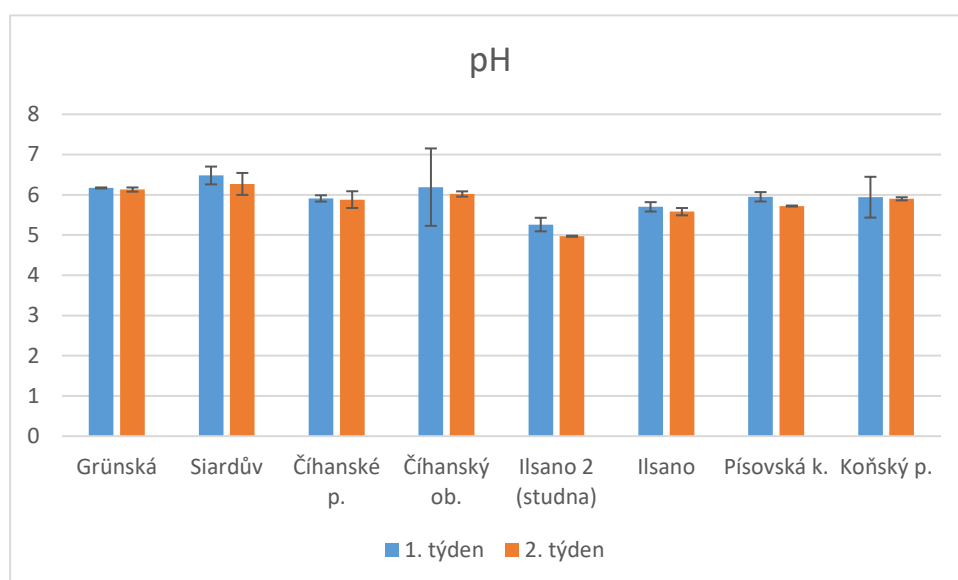
	chuť				příchut'						
	SLADKÁ	SLANÁ	HOŘKÁ	KYSELÁ	kovová	louhovitá	svíravá	mdlá	železitá	zatuchlá	zemitá
Grünská	2	3	1	6	2.71	0.00	0.29	0.14	2.43	0.43	0.86
Siardův	1	5	1	0	1.29	0.29	1.14	0.57	0.57	1.14	1.00
Číhanské p.	4	3	0	4	3.71	0.00	0.57	0.14	3.71	0.29	1.00
Číhanský ob.	7	2	0	5	3.43	0.00	1.29	0.00	3.71	3.14	1.57
Ilsano	2	1	4	1	2.52	0.00	1.43	0.29	2.86	1.71	1.14
Písovská k.	2	0	4	3	2.43	0.43	2.14	0.57	2.14	1.00	1.58

Fyzikálně-chemické parametry

Byly měřeny následující parametry: pH, Eh, T, K. Tyto parametry jsme měřili, protože jsou to jedny ze základních ukazatelů pro odvozování toho, jaké vlastnosti daná voda má. Některé výsledky těchto parametrů korelují s výsledky stanovení vybraných látek ve vodách.

pH

Všechny vzorky pramenů lze označit za kyselé, protože se jejich pH pohybuje mezi hodnotami 5 a 6 (obrázek 4). To znamená, že jsou prameny kyselé. To se odráží i na chuti, která je podle našeho měření u pramenů s nižším pH znatelně víc cítit (to je vidět při porovnání výsledků pH a tabulek na měření chuti). Tato závislost je například vidět na Grünské kyselce, která podle své chuti dostala i přezdívku kyselka a hodnoty pH ukazují, že oprávněně. Voda má kyselější charakter pravděpodobně kvůli přítomnosti kyseliny uhličitě, což dokazuje stanovení rozpuštěného oxidu uhličitého.



Obrázek 3 - pH, 2017

Naší hypotézou je, že ve vodě jsou rozpuštěny dvě kyseliny.

1. Kyselina uhličitá

Vzniká z oxidu uhličitého, který je ve vodě obsažený. Když byla tato hypotéza ověřována, bylo zjištěno, že hodnoty s nižším pH souvisí s vyšší koncentrací oxidu uhličitého. Čím více oxidu uhličitého, tím je menší pH.

2. Kyselina sírová

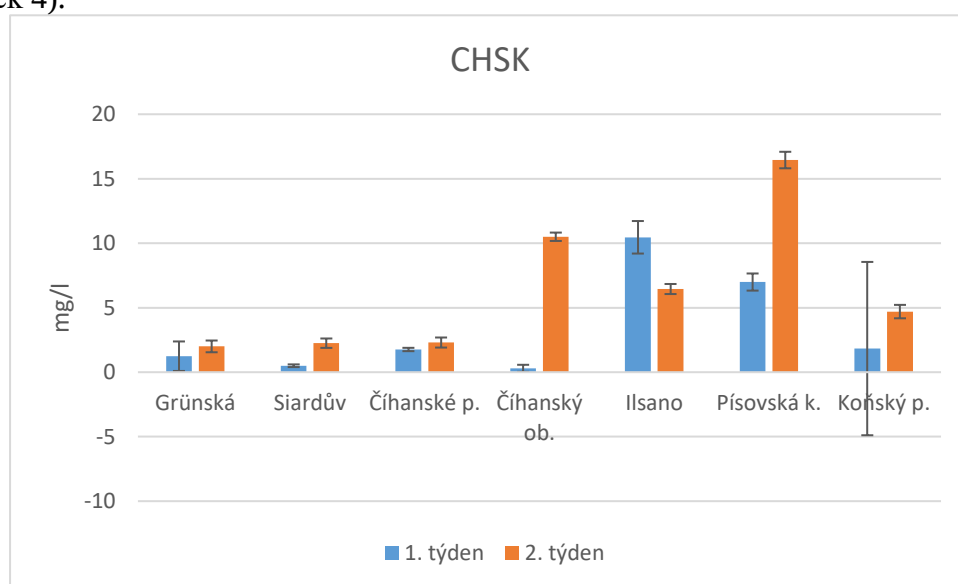
Kyselina sírová může vznikat oxidací sirovodíku, který je ve vodě obsažený. Tato kyselina je velmi silná, tudíž bude snižovat celkové pH. Sirovodík sice měřen nebyl, ale víme, že je v námi odebraných vodách obsažen.

Oxidačně-redukční potenciál

Hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu (Eh se u jednotlivých pramenů velmi lišily.

Měření Eh doplňovalo CHSK. Když je Eh vysoké (více než 100 milivoltů), bude CHSK nízké. To se například ukázalo u Siardova pramene (Eh= 290 mV a CHSK $0,5 \pm 0,104$ mg/l). Naopak když bude Eh nízké (záporné hodnoty; < 50mV), bude CHSK vysoké (zhruba hodnoty nad 3-4 mg/l).

Eh ukazuje, jak moc má voda pramene schopnost oxidovat. Organické látky, které jsou v prameni obsažené vážou oxidační činidla (hlavně kyslík). To znamená, že vysoké hodnoty Eh ukazují na prostředí s nižším obsahem organických látek a naopak. To je dobře vidět u tří pramenů s nejnižším Eh (Čihanský obecní, Il-Sano a Pístovská kyselka), ve kterých byly stanoveny nejvyšší hodnoty CHSK (obrázek 4).



Obrázek 4 - CHSK, 2017

Teplota

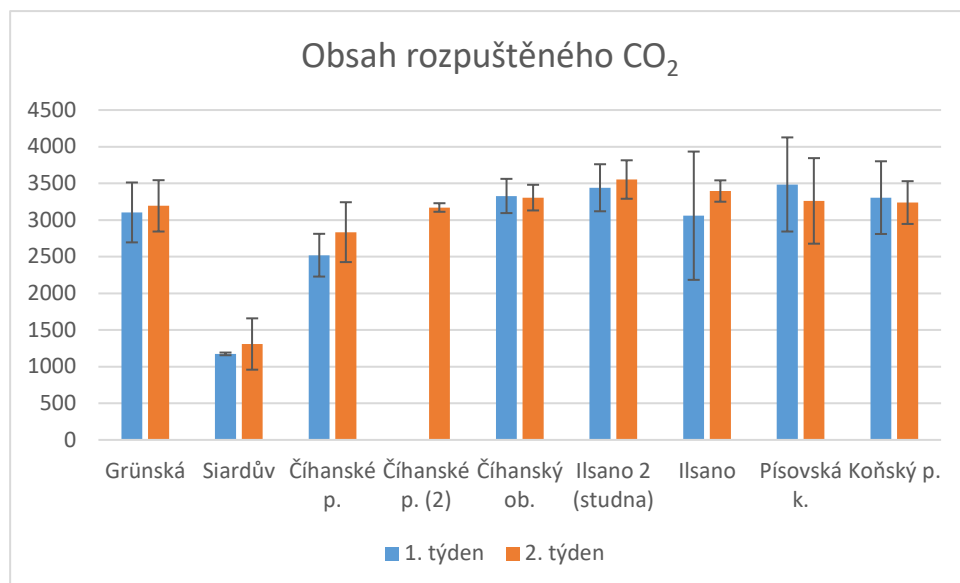
Teplota vyvěrající vody závisí na klimatických podmínkách daného ročního období, nicméně pokud si vývěr udržuje po celý rok stálou teplotu, nebo se mění jen minimálně, jde pravděpodobně o hlubinný pramen. Naopak v závislosti povrchových pramenů na klimatických podmínkách teplota více kolísá.

Vodivost

Ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} jsou, mimo jiných (Na^+ , K^+ , Fe^{3+} a další) schopné vést elektrický proud, proto se domníváme, že konduktivita může v některých případech souviset s tvrdostí vody. U většiny odebraných vzorků byla potvrzena souvislost mezi konduktivitou a tvrdostí vody.

Obsah rozpuštěného CO₂

Pokud je obsah rozpuštěného oxidu uhličitého v prameni větší než 1000 mg/l je pramen řazen mezi minerální vody pro léčebné užití. Na základě měření by bylo možné s jistotou zařadit 6 ze 7 zkoumaných pramenů jako minerální na základě obsahu rozpuštěného oxidu uhličitého (viz

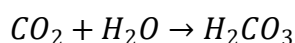


Obrázek 5 - koncentrace CO₂, 2017

obrázek 5). Všechny vzorky pramenů, vyjma Siardova pramene, mají obsah oxidu uhličitého převyšující 2000 mg/l. Pouze Siardův pramen obsahuje oxid uhličitý v rozmezí 1000–2000 mg/l. Naměřený obsah v prameni byl 1173.25 ± 18.31 mg/l ($s_r = 1.32\%$) při prvním měření a 1307.90 ± 350.07 mg/l ($s_r = 12.17\%$) při druhém. Tento pramen nebyl v minulé práci v roce 2011 označen jako minerální. Měření v roce 2011 zjistilo hodnotu 836,19 mg/l rozpuštěného oxidu uhličitého. U tohoto měření však nebyla uvedena odchylka, je tedy možné, že obsah oxidu uhličitého převyšoval hranici určenou pro označení “minerální voda pro léčebné využití” (tzn. 1 g/l rozpuštěného oxidu uhličitého) i v roce 2011.

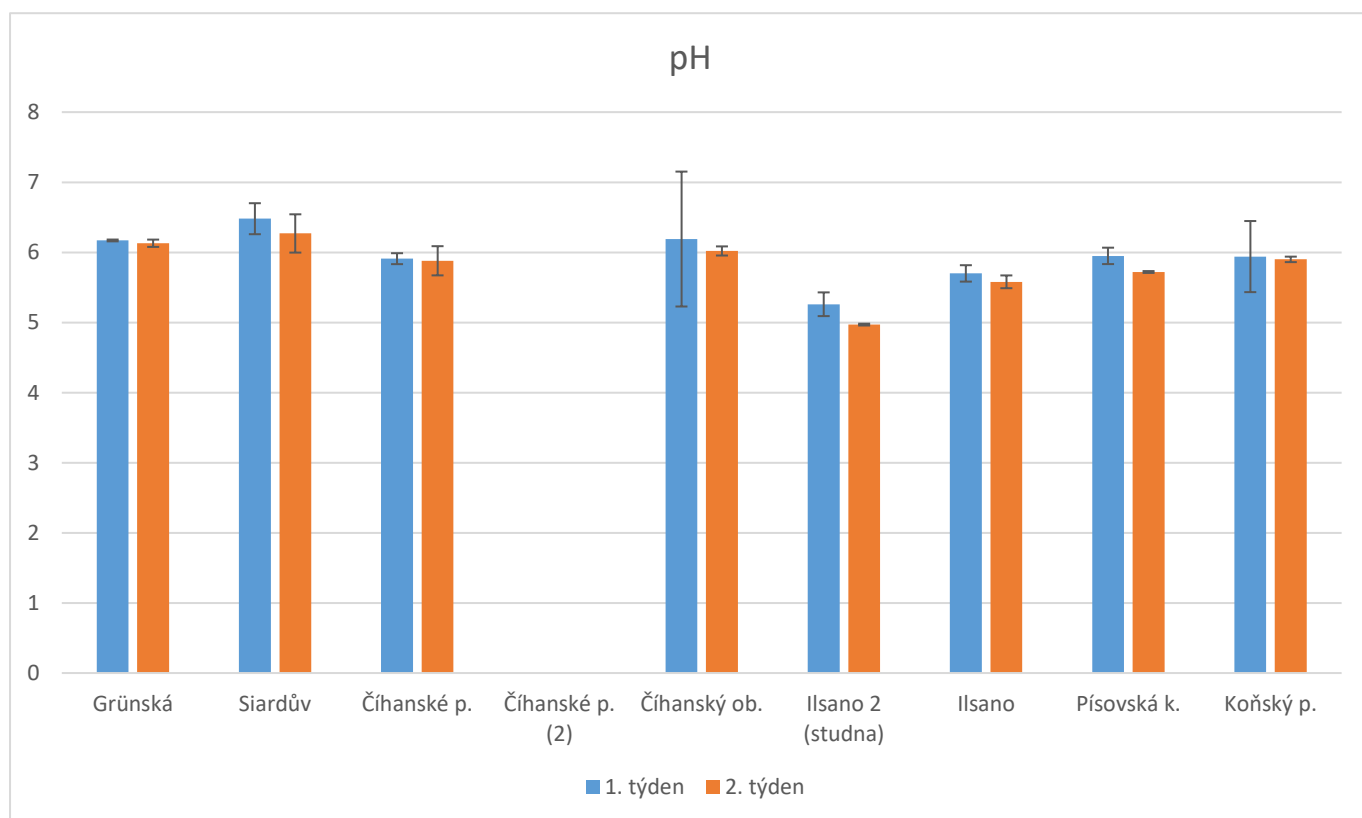
Voda s největším obsahem oxidu uhličitého se nedá s jistotou určit vzhledem k odchylce měření, která se pohybuje od 0,84 % do 13,01 %. Všechny šest pramenů má obsahy CO₂ přesahující 2228 mg/l. Největší naměřenou hodnotou bylo 3641.73 mg/l u jednoho z odběrů pramene Il-sano. Hodnoty po statistickém vyhodnocení jsou $3439,76 \pm 320,90$ mg/l při prvním stanovení a 3551.97 ± 262.56 mg/l při druhém.

Oxid uhličitý vytváří přirozeně reakci s vodou kyselinu uhličitou, tím pádem by mělo platit, že čím má vzorek vyšší obsah rozpuštěného oxidu uhličitého, tím nižší by mělo být pH.



Vztah mezi obsahem oxidu uhličitého a pH lze vidět u pramenů s Il-sano 2, kde se pH = $5,29 \pm 0,17$; $4,97 \pm 0,013$, který má vysoký obsah oxidu uhličitého ($3439,76 \pm 320,90$ mg/l ($s_r = 4.24\%$); 3551.97 ± 262.56 mg/l ($s_r = 3.36\%$)) a Siardova pramene ($6,48 \pm 0,221$; ($6,27 \pm 0,273$), u něhož je pH výrazně vyšší a obsah oxidu uhličitého je nižší (1173.25 ± 18.31 mg/l; 1307.90 ± 350.07 mg/l) (viz graf). U ostatních pramenů není rozdíl natolik významný, aby bylo možné, vzhledem k odchylce měření, tuto

zákonitost jasně potvrdit. Ovlivnění pH na obsahu oxidu uhličitého je viditelná pouze u vod s výrazně vysokými, či nízkými hodnotami, u ostatních je výraznějším faktorem odchylka měření než drobný rozdíl naměřených hodnot.



Obrázek 6 - pH, 2017

Tvrdost vody

Tvrdost vody závisí na geologickém podloží, a zda jestli je pramen povrchový nebo hlubinný, navíc když je pramen kyselý tak lépe rozpouští horniny okolo sebe, a tudíž se do něj může dostat více minerálů.

Největší obsahy hořčíku, byly stanoveny v Grünské kyselce, a to $280,63 \pm 6,51$ mg/l při prvním a $283,13 \pm 14,66$ mg/l při druhém měření. Vysoký obsah hořčíku je pravděpodobně způsoben podložím tvořeným serpentinitem, amfibolem, slídou a gabrem (obrázek 7; Česká společnost geologická, 2017), které jsou bohaté na hořčík, a tudíž se hořčík z těchto hornin pravděpodobně rozpustí do vody.

Na vápník byly bohaté Číhanský obecní a Koňský pramen. U Číhanského obecního pramene nebylo první stanovení příliš přesné. Při měření bylo použito nedostatečné množství hydroxidu sodného. Koncentrace vápníku při druhém stanovení byla $198,33 \pm 8,04$ mg/l a v Koňském prameni byla stanovena koncentrace vápníku $175,6 \pm 21,47$ mg/l při prvním a $192,13 \pm 16,10$ mg/l při druhém stanovení.

Minerální vody nejsou doporučeny k dlouhodobé konzumaci. Doporučená tvrdost pitné vody podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. je 2 - 3,5 mmol/l.

V Grünské kyselce byla naměřena nízká koncentrace vápníku, jak v minulých, tak v současné práci. Výsledky měření byly velmi nepřesné, a proto není možné vyvozovat relevantní závěry.

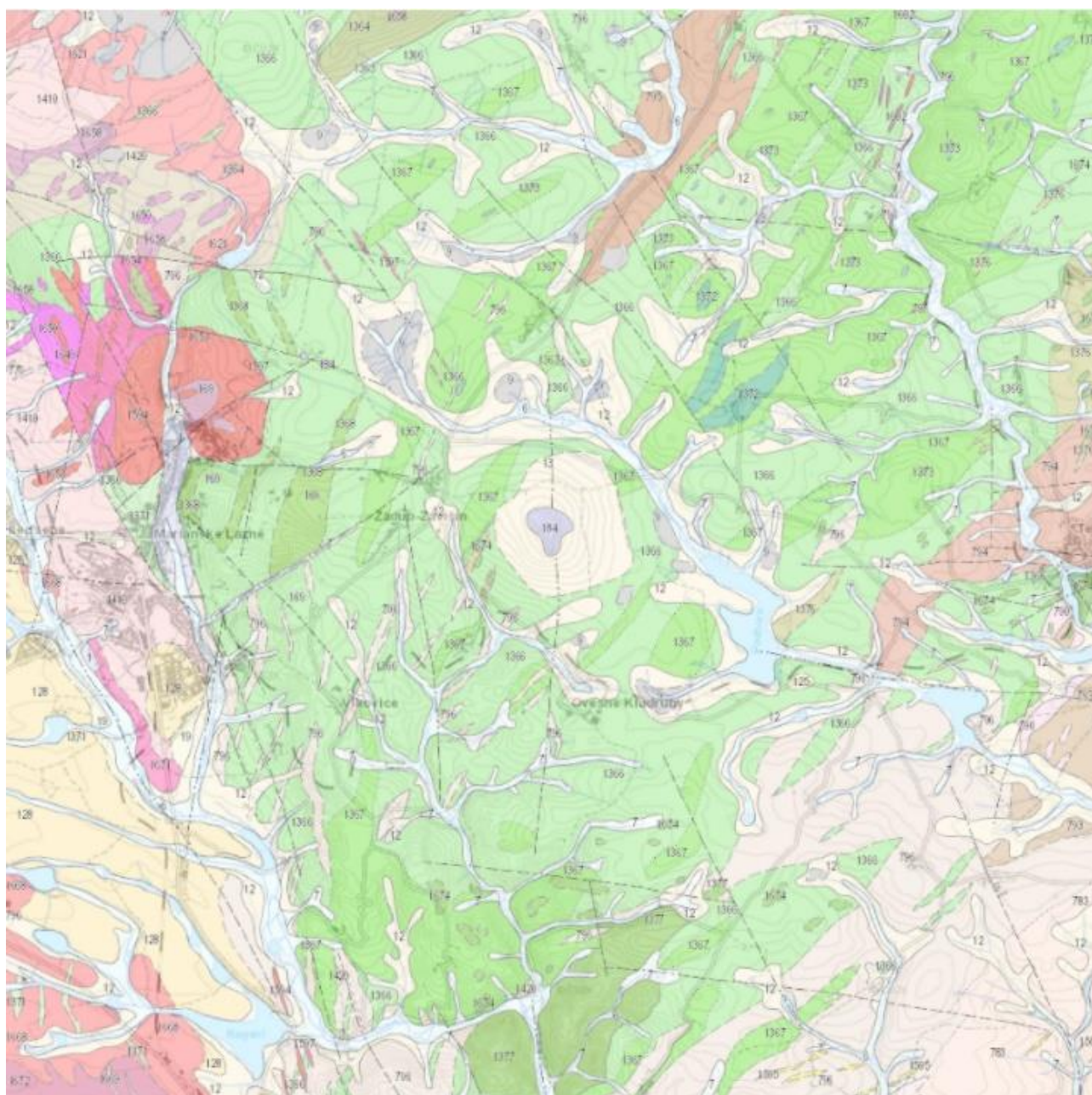
Vzhledem k blízkosti Grünské kyselky ke stáčírně vody Magnesia, byla předpokládána podobnost hodnot. Tento předpoklad však nebyl potvrzen, protože hodnoty hořčíku se liší téměř o 110 mg/l.

U Siardova pramene byla stanovena nízká koncentrace kationtů vápníku a hořčíku, ale i přes to byl na základě jiných parametrů řazen jako minerální pramen pro léčebné užití.

Prameny byly na základě koncentrace vápenatých a hořečnatých kationtů srovnány s vybranými balenými vodami (tabulka 1).

Tabulka 3 - srovnání tvrdosti vzorků s balenými vodami

název	c Mg [mg/l]	cCa [mg/l]	nejpodobnější balená voda	c Mg balené vody [mg/l]	c Ca balené vody [mg/l]
Grünská	280	68	Magnesia	170	37
Siardův	4	18	Christiane/ Toma Natura	6	25
Číhanské p.	40	100	Bonaqua	38	79
Číhanský ob.	75	200	Vincentka	15	242
Ilsano	58	73	Bonaqua	38	79
Pisovská k.	54	81	Bonaqua	38	79
Koňský p.	192	68	Magnesia	170	37

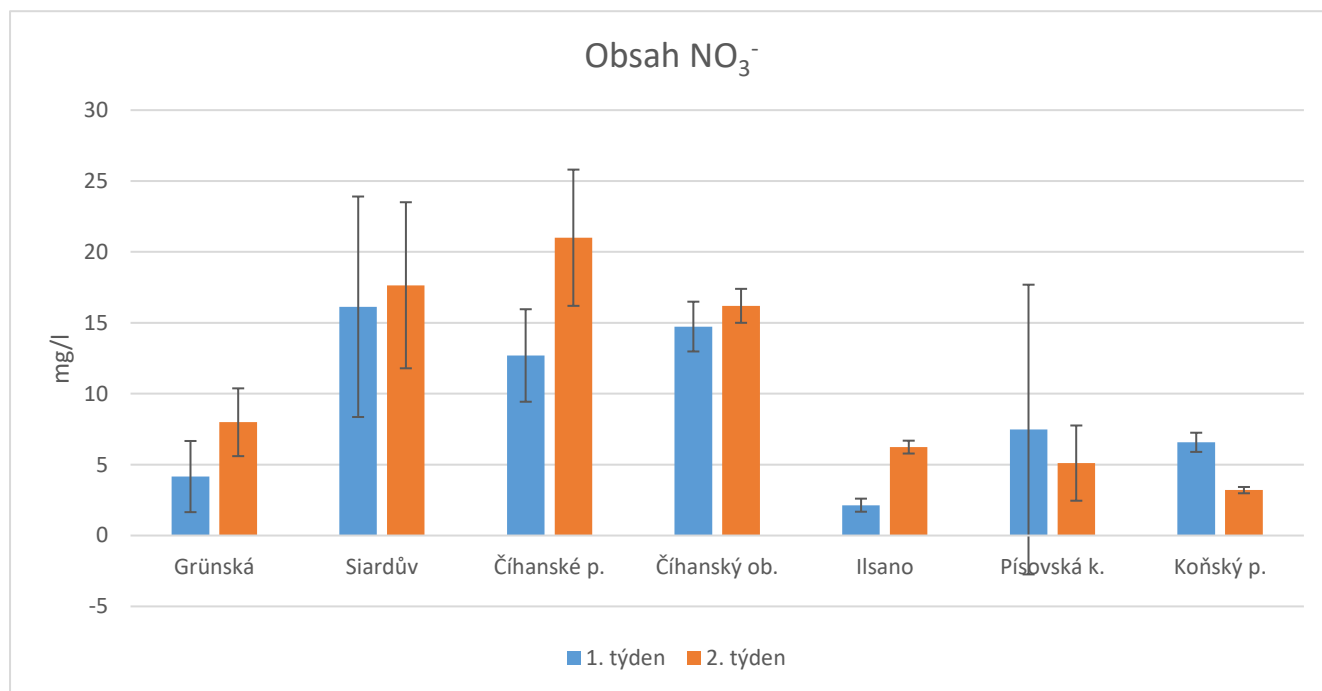


amfibolit

Obrázek 7 - geologická mapa okolí Mariánských Lázní

Koncentrace NO_3^-

Námi provedená stanovení prokázala, že všechny prameny jsou z hlediska obsahu dusičnanů vhodné ke konzumaci. Množství dusičnanů v pramenech se pohybuje mezi 2 mg/l a 25 mg/l. Hranice pro pitnou vodu je stanovena normou 252/2004 Sb. na 50 mg/l. Pro kojeneckou vodu je tato hranice stanovena na 15 mg/l. Vody ze Siardova pramene (16,13 mg/l, 17,65 mg/l), Číhanského prameniště (12,70 mg/l, 21,00 mg/l) a Číhanského obecního pramene (14,74 mg/l, 16,20 mg/l) by tedy nemohly být zařazeny z hlediska obsahu dusičnanů mezi vody vhodné pro kojence.

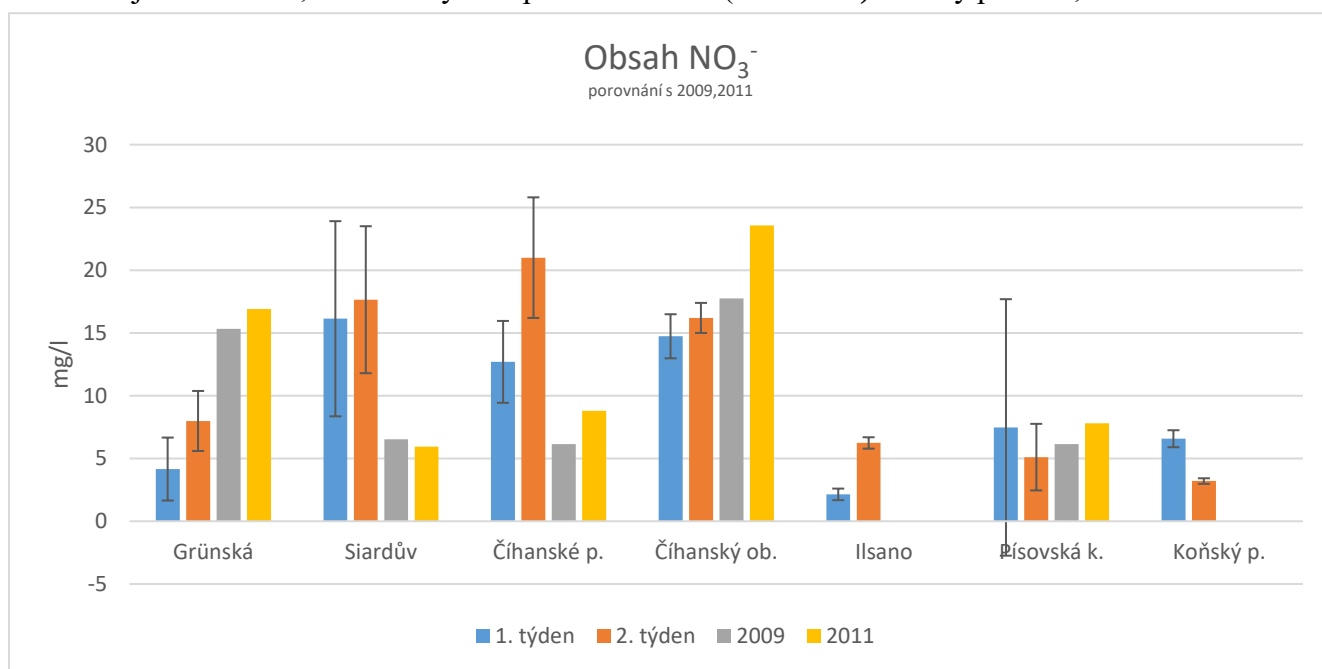


Obrázek 8 - koncentrace NO_3^- , 2017

U Číhanského prameniště jsou obsahy dusičnanů ve srovnání s ostatními studovanými prameny poměrně vysoké. To je pravděpodobně způsobeno tím, že prameniště není žádným způsobem upravené, ani zatrubněné nebo jinak zakryté, jako tomu je například v případě Číhanského obecního pramene, kde se hodnoty liší minimálně (obrázek 8). V prameništi se tak nachází větší množství napadaných organických látek, jejichž rozkladem pak mohou vznikat dusičnany. Hodnoty naměřené v prvním a v druhém týdnu se liší: Hodnoty Číhanského prameniště z prvního týdne se pohybují okolo 13 mg/l, zato v druhém okolo 21 mg/l (obrázek 8). Může to být způsobeno tím, že odběr vzorku v prvním týdnu proběhl po dešti, a tak voda v prameništi byla zředěná. Siardův pramen vyvěrá do malé tůňky, kde je voda spíše stojatá a příliš se nemění, z toho důvodu bylo množství dusičnanů naměřené při prvním měření srovnatelné s kontrolním odběrem. V pracích z let 2009 a 2011 (Drmota, Adamcová, 2011) byly stanoveny podobné obsahy, avšak lišily se oproti hodnotám naměřeným v roce 2017. U Pístovské kyselky proběhly v prvním týdnu 4 stanovení jednoho odběru, namísto tří. Druhá dvě stanovení (6,68 mg/l; 8,27 mg/l) vyšla

čtyřikrát vyšší než stanovení první (1,98 mg/l). Museli jsme se však rozhodnout, která dvě měření jsou správná. Nakonec bylo rozhodnuto, že spíše bude přihlédnuto k okolnostem odběru, a to hlavně k tomu, že se pramen nachází u potoka v blízkosti pastvy s dobyt看, tedy bylo za správný považován obsah 8,27 mg/l) V prameni bylo napadáno poměrně velké množství okolních organických látek, včetně mrtvých živočichů. V druhém týdnu byla naměřena hodnota $5,11 \pm 2,65$ mg/l ($s_r = 23,62\%$), která by potvrzovala i přes vysokou relativní směrodatnou odchylku měření předchozí domněnku.

Obecně je možné říct, že hodnoty se v průběhu let liší (obrázku 9). Jediný pramen, u kterého to tak není



Obrázek 9 - c NO₃⁻, 2009, 2011, 2017

je Pístovská kyselka, tím můžeme usoudit, že vlivy z okolí se příliš nemění. U ostatních pramenů jsou velké výkyvy hodnot v průběhu let.

Hodnota dusičnanů bývá často ovlivněna okolními vlivy, a to hlavně zemědělskou činností. Okolní vlivy se mění více než vlivy kupříkladu geologického podloží, tím pádem se i koncentrace dusičnanů mohou častěji měnit.

Limity detekce a limity kvantifikace

Z potenciálů kalibračních vzorků byly vždy vypočítány limity detekce a limity kvantifikace. Když je výsledná koncentrace příliš malá a nachází se tak pod limitem detekce není možné s jistotou říct, zda se ve vzorku vůbec nachází nějaké dusičnany. Pokud výsledná koncentrace byla příliš malá, aby překročila hodnotu limitu kvantifikace, ale překročila hodnotu limitu detekce, tak je možno prohlásit, že ve vzorku dusičnany jsou, ale není možno s určitostí říct jaká bude koncentrace.

Tento “problém” však nastal pouze jednou, a to u Koňského pramene při druhém odběru. Celková

Tabulka 4 - kalibrační rovnice a limity pro stanovení NO_3^- (ionic selective electrode)

	Název	Kalibrační rovnice	LOD	LOQ	R
1. měření	Grünská	$y = -0,10x + 2,56$	1,17	1,67	0,99922
	Siardův				
	Číhanské p.				
	Číhanský ob.				
	Ilsano	$y = -0,10x + 2,56$	1,25	2,09	0,99842
	Písovská k. Koňský p.				
2. měření	Grünská	$y = -0,11x + 2,55$	1,26	2,18	0,99823
	Siardův				
	Číhanské p.				
	Číhanský ob.				
	Ilsano	$y = -0,11x + 2,55$	1,43	3,27	0,99593
	Písovská k. Koňský p.				

koncentrace byla 3,20 mg/l dusičnanů. Tento den se nepodařilo udělat tak přesnou kalibraci jako dny jiné, a to zapříčinilo poměrně velký limit kvantifikace (tabulka 4). Hodnota limitu zde byla 3,27 mg/l. Žádná výsledná koncentrace však nevyšla pod limit detekce.

Porovnání s balenými vodami

Porovnání s balenými vodami je v tomto ohledu poměrně složité, jelikož žádná z balených vod v našem seznamu nemá obsahy dusičnanů vyšší, než 6,9 mg/l (tabulka 5), avšak obsahy dusičnanů v námi měřených vodách v několika případech překračují hodnoty 15 mg/l (tabulka 6). Jak bylo již napsáno obsahy dusičnanů se mohou často měnit.

Tabulka 6 - obsahy dusičnanů

Tabulka 5 - obsahy dusičnanů v balených vodách

název	median [m ± L1,2] (sr, %)			median [m ± L1,3] (sr, %)		
	1. týden			2. týden		
Grünská	4.16	2.51	27.44	7.99	2.39	13.61
Siardův	16.13	7.77	21.91	17.65	5.86	15.08
Číhanské p.	12.70	3.26	11.68	21.00	4.80	10.40
Číhanský o.	14.74	1.76	5.42	16.20	1.20	3.36
Ilsano	2.14	0.46	9.79	6.24	0.45	3.31
Písovská k.	7.47	10.22	18.92	5.11	2.65	23.62
Koňský p.	6.57	0.68	4.68	3.20	0.22	3.16

Voda	NO ₃ - mg/l
Aquila	5.5
Cristaline	4
Saguaro	0.34
Vittel	<0,5
Toma	6.9
Bonaqua	<1,0
Korunní	/
Evian	3.8
Vincentka	/
Rajec	6.9

Koncentrace Fe^{3+}

Obsah železa v pitné vodě

Dle vyhlášky 83/2014 Sb. je pro pitnou vodu uvedena maximální koncentrace železa 0,2 mg/l. Při zvýšeném obsahu železa do koncentrace 1 mg/l pití vody nepředstavuje žádná zdravotní rizika. Vyšší koncentrace však negativně ovlivňuje senzorické a užité vlastnosti vody – chuť, pach, zbarvení, zákal atd. Při dlouhodobém užívání vody s koncentrací vyšší než 1 mg/l mohou nastat zdravotní obtíže (STÁTNÍ ZDRAVOTNÍ ÚSTAV, 2017).

Výsledky měření

Určení limitů detekce a kvantifikace

Tabulka 7 - limit detekce a kvantifikace pro Spftm

datum měření	intenzita barvy	LOD	LOQ	počet bodů kalibrace (n)	rozsah kalibrace (mg/l)	R
07.06.2017	G	5,05	16,84	5	2,5; 5; 10; 20; 40	0,99017
07.06.2017	B	0,75	2,49			
09.06.2017	G	6,32	21,05	4	2,5; 5; 10; 20	0,99176
09.06.2017	B	3,23	10,77	5	2,5; 5; 10; 20; 40	0,99595
13.06.2017	G	2,23	7,44	5	0; 2,5; 5; 10; 20; 40	0,99334
13.06.2017	B	2,15	7,18	5	0; 2,5; 5; 10; 20; 40	0,99284

Tyto limity byly určovány pro každý den analyzování zvlášť z kalibračních křivek, které byly daný den použity pro analýzu vzorků. Díky zmíněným limitům lze určit, jak moc citlivé bylo naše měření. Jak je vidět v tabulce (tabulka 8), s každou další analýzou bylo měření citlivější. To nám ukazují hodnoty limitů – čím nižší hodnoty, tím je metoda citlivější pro stanovení koncentrací železitých kationtů. Díky těmto limitům se poté můžeme rozhodnout, která kalibrace byla pro dané měření citlivější. Limit detekce byl vyhodnocen jako koncentrace odpovídající součtu signálu slepého vzorku a trojnásobku směrodatné odchylky měření. Limit kvantifikace byl pak vyhodnocen obdobně; koncentrace odpovídající součtu signálu slepého vzorku a desetinásobku směrodatné odchylky.

Výsledky analýzy u jednotlivých pramenů

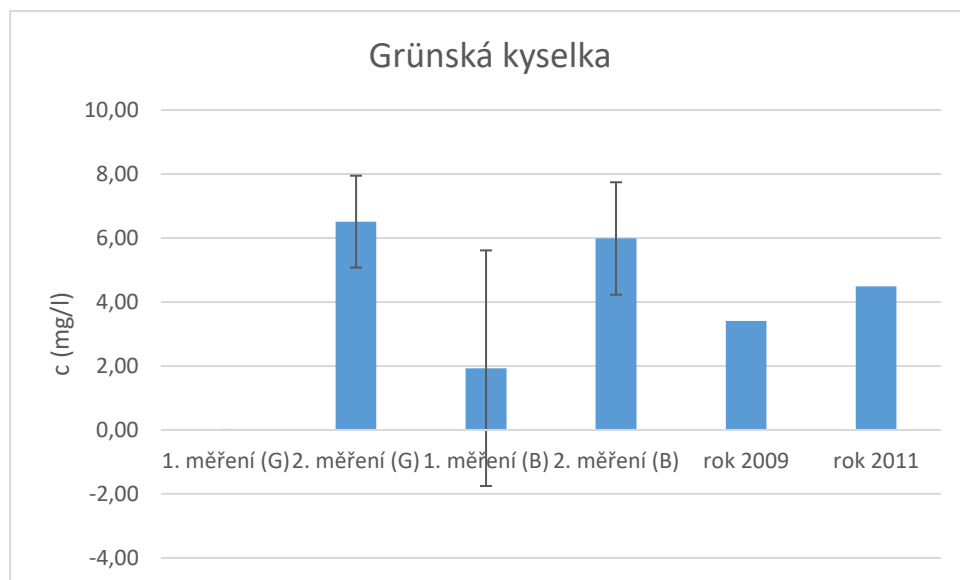
Sběr vzorků byl prováděn dvakrát s týdenním rozestupem. Výsledky jsou tak organizovány jako první měření a druhé neboli kontrolní měření.

Intervaly spolehlivosti a relativní směrodatné odchylky (statistické zpracování) byly počítány vždy ze dvou a více hodnot. V případě, že se měření pokazilo a bylo možné pracovat pouze s jednou naměřenou hodnotou, která nebyla záporná, nebyla kladná pod limitem detekce a zdála se jako nejpravděpodobnější, nebyly statistické výpočty prováděny. V případě, že nebylo statistické zpracování počítáno, je v textu uvedena pouze změřená koncentrace v mg/l bez intervalu spolehlivosti a relativní směrodatné odchylky uváděné v závorce v procentech. V případě, že bylo provedeno statistické zpracování, je v textu uveden medián vypočítaný z naměřených hodnot, interval spolehlivosti a v závorce relativní směrodatná odchylka.

V textu je často odkazováno na „limity detekce a kvantifikace“. Tyto limity jsou zaznamenány v tabulce s označením „Tabulka 1“ výše v textu. Této tabulce předchází odstavec, který pojednává o zmíněných limitech. V textu je odkazováno na „limity detekce a kvantifikace“. Tyto limity jsou zaznamenány v tabulce 8.

Grünská kyselka

Koncentraci železitých kationtů lze vyhodnotit pro první měření pouze z intenzity modré (B), protože výsledky získané vyhodnocením zelené (G) jsou záporné. První měření je ale zatíženo vysokou nepřesností ($1,93 \pm 3,68$ mg/l ($S_r = 44,17\%$)), jak je patrné z



Obrázek 10 - koncentrace Fe^{3+} , Grünská kyselka, 2017

grafu. Kontrolní měření je oproti prvnímu měření přesnější a také se blíží stanovení minulých let, kdy bylo naměřeno 3,40 mg/l (2009) resp. 4,49 mg/l (2011). Správná hodnota bude nejspíš ležet kolem 6 mg/l (kontrolní měření vyhodnocené podle zelené $6,51 \pm 1,44$ mg/l ($S_r = 10,03\%$), resp. $5,98 \pm 1,76$ mg/l ($S_r = 13,36\%$) podle modré (B)).

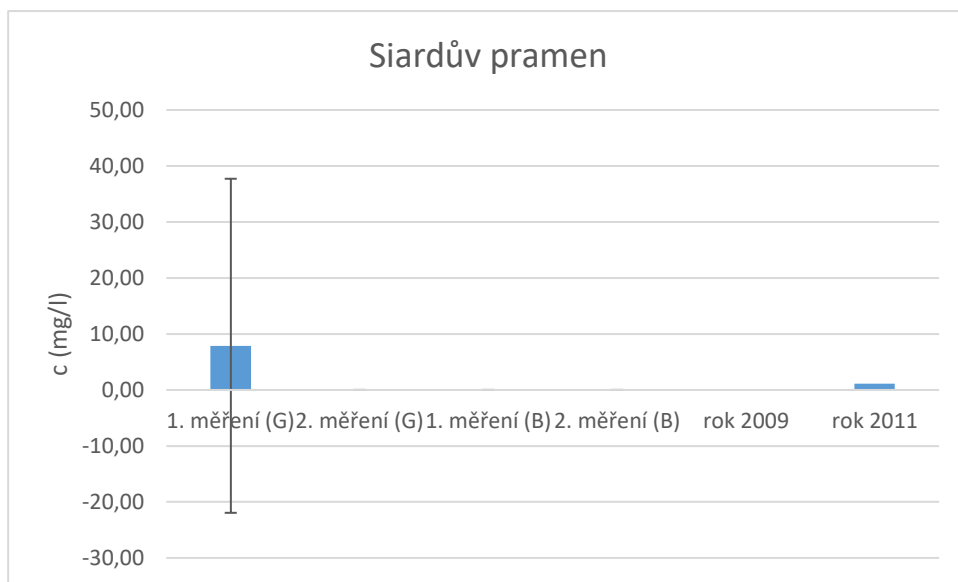
Siardův pramen

Koncentrace získané při prvním i druhém měření byly velmi nízké a zatížené vysokou chybou. Například podle prvního měření byla z intenzity zelené určena koncentrace

$7,89 \pm 29,83 \text{ mg/l}$

($S_r = 52,35\%$), přičemž ostatní výsledky byly přes

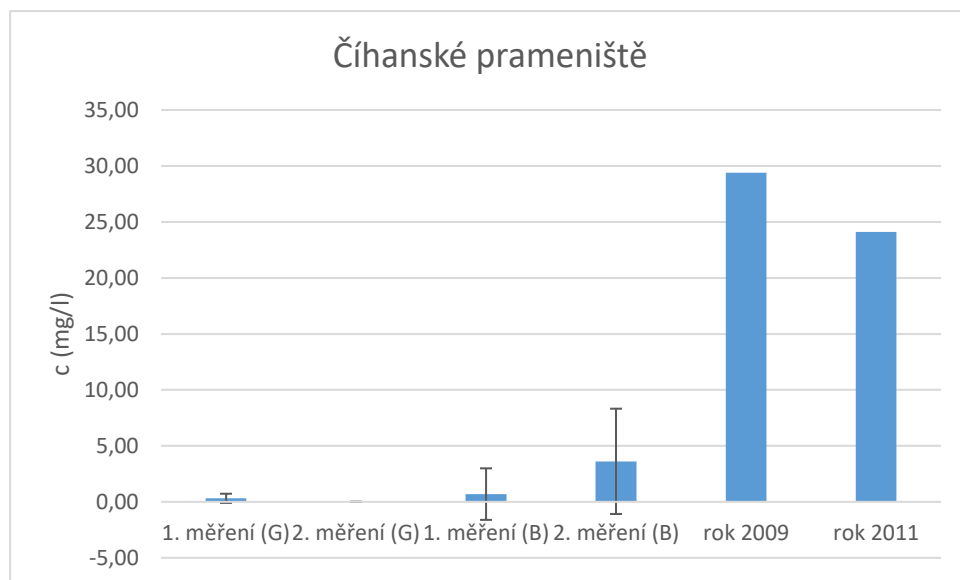
nízkou odezvu nevyhodnotitelné. Pramen podle výsledků prací z let 2009 a 2011 obsahuje $0,14 \text{ mg/l}$, resp. $1,12 \text{ mg/l}$, což leží pod LOD a LOQ používané metody a vysvětluje tak, proč nebylo možné množství železitých kationtů určit.



Obrázek 11 - koncentrace Fe^{3+} , Siardův pramen, 2017

Číhanské prameniště

Číhanské prameniště podle prací z minulých let obsahuje poměrně vysokou koncentraci železa, čemu napovídá také výrazné oranžové zbarvení tůň. Přesto výsledky ukazují na obsah železa 0,7 mg/l (vyhodnocení podle intenzity modré při

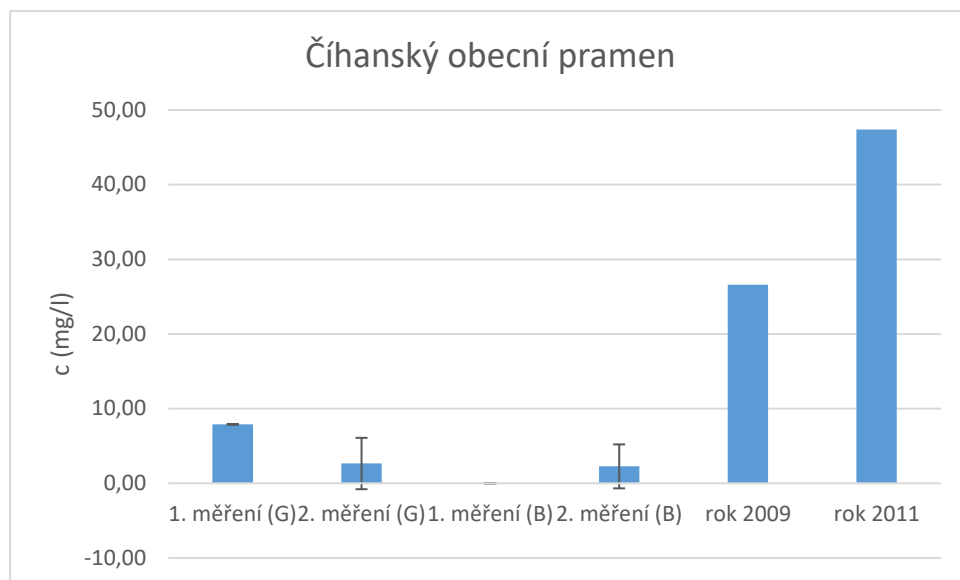


Obrázek 12 - koncentrace Fe³⁺, Číhanské prameniště, 2017

prvním měření $0,69 \pm 2,30$ mg/l ($S_r = 46,15\%$) až 3,62 mg/l (statistické vyhodnocení intenzity zelené nelze z důvodu odlehlosti výsledků provést). Stanovení je ale zatíženo vysokou chybou, navíc nelze některé výsledky přes nízký signál vyhodnotit. Příčina vysoké nepřesnosti měření či nízkého obsahu může být ve špatné konzervaci, kdy se železité kationty i přes přidavek koncentrované kyseliny dusičné nejspíš vysrážely. Chyba vzorkování by měla být minimální i přes komplexní povahu prameniště, protože vzorky byly odebírány několikanásobně, a i přesto byl nalezen nízký obsah.

Číhanský obecní pramen

Při měření z prvního týdne bylo měření prováděno podle intenzity zelené (G) i podle intenzity modré (B). Při prvním měření podle intenzity zelené (G) byla výsledná hodnota vytvořena ze dvou naměřených hodnot a při měření podle intenzity modré (B) nebylo možné

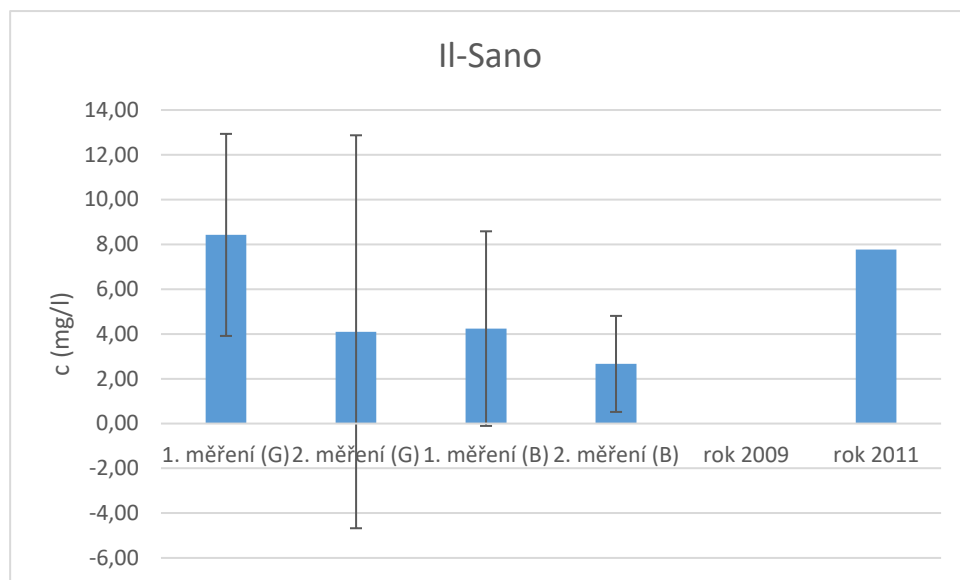


Obrázek 13 – koncentrace Fe^{3+} , Číhanský obecní pramen, 2017

výsledek určit, jelikož všechny naměřené hodnoty byly záporné. Výsledné hodnoty byly u prvního měření podle intenzity zelené (G) 7,89 mg/l (nelze statistické údaje vyhodnotit ze dvou stejných hodnot). Podle intenzity modré (B) byly výsledné hodnoty při prvním měření byly všechny hodnoty záporné. U druhého měření byly výsledky podle intenzity zelené (G) počítány z jedné naměřené hodnoty a podle intenzity modré (B) také z jedné hodnoty. Výslednými hodnotami byly u druhého měření podle intenzity zelené (G) 2,65 mg/l a podle intenzity modré (B) 2,27 mg/l. Jelikož byly výsledky při měření podle obou intenzit určovány z jedné naměřené hodnoty, nebylo možné vytvořit pro tato měření statistiku (interval spolehlivosti a relativní směrodatnou odchylku). U druhého měření je pravděpodobné, že budou přesnější výsledky počítané podle intenzity zelené (G), jelikož ta měla přesnější kalibraci (menší limit detekce, menší limit kvantifikace a větší hodnotu korelačního koeficientu než kalibrace podle intenzity modré (B)). Z naměřených hodnot se však ani jedna neblíží hodnotě naměřené v roce 2011, kterou bylo 47,37 mg/l. Velký rozdíl mezi nalezenou hodnotou a hodnotou z roku 2011 může být způsoben chybou při konzervaci (vzorek byl konzervován až po cca hodině) a železité kationty se mohly vysrážet.

Il-sano

Při prvním měření vzorku podle intenzity zelené (G) i intenzity modré (B) bylo možné výsledky určit ze všech naměřených hodnot. To neplatí u kontrolního měření, kde byly výsledky podle intenzity zelené (G) určovány pouze ze dvou naměřených hodnot. Při kontrolním měření podle

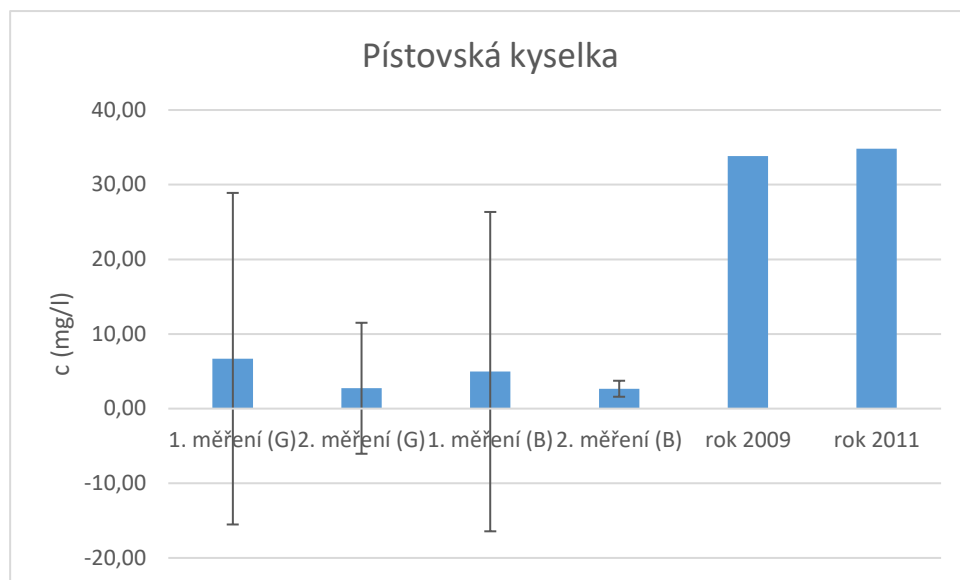


Obrázek 14 - koncentrace Fe^{3+} , Il-Sano, 2017

intenzity modré (B) bylo možné použít všechny naměřené hodnoty. U prvního měření z intenzity zelené (G) i intenzity modré (B) byly výsledky vypočítány ze všech naměřených hodnot. Výsledné hodnoty byly při měření intenzity zelené (G) $8,42 \pm 4,51$ mg/l ($S_r = 24,35\%$) a z intenzity modré (B) $4,24 \pm 4,34$ mg/l ($S_r = 46,59\%$). V případě prvního měření se jako přesnější jeví hodnoty naměřené podle intenzity modré (B), protože kalibrace pro toto měření byla přesnější z intenzity modré (B) (kalibrace byla vytvořena z více bodů, jsou zde nižší hodnoty u limitu detekce a limitu kvantifikace a podle hodnoty korelačního koeficientu je tato kalibrace přesnější než kalibrace z intenzity zelené (G)). Z druhého (kontrolního) měření byly výsledné hodnoty z intenzity zelené (G) $4,10 \pm 8,77$ mg/l ($S_r = 29,63\%$) a z intenzity modré (B) $2,66 \pm 2,14$ mg/l ($S_r = 36,59\%$). Při druhém měření byl výsledek podle intenzity zelené (G) počítán pouze ze dvou naměřených hodnot. V případě měření z druhého týdne je však lepší kalibrace vytvořená z hodnot intenzity zelené (G). U této kalibrace jsou nižší limity detekce a kvantifikace a hodnota korelačního koeficientu je také vyšší než u kalibrace vytvořené z hodnot intenzity modré (B). Proto jsou u druhého měření přesnější výsledky naměřené podle intenzity zelené (G). Výsledky, které je možné považovat za nejpresnější, jsou následující: $4,24 \pm 4,34$ mg/l ($S_r = 46,59\%$) z prvního měření podle intenzity modré (B) a $4,10 \pm 8,77$ mg/l ($S_r = 29,63\%$) z druhého měření podle intenzity zelené (G). Tyto výsledky jsou relativně podobné, avšak výsledkům naměřeným v roce 2011 se nejvíce blíží hodnota zjištěná v prvním měření podle intenzity zelené (G) ($8,42 \pm 4,51$ mg/l ($S_r = 24,35\%$)). V roce 2011 byla v prameni Il-sano zjištěna koncentrace železa 7,796 mg/l (v roce 2009 u tohoto pramene nebylo prováděno). Hodnota, která je nejbližší výsledkům z roku 2011, byla vypočítána ze všech naměřených hodnot a zároveň má v porovnání s ostatními měření koncentrace železa v tomto prameni nejnižší směrodatnou odchylku.

Pístovská kyselka

Pro zjištění koncentrace železitých kationtů byla stejně jako u předešlých pramenů prováděna dvě měření, vždy z intenzity zelené (G) a intenzity modré (B). U měření prováděných v prvním týdnu z hodnot podle intenzit obou barev (G, B) a druhého (kontrolního)

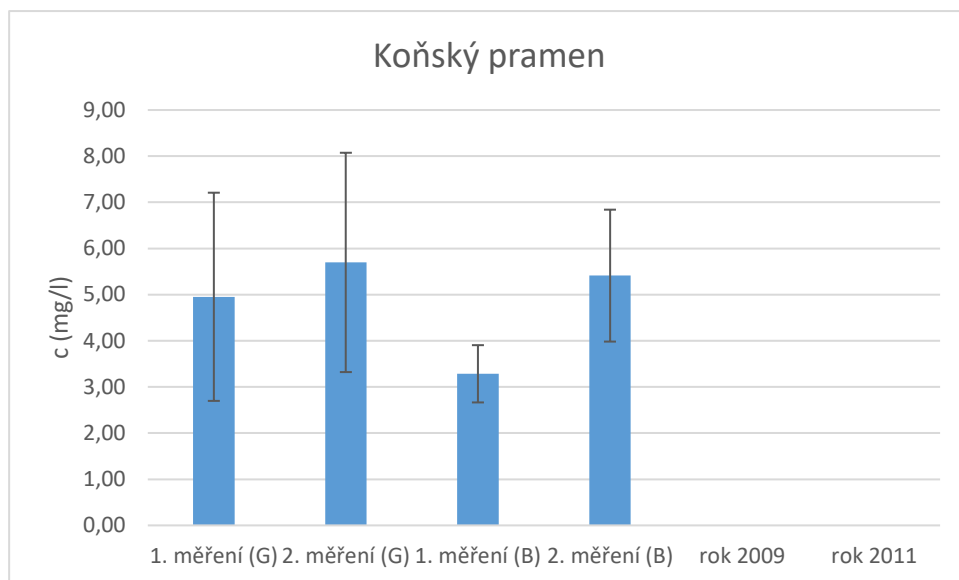


Obrázek 15 - koncentrace Fe^{3+} , Pístovská kyselka, 2017

měření z druhého týdne podle intenzity zelené (G) byly výsledné hodnoty počítány ze dvou naměřených hodnot. U druhého měření podle intenzity modré (B) byl medián počítán ze všech naměřených hodnot, žádné ze tří měřených hodnot nebyly odlehlé. Výsledek získaný během první návštěvy pramene podle intenzity zelené (G) byl $6,69 \pm 22,21$ mg/l ($S_r = 45,97\%$) a podle intenzity modré (B) byl $4,96 \pm 21,39$ mg/l ($S_r = 59,75\%$). V tomto případě je pravděpodobné, že správným výsledkem bude ten, který byl vyhodnocen z intenzity modré (B), jelikož pro jeho výpočet byla přesnější kalibrace – kalibrace pro měření podle intenzity modré (B) byla sestavena z více kalibračních bodů než kalibrační křivka pro měření podle intenzity zelené (G). LOD a LOQ jsou nižší u kalibrace podle intenzity modré (B) než podle intenzity zelené (G) a zároveň je zde vyšší hodnota korelačního koeficientu (tabulka 8). Z druhého měření byly výsledné hodnoty podle intenzity zelené (G) $2,73 \pm 8,77$ mg/l ($S_r = 44,52\%$) a podle intenzity modré (B) $2,66 \pm 1,07$ mg/l ($S_r = 18,30\%$). Z těchto dvou hodnot je možné předpokládat, že je přesnější ta, která byla počítána z intenzity zelené (G) a to opět z důvodu, že pro její výpočet byla použita přesnější kalibrace (kalibrace podle intenzity zelené (G) měla nižší LOD a LOQ než kalibrace podle intenzity modré (B), zároveň měla kalibrace z intenzity zelené (G) větší hodnotu korelačního koeficientu – tabulka 8). V případě tohoto měření se však všechny naměřené hodnoty velmi liší od hodnoty naměřené v roce 2011, kterou bylo 34,83 mg/l. Velké rozdíly mezi námi a dříve naměřenými hodnotami mohou být pravděpodobně způsobeny nepřesným měřením, na což nám poukazuje směrodatná odchylka.

Košský pramen

Všechny výsledné hodnoty při prvním měření i při druhém kontrolním byly počítány ze všech naměřených hodnot. Tyto výsledné hodnoty jsou až na jednu, která byla označena jako odlehlá, relativně podobné, a ne příliš odlišné. Těmito hodnotami byly při prvním



Obrázek 16 - koncentrace Fe^{3+} , Košský pramen, 2017

měření podle intenzity zelené (G) $4,95 \pm 2,26 \text{ mg/l}$ ($S_r = 20,70\%$) a podle intenzity modré (B) $3,28 \pm 0,62 \text{ mg/l}$ ($S_r = 8,59\%$). Z těchto dvou hodnot je pravděpodobněji přesnější ta, která byla počítána podle intenzity modré (B), a to kvůli přesnější kalibraci. Kalibrace byla přesnější, jelikož má oproti kalibraci podle intenzity zelené (G) nižší LOD a LOQ a byla sestavena z více kalibračních bodů (tabulka 8). Zároveň je zde vyšší hodnota korelačního koeficientu. U druhého měření bylo podle intenzity zelené (G) naměřeno $5,70 \pm 2,38 \text{ mg/l}$ ($S_r = 18,96\%$) a podle intenzity modré (B) $5,41 \pm 1,43 \text{ mg/l}$ ($S_r = 12,01\%$). U druhého měření byla přesnější kalibrace pro intenzitu zelené (G) (měla menší hodnoty u LOD a LOQ a vyšší hodnotu korelačního koeficientu – viz. Tabulka 1) a proto je pravděpodobné, že přesnější bude výsledek počítaný z této barvy.

Porovnání výsledků s balenými vodami

Výsledky není možné porovnávat s balenými vodami. Ty jsou totiž odželezovány. Železité kationty ve vodě mají totiž vliv především na chuť vody. Železa je tudíž ve vodě tak málo, že to námi použitou metodou nelze stanovovat. S jejím použitím můžeme určit pouze vyšší obsah železitých kationtů ve vodě.

Porovnání dvou vzorků z Číhanského prameniště

Při kontrolních odběrech bylo Číhanské prameniště vzorkováno ze dvou různých míst. Každé na jiném místě prameniště. První vzorek byl odebrán na stejném místě jako při prvním měření. Druhý vzorek byl odebrán v méně dostupné části prameniště, kde pramen pravděpodobně vyvěral pod hladinou. Vzorek byl odebrán kvůli předpokládanému vyššímu obsahu železitých kationtů než na místě prvního odběru (u břehu). Výsledky stanovení z obou odběrových bodů shrnuje tabulka:

Tabulka 9 - porovnání $c\text{ Fe}^{3+}$, Číhanské prameniště a Číhanský obecní pramen (B)

Pramen	medián [mg/l]	$\pm L_{1,2}$	S, [%]	LOD	LOQ	medián [mg/l]	$\pm L$	S, [%]	LOD	LOQ
	I. měření			limity pro I. měření		II. měření			limity pro II. měření	
Číhanské prameniště (břeh)	0,31	0,41	59,10	5,05	16,84	<2,23	<2,23	<2,23	2,23	7,44
Číhanské prameniště (střed)	-	-	-	-	-	12,59	28,28	31,10	2,23	7,44

Tabulka 8 - porovnání $c\text{ Fe}^{3+}$, Číhanské prameniště a Číhanský obecní pramen (G)

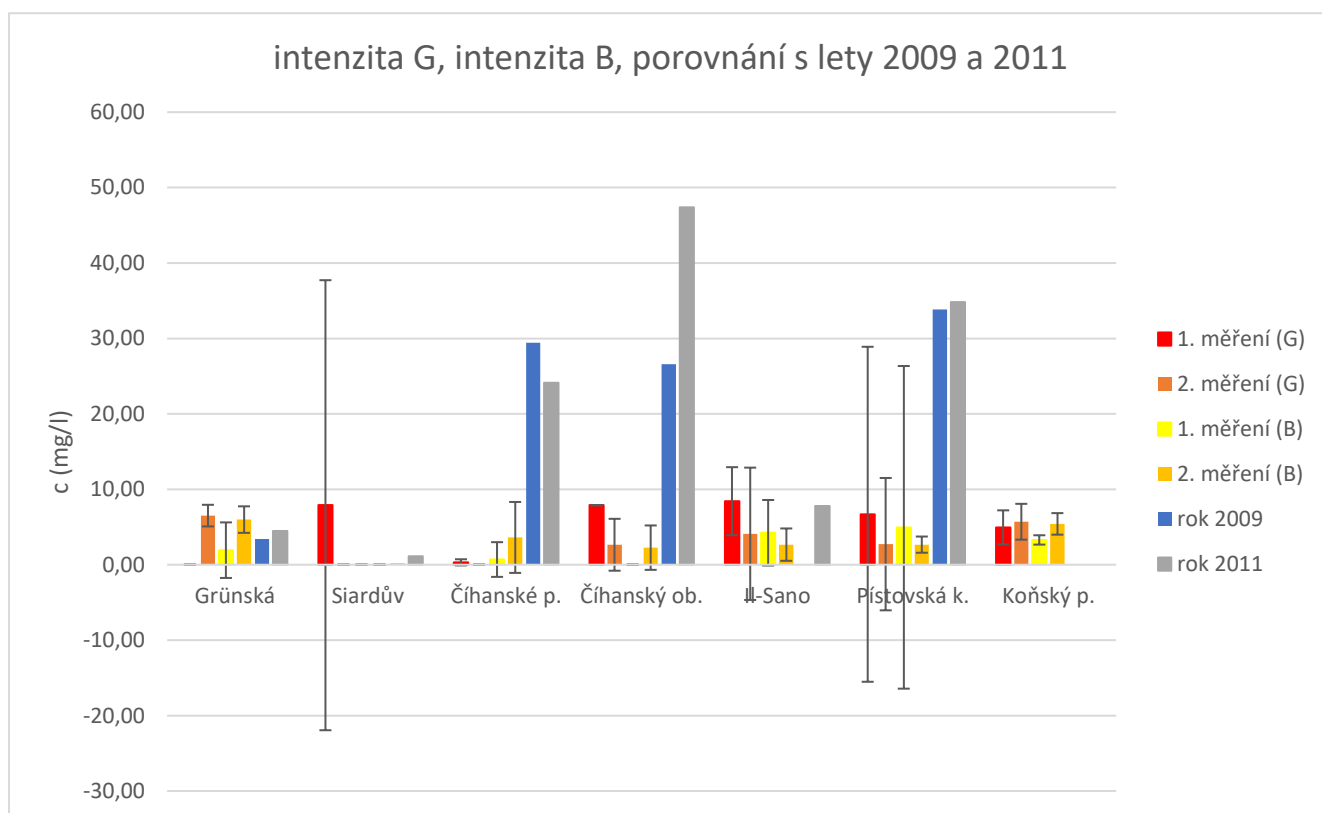
Pramen	medián [mg/l]	$\pm L_{1,2}$	S, [%]	LOD	LOQ	medián [mg/l]	$\pm L$	S, [%]	LOD	LOQ
	I. měření			limity pro I. měření		II. měření			limity pro II. měření	
Číhanské prameniště (břeh)	0,69	2,30	46,15	0,00	0,00	3,62	4,70	59,10	2,15	7,18
Číhanské prameniště (střed)	-	-	-	-	-	10,72	3,52	14,91	2,15	7,18

Z tabulky je patrné, že rozdíly mezi vzorky jsou velké. U intenzity zelené (G) při kontrolním měření není možné porovnat hodnoty vzorků, jelikož výsledné hodnoty byly záporné (měření se nepovedlo). V tabulce nejsou zaznamenány údaje z prvního měření Číhanského prameniště – střed, jelikož byly vzorky v tomto místě odebrány až při druhém měření. Z výsledků je tak patrné, že koncentrace železitých kationtů se liší v závislosti na místě odběru. to může být také důvodem, proč se výsledky velmi liší od koncentrací z let 2009 a 2011.

Porovnání s výsledky z minulých let

Z naměřených hodnot jsme vytvořili mediány, které jsme následně porovnávali s výsledky z prací 2009 a 2011 (obr. 18). Z hodnot naměřených v roce 2011 jsme s výsledky srovnávali pouze ty, které byly měřeny z okyselených vzorků, to z toho důvodu, že naše měření jsme prováděli taktéž z okyselených vzorků (DRMOTA, ADAMCOVÁ; 2011).

Většina naměřených hodnot se od výsledků z minulých let velmi lišila. Pravděpodobně to bylo způsobeno tím, že námi zvolenou alternativní metodou lze stanovovat pouze větší koncentrace železa ve vodě. Zároveň je možné, že nepřesnosti v měření byly způsobeny tím, že jsme zmíněnou metodu k tomuto účelu použili poprvé a spíše jsme s ní experimentovali.



Obrázek 17 - Srovnání obsahů Fe^{3+} ; porovnání výsledků 1. a 2. měření podle intenzity zelené (G) s výsledky naměřených v letech 2009 a 2011

Chemická spotřeba kyslíku

CHSK, neboli chemická spotřeba kyslíku, se měří, protože se díky ní nepřímo sleduje množství organických látek ve vodě, který lze oxidovat.

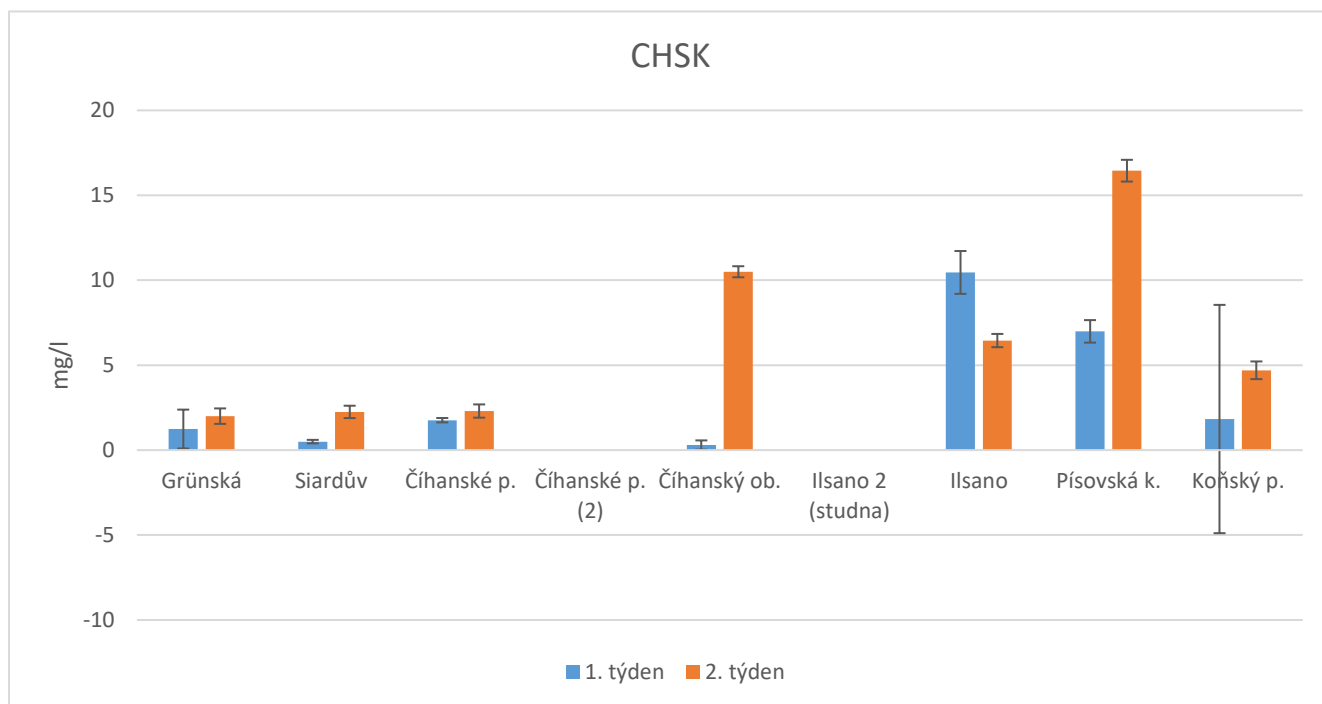
Pokud je ve vzorku více organických látek než 3 - 3,5 mg/l není voda pitná (Vyhláška č. 275/2004 Sb.).

Relativní směrodatné odchylky v druhém týdnu stanovení CHSK byly malé (pohybovaly se od 1,47 % do maxima 10,5 %). Většina měření, která měla směrodatnou relativní odchylku pod 5% byla považována za přesná.

Stanovení CHSK Grunské kyselky, Siardova pramene a Číhanského prameniště (obrázek 19) vycházely pod limitem pro pitné vody (3-3,5 mg/l).

CHSK u Číhanského obecního pramene byla v poměru k ostatním nízká a s malou odchylkou, ale druhý týden byly hodnoty velmi nad limitem (3-3,5 mg/l) s malou odchylkou. První odběr byl naředěn srážkami.

V pramenu Il-sano bylo v prvním týdnu stanoveno vyšší CHSK s větší odchylkou, zato druhý týden



Obrázek 18 - CHSK, 2017

vyšly hodnoty menší a s menší odchylkou.

Pramen s nejvyšší CHSK ($10,46 \pm 1,261$ mg/l) byla Pístovská kyselka, a to nejspíše proto, že v okolí pramene jsou pastviny, takže by mohlo okolí pramene více ovlivňovat množství organických látek. Nejnižší CHSK ($0,3 \pm 0,27$ mg/l) vykazují vody Siardova pramene. To by mohlo být způsobeno

například, tím že tento pramen je povrchový a dobře udržovaný. Tento pramen se zdá být (z pohledu nízké CHSK) nejvhodnější ke konzumaci. A naopak nejméně vhodný pramen z důvodu nadlimitní CHSK je Pístovská kyselka. Druhý nadlimitní ($6,99 \pm 0,66$ mg/l) je pramen Il-sáno. Chemická spotřeba kyslíku může souviset s oxidačně redukčním potenciálem (Eh). Díky naměřenému Eh můžeme potvrzovat naše domněnky a upřesňovat výsledky. Domníváme se, že čím vyšší je Eh tím menší je CHSK. Jelikož spotřeba kyslíku s oxidací blízce souvisí (ukazuje na výsledcích zanesených ve grafech) dá se z výsledku Eh předběžně odhadnout jaký vztah k nim budou mít výsledky chemické spotřeby kyslíku.

Závěr

Během Expediční práce bylo změřeno 7 pramenů v okolí Mariánských Lázní. Ze všech byly provedeny dva odběry s týdenním rozestupem a každý odebraný vzorek byl změřen třikrát. Každý člen skupiny si osvojil jednu z metod základního fyzikálního a chemického rozboru a přednesl ji zbytku skupiny. Byla sepsána závěrečná zpráva, která popisuje naši práci a jsou v ní zahrnuty výsledky, kterých bylo docíleno během našeho výzkumu. Výsledky byly odprezentovány na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy. Dále byla vytvořena informační brožura, která bude na místě výzkumu k dostání pro veřejnost. Zároveň jsme svoji práci odprezentovali na několika školách, včetně školy v místě výzkumu.

Literatura

- KRÁSNÝ, Jiří. *Podzemní vody České republiky: regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod*. Praha: Česká geologická služba, 2012. ISBN 978-80-7075-797-0.
- HORÁKOVÁ, Marta, Peter LISCHKE a Alexander GRÜNWALD. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. 2. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1989. Ochrana životního prostředí.
- PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 3., přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-03-00525-6.
- Zákon č. 164/2001 Sb., o přírodních léčivých zdrojích, zdrojích přírodních minerálních vod, přírodních léčebných lázních a lázeňských místech a o změně některých souvisejících zákonů (lázeňský zákon). In: *Sbírka zákonů*. 18. 5. 2001.
- DRMOTA, Adam. *Vlastnosti minerálních vod lesních a neudržovaných pramenů v okolí Mariánských Lázní* [online]. 2007 [cit. 22. 6. 2017]. Dostupné z: http://archiv.prirodniskola.cz/profilove-prace/2012-2013/maturita_drmota_prameny_130701.pdf
- *ZÁKLADNÍ PRAKTIKUM Z ANALYTICKÉ CHEMIE* [online]. Praha, 2004 [cit. 2017-10-30]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/praktikum.pdf>. Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova.
- Česká geologická služba: Mapová aplikace. *Geology.cz* [online]. [cit. 2017-10-30]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/>
- STÁTNÍ ZDRAVOTNÍ ÚSTAV; *Hodnocení zdravotních rizik železa z pitné vody* [online] cit. 10. 10. 2017, Dostupné z: http://www.szu.cz/uploads/documents/szu/akce/konference-milovy/pdf/Voda/HRA_pitna_voda_zelezo.pdf
-

Přílohy

Statisticky zpracované výsledky

Obsah CO₂

Tabulka 10 - koncentrace CO₂

název	median [mg/l]	± L1,2	sr [%]	median [mg/	± L1,3	sr [%]
	1. týden			2. týden		
Grünská	3103.153902	408.42	5.98	3192.9167	350.07	4.98
Siardův	1173.253788	18.31	1.32	1307.89798	350.07	12.17
Číhanské p.	2519.695728	291.73	5.26	2833.86551	408.42	6.55
Číhanské p. (2)				3170.476	58.35	0.84
Číhanský ob.	3327.560892	233.38	3.19	3305.12019	175.04	2.41
Ilsano 2 (studna)	3439.764387	320.90	4.24	3551.96788	262.56	3.36
Ilsano	3058.272504	875.19	13.01	3394.88299	145.86	1.95
Písovská k.	3484.645785	641.80	8.37	3260.2388	583.46	8.14
Košský p.	3305.120193	495.94	6.82	3237.7981	291.73	4.10

CHSK

Tabulka 11 - hodnoty CHSK

název	median [mg/l]	± L1,2	sr [%]	median [mg/	± L1,3	sr [%]
	1. týden			2. týden		
Grünská	1.24	1.144	29.89	2	0.455	10.34
Siardův	0.5	0.104	9.46	2.25	0.364	7.35
Číhanské p.	1.76	0.13	3.36	2.3	0.39	7.71
Číhanské p. (2)						
Číhanský ob.	0.3	0.273	4.14	10.5	0.325	1.41
Ilsano 2 (studna)						
Ilsano	10.46	1.261	10.5	6.45	0.39	2.75
Písovská k.	6.99	0.663	4.31	16.45	0.64	0.539
Košský p.	1.83	6.72	50.975	4.7	0.52	5.03

Tvrđost

Mg

Tabulka 12 - koncentrace Mg^{2+}

název	median [mg/l]	± L1,2	sr [%]	median [mg/	± L1,3	sr [%]
	1. týden			2. týden		
Grünská	280.63	6.513	1.06	283.1300	14.664	2.35
Siardův	5.01	6.513	59.1	3.76	4.888	59.1
Číhanské p.	35.08	4.888	6.33	40.09	3.263	3.7
Číhanské p. (2)						
Číhanský ob.	170.38	9.763	2.61	75.17	3.25	1.97
Ilsano 2 (studna)						
Ilsano	51.99	8.151	7.13	57.63	15.47	12.2
Písovská k.	93.96	14.664	7.1	53.62	7.163	6.07
Koňský p.	73.92	11.401	7.01	67.65	13.026	8.75

Ca

Tabulka 13 - koncentrace Ca^{2+}

název	median [mg/l]	± L1,2	sr [%]	median [mg/	± L1,3	sr [%]
	1. týden			2. týden		
Grünská	66.11	0	0	70.24	26.858	17.38
Siardův	16.53	8.06	22.17	20.66	5.369	11.81
Číhanské p.	107.43	8.06	3.41	103.3	0	0
Číhanské p. (2)						
Číhanský ob.	33.05	10.751	14.79	198.33	8.047	1.84
Ilsano 2 (studna)						
Ilsano	82.64	0	0	73.34	8.06	5
Písovská k.	30.99	13.429	19.VII	80.57	8.06	4.55
Koňský p.	175.6	21.476	5.56	192.13	16.107	3.81

ISE

Tabulka 14 - koncentrace NO_3^-

název	median [mg/l]	$\pm$ L1,2	sr [%]	median [mg/	$\pm$ L1,3	sr [%]
	1. týden			2. týden		
Grünská	4.1574	2.51	27.44	7.9884	2.39	13.61
Siardův	16.1324	7.77	21.91	17.6485	5.86	15.08
Číhanské p.	12.6965	3.26	11.68	21.0015	4.80	10.40
Číhanské p. (2)						
Číhanský ob.	14.7364	1.76	5.42	16.1990	1.20	3.36
Ilsano 2 (studna)						
Ilsano	2.1397	0.46	9.79	6.2361	0.45	3.31
Písovská k.	7.4742	10.22	18.92	5.1065	2.65	23.62
Košský p.	6.5739	0.68	4.68	3.2015	0.22	3.16

Spřtm Fe

Zelená

Tabulka 15 - koncentrace $\text{Fe}^{3+}(\text{G})$

název	median [mg/l]	$\pm$ L1,2	sr [%]	median [mg/	$\pm$ L1,3	sr [%]
	1. týden			2. týden		
Grünská	0.00	0.00	0.00	6.51	1.44	10.03
Siardův	7.89	29.83	52.35	0.00	0.00	0.00
Číhanské p.	0.31	0.41	59.10	0.00	0.00	0.00
Číhanské p. (2)						
Číhanský ob.	7.89	0.00	0.00	2.65	3.44	59.10
Ilsano 2 (studna)						
Ilsano	8.42	4.51	24.35	4.10	8.77	29.63
Písovská k.	6.69	22.21	45.97	2.73	8.77	44.52
Košský p.	4.95	2.26	20.70	5.70	2.38	18.96

Modrá

Tabulka 16 - koncentrace Fe^{3+} (B)

název	median [mg/l]	± L1,2	sr [%]	median [mg/	± L1,3	sr [%]
	1. týden			2. týden		
Grünská	1.93	-3.68	-26.41	5.98	1.76	13.36
Siardův	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Číhanské p.	0.69	2.30	46.15	3.62	4.70	59.10
Číhanské p. (2)						
Číhanský ob.	0.00	0.00	0.00	2.27	2.94	59.10
Ilsano 2 (studna)						
Ilsano	4.24	4.34	46.59	2.66	2.14	36.59
Písovská k.	4.96	21.39	59.75	2.66	1.07	18.30
Košský p.	3.28	0.62	8.59	5.41	1.43	12.01