



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

MONITORING OBSAHU FOSFORU A DUSÍKU V ODPADNÍCH VODÁCH

MONITORING OF THE CONTENTS OF PHOSPHORUS AND NITROGEN IN WASTEWATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MILAN HERKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0847/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Milan Herka	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti:	Ing. Monika Bukáčková	

Název diplomové práce:

Monitoring obsahu fosforu a dusíku v odpadních vodách

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše zaměřené na problematiku výskytu fosforu a dusíku v odpadních vodách a na metody jejich stanovení
2. Výběr a optimalizace vhodných metod pro jejich stanovení v reálných vzorcích včetně metod mobilní analytiky
3. Analýza sady reálných vzorků pomocí optimalizovaných metod
4. Přehledné zpracování a interpretace získaných výsledků, porovnání s publikovanými daty

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Milan Herka
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na problematiku výskytu fosforu a dusíku v odpadních vodách a na metody jejich stanovení.

V teoretické části diplomové práce jsou popsány metody stanovení dusíku a fosforu v odpadních vodách, jejich výběr a optimalizace včetně metod mobilní analytiky. Experimentální část je věnována odběrům odpadních vod z vybrané ČOV a jejich analýze včetně metod mobilní analytiky a jejich porovnání s prezentací jejich výsledků.

V závěru práce je vypracováno vyhodnocení obsahu dusíku a fosforu v odpadních vodách na přítoku a odtoku z ČOV a porovnání těchto hodnot během jednoměsíční studie a provedeno porovnání s publikovanými daty.

ABSTRACT

This master's thesis is focused on the occurrence of phosphorus and nitrogen in effluents and methods of their determination.

In the theoretical part of the thesis describes methods for the determination of nitrogen and phosphorus in waste waters, their selection and optimization methods including mobile analytics.

Experimental section is devoted to the abstraction of wastewater from selected wastewater treatment plants and their analysis methods including mobile analytics and comparing them with the presentation of their results.

The conclusion is drawn evaluate the content of nitrogen and phosphorus in wastewater influent and effluent from wastewater treatment plants and compared the variation of these values during the one-month study and compared with published data.

KLÍČOVÁ SLOVA

Odpadní voda, rozbor vody, mobilní analytika, spektrofotometrie, dusík, fosfor.

KEYWORDS

Waste water, water analysis, mobile analytic measurement, spectrophotometry, nitrogen, phosphorus.

Bc. HERKA, M. Monitoring obsahu fosforu a dusíku v odpadních vodách. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 80 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Velice děkuji vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc., za její čas a odborné vedení, které mi poskytla při zpracování diplomové práce. Dále bych rád poděkoval RNDr. Pavlovi Koubkovi, CSc., řediteli společnosti Vodovody a kanalizace Hodonín, a.s. a ing. Alexandře Matulové, vedoucí akreditované chemické laboratoře a jejím laborantkám za umožnění provedení experimentální části této diplomové práce a za poskytnutí informací, prostor a zařízení chemické laboratoře a ing. Ladislavu Kvapilovi za odborné rady v oblasti technologie čištění odpadních vod.

1 ÚVOD	9
2 ODPADNÍ VODY	13
2.1 Klasifikace odpadních vod	13
2.2 Dělení odpadních vod.....	13
2.2.1 Městské odpadní vody.....	13
2.2.2 Průmyslové odpadní vody	13
2.3 Formy dusíku a fosforu v odpadních vodách	13
2.3.1 Sloučeniny dusíku	13
2.3.1.1 Amoniakální dusík N-NH ₄ ⁺	14
2.3.1.2 Dusičnanový dusík N-NO ₃ ⁻	14
2.3.1.3 Dusitanový dusík N-NO ₂ ⁻	14
2.3.1.4 Organický dusík N _{org}	14
2.3.1.5 Celkový dusík N _{celk}	14
2.3.2 Sloučeniny fosforu	15
2.3.2.1 Anorganický fosfor - P _{anorg}	15
2.3.2.2 Organický fosfor - P _{org}	15
2.3.2.3 Celkový fosfor - P _{celk}	15
2.3.2.4 Ostatní formy fosforu	15
2.3.3 Eutrofizace	15
2.4 Odstraňování dusíku a fosforu z odpadních vod.....	16
2.4.1 Fyzikálně-chemické postupy odstraňování dusíku a fosforu	17
2.4.1.1 Fyzikálně - chemické odstraňování dusíku	17
2.4.1.2 Chemické srážení fosforu.....	17
2.4.2 Biologické postupy odstraňování fosforu	19
2.4.2.1 Biologické odstraňování fosforu	19
2.4.3 Biologické postupy odstraňování dusíku	19
2.4.3.1 Nitrifikace.....	20
2.4.3.2 Denitrifikace.....	21
3 ČOV Hodonín	22
3.1 Parametry ČOV Hodonín	22
3.2 Předčištění	22
3.3 Aktivace	23
3.4 Dosazovací nádrž	23
3.5 Chemické srážení fosforu.....	24

3.6 Kalová koncovka.....	24
4 METODY STANOVENÍ NUTRIENTŮ	25
4.1 Metody stanovení dusíku v odpadních vodách	25
4.1.1 Stanovení amoniakálního dusíku (NH_4^+)	25
4.1.1.1 Stanovení NH_4^+ Nesslerovou metodou	25
4.1.1.2 Stanovení NH_4^+ spektrofotometrickou metodou – indofenolová metoda.....	25
4.1.1.3 Stanovení NH_4^+ odměrnou metodou po destilaci.....	26
4.1.1.4 Stanovení NH_4^+ metodou průtokové analýzy (FIA, CFA).....	26
4.1.1.5 Stanovení NH_4^+ potenciometricky amoniakální ISE elektrodou	27
4.1.1.6 Stanovení NH_4^+ iontovou chromatografií	27
4.1.1.7 Stanovení NH_4^+ metodou kapilární izotachoforézy (ITP).....	27
4.1.2 Stanovení dusičnanů (NO_3^-)	27
4.1.2.1 Stanovení NO_3^- spektrofotometrickou metodou – reakce s kyselinou sulfosalicylovou	27
4.1.2.2 Stanovení NO_3^- spektrofotometrickou metodou – reakce s 2,6-dimethylfenolem – metoda ve zkumavkách.....	27
4.1.2.3 Přímé stanovení NO_3^- spektrofotometricky UV detektorem	28
4.1.2.4 Stanovení NO_3^- metodou průtokové analýzy (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí.....	28
4.1.2.5 Stanovení NO_3^- potenciometricky dusičnanovou ISE elektrodou.....	28
4.1.2.6 Stanovení NO_3^- metodou kapalinové chromatografie iontů.....	28
4.1.2.7 Stanovení NO_3^- metodou kapilární izotachoforézy (ITP)	29
4.1.3 Stanovení dusitanů (NO_2^-).....	29
4.1.3.1 Stanovení N-NO_2^- spektrometrickou metodou – reakce s amidem kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamindihydrochloridem (NED-dihydrochloridem)	29
4.1.3.2 Stanovení NO_2^- metodou průtokové analýzy (CFA a FIA).....	29
4.1.3.3 Stanovení NO_2^- metodou kapalinové chromatografie iontů.....	30
4.1.3.4 Stanovení NO_2^- metodou kapilární izotachoforézy (ITP)	30
4.1.4 Stanovení anorganického dusíku (N_{anorg})	30
4.1.5 Stanovení organického dusíku (N_{org})	30
4.1.6 Stanovení celkového dusíku (N_{celk}).....	31
4.1.6.1 Stanovení celkového dusíku metodou oxidační mineralizace peroxodisíranem	31
4.1.6.2 Stanovení celkového dusíku metodou průtokové analýzy (FIA, CFA)	31
4.1.6.3 Stanovení celkového dusíku po oxidaci na oxidy dusíku luminiscenční metodou	31

4.2	Metody stanovení fosforu v odpadních vodách	32
4.2.1	Stanovení celkového fosforu po oxidaci s peroxodisíranem reakcí s molybdenanem amonným.....	32
4.2.2	Stanovení celkového fosforu po oxidaci s peroxodisíranem reakcí s vanadičnanem	33
4.2.3	Stanovení celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA, CFA) se spektrofotometrickou detekcí.....	33
4.2.4	Stanovení celkového fosforu metodou chromatografie iontů	33
4.2.5	Stanovení celkového fosforu metodou kapilární izotachoforézy (ITP)	33
4.2.6	Stanovení celkového fosforu metodou ICP-OES.....	33
4.2.7	Stanovení celkového fosforu metodou ICP-MS.....	33
4.3	Metoda simultánního stanovení celkového dusíku a celkového fosforu.....	33
4.4	Metody stanovení nutrientů mobilní analytikou	34
4.4.1	Stanovení amoniakálního dusíku (NH_4^+) mobilní analytikou.....	34
4.4.2	Stanovení dusičnanů (NO_3^-) mobilní analytikou.....	34
4.4.3	Stanovení dusičnanů (NO_2^-) mobilní analytikou.....	34
4.4.4	Stanovení celkového dusíku (N_{celk}) mobilní analytikou	35
4.4.5	Stanovení celkového fosforu (P_{celk}) mobilní analytikou	35
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
5.1	Odběr vzorků.....	36
5.2	Rozbor vzorků odpadní vody pomocí vybraných rozhodčích metod	37
5.2.1	Stanovení N-NH_4^+ destilační odměrnou metodou	37
5.2.2	Stanovení N-NO_3^- spektrofotometrickou metodou s kyselinou sulfosalicylovou .	39
5.2.3	Stanovení N-NO_2^- spektrofotometrickou metodou.....	41
5.2.4	Stanovení dusíku podle Kjeldahla.....	42
5.2.5	Stanovení celkového fosforu (P_{celk}) po oxidaci peroxodisíranem	44
5.3	Stanovení nutrientů mobilní analytikou	45
5.3.1	Stanovení N-NH_4^+ mobilní analytikou.....	45
5.3.2	Stanovení N-NO_3^- mobilní analytikou	46
5.3.3	Stanovení N-NO_2^- mobilní analytikou.....	46
5.3.4	Stanovení celkového dusíku (N_{celk}) mobilní analytikou	47
5.3.5	Stanovení celkového fosforu (P_{celk}) mobilní analytikou	48
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	49
6.1	Výsledky rozborů	49
6.2	Statistické vyhodnocení metod.....	58
7	ZÁVĚR.....	64

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	65
9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	73
10 SEZNAM PŘÍLOH.....	74
11 PŘÍLOHY.....	75

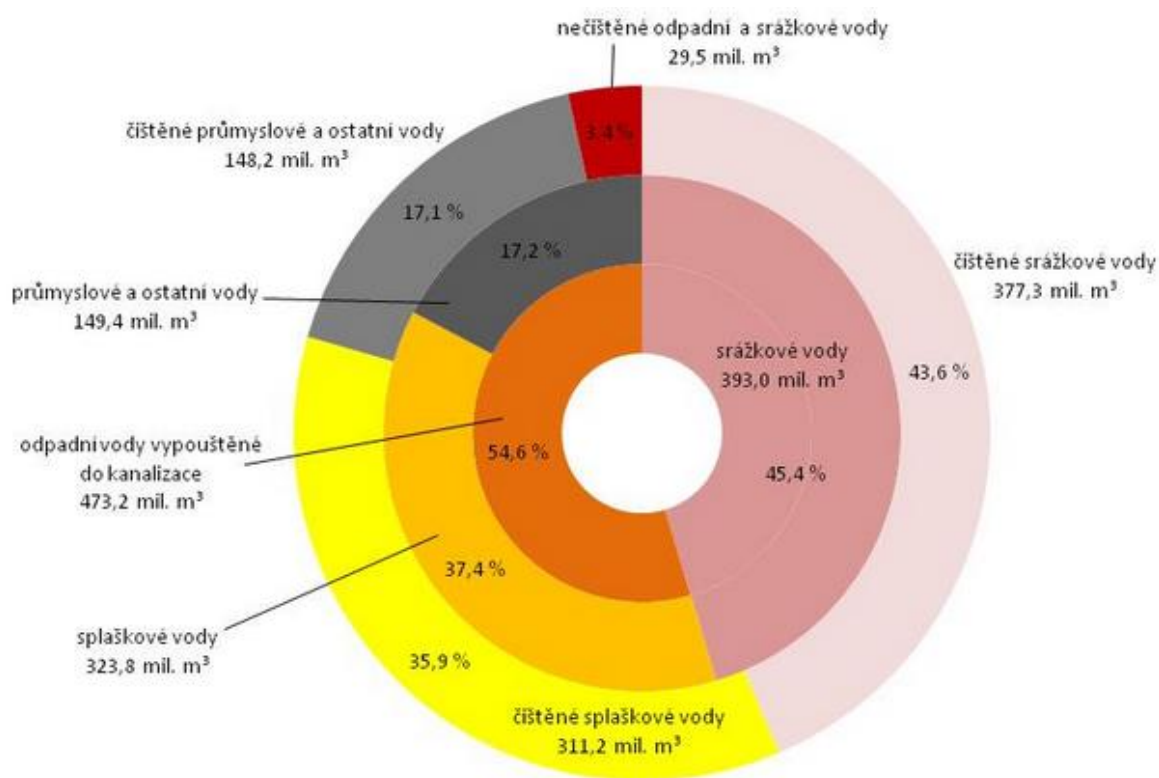
1 ÚVOD

Voda je jedna z nejdůležitějších přírodních látek vůbec, protože se jedná o neobnovitelný zdroj, jehož ochrana by měla být hlavním cílem nás všech.

Snižování objemu vypouštěných odpadních vod a množství znečištění vypouštěného do vod povrchových vod je základním prostředkem ke zlepšování jakosti vod. Hlavním zdrojem dusíku a fosforu v našich řekách jsou odpadní vody. Problém tvoří vypouštěné, zcela nečištěné odpadní vody nebo vody nedostatečně čištěné. To je způsobeno buď vlivem nízké technologické úrovně čištění odpadních vod nebo špatné technologické kázně, kdy dochází k nadměrnému úniku dusíku a fosforu do recipientu, což má za následek eutrofizaci vod. Následně dochází k růstu řas a sinic a k úbytku kyslíku ve vodách a rovněž k úhynu vodních živočichů, což potom může představovat další sekundární znečištění. Proto jsou tyto dva důležité ukazatele velmi přísně sledovány a bilančně hodnoceny.

V současné době začíná být patrná změna pohledu vodohospodářů na odpadní vody; ty již nejsou posuzovány pouze jako odpad, ale také jako zdroj surovin. V současnosti jsou vyvíjeny nové technologie na čištění šedých vod s jejich opětovným využitím, dále na separaci žlutých a hnědých vod jako zdroje močoviny a fosforu, včetně uplatnění kalu po simultánním srážení fosforu jako zdroje k výrobě fosfátového hnojiva (struvitu). Kromě toho se využívá tepelný potenciál odpadních vod pro rekuperaci tepla (tepelná čerpadla) a rovněž je možné využít potenciální energii vody jako zdroj elektrické energie (malé vodní elektrárny). Další možnosti aplikace nových technologií při čištění odpadních vod přináší také rozvoj membránových technologií.

V roce 2012 tvořil celkový objem vypouštěných odpadních vod z bodových zdrojů 1 885 mil. m³. U čištěných srážkových vod se jedná o mechanicky předčištěné vody.



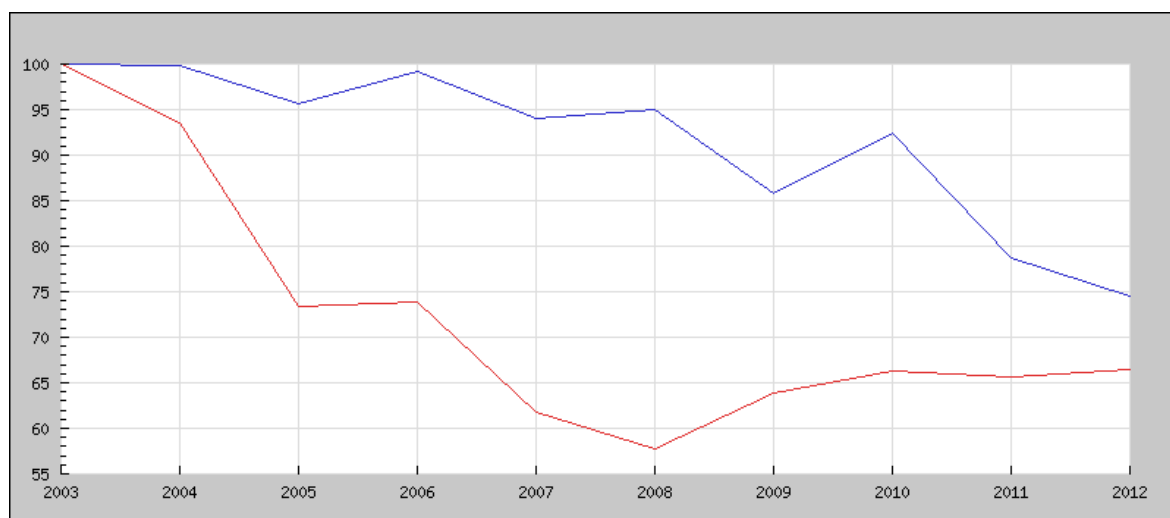
Obrázek 1: Množství vypouštěných odpadních vod do vod povrchových, ČR, 2012 [mil. m³]
Zdroj: ČSÚ

Vypouštění odpadních vod má klesající tendenci. Největší pokles nastal u vod vypouštěných průmyslem (viz tabulka 1). Mezi největší producenty průmyslových odpadních vod patří chemický, papírenský, těžební a potravinářský průmysl.

Od roku 2003 se ve vypouštěných odpadních vodách snížil obsah $N_{\text{anorg.}}$ o 25,4 % a $P_{\text{celk.}}$ o 33,6 % [1]. Tento pokles je ovlivněn snížením množství obsahu fosfátů používaných v pracích prostředcích, ale i výstavbou nových ČOV a intenzifikovaných ČOV, kde se využívá biologické odstraňování dusíku a biologické nebo chemické odstraňování fosforu. Průměrná účinnost ČOV v roce 2012 dosahovala u $P_{\text{celk.}}$ 82,9 % a u $N_{\text{celk.}}$ 74,8 % [1]. Na ČOV jsou již připojeny všechny velké zdroje znečištění (tj. průmyslové podniky) a 78 % obyvatel ČR [1].

Tabulka 1: Množství vypouštěných odpadních vod do vod povrchových, ČR [mil. m³],
Zdroj: MZe, VÚV T.G.M. v.v.i., s.p. Povodí

Rok	Vypouštěné odpadní vody celkem	Kanalizace pro veřejnou potřebu	Zemědělství včetně závlah	Energetika	Průmysl včetně dobývání	Ostatní včetně stavebnictví
1995	2242,8	970,1	2,2	714,1	556,4	0,0
1996	2316,6	994,2	2,1	705,4	518,4	96,5
1997	2292,9	946,0	1,9	744,6	499,6	100,8
1998	2128,2	908,5	1,5	649,4	470,4	98,4
1999	1845,7	890,7	1,5	448,4	488,9	16,2
2000	1803,0	879,9	1,4	424,4	483,9	13,4
2001	1783,8	902,5	1,7	403,4	460,4	15,8
2002	1886,9	923,6	2,0	518,0	432,2	11,1
2003	1981,6	795,6	1,5	728,0	369,0	87,5
2004	2024,0	831,0	1,9	741,5	363,7	85,9
2005	1971,1	824,7	1,5	700,9	365,3	78,4
2006	2024,1	861,5	1,4	684,2	368,9	108,1
2007	2019,3	850,4	1,5	716,8	362,1	88,5
2008	1970,2	814,9	7,3	778,1	306,0	63,9
2009	1993,6	847,9	7,1	780,1	314,0	44,5
2010	2142,1	966,3	7,1	804,3	321,9	42,5
2011	1975,0	860,5	6,9	768,9	293,4	45,3
2012	1885,0	835,7	6,6	704,7	268,1	69,9



Graf 1: Relativní vyjádření vypouštěného znečištění z bodových zdrojů v ukazatelích anorganického dusíku (N_{anorg.}), a fosforu (P_{celk.}), ČR [index, rok 2003=100] Zdroj: MZe, VÚV T.G.M. v.v.i., ČSÚ, s.p. Povodí

Tabulka 2: Relativní vyjádření vypouštěného znečištění z bodových zdrojů v ukazatelích anorganického dusíku ($N_{anorg.}$), a fosforu ($P_{celk.}$), ČR [index, rok 2003=100], Zdroj: VÚV, MZe

Rok	Autor dat	Kvalita údaje	$N_{anorg.}$ [t/rok]	$N_{anorg.}$ [% roku 2003]	$P_{celk.}$ [t/rok]	$P_{celk.}$ [% roku 2003]
2003	VÚV	konečný údaj	14 951	100,0	1 812	100,0
2004	VÚV	konečný údaj	14 923	99,8	1 694	93,5
2005	VÚV	konečný údaj	14 292	95,6	1 330	73,4
2006	VÚV	konečný údaj	14 825	99,2	1 339	73,9
2007	VÚV	konečný údaj	14 057	94,0	1 120	61,8
2008	VÚV	konečný údaj	14 193	94,9	1 047	57,8
2009	VÚV	konečný údaj	12 837	85,9	1 156	63,8
2010	VÚV	konečný údaj	13 816	92,4	1 201	66,3
2011	VÚV	konečný údaj	11 770	78,7	1 190	65,7
2012	MZe	konečný údaj	11 150	74,6	1 203	66,4

Tento příznivý trend je brzděn poměrně vysokými limity pro vypouštění odpadních vod a i tím, že v současnosti nejsou limitovány hodnoty fosforu a dusíku z odtoku z ČOV do 2 000 EO.

V posledních letech dochází k mírnému nárůstu koncentrace fosforu, patrně vlivem myček nádobí [2], kterými je vybavena zhruba třetina českých domácností [3].

V roce 2010 bylo provedeno zajímavé porovnání 17 druhů mycích prostředků do myček běžně dostupných na našem trhu. Bylo zjištěno, že většina těchto přípravků obsahuje více jak 15 % fosfátů a třetina z nich dokonce více jak 30 % [2].

Na základě nařízení Evropského parlamentu a Rady EU č. 259/2012 je v platnosti regulace obsahu fosfátů v pracích prostředcích, platící od 30. června 2013, kdy je zakázán prodej pro koncové spotřebitele, pokud se celkový obsah fosforu rovná nebo je vyšší jak 0,5 g na standardní dávku.

Regulace požadovaná touto směrnicí pro mycí prostředky pro myčky vejde v platnost od roku 1. ledna 2017, kdy bude zakázán prodej mycích prostředků, jejichž celkový obsah fosfátů se bude rovnat nebo bude větší než 0,3 g na standardní dávkování (20 g) [4]. V návaznosti na tuto směrnici již v současnosti většina výrobců dodává přípravky do myček již se sníženým nebo nulovým obsahem fosfátů [5], což by se mělo pozitivně projevit na snižování emisí fosforu v odpadních vodách.

U dusíku je významným zdrojem mimo atmosférické depozice a splaškových vod i dusíkatá hnojiva při jejich aplikaci v zemědělství, kdy dochází k jeho vymývání z půd při dešťových srážkách. Dlouhodobý trend snižování obsahu dusičnanů v odpadních vodách souvisí se snižováním emisí dusíku z důvodu útlumu chovu hospodářských zvířat [6].

2 ODPADNÍ VODY

2.1 Klasifikace odpadních vod

Obecně je odpadní vodou voda, bez možnosti dalšího využití. Odpadní vody pocházejí z domovního odpadu, lidských a zvířecích výkalů, průmyslových odpadních vod, srážkových vod a znečištěné podzemní vody.

2.2 Dělení odpadních vod

Obecně se odpadní vody dělí na městské (komunální) a průmyslové OV [7; 8]

2.2.1 Městské odpadní vody

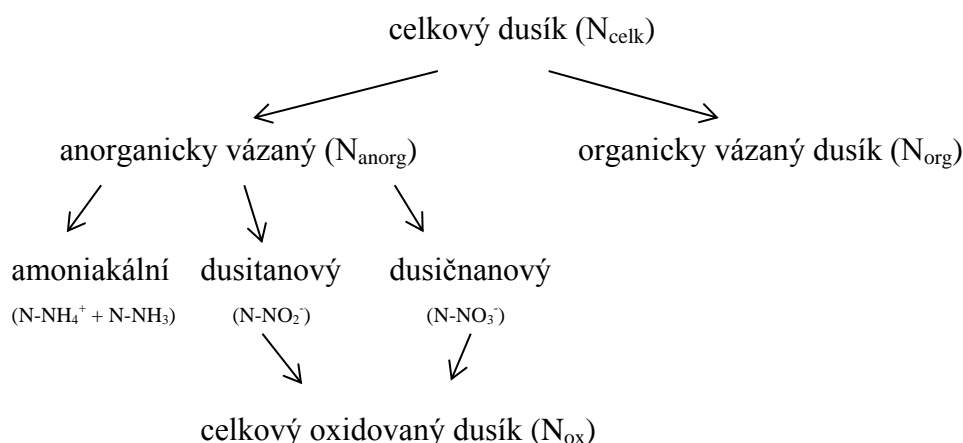
Splaškovými odpadními vodami jsou nazývány odpadní vody vypouštěné z domácností nebo služeb, vznikající převážně jako produkt lidského metabolismu, dále činností člověka v domácnostech (splašky), popřípadě tvořené jejich směsmi s průmyslovými odpadními vodami, dešťovými vodami nebo jinými vodami. Průměrný obsah dusíku v těchto vodách se udává 12 g a průměrný obsah fosforu 1,5 - 3 g na jednoho obyvatele a den [9].

2.2.2 Průmyslové odpadní vody

Složení průmyslových odpadních vod je velmi variabilní. Podle jejich vzniku může dominovat jak anorganické, tak i organické znečištění. Mezi tyto vody patří vody z výrobních závodů a zemědělství. Obsah dusíku a fosforu v těchto vodách je variabilní a závisí na typu odpadních vod s obsahem dusíku a fosforu v desítkách až stovkách mg/l [9].

2.3 Formy dusíku a fosforu v odpadních vodách

2.3.1 Sloučeniny dusíku



Sloučeniny dusíku se v odpadních vodách vyskytuje v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě – dusičnany (N^V), dusitany (N^{III}), elementární N_2 (N^0), amoniakální dusík (N^{III}), chemické sloučeniny (např. kyanidy, kyanatany atd.), hydroxylamin (N^{-I})

a sloučeniny obsahující organicky vázaný dusík (bílkoviny, aminokyseliny, močovina, peptidy atd.) [10].

2.3.1.1 Amoniakální dusík $N-NH_4^+$

Do odpadních vod se amoniakální dusík dostává ve splaškových vodách jako směs anorganických i organických forem, jako produkt rozkladu většiny organických dusíkatých látek živočišného i rostlinného původu. Specifická produkce amoniakálního dusíku ve splaškových vodách se uvádí 8 – 10 g na osobu a den [9]. Do povrchových vod se dostává splachem z hnojiv (srážkové vody). V průmyslových vodách se vyskytuje nejvíce se zemědělství při chovu zvířat, kdy je v těchto vodách obsah ve stovkách mg/l až jednotek g/l amoniakálního dusíku [9].

Amoniakální dusík se vyskytuje ve vodách jako disociovaný ion NH_4^+ a nedisociovaný NH_3 . Při nižších hodnotách pH (do pH 8) převládá disociovaná forma NH_4^+ , v zásaditém prostředí se vyskytuje nedisociovaná molekula NH_3 , která je těkavá a silně toxická pro ryby v koncentraci již od 0,01 mg/l NH_3) [9]. Disociovaná forma NH_4^+ není sice toxická, ale vlivem přirozené nitrifikace dochází k úbytku kyslíku ve vodě [11].

Při vypouštění odpadních vod do vod povrchových patří obsah amoniakálního dusíku k závazným stanoveným ukazatelům. Stanovení koncentrace amoniakálního dusíku ve vodě se vyjadřuje hmotnostní koncentrací v mg/l a to jako $N-(NH_3 + NH_4^+)$ nebo N_{amon} [7].

2.3.1.2 Dusičnanový dusík $N-NO_3^-$

Dusičnanový dusík se vyskytuje v odpadních vodách vlivem antropogenní činnosti, dále ze splachů hnojených ploch, nitrifikací amoniakálního dusíku (odtok z ČOV). Ve splaškových vodách se vyskytuje v jednotkách mg/l, v průmyslových vodách může dosahovat hodnoty až 100 mg/l [7; 11].

2.3.1.3 Dusitanový dusík $N-NO_2^-$

Dusitanový dusík se do odpadních vod dostává ve větším množství hlavně z průmyslových vod (strojírenské závody – mořící linky, kovoobrábění – řezné a chladicí kapaliny). Obsah ve splaškových vodách bývá v jednotkách mg/l [9], vzhledem k jejich nestálosti a rychlé biochemické oxidaci na dusičnany, případně biochemické redukci na dusík.

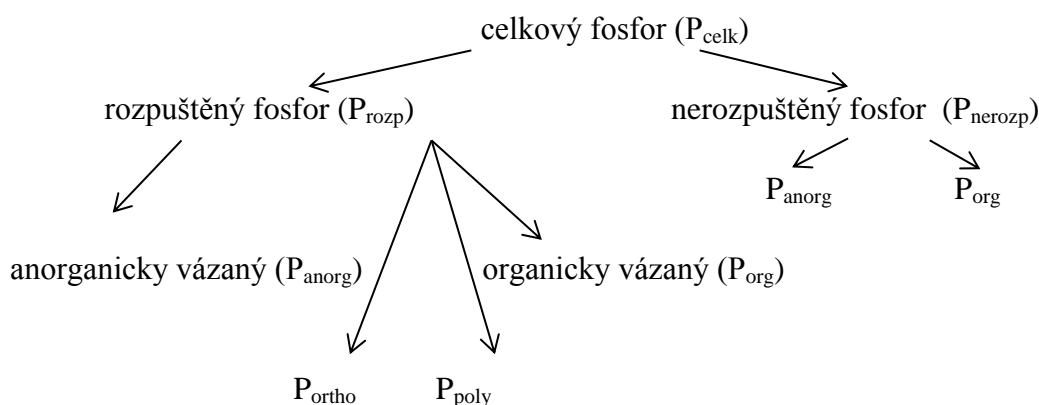
2.3.1.4 Organický dusík N_{org}

Organický dusík se v odpadních vodách vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů (peptidy, aminokyseliny), močoviny, alifatických a aromatických aminů, aminosacharidů, heterocyklů, apod. Jedná se o produkty vylučování lidí, zbytky jídel, znečištěné průmyslové vody z potravinářského průmyslu a zemědělství [11].

2.3.1.5 Celkový dusík N_{celk}

Celkový dusík je směs organicky a anorganicky vázaného dusíku v rozpuštěné i nerozpuštěné formě. Obsah N_{celk} ve vodě je dán součtem koncentrací dusíku všech dusíkatých sloučenin (tzn. NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- a NO_3^- a N_{org}) obsažených ve vodě. Ve splaškových vodách se pohybuje průměrný obsah N_{celk} 12 g na osobu a den [9]. V odpadních vodách a v odtocích z čistíren odpadních vod se sleduje hmotnostní koncentrace celkového dusíku pro zjištění dusíkové bilance při vypouštění odpadních vod do vod povrchových při stanovení poplatků za jejich vypouštění [7; 8].

2.3.2 Sloučeniny fosforu



2.3.2.1 Anorganický fosfor - P_{anorg}

U formy anorganického fosforu se jedná se o orthofosforečnany (P_{ortho}) a polyfosforečnany (P_{poly}). Rozpuštěné orthofosforečnany (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4) se dostávají do splaškových odpadních vod jako součást pracích a čisticích prostředků.

V průmyslových vodách jsou zdrojem fosforu polyfosforečnany (lineární, cyklické) používané v průmyslových čisticích a odmašťovacích prostředcích a jako protikoroziční a protiinkrustační přísady jako difosforečnany a trifosforečnany v jednoduchých nebo komplexních formách.

Do srážkových vod se tato forma fosforu dostává splavováním při hnojení zemědělské půdy.

2.3.2.2 Organický fosfor - P_{org}

Nejčastější formou výskytu v odpadních vodách je organicky vázaný fosfor jako produkt vylučování lidí. Specifická produkce fosforu se udává 1,5 – 3 g na osobu a den [9]. Dále se jedná o živočišné odpady, odpadní vody z potravinářského průmyslu. Organofosfátové sloučeniny se vyskytují v přípravcích využívaných v zemědělství a v domácnostech (pesticidy, herbicidy, insekticidy, inhibitory koroze apod.) [9].

2.3.2.3 Celkový fosfor - P_{celk}

Součet forem P_{anorg} a P_{org} udává celkový fosfor (P_{celk}). Stejně jako u dusíku se v odtocích z ČOV sleduje hmotnostní koncentrace celkového fosforu, pro výpočet bilance fosforu, tj. zpoplatněného zbytkového znečištění čištěných vod [7; 8].

2.3.2.4 Ostatní formy fosforu

Většinou se jedná o nerozpustné nebo málo rozpustné fosforečnany kovů jako Ca, Mg, Fe a Al, kdy orthofosforečnany reagují v odpadních vodách se solemi těchto prvků.

2.3.3 Eutrofizace

Eutrofizace je proces obohacování povrchových vod dusíkem a hlavně fosforem. Tyto prvky využívají organismy jako zdroj energie a pro svůj růst. Rozeznávají se dva typy eutrofizace:

- 1) **přírozená eutrofizace** je způsobena vyluhováním dusíku a fosforu z půdy a rozkladem odumřelých organismů, tato forma eutrofizace je součástí přírodního pozadí těchto prvků obsažených ve vodách.
- 2) **antropogenní eutrofizace** vzniká splachem dusíkatých a fosforečných hnojiv z polí, vypouštěním nečištěných splaškových vod.



Obrázek 2: Eutrofizace vod [12]

Nadměrný přísun těchto prvků způsobuje rychlý nárůst sinic a bakterií a tím zhoršují kvalitu povrchových vod, které jsou využívány jako zdroj pitné vody nebo k rekreaci. Při rozkladu sinic se uvolňují toxiny, jež způsobují alergické reakce, poškození jater a ledvin, nebo mohou způsobovat karcinogenezi. Dochází také k přemnožení řas s následným úbytkem kyslíku, což může vést k úhynu ryb a tím dalšímu znehodnocování vod [13].

2.4 Odstraňování dusíku a fosforu z odpadních vod

Postupy odstraňování dusíku a fosforu z OV vod můžeme rozdělit na dvě základní skupiny:

- fyzikálně-chemické postupy
- biologické postupy

2.4.1 Fyzikálně-chemické postupy odstraňování dusíku a fosforu

Fyzikálně-chemické postupy se používají při odstraňování dusíku a fosforu z OV s jejich vysokým obsahem, tj. převážně v průmyslových vodách. Problém je výrazný růst provozních nákladů a u metod chemického srážení i zanášení cizorodých chemických látek do čistěných vod. Z těchto důvodů jsou v současné době nejprogresivnější variantou čištění OV za účelem odstranění dusíku a fosforu biologické postupy.

2.4.1.1 Fyzikálně - chemické odstraňování dusíku

Typy metod:

Oxidace chlorem

- použití na odstranění amoniakálního dusíku z vody
- vznik chloraminů a elementárního dusíku, který je uvolňován do atmosféry.
- vznik toxických uhlovodíků, jedná se o finančně náročnější metodu

Intenzivní aerace

- zvýšení pH nad 10, dojde k převedení amoniakálních iontů NH_4 na rozpuštěný plynný amoniak NH_3 – stripování
- vytěsnění dmýcháním vzduchu nebo skrápěním vody ve věžovém reaktoru
- vysoká intenzita aerace, vysoké provozní náklady, vhodné pro silně znečištěné průmyslové vody.

Membránové procesy

- principem této technologie je ultrafiltrace vyčištěné vody přes membránu, která zabránil průchodu iontů a nerozpuštěných látek.

Iontová výměna

- principem je vratná výměna iontů se stejnou polaritou náboje. K výměně dochází většinou mezi vodným roztokem a nerozpustnou pevnou látkou (iontoměnič), která je s roztokem v kontaktu.

2.4.1.2 Chemické srážení fosforu

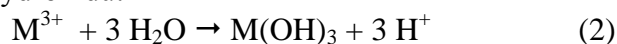
Při chemickém srážení se uplatňují tyto reakce:

Srážení solemi Al^{3+} a Fe^{3+}

Při srážení se solemi Al^{3+} a Fe^{3+} vznikají nerozpustné sraženiny v podobě fosforečnanů. ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$ nebo Fe^{3+}):



Současně dochází k tvorbě hydroxidů:



Průběh reakcí závisí na látkovém poměru P:M a hodnotě pH (optimální 4,0–8,0). Srážení je účinnější v kyselém prostředí, v alkalickém dochází k tvorbě hydroxidů. Vzniklé

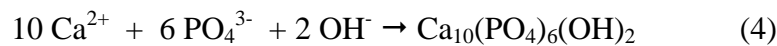
fosforečnany a hydroxidy se shlukují do vloček, které se následně odstraňují sedimentací nebo filtrací s následným odvodněním nebo sušením.

Srážení vápnem:

Při přidání hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 do odpadní vody dochází nejprve k reakci s hydrogenuhličitanem za vzniku uhličitanu vápenatého CaCO_3 :



Jakmile pH vzroste nad hodnotu 10, jsou fosforečnany sráženy vápennými ionty za vzniku hydroxyapatitu:



Z důvodu zvýšení pH až nad hodnotu 11 (procesy v aktivovaném kalu probíhají při hodnotách pH 6,5 – 8,5) se vápno nedávkuje do biologického procesu, ale používá se při terciálním srážení fosforu.

V praxi se využívají způsoby chemického srážení v závislosti, kde se v technologii dávkuje srážedla:

Primární srážení

Srážedlo se dávkuje do surové odpadní vody před usazovací nádrž, např. do lapáku písku, vzniklé fosforečnanové soli se odstraňují v usazovací nádrži. Toto srážení není výhodné, protože je nutné dodržet vypočtenou dávku, aby nedošlo k vysrážení veškerého fosforu potřebného pro růst aktivovaného kalu a lehce odbouratelného organického substrátu potřebného pro denitrifikaci.

Simultánní srážení

V praxi se aplikuje buď do nátok do aktivace, ale většinou se dávkuje na odtoku z aktivace do nátok před dosazovací nádrž. Zlepšuje sedimentační vlastnosti aktivovaného kalu a tím i lepší kvalitu dalších odtokových parametrů jako BSK_5 a NL. Vzniklá sraženina se ze systému odstraňuje s přebytečným kalem.

Terciální srážení

Provádí se v separátním reaktoru na odtoku z ČOV. Vzniklá sraženina se separuje sedimentací nebo filtrací a následně skládkuje. Terciální srážení je nejméně ekonomickou metodou kvůli nutnosti další nádrže, míchadla a separačního kroku odstranění sraženiny.

Nejoptimálnější metodou je simultánní srážení, kdy lze dosáhnout koncentrací hluboko pod 1 mg/l, zároveň je i nejnižší spotřeba chemikálií. Nejvyšší spotřeba chemikálií je při primárním srážení, kdy činidla vysráží i jiné látky.

2.4.2 Biologické postupy odstraňování fosforu

2.4.2.1 Biologické odstraňování fosforu

Sloučeniny fosforu jsou biologicky odstraňovány i v běžném aktivačním procesu (2 %), kde je mikroorganismy využívají hlavně pro syntézu ATP (adenosintrifosfát). Tento proces ale není dostatečně účinný, a proto se využívá procesu tzv. zvýšeného biologického odstraňování fosforu, který je založen na schopnosti některých mikroorganismů akumulovat fosfor ve formě polyfosforečnanů. V biocenóze aktivovaného kalu se nacházejí mikroorganismy nazývané poly-P bakterie, převážně z rodu *Acinobakter* a s jejich pomocí lze v aktivaci dosáhnout 8 – 10 % obsahu fosforu v sušině přebytečného kalu [11]. Pro zvýšené odstraňování fosforu je potřeba zajistit, aby odpadní voda procházela anaerobní i aerobní fází.

Anaerobní fáze (hodnota redoxního potenciálu je pod 150 mV) se v procesu čištění vytváří většinou směřováním vratného kalu se surovou předčištěnou odpadní vodou. Při této fázi, kdy není přítomen volný ani vázaný kyslík ve formě dusičnanů dochází činností anaerobních mikroorganismů k syntéze kyseliny octové a dalších snadno rozložitelných látek. Poly-P bakterie mají schopnost tyto látky akumulovat a ukládat je do svých buněk ve formě zásobních látek jako poly- β -hydroxymáselná kyselina (PHB). Energií potřebnou k této přeměně získávají poly-P bakterie rozkladem polyfosforečnanů akumulovaných v jejich buňkách a do okolní vody jsou uvolňovány orthofosforečnany a stoupá tak koncentrace celkového fosforu.

V aerobním prostředí dochází k oxidaci organických zásobních látek na CO_2 a H_2O , jejichž rozkladem se uvolňuje energie. Tuto energii využívají poly-P bakterie k akumulaci orthofosforečnanů z odpadní vody a přeměňují je zpět na zásobní polyfosforečnany. Přitom poly-P bakterie akumulují více fosforu, než bylo uvolněných v anaerobních podmínkách. Dochází tak ke zvýšenému odstraňování fosforu.

Hlavní výhodou tohoto způsobu je nízká solnost vyčištěné odpadní vody a lepší odvoditelnost aktivovaného kalu. Nevýhodou je náročnější kontrola a řízení, které je závislé na vhodném poměru přítékajícího fosforového znečištění (nutnost častých rozborů nebo použití procesního analyzátoru PO_4^{3-}) a snadně rozložitelného organického substrátu (sondy TOC) v odpadní vodě. Další nevýhodou může být uvolňování fosforu během procesu (nutné dočištění následným chemickým srážením zbytkového obsahu fosforu).

2.4.3 Biologické postupy odstraňování dusíku

Principem čištění odpadních vod pomocí biomasy spočívá ve vytvoření aktivovaného kalu v provzdušňované aktivační nádrži ve vlnosku (aktivaci). Aktivovaný kal je směs nejrůznějších mikroorganismů (bakterie, houby, plísně, kvasinky, vláknité organismy, vyšší organismy a prvoci) a nerozpuštěných látek. V důsledku bioflokulace dochází ke shlukování těchto mikroorganismů do vloček aktivovaného kalu, které se vznášejí v čištěné odpadní vodě [11].



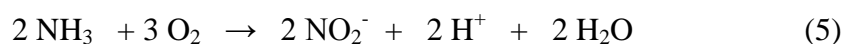
Obrázek 3: Zvětšenina aktivovaného kalu s přisedlými nálevníky [14]

Aktivace je provzdušňovaná nádrž, kde aerobní organismy oxidačními procesy v přítomnosti rozpuštěného kyslíku rozkládají organické látky (biologický substrát) obsažené v odpadní vodě na oxid uhličitý a vodu a dále využívají rozložený organický substrát k syntéze buněčné hmoty, kdy dochází i částečnému odbourání dusíku zabudováním do biomasy. Dochází tak k nárůstu aktivovaného kalu, který se z aktivace odstraňuje ve formě přebytečného kalu. Proces odstraňování dusíku v aktivaci je nitrifikace a denitrifikace [11].

2.4.3.1 Nitrifikace

Principem je biochemická oxidace amoniakálního dusíku na dusitany a dusičnany, která probíhá ve dvou stupních [11]:

1. amoniakální N se oxiduje pomocí bakterií *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* a *Nitrosocystis*:



2. vzniklé dusitany jsou oxidovány na dusičnany mikroorganismy *Nitrobacter* a *Nitrocystis*.

Sumárně:



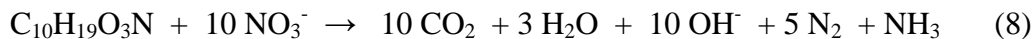
Na oxidaci 1 molu amoniakálního dusíku na dusičnanový dusík se spotřebují 4 moly atomů kyslíku. proto se musí aktivace při nitrifikaci provzdušňovat, tak aby volný kyslík během procesu vyčerpan. Jedná se o energeticky náročný proces.

Doporučená hodnota rozpuštěného kyslíku je 2 mg/l [11], jinak dochází ke zvýšené tvorbě dusitanů a následně ke vzniku kyseliny dusité, která má toxické vlastnosti pro aktivační proces.

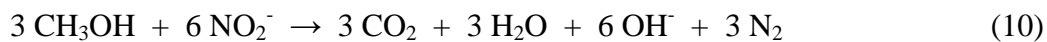
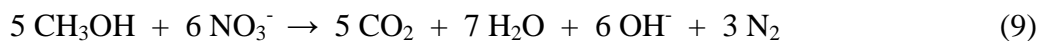
Při nitrifikaci dochází také k uvolňování vodíkových iontů H^+ , což způsobuje snižování hodnoty pH. U vod s nízkou tlumivou kapacitou se proto dávkuje vápno nebo se s výhodou použije systém předřazené denitrifikace, kdy dochází k uvolňování OH^- a tím k částečné neutralizaci. Průběh nitrifikace je ovlivněn koncentrací kyslíku, pH, teplotou, zatížením kalu a složením OV. Nitrobakterie lépe snáší lehce alkalické prostředí (7,2 – 8,2). Optimální teplota pro nitrifikační kultury je 28 – 32 °C [11].

2.4.3.2 Denitrifikace

Denitrifikace je následná biochemická redukce dusičnanů na N_2 , případně příp. N_2O . Tento proces probíhá v anoxickém prostředí a je výsledkem metabolické činnosti organotrofních anaerobních bakterií. Ty při rozkladu organických látek využívají jako akceptor elektronů molekulární kyslík, ale v jeho nepřítomnosti používají náhradní akceptory a to dusitany a dusičnany. Tyto reakce probíhají pouze v přítomnosti redukcujících látek (org. substrát), které jsou při biochemickém procesu současně oxidovány, proto je nutné dodávat do systému jako zdroj energie a uhlíku tzv. organický substrát. Substrát může být interní (org. látky v odpadní vodě (viz rovnice 8) [15] :



nebo externí, jako metanol (rovnice 9 a 10), kyselina octová aj.) [11]:



Uvolňující se OH^- ionty mají tlumivou kapacitu a zvýšené pH může vést až k inhibici procesu denitrifikace [16].

3 ČOV Hodonín

ČOV Hodonín provozuje společnost Vodovody a kanalizace Hodonín, a.s. ČOV Hodonín má projektovanou kapacitu 90 000 EO. ČOV je mechanicko-biologická s řízeným biologicko-chemickým odstraňováním dusíku a fosforu s kalovou koncovkou s anaerobní stabilizací kalu se strojním zahušťováním a produkci bioplynu na ohřívání technologie i provozních budov.

3.1 Parametry ČOV Hodonín

Tabulka 3: Projektované parametry ČOV Hodonín

Počet kvivalentních obyvatel	EO			90 000 obyvatel
Organické znečištění	BSK ₅			4 500 kg/d
Denní množství odpadní vody	Q _d	159,0 l/s	573,0 m ³ /h	13 752 m ³ /d
Průměrný denní přítok odpadních vod	Q ₂₄	159,0 l/s	457,2 m ³ /h	11 000 m ³ /d
Maximální přítok na čistírnu	Q _h	159,0 l/s	974,0 m ³ /h	23 376 m ³ /d
Dešťový přítok na čistírnu	Q _{dešť}	159,0 l/s	4536,0 m ³ /h	108 864 m ³ /d
Dešťový přítok do aktivace	Q _{dešťA}	380,0 l/s	1368,0 m ³ /h	32 832 m ³ /d

Tabulka 4: Znečištění surových odpadních vod ČOV Hodonín

Ukazatel	g/EO.d	kg/d	mg/l
BSK ₅	50,0	4 500,0	409,1
CHSK	121,8	10 965,0	996,8
NL	36,31	3 262,5	296,6
N-NH ₄ ⁺	60 % N _{celk}	288,0	26,2
N _{celk}	5,3	480,0	43,6
P _{celk}	0,8	75,0	6,8

Tabulka 5: Přípustné znečištění vypouštěných odpadních vod z ČOV Hodonín

Ukazatel	Prům. mg/l	Max. mg/l	bilance
BSK ₅	20,0	40,0	80,30 t/rok
CHSK _{Cr}	90,8	130,0	361,35 t/rok
NL	25,0	50,0	100,38 t/rok
N _{celk}	15,0	20,0	60,23 kg/den
P _{celk}	2,0	6,0	8,03 t/rok

Přípustné množství vypouštěných vod:

Q _{prům.}	127,3 l/s
Q _{max.}	1 260 l/s
Q	600 000 m ³ /měsíc
Q _{bil.}	4 015 000 m ³ /rok

3.2 Předčištění

Hrubé předčištění se skládá z česlí, na kterých se zachycují větší nečistoty a lapáku písku, kde se usazuje písek a šterk. Další mechanické čištění se děje v kruhových usazovacích nádržích, kde dochází k usazování látek organického původu.

3.3 Aktivace

Biologický stupeň ČOV, je rozdělen do dvou nezávislých čistírenských linek. Každá aktivační linka je rozdělena na anaerobní sekci, denitrifikační (anoxickou) a nitrifikační zónu. Aktivační linka se skládá z osmi sekcí, kterými voda postupně protéká (max. přítok 380 l/s). První sekce je anaerobní, kde dochází ke zvýšenému biologickému odbourávání fosforu, druhá a třetí sekce je nepřetržitě míchaná anoxická zóna, kde dochází k denitrifikačním procesům, čtvrtá až osmá sekce je nepřetržitě provzdušňovaná oxická zóna, kde dochází k nitrifikaci a odbourání organického znečištění.



Obrázek 4: Aktivace ČOV Hodonín [foto: Milan Herka]

3.4 Dosazovací nádrž

Dosazovací nádrž slouží k separaci aktivovaného kalu od vyčištěné vody a odstraňování plovoucích nečistot. DN je kruhová nádrž o průměru 30 m.



Obrázek 5: Dosazovací nádrž ČOV Hodonín [foto: Milan Herka]

3.5 Chemické srážení fosforu

Pro podporu zvýšeného biologického odstraňování fosforu se využívá stanice simultánního chemického srážení fosforu Preflocem (40% roztok $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), které je řízeno na základě analyzátoru PO_4^{3-} na odtoku z ČOV nebo dle výsledků rozborů z laboratoře.



Obrázek 6: Stanice chemického srážení fosforu ČOV Hodonín [foto: Milan Herka]

3.6 Kalová koncovka

Zde se přebytečný kal spolu s primárním (surovým kalem) přečerpává do vyhnívací nádrže, kde probíhá anaerobně termofilní stabilizace. Vznikající bioplyn je jímán do plynoměru a využíván k ohřevu technologie a v zimním období i k vytápění objektů ČOV. Vyhnílý kal se přečerpává do uskladňovacích nádrží s následným strojním zahuštěním.



Obrázek 7: Kalová koncovka ČOV Hodonín [foto: Milan Herka]

4 METODY STANOVENÍ NUTRIENTŮ

Pro stanovení forem dusíku a fosforu jsou popsány v literatuře desítky metod. Pro rutinní stanovení jsou vybrané metody součástí norem, jak evropských (EN), celosvětových ISO normách, tak i amerických normách U.S. EPA [17] nebo AmStM [18]. V ČR jsou tyto metody součástí ČSN norem [19] převzatých ze zahraničních EN, ISO nebo EPA norem, jako doporučované, avšak nezávazné. V příloze č. 2 nařízení vlády č. 143/2012 Sb. [20] o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do povrchových vod jsou tyto doporučované metody uvedeny jako směrodatné pro kontrolu a bilanci vypouštěných odpadních vod.

4.1 Metody stanovení dusíku v odpadních vodách

4.1.1 Stanovení amoniakálního dusíku (NH_4^+)

4.1.1.1 Stanovení NH_4^+ Nesslerovou metodou

Pro stanovení amoniakálního dusíku ve vodách jsou nejpoužívanější spektrofotometrické metody stanovení. Nejstarší metodou je Nesslerova metoda. Stanovení je založeno na reakci amoniaku a hydroxidů alkalických kovů s Nesslerovým činidlem (tetrajodortuřnatan sodný nebo draselný) za vzniku jodidu tzv. Millonovy báze (oxidimerkuriaminijodid - rovnice 11).

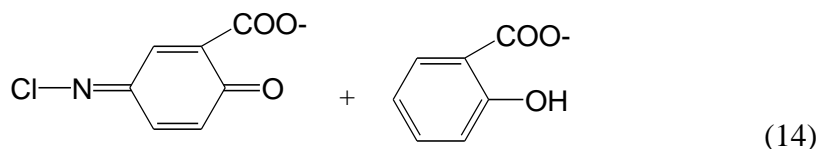
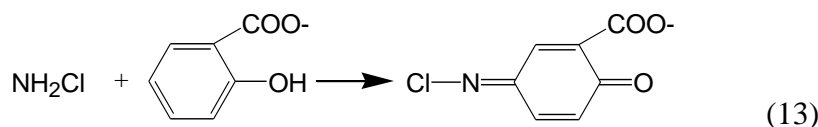
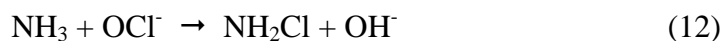


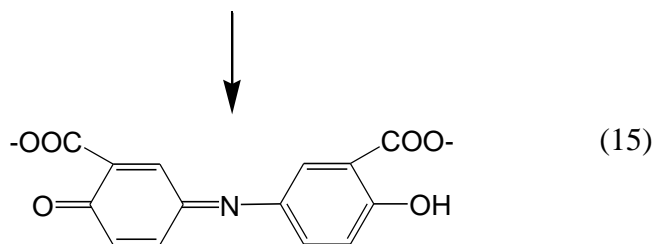
Žlutohnědá sloučenina, vytvářející koloidní roztoky se měří spektrofotometricky. Metoda je vhodná ke stanovení amonných iontů v koncentraci od 0,05 až 4 mg/l. Z důvodu toxicity činidel i omezení rozsahu stanovení je nahrazována metodou s nitroprusidem sodným.

4.1.1.2 Stanovení NH_4^+ spektrofotometrickou metodou – indofenolová metoda

Principem stanovení je reakce NH_4^+ iontů v alkalickém prostředí, kdy v přítomnosti chlornanových iontů (rovnice 12, 13) a salicylanu za přítomnosti katalyzátoru nitroprusidu sodného (rovnice 14) reagují amonné ionty s látkou s aromatickým jádrem za vzniku modrého indofenolového barviva (rovnice 15), jehož intenzita je úměrná koncentraci N-NH_4^+ . Měří se spektrofotometricky [21].

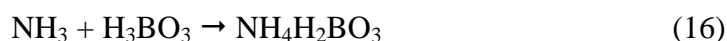
Tato metoda je použita i u testů mobilní analytiky [22; 23].





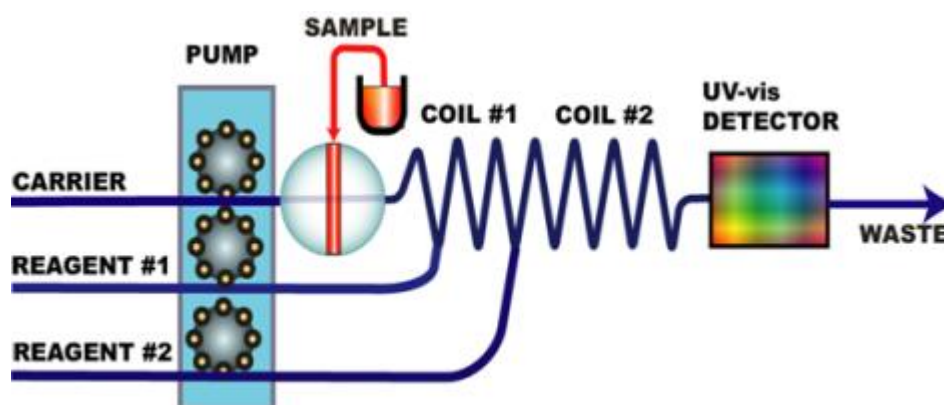
4.1.1.3 Stanovení NH_4^+ odměrnou metodou po destilaci

Princip neutralizačního odměrného stanovení je destilace zalkalizovaného vzorku vody, při které je plynný amoniak NH_3 , těkající s vodní párou jímán do roztoku kyseliny borité (rovnice 16). Amonný dusík v destilátu je potom stanoven titračně (rovnice 17). V případě rušivých látek ve vodě se amoniak odděluje ze vzorku destilací i pro spektrofotometrická stanovení amoniakálního dusíku. Metoda je vhodná ke stanovení amonných iontů v koncentraci od 1 až 25 mg/l [24].



4.1.1.4 Stanovení NH_4^+ metodou průtokové analýzy (FIA, CFA)

Principem metody je postupné dávkování malých objemů vzorků do proudu činidel [25; 26]. Objem nastříkovaného vzorku se obvykle pohybuje v rozmezí 10-100 μl . Vzorek vytváří zónu, která je transportována směrem k detektoru, který zajišťuje kontinuální zaznamenávání signálu, ať už se jedná o absorbanci, elektrický potenciál nebo jiný fyzikálně-chemický parametr, který se kontinuálně mění při průchodu vzorku průtočnou celou. Vlastní měření se obvykle provádí po předchozí chemické reakci v průtokovém reaktoru s následnou spektrofotometrickou detekcí (metoda 4.1.1.2) [27; 28]. Rozsah měření je od 0,01 až 2 mg/l.



Obrázek 8: Schéma FIA analyzátoru [29]

4.1.1.5 Stanovení NH_4^+ potenciometricky amoniakální ISE elektrodou

Iontově selektivní elektrody (ISE) využívají vzniku membránového potenciálu na membráně, která je nestejně propustná pro různé ionty. Nejčastěji je iontově selektivní elektroda tvořena membránou, která odděluje vnější měřený a vnitřní standardní roztok. Vnitřní srovnávací elektroda je ponořena ve vnitřním roztoku, pomocí něhož je ISE napojena na měřicí přístroj. Potenciál membrány závisí na koncentraci sledovaného iontu. Potenciál elektrody mohou kromě sledovaného iontu ovlivňovat i některé další ionty.

Při tomto stanovení se vzorek vody přidávkem tlumivého roztoku hydroxidu sodného a komplexotvorným činidlem zalkalizuje na pH 12. Tímto krokem je veškerý amoniakální dusík převeden na formu amoniakovou. Amoniak se potom stanoví membránovou iontově selektivní elektrodou, která reaguje na parciální tlak amoniaku v roztoku. Metoda je vhodná ke stanovení amonických iontů v koncentraci od 0,05 až 1 400 mg/l [30].

4.1.1.6 Stanovení NH_4^+ iontovou chromatografií

Vzorek se upraví, aby se odstranily nerozpuštěné látky, siřičitany a ionty kovů, pokud je to nutné. Sledované anionty jsou separovány kapalinovou chromatografií. Jako stacionární fáze se používá měnič aniontů a jako mobilní fáze pro izokratickou nebo gradientovou eluci se používají vodné roztoky solí slabých jedno- nebo dvojsytných kyselin (např. uhličitanů a hydrogenuhličitanů). K detekci se užívá vodivostní detektor, který se často kombinuje s potlačovací kolonou (s měničem aniontů), která snižuje konduktivitu mobilní fáze a převádí separované kationty na odpovídající zásady. Rozsah měření je 0,05 až 20 mg/l [31].

4.1.1.7 Stanovení NH_4^+ metodou kapilární izotachofórézy (ITP)

Kapilární izotachofóréza je analytická separační metoda, která je založena na pohybu nabitých částic v roztoku vlivem stejnosměrného elektrického pole. Výhodou této metody je také to, že nevádí zbarvení a zákal vzorků odpadních vod [32; 33], které vadí při spektrofotometrickém stanovení a musí se upravovat. U kapilární izotachofórézy stačí vzorek jen přefiltrovat, aby se odstranily látky, které by mohly ucpat kolonu.

4.1.2 Stanovení dusičnanů (NO_3^-)

Pro stanovení dusičnanů (NO_3^-) ve vodách existují desítky metod i principů [34] jejich stanovení. V praxi jsou u nás i v zahraničí nejvíce používány níže uvedené metody:

4.1.2.1 Stanovení NO_3^- spektrofotometrickou metodou – reakce s kyselinou sulfosalicylovou

Kyselina dusičná (uvolněná kyselinou sírovou z dusičnanů obsažených ve vzorku) nitruje kyselinu salicylovou, po zalkalizování vzorku dojde ke žlutému vybarvení nitroderivátů kyseliny salicylové [35]. Metoda je vhodná ke stanovení dusičnanů v koncentraci od 0,5 až 25 mg/l.

4.1.2.2 Stanovení NO_3^- spektrofotometrickou metodou – reakce s 2,6-dimethylfenolem – metoda ve zkumavkách

Princip stanovení spočívá v reakci NO_3^- iontů s 2,6-dimethylfenolem v kyselém prostředí směsi konc. kyseliny sírové a konc. kyseliny fosforečné za vzniku cihlově červeného zbarvení 4-nitro-2,6-dimethylfenolu, který se měří spektrofotometricky. Metoda je vhodná ke stanovení dusičnanů v koncentraci od 1 až 50 mg/l [36].

4.1.2.3 Přímé stanovení NO_3^- spektrofotometricky UV detektorem

Vhodná metoda po oxidační mineralizaci, kdy nejsou přítomny rušivé organické látky, které by působily rušivě. Jedná se o přímé spektrofotometrické měření dusičnanového iontu v UV oblasti při 220 nm [37].

4.1.2.4 Stanovení NO_3^- metodou průtokové analýzy (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí

Jedná se o princip přímého (viz metoda 4.1.2.3) nebo nepřímého spektrofotometrického stanovení NO_3^- , kdy se NO_3^- redukuje na NO_2^- (elementárním kadmíem nebo hydrazinsulfátem) [38; 37], případně až na NH_4^+ (Devardovou slitinou) [28] a dále měřeny spektrofotometricky jako NO_2^- (viz metoda 4.1.3.1) nebo NH_4^+ (viz metoda 4.1.1.2).

4.1.2.5 Stanovení NO_3^- potenciometricky dusičnanovou ISE elektrodou

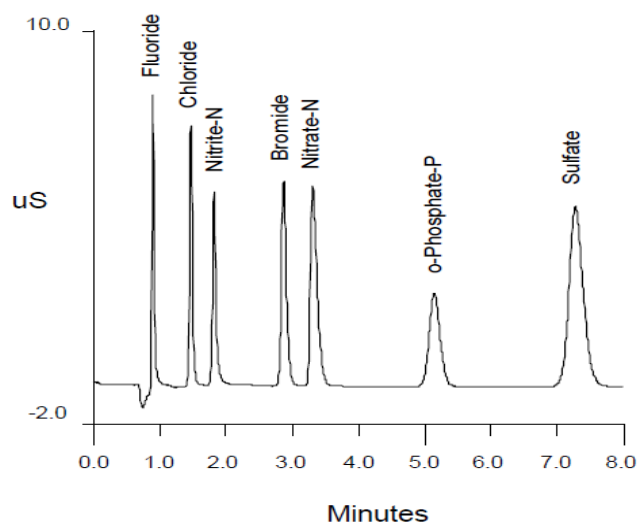
ISE se používá ke stanovení NO_3^- ve vodách tam, kde jejich koncentrace nejsou příliš nízké a kde nejsou přítomny interferující ionty [23]. Měřicí rozsah je v koncentraci od 0,4 až 62 000 mg/l.



Obrázek 9: Dusičnanová ISE elektroda WTW [23]

4.1.2.6 Stanovení NO_3^- metodou kapalinové chromatografie iontů

Vzorek se upraví, aby se odstranily nerozpuštěné látky, siřičitany a ionty kovů, pokud je to nutné. Sledované anionty jsou separovány HPLC. Jako stacionární fáze se používá měnič aniontů a jako mobilní fáze pro izokratickou nebo gradientovou eluci se používají vodné roztoky solí slabých jedno- nebo dvojsytných kyselin (např. uhličitany a hydrogenuhličitany). K detekci se užívá vodivostní detektor (CD). CD se často kombinuje s potlačovací kolonou (s měničem kationtů), která snižuje konduktivitu mobilní fáze a převádí separované anionty na odpovídající kyseliny [39]. UV detektor může být použit vyšší citlivost nebo v případě rušivých vlivů matrice pro CD. Měří se při 200 nm až 215 nm. Rozsah měření je od 0,1 až 50 mg/l. V literatuře [40] je popsáno porovnání této metody s metodou přímé UV detekce.



Obrázek 10: Příklad chromatogramu aniontů [41]

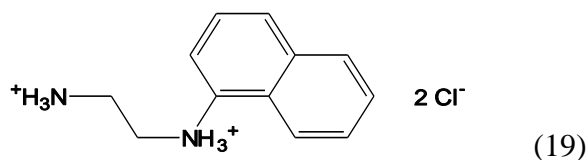
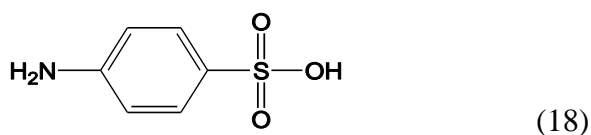
4.1.2.7 Stanovení NO_3^- metodou kapilární izotachoforézy (ITP)

Stejně jako pro stanovení amonných iontů se dá kapilární izotachoforéza s výhodou použít pro skupinové stanovení dusitanů, dusičnanů a fosforečnanů [42; 33].

4.1.3 Stanovení dusitanů (NO_2^-)

4.1.3.1 Stanovení NO_2^- spektrometrickou metodou – reakce s amidem kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamindihydrochloridem (NED-dihydrochloridem)

Amid kyseliny sulfanilové je diazotován v kyselém prostředí na diazoniovou sůl. Vzniklá diazoniová sůl (rovnice 18) je kopulována s N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamindihydrochloridem na červené azobarvivo (rovnice 19), které se měří spektrofotometricky. Metoda je vhodná ke stanovení dusitanů v koncentraci od 0,001 až 0,4 mg/l [43].



4.1.3.2 Stanovení NO_2^- metodou průtokové analýzy (CFA a FIA)

Jedná se o princip nepřímého spektrofotometrického stanovení NO_3^- , kdy se NO_3^- redukuje na NO_2^- (elementárním kadmíem nebo hydrazinsulfátem) [38; 37] a dále měřeny spektrofotometricky jako NO_2^- s NED-dihydrochloridem (metoda 4.3.1.1).

4.1.3.3 Stanovení NO_2^- metodou kapalinové chromatografie iontů

Postup úpravy je stejný jako u stanovení dusičnanů (viz 4.1.2.6). K detekci se používá vodivostní detektor (CD) nebo UV detektor pro vyšší citlivost. Měří se při 200 nm až 215 nm. Rozsah měření je 0,05 až 20 mg/l [39].

4.1.3.4 Stanovení NO_2^- metodou kapilární izotachoforézy (ITP)

Viz metoda 4.1.2.7 stanovení dusičnanů ITP [42; 33].

4.1.4 Stanovení anorganického dusíku (N_{anorg})

Stanovení se provádí výpočtem jako suma amoniakálního, dusičnanového a dusitanového dusíku:

$$\text{N}_{\text{anorg}} = (\text{N-NH}_4^+) + (\text{N-NO}_2^-) + (\text{N-NO}_3^-) \quad (20)$$

4.1.5 Stanovení organického dusíku (N_{org})

Stanovení se provádí výpočtem odečtením amoniakálního dusíku od Kjeldahlova dusíku (N_{Kj}):

$$\text{N}_{\text{org}} = (\text{N}_{\text{Kj}}) - (\text{N-NH}_4^+) \quad (21)$$

4.1.5.1 Stanovení dusíku podle Kjeldahla (N_{Kj}) – odměrná metoda po mineralizaci se selenem

Pro stanovení organického dusíku (N^{III}) se využívá Kjeldahlovy metody [44], včetně modifikací (volba množství katalyzátoru, změna reakčních podmínek), tzv. kjeldahlizace. Dusíkem podle Kjeldahla (Kjeldahlovým dusíkem) je koncentrace N_{org} a N_{amon} ve vzorku vody stanovená po mineralizaci:

$$\text{N}_{\text{Kj}} = \text{N}_{\text{org}} + \text{N-NH}_4^+ \quad (22)$$

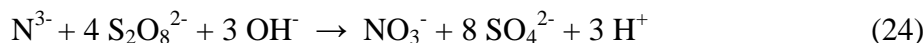
Mineralizace se provádí kyselinou sírovou v přítomnosti selenu jako katalyzátoru ve speciálních Kjeldahlových mineralizačních baňkách. Vzniká síran amonný. Amoniakální dusík se uvolní přidávkem zásady a destilací se převede do roztoku kyseliny borité. Následuje titrace odměrným roztokem kyseliny [44].

Alternativně lze amoniakální dusík v destilátu stanovit spektrofotometricky (metoda 4.1.2.2). Mez detekce je 1 mg/l při aplikaci 100 ml vzorku. Metoda je vhodná ke stanovení N_{org} v koncentraci od 1 až 20 mg/l bez zředění 100 ml vzorku. Některé organické látky se nestanovují kvantitativně. Jde zejména o heterocyklické sloučeniny, dále o azo sloučeniny, nitro- a nitroso- sloučeniny a oximy [45]. Na základě toho jsou popsány různé modifikace této metody, např. za pomoci kombinovaného účinku ultrazvuku a mikrovln [46].

4.1.6 Stanovení celkového dusíku (N_{celk})

4.1.6.1 Stanovení celkového dusíku metodou oxidační mineralizace peroxodisíranem

Metoda je založena na minerální oxidaci sloučenin dusíku. Jako oxidační činidlo se používá peroxodisíran draselný v alkalickém prostředí za vyšší teploty a tlaku v uzavřeném reaktoru. Za daných podmínek jsou sloučeniny dusíku oxidovány až na dusičnany:



Některé organické látky nemusí být za daných podmínek zcela oxidovány. Jde např. o látky obsahující dvojnou a trojnou vazbu, nebo skupinu =C=NH [45]. Z toho důvodu jsou rozvíjeny metody zvýšené oxidace, např. UV zářením, katalýzou [47], použití mikrovlnné mineralizace [48; 49], případně simultánního účinku ultrazvuku a mikrovln [46].

Následují spektrometrické koncovky v závislosti na množství obsahu N_{celk} a použité metodě stanovení (spektrofotometrické stanovení, FIA/CFA):

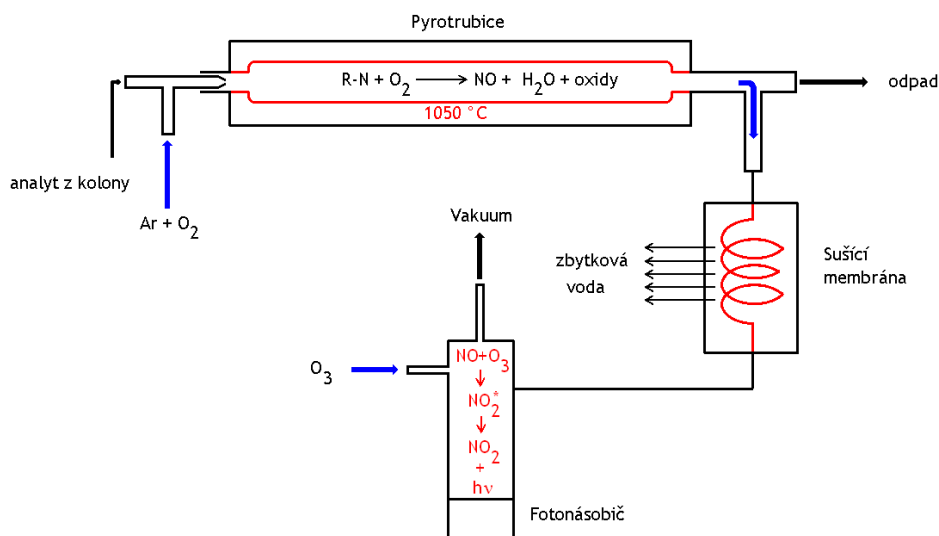
- přímé stanovení vzniklých dusičnanů UV fotometrií při 220 nm [37; 50; 51] (viz metoda 4.1.2.3). Stanovení je méně citlivé než stanovení po redukci na dusitany, může být použito v rozmezí 0,5 - 25 mg/l N-NO_3^-
- reakce NO_3^- iontů se salicylanem sodným (metoda 4.2.1.1)
- reakce 2,6-dimethylfenolem (metoda 4.2.1.2)
- redukce dusičnanů na dusitany (přídavkem hydrazinu nebo elementárního kadmia) a jejich spektrofotometrické stanovení reakcí se NED-dihydrochloridem (viz metoda 4.3.1.1). Rozsah měření je od 0,02 až 5 mg/l.

4.1.6.2 Stanovení celkového dusíku metodou průtokové analýzy (FIA, CFA)

V závislosti na obsahu znečišťujících látek a požadavku na citlivost se používají výše uvedené spektrofotometrické koncovky [40]. V nezředěných vzorcích lze stanovit celkový dusík v rozmezí koncentrací od 2 mg/l do 20 mg/l. V literatuře je popsáno porovnání této metody s metodou zvýšené oxidační mineralizace za podpory UV záření nebo metoda online mikrovlnného rozkladu [52].

4.1.6.3 Stanovení celkového dusíku po oxidaci na oxidy dusíku luminiscenční metodou

Princip metody spočívá v katalytické oxidaci vzorku kyslíkem při teplotě asi 1000 °C. Následuje oxidace směsi oxidů dusíku ozonem na oxid dusičitý NO_2 , který se stanoví nejčastěji chemiluminiscenční metodou [53; 54]. Postup je použitelný pro všechny druhy vod. Vyšší koncentrace lze stanovit před stanovením po zředění vzorku. Celkový dusík lze stanovit v koncentraci od 1 mg/l až 200 mg/l. Nevýhodou této metody je náročné instrumentální vybavení.



Obrázek 11: Schéma analyzátoru dusíku [66]

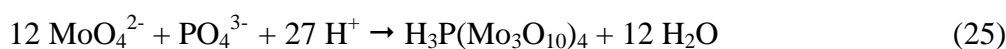
4.2 Metody stanovení fosforu v odpadních vodách

Základní předúpravou vzorku před stanovením celkového fosforu je minerální oxidace, která se provádí více metodami v závislosti na obsahu a množství znečišťujících látek:

- oxidace peroxodisíranem draselným
- oxidaci směsí kyseliny dusičné a sírové nebo směsí kyseliny sírové a chloristé - Jedná se o jeden z nejúčinnějších postupů rozkladu vzorku pro stanovení celkového fosforu. Doporučuje se jen pro vzorky s vysokým obsahem znečišťujících látek, popřípadě jako porovnávací metoda při rozhodování o aplikaci jednodušších způsobů rozkladu nebo pro zjištění účinnosti mineralizace peroxodisíranem. Hydrolyza a účinnost rozkladu se ověřuje roztokem difosforečnanu draselného (anorganicky vázaný fosfor) a roztokem pyridoxal-5-fosfátu nebo dinatriumfenylofosfátu (organicky vázaný fosfor) [55; 56].

4.2.1 Stanovení celkového fosforu po oxidaci s peroxodisíranem reakcí s molybdenanem amonným

Princip stanovení spočívá v oxidační mineralizaci vzorku na fosforečnany, které tvoří v kyselém prostředí za katalytického účinku iontů Sb^{3+} a v přítomnosti nadbytku molybdenanových iontů heterokomplex polykyseliny molybdátosfosforečné [57]. Redukcí tohoto komplexu kyselinou askorbovou nebo chloridem cínatým [18] vzniká molybdenová modř, která se měří spektrofotometricky.



Metoda je vhodná ke stanovení celkového fosforu v koncentraci od 0,005 až 0,8 mg/l bez nutnosti ředění.

4.2.2 Stanovení celkového fosforu po oxidaci s peroxodisíranem reakcí s vanadičnanem

Pro vyšší hodnoty obsahu celkového fosforu se využívá reakce molybdatofosforečné kyseliny s ionty vanadu v kyselém prostředí za vzniku žlutě zbarvené kyseliny vanadomolybdofosforečné, které se měří spektrofotometricky. Rozsah měření je v koncentracích od 1 až 20 mg/l.

4.2.3 Stanovení celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA, CFA) s fotometrickou koncovkou

Jedná se o metodu se spektrofotometrickou koncovkou (molybdenanová metoda) pro stanovení koncentrací celkového fosforu v rozsahu od 0,1 mg/l do 10 mg/l po oxidačním rozkladu peroxodisíranem draselným [55] [56].

4.2.4 Stanovení celkového fosforu metodou chromatografie iontů

Postup úpravy je stejný jako u stanovení dusičnanů a dusitanů (viz 4.1.2 a 4.1.3). K detekci se používá vodivostní detektor (CD). Měří se orthofosforečnany. Rozsah měření je 0,1 až 20 mg/l [39].

4.2.5 Stanovení celkového fosforu metodou kapilární izotachoforézy (ITP)

Metoda kapilární izotachoforézy je vhodná i pro stanovení celkového fosforu ve formě fosforečnanů [42; 33].

4.2.6 Stanovení celkového fosforu metodou ICP-OES

Aerosol vzorku je proudem argonu přiveden do argon-argonového plazmatu, kde dojde vlivem vysoké teploty k excitaci a ionizaci prvků. Při jejich přechodu do stavů s nižší energií dochází k vyzařování charakteristických kvant záření o určité vlnové délce. Měřením intenzity záření na vhodné linii daného prvku se stanoví koncentrace tohoto prvku ve vzorku metodou kalibrační křivky [58]. Metoda vyžaduje nákladné instrumentální vybavení.

4.2.7 Stanovení celkového fosforu metodou ICP-MS

ICP-MS je analytická separační technika a slouží ke stanovení stopových množství prvků, kombinuje ICP (indukčně vázané plazma) a MS (hmotnostní spektrometrii). Principem této metody je tvorba kladně nabitých iontů, jejichž zdrojem je ICP a jejich následná detekce v hmotnostním detektoru. Koncentrace fosforu ve vzorku se stanoví metodou kalibrační křivky [59]. Metoda vyžaduje nákladné instrumentální vybavení.

4.3 Metoda simultánního stanovení celkového dusíku a celkového fosforu

Simultánní stanovení celkového dusíku a celkového fosforu je výhodné pro rutinní analýzy. Oxidace organických látek probíhá stejným způsobem jako při stanovení celkového dusíku (viz metoda 4.1.6.1), liší se pouze použitým množstvím oxidačního činidla peroxodisíranu [60; 61]. Stejně jako u stanovení celkového dusíku jsou optimalizovány metody zvýšené oxidace za použití UV, ultrazvuku nebo mikrovln [48], případně jejich kombinace nebo současné působení [49; 46] s následnými výše uvedenými spektrofotometrickými koncovkami stanovení.

4.4 Metody stanovení nutrientů mobilní analytikou

Pomocí činidel je stanovovaná složka převedena specifickou reakcí na barevnou sloučeninu. Činidla nebo směsi činidel obsahují – kromě činidla specifického pro stanovovanou složku – několik pomocných látek nezbytných pro správný průběh reakce, např. pH pufr, upravující pH na hodnotu optimální pro danou reakci a dále maskující činidla, potlačující nebo zmenšující rušivé vlivy iontů. Reakce jsou ve většině případů založeny na úpravě klasických rozhodčích metod (viz metoda 4.1.1.2 pro stanovení NH_4^+ , metoda 4.1.2.2 pro stanovení NO_3^- , metoda 4.1.3.1 pro stanovení NO_2^- , metoda 4.1.6.1 pro stanovení N_{celk} a metoda 4.2.1 pro stanovení P_{celk}).

Návody jsou přiloženy ke každému setu [71; 72; 73; 74; 75]. Standardy, kalibrační data a slepé stanovení je uloženo pro každou metodu v elektronice spektrofotometru. Každá měřicí kruhové kyveta je označena čárovým kódem, takže po vložení do přístroje je automaticky zvolena příslušná metoda, což šetří čas a snižuje chyby obsluhy [65; 76].



Obrázek 16: Testy Spektroquant® [22]

4.4.1 Stanovení amoniakálního dusíku (NH_4^+) mobilní analytikou

Principem stanovení je reakce NH_4^+ iontů v alkalickém prostředí, kdy v přítomnosti chlornanových iontů a katalyzátoru nitroprusidu sodného reagují amonné ionty s látkou s aromatickým jádrem a vzniku indofenolového barviva, jehož intenzita je úměrná koncentraci N-NH_4^+ . Měří se spektrofotometricky [71].

4.4.2 Stanovení dusičnanů (NO_3^-) mobilní analytikou

Princip stanovení spočívá v reakci NO_3^- iontů s 2,6-dimethylfenolem v kyselém prostředí kyseliny sírové a fosforečné za vzniku cihlově červeného zbarvení 4-nitro-2,6-dimethylfenolu, které se měří spektrofotometricky [72].

4.4.3 Stanovení dusičnanů (NO_2^-) mobilní analytikou

Princip stanovení spočívá v reakci NO_2^- s kyselinou sulfanilovou v kyselém prostředí za vzniku diazoniové soli, která je kopulována s N-(1-naftyl)-1,2-thylen diamindihydrochloridem za vzniku růžového azobarviva (rovnice 19), které se měří spektrofotometricky [73].

4.4.4 Stanovení celkového dusíku (N_{celk}) mobilní analytikou

Princip stanovení spočívá v oxidační mineralizaci vzorku peroxodisíranem v kyselém prostředí kyseliny sírové a fosforečné na dusičnany, které reagují s 2,6-dimethylfenolem za vzniku cihlově červeného zbarvení 4-nitro-2,6-dimethylfenolu, které se měří spektrofotometricky [74].

4.4.5 Stanovení celkového dusíku (P_{celk}) mobilní analytikou

Princip stanovení spočívá v oxidační mineralizaci vzorku peroxodisíranem na fosforečnany, které tvoří v kyselém prostředí kyseliny sírové v přítomnosti molybdenanových iontů za vzniku molybdátofosforečné kyseliny. Redukcí tohoto komplexu kyselinou askorbovou vzniká molybdenová modř, která se měří spektrofotometricky [75].

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Odběr vzorků

Pro splnění cíle této diplomové práce byly v jednoměsíční studii pravidelně odebírány každý pracovní den odpadní vody na přítoku a odtoku na ČOV Hodonín. Odběry byly prováděny od 31. 3. 2014 do 25. 4. 2014 pomocí přenosného automatického odběrného zařízení Simply-Sampler (viz obrázek 12), které bylo naprogramováno na 24-ti hodinový slévavý vzorek [62; 63].



Obrázek 12: Automatické odběrné zařízení OV Simply Sampler [foto: Milan Herka]

Vzorky byly ihned po odběru analyzovány v laboratoři, včetně stanovení hodnoty teploty a pH [64].

5.2 Rozbor vzorků odpadní vody pomocí vybraných rozhodčích metod

5.2.1 Stanovení N-NH₄⁺ destilační odměrnou metodou

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Destilační přístroj Vapodest (Gerhardt, Německo)
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Automatický titrátor TITRONIC 96 (SCHOTT, Německo)
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Kyselina chlorovodíková p.a. (Analytica s.r.o., ČR)
- Methylčerven, roztok indikátoru (Analytica s.r.o., ČR)
- Methylenová modř, roztok indikátoru (Analytica s.r.o., ČR)
- Bromthymolová modř, roztok indikátoru (Analytica s.r.o., ČR)
- Kyselina boritá p.a. (Analytica s.r.o., ČR)
- NaOH p.a. (Analytica s.r.o., ČR)
- MgO p.a. (Analytica s.r.o., ČR)
- Milli-Q voda

Standardy:

- Standardní roztok, koncentrace c(NH₄⁺) = 1 000 mg/l (Merck, Německo)



Obrázek 13: Destilační přístroj firmy Gerhardt, typ Vapodest [foto: Milan Herka]

Pracovní postup:

Do předlohy destilačního přístroje se odměří 50 ml roztoku kyseliny borité s indikátorem. Ověří se, zda je ústí chladiče ponořeno v roztoku kyseliny borité. Do kjeldahlizační baňky se odměří odměrným válečkem zvolený objem vzorku dle tabulky A. Objem vzorku menší než 50 ml se odměří nedělenou pipetou. Přidá se několik kapek indikátorového roztoku bromthymolové modře a je-li třeba, upraví se hodnota pH v rozmezí 6,0 (žluté zbarvení indikátoru) do 7,4 (modré zbarvení indikátoru) a to roztokem 1 mol/l NaOH nebo 1% HCl. Objem vzorku se doplní do 100 ml, přidá 0,10 g ± 0,02 g žíhaného MgO a vloží se do destilačního přístroje, doba destilace se nastaví na 5 min. Po skončení destilace se destilát titruje odměrným roztokem 0,02 mol/l HCl do fialového zbarvení. U vzorků s vysokou koncentrací N-NH₄⁺ se použije k titraci odměrným roztokem 0,1 mol/l HCl. Slepé stanovení se provede stejným postupem, ale objem vzorku se nahradí 100 ml Mili-Q vody.

Tabulka A: Objemy vzorku a koncentrace

Koncentrace N-NH ₄ ⁺ mg/l	Objem vzorku ml
do 10	100
10 až 50	50
50 až 100	10
100 až 500	5
nad 500	1

Výpočet a vyjádření výsledků:

Koncentrace N-NH₄⁺ vyjádřená v mg/l se vypočte podle rovnice

$$c_{N-NH_4^+} = [(V_1 - V_2)/V_c] \cdot f \quad (27)$$

kde V_c je objem vzorku v ml
 V_1 spotřeba odměrného roztoku HCl k titraci zkoušeného objemu v ml
 V_2 spotřeba odměrného roztoku HCl na titraci slepého stanovení v ml

$$f = c \cdot 14,01 \cdot 1000 \quad (28)$$

kde c je přesná koncentrace odměrného roztoku HCl užitého k titraci stanovená v mol/l
14,01 atomová hmotnost dusík v g/mol

Výsledky stanovení koncentrace N-NH₄⁺ se vyjadřují v mg/l a zaokrouhlují na tři platné číslice.

5.2.2 Stanovení N-NO₃⁻ spektrofotometrickou metodou s kyselinou sulfosalicylovou

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Spektrofotometr DR 3900 (HACH Lange, Německo)
- Kyveta 50 mm
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Odpařovací vodní lázeň (HELAGO CZ s.r.o., ČR)
- Odpařovací misky
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Kyselina sírová p.a. (Analytica, Německo)
- Kyselina octová ledová p.a. (Analytica, Německo)
- NaOH p.a. (Analytica, Německo)
- Dihydrát ethylendiaminotetraoctanu disodného p.a. (Analytica, Německo)
- Azid sodný p.a. (Analytica, Německo)
- Salicylan sodný p.a. (Analytica, Německo)
- Milli-Q voda

Standardy:

- Standardní kalibrační roztok, $c(\text{NO}_3^-) = 1\ 000\ \text{mg/l}$ (Merck, Německo)



Obrázek 14: Spektrofotometr HACH LANGE DR3900[foto: Milan Herka]

Pracovní postup:

Vzorek se před stanovením přefiltruje přes promytý skleněný filtr o pórovitosti 0,45 μm . Zvolený objem vzorku se odpipetuje do odpařovací misky. Do každé misky se přidá 0,5 ml roztoku azidu sodného a potom 0,2 ml kyseliny octové). Po uplynutí alespoň 5 min. se směs odpaří do sucha na vroucí vodní lázni. Pak se přidá 1 ml roztoku salicylanu sodného a po promíchání se směs opět odpaří na vodní lázni do sucha. Misky se sejmou s vodní lázně

a nechají se ochladit na laboratorní teplotu. Přidá se 1 ml kyseliny sírové a odparek na misce se rozpustí jemným otáčením. Potom se směs se nechá stát asi 10 min. Následně se přidá 10 ml Mili-Q vody a dále 10 ml alkalického roztoku. Směs se kvantitativně převede do 50 ml odměrné baňky a po ochlazení na laboratorní teplotu se objem doplní po rysku Mili-Q vodou. Vzorky se měří proti Mili-Q vodě na spektrofotometru v 50 mm kyvetě při 415 nm. Vybarvené roztoky jsou stálé po dobu 24 hodin. Slepé stanovení se provede stejným způsobem, jen místo vzorku se použije 5 ml Mili-Q vody. Hodnota slepého stanovení v mg/l se měří oproti Mili-Q vodě a odečítá se od hodnoty naměřeného vzorku. Pokud vzorek obsahuje barvu, která se neodstraní filtrací, odečte se od naměřené hodnoty koncentrace hodnota zákalu, tzn. že se zpracuje duplikátně objem vzorku, k němuž se nepřidává roztok salicylanu sodného.

Výpočet a vyjadřování výsledků:

Koncentrace $N-NO_3^-$ ve vzorku se vyjadřuje v mg/l a odečítá se přímo na spektrofotometru. Hodnota slepého stanovení se odečítá od naměřených hodnot. Pokud se měřená hodnota nachází v intervalu 0,010 mg/l – 0,226 mg/l tak se výsledek odečítá přímo v jednotkách mg/l, případně se od této hodnoty odečte hodnota zákalu. Pokud je koncentrace vyšší než 0,226 mg/l, bere se k analýze menší objem vzorku. Potom pro výpočet platí:

$$c_{N-NO_3^-} = (c_V - c_S) \cdot 50/V \quad (29)$$

kde c_V naměřená koncentrace zkoušeného objemu vzorku (mg/l)
 c_S koncentrace slepého stanovení (mg/l)
 V objem vzorku
 $c_{N-NO_3^-}$ výsledná koncentrace dusičnanového dusíku (mg/l)

Pokud je koncentrace vyšší než 22,6 mg/l, musí se vzorek před odměřováním zkoušeného objemu ředit. Naměřená koncentrace se vynásobí ředěním:

$$c_{N-NO_3^-} = c_x \cdot x \quad (30)$$

kde c_x koncentrace naměřená při ředění x (mg/l)
 x ředění
 $c_{N-NO_3^-}$ výsledná koncentrace dusičnanového dusíku (mg/l)

Výsledky stanovení $N-NO_3^-$ se zaokrouhlují na tři platné číslice.

5.2.3 Stanovení N-NO₂⁻ spektrofotometrickou metodou

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Spektrofotometr DR 3900 (HACH Lange, Německo)
- Kyveta 10 mm
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Kyselina fosforečná p.a., (Analytica, Německo)
- 4-aminonbensulfonamid p.a. (Analytica, Německo)
- Dihydrochlorid N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethan p.a. (Analytica, Německo)

Standardy:

- standardní kalibrační roztok, $c(\text{NO}_2^-) = 1\,000 \text{ mg/l} \pm 2 \text{ mg/l}$ (Merck, Německo)

Pracovní postup:

Zvolený objem vzorku se odpipetuje do odměrné baňky na 50 ml a pipetou se přidá 1 ml NED-dihydrochloridu. Roztok se ihned promíchá kroužením a doplní po rysku Mili-Q vodou. Opět se promíchá a nechá se stát 20 min. Ve vzorku se měří koncentrace N-NO₂⁻ případně NO₂⁻ proti Mili-Q vodě na spektrofotometru v 10 mm kyvetě při 540 nm. Současně se vzorkem se zpracuje slepé stanovení stejným postupem jako vzorek, ale vzorek se nahradí 40 ml Mili-Q vody. Hodnota slepého stanovení v mg/l se měří oproti Mili-Q vodě a odečítá se od hodnoty naměřeného vzorku. Pokud vzorek obsahuje barvu, která se neodstraní filtrací, odečte se od naměřené hodnoty koncentrace hodnota zákalu, tzn. zpracuje se duplikátně objem vzorku, ale vybarvovací činidlo se nahradí 1 ml kyseliny fosforečné.

Výpočet a vyjadřování výsledků:

Koncentrace N-NO₂⁻ ve vzorku se vyjadřuje v mg/l a odečítá se přímo na spektrofotometru. Hodnota slepého stanovení se odečítá od naměřených hodnot. Pokud se měřená hodnota nachází v intervalu 0,010 mg/l – 0,305 mg/l tak se výsledek odečítá přímo v jednotkách mg/l, případně se od této hodnoty odečte hodnota zákalu. Pokud je koncentrace vyšší než 0,305 mg/l, bere se k analýze menší objem vzorku. Potom pro výpočet platí:

$$c_{N-NO_2^-} = (c_V - c_S) \cdot 50/V \quad (31)$$

kde c_V naměřená koncentrace objemu vzorku (mg/l)
 c_S koncentrace slepého stanovení (mg/l)
 V objem vzorku (ml)
 $c_{N-NO_2^-}$ výsledná koncentrace dusitanového dusíku (mg/l)

Výsledky stanovení N-NO₂⁻ se zaokrouhlují na tři platné číslice.

5.2.4 Stanovení dusíku podle Kjeldahla

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Mineralizátor (Gerhardt, Německo)
- Destilační přístroj Vapodest (Gerhardt, Německo)
- Automatický titrátor TITRONIC 96 (SCHOTT, Německo)
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Kyselina chlorovodíková p.a., (Analytica, Německo)
- Kyselina sírová p.a. (Analytica, Německo)
- NaOH p.a. (Analytica, Německo)
- Methylčerveň, roztok indikátoru (Analytica, Německo)
- Methylenová modř, roztok indikátoru (Analytica, Německo)
- Kyselina boritá p.a. (Analytica, Německo)
- Síran draselný p.a. (Analytica, Německo)
- Selen elementární práškový p.a. (Analytica, Německo)
- Milli-Q voda

Standardy:

- Standardní kalibrační roztok standardní roztok $c(N) = 30 \text{ mg/l}$ (Merck, Německo)



Obrázek 15: Mineralizátor firmy Gerhardt [foto: Milan Herka]

Pracovní postup:

Do kjeldahlizační baňky se odměří zvolený objem vzorku dle tabulky B, přidá se 10 ml kyseliny sírové a 5,0 g směsného katalyzátoru. Obsah zkumavky se intenzivně vaří v mineralizátoru po dobu 2 hod. při teplotě $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ v digestoři. Po mineralizaci se zkumavka nechá ochladit na laboratorní teplotu. Mezitím se do předlohy destilačního přístroje odměří

50 ml roztoku kyseliny borité s indikátorem. Ústí chladiče musí být ponořeno pod povrch indikátorového roztoku v předloze. Do mineralizační zkumavky se opatrně přidá 100 ml Mili-Q vody Pak se odměrným válcem přidá 50 ml roztoku NaOH a zkumavka se okamžitě připojí k destilačnímu přístroji. Doba destilace se nastaví na 5 min. Po skončení destilace se destilát titruje odměrným roztokem 0,02 mol/l HCl do fialového zbarvení. U vzorků s vysokou koncentrací dusíku se použije k titraci odměrným roztokem 0,1 mol/l HCl. Slepé stanovení se provede stejným postupem, ale objem vzorku se nahradí 100 ml Mili-Q vody.

Tabulka B: Objemy vzorku a koncentrace

Koncentrace N podle Kjeldahla mg/l	Objem vzorku ml
do 20	100
20 až 50	50
50 až 100	25
100 až 500	10
nad 500	5

Výpočet a vyjadřování výsledků:

Koncentrace dusíku podle Kjeldahla vyjádřená v mg/l se vypočte podle rovnice:

$$c_N = [(V_1 - V_2)/V_c] \cdot f \quad (32)$$

kde V_c je objem vzorku v ml
 V_1 spotřeba odměrného roztoku HCl k titraci zkoušeného objemu v ml
 V_2 spotřeba odměrného roztoku HCl na titraci slepého stanovení v ml

$$f = c \cdot 14,01 \cdot 1000 \quad (33)$$

kde c je přesná koncentrace odměrného roztoku HCl užitého k titraci v mol/l
 14,01 atomová hmotnost dusík v g/mol

Koncentrace organického dusíku N_{org} vyjádřená v mg/l se vypočte podle rovnice:

$$c_{N_{org}} = c_N - c_{N-NH_4^+} \quad (34)$$

kde c_N je koncentrace dusíku podle Kjeldahla v mg/l
 $c_{N-NH_4^+}$ je koncentrace N-NH₄⁺ v mg/l

Výsledky se vyjadřují v mg/l jako hmotnostní koncentrace dusíku c_N podle Kjeldahla nebo jako hmotnostní koncentrace amoniakálního dusíku $c_{N-NH_4^+}$. Výsledky stanovení koncentrace dusíku podle Kjeldahla organického dusíku se zaokrouhlují na tři platné číslice.

4.2.5 Stanovení celkového fosforu (P_{celk}) po oxidaci peroxidisíranem

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Spektrofotometr DR 3900 (HACH Lange, Německo)
- Kyveta 10 mm
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Sklokeramická varná deska ECT 610 AX (MERCY s.r.o., ČR)
- Dispergační zařízení (IKA, Německo)
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Kyselina sírová p.a. (Analytica, Německo)
- Kyselina chlorovodíková p.a. (Analytica, Německo)
- Kyselina askorbová p.a. (Analytica, Německo)
- Peroxidisíran draselný p.a. (Analytica, Německo)
- NaOH p.a. (Analytica, Německo)
- Milli-Q voda

Standardy:

- Standardní kalibrační roztok, koncentrace $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1\,000 \text{ mg/l} \pm 2 \text{ mg/l}$ (Merck, Německo)

Pracovní postup:

Vzorek se zhomogenizuje pomocí dispergačního zařízení po dobu 1 min. při otáčkách 11 000 ot./min. Na 100 ml nefiltrovaného vzorku se přidá 1 ml kyseliny sírové. Do Erlenmeyerovy baňky na 100 ml se odpipetuje zvolený objem zhomogenizovaného vzorku dle tabulky C, vzorky se doplní do 40 ml Mili-Q vodou, přidají se 4 ml roztoku peroxidisíranu draselného a směs se asi 30 min. mírně vaří. Občasnými přídávky Mili-Q vody se objem udržuje v rozmezí 25 – 35 ml. Pak se vzorek ochladí a převede do odměrné baňky na 50 ml a zředí Mili-Q vodou na objem asi 40 ml. Do každé baňky na 50 ml se za míchání přidá 1 ml kyseliny askorbové a po 30 s 2 ml kyselého roztoku molybdenanu amonného. Objem se doplní po rysku a dobře se promíchá. Ve vzorku se měří koncentrace celkového fosforu $c(\text{P})$ v mg/l, popř. orthofosforečnanů $c(\text{PO}_4^{3-})$ na spektrofotometru proti Mili-Q vodě při vlnové délce 880 nm v době od 10 min. do 30 min. v 10 mm kyvetě. Slepé stanovení se provede stejným postupem, ale objem vzorku se nahradí Mili-Q vodou.

Tabulka C: Objemy vzorku a koncentrace

Koncentrace P_{celk} [mg/l]	Objem vzorku [ml]	Délka optické dráhy [mm]
0,0 až 0,326	40,0	10
0,326 až 0,522	20,0	10
0,522 až 1,043	10,0	10
1,043 až 2,086	5,0	10
2,086 až 5,216	2,0	10
5,216 až 10,4	1,0	10
10,4 až 20,9	0,5	10

Výpočet a vyjádření výsledků:

Koncentrace P_{celk} ve vzorku se vyjadřuje v mg/l a odečítá se přímo na spektrofotometru. Hodnota slepého stanovení se odečítá od naměřených hodnot.

Pokud se měřená hodnota nachází v intervalu 0,0 – 0,326 mg/l, tak se výsledek odečítá přímo v jednotkách mg/l. Pokud je koncentrace vyšší než 0,326 mg/l, bere se k analýze menší objem vzorku. Potom pro výpočet platí:

$$c_P = (c_V - c_S) \cdot 50/V \quad (35)$$

kde	c_V	naměřená koncentrace zkoušeného objemu vzorku (mg/l)
	c_S	koncentrace slepého stanovení (mg/l)
	V	objem vzorku
	c_P	výsledná koncentrace celkového fosforu (mg/l)

Pokud je koncentrace vyšší než 20,9 mg/l, musí se vzorek před odměrováním zkoušeného objemu ředit. Naměřená koncentrace se vynásobí ředěním:

$$c_P = c_x \cdot x \quad (36)$$

kde	c_x	koncentrace naměřená při ředění x (mg/l)
	x	ředění
	c_P	výsledná koncentrace celkového fosforu (mg/l)

Výsledky stanovení celkového fosforu a PO_4^{3-} se zaokrouhlují na tři platné číslice.

5.3 Stanovení dusíku a fosforu mobilní analytikou

5.3.1 Stanovení N-NH_4^+ metodou mobilní analytiky

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Spektrofotometr PhotoLab S6 (WTW, Německo)
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)

Použité chemikálie:

- Souprava Spectroquant[®] pro stanovení N-NH_4^+ v rozsahu 4,0 – 80,0 mg/l N-NH_4^+ (Merck, Německo)



Obrázek 17: Fotometr WTW PhotoLab S6 pro mobilní analytiku [23]

Pracovní postup:

Do kruhové reakční kyvety ze soupravy Spectroquant[®] se odpipetuje 0,1 ml zfiltrované odpadní vody, přidá se 1 dávka činidla NH₄-1K, uzavře, protřepe a nechá reagovat 15 minut a měří na fotometru koncentrace (mg/l N-NH₄⁺) při vlnové délce 690 nm.

5.3.2 Stanovení N-NO₃⁻ mobilní analytikou

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Spektrofotometr PhotoLab S6 (WTW, Německo)
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Souprava Spectroquant[®] pro stanovení N-NO₃⁻ v rozsahu 0,5 – 18,0 mg/l N-NO₃⁻ (Merck, Německo)
- Milli-Q voda

Pracovní postup:

Do kruhové reakční kyvety ze soupravy Spectroquant[®] se odpipetuje 0,5 ml vzorku a 4 ml činidla NO₃-1, a 0,5 ml činidla NO₃-2, protřepe (pozor, zkumavka se zahřeje), nechá se reagovat 10 minut a pak se změří na fotometru koncentrace (mg/l N-NO₃⁻) při vlnové délce 410 nm.

5.3.3 Stanovení N-NO₂⁻ mobilní analytikou

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Spektrofotometr PhotoLab S6 (WTW, Německo)
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Souprava Spectroquant[®] pro stanovení N-NO₂⁻ v rozsahu 0,010 – 0,700 mg/l N-NO₂⁻ (Merck, Německo)
- Milli-Q voda

Pracovní postup:

Do kruhové reakční kyvety s činidlem ze soupravy Spectroquant[®] se odpipetuje 5 ml zfiltrované odpadní vody, uzavře se, protřepe se a nechá reagovat 15 minut a změří na fotometru koncentrace (mg/l) při vlnové délce 525 nm.

5.3.4 Stanovení celkového dusíku (N_{celk}) mobilní analytikou

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Spektrofotometr PhotoLab S6 (WTW, Německo)
- Termoreaktor TR 300 Merck
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Souprava Spectroquant[®] pro stanovení N_{celk} v rozsahu 10 – 150 mg/l N_{celk} (Merck, Německo)
- Milli-Q voda



Obrázek 18: Termoreaktor Merck TR 300 [foto: Milan Herka]

Pracovní postup:

Do kruhové reakční kyvety se odpipetuje 1,0 ml vzorku odpadní vody a 9,0 ml Mili-Q vody. Z takto naředěného vzorku se odpipetuje do kruhové reakční kyvety 1,0 ml, přidá se 1 dávka činidla N-1K a 6 kapek činidla N-2K, protřepe se a vloží do termoreaktoru na 60 minut při 120 °C. Potom se nechá kyveta schladit na laboratorní teplotu, přidá se 1,0 ml činidla N-3K a protřepe se (pozor, zkumavka se zahřeje). Nechá se reagovat 10 minut a nakonec se změří na fotometru koncentrace (mg/l N_{celk}) při 324 nm.

5.3.5 Stanovení celkového fosforu (P_{celk}) mobilní analytikou

Přístroje a laboratorní zařízení:

- Spektrofotometr PhotoLab S6 (WTW, Německo)
- Termoreaktor TR 300 Merck
- Zařízení pro přípravu Milli-Q vody Millipore QGARD (Merck, Německo)
- Laboratorní sklo a pomůcky

Použité chemikálie:

- Souprava Spectroquant[®] pro stanovení P_{celk} v rozsahu 0,05 – 5,00 mg/l P_{celk} (Merck, Německo)
- Milli-Q voda

Pracovní postup:

Nejdříve se zkontroluje hodnota pH, která musí být v rozsahu 0 – 10, pokud není, upraví se kapkou NaOH nebo H_2SO_4 . Do kruhové reakční kyvety se odpipetuje 5,0 ml vzorku odpadní vody, přidá se 1 dávka činidla P-1K, protřepe se a vloží do termoreaktoru na 30 minut při 120 °C. Potom se nechá kyveta schladit na laboratorní teplotu, přidá se 5 kapek činidla P-2K, protřepe se a přidá se 1 dávka činidla P-3K, uzavře se a protřepe až do rozpuštění činidel. Nechá se reagovat 5 minut a nakonec se změří na fotometru koncentrace (mg/l P_{celk}) při 690 nm.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola zahrnuje zpracování všech výsledků rozborů. V úvodu této kapitoly budou diskutovány a dále porovnávány hodnoty naměřené na přítoku a odtoku z ČOV Hodonín, včetně porovnání účinnosti odbourání dusíku a fosforu s porovnáním limitů pro vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Dále byla porovnávána kolísavost obsahu dusíku a fosforu na přítoku ČOV Hodonín.

6.1 Výsledky rozborů

V praktické části diplomové práce bylo v měsíční studii analyzovány vzorky odpadních vod na přítoku a odtoku ČOV Hodonín optimalizovanými rozhodčími metodami a metodami mobilní analytiky pro stanovení N-NH_4^+ , N-NO_3^- , N-NO_2^- , celkového dusíku a celkového fosforu a bylo provedeno porovnání obou metod.

Porovnávání probíhalo pomocí optimalizovaných rozhodčích metod dle SOP laboratoře odpadních vod VaK Hodonín, a.s. na UV-VIS spektrofotometru HACH Lange DR 3900 (obr. 14) a na spektrofotometru pro mobilní analytiku WTW PhotoLab S6 (obr. 17) se sety pro mobilní analytiku Spectroquant[®]. Naměřené hodnoty oběma metodami, jsou uvedeny v příloze č. 1 a č. 2.

V tabulce č. 6 je uveden přehled použitých rozhodčích metod a metod mobilní analytiky.

Tabulka 6: Přehled porovnávaných metod

Analyt	Rozhodčí metody	Srovnávací metody mobilní analytiky
N-NH ₄ ⁺	Destilační odměrná metoda	reakce s chlornanem a nitroprusidem sodným za vzniku indofenolového barviva
Měřicí rozsah	0,2 - 10 mg/l N-NH ₄ ⁺	4,0 - 80,0 mg/l N-NH ₄ ⁺
Citlivost	0,28 mg/l N-NH ₄ ⁺	0,4 mg/l N-NH ₄ ⁺
Přesnost	± 0,1 mg/l N-NH ₄ ⁺	± 2,0 mg/l N-NH ₄ ⁺
N-NO ₃ ⁻	reakce se salicylanem sodným	reakce s 2,6-dimethylfenolem
Měřicí rozsah	0,003 - 0,2 mg/l N-NO ₃ ⁻	0,5 - 18,0 mg/l N-NO ₃ ⁻
Citlivost	0,003 mg/l N-NO ₃ ⁻	0,07 mg/l N-NO ₃ ⁻
Přesnost	± 0,01 mg/l N-NO ₃ ⁻	± 0,6 mg/l N-NO ₃ ⁻
N-NO ₂ ⁻	reakce s NED-dihydrochloridem	reakce s NED-dihydrochloridem
Měřicí rozsah	0,01 - 1,0 mg/l N-NO ₂ ⁻	0,010 - 0,700 mg/l N-NO ₂ ⁻
Citlivost	0,0017 mg/l N-NO ₂ ⁻	0,0027 mg/l N-NO ₂ ⁻
Přesnost	± 0,001 mg/l N-NO ₂ ⁻	± 0,009 mg/l N-NO ₂ ⁻
N _{celk}	Dopočet dle vzorce: $r(N_{\text{celk}}) = r(N\text{-NO}_2^-) + r(N\text{-NO}_3^-) + r(N_{\text{Kj}})$	reakce s 2,6-dimethylfenolem po minerální oxidaci peroxodisíranem
Měřicí rozsah	1 - 40 mg/l N _{celk}	10 - 150 mg/l N _{celk}
Citlivost	0,23 mg/l N _{celk}	2 mg/l N _{celk}
Přesnost	± 0,50 mg/l N _{celk}	± 6 mg/l N _{celk}
P _{celk}	Reakce s molybdenanem amonným po minerální oxidaci peroxodisíranem	Reakce s molybdenanem amonným po minerální oxidaci peroxodisíranem
Měřicí rozsah	0,01 - 5,00 mg/l P _{celk}	0,05 - 5,00 mg/l P _{celk}
Citlivost	0,01 mg/l P _{celk}	0,016 mg/l P _{celk}
Přesnost	0,01 mg/l P _{celk}	± 0,07 mg/l P _{celk}

V tabulce 7 a 8 je přehled výsledků rozborů z ČOV Hodonín na přítoku a odtoku z ČOV pomocí optimalizovaných rozhodčích metod a metod mobilní analytiky.

Tabulka 7: Přehled výsledků rozborů z ČOV Hodonín rozhodčí metodou vč. porovnání s rokem 2013

ČOV Hodonín – stanovení rozhodčí metodou							
Ukazatel	Jedn.	Přítok na ČOV			Odtok z ČOV		
		Min. – max.	Průměr	Průměr 2013	Min. – max.	Průměr	Průměr 2013
N-NH ₄ ⁺	mg/l	37,3 – 77,0	55,7	45,69	1,01 – 7,48	3,72	4,06
N-NO ₃ ⁻	mg/l	0,03 – 0,38	0,18	0,45	1,55 – 10,5	4,82	3,79
N-NO ₂ ⁻	mg/l	0,005 – 0,936	0,125	–	0,015 – 0,217	0,103	–
N _{celk.}	mg/l	63,9 – 113,2	85,3	70,40	6,22 – 18,17	11,44	10,15
P _{celk.}	mg/l	7,20 – 18,9	12,38	10,04	0,23 – 1,31	0,52	1,16

Tabulka 8: Přehled výsledků rozborů z ČOV Hodonín met. mob. analytiky vč. porovnání s rokem 2013

ČOV Hodonín – stanovení metodou mobilní analytiky							
Ukazatel	jedn.	Přítok na ČOV			Odtok z ČOV		
		Min. – max.	Průměr	Průměr 2013	Min. – max.	Průměr	Průměr 2013
N-NH ₄ ⁺	mg/l	38,0 – 85,3	61,3	45,69	1,30 – 8,11	3,96	4,06
N-NO ₃ ⁻	mg/l	0,04 – 0,48	0,23	0,45	1,03 – 11,7	5,86	3,79
N-NO ₂ ⁻	mg/l	0,005 – 0,944	0,130	–	0,019 – 0,210	0,104	–
N _{celk.}	mg/l	68,7 – 120,9	91,1	70,40	7,68 – 21,19	12,96	10,15
P _{celk.}	mg/l	7,50 – 19,22	12,48	10,04	0,19 – 1,42	0,55	1,16

V tabulce 9 je uveden vypočítaný rozdíl ve výsledcích obou metod, kdy metoda mobilní analytiky vykazuje vyšší hodnoty oproti rozhodčí metodě.

Tabulka 9: Porovnání rozdílnosti výsledků mezi oběma metodami

ČOV Hodonín- porovnání průměrných výsledků mezi oběma metodami								
Ukazatel	Jedn.	Přítok na ČOV			Odtok z ČOV			Přesnost mob. anal. metody
		Rozhodčí metoda	Metoda mob. anal.	Rozdíl průměrů \bar{d}	Rozhodčí metoda	Metoda mob. anal.	Rozdíl průměrů \bar{d}	
N-NH ₄ ⁺	mg/l	55,7	61,3	– 5,6	3,72	3,96	– 0,24	± 2
N-NO ₃ ⁻	mg/l	0,18	0,23	– 0,05	4,82	5,86	– 1,04	± 0,6
N-NO ₂ ⁻	mg/l	0,125	0,130	– 0,005	0,103	0,104	– 0,001	0,009
N _{celk.}	mg/l	85,3	91,1	– 5,8	11,44	12,96	– 1,52	± 6
P _{celk.}	mg/l	12,38	12,48	– 0,10	0,52	0,55	– 0,03	± 0,07

V tabulce 10 je uvedeno porovnání naměřených hodnot s limitními hodnotami povolení pro vypouštění odpadních vod do vod povrchových z odtoku ČOV Hodonín (viz příloha č. 6). Naměřené hodnoty nepřevyšovaly hodnoty emisních limitů dané povolením pro vypouštění odpadních vod do vod povrchových (viz příloha č. 3), kromě hodnoty celkového dusíku v parametru „m“ stanoveného mobilní analytikou.

Tabulka 10: Porovnání výsledků s povolenými limity na odtoku z ČOV Hodonín

ČOV Hodonín							
Ukazatele	Jedn.	Limit odtok z ČOV		Naměřeno na odtoku z ČOV			
				Rozhodčí metoda		Metoda mob. anal.	
		p	m	p	m	p	m
N _{celk.}	mg/l	15	20	11,4	18,2	12,96	21,2
P _{celk.}	mg/l	2	6	0,52	1,31	0,55	1,42

„p“ = přípustné hodnoty koncentrace znečištění

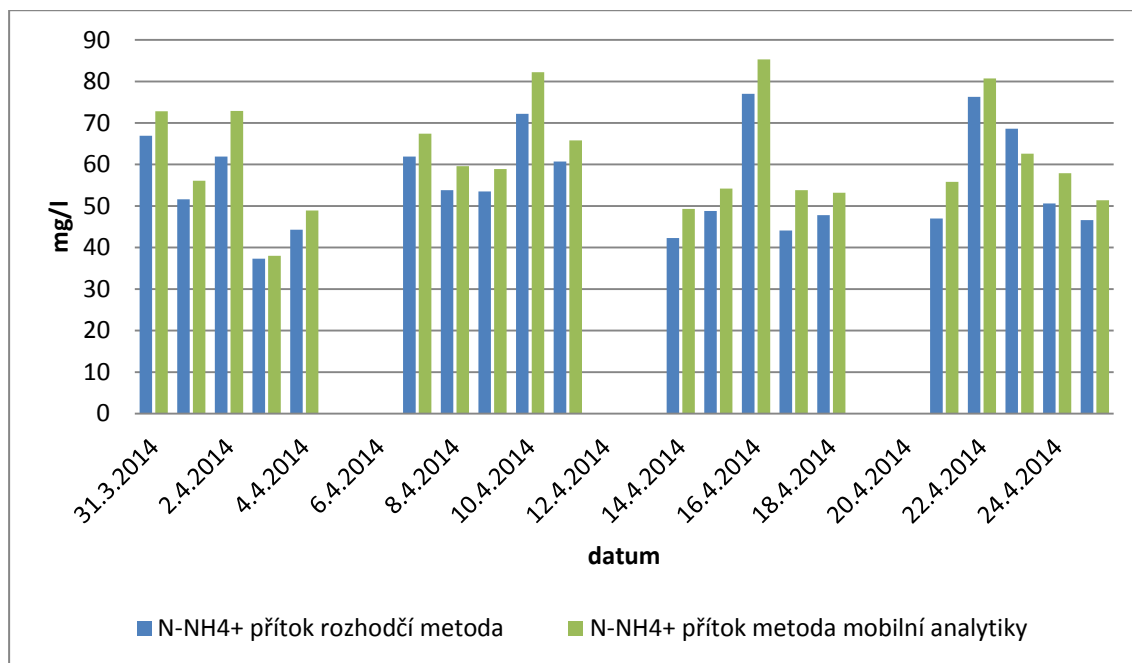
„m“ = maximální nepřekročitelné hodnoty koncentrace znečištění

V tabulce 10 je uvedena vypočítaná účinnost ČOV Hodonín na odbourání forem dusíku a fosforu s porovnáním dle nařízení vlády č. 23/2011 Sb. [7]. Účinnost byla po dobu studie v průměru o cca 16 % lepší, než požadované hodnoty dle této vyhlášky.

Tabulka 11: Účinnost ČOV Hodonín při odstraňování dusíku a fosforu vypočítaná z hodnot obou metod ve srovnání s rokem 2013

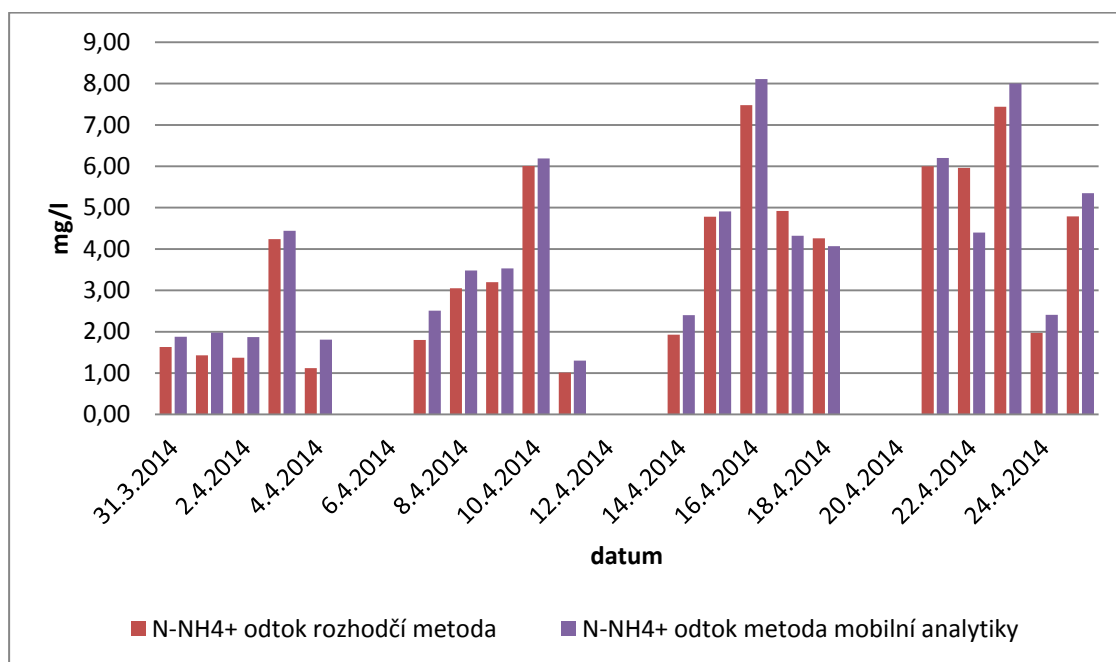
Ukazatel	Jedn.	Účinnost ČOV			Rok 2013
		Rozhodčí metoda	Metoda mob. anal.	Min. povolená účinnost	
N-NH ₄ ⁺	%	93,32	93,55	–	91,11
N _{celk.}	%	86,59	85,79	70	85,51
P _{celk.}	%	95,77	95,61	80	88,45

V grafu 2 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot amoniakálního dusíku oběma metodami na přítoku ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 5,6 mg oproti rozhodčí metodě. Nebylo pozorováno pravidelné kolísání v určitých dnech.



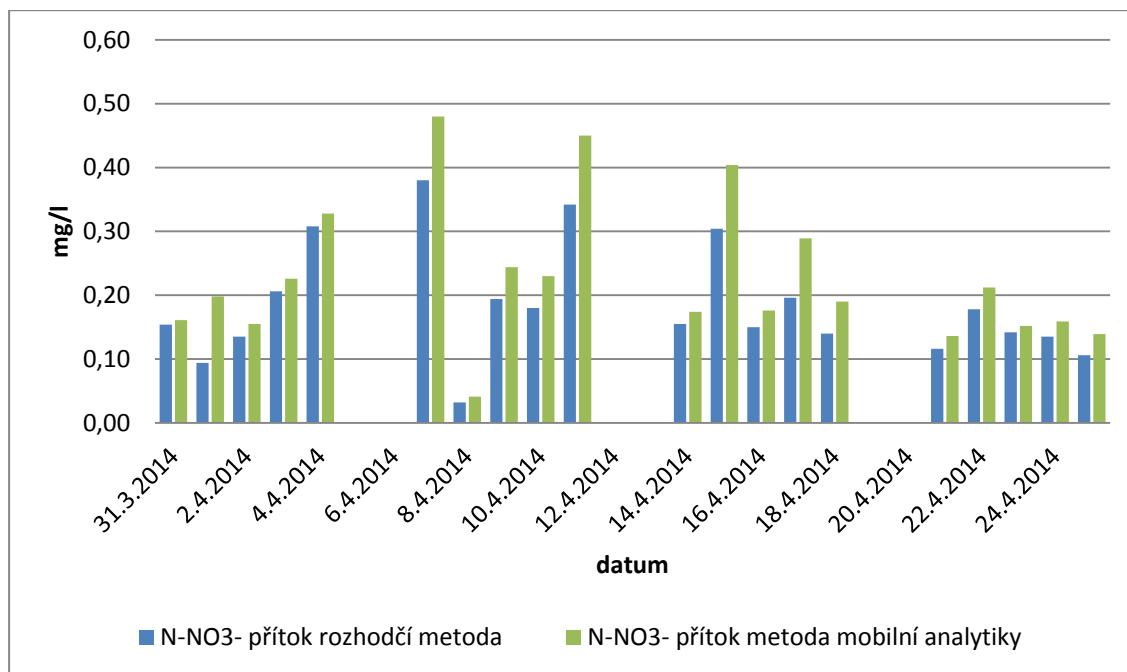
Graf 2: Porovnání obsahu $N-NH_4^+$ na přítoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 3 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot amoniakálního dusíku oběma metodami na odtoku z ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 0,24 mg oproti rozhodčí metodě.



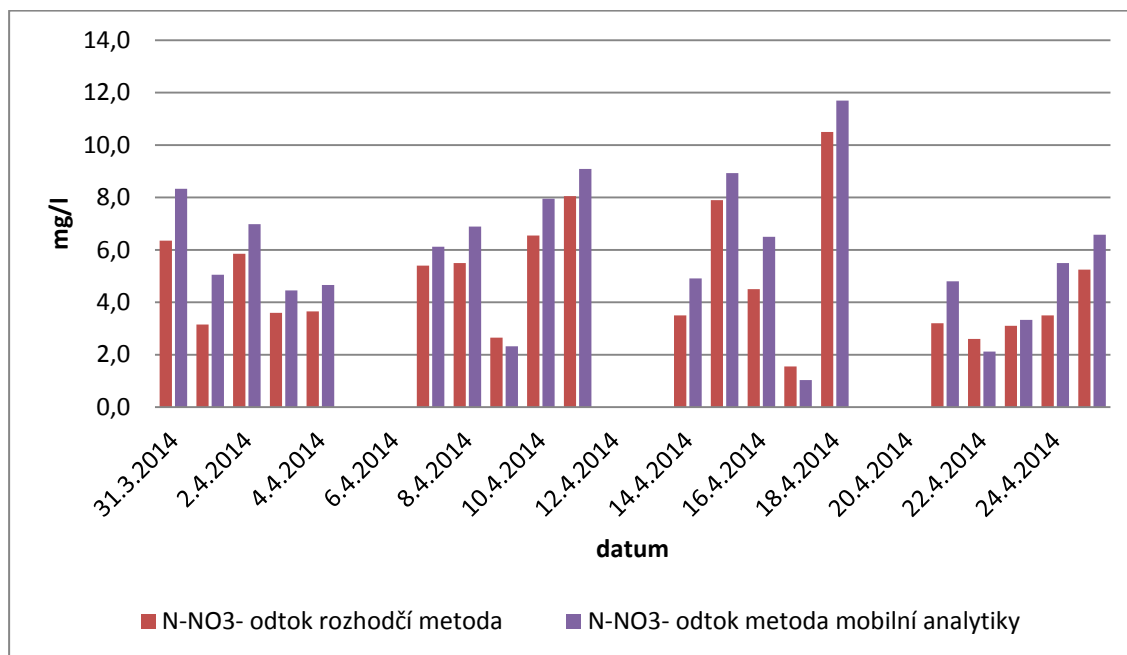
Graf 3: Porovnání obsahu $N-NH_4^+$ na odtoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 4 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot dusičnanového dusíku oběma metodami na přítoku ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 0,05 mg oproti rozhodčí metodě. Nebylo pozorováno pravidelné kolísání v určitých dnech.



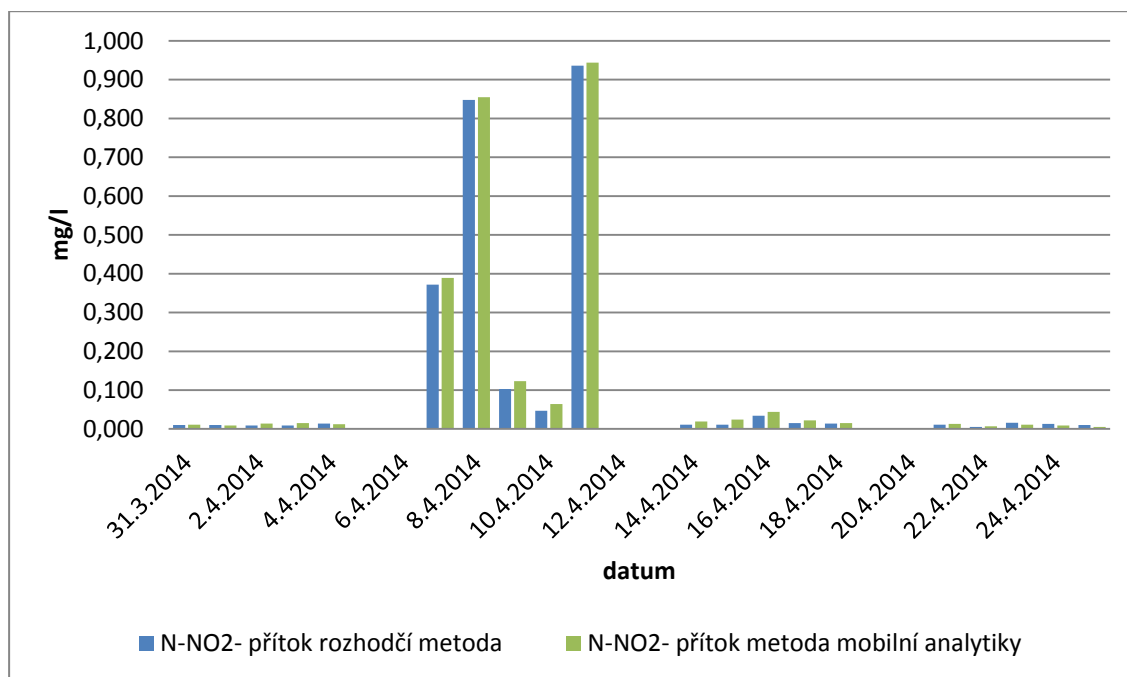
Graf 4: Porovnání obsahu $N-NO_3^-$ na přítoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 5 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot dusičnanového dusíku oběma metodami na odtoku z ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 1,04 mg oproti rozhodčí metodě.



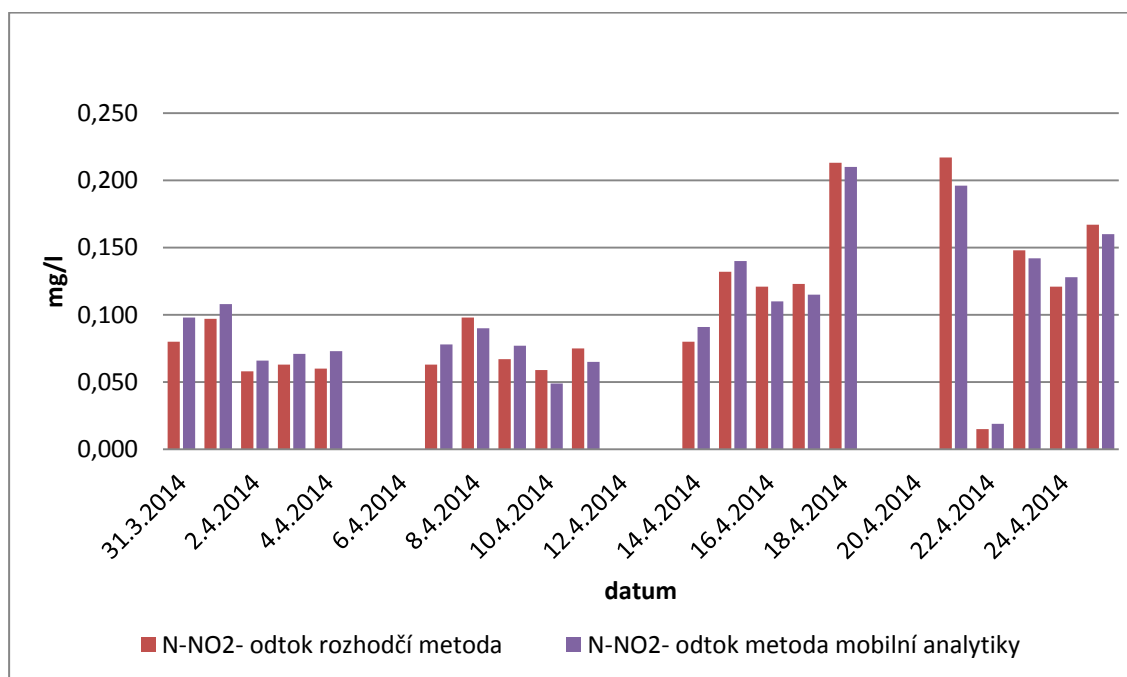
Graf 5: Porovnání obsahu $N-NO_3^-$ na odtoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 6 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot dusitanového dusíku oběma metodami na přítoku ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 0,005 mg oproti rozhodčí metodě. Byly pozorovány dvě hodnoty extrémních hodnot.



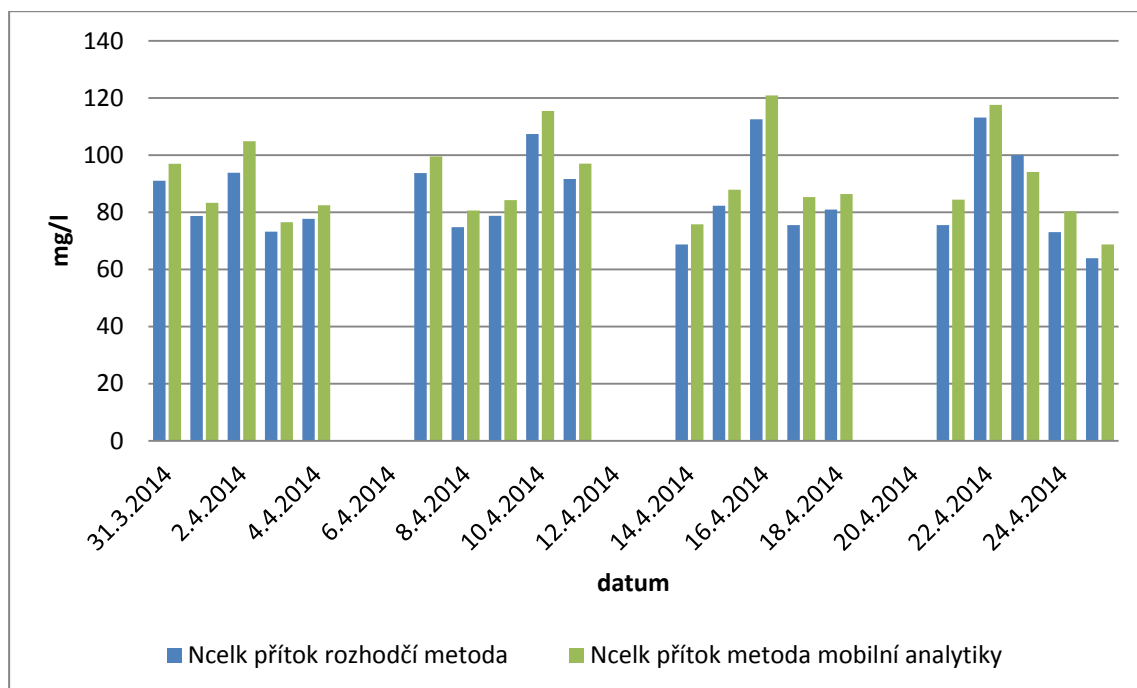
Graf 6: Porovnání obsahu N-NO₂⁻ na přítoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 7 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot dusičnanového dusíku oběma metodami na odtoku z ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 0,001 mg oproti rozhodčí metodě.



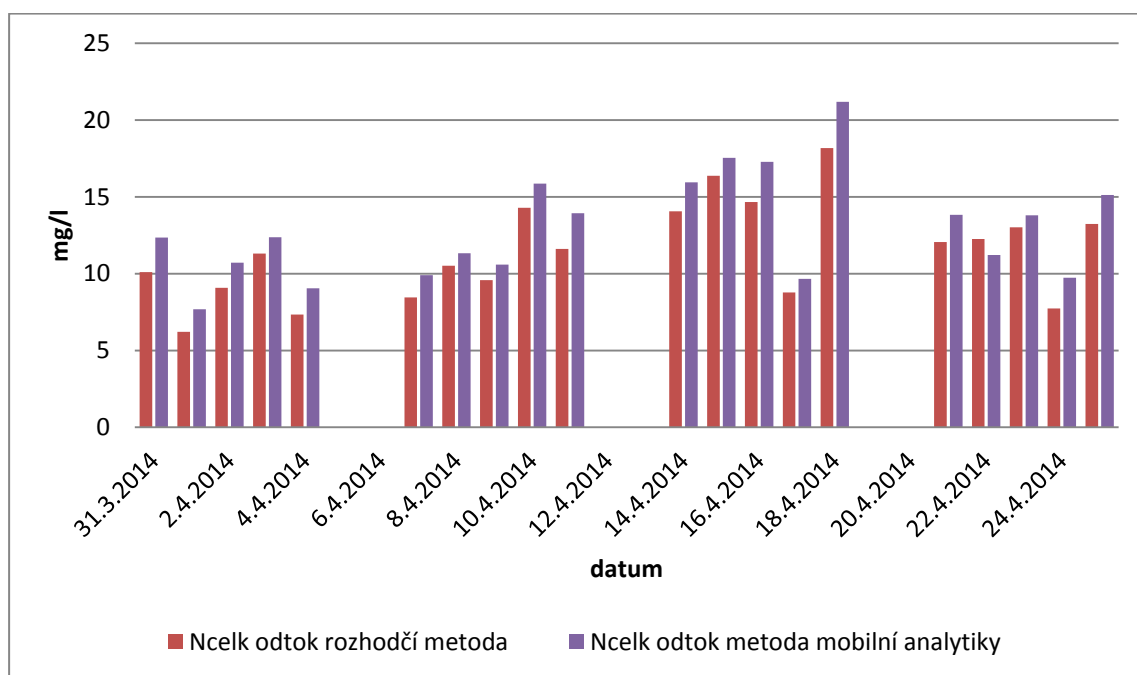
Graf 7: Porovnání obsahu N-NO₂⁻ na odtoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 8 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot celkového dusíku oběma metodami na přítoku ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 5,8 mg oproti rozhodčí metodě. Nebylo pozorováno pravidelné kolísání v určitých dnech.



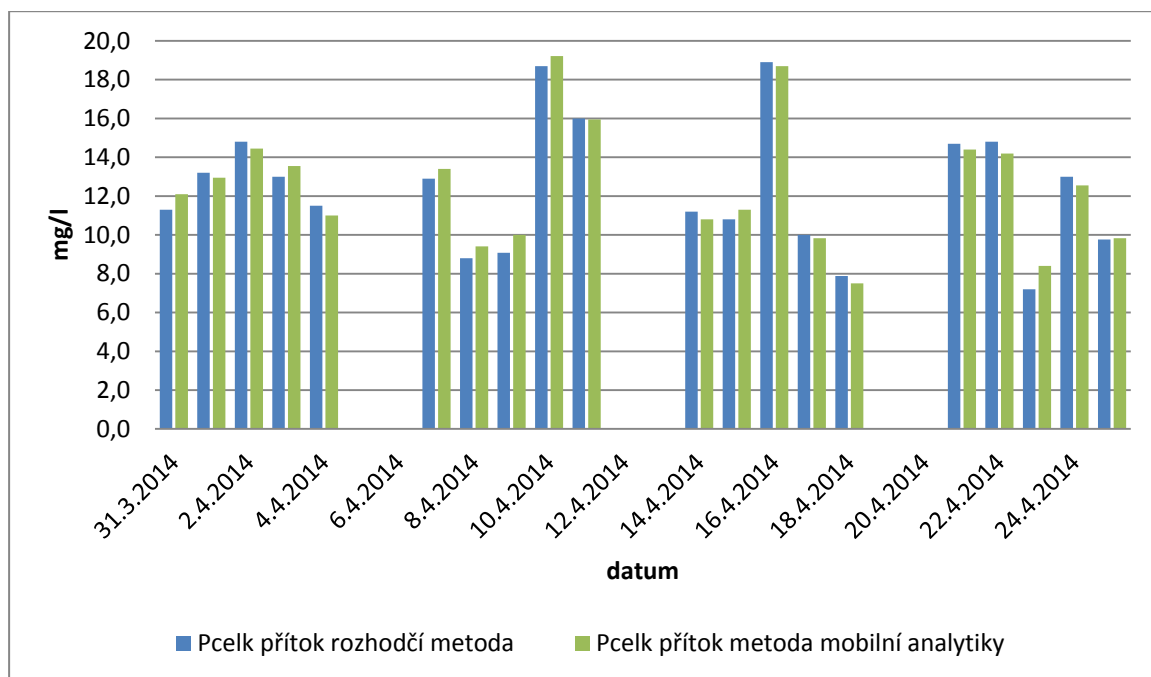
Graf 8: Porovnání obsahu N_{celk} na přítoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 9 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot celkového dusíku oběma metodami na odtoku z ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 1,52 mg oproti rozhodčí metodě.



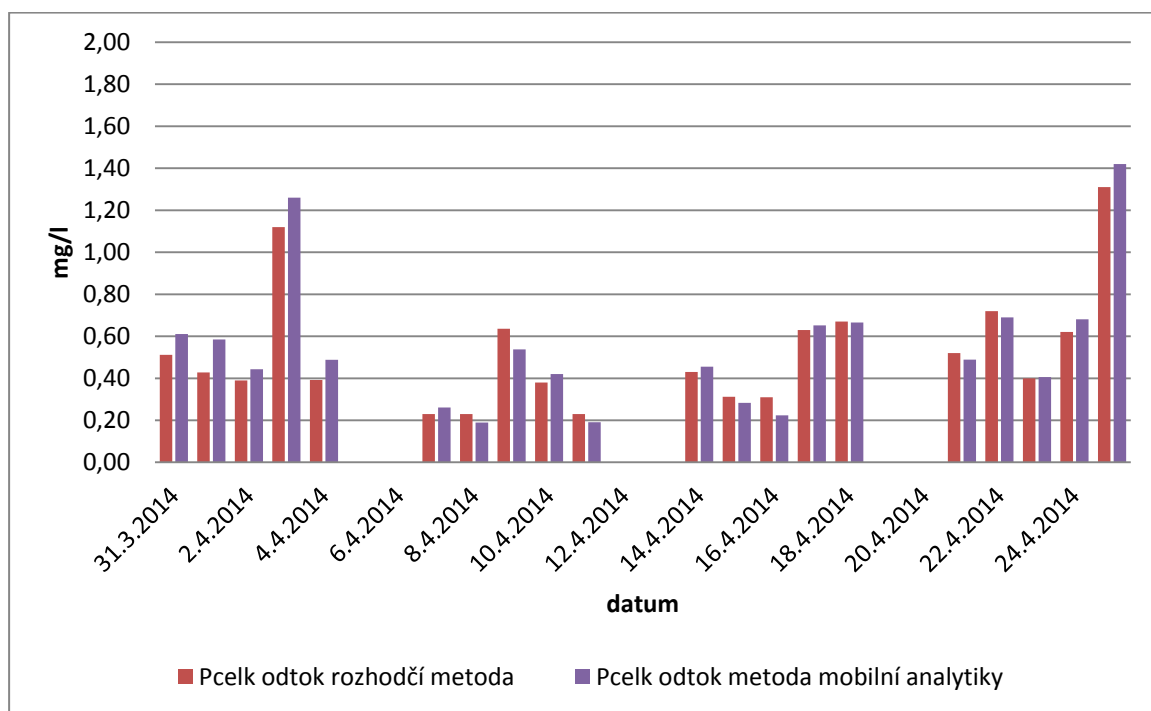
Graf 9: Porovnání obsahu N_{celk} na odtoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 10 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot celkového fosforu oběma metodami na přítoku ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 0,1 mg oproti rozhodčí metodě. Nebylo pozorováno pravidelné kolísání v určitých dnech.



Graf 10: Porovnání obsahu P_{celk} na přítoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

V grafu 11 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot celkového fosforu oběma metodami na odtoku z ČOV Hodonín. Naměřené hodnoty jsou u mobilní analytiky v průměru vyšší o 0,03 mg oproti rozhodčí metodě.



Graf 11: Porovnání obsahu P_{celk} na odtoku ČOV Hodonín naměřené oběma metodami

Z grafů jednoznačně vyplynulo, že metoda mobilní analytiky poskytuje falešně pozitivní výsledky, i když u některých stanovení jsou tyto rozdíly velmi malé, v žádném případě nejsou tyto rozdíly signifikantní.

Na základě posouzení všech údajů prezentovaných v těchto grafech lze konstatovat, že většinou poskytovala screeningová metoda mobilní analytiky falešně pozitivní výsledky, zjištěné rozdíly naměřených hodnot byly v mnoha případech velmi malé, v žádném případě nebyly tyto rozdíly signifikantní.

Důvod, proč byla metoda mobilní analytiky použita, byl také ten, že jsme si chtěli ověřit, zda lze tuto screeningovou metodu použít jako rozhodčí metodu v případě, pokud v laboratořích na ČOV nejsou k dispozici speciální měřicí přístroje umožňující aplikovat rozhodčí metodu. Metoda mobilní analytiky je vhodná zejména proto, že její pořízení není finančně tak nákladné, jak v případě měřících přístrojů používaných pro rozhodčí metodu. Protože poskytuje vyšší hodnoty, je aplikace metody mobilní analytiky do jisté míry i malou výhodou, protože pokud tuto metodu, pomocí které generujeme poněkud vyšší hodnoty sledovaných ukazatelů, nebude překročen detekční limit stanovený legislativou platnou v ČR, což je podle Nařízení vlády č. 143/2012 Sb. [20]. Podle tohoto nařízení se výsledky rozborů zpoplatňovaných látek, které jsou pod mezí stanovitelnosti validované metody, považují za rovné nule.

6.2 Statistické vyhodnocení metod

K vyhodnocení laboratorních výsledků obou metod byla použita statistika obsažená v software Microsoft Excel. Shoda výsledků obou metod byla testována párovým t-testem na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ podle testovacího kritéria:

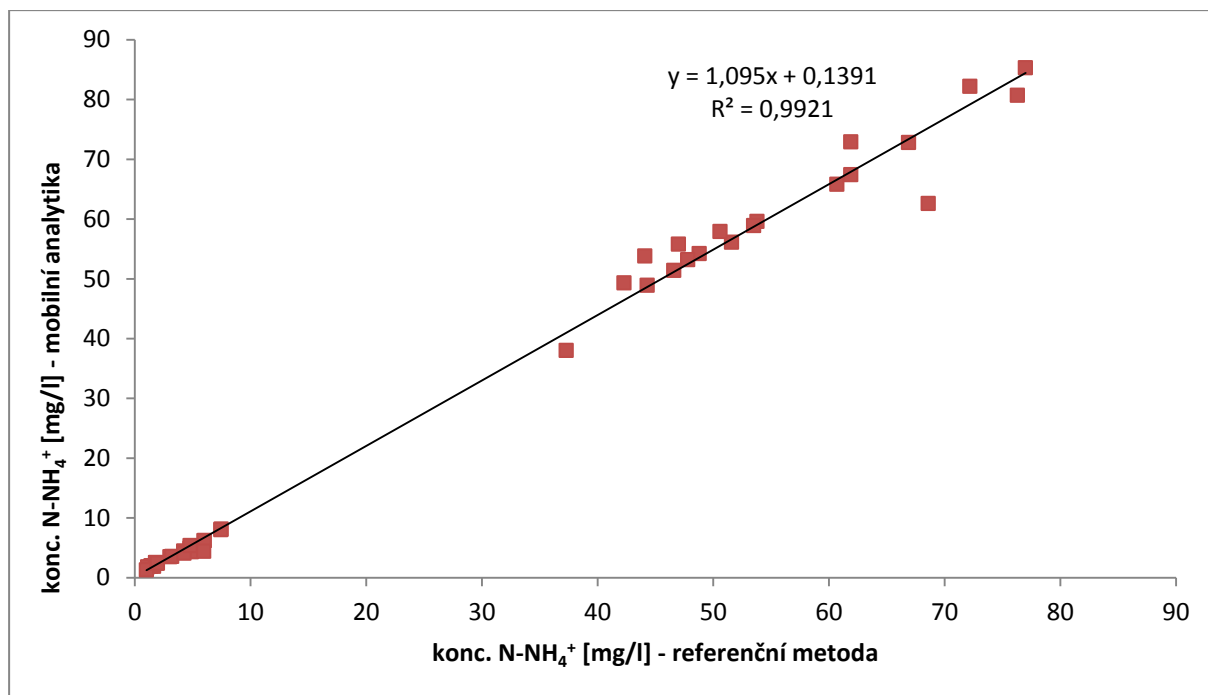
Nulová
hypotéza: $\mu_1 = \mu_2$ čili $\bar{d} = 0$

$$t = \frac{|\bar{d}| \cdot \sqrt{n-1}}{s_d} \quad (37)$$

kde:

t = testovací kritérium
 \bar{d} = průměr rozdílů
 n = počet vzorků
 s_d = standardní odchylka

Byly sestaveny Youdenovy grafy [67; 68; 69] s prostou lineární regresí pro grafické posouzení obou metod stanovení.



Graf 12: Youdenův graf výsledku porovnání rozhodčí metody s porovnávanou metodou mobilní analytiky pro stanovení $N-NH_4^+$

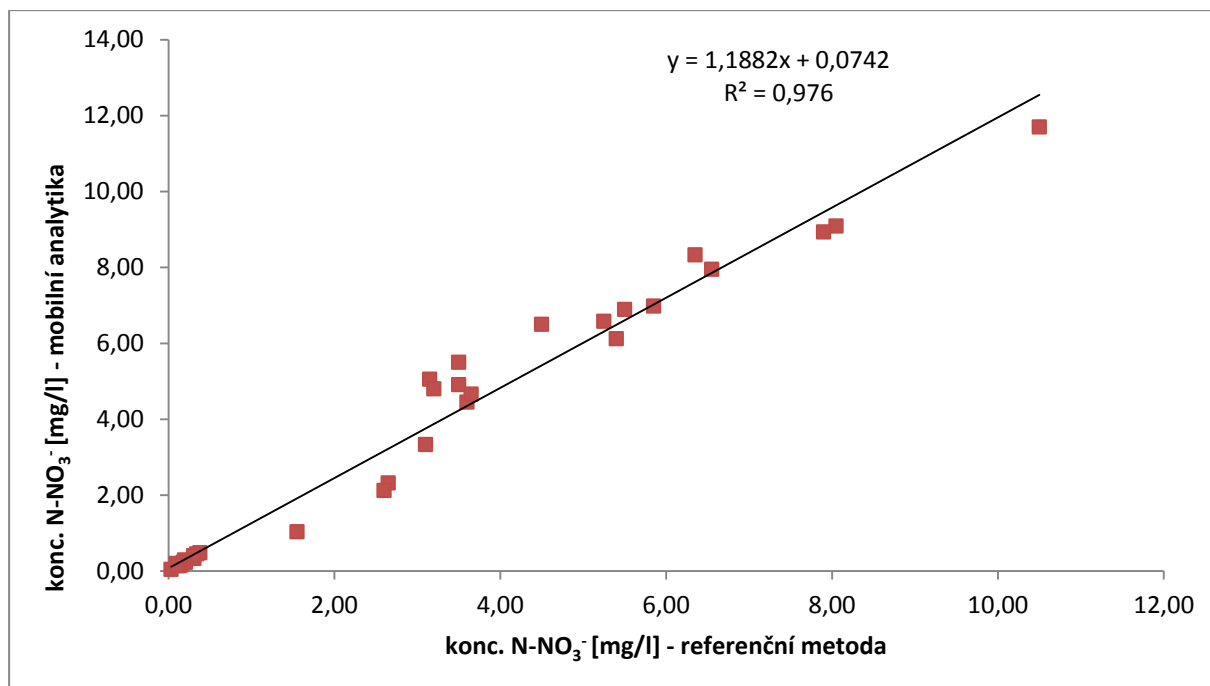
Tabulka 11: Výsledky statistického porovnání rozhodčí metody a srovnávací metody pro stanovení $N-NH_4^+$ párovým t -testem

Rozhodčí metoda	$n = 40$ $t_k = 2,0227$ $P = 95 \%$	$t > t_k$ Vypočtená hodnota t se statisticky významně liší od hodnoty t_k	$t =$ testovací kritérium $P =$ hladina významnosti $t_k =$ kritická hodnota na hladině významnosti $\alpha = 0,05$
Srovnávací metoda mobilní analytiky	$\bar{d} = -2,959$ $s_d = 3,7158$ $t = 4,9735$		$\bar{d} =$ průměr rozdílů $n =$ počet vzorků $s_d =$ standardní odchylka

Statistické vyhodnocení dle tabulky 11 vykazovalo statisticky významné hodnoty. Udávané parametry metody mobilní analytiky Spectroquant[®] jsou uvedeny v tabulce 12:

Tabulka 12: Parametry srovnávané metody mobilní analytiky pro stanovení $N-NH_4^+$

Stanovení amoniakálního dusíku	$N-NH_4^+$
Měřicí rozsah	4,0 - 80 mg/l
Citlivost: 0,010 A (absorbance)	0,4 mg/l
Spodní detekční limit	0,10 mg/l
Detekční limit metody	0,5 mg/l
Interval spolehlivosti ($P = 95 \%$)	$\pm 1,2$ mg/l
Směrodatná odchylka	$\pm 0,49$ mg/l
Variační koeficient	$\pm 1,2 \%$
Přesnost	$\pm 2,0$ mg/l



Graf 13: Youdenův graf výsledku porovnání rozhodčí metody s porovnávanou metodou mobilní analytiky pro stanovení N-NO₃⁻

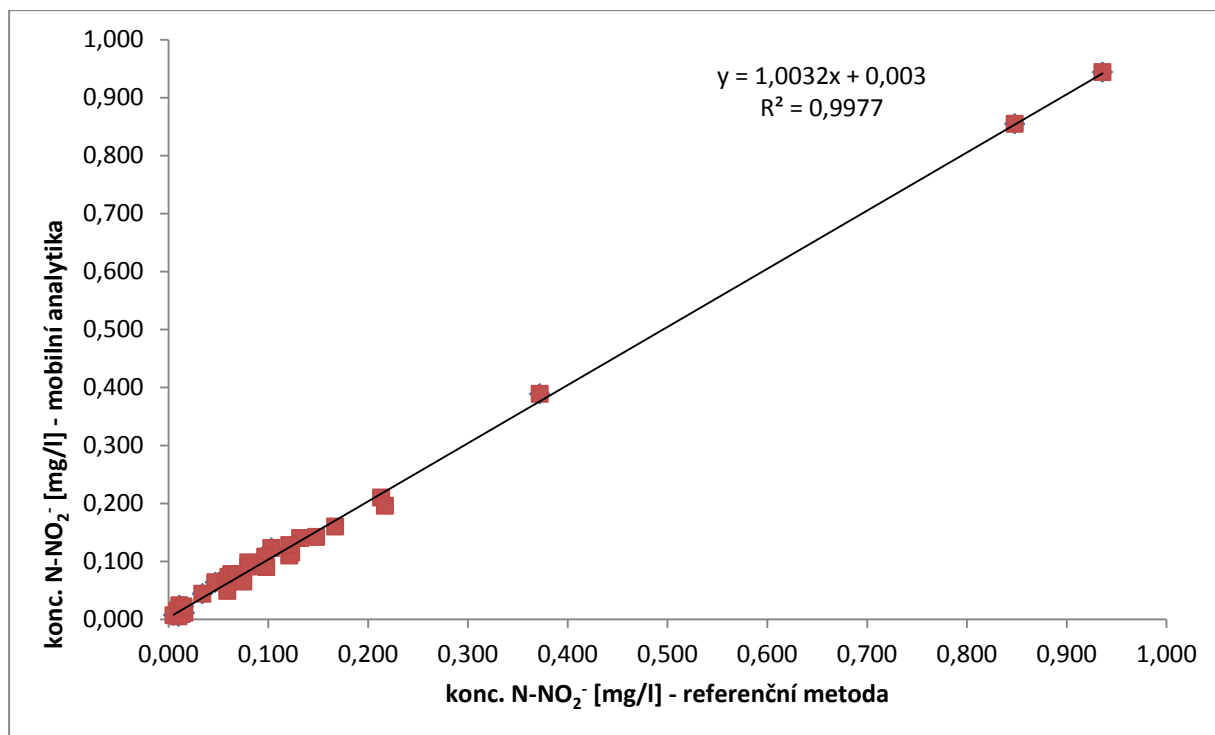
Tabulka 13: Výsledky statistického porovnání rozhodčí metody a srovnávací metody pro stanovení N-NO₃⁻ párovým t-testem

Rozhodčí metoda	$n = 40$ $t_k = 2,0227$ $P = 95 \%$	$t > t_k$ Vypočtená hodnota t se statisticky významně liší od hodnoty t_k	t = testovací kritérium P = hladina významnosti t_k = kritická hodnota na hladině významnosti $\alpha = 0,05$
Srovnávací metoda mobilní analytiky	$\bar{d} = -0,545$ $s_d = 0,7369$ $t = 4,6160$		\bar{d} = průměr rozdílů n = počet vzorků s_d = standardní odchylka

Statistické vyhodnocení dle tabulky 13 vykazovalo statisticky významné hodnoty. Udávané parametry metody mobilní analytiky Spectroquant[®] jsou uvedeny v tabulce 14:

Tabulka 14: Parametry srovnávané metody mobilní analytiky pro stanovení N-NO₃⁻

Stanovení dusičnanového dusíku	N-NO ₃ ⁻
Měřicí rozsah	0,5 – 18,0 mg/l
Citlivost: 0,010 A (absorbance)	0,07 mg/l
Spodní detekční limit	0,06 mg/l
Detekční limit metody	0,4 mg/l
Interval spolehlivosti (P = 95 %)	± 0,3 mg/l
Směrodatná odchylka	± 0,13 mg/l
Variační koeficient	± 1,5 %
Přesnost	± 0,6 mg/l



Graf 14: Youdenův graf výsledku porovnání rozhodčí metody s porovnávanou metodou mobilní analytiky pro stanovení $N-NO_2^-$

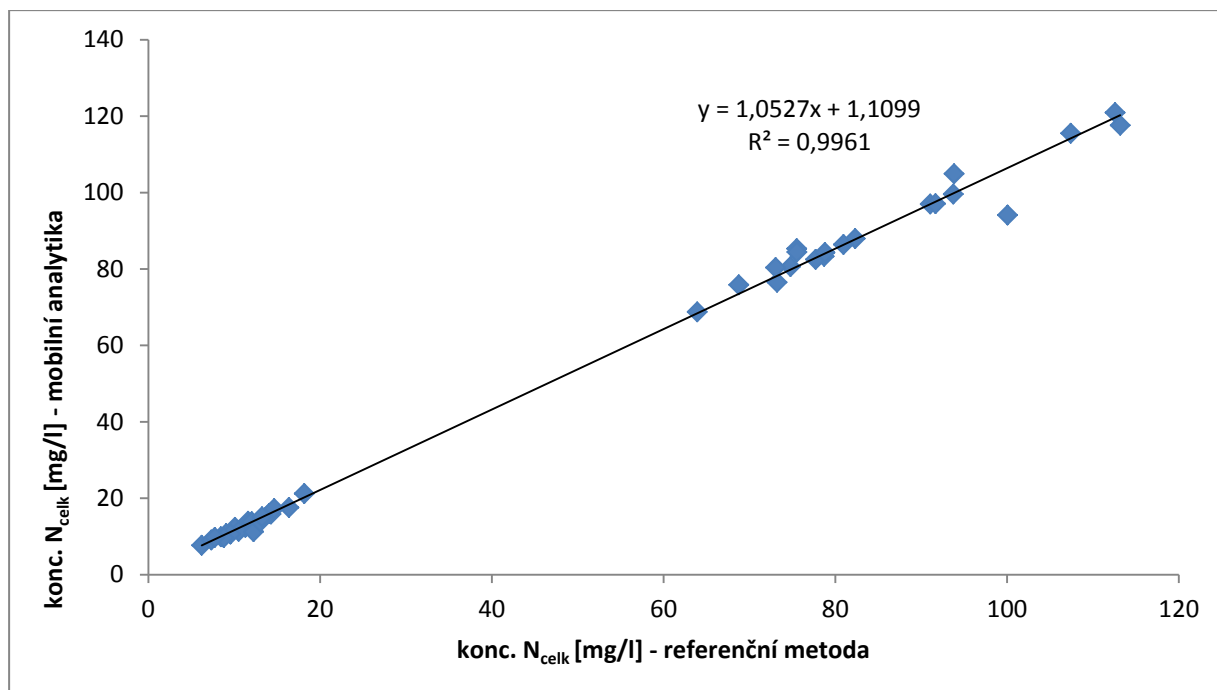
Tabulka 15: Výsledky statistického porovnání rozhodčí metody a srovnávací metody pro stanovení $N-NO_2^-$ párovým t-testem

Rozhodčí metoda	$n = 40$ $t_k = 2,0227$ $P = 95 \%$	$t > t_k$ Vypočtená hodnota t se statisticky významně liší od hodnoty t_k	$t =$ testovací kritérium $P =$ hladina významnosti $t_k =$ kritická hodnota na hladině významnosti $\alpha = 0,05$
Srovnávací metoda mobilní analytiky	$\bar{d} = -0,003$ $s_d = 0,0093$ $t = 2,2833$		$\bar{d} =$ průměr rozdílů $n =$ počet vzorků $s_d =$ standardní odchylka

Statistické vyhodnocení dle tabulky 15 vykazovalo statisticky významné hodnoty. Udávané parametry metody mobilní analytiky Spectroquant[®] jsou uvedeny v tabulce 16:

Tabulka 16: Parametry srovnávané metody mobilní analytiky pro stanovení $N-NO_2^-$

Stanovení dusitanového dusíku	$N-NO_2^-$
Měřicí rozsah	0,010 – 0,700 mg/l
Citlivost: 0,010 A (absorbance)	0,0027 mg/l
Spodní detekční limit	0,0008 mg/l
Detekční limit metody	0,002 mg/l
Interval spolehlivosti ($P = 95 \%$)	$\pm 0,008$ mg/l
Směrodatná odchylka	$\pm 0,0027$ mg/l
Variační koeficient	$\pm 0,81 \%$
Přesnost	$\pm 0,009$ mg/l



Graf 15: Youdenův graf výsledku porovnání rozhodčí metody s porovnávanou metodou mobilní analytiky pro stanovení N_{celk}

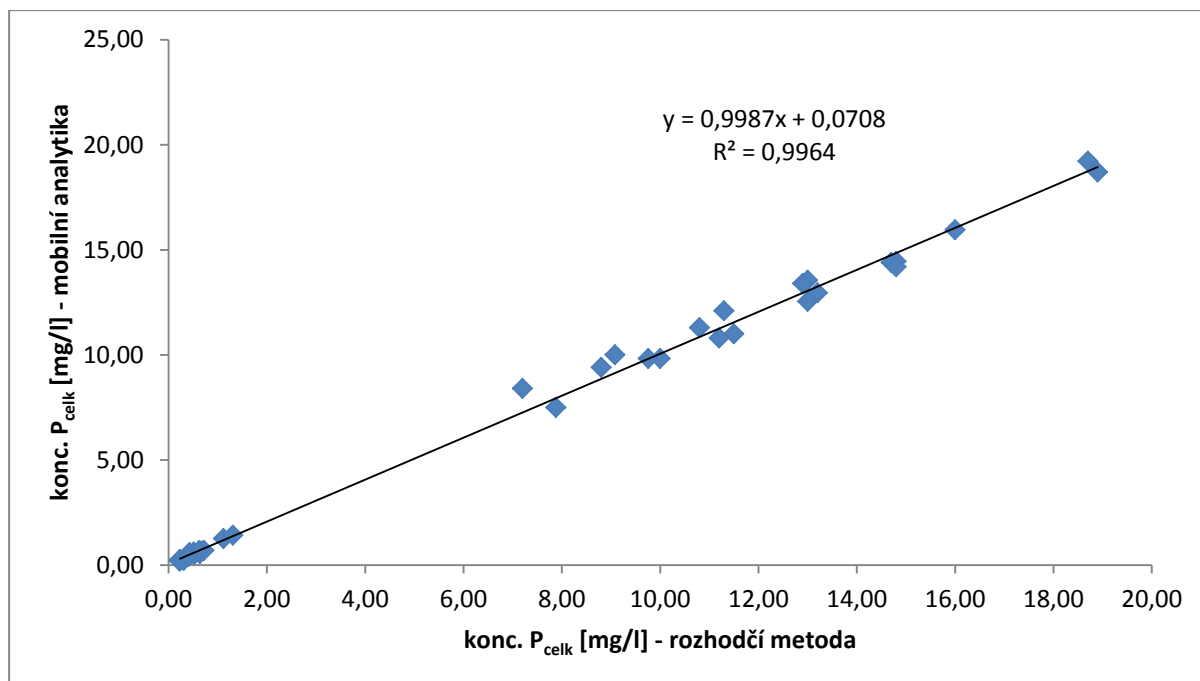
Tabulka 17: Výsledky statistického porovnání rozhodčí metody a srovnávací metody pro stanovení N_{celk} párovým t-testem

Rozhodčí metoda	$n = 40$ $t_k = 2,0227$ $P = 95 \%$	$t > t_k$ Vypočtená hodnota t se statisticky významně liší od hodnoty t_k	$t =$ testovací kritérium $P =$ hladina významnosti $t_k =$ kritická hodnota na hladině významnosti $\alpha = 0,05$
Srovnávací metoda mobilní analytiky	$\bar{d} = -3,66$ $s_d = 3,2281$ $t = 7,0778$		$\bar{d} =$ průměr rozdílů $n =$ počet vzorků $s_d =$ standardní odchylka

Statistické vyhodnocení dle tabulky 17 vykazovalo statisticky významné hodnoty. Udávané parametry metody mobilní analytiky Spectroquant® jsou uvedeny v tabulce 18:

Tabulka 18: Parametry srovnávané metody mobilní analytiky pro stanovení N_{celk}

Stanovení celkového dusíku	N_{celk}
Měřicí rozsah	10 – 150 mg/l
Citlivost: 0,010 A (absorbance)	2 mg/l
Spodní detekční limit	2,1 mg/l
Detekční limit metody	5 mg/l
Interval spolehlivosti (P = 95 %)	± 3 mg/l
Směrodatná odchylka	± 1,2 mg/l
Variační koeficient	± 1,4 %
Přesnost	± 6 mg/l



Graf 16: Youdenův graf výsledku porovnání rozhodčí metody s porovnávanou metodou mobilní analytiky pro stanovení P_{celk}

Tabulka 19: Výsledky statistického porovnání rozhodčí metody a srovnávací metody pro stanovení P_{celk} párovým t -testem

Rozhodčí metoda	$n = 40$ $t_k = 2,0227$ $P = 95 \%$	$t < t_k$ Vypočtená hodnota t se statisticky významně neliší od hodnoty t_k	t = testovací kritérium P = hladina významnosti t_k = kritická hodnota na hladině významnosti $\alpha = 0,05$
Srovnávací metoda mobilní analytiky	$\bar{d} = -0,06$ $s_d = 0,3810$ $t = 1,0209$		\bar{d} = průměr rozdílů n = počet vzorků s_d = standardní odchylka

Statistické vyhodnocení dle tabulky 19 vykazovalo statisticky nevýznamné hodnoty. Udávané parametry metody mobilní analytiky Spectroquant® jsou uvedeny v tabulce 20:

Tabulka 20: Parametry srovnávané metody mobilní analytiky pro stanovení P_{celk}

Stanovení celkového dusíku	P_{celk}
Měřicí rozsah	0,05 – 5,00 mg/l
Citlivost: 0,010 A (absorbance)	0,016 mg/l
Spodní detekční limit	0,008 mg/l
Detekční limit metody	0,02 mg/l
Interval spolehlivosti ($P = 95 \%$)	$\pm 0,05$ mg/l
Směrodatná odchylka	$\pm 0,027$ mg/l
Variační koeficient	$\pm 1,1 \%$
Přesnost	$\pm 0,07$ mg/l

7 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo provést literární rešerši výskytu forem dusíku a fosforu v odpadních vodách, přehled metod pro jejich stanovení včetně metod mobilní analytiky a jejich porovnání a vyhodnocení.

V experimentální části diplomové práce byly pomocí optimalizovaných metod a metod mobilní analytiky analyzovány v jednoměsíční studii vzorky odpadních vod na přítoku a odtoku z ČOV Hodonín a analyzovány dusičnany, dusitany, amonné ionty, celkový dusík a celkový fosfor. Veškeré výsledky získané v průběhu jedno měsíčního experimentu byly zpracovány statisticky a graficky.

Na základě výsledků rozborů a grafického zpracování dat nebylo pozorováno pravidelné kolísání hodnot dusíku a fosforu v odpadních vodách na přítoku ČOV Hodonín.

Obsah dusitanového dusíku byl v průměru 0,125 mg/l, na odtoku ČOV 0,103 mg/l. Byly zaznamenány dvě extrémní hodnoty dusitanového dusíku, pravděpodobně se jednalo o nárazové znečištění vlivem nátoku externích odpadních vod z fekálních vozů, kdy jsou tyto vody vypouštěny do přítoku ČOV Hodonín. Obsah dusičnanového dusíku v odpadních vodách na přítoku ČOV je minimální, průměrná hodnota byla naměřena pouze 0,18 mg/l, na odtoku z ČOV je tato hodnota 4,82 mg/l vlivem denitrifikačních procesů v aktivaci. Obsah celkového dusíku na přítoku ČOV byl v průměru 85,3 mg/l s cca 65% podílem amoniakálního dusíku (průměr 55,7 mg/l), na odtoku z ČOV 11,44 mg/l. Obsah celkového fosforu na přítoku ČOV byl v průměru 12,38 mg/l, na odtoku z ČOV 0,52 mg/l.

Čisticí efekt ČOV Hodonín byl po dobu experimentu 91,11 % při odbourání N-NH_4^+ , 85,81 % při odbourání celkového dusíku a 88,45 % při odbourání celkového fosforu.

Všechny výše uvedené výsledky jsou vztaženy k rozhodčí metodě.

Důvodem pro použití metod mobilní analytiky bylo, že jsme si chtěli ověřit, zda lze tuto screeningovou metodu použít [65] jako rozhodčí metodu v případě použití na ČOV, které nemají k dispozici speciální měřicí přístroje nebo pro použití v provozu pro kontrolu technologie čištění odpadních vod.

Bylo zjištěno, že metody využívající mobilní analytiky poskytovaly vyšší hodnoty; rozdíly však nebyly vysoké, což je patrné především z příslušných grafů včetně Youdenových grafů. Použitá statistická metoda (párový t test), aplikovaná v příslušné akreditované laboratoři situované v ČOV Hodonín, však poukázala na to, že rozdíly byly signifikantní, přesto, že se tyto odchylky často pohybovaly v rozmezí analytické chyby měření. Proto pro posouzení náhrady metody rozhodčí metodou mobilní analytiky lze ze statistických posouzení možné akceptovat pouze Youdenovy grafy.

Bylo ověřeno, že metody mobilní analytiky je možno po validaci [65; 76] použít jako rozhodčí metody na ČOV, kde nejsou k dispozici speciální měřicí přístroje. Tyto metody jsou finančně méně nákladné, měření s jejich použitím je rychlé a přesné, lze je využít i v terénu a proto je může provádět i zaškolená obsluha pracující na ČOV.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] **Cenia.** VYPOUŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD – vyhodnocení indikátoru. *Vodní hospodářství a jakost vody*. [Online] 16. 10. 2013. [Citace: 14. 4. 2014.] Dostupné z: <http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=1577>.
- [2] **Maršálková, Eliška - Maršálek, Blahoslav.** *Myčky na nádobí jako důležitý zdroj fosforu v komunálních vodách*. Brno. 2010. ISBN 978-80-86188-33-1.
- [3] Vydání a spotřeba domácností statistikyrodinných účtů za rok 2012. *Český statistický úřad*. [Online] 7. 6. 2013. [Citace: 9. 4. 2014.] Dostupné z: [http://www.czso.cz/csu/2013edicniplan.nsf/t/800019CE96/\\$File/300113.pdf](http://www.czso.cz/csu/2013edicniplan.nsf/t/800019CE96/$File/300113.pdf).
- [4] Úřední věstník Evropské unie. *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 259/2012*. [Online] 30. 3. 2012. [Citace: 9. 4. 2014.] Dostupné z: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:094:FULL:CS:PDF>.
- [5] Centrum pro cyanobakterie a jejich toxiny. *Centrum pro cyanobakterie a jejich toxiny*. [Online] 2006.[Citace: 9. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.sinice.cz/res/file/popular/fosfaty-obsah.doc>.
- [6] Zemědělství - 4. čtvrtletí a rok 2013. *Český statistický úřad*. [Online] 30. 1. 2014. [Citace: 9. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.czso.cz/csu/csu.nsf/informace/czem013014.docx>.
- [7] Nařízení vlády č. 23/2011 ze dne 17. února 2011, kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb. *Sbírka zákonů České republiky*. Praha. 2011. Příloha č. 1, stránky 189-192.
- [8] Vyhláška ministerstva životního prostředí č. 293/2002 Sb. o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. *Sbírka zákonů České republiky*. 2002. Příloha č. 2, str. 14.
- [9] **PITTER, P.** *Hydrochemie*. 4. přepracované vydání. Praha: VŠCHT, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [10] **MALÝ J., MALÁ J.** *Chemie a technologie vody*. Brno : NOEL 2000, 1996. str. 197.
- [11] **Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.** *Biologické čištění odpadních vod*. Praha. SNTL, 1991.
- [12] Eutrofizace. *REGION*. [Online] 2013. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: <http://ucebnice3.enviregion.cz/userFiles/krajina/eutrofizace.jpg>.

- [13] **Centrum pro cyanobakterie a jejich toxiny.** Sinice a koupání v přírodě. *Centrum pro cyanobakterie a jejich toxiny.* [Online] 2005. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.sinice.cz/>.
- [14] Mikroskopický obraz aktivovaného kalu, na bakteriálních vložkách aktivovaného kalu je přisedlý nálevník *Opercularia* sp. *Encyklopedie hydrobiologie.* [Online] [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: https://encrypted-tbn1.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQsU5t6eYot9m8Vu0wEWKjhEmDYljgzTdyMPofOWlf2pHv_Di_Xdg.
- [15] **EDDY, METCALF &** *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse.* 4. vydání. New York : McGRAW-HILL, 1985. str. 1819. ISBN 9780071241403.
- [16] **Yuting Pan, Liu Ye, Bing-Jie Ni, Zhiguo Yuan.** Effect of pH on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. *Water Research.* [Online] 2012, Volume 46, Issue 15, Pages 4832-4840 [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412003995>
- [17] *NEMI National Environmental Method Index.* [Online] 2002. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: <https://www.nemi.gov/home/>.
- [18] AmStM - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington : American Public Health Associatio, 2005. 21.
- [19] ČSN online. *Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.* [Online] 2014. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: <https://csnonline.unmz.cz/vyhledavani.aspx>.
- [20] Nařízení vlády č. 143/2012 Sb., o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do povrchových vod. *EnviWeb.* [Online] 30. 5. 2012. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/162227/vyhlaska_c._143_2012.pdf.
- [21] ČSN ISO 7150-1 Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Část 1: Manuální spektrometrická metoda. místo neznámé : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007.
- [22] **Merck.** MERCK CHEMICALS. [Online] 1. 1. 2014. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.merck-chemicals.com/>.

- [23] **WTW**. Katalog Měřicí technika pro laboratoře a životní prostředí 2014. *WTW spol. s r.o.* [Online] 1. 1. 2014. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: http://www.wtwcz.com/download.php?soubor=soubory_katalog/katalog_WTW_fotometrie.pdf541/p_mvSb.s1LMUoAAAEWL.IfVhTl.
- [24] ČSN ISO 5664 Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Odměrná metoda po destilaci. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1994.
- [25] An Introduction to FIA and SIA . *Global FIA*. [Online] 1. 11. 2008. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: http://www.globalfia.com/index.php?option=com_content&view=article&id=46&Itemid=56.
- [26] FLOW INJECTION ANALYSIS. *FLOW INJECTION ANALYSIS*. [Online] 2014. [Citace: 18. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.flowinjectiontutorial.com/index.html>.
- [27] ČSN EN ISO 11732 Jakost vod - Stanovení amoniakálního dusíku - Metoda průtokové analýzy (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005.
- [28] METHOD 350.1 DETERMINATION OF AMMONIA NITROGEN BY SEMI-AUTOMATED COLORIMETRY. *EPA United States Environmental Protection Agency*. [Online] 25. 2. 2009. [Citace: 15. 4. 2014.] Dostupné z: http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_350_1.pdf.
- [29].Automated FI Instrument. *FLOW INJECTION ANALYSIS*. [Online] 2014. [Citace: 18. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.flowinjectiontutorial.com/Methods%201.4.2.%20Automated%20FI%20Instrument.html>.
- [30] ČSN ISO 6778 Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Potenciometrická metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1994.
- [31] ČSN EN ISO 14911 Jakost vod - Stanovení rozpuštěných kationtů Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} chromatografií iontů - Metoda pro vody a odpadní vody. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2000.
- [32] STN 75 7431. Kvalita vody - Izotachoforetické stanovenie amoniaku, sodíka, draslíka, vápníka a horčíka vo vodách. Bratislava : Úrad pre normalizáciu, metrologiu a skúšobníctvo SR, 1997.
- [33] *HYDROANALYTIKA 2005. STANOVENÍ ANORGANICKÝCH ANIONŮ V ODPADNÍCH VODÁCH METODOU KAPILÁRNÍ IZOTACHOFORÉZY*. **Dana Pokorná, Iva Hermanová**. Hradec Králové : CSLab spol. s r.o., 2005. ISBN 80-239-5479-2.

- [34] **Matthew J. Moorcroft, James Davis, Richard G. Compton.** Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta*. [Online] 2001, Volume 54, Issue 5, s. 785 - 803. [Citace: 18. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003991400100323X>
- [35] ČSN ISO 7890-3 (75 7453): 1995. Jakost vod – Stanovení dusičnanů – Část 3: Spektrometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1995.
- [36] ČSN 75 7455 Jakost vod. Stanovení dusičnanů - Fotometrická metoda s 2,6-dimethylfenolem - Metoda ve zkumavkách. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
- [37] ČSN EN ISO 13395 Jakost vod. Stanovení dusitanového dusíku a dusičnanového dusíku a sumy obou průtokovou analýzou (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1997.
- [38] METHOD 353.2 DETERMINATION OF NITRATE-NITRITE NITROGEN BY AUTOMATED COLORIMETRY. *EPA United States Environmental Protection Agency*. [Online] 24. 2. 2009. [Citace: 15. 4. 2014.] Dostupné z: http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_353_2.pdf.
- [39] ČSN EN ISO 10304-1 Jakost vod. Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Stanovení bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, fosforečnanů a síranů. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
- [40] **Andreja Drolc, Janez Vrtovšek.** Nitrate and nitrite nitrogen determination in waste water using on-line UV spectrometric method. *Bioresource Technology*. [Online] 2010, Volume 101, Issue 11, June 2010, Pages 4228-4233 [Citace: 18. 4. 2014] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410000696#>
- [41] Fast Analysis of Anions in Drinking Water by Ion Chromatography. *DIONEX*. [Online] 2014. [Citace: 18. 4. 2014.] Dostupné z: http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4093-AN140_LPN1295.pdf.
- [42] STN 75 7430. Kvalita vody - Izotachoforetické stanovenie chloridov, dusičnanov, síranov, dusitanov, fluoridov a fosforečnanoch vo vodách. Bratislava: Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobníctvo SR, 1997.
- [43] ČSN EN 26777 Jakost vod. Stanovení dusitanů. Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda (ISO 6777:1984). Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1995.

- [44] ČSN EN 25663 Jakost vod. Stanovení dusíku podle Kjeldahla. Odměrná metoda po mineralizaci se selenem (ISO 5663:1984). Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1995.
- [45] **Fremrová, L. – Pitter, P. – Břízová, E. – France, P.** *Podklady pro Ministerstvo životního prostředí k provádění Protokolu o registrech úniku a přenosu znečišťujících látek v únicích do vody*. Praha : HYDROPROJEKT CZ, a.s., MŽP, 2007.
- [46] **Claudia Domini, Lorena Vidal, Giancarlo Cravotto, Antonio Canals.** A simultaneous, direct microwave/ultrasound-assisted digestion procedure for the determination of total Kjeldahl nitrogen. *Ultrasonics Sonochemistry*. [Online] 2009, Volume 16, Issue 4, s. 564 - 669 [Citace: 18. 4. 2014] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417708002113>
- [47] ČSN EN ISO 11905-1 Jakost vod. Stanovení dusíku - Část 1: Metoda oxidační mineralizace peroxodisíranem. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999.
- [48] Mikrovlnné rozklady. *BangCo*. [Online] 2004. [Citace: 11. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.bangco.net/Down/Rozklady/Bangco%20-%20Mikrovlnne%20rozklady.pdf>.
- [49] **Richard L. Benson, Ian D. McKelvie and Barry T. Hard, Ian C. Hamilton.** Determination of total phosphorus in waters and wastewaters by on-line microwave-induced digestion and flow-injection analysis. *Analytica chimica Acta*. [Online] 1994, Volume 291, Issue 3, s. 233 -242 [Citace: 18. 4. 2014.] Dostupné z: http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=N1h1LUdN8Qp6IR819lp&page=1&doc=1
- [50] **Holacký, Miroslav Praus, Petr.** Příspěvek ke stanovení celkového dusíku v odpadních vodách metodou oxidační mineralizace peroxodisíranem. *Chemické listy*. [Online] 2008, Sv. 102. stránky 521 - 526. [Citace: 19. 4. 2014] Dostupné z: <https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/67091/chem-listy-2008-102-07-521-holacky.pdf?sequence=2>
- [51] *HYDROANALYTIKA 2005. STANOVENÍ CELKOVÉHO DUSÍKU VE VODÁCH PO OXIDAČNÍ MINERALIZACI.* **Krýsl, Svatopluk.** Hradec Králové : CSlab spol. s r.o., 2005. ISBN 80-239-5479-2.
- [52] **Kroon, Hennie.** Determination of nitrogen in water: comparison of a continuous-flow method with on-line UV digestion with the original Kjeldahl method. *Analytica Chimica Acta*. [Online] 1993, Volume 276, Issue 2, s. 287-293. [Citace: 21. 4. 2014] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003267093803963>
- [53] ČSN EN 12260 Jakost vod. Stanovení dusíku - Stanovení vázaného dusíku (TNb) po oxidaci na oxidy dusíku. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2004.

- [54] **PRAUS, Petr.** *DETERMINATION OF NITROGEN IN WATER TECHNOLOGY*. Ostrava : VŠB Ostrava, 2002. ISSN 0474-8476.
- [55] ČSN EN ISO 15681-1 Jakost vod. Stanovení fosforečnanů a celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA a CFA). Část 1: Metoda FIA. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005.
- [56] ČSN EN ISO 15681-2 Jakost vod. Stanovení fosforečnanů a celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA a CFA). Část 2: Metoda CFA). Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005.
- [57] **Pai, Su-Cheng, Yang, Chung-Cheng, and Riley, J.P.** Effects of acidity and molybdate concentration on the kinetics of the formation of the phosphoantimonyl-molybdenum blue complex. *Analytica Chimica Acta*. [Online]1990, Volume 229, 1990, s. 115-120 [Citace: 22. 4. 2014] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267000851168>
- [58] ČSN EN ISO 11885 Jakost vod - Stanovení vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
- [59] ČSN EN ISO 17294-2 Jakost vod. Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) - Část 2: Stanovení 62 prvků. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005.
- [60] **Ebina, J., Tsutsui, T., Shirai, T.** Simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in water using peroxodisulfate oxidation. *Water Research*. [Online] 1983, Volume 17, Issue 12, 1983, s. 1721-1726 [Citace: 22. 4. 2014] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135483901926>
- [61] **Langer, C.L., and Hendrix, P.F.** Evaluation of a persulfate digestion method for particulate nitrogen and phosphorus. *Water Research*. [Online] 1982, Volume 16, Issue 10, s. 1451-1454 [Citace: 22. 4. 2014] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135482902433>
- [62] ČSN ISO 5667-10 Jakost vod – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007.
- [63] ČSN EN ISO 5667- 1 Jakost vod – Část 1: Pokyny pro návrh programu odběru vzorků. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007.
- [64] ČSN EN ISO 5667-3 Jakost vod – Část 3: Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.

- [65] **PALASOVÁ, Ing. Jaroslava.** ZKUŠENOSTI S VALIDACÍ TESTŮ SPECTROQUANT V PRAŽSKÝCH VODOVODECH A KANALIZACÍCH. *Chemagazín*. [Online] 2011, č. 2. stránky 10-11, [Citace: 22. 4. 2014] Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_2_cl2.pdf
- [66] Schéma chemiluminiscenčního detektoru specifický pro dusík [Online] 2012 [Citace: 22. 4. 2014.] Dostupné z: http://www.hplc.cz/Teorie/Figure/cl_detector_princip.png
- [67] Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, D.L. Massart, B.G.M. Vandegiste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, Elsevier 1997, ISBN 0-444-89724-0.
- [68] KVALIMETRIE 16. Statistické metody v metrologii a analytické chemii. Řešené příklady na CD-ROM v Excelu, M. Suchánek, EURACHEM-ČR 2009, ISBN 80-86322-04-1.
- [69] Výsledky a plány MPZ pořádaných ASLAB. *Vodní hospodářství*. [Online] 2008, č. 12, s. 433. [Citace: 22. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.vodnihospodarstvi.cz/ArchivPDF/vh2008/vh12-2008.pdf>
- [70] Pharo – nová řada spektrofotometrů pro analýzu vod. *Vodní hospodářství*. [Online] 2008, č. 8, s. 297-298. [Citace: 22. 4. 2014.] Dostupné z: <http://www.vodnihospodarstvi.cz/ArchivPDF/vh2008/vh08-2008.pdf>
- [71] 114559 Kyvetový test pro stanovení amoniaku – instrukce k použití . *Merck*. [Online] 2014. [Citace: 22. 4. 2014.] Dostupné z: http://www.merckmillipore.com/czech-republic/chemicals/kyvetov%C3%BD-test-pro-stanoveni-amoniaku/MDA_CHEM-114559/p_AgOb.s1LOxQAAAEWWeIfVhTI?attachments=PI
- [72] 114542 Kyvetový test pro stanovení dusičnanů – instrukce k použití. *Merck*. [Online] 2014. [Citace: 22. 4. 2014.] Dostupné z: http://www.merckmillipore.com/chemicals/cs_CZ/Merck-CZ-Site/EUR/ViewProductDocuments-File?ProductSKU=MDA_CHEM-114542&DocumentType=PI&DocumentId=6187.ProNet&DocumentSource=PRONET
- [73] 114547 Kyvetový test pro stanovení dusitanů – instrukce k použití. *Merck*. [Online] 2014. [Citace: 22. 4. 2014.] Dostupné z: http://www.merckmillipore.com/czech-republic/chemicals/kyvetov%C3%BD-test-pro-stanoveni-dusitan%C5%AF/MDA_CHEM-114547/p_gGmb.s1LSgcAAAeWX.IfVhTI?attachments=PI

- [74] 114763 Kyvetový test pro stanovení celkového dusíku – instrukce k použití. *Merck*. [Online] 2014. [Citace: 22. 4. 2014.] Dostupné z:
http://www.merckmillipore.com/czech-republic/chemicals/kyvetov%C3%BD-test-pro-stanoveni-celkoveho-dusiku/MDA_CHEM-114763/p_trab.s1LSggAAAEWX.IfVhTl?attachments=PI
- [75] 114543 Kyvetový test pro stanovení fosfátů – instrukce k použití. *Merck*. [Online] 2014. [Citace: 22. 4. 2014.] Dostupné z:
http://www.merckmillipore.com/czech-republic/chemicals/kyvetov%C3%BD-test-pro-stanoveni-fosfat%C5%AF/MDA_CHEM-100474/p_uid?attachments=PI
- [76] Kantorová J., Kohutová J., Chmelová M., Němcová V.: Využití a validace automatického fotometru v analýze vod. Sborník konference Pitná voda 2008, s. 349-352. W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8
- [77] Mapy.cz (Praha) [Web site]. [Citace: 25. 4. 2014] Dostupné z:
<http://mapy.cz/#!x=17.115982&y=48.841275&z=17&umc=9nimexRsfD¨=Hodon%C3%ADn%2C%20okres%20Hodon%C3%ADn&t=s&u=u>

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ČOV	Čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
EO	Ekvivalentní obyvatel
OV	Odpadní voda
CFA	Metoda kontinuální průtokové analýzy
FIA	Metoda průtokové injekční analýzy
ITP	Kapilární izotachoforéza
HPLC	Vysokotlaková kapalinová chromatografie
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
N-NH ₄ ⁺	Amoniakální dusík
N-NO ₃ ⁻	Dusičnanový dusík
N-NO ₂ ⁻	Dusitanový dusík
N _{ox}	Oxidovatelný dusík
N _{amon}	Amoniakální dusík
N _{Kj}	Kjeldahlův dusík
N _{org}	Organický dusík
N _{anorg}	Anorganický dusík
N _{celk}	Celkový dusík
P _{celk}	Celkový fosfor
P _{org}	Organický fosfor
P _{anorg}	Anorganický fosfor
ČSN	Česká státní norma
EN	Evropská norma
ISO	International Organization for Standardization
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
AmStM	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
SOP	Standardní operační postup

10 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha č. 1: Tabulka 21: Naměřené hodnoty optimalizovanými metodami

Příloha č. 2: Tabulka 22: Naměřené hodnoty metodami mobilní analytiky

Příloha č. 3: Tabulka 23: Povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových pro
ČOV Hodonín

Příloha č. 4: Tabulka 24: Roční hodnocení ČOV Hodonín za rok 2013
Tabulka 25: Roční hodnocení ČOV Hodonín za rok 2013 – pokračování

Příloha č. 5: Obrázek 19: Letecký snímek ČOV Hodonín

11 PŘÍLOHY

Příloha č. 1

Tabulka 21: Naměřené hodnoty optimalizovanými metodami [Zdroj: VaK Hodonín, a.s.]

Číslo vzorku	Datum	N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻		N-NO ₂ ⁻		N _{celk}		P _{celk}	
		Přítok	Odtok	Přítok	Odtok	Přítok	Odtok	Přítok	Odtok	Přítok	Odtok
1	31.3.2014	66,9	1,63	0,154	6,35	0,010	0,080	91,1	10,10	0,512	0,512
2	1.4.2014	51,6	1,43	0,094	3,15	0,010	0,097	78,7	6,22	13,20	0,428
3	2.4.2014	61,9	1,37	0,135	5,85	0,009	0,058	93,8	9,08	14,80	0,390
4	3.4.2014	37,3	4,24	0,206	3,60	0,009	0,063	73,2	11,31	13,00	1,120
5	4.4.2014	44,3	1,12	0,308	3,65	0,014	0,060	77,7	7,34	11,50	0,392
6	7.4.2014	61,9	1,80	0,380	5,40	0,372	0,063	93,8	8,45	12,90	0,230
7	8.4.2014	53,8	3,05	0,032	5,50	0,848	0,098	74,8	10,52	8,80	0,230
8	9.4.2014	53,5	3,20	0,194	2,65	0,103	0,067	78,8	9,58	9,08	0,636
9	10.4.2014	72,2	6,01	0,180	6,55	0,047	0,059	107,4	14,29	18,70	0,380
10	11.4.2014	60,7	1,01	0,342	8,05	0,936	0,075	91,7	11,62	16,00	0,230
11	14.4.2014	42,3	1,93	0,155	3,50	0,011	0,080	68,8	14,06	11,20	0,430
12	15.4.2014	48,8	4,78	0,304	7,90	0,011	0,132	82,3	16,37	10,80	0,312
13	16.4.2014	77,0	7,48	0,150	4,50	0,034	0,121	112,6	14,66	18,90	0,310
14	17.4.2014	44,1	4,92	0,196	1,55	0,015	0,123	75,5	8,78	10,00	0,630
15	18.4.2014	47,8	4,26	0,140	10,50	0,014	0,213	81,0	18,17	7,88	0,670
16	21.4.2014	47,0	6,00	0,116	3,20	0,011	0,217	75,5	12,06	14,70	0,520
17	22.4.2014	76,3	5,96	0,178	2,60	0,005	0,015	113,2	12,26	14,80	0,720
18	23.4.2014	68,6	7,44	0,142	3,10	0,016	0,148	100,1	13,02	7,20	0,400
19	24.4.2014	50,6	1,97	0,135	3,50	0,013	0,121	73,0	7,74	13,00	0,621
20	25.4.2014	46,6	4,79	0,106	5,25	0,010	0,167	63,9	13,24	9,76	1,310

Příloha č. 2

Tabulka 22: Naměřené hodnoty metodami mobilní analytiky [Zdroj: VaK Hodonín, a.s.]

Číslo vzorku	Datum	N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻		N-NO ₂ ⁻		N _{celk}		P _{celk}	
		Přítok	Odtok	Přítok	Odtok	Přítok	Odtok	Přítok	Odtok	Přítok	Odtok
1	31.3.2014	72,8	1,88	0,181	8,33	0,015	0,098	97,00	12,35	12,10	0,611
2	1.4.2014	56,1	1,98	0,198	5,05	0,009	0,108	83,31	7,68	12,95	0,585
3	2.4.2014	72,9	1,87	0,188	6,98	0,014	0,066	104,90	10,72	14,45	0,443
4	3.4.2014	40,5	4,44	0,299	4,45	0,015	0,071	76,51	12,37	13,55	1,260
5	4.4.2014	48,9	1,81	0,480	4,66	0,022	0,073	82,50	9,05	11,00	0,488
6	7.4.2014	67,4	2,51	0,690	7,12	0,389	0,078	99,58	9,90	13,40	0,261
7	8.4.2014	59,6	3,48	0,041	7,89	0,890	0,090	80,63	11,33	9,41	0,189
8	9.4.2014	58,9	3,53	0,264	2,32	0,123	0,077	84,29	10,59	10,00	0,538
9	10.4.2014	80,2	6,19	0,230	7,95	0,064	0,049	115,49	15,86	19,22	0,420
10	11.4.2014	65,8	1,30	0,550	10,09	1,010	0,065	97,06	13,94	15,95	0,191
11	14.4.2014	49,3	2,40	0,214	4,91	0,019	0,091	75,83	15,95	10,80	0,455
12	15.4.2014	54,2	4,91	0,501	8,93	0,024	0,140	87,93	17,54	11,30	0,283
13	16.4.2014	85,3	8,11	0,176	6,50	0,044	0,110	120,92	17,28	18,70	0,224
14	17.4.2014	53,8	4,32	0,289	1,03	0,022	0,115	85,31	9,66	9,83	0,652
15	18.4.2014	53,2	4,07	0,190	13,70	0,021	0,220	86,41	21,19	7,50	0,666
16	21.4.2014	55,8	6,20	0,205	4,80	0,013	0,196	84,42	13,84	14,40	0,389
17	22.4.2014	80,7	4,40	0,212	2,12	0,009	0,019	117,62	11,22	14,19	0,690
18	23.4.2014	62,6	8,00	0,190	3,33	0,011	0,142	94,10	13,80	8,40	0,406
19	24.4.2014	57,9	2,41	0,159	5,50	0,009	0,128	80,37	9,74	12,55	0,681
20	25.4.2014	51,4	5,35	0,139	6,58	0,005	0,160	68,74	15,12	9,83	1,420

Příloha č. 3

Tabulka 23: Povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových pro ČOV Hodonín,

Zdroj: Vodovody a kanalizace Hodonín, a.s.

ČOV Hodonín

Povolení k vypouštění OV platné do:		31.12.2014		
Povolení k vypouštění OV vydal:		KÚ JmK, OŽP Brno dne 16.11.2009, č.j.: JMK 138599/2009		
Velikost zdroje znečištění (projektovaná hodnota) : 90 000 EO				
Vodní tok, do kterého je prováděno vypouštění: městské ram.Moravy (Salajka), č.h.p. 4-17-021-115, ř.km 2,4				
Povolené množství:				
prům. l/s	max. l/s	m3/den	m3/měsíc	m3/rok
127,3	1260,0		600 000	4 015 000
Povolené limity:				
parametr	„p“ mg/l - C	„m“ mg/l - C	bilance t/rok	
CHSK cr	90	130	361,35	
BSK 5	20	40	80,3	
NL	25	50	100,38	
Ncelk.	Prům. 15	20	60,23	m-při tepl. nad 12°C
Pcelk.	Prům. 2	6	8,03	
rozbory – sledování - četnost 26x/rok, typ vzorku C				

Příloha č. 4

Tabulka 24: Roční hodnocení ČOV Hodonín za rok 2013, Zdroj: Vodovody a kanalizace Hodonín, a.s.

Hodnocení ČOV Hodonín za rok 2013		
OZNAČENÍ POLOŽKY	HODONÍN	
doba provozu	365	d
přítok odpadní vody na ČOV	2 724 892	m3/rok
přítok odpadní vody na ČOV za den	7 465	m3/d
přítok odpadní vody na ČOV v l/s	86,4	l/s
odtok z ČOV	2 691 460	m3/rok
odtok z ČOV za den	7 374	m3/d
odtok z ČOV v l/s	85,3	l/s
CHSK surové vody	642	mg/l
CHSK mechan. čištěné vody	538	mg/l
CHSK biolog. vyčištěné vody	32	mg/l
CHSK na odtoku z ČOV	31	mg/l
BSK5 surové vody	349	mg/l
BSK5 mechan. čištěné vody	291	mg/l
BSK5 biolog. čištěné vody	2,8	mg/l
BSK5 na odtoku z ČOV	3,5	mg/l
NL surové vody	173	mg/l
NL mechan. čištěné vody	112	mg/l
NL biolog. čištěné vody	3,8	mg/l
NL na odtoku z ČOV	3,9	mg/l
pH surové vody	7,52	
pH na odtoku z ČOV	7,71	
N-NH ₄ ⁺ surové vody	45,69	mg/l
N-NH ₄ ⁺ na odtoku z ČOV	4,06	mg/l
N-NO ₃ ⁻ přítok na ČOV	0,45	mg/l
N-NO ₃ ⁻ odtok z ČOV	3,79	mg/l
N anorg. - přítok na ČOV	46,39	mg/l
N anorg. - odtok z ČOV	7,92	mg/l
N celk.přítok na ČOV	70,04	mg/l
N celk. odtok z ČOV	10,15	mg/l
P celk. surové vody	10,04	mg/l
P celk. na odtoku z ČOV	1,16	mg/l
průměrná teplota surové vody	15,7	st.C
průměrná teplota na odtoku z ČOV	15,8	st.C

Pozn.: Hodnoty označené zeleně jsou bilančně a koncentračně sledované hodnoty dle vodoprávního rozhodnutí pro vypouštění odpadních vod z ČOV do vod povrchových, které nepřekročily povolené hodnoty.

Tabulka 25: Roční hodnocení ČOV Hodonín za rok 2013 – pokračování, Zdroj: Vodovody a kanalizace Hodonín, a.s.

Hodnocení ČOV Hodonín za rok 2013		
OZNAČENÍ POLOŽKY	HODONÍN	
balance CHSK - přítok na ČOV	1749,381	t/rok
balance CHSK - odtok z ČOV	83,974	t/rok
balance CHSK - odbourané	1665,407	t/rok
balance BSK5 - přítok na ČOV	950,987	t/rok
balance BSK5 - odtok z ČOV	9,420	t/rok
balance BSK5 - odbourané	941,567	t/rok
balance NL - přítok na ČOV	471,406	t/rok
balance NL - odtok z ČOV	10,497	t/rok
balance NL - odbourané	460,910	t/rok
balance N-NH4+ přítok na ČOV	124,500	t/rok
balance N-NH4+ odtok z ČOV	10,927	t/rok
balance N-NH4+ - odbourané	113,573	t/rok
balance N anorg. přítok na ČOV	126,408	t/rok
balance N anorg. odtok z ČOV	21,316	t/rok
balance N anorg. - odbourané	105,091	t/rok
balance P celk. - přítok na ČOV	27,358	t/rok
balance P celk. - odtok z ČOV	3,122	t/rok
balance P celk. - odbourané	24,236	t/rok
čistící efekt dle CHSK - mechan. čištění	16,20	%
čistící efekt dle CHSK - biolog. čištění	94,09	%
čistící efekt dle CHSK - mechan. + biolog. čištění	95,05	%
čistící efekt dle CHSK - celá ČOV	95,14	%
čistící efekt dle BSK5 - mechan. čištění	16,62	%
čistící efekt dle BSK5 - biolog. čištění	99,04	%
čistící efekt dle BSK5 - mechan. + biolog. čištění	99,20	%
čistící efekt dle BSK5 - celá ČOV	99,00	%
čistící efekt dle NL - mechan. čištění	35,26	%
čistící efekt dle NL - biolog. čištění	96,61	%
čistící efekt dle NL - mechan. + biolog. čištění	97,80	%
čistící efekt dle NL - celá ČOV	97,75	%
čistící efekt dle N-NH4+	91,11	%
čistící efekt dle N-anorg.	82,93	%
čistící efekt dle N-celk.	85,51	%
čistící efekt dle P celk.	88,45	%

Pozn.: Hodnoty označené zeleně jsou bilančně a koncentračně sledované hodnoty dle vodoprávního rozhodnutí pro vypouštění odpadních vod z ČOV do vod povrchových které nepřekročily povolené hodnoty.

Příloha č. 5



Obrázek 19: Letecký snímek ČOV Hodonín [77]