

Komparativní testování kartuší pro domácí úpravu vody

Analytické rozborý odebraných vzorků vod a jejich vyhodnocení

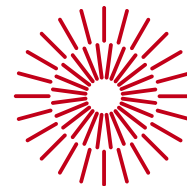
SOUHRNNÁ ZPRÁVA Z TESTOVÁNÍ

leden 2023

Vypracovali: Mgr. Milena Johnová

Mgr. Vít Novotný

Radka Fabiánová



Úvod

Společnost ArtCarbon s.r.o. se zabývá problematikou úpravy a čištění pitné vody s použitím nejmodernějších technologií. Společnost vyvinula vlastní filtr určený pro použití v domácnostech využívající imobilizované uhlíkové nanotrubičky, který byl předmětem komparativního testování.

Předmět a cíle studie

Cílem testů, které byly na základě zadání realizovány na Technické univerzitě v Liberci, bylo porovnání účinnosti třech vybraných filtrů pro domácí úpravu vody. Účinností byla myšlena schopnost jednotlivých filtračních systémů odstraňovat vybrané mikropolutanty za reálných a srovnatelných podmínek. Testovány byly celkem tři filtry, které jsou běžně dostupné na trhu. Všechny testované filtry jsou koncipované tak, aby bylo možné je snadno umístit v domácnosti na přívod vody v kuchyni pod vodovodní baterii.

Kromě účinnosti odstranění jednotlivých mikropolutantů byl u jednotlivých filtrů sledován i vývoj tlakové ztráty za konstantního průtoku a mikrobiologické parametry na odtoku za účelem odhalení případné mikrobiální kontaminace filtru (zpracováno v dokumentu Dlouhodobé testování 3 vybraných filtrů – Testovací protokol).

Metodika

Testované filtry

Za účelem vzájemného porovnání byly testovány tři odlišné filtry (výběr filtrů byl proveden zadavatelem, tj. společností Art Carbon s.r.o.):

1. Filtr s obsahem granulovaného aktivního uhlí (GAU)
2. Filtr ve formě uhlíkového monobloku
3. Filtr AQUA VIVA od společnosti ART CARBON s.r.o. využívající imobilizované uhlíkové nanotrubičky.

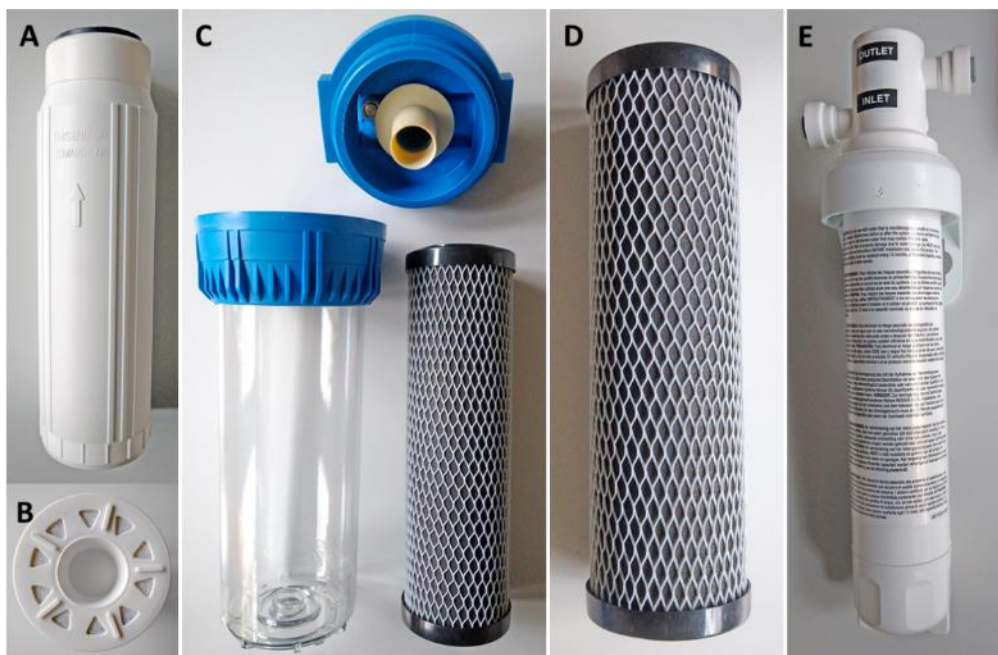
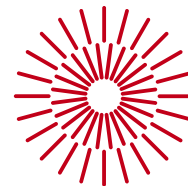
Pro účely testu bylo nutné odhadnout objem vyplněný adsorbentem. V případě filtru AQUA VIVA byl tento údaj poskytnut zadavatelem, v případě dalších dvou filtrů byl objem dopočítán na základě rozměru uhlíkového monobloku a rozměrů vnějšího pláště filtru (filtr s obsahem GAU). Níže jsou uvedeny hodnoty objemu sorpčního lože pro jednotlivé filtry a dopočítané průtoky, které odpovídají požadovanému kontaktnímu času 15 vteřin (EBCT, tzv. *empty bed contact time*).

Filtr s GAU 210 cm^3 , $Q = 50 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$

Uhlíkový monoblok 680 cm^3 , $Q = 163 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$

Filtr AQUA VIVA 600 cm^3 , $Q = 144 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$

Jednotlivé filtry jsou uvedeny na Obr. 1.

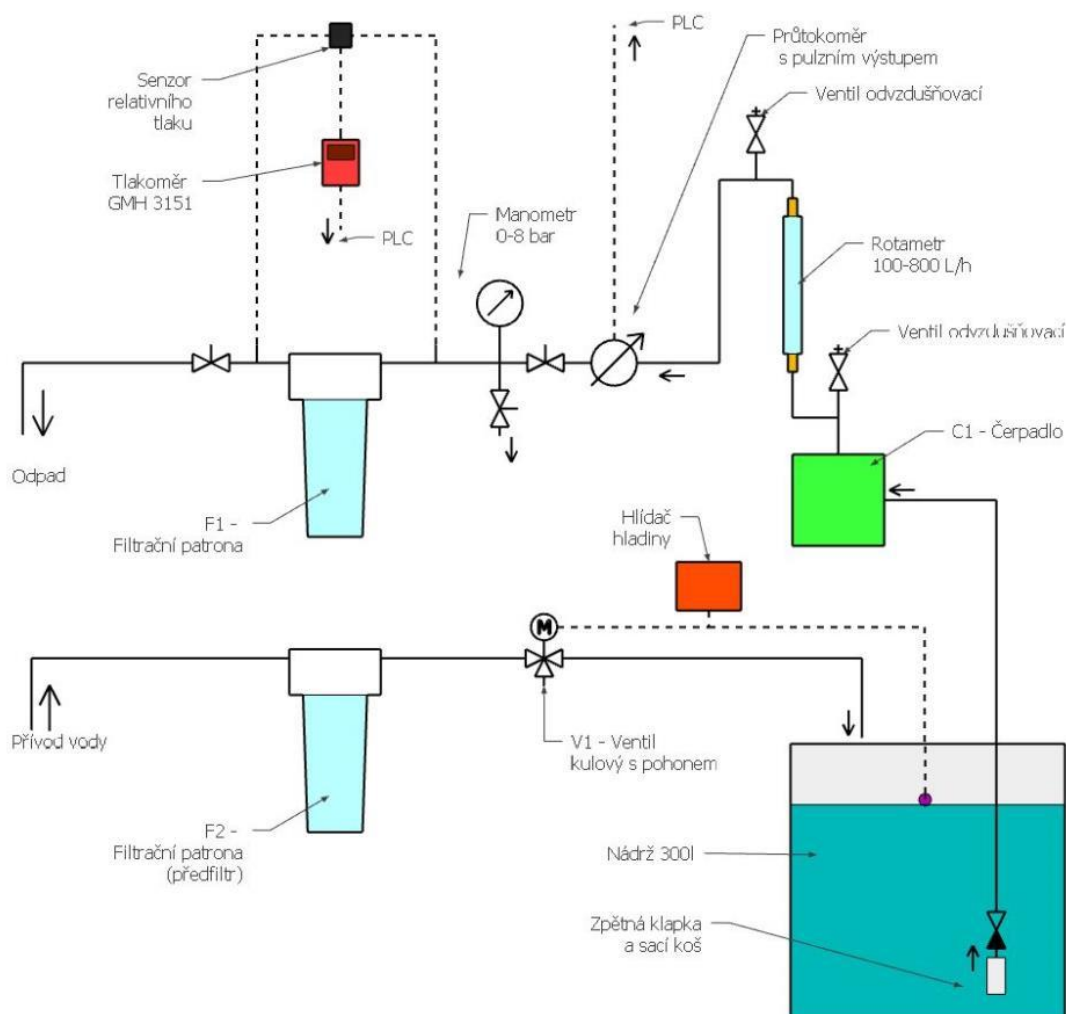
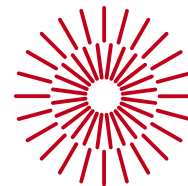


Obr. 1: Testované filtry určené pro domácí použití: A) filtr AQUA VIVA – celkový pohled; B) filtr AQUA VIVA – nátokové otvory; C) filtr ve formě uhlíkového monobloku – celkový pohled na housing s filtrační patronou; D) filtr ve formě uhlíkového monobloku – detail filtrační patrony; E) filtr s GAU – celkový pohled

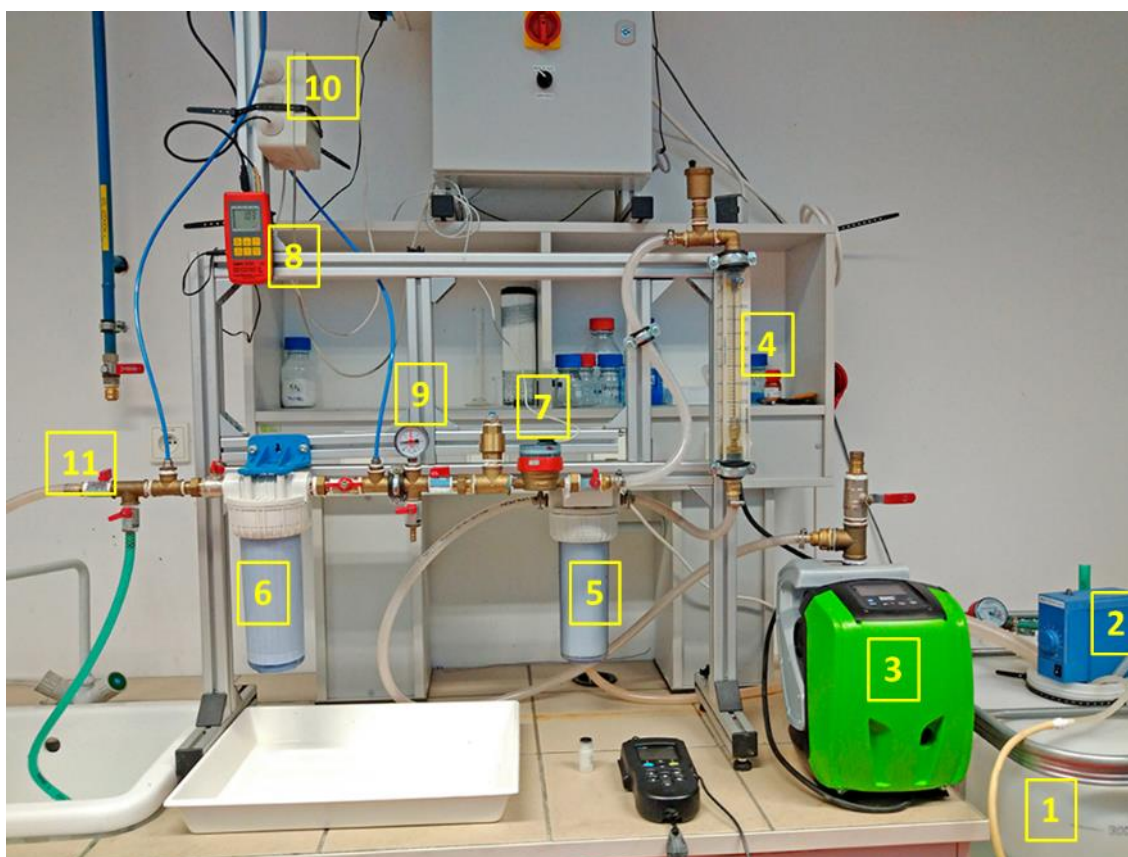
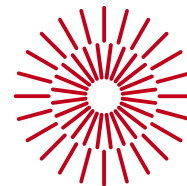
Testovací trať

Pro účely dynamických testů byla využita již zkonstruovaná trať umožňující simulovat předpokládané využití filtru pro domácnost, a to ve zrychleném semikontinuálním režimu. Doba testování byla pro každý filtr 3, resp. 4 dny (filtr s GAU) a přes jednotlivé filtry bylo postupně přefiltrováno vždy 1000 litrů uměle kontaminované vodovodní vody. Testování vlastností filtrů bylo uskutečněno za provozních podmínek simulující reálnou aplikaci filtru v domácnosti (vypínání/zapínání vodovodní baterie), za detailně kontrolovaných testovacích podmínek. Laboratorní testování probíhalo v laboratořích TUL na testovací aparatuře umožňující průběžnou kontrolu vlastností filtračního elementu a kontinuální záznam dat. Testovací aparatura umožňuje automatické ukládání hodnot aktuálního průtoku a tlakové ztráty. Tato funkce je zajištěna využitím PLC v kombinaci s ovládacím software, jenž byl optimalizován týmem TUL specificky pro tuto konkrétní aplikaci. Dále bylo použito čerpadlo s možností programování chodu (regulace vstupního tlaku, rozpoznání krizových situací – chod naprázdno). Schéma zapojení testovací aparatury je uvedeno na Obr. 2.

Před spuštěním experimentu s každým filtrem byla jednotka včetně IBC kontejneru sanitována roztokem 3,5% peroxidu vodíku. Tato sanitace byla provedena za účelem odstranění případné mikrobiologické kontaminace jednotky, která by mohla ovlivnit výsledky mikrobiologických analýz.



Obr. 2: Schéma zapojení testovací aparatury pro dynamické zkoušky



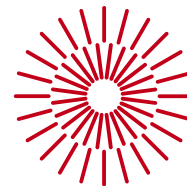
Obr. 3: Laboratorní testovací trať pro komparativní testování filtračních kartuší: IBC kontejner 300 l s nátokem (1); hřídelové míchadlo (2); čerpadlo (3); rotametr (4); předfiltr se zádržností 1 μm (5); testovaný filtr (6); průtokoměr (7); digitální tlakoměr se dvěma tlakovými čidly (8); manometr (9); PLC (10); odtok z aparatury (11)

Modelová voda

Vodovodní voda (vodárna Bedřichov, zdroj vodní nádrž Josefův důl) byla odplyněna (zbavena residuálního chloru) hydrodynamickým mícháním v IBC kontejneru o objemu 300 l v průběhu plnění, které probíhalo 0,5 až 1 hodinu při laboratorní teplotě. Takto upravená vodovodní voda byla kontaminována směsí vybraných kontaminantů. Jejich přehled je uveden v Tab. 1 včetně požadované cílové koncentrace v modelové vodě. Skutečná přesná koncentrace jednotlivých kontaminantů byla stanovena vždy počáteční analýzou připravené modelové vody.

Tab. 1: Přehled kontaminantů dávkovaných do modelové vody

Název	Skupina	Cílová koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
Acetochlor	Pesticidy	1
Chloridazon-desfenyl	Pesticidy (metabolit)	1
Naproxen	Farmaka	1
PFOS	Perfluorované uhlovodíky	2
Pentachlorfenol	AOX	5



Chemické analýzy

Za účelem sledování účinnosti odstranění cílových kontaminantů (acetochlor, chloridazon-desfenyl, naproxen, pentachlorfenol, PFOS) byly odebírány vzorky modelové vody na nátok (směsný vzorek z každého IBC kontejneru) a dále vzorek na odtoku z jednotky po přefiltrování přes testovaný filtr. Vzorek odebíraný na odtoku měl charakter bodového vzorku a byl odebírán vždy na závěr každého IBC kontejneru (tj. po přefiltrování cca 250 l vody).

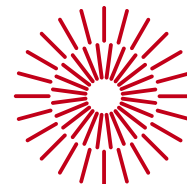
Všechna měření sledovaných kontaminantů byla provedena na hmotnostním spektrometru Sciex X500R s kapalinovým chromatografem ExionLC AC. PFOS a pentachlorfenol byly měřeny na koloně Phenomenex Synergi Fusion C18 o délce 50 mm a vnitřním průměru 2 mm. Byl použit lineární gradient. Jako složka A mobilní fáze byl použit roztok 20 mM mravenčanu amonného, jako složka B methanol. Průtok mobilní fáze činil 0,4 ml/min. Přístroj pracoval v režimu negativní ESI ionizace s teplotou iontového zdroje 500 °C parametrem GAS1 40 PSI, GAS2 50 PSI, Curtain gas 35 PSI a CAD gas 7. Napětí sprejovací kapiláry bylo -4500 V. Pro kvantifikaci PFOS byl použit MRMHR přechod 498,93 → 79,957 m/z, pro kvantifikaci pentachlorfenolu lon 264,8376 m/z. Jako vnitřní standard pro PFOS byl použit ¹³C₈ značený PFOS a pro pentachlorfenol ¹³C₆ značený pentachlorfenol. Pro kvantifikaci značeného PFOS byl použit MRMHR přechod 506,96 → 79,957 m/z, pro kvantifikaci značeného pentachlorfenolu lon 270,8376 m/z.

Naproxen, acetochlor a chloridazon-desfenyl byly měřeny na koloně YMC Triart C18 o délce 100 mm a vnitřním průměru 2,1 mm. Byl použit lineární gradient. Jako složka A mobilní fáze byl použit roztok 0,1 % kyseliny mravenčí, jako složka B methanol. Průtok mobilní fáze činil 0,42 ml/min. Přístroj pracoval v režimu pozitivní ESI ionizace s teplotou iontového zdroje 500 °C parametrem GAS1 40 PSI, GAS2 50 PSI, Curtain gas 35 PSI a CAD gas 7. Napětí sprejovací kapiláry bylo 5500 V. Pro kvantifikaci naproxenu byl použit MRMHR přechod 231,1 → 141,0705 m/z, pro kvantifikaci acetochloru lon 270,1255. Jako vnitřní standard pro naproxen i acetochlor byl použit D₃ značenýalachlor. Pro chloridazon-desfenyl byl použit D₄ značený acetaminofen. Pro kvantifikaci D₃alachloru byl použit MRMHR přechod 273,12 → 48,054 m/z, pro D₄ značený acetaminofen byl použit MRMHR přechod 152,0 → 93,0342 m/z.

Pro přípravu mobilních fází byla použita tato rozpouštědla a činidla LC-MS čistoty: Voda Optima, acetonitril LC-MS Grade, methanol Optima, vše Fischer Chemical, Velká Británie. Octan amonný čistoty MS Honeywell Fluka, Německo, kyselina mravenčí Optima, Fischer Chemical, Česko.

Pro kalibrace naproxenu a acetochloru byl použit směsný standard od firmy Chromservis, Česká republika. Pro kalibraci pentachlorfenolu byl použit směsný standard Quebec ministry of Environment Phenol Mix, Sigma-Aldrich, USA. Pro kalibraci PFOS byl použit standard PFOS p. a. čistoty od firmy Sigma-Aldrich, USA. Pro chloridazon-desphenyl byl použit standard Dr. Ehrenstorfer, Německo.

Na nátok a odtoku z každého kontejneru byl dle požadavků zadavatele měřen i redox potenciál (přenosný multimetr Hach s příslušnou sondou).

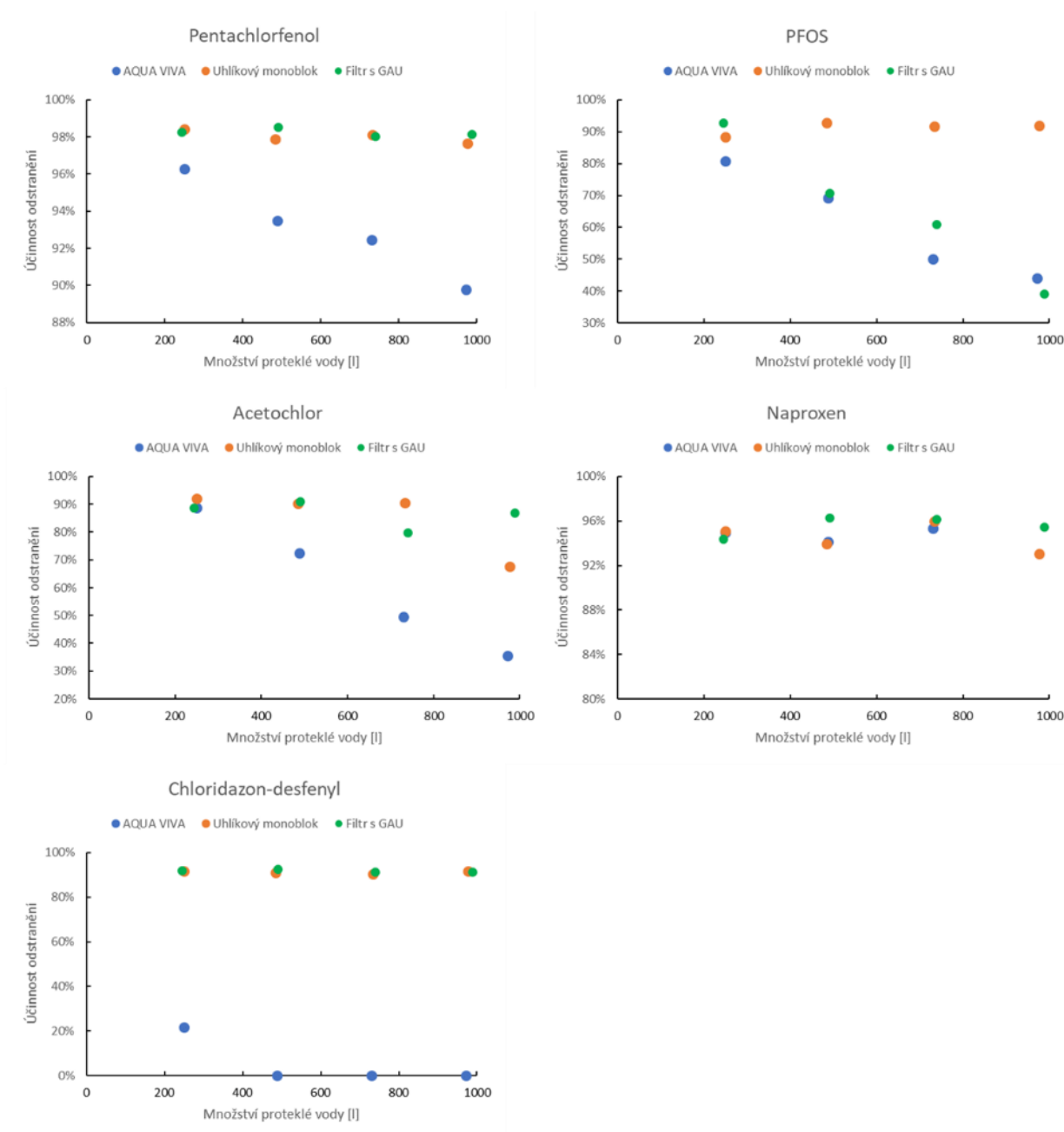
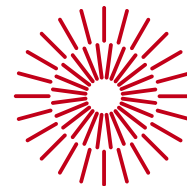


Výsledky

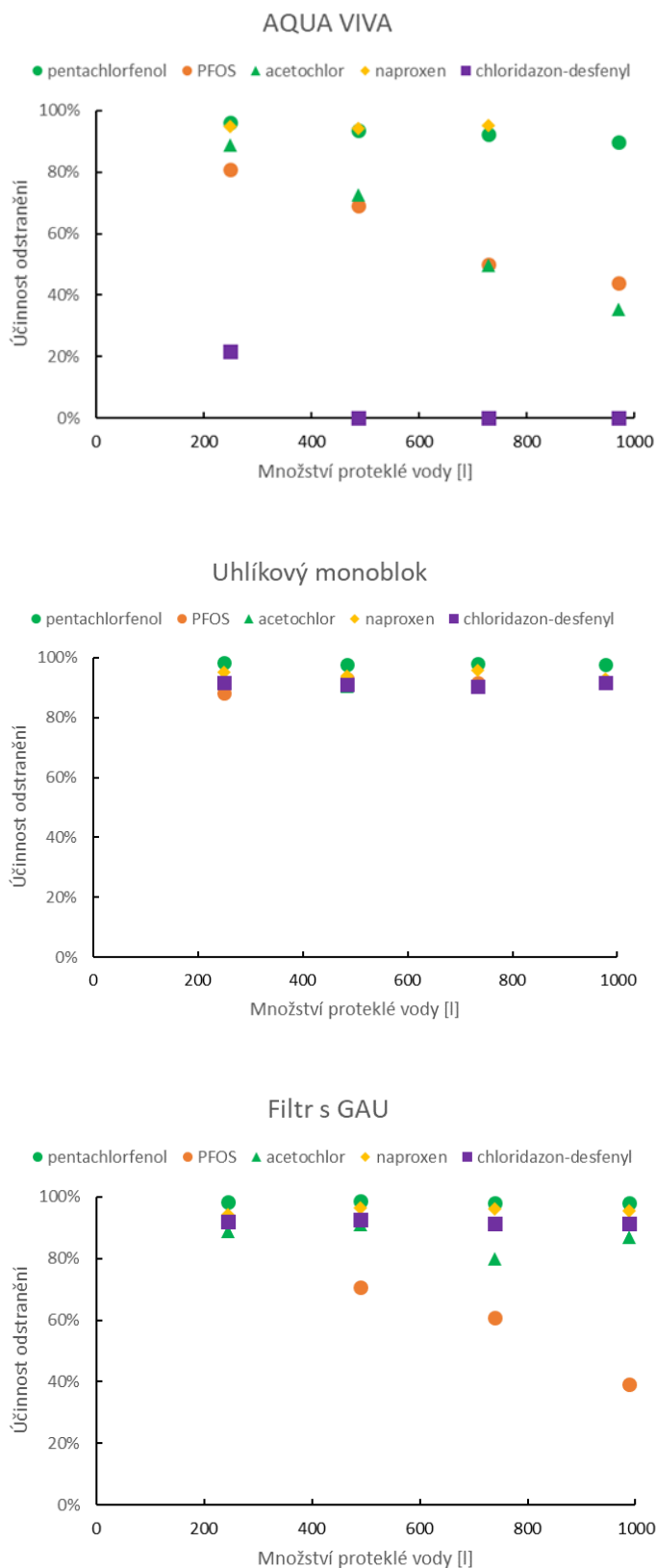
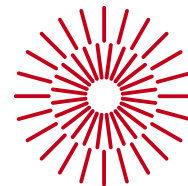
Chemické analýzy

Výsledky chemických analýz sledovaných kontaminantů (pentachlorfenol, PFOS, acetochlor, naproxen, chloridazon-desfenyl) jsou zpracovány formou grafů na Obr. 4 a 5. Výsledky jsou vyjádřeny formou účinnosti odstranění jednotlivých látek. Hodnoty účinnosti vycházejí z koncentrací naměřených v nátoku (měřeno z každého kontejneru) a koncentrací naměřených v odtoku na závěr každého protékého kontejneru.

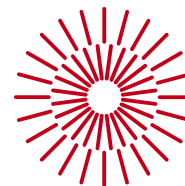
Účinnosti odstranění se liší jak v případě jednotlivých kontaminantů, tak mezi jednotlivými filtry navzájem. V některých případech je dobře patrný pokles účinnosti v závislosti na množství protéké vody, který svědčí o vyčerpání sorpční kapacity, eventuálně o zhoršení podmínek pro sorpci (např. možný vznik preferenčních toků). Jediná látka, která byla odstraňována s velmi vysokou účinností všemi filtry byl naproxen (nepolární anion). Velmi dobře byl zachytáván i pentachlorfenol, účinnost odstranění poklesla v závěru experimentu pouze u filtru AQUA VIVA. Obdobné výsledky byly v případě acetochloru, horší záchyt byl pozorován pouze u filtru AQUA VIVA. V případě kontaminantu PFOS byl velmi účinný uhlíkový monoblok, u kterého byly na odtoku naměřeny koncentrace pod mezí stanovitelnosti. Filtr AQUA VIVA a filtr s GAU odstraňovaly tuto látku vzájemně s podobnou účinností, která u obou filtrů klesala s množstvím protéké vody až na 40 %. Chloridazon-desfenyl byl velmi dobře odstraňován uhlíkovým monoblokem a filtrem s GAU, naopak filtr AQUA VIVA neodstraňoval tuto látku téměř vůbec a od 2. kontejneru byly na odtoku měřeny v podstatě nátokové koncentrace této látky. Jako nejuniverzálnější filtr se v tomto testu ukázal filtr ve formě uhlíkového monobloku, který odstraňoval s velmi vysokou účinností všechny sledované látky.



Obr. 4: Účinnost odstranění sledovaných kontaminantů: porovnání testovaných filtrů



Obr. 5: Účinnost odstranění sledovaných kontaminantů: porovnání účinnosti odstranění jednotlivých kontaminantů pro konkrétní testovaný filtr



Tab. 2: Koncentrace sledovaných látek na nátoku a odtoku každého kontejneru pro jednotlivé testované filtry

Filtr	Kontejner	Množství proteklé vody [l]	Pentachlorfenol [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]		PFOS [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]		Acetochlor [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]		Naproxen [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]		Chloridazon- desfenyl [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	
			nátok	odtok	nátok	odtok	nátok	odtok	nátok	odtok	nátok	odtok
AQUA VIVA	K1	250	5,4	0,2	2,6	0,5	1,1	0,13	0,60	<0,03	1,3	0,98
	K2	488	4,6	0,3	2,6	0,8	1,1	0,31	0,51	<0,03	1,1	1,3
	K3	730	5,3	0,4	2,4	1,2	0,31	0,16	0,65	<0,03	1,2	1,3
	K4	972	4,9	0,5	2,5	1,4	0,46	0,30	0,05	<0,03	1,1	1,2
Uhlíkový monoblok	K1	250	6,4	<0,10	1,71	<0,20	1,2	<0,10	0,61	<0,03	1,2	<0,10
	K2	484	4,7	<0,10	2,8	<0,20	1,0	<0,10	0,50	<0,03	1,1	<0,10
	K3	733	5,3	<0,10	2,4	<0,20	1,1	<0,10	0,75	<0,03	1,0	<0,10
	K4	977	4,3	<0,10	2,5	<0,20	0,31	<0,10	0,43	<0,03	1,2	<0,10
Filtr s GAU	K1	244	5,8	<0,10	2,8	0,2	0,89	<0,10	0,53	<0,03	1,3	<0,10
	K2	490	6,9	<0,10	2,4	0,7	1,1	<0,10	0,82	<0,03	1,4	<0,10
	K3	739	5,1	<0,10	2,3	0,9	0,50	<0,10	0,79	<0,03	1,2	<0,10
	K4	988	5,4	<0,10	2,3	1,4	0,77	<0,10	0,66	<0,03	1,2	<0,10

Pentachlorfenol: LOQ = $100 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$

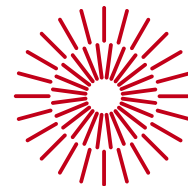
PFOS: LOQ = $200 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$

Acetochlor: LOQ = $100 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$

Naproxen: LOQ = $30 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$

Chloridazon-desfenyl: LOQ = $100 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$

Nejistota měření: 30-40 %.



Závěr

V rámci realizovaného komparativního testování bylo zjištěno, že jednotlivé filtry se liší nejen v rámci účinností odstranění sledovaných kontaminantů, ale i v rámci hydraulických vlastností a případných antimikrobiálních vlastností (podrobněji zpracováno v dokumentu Dlouhodobé testování 3 vybraných filtrů – Testovací protokol). Žádný z testovaných filtrů neprokázal optimální výsledky ve všech sledovaných parametrech.

Při použití filtru u vodovodní baterie je limitující doba zdržení, resp. kontaktní čas, po který je kontaminující látka v kontaktu s adsorbentem. Tu určuje velikost filtru (přesněji sorpčního lože) a průtok. Tyto okolnosti kladou vysoké požadavky na rychlou sorpční kinetiku. Při požadovaném kontaktním čase 15 s byl z hlediska účinnosti sorpce jako nejuniverzálnější filtr vyhodnocen filtr ve formě uhlíkového monobloku, který odstraňoval s velmi vysokou účinností všechny sledované látky. Filtr s GAU a filtr AQUA VIVA měly výrazně nižší účinnost v případě látky PFOS, filtr AQUA VIVA navíc téměř nezachytával látku chloridazon-desfenyl a u látky acetochlor byl pozorován pokles účinnosti s množstvím proteklé vody.