



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

METODY PRO SLEDOVÁNÍ ZNEČIŠTĚNÍ V ODPADNÍCH VODÁCH

METHODS FOR MONITORING CONTAMINATION IN WASTEWATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michaela Ravasová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Studentka:	Michaela Ravasová
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Metody pro sledování znečištění v odpadních vodách

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Snaha snižovat dopad lidské činnosti na přírodu a být maximálně efektivní při využívání přírodních zdrojů motivuje výzkumné organizace k hledání nových a účinnějších technologií, které zajistí potřebnou čistotu odpadních vod a zároveň umožní zachycení a zpětné využití vybraných odpadních látek. Bakalářská práce, která odpovídajícím způsobem zmapuje dostupné metody a technologie pro sledování vybraných typů znečištění v odpadních vodách najde praktické uplatnění při vývoji zařízení pro čištění a recyklaci odpadních vod.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Úvod do problematiky odpadních vod, popis důležitých ukazatelů znečištění a jejich významu
- 2) Přehled nejčastějších metod využívaných pro monitoring složení odpadních vod
- 3) Rešerše a podrobný popis vybraných metod, jejich kategorizace, stručný popis a možnosti použití

Seznam doporučené literatury:

Industrial waste water treatment – pressures on Europe's environment. 1. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019. ISBN 978-92-9480-054-1. ISSN 1977-8449. DOI:10.2800/496223.

Wastewater quality monitoring and treatment. Editor Philippe QUEVAUVILLER, editor Olivier THOMAS, editor André van der BEKEN. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0-47-49929-3.

PITTER, Pavel. Hydrochemie. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Bakalárska práca v úvode vysvetľuje pojem odpadová voda. Sú uvedené základné ukazovatele znečistenia odpadových vôd a je vysvetlený ich význam a vplyv na kvalitu vody. Následne sú v práci vysvetlené základné laboratórne metódy, ktorými sa merajú vybrané ukazovatele znečistenia. Keďže pre kontinuálny monitoring sú laboratórne metódy nevhodné, nasledujúca sekcia opisuje základné senzory pre monitorovanie odpadových vôd priamo na mieste merania. Sú opísané princípy, na ktorých senzory fungujú i parametre, ktoré merajú a ich vplyv na životné prostredie. Ďalej sú zvolené tri vyvíjajúce sa metódy, t.j. biosenzory, elektronické nosy a fluorescenčná spektroskopia, ktoré v budúcnosti budú použiteľné pre on-line monitorovanie vôd. Jednotlivé senzory sú zhrnuté v záverečných tabuľkách. Snahou tejto práce bolo vytvoriť jednoduchý prehľad metód pre monitorovanie odpadových vôd.

Kľúčové slová

Odpadové vody, ukazovatele znečistenia odpadových vôd, on-line monitorovanie odpadových vôd, in-situ senzory, biosenzory, fluorescenčná spektroskopia, elektronické nosy.

Abstract

Bachelor thesis in the introduction explains the term wastewater. The basic indicators of wastewater pollution are presented and their significance and impact on water quality is explained. Afterwards are explained and described laboratory methods used to measure selected indicators of pollution. Since these methods are unsuitable for continuous wastewater monitoring, following section describes basic sensors for monitoring of wastewater directly at the measuring site. The basic principles which are used in sensors are described and parameters that sensors measure and their influence on environment is explained. Next, three chosen developing methods, i.e., biosensors, electronic noses and fluorescence spectroscopy, which will be applicable for on-line water monitoring in the future. The individual sensors are summarized in final tables. The aim of this work was to create simple overview of methods used for wastewater monitoring.

Keywords

Wastewater, indicators of wastewater pollution, on-line monitoring of wastewater, in-situ sensors, biosensors, fluorescence spectroscopy, electronic noses

Bibliografická citácia

RAVASOVÁ, Michaela. *Metody pro sledování znečištění v odpadních vodách*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132861>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce Marek Vondra.

Čestné prehlásenie

Prehlasujem, že som bakalársku prácu na tému Metody pro sledování znečištění v odpadních vodách vypracovala samostatne s použitím odbornej literatúry a prameňov, ktorých úplný prehľad je uvedený v zozname použitej literatúry.

V Brne dňa

Michaela Ravasová
autor práce

Pod'akovanie

Rada by som sa pod'akovala pánovi Mgr. Ing. Marekovi Vondrovi, Ph.D. za jeho ochotu pomôcť a mnohé cenné rady a pripomienky týkajúce sa spracovania bakalárskej práce.

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Odpadové vody	12
3	Ukazovatele znečistenia odpadových vôd.....	13
3.1	Organické látky	13
3.1.1	Chemická spotreba kyslíku	14
3.1.2	Biochemická (biologická) spotreba kyslíku	14
3.2	Nerozpustné látky.....	14
3.3	Fosfor.....	15
3.4	Dusík.....	15
4	Štandardné/laboratórne metódy	16
4.1	Chemická spotreba kyslíku	16
4.2	Biochemická spotreba kyslíku.....	16
4.3	Celkový organický uhlík.....	17
4.4	Celkový obsah nerozpustných tuhých látok	17
4.5	Fosfor.....	18
4.6	Dusík.....	18
4.7	Starnutie vzoriek	18
5	In-situ metódy.....	19
5.1	pH senzory	19
5.1.1	Sklenené elektródy	19
5.2	Senzory vodivosti.....	20
5.2.1	Meranie indukčnými (toroidnými) vodivostnými senzormi	21
5.3	Kyslíkové senzory.....	21
5.3.1	Meranie optickými senzormi.....	22
5.3.2	Meranie ampérometrickými senzormi	22
5.4	Senzory zákalu.....	23
5.4.1	Meranie nerozpustných látok.....	24
5.4.2	Meranie zákalu absorpčnými senzormi	25
5.5	ORP senzory	26
5.6	Senzory pre dusík.....	26
5.7	Analyzátory pre meranie fosforečnanov	27
6	Nové metódy on-line monitorovania.....	29
6.1	Biosenzory	29
6.1.1	Elektrochemické biosenzory.....	29
6.1.2	Optické biosenzory	30

6.1.3	Výhody a nevýhody biosenzorov.....	30
6.2	Elektronické nosy	31
6.3	Fluorescenčná spektroskopia	33
7	Porovnanie senzorov	37
8	Záver.....	39
9	Použitá literatúra.....	40
10	Zoznam použitých skratiek a značiek	44

1 Úvod

Jednou z najväčších výziev 21. storočia je zabezpečenie kvalitnej vody. Napriek tomu, že voda zaberá dve tretiny povrchu zeme, je limitovaným zdrojom a jej význam každoročne rastie. Pre ľudí nie je len zdrojom tekutín, ale je potrebná pre každodenné činnosti – od varenia až po pranie oblečenia, či pre priemysel a poľnohospodárstvo.

S rastúcim priemyslom rastie i dopyt po vode a nutnosť jej čistenia. Priemyselný rozvoj úzko súvisí i s celkovým rozvojom krajiny a rastúcou populáciou. Dôležitým faktorom znečistenia teda nie sú len fabriky, ale i ľudia a ich domácnosti [40]. Udržateľný rozvoj krajiny nastane iba vtedy, ak sme schopní dlhodobo spracovávať odpad či čistiť odpadové vody a tým udržiavať tento systém v chode.

Európska únia kladie čoraz väčšie nároky na štáty a priemysel, zvyšuje regulácie a tlačí na čistiarne odpadových vôd. Požiadavky spísané v smernici 91/271/EEC o čistení komunálnych odpadových vôd nedokáže splniť viacero členských krajín Európskej únie [42]. Pre správne určenie toxických a nežiadúcich látok vo vode je potrebné využitie citlivých a spoľahlivých senzorov, lebo iba správnym určením a odhalením toxických látok vo vode môžeme dobre upraviť procesy pre čistenie vody.

Rozvoj poľnohospodárstva a využívanie chemikálii v ňom spolu s industrializáciou sú veľkým zdrojom toxických látok vo vode. Tie majú negatívny vplyv na zdravie ľudí i ostatných organizmov, spôsobujú choroby a zdravotné problémy [41]. Problematika odpadových vôd teda nie je špecifická iba pre inžinierov, ale i ekológov.

Najčastejšie vyhodnocovanými parametrami pri monitorovaní odpadových vôd sú biologická spotreba kyslíku (BSK), chemická spotreba kyslíku (CHSK), celkové nerozpustené látky, obsah nitridov a fosforov či celkový organický uhlík. Avšak štandardné metódy pre ich určovanie zväčša vyžadujú laboratórium, sú časovo náročné a niektoré využívajú nebezpečné chemické látky. Vo veľa prípadoch je kvalita odpadovej vody časovo veľmi premenná, najmä pokiaľ je potrubie pre odvádzanie komunálnej vody usporiadané tak, že sa mieša odpadová voda s vodou dažďovou. Vtedy odobrané vzorky nemusia odpovedať stavu vody po pretestovaní v laboratóriu.

Preto je nutné vyvinúť nové techniky a prístroje pre rýchle monitorovanie odpadových vôd na mieste kontroly. V súčasnosti existuje veľa typov senzorov a techník na monitorovanie vody, avšak stále existujú nedostatky, ktoré musia byť prekonané. Ich výskum preto stále pokračuje a záujem o senzory rastie.

Cieľom bakalárskej práce bolo uviesť čitateľa do problematiky odpadových vôd, vysvetliť ukazovatele znečistenia odpadových vôd a ich význam a následne kategorizovať a vysvetliť spôsoby monitorovania odpadových vôd. Charakter práce je rešeršný, kde veľkú časť zdrojov tvorí odborná literatúra a stránky výrobcov a predajcov senzorov spolu s katalógmi a dostupnými technickými informáciami, ktoré k jednotlivým senzorum a metódam poskytujú.

2 Odpadové vody

Slovenská legislatíva upravuje definíciu odpadových vôd zákonom 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon) z 13. mája 2004, ktorý je účinný od 19.4.2020 v paragrafe 2 písmeno j, k, l, m.

Za odpadovú vodu považujeme použitú vodu so zmenenou kvalitou. Môže mať odlišnú teplotu a zloženie, poprípade získať zápach vznikajúci zo splaškov. Obsahuje rozličné organické a neorganické látky nebezpečné pre prostredie a môže značne znečistiť povrchové a podzemné vody, pokiaľ je vypustená bez spracovania. Najčastejšie delenie odpadných vôd je rozdelenie vôd na splaškové, priemyselné a komunálne odpadové vody [1,18].

Splaškové vody pochádzajú z domov, kultúrnych a stravovacích zariadení a budov služieb. Obsahujú najmä látky z pracích a čistiacich prostriedkov, produkty metabolizmu (ľudské výkaly a moč), poprípade zvyšky jedla. Bývajú zakalené, obvykle šedej až šedozelenej farby a ich zloženie sa v rôznych lokalitách príliš nelíši [1,2].

Vody odvádzané z priemyselných budov a živností sa nazývajú priemyselné. Majú iný charakter ako splaškové vody, obsah nečistôt je rôznorodý a nedá sa všeobecne zhrnúť. Medzi priemyselné vody radíme i odpadové vody z poľnohospodárstva, zrážkové odpadové vody odvádzané z areálu, chladiace odpadové vody (môžu byť znečistené len tepelne) a technologické odpadové vody. Na rozdiel od odpadných vôd splaškových, sú priemyselné vody pod silnými reguláciami [1].

Komunálne odpadové vody sú odvádzané zo sídlisk. Sú tvorené prevažne splaškovou vodou, niekedy i priemyselnou. Podľa usporiadania potrubí je možno odvádzať tieto vody spolu alebo oddelene aj s vodou dažďovou. Zloženie je určené jednotlivými zložkami, ktoré sa môžu v čase meniť a preto je veľmi variabilné [1].

3 Ukazovatele znečistenia odpadových vôd

Väčšina odpadových vôd sa vypúšťa po úprave do vôd povrchových. Aby nedošlo k jej znečisteniu, boli stanovené emisné limity pre látky, ktoré sa najčastejšie vyskytujú v odpadových vodách a dobre definujú ich kvalitu. Väčšina látok je toxických až v prípade, že ich koncentrácia vo vode presiahne určitú hranicu a preto nie je požadované celkové odstránenie týchto látok.

Odpadové vody majú rôzne zloženie, závisiace od ich pôvodu, preto existuje mnoho ukazovateľov znečistenia. Najmä priemyselné odpadové vody sa môžu diametrálne líšiť. V rámci práce sú preto opísané len ukazovatele, ktoré sú typické pre väčšinu odpadných vôd. Nariadenie vlády č. 398/2012 Z. z., ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd účinné od 1.1.2013, stanovuje maximálne množstvo ukazovateľov znečistenia odpadových vôd.

Medzi základné ukazovatele znečistenia odpadových vôd patria:

- Chemická spotreba kyslíku
- Biologická spotreba kyslíku
- Nerozpustné látky
- Fosfor
- Dusík

Medzi ostatné ukazovatele znečistenia patria napríklad ťažké kovy, sulfidy, kyanidy, sírany, fenoly, pH, chlór, fluoridy a pod.

3.1 Organické látky

Organické látky vyskytujúce sa vo vodách môžu byť pôvodu prírodného alebo antropogénneho. Ich výskyt nie je vždy považovaný za negatívny, avšak väčšie výchylky v ich množstve môžu narušiť prirodzenú rovnováhu vo vode a ovplyvniť množstvo kyslíku v nej rozpusteného. To môže mať za následok eutrofizáciu a nadmerný rast rias a siníc.

Môžu ovplyvniť viaceré vlastnosti vody ako farbu, chuť, pach, penivosť a vytvoriť film na hladine a tým zamedziť prechodu kyslíka do vody. Taktiež v niektorých prípadoch majú alergénne, karcinogénne či teratogénne účinky [2].

Množstvo kyslíku vo vode je závislé od množstva organických látok a na jeho určenie sa využíva oxidačná redukcia pomocou oxidačného činidla alebo pôsobením anaeróbných baktérií. Metódy na jeho určenie sú nasledovné [2]:

3.1.1 Chemická spotreba kyslíku

Metóda určenia chemickej spotreby kyslíku určuje koncentráciu organických látok pomocou množstva oxidačného činidla, ktoré je potrebné k ich oxidácii pri daných podmienkach. Následne sú tieto hodnoty prepočítané a výsledok je určený kyslíkovým ekvivalentom s jednotkou m.l^{-1} [2].

Ako oxidačné činidlo sa využíva dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) alebo manganistan draselný (KMnO_4). Pri analýze odpadových vôd sa využíva zásadne ako oxidačné činidlo dichroman draselný, manganistanová metóda je typická skôr pre pitnú a úžitkovú vodu. To, aké oxidačné činidlo sa používa, je uvedené v názve CHSK indexom, napr. CHSK_{Cr} , CHSK_{Mn} . Pri neuvedení značky u skratky CHSK sa považuje hodnota za stanovenú metódou CHSK_{Cr} . Značku je však lepšie udávať [2].

V závislosti na type použitého oxidačného činidla a danej organickej látke, môže dôjsť k jej neúplnej oxidácii. Stupeň chemickej oxidácie sa porovnáva s teoretickou spotrebou kyslíku (ThSH), ktorá sa udáva v gramoch kyslíku potrebného pre úplnú oxidáciu 1 g organickej látky až na CO_2 a H_2O [2].

Maximálna prípustná miera znečistenia odpadových vôd vypustených do kanalizácie je $\text{CHSK}_{\text{Cr}} 1600 \text{ mg.l}^{-1}$ [2].

3.1.2 Biochemická (biologická) spotreba kyslíku

Biochemická spotreba kyslíku je základný parameter pre posudzovanie účinnosti biologického čistenia odpadových vôd. Vysoká hodnota BSK znamená rýchle vyčerpanie kyslíku, čo by vo vode spôsobilo vyhynutie vyšších foriem vodného sveta pre jeho nedostatok. [2]

Zdrojom organických látok vo vode môžu byť listie, drevená drvina, zvierací hnoj, odpadové vody z celulózok a papierní, čistiarne odpadových vôd, krmné miesta, budovy závodov na spracovanie potravín, či odtoky mestskej dažďovej vody. [2]

Prípustná miera znečistenia odpadových vôd vypustených do kanalizácie je pre biologickú spotrebu kyslíku 800 mg.l^{-1} [2].

3.2 Nerozpustné látky

Nerozpustné tuhé látky sú častice vo vode väčšie ako dva mikróny. Menšie častice sú považované za rozpustné látky. Ich základnou zložkou sú anorganické látky, sedimenty, piesok, ale i organické častice z rozkladajúcich sa materiálov, či planktón a riasy [4].

Nerozpustné látky sú ľahko viditeľný indikátor kvality vody. Za čistú považujeme obvykle priehľadnú vodu. Ak pôvodne dlhodobo priehľadná voda ostane zakalená, je to prvý viditeľný prejav znečistenia vody. Nadmerné množstvo nerozpustných látok môže ovplyvniť vodný ekosystém [4].

Veľké množstvo nerozpustných látok spôsobuje oteplenie vody, pretože tieto častice sú schopné prijať viac tepla ako voda. S rastúcou teplotou sa však znižuje množstvo kyslíku rozpusteného vo vode a môže nastať jav, kedy sa voda rozdelí na dve nemiešajúce sa vrstvy. Pri dne, kde prebieha rozklad rastlín a kyslík spotrebovávajú rovnako i vodné organizmy, ostane

spodná vrstva vody ochudobnená o kyslík, čo môže nasledovne spôsobiť úhyn podvodného života [4].

3.3 Fosfor

Fosfor ako látka je veľmi potrebný pre správne fungovanie vôd. Je dôležitý pre vyššie i nižšie organizmy a po uhynutí sa vracia späť do prostredia, kde má dôležitú úlohu pri raste zelených vodných rastlín. Preto je veľmi dôležitý pri eutrofizácii povrchových vôd [2].

V splaškových odpadových vodách je hlavným zdrojom fosforu živočíšny odpad a pracie prostriedky (pracie prášky obsahujú polyfosforečnan). V priemyselných odpadových vodách sú zdrojom fosforečné hnojivá pre poľnohospodársku pôdu alebo veľkochovy zvierat [2].

Vo vode sa fosfor nachádza vo viacerých formách. Celkový fosfor (P_c) sa delí na rozpustený (P_{rozp}) a nerozpustený (P_{nerozp}). Maximálne koncentrácie fosforu pre odpadové vody sa pohybujú v rozmedzí 3-10 mg.l⁻¹ pre rozličné priemyselné odvetvia [2].

3.4 Dusík

Rovnako ako fosfor, i dusík je veľmi dôležitý pri eutrofizácii vody. Jeho nadmerné množstvo spôsobí rast siníc, ktoré spotrebujú kyslík vo vode, a preto vyhynú iné živočíchy. Rovnako i amoniakový dusík, resp. jeho molekula NH₃, je toxická pre ryby a zooplanktón [2].

Vo vode sa dusík vyskytuje hlavne vo forme amoniakového dusíku, dusitanov, kyanidov a oxidu dusného. Jeho hlavným zdrojom sú vody odtekajúce z poľnohospodárskych pôd pri atmosférických zrážkach, ďalej splaškové vody obsahujúce močovinu a vody z určitých odvetví priemyslu [2].

Celkové množstvo dusíku (N_c) vo vode sa určuje sumarizačnou metódou, stanovením jednotlivých zložiek a sčítaním anorganického (N_{anorg}) a organického (N_{org}) dusíku vo vode [2].

4 Štandardné/laboratórne metódy

S rastúcim tlakom na dosiahnutie kvalitnej vody, boli zavedené štandardné metódy pre určovanie hodnôt ukazovateľov znečistenia odpadových vôd. Tieto metódy majú presne dané pravidlá a postupy pre umožnenie vytvorenia opakovateľných testov, ktoré by vykazovali rovnaké výsledky. Sú základom vyhodnocovania kvality vody desiatky rokov. Tieto testy prebiehajú zväčša v laboratóriách a preto sa v posledných rokoch hľadajú iné varianty pre meranie ukazovateľov znečistenia.

4.1 Chemická spotreba kyslíku

Určovanie CHSK má široké využitie a často nahradzuje BSK ako primárny parameter pre určenie znečistenia odpadovej vody.

Stanovenie CHSK dichromanom draselným CHSK_{Cr}

Oxidácia organických látok dichromanom draselným prebieha dve hodiny pri 150 °C v silno koncentrovanom roztoku kyseliny sírovej s využitím síranu strieborného ako katalyzátoru [2].

Po dvoch hodinách sú vzorky vybrané z rúry, ochladené a zmerané UV spektrofotometricky na vlnovej dĺžke 600 nm pre určenie množstva vyredukovaných chromitých iónov [2,3].

Výsledná hodnota CHSK_{Cr} je úmerná množstvu dichromanu, ktoré nezreagovalo. Pre správne stanovenie výsledku je nutné eliminovať negatívny vplyv chloridov. Chloridy zvyšujú spotrebu dichromanu svojou oxidáciou na elementárny chróm alebo tým, že reagujú s organickými látkami, ktoré oxidujú či chlórujú a tým skresľujú výsledky. Pridaním síranu ortuťnatého vieme odstrániť vplyv chloridov až do koncentrácie 1000 mg.l⁻¹ [2].

Výhodou tejto metódy v porovnaní s BSK5 metódou je kratší čas potrebný na uskutočnenie testu. Medzi ďalšie výhody metódy patrí jednoduché prevedenie v laboratóriách s využitím bežného vybavenia, výsledky sa dajú porovnať s metódou BSK a ich hodnoty udané v kyslíkových ekvivalentoch sú vhodné na tvorbu výpočtov pri biologickom čistení v čistiarnach odpadových vôd. Prítomnosť ťažkých kovov neovplyvní výsledok testu [2,3,5].

Nevýhodou testu je jeho neschopnosť rozlišovať medzi biologicky rozložiteľnými a nerozložiteľnými organickými zložkami. Metóda taktiež využíva mnoho drahých a toxických chemikálií, niektoré látky sa nezoxidujú a metóda trvá dlhšie ako metóda pre zistenie celkového organického uhlíku [2,3].

4.2 Biochemická spotreba kyslíku

Metóda BSK je chemická procedúra, pri ktorej sa zisťuje koľko rozpusteného kyslíka vo vode je potrebného pre aeróbne biologické organizmy na to, aby rozložili biologický materiál vo vode [2].

Tento proces závisí od doby inkubácie, teploty, pH, prítomnosti niektorých mikroorganizmov a typoch materiálov vo vode. Celý proces prebieha v tme pri 20 ± 1 °C, aby nedošlo k fotosyntetickej asimilácii prítomných rias. Preto je potrebné urobiť korekciu výsledkov BSK₅

na prítomnosť rias v prípade vyšších koncentrácií chlorofylu. Pri tomto teste sa môže riediť vzorka a použiť látky, ktoré korigujú hodnotu pH, aby bola počas celého testu konštantná. Zriedená vzorka má však nižšiu kinetickú rýchlosť, čo musí byť zahrnuté pri vyhodnocovaní výsledkov [2,5].

Pri BSK5 teste prebehnú dve merania – prvé na zistenie okamžitého množstva rozpusteného kyslíku vo vzorke a druhé po piatich dňoch v laboratóriu, kedy sa testuje zvyškový rozpustený kyslík. Z týchto hodnôt sa ráta množstvo kyslíku v miligramoch skonzumovaných na liter [2].

Názov BSK5 značí, že inkubačná doba trvá päť dní. Päťdňová inkubačná doba je stanovená americkou normou, zatiaľ čo švédská norma udáva sedemdňovú inkubačnú dobu. Vtedy sa test značí názvom BSK₇ [3].

Výhodou BSK testu je jeho všeobecné použitie pre väčšinu vzoriek odpadových vôd a nie je potrebné drahé vybavenie [2].

Časté problémy pri BSK metóde sú potreba kalibrácie meracích prístrojov, starostlivosť o sondu a inkubačný čas. Nevýhodou je i nutnosť vykonať test v laboratóriu a dlhá doba testovania. Ťažké kovy a toxické látky vo vode môžu ovplyvniť baktérie alebo ich dokonca zahubiť. Olovo, meď, ortuť a chróm môžu zbrzdiť alebo kompletne zastaviť oxidáciu organických látok baktériami [2,5].

4.3 Celkový organický uhlík

Množstvo organických látok vo vodách možno nepriamo určiť stanovením organického uhlíku (TOC). Najčastejšie sa využívajú dva základné typy metód určenia organického uhlíku, kde hlavným princípom je oxidácia organických látok na oxid uhličitý [2].

Prvá metóda nazývaná oxidácia na mokrej ceste, je uskutočnená pri nízkej teplote UV svetlom a pridaním persíranového činidla po odstránení anorganického uhlíka okyslením a prevzdušnením. Druhá metóda prebieha termickou oxidáciou (pri teplote 900 °C až 1000 °C s využitím katalyzátoru) a je zároveň prevažujúcou metódou [2,3].

Existujú tzv. kvetové testy, pri ktorých chemická oxidácia prebieha pri 100°C a výsledný oxid uhličitý je zistený fotometricky [2].

Výhodou termickej oxidácie v porovnaní s CHSK je zoxidovanie všetkých organických látok. Je rýchlejšia ako metóda BSK5, no rovnako ako CHSK metóda nie je schopná rozlišovať biologicky rozložiteľný a nerozložiteľný materiál. Taktiež hodnoty celkového organického uhlíku sú neporovnateľné s BSK, pretože sa nedajú jednoducho prerátať na kyslíkové ekvivalenty, ale porovnaním TOC s CHSK a vypočítaním oxidačného čísla vieme získať dobrú predstavu o kvantitatívnom znečistení vody [2,5].

4.4 Celkový obsah nerozpustných tuhých látok

Celkové množstvo nerozpustných tuhých látok je zistené vážením vzorky po filtrácii a sušení pri 103 °C. Pri nemožnosti použitia filtrácie z dôvodu upchávania filtrov je využitá centrifugácia. Jednotkou množstva celkových suspendovaných látok je mg.l⁻¹ [3].

Metóda s využitím filtrácie prebieha nasledovne:

Filtračný papier je vložený do pece o teplote 103 °C po dobu 2 hodín. Po vybratí a ochladení je odvážený a následne cezeň prefiltrujeme 100 ml vody. Filter je opäť vložený do pece vyhriatej na 103 °C a sušený 2 hodiny. Po ochladnutí je filter zvážený a získané hodnoty sú ďalej spracované pre určenie celkového obsahu nerozpustných tuhých látok [18].

Táto technika je však časovo náročná a ťažko merateľná, pretože vyžaduje veľkú presnosť a môžu vzniknúť chyby kvôli využitému vláknovému filtru [4].

4.5 Fosfor

Pretože sa fosfor vyskytuje vo vode vo viacerých formách, existuje viacero laboratórnych testov na určenie jednotlivých foriem fosforu.

Pre meranie ortofosforečnanov sa využíva molybdén, ktorý v kyslom prostredí reaguje spolu s ortofosforečnanmi, pričom vzniká komplex, ktorý je ďalej redukovaný kyselinou askorbovou a výsledkom je modrý komplex molybdénu. Pomocou UV spektrofotometra nastaveného na 890 nm vlnovú dĺžku je možné zmerať absorbančiu tejto farby a namerané hodnoty sú ďalej prerátané na celkové množstvo ortofosforečnanov [18].

Pre zistenie celkového reaktívneho fosforu je potrebné premeniť všetky formy fosforu na ortofosforečnany. Aby sme toho dosiahli, je nutné vykonať za varu mineralizáciu vzorky peroxodisíranom alebo zmesou kyseliny sírovej a kyseliny dusičnej [2,18].

4.6 Dusík

Dusík, rovnako ako i fosfor, sa nachádza vo vode vo viacerých formách. Jednou z možností pre určenie jeho celkového množstva, je sčítanie jeho zložiek - celkového Kjeldahlového dusíku TKN (t. j. organický dusík a amoniak) a dusitanov s dusičnanmi [18].

Druhou možnosťou je určenie celkového viazaného dusíku (TN_b). Ten sa určuje chemiluminiscenčným detektorom po prebehnutí vysokoteplotnej katalytickej oxidácie zlúčenín dusíku na jeho oxidy v analyzátore. Jediná forma dusíku, ktorá týmto spôsobom ostane nezmeraná, je N₂. Popríklad TN_b možno určiť priamo s využitím peroxodisíranu, ktorý premení všetky formy dusíku na dusičnany [2].

4.7 Starnutie vzoriek

Hlavnou nevýhodou metód využívajúcich rozbor v laboratóriu, je potreba čo najrýchlejšie odnieť vzorky do laboratória, pretože zloženie odpadovej vody sa môže veľmi rýchlo zmeniť. Existuje viacero faktorov, ktoré ovplyvňujú kvalitu vzoriek.

Usadeniny rýchlo klesajú na dno a preto ich rozloženie vo vzorke nemusí odpovedať odpadnej vode, ktorú testujeme. Chemické reakcie vyčerpávajú kyslík vo vode, čo môžu spôsobiť vznik anaeróbných podmienok, zmenu pH a redoxného prostredia. Baktérie vo vzorke môžu zahynúť v dôsledku vzniknutých anaeróbných podmienok. Vo vzorke bude prebiehať biodegradačný

efekt organizmov, pre spomalenie je potrebnú vzorku zmraziť, čo však môže spôsobiť až 20 % odchýlku výsledkov [3].

5 In-situ metódy

Pretože laboratórne metódy vyžadujú mnoho času a veľakrát využívajú nebezpečné chemikálie, je dlhodobá snaha o vyvinutie nových metód pre meranie rozličných parametrov spojených s odpadovými vodami. Pre mnohé z nich na trhu už existujú cenovo lacné a dlhodobo používané senzory, ktoré sa môžu využívať na online-monitorovanie, poprípade ručné monitorovanie na mieste merania.

Pokiaľ nie je v konkrétnych prípadoch uvedené inak, pochádzajú informácie o senzoroch, ich rozsahy, pracovné teploty a ostatné špecifikácie od viacerých výrobcov alebo predajcov – Ysi [43], Hach [44], S-can [46], Sensorex [45], Detectronics [47], Yokogawa [48], Prominent [49], RS Hydro [50].

5.1 pH senzory

pH je jednou z hodnôt, podľa ktorej určujeme znečistenie vody. pH senzory sa používajú pre určenie kyslosti, resp. zásaditosti prostredia [6].

Hodnota pH je meraná pomocou aktivity vodíkových iónov. Kyslý vodný roztok obsahuje viac ako 10^7 mol.l^{-1} vodíkových iónov (t. j. viac vodíkových iónov ako má voda), zatiaľ čo zásadité roztoky ich obsahujú menej ako 10^7 mol.l^{-1} . pH stupnica má rozsah od 0-14, kde hodnota 7 je priradená čistej vode, hodnoty menej ako 7 odpovedajú kyslým roztokom a hodnoty vyššie ako 7 zásaditým roztokom. Stupnica pre meranie pH je logaritmická [6].

Hodnoty pH sa dajú merať viacerými spôsobmi – vizuálnymi a fotometrickými metódami alebo potenciometrickými metódami. Najčastejšie používané potenciometrické pH senzory sú sklenené a smaltované elektródy [6].

5.1.1 Sklenené elektródy

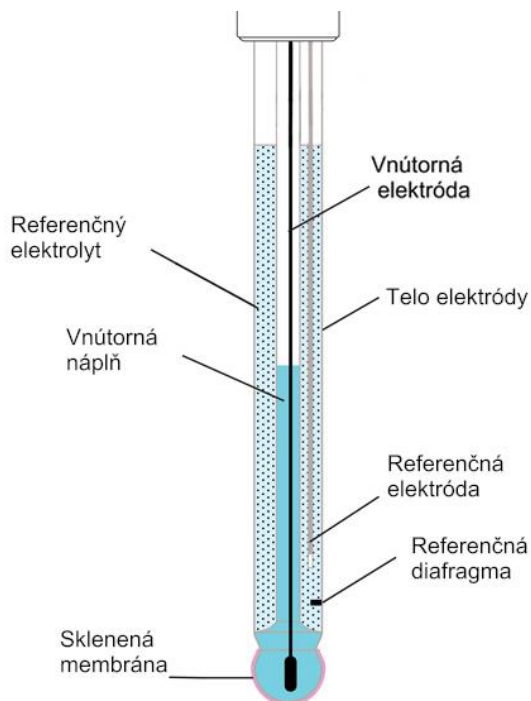
Sklenené elektródy sú príkladom ión selektívnej elektródy (ISE). Tvar a základné prvky, ktoré elektródy obsahujú, sú zjavné z obrázku č. 1. Fungujú na princípe rozdielu potenciálov referenčnej a mernej elektródy. Referenčná elektróda obvykle využíva Ag/AgCl referenčný systém a udržuje si stály elektrochemický potenciál. Merná elektróda je umiestnená v banke zakončenej sklenenou membránou. Vodíkové ióny preniknú cez membránu banky, zatiaľ čo väčšie ióny nie. Vodíkové ióny vyvolávajú zmenu elektrochemického potenciálu na mernej elektróde [6,34].

Pomocou Nernstovej rovnice, ktorá určuje vzťah medzi napätím a iónovou aktivitou v roztoku, zistíme skutočnú hodnotu pH. Keďže rovnica je závislá od teploty, je nutné poznamenať, pri akej teplote bolo pH merané. Senzory môžu byť často spojené s ORP senzormi, pretože oba fungujú na princípe Nernstovej rovnice [25,34].

Bežná rozlíšiteľnosť elektród pre meranie pH je 0,01 až 0,02 pH. Elektródy pracujú v plnom rozsahu pH 0-14 alebo sú obmedzené tak, že nemerajú príliš kyslé alebo príliš zásadité roztoky. Ich presnosť sa pohybuje medzi 0,02-0,2 pH alebo sa presnosť udáva ako 1 % meranej hodnoty. Elektródy pracujú zväčša pri teplote 0 až 60 °C či 80 °C.

Pri veľmi nízkych hodnotách pH môže nastať chyba, kedy elektróda ukazuje vyššiu hodnotu pH ako v skutočnosti je. Je spôsobená absorpciou kyslých molekúl do gélovej vrstvy sklenenej elektródy. Vo väčšine moderných pH elektród sú však tieto chyby zanedbateľné. Pri vysokých hodnotách pH môže naopak ukazovať elektróda nižšiu hodnotu pH kvôli iónom sodíka či lítia. Tie nahradia vodíkové ióny v gélovej vrstve sondy, čo spôsobí zníženie hodnoty pH. V moderných sondách tento jav nastane, iba ak meraný roztok obsahuje veľké množstvo sodíkových či lítiových iónov [25].

Smaltované sondy fungujú na rovnakom princípe ako sklenené, ale citlivým materiálom je smalt, ktorý tvorí membránu. Názov sklenená sonda taktiež referuje k typu membrány, nevystihuje celý povrch elektródy. Telo senzoru môže byť i plastové [34].



Obr. 1: Schéma sklenenej elektródy [25]

5.2 Senzory vodivosti

Senzory vodivosti sú využívané pre určenie konduktivity kvapaliny na základne kontaktnej alebo indukčnej vodivosti. Vodivosť je schopnosťou materiálu viesť elektrický prúd a je indikátorom kvality vody. Jednotkou vodivosti je $S \cdot m^{-1}$, ale prístroje najčastejšie udávajú výsledky v $S \cdot cm^{-1}$ alebo $mS \cdot cm^{-1}$ [26,7].

Výber správneho senzoru závisí od média, ktoré chceme merať – pre meranie nízkej vodivosti (napr. čistej vody) používame konduktívne senzory, pri médiách s vysokou vodivosťou využívame toroidné senzory [26,7].

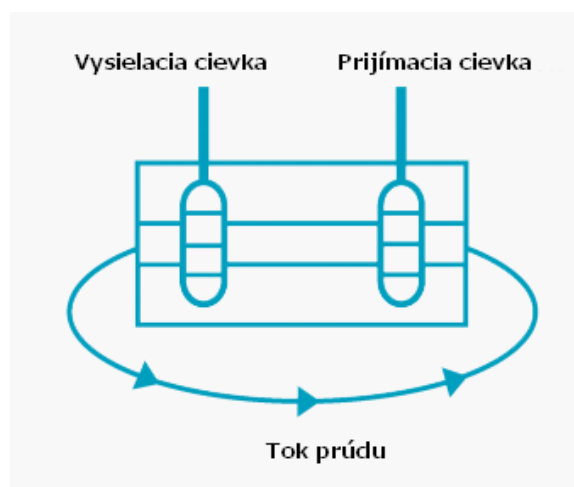
Začiatok stupnice pre vodné roztoky, t. j. hodnota ultračistej vody pri 25 °C je $0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Vodivosť vody je závislá od teploty – zmena teploty o 1 °C môže spôsobiť 2-3 % zmenu vo vodivosti [16,36].

5.2.1 Meranie indukčnými (toroidnými) vodivostnými senzormi

Senzor s plastovým obalom obsahuje dve cievky – vysielaciu a prijímaciu. Na obrázku č. 2 je znázornená ich jednoduchá schéma. Oscilátor vytvára striedavé magnetické pole vo vysielacej cievke, čím vzniká napätie. To uvedie do pohybu ióny v materiáli, čo indukuje striedavé magnetické pole a prúd v prijímacej cievke. Intenzita prúdu a vodivosť závisia od množstva voľných iónov v médiu [16,7].

Senzory pre meranie vodivosti pracujú v rozsahu 0 až $2000 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ich rozlíšiteľnosť sa pohybuje pri $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a senzory sú presné na 1-2 % z meranej hodnoty alebo niekedy $0,5$ až $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ plus 0,5 % meranej hodnoty.

Výhodou sensorov je odolnosť proti zaneseniu a znečisteniu. Cievky sú kryté obalom a tak sa nikdy nedostanú do kontaktu s médiom. Preto sa využívajú na meranie vodivosti morskej vody, či v chemickom priemysle. Keďže toroidné snímače nevyužívajú elektródy, ale merajú vodivosť pomocou elektrického poľa, nenastane jav polarizácie (elektródy spôsobujú hromadenie iónov vo svojom okolí) [16].



Obr. 2: Schéma toroidného senzoru [16]

5.3 Kyslíkové senzory

Množstvo rozpusteného kyslíku vo vode je jeden z najdôležitejších parametrov pri určovaní kvality vody. Ako rozpustený kyslík je uvažovaný iba plynný kyslík vo forme molekuly O_2 voľne rozpustený vo vode, nie viazaný v samotnej molekule vody. Rozpustený kyslík sa dostáva do vody priamou absorpciou z atmosféry, mechanickým prevzdušením a premiešaním pomocou vetra a vln alebo fotosyntézou zelených podvodných rastlín [27,39].

Prežitie aeróbných vodných organizmov je priamo závislé od obsahu rozpusteného kyslíku vo vode. Jeho nedostatok spôsobuje úhyn podvodnej fauny a takisto ovplyvňuje kvalitu pitnej

vody. Avšak i nadmerné množstvo rozpusteného kyslíku má negatívne účinky a môže spôsobiť oxidáciu, ktorá eventuálne zničí mnohé zariadenia [39].

Kyslíkové senzory sa využívajú vo vodárenstve a odpadových vodách alebo v chemickom, potravinárskom a farmaceutickom priemysle [30].

5.3.1 Meranie optickými senzormi

Optické senzory fungujú na princípe utlmenia fluorescencie citlivého materiálu vplyvom rozpusteného kyslíku. Je to metóda tzv. vyhasnutia fluorescencie. Citlivým materiálom v sonde je vrstva luminoforu, ktorá prepúšťa kyslík. Molekuly látky sú modrým svetlom uvedené do excitovaného stavu a po prechode do pôvodného stavu vyžarujú červené svetlo. Príklad optického senzoru je uvedený na obrázku č. 3 [30,17].

Po preniknutí vrstvou molekuly O_2 ovplyvňujú fluorescenčné svetlo, ktoré vyžarujú markerové molekuly. Výsledný parciálny tlak kyslíku v médiu je úmerný stlmeniu intenzity svetla alebo času trvania fluorescenčného signálu (to závisí od typu senzoru). Množstvo rozpusteného kyslíka je udávané v miligramoch na liter ($mg.l^{-1}$) alebo ako percentuálne nasýtenie vzduchom [27,37,30].

Optické senzory obvykle pracujú pri rozsahu 0 až $25 mg.l^{-1}$ pri pracovnej teplote 0 až $50\text{ }^{\circ}C$. Rozlíšiteľnosť týchto senzorov sa pohybuje medzi $0,01$ až $0,1 mg.l^{-1}$, zatiaľ čo presnosť je v rozsahu $0,1$ až $0,2 mg.l^{-1}$.

Výhody optických senzorov v porovnaní s ampérometrickými sú neovplyvňovanie senzoru polarizáciou či odolnosť voči znečisteniu vplyvom CO_2 . Optické senzory majú i jednoduchšiu údržbu a nepotrebuje tak často kalibrovať ako ampérometrické [17].

Optické senzory sú závislé od teploty, ale táto závislosť býva odstránená softvérom v senzore. Sú taktiež závislé od tlaku (s rastúcim tlakom je voda schopná rozpustiť viac kyslíka) a slanosti média (zvýšená slanosť znižuje schopnosť vody rozpúšťať kyslík) [27].



Obr. 3: Príklad optického kyslíkového senzoru [27]

5.3.2 Meranie ampérometrickými senzormi

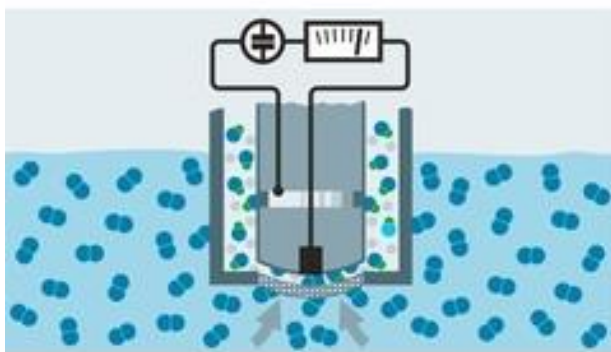
Ampérové senzory obsahujú pracovnú a referenčnú elektródu. Sú priamo napájané pomocou prevodníku a ponorené v elektrolyte. Molekuly O_2 prenikajú membránou do elektrolytu, kde sú redukované a tým začne vznikať elektrický signál. Takto generovaný prúd je udržiavaný pomocou chemicky ekvivalentnej reakcie na referenčnej elektróde. Zjednodušená schéma ampérometrického senzoru je znázornená na obrázku č. 4 [27,30].

Vďaka predpokladu, že tlak kyslíku pod membránou je nulový, je možné rátať množstvo kyslíku difundujúceho membránou pomocou rozdielu parciálneho tlaku kyslíku mimo membránu a pod membránou a pomocou prúdu, ktorý vytvárajú [27,30].

Ampérometrické senzory pracujú v rozsahu 0 až 60 mg.l⁻¹ a ich minimálna rozlíšiteľnosť je 0,01-0,1 mg.l⁻¹. Presnosť je daná ako 1 % z meranej hodnoty. Pracujú v teplotnom rozsahu 0 až 50 °C.

Pri ampérometrických senzorech starnú elektródy v dôsledku vzniku vrstvy bromidu strieborného na ich povrchu. Tento povlak znižuje napätie a skresľuje výsledky. Hodnoty vyhodnotených senzorom sú závislé od prietoku média okolo hrotu senzoru. Ak je prietok pomalý, resp. kvapalina stojí, budú výsledné hodnoty nižšie ako skutočné. Rovnako ako i optické senzory i ampérometrické senzory sú závislé od tlaku a slanosti vzorky [27,30].

Výhodou ampérometrických senzorov je ich rýchlejšia odozva ako pri optických senzorech. Napríklad pri senzorech od firmy Ysi je rozdiel v odozve 22 až 32 sekúnd. Pri meraní väčšieho množstva vzoriek by takýto rozdiel mohol vytvoriť niekoľkohodinové rozdiely v čase meraní [27].



Obr. 4: Schéma ampérometrického kyslíkového senzoru [30]

5.4 Senzory zákalu

Zákal môžeme definovať ako zníženie priehľadnosti vody nerozpustenými látkami. Je tvorený rozptýlenými časticami vo vode. Tieto častice môžu byť rozličné suspendované sedimenty – pôda, hlina, bahno. Tie môžu ďalej obsahovať fosfor, pesticídy, ťažké kovy, ale i anorganické látky ako hrdzu, piesok či prach [2].

Zákal sa kontroluje z viacerých dôvodov. Vysoká hodnota zákalu môže, ale nemusí mať negatívny vplyv na rast vodnej vegetácie (zákal vždy neznamená nevhodné podmienky pre život, ale jeho výkyvy môžu ovplyvniť ekosystém). Veľké množstvo zákalu ovplyvňuje množstvo svetla prenikajúce na dno, čo môže mať za následok neschopnosť podvodnej vegetácie fotosyntetizovať a následne odumieranie tejto vegetácie. Kalná voda taktiež pôsobí neesteticky a prekáža občanom obcí a miest [2,4].

Turbidita vody je veličina založená na množstve svetla rozptýlenom časticami vo vode. S rastúcim počtom častíc rastie i hodnota turbidity a preto súvisí jej hodnota s celkovým

obsahom nerozpustných látok vo vode. Okrem nerozpustných častíc vo vode však zákal ovplyvňujú i farebné či fluorescenčné rozpustené organické hmoty, ktoré vznikajú rozkladom rastlín, avšak tieto častice sú príliš malé, aby boli rátané medzi nerozpustné látky [4].

Na meranie turbidity existuje viacero metód. Je vhodné dlhodobé meranie zákalu pre zistenie trendu, akým sa kvalita vody vyvíja. V prípade dlhodobého merania je vhodný samočistiaci senzor, aby sa zabránilo jeho zaneseniu [28].

Základnou jednotkou na meranie zákalu je FNU, ktorá vychádza z porovnania vzoriek s rozličnou turbiditou vzniknutou využitím formazínu. Ďalším dôležitým poznatkom je vedieť, na základe akej normy senzor funguje. Norma ISO 7027 udáva využitie infračerveného svetla, ktoré je výhodné v tom, že výsledná zmeraná hodnota vzorky nie je ovplyvnená farbou tejto vzorky. Norma US EPA 180.1 využíva biele svetlo a preto existuje iná jednotka pre meranie zákalu – NTU [31].

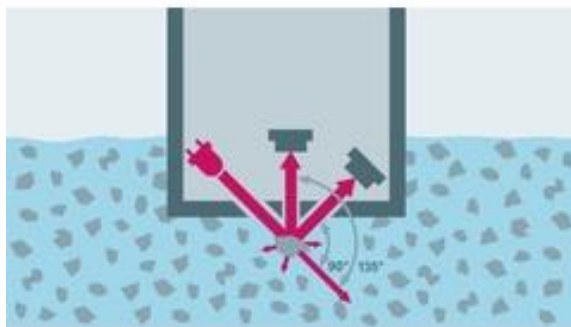
Základné techniky pre meranie zákalu sú založené na princípe rozptýleného svetla a na princípe útlmu svetla. Základnou metódou pre meranie zákalu metódou rozptýleného svetla podľa normy ISO 7027 je meranie svetla fotodiódou pod 90° uhlom. Takéto senzory sú vhodné pre tekutiny s menšou turbiditou. Výsledná zmeraná hodnota je určená v hodnotách zákalu [31].

5.4.1 Meranie nerozpustných látok

Senzory pre meranie nerozpustných látok sú vhodné pre prostredia s vysokým zákalom, napr. odpadové vody [31].

Metóda je založená na intenzite spätne rozptýleného svetla. Základný princíp je znázornený na obrázku č. 5. Senzor obsahuje LED lampu a dva svetelné detektory natočené o 90° a 135° . Svetlo vyžarované LED lampou sa odráža od rozptýlených častíc v médiu. Nerozpustné látky sú rátané pomocou intenzity svetla dopadajúceho na detektory a je udávaný v jednotkách g.l^{-1} alebo % TS [31].

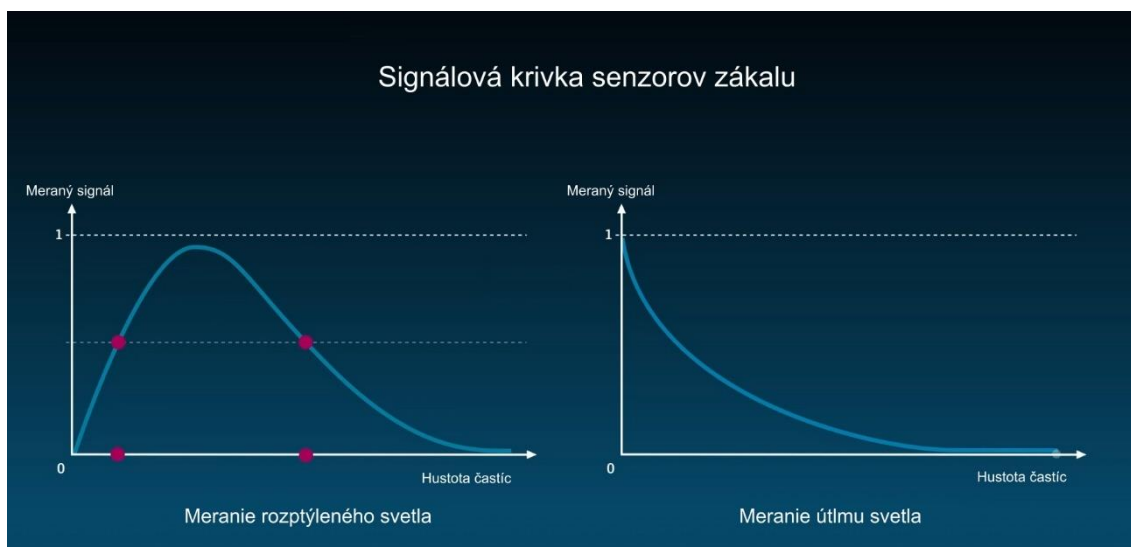
Senzory pracujú pri rozlíšiteľnosti 1 mg.l^{-1} v rozsahu 0 až 20 či dokonca 500 g.l^{-1} . Presnosť údajov je určená s 2-5 % odchýlkou. Senzory pracujú zvyčajne pri teplote -5 až 50°C .



Obr. 5: Schéma senzoru zákalu pre meranie nerozpustných látok [31]

Nevýhodou týchto senzorov je krivka závislosti rozptýleného svetla na množstve látok. Ako je zrejmé z obrázku č. 6, krivka dosiahne pri určitom množstve nerozpustných látok maximum

a potom začne znova klesať. Z tohto dôvodu môžu pre rovnaké množstvo rozptýleného svetla zachyteným sensorom existovať dve rozličné hodnoty množstva nerozpustných látok [31].



Obr. 6: Signálová krivka sensorov zákalu [31]

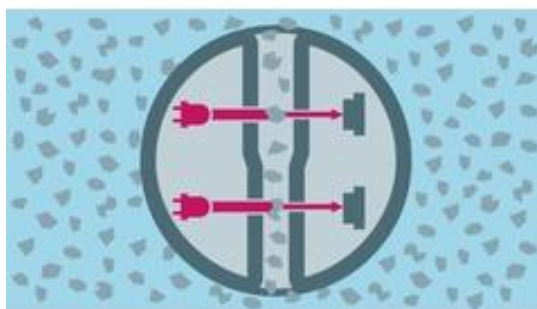
5.4.2 Meranie zákalu absorpčnými senzormi

Absorpčné senzory sú vhodné pre prostredia, kde sa hodnoty zákalu s časom menia [31].

Senzory merajú absorpciu svetla časticami v médiu. Spôsob merania je zrejmý z obrázku č. 7. Sensor obsahuje LED lampu a svetelný detektor oproti lampe. Častice v médiu bránia prechodu svetla, lúče sa od nich odrazia, čo spôsobí utlmenie svetla. Detektor mení dopadajúce svetlo na elektrický signál, ktorý je ďalej prerátaný na hodnotu zákalu. Pre presnejší sensor sa využívajú dve vlnové dĺžky [31].

Absorpčné senzory pracujú pri pracovnej teplote 0 až 50°C v rozsahu 0 až 20 g.l⁻¹. Rozlíšiteľnosť sensorov sa pohybuje okolo 1 mg.l⁻¹ a presnosť je daná 5 % z meraných údajov.

Pri využívaní 180° uhlu a senzoru, ktorý nevyužíva infračervené svetlo ale biele, je tento typ senzoru najnáchylnejší k chybám vzniknutým absorpciou alebo farebnou interferenciou [38].



Obr. 7: Schéma absorpčného senzoru pre meranie zákalu [31]

5.5 ORP senzory

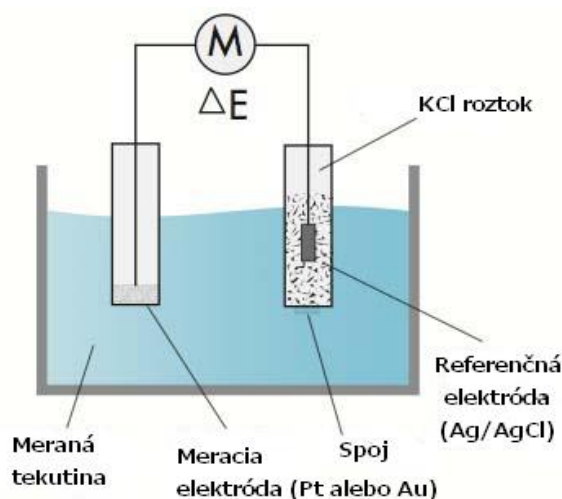
ORP senzory fungujú na princípe merania oxidačno-redukčného potenciálu, ktorý je mernou jednotkou aktivity elektrónov vo vode. ORP je indikátorom znečistenia hlavne priemyselnými odpadovými vodami. Sú obzvlášť dôležité pri sledovaní vody s vysokým obsahom silno redukčnoaktívnych či oxidačnoaktívnych materiálov, napr. chlóru, solí kovov či siričitanových iónov [29,32].

Senzor obsahuje elektródu z ušľachtilého kovu (obvykle zo zlata, striebra alebo platiny), na ktorú sa viažu elektróny. Potenciál danej elektródy je závislý na počte aktívnych elektrónov v médiu. Druhá elektróda v senzore je súčasťou integrovaného referenčného systému. Je strieborná, ponorená v roztoku a udržuje si stály potenciál. Základná schéma je ukázaná na obrázku č. 8 [32].

Výsledná hodnota ORP je určená pomocou rozdielu potenciálov referenčného a meracieho systému a udáva sa v milivoltoch (mV) [29,32].

Táto metóda však neposkytuje informácie o obsahu a koncentrácii látok v médiu a je závislá od teploty. Po kontaminácii povrchu elektródy môže senzor udávať nepresné údaje. Metóda je veľmi užitočná, ak vieme, ktorá zložka je zodpovedná za hodnotu ORP. Sledovanie ORP je vhodné pre zistenie dlhodobého trendu a obrazu o kvalite vody [29].

Bežná rozlíšiteľnosť senzorov pre meranie ORP je 0,1 mV. Sensory pracujú bežne v rozsahu -2000 až 2000 mV. Ich presnosť sa pohybuje medzi 10 až 20 mV alebo sa presnosť udáva ako 1 % meranej hodnoty. Sensory pracujú zväčša pri teplote 0 až 80 °C.



Obr. 8: Schéma ORP senzoru [22]

5.6 Sensory pre dusík

Rovnako ako pri meraní pH, i dusík meriame pomocou ión selektívnych elektród. Schéma elektródy je rovnaká ako s elektródou na obrázku č. 1. Sensory obsahujú meraciu, referenčnú a kompenzačnú elektródu. Referenčná elektróda je uložená v roztoku, kde si udržiava stály

potenciál. Meracia elektróda je zakončená membránou, ktorá prepúšťa molekuly iba sledovaného typu (buď NO_3^- alebo NH_4^+), ktoré spôsobujú zmenu potenciálu na elektróde. Pretože niektoré atómy majú podobnú veľkosť ako atómy dusíku, je nutná i kompenzačná elektróda, ktorá meria buď ióny draslíku K^+ (v prípade, že meriame amoniak) alebo ióny chlóru Cl^- (pokiaľ meriame dusičnany). Výsledné hodnoty si určené pomocou Nernstovej rovnice [19].

Senzory pre meranie amoniaku pracujú pri 0 až 60 °C s rozsahom približne 0,1 až 1000 či 2000 mg.l^{-1} . Minimálna rozlíšiteľnosť senzorov je 0,1 až 1 mg.l^{-1} , pričom presné sú na 3 % z meranej hodnoty alebo na 0,1 mg.l^{-1} .

Na meranie dusičnanov sú používané senzory, ktorých rozsah je 0,1 až 2000 mg.l^{-1} . Ich minimálna rozlíšiteľnosť sa pohybuje v hodnotách 0,2 až 0,5 mg.l^{-1} . Pracujú pri teplote 0 až 60°C pričom ich presnosť je vyjadrená ako 0,2 mg.l^{-1} plus 5 % nameranej hodnoty.

5.7 Analyzátory pre meranie fosforečnanov

Analyzátory na meranie fosforečnanov sú založené na kolorimetrii, rovnako ako laboratórne metódy. Na obrázku č. 9 je znázornené jedno z možných prevedení analyzátoru.



Obr. 9: Príklad analyzátoru pre meranie fosforu [20]

Pri metóde s využitím molybdénu, kyslého prostredia a kyseliny askorbovej dostávame po prebehnutí chemických reakcii namodro zafarbenú vzorku, ktorú prístroj fotometricky zmeria na vlnovej dĺžke 880 nm [20].

Pri druhej metóde, ktorá sa nazýva i žltá metóda, je zo začiatku využitý molybdénan, ktorý spolu fosforečnanmi v kyslom prostredí vytvorí medziprodukt, ktorý ďalej reaguje s vanadičnanom (ten pochádza z činidla obsahujúceho kationy molybdénu a vanádu) za vzniku kyseliny vanadomolybdofosforečnej. Vzorka získa výraznú žltú farbu, ktorej intenzita je úmerná s koncentráciou zreagovaného fosforu. Vzorka je ďalej fotometricky zmeraná na vlnovej dĺžke 420 alebo 480 nm (vlnová dĺžka je daná konkrétnym analyzátorom) [35,20].

Analyzátory fungujúce na princípe modrej metódy (tie merajú menšie koncentrácie fosforečnanov) pracujú pri teplote 0 až 60 °C. Ich rozlíšiteľnosť je 4 až 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a presnosť sa pohybuje okolo 2-4 % z meranej hodnoty. Analyzátory existujú v rozličných rozsahoch, napríklad 4 až 3000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ alebo 50 až 15 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Pre väčšie koncentrácie sa využívajú analyzátory fungujúce na princípe žltej metódy. Taktiež pracujú pri teplote približne 0 až 40 °C s presnosťou asi 5 % z meranej hodnoty. Ich rozsah je väčší, pohybuje sa v hodnotách 0,05 až 50 mg.l^{-1} . Minimálna rozlíšiteľnosť je v rozsahu 0,1 až 1 mg.l^{-1} .

6 Nové metódy on-line monitorovania

Monitorovanie odpadových vôd je oblasť, na ktorú sú čoraz viac kladené väčšie nároky a preto je vývoj nových typov senzorov veľmi dynamický a stále napredujúci. To viedlo k výskumu v rozličných oblastiach. Sensory, ktoré boli predtým uplatnené v iných odvetviach priemyslu, sú testované a upravované pre využitie na on-line monitorovanie odpadových vôd. Základným parametrom, ktorý sa meria týmito novými technológiami, je biologická spotreba kyslíku. Keďže bežná doba vyhodnotenia BSK je 5 až 7 dní, bolo potrebné vyvinúť metódu, ktorá je rýchlejšia.

6.1 Biosenzory

V posledných rokoch zaznamenal značný rozmach výskum biosenzorov. Hlavnými parametrami, ktoré sledujeme biosenzormi, patrí biologická spotreba kyslíku a chemická spotreba kyslíku.

Biosenzor je zariadenie, ktoré obsahuje biologický citlivý prvok a prevodník pre generáciu elektrického signálu, závislého od jednej alebo viacerých chemických látok v sledovanom médiu. Väčšina senzorov sa skladá zo sondy a imobilizovaných mikroorganizmov, no niektoré využívajú organizmy rovno v roztoku [5,8].

Podľa typu snímacej techniky môžeme biosenzory rozdeliť na elektrochemické a optické. Druhé rozdelenie delí biosenzory podľa bioreceptoru (enzýmové, mikrobiálne a tkaninové elektródy, imunosenzory) [9].

6.1.1 Elektrochemické biosenzory

Elektrochemické biosenzory majú vysokú citlivosť, nízku cenu a vyžadujú malé množstvo energie. Podľa meraných parametrov možno rozdeliť senzory na ampérometrické, potenciometrické, konduktometrické a voltmetrické [9].

a) Ampérometria:

Senzor funguje na princípe zmeny potenciálu medzi pracovnou a referenčnou elektródou. Vďaka redukcii resp. oxidácii metabolických produktov na povrchu elektródy vzniká elektrický prúd. Ten produkuje signál, ktorý je ďalej nahraný a spracovaný prevodníkom. Veľkosť prúdu koreluje s množstvom meranej zložky [9].

Ampérometrické biosenzory sa často využívajú na meranie BSK a rozsah limitu detekcie existujúcich biosenzorov sa pohybuje v rozmedzí 0-550 mg.l⁻¹. Sensory sú schopné merať i iné látky. Napríklad kyanidy sú rozpoznateľné až do 0,04 mg.l⁻¹ a fenoly do 0,592-296 mg.l⁻¹. [9]

b) Kondukciometria:

Produkciou alebo konzumáciou iónov metabolickou aktivitou mikroorganizmov vzniká zmena vodivosti v roztoku. Zmena vodivosti je ďalej prevedená prevodníkom na žiadané hodnoty. Keďže biosenzor reaguje na všetky ióny, ktoré cezeň prejdú, nie je veľmi schopný selektívneho výberu prvku, ktorý zmenu vodivosti vytvára. Je však veľmi rýchly a citlivý a nepotrebuje referenčnú elektródu [9].

c) Potenciometria:

Potenciometrické biosenzory, rovnako ako ampérometrické, fungujú na princípe zmeny potenciálu medzi pracovnou a referenčnou elektródou, avšak signál odoslaný prevodníku je samotný rozdiel napätí. Potenciál je závislý na koncentrácii sledovanej látky.

Potenciometrické biosenzory sa skladajú z plyn snímajúcej elektródy potiahnutej biologickou vrstvou alebo iontovo-selektívnej elektródy. Sensory sú citlivé a schopné kvalitnej selektivity, ale zložité na údržbu [9].

d) Voltmetria:

Pri tomto type senzoru je meranou veličinou prúd a potenciál. Z výsledných hodnôt môžeme pomocou vrcholov prúdu a hustoty vrcholov určiť chemikáliu a jej koncentráciu. Tento typ senzoru vie zaznamenať počas jedného merania viaceré látky, ktoré majú rozličné hodnoty vrcholov [9].

6.1.2 Optické biosenzory

Prevodníky optických biosenzorov využívajú rozličné optické signály – svetelnú absorpciu, fluorescenciu, bio/chemiluminiscenciu, odrazivosť či index lomu. Sú vhodné pre vysokovýkonný skrining, pretože umožňujú zároveň monitorovať viacero látok [9].

a) Fluorescencia:

Senzor meria intenzitu fluorescencie, ktorá rastie s rastúcim množstvom sledovanej látky. S využitím ultrafialového žiarenia je reagujúca látka uvedená do excitovaného stavu a následne vyžiari svetlo o dlhšej vlnovej dĺžke [8].

b) Bioluminescencia:

Princíp fungovania je založený na sledovaní zmien luminescencie živých organizmov, ktorá vzniká reakciou organizmov na sledovanú látku. Bioluminescencia je citlivejšia a rýchlejšia v porovnaní s fluorescenciou [8].

c) Kolorometria:

Sensory na tomto princípe sú jednoduché a lacné. Výsledky sa dajú rozlíšiť i okom alebo spektroskopicky. Senzor je založený na výške absorpcie pri danej vlnovej dĺžke [8].

6.1.3 Výhody a nevýhody biosenzorov

Meranie pomocou biosenzorov obvykle trvá pár minút až niekoľko hodín. S ich pomocou môžeme určovať koncentráciu viacerých typov látok vo vode. Existujú biosenzory pre detekciu organických látok, ťažkých kovov či mikroorganizmov. Každé z nich majú viaceré výhody a nedostatky, pre ktoré výskum biosenzorov stále pokračuje. Graf na obrázku č. 10 znázorňuje rozdelenie biosenzorov podľa sledovaných látok a to na akom princípe fungujú.

Biosenzory pre detekciu organických látok sa používajú na určenie hodnôt biologickej a chemickej spotreby kyslíku. Avšak v tejto dobe nie sú schopné rozlíšiť niektoré látky, ako napríklad pesticídy či herbicídy z poľnohospodárskych vôd. V prípade celobunecných biosenzorov môžu sekundárne metabolity niektorých organických látok spôsobiť zvýšenie

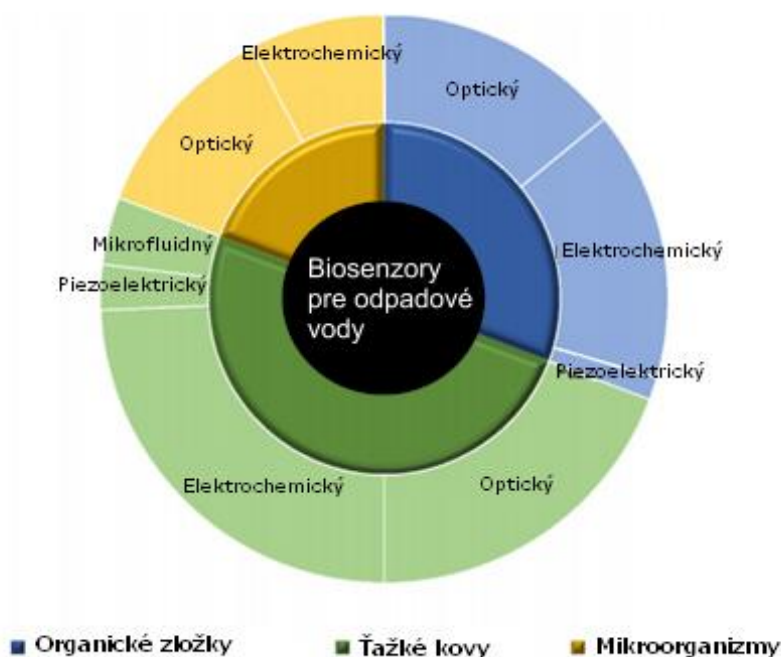
výsledných hodnôt, kvôli čomu je vyžadovaná korekcia údajov. Veľké množstvo organickej hmoty môže taktiež ovplyvniť rozpoznávanie látok a preto je nutná predbežná úprava vzorky, ktorá však znižuje rýchlosť monitorovania [10].

Biosenzory pre detekciu ťažkých kovov fungujú na princípe rozoznávania iónov kovov a nie ich zlúčenín. Rozličné častice a látky môžu interferovať so signálom, kvôli čomu je potrebné upravenie vzorky pred testovaním. Okamžité meranie je možné len pre vzorky s nízkou turbiditou [10].

Poslednou skupinou sú biosenzory pre rozpoznanie mikroorganizmov. Ich hlavnou nevýhodou je potreba predprípravy vzorky. Zariadenia sú taktiež veľké, zložité a drahé, kvôli čomu majú len obmedzené využitie [10].

Na biosenzoroch, ktoré využívajú mikroorganizmy, musia byť mikroorganizmy znehybnené na prevodníku. Dnešné metódy pre znehybnenie nie sú bezchybné – kovalentné spájanie má vplyv na životaschopnosť a funkčnosť prichytených organizmov a fyzická absorpcia nie je stabilná pre desorpciu mikroorganizmov [8].

Ďalšie problémy, ktoré môžu nastať pri používaní biosenzorov, je potreba sledovania teploty a pH, zahmlievanie či znečisťovanie biosenzoru biologickým materiálom, krátka životnosť senzora, vplyv agitácie, areácie a bubliniek vo vode na optické senzory [5].



Obr. 10: Koláčový graf rozdelenia vývoju biosenzorov podľa typu a skúmanej látky [10]

6.2 Elektronické nosy

Elektronické nosy sú zariadenia skladajúce sa z viacerých senzorov pre určovanie pachov. Už dlhšiu dobu sa využívajú v potravinárskom priemysle pri výrobe nápojov či jedál. Mnoho štúdií sa v posledných rokoch zameralo na ich využitie pri monitorovaní odpadových vôd [5].

Zariadenie sa skladá zo systému na posúvanie vzoriek, ktorý presúva vzduch z okolia hladiny dovnútra prístroja, komory, v ktorej sú uložené senzory, systém na spracovanie signálov a software pre určenie tzv. čuchového podpisu vzduchu. Senzory sú obvykle vytvorené z oxidov kovov, konštrukčných polymérov a katalytických kovov. Tieto samostatné senzory sú buď čiastočne alebo kompletne citlivé pre určitú látku. Hlavnými požiadavkami na takéto senzory je rýchla, stabilná a opakovateľná odpoveď. Príklad schémy elektronického nosu je uvedený na obrázku č. 11 [11].

Elektronické nosy vyžívajú rozličné typy senzorov, rozlíšené podľa spôsobu detekcie plynu. Vodivostné senzory detekujú plyn na základe zmeny vodivosti vznikajúcej pri interakcii citlivej vrstvy senzora a prchavej látky. Piezoelektrické senzory fungujú na princípe zmeny hmotnosti citlivého povrchu materiálu po interakcii s molekulami prchavých látok a následnému frekvenčnému posunu [11].

Elektronický nos nerozlišuje jednotlivé látky. Vytvára čuchové podpisy vzduchu a na základe známych čuchových podpisov o dopredu danom zložení rozlišuje, o aké zloženie vzduchu sa jedná. Látky a vzorky patriace do rovnakej pachovej skupiny sa prejavajú ako body blízko seba v n-rozmernom priestore vzniknutom analýzou výsledkov [11].

Výhodou elektrických nosov je neinvazívnosť metódy. Bez kontaktu s vodou môžu určiť parametre ovplyvňujúce kvalitu vody ako pH, kompozíciu či obsah niektorých znečisťujúcich látok [5].

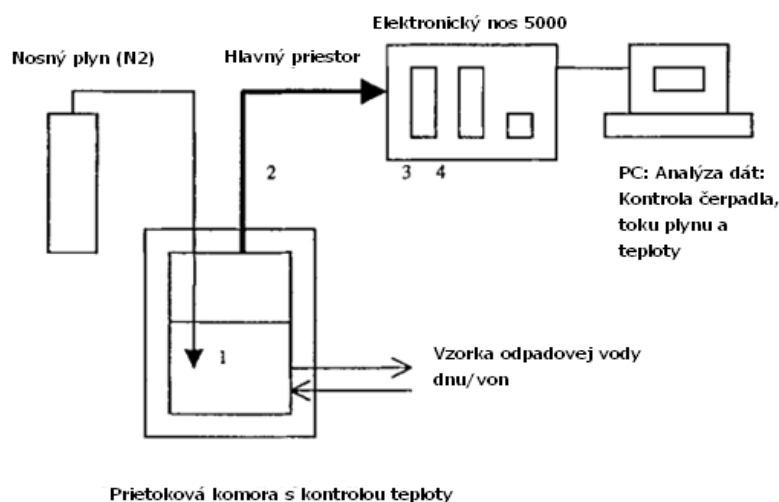
Hodnoty získané pomocou elektronických nosov dobre korelujú s BSK₅ testom, ale iba v prípade, že vyhodnocované obdobie je kratšie ako štyri týždne (vtedy korelácia dosahuje 0,78-0,99). Korelácia medzi výsledkami je pri porovnávaní dlhšieho obdobia chabá (0,41). Je preto vhodné každý mesiac e-nos kalibrovať [5,11].

Medzi nevýhody elektronických nosov patrí citlivosť na výkyvy teploty a vlhkosť. Pri jednej zo štúdií pri zisťovaní prchavých organických látok bol e-nos schopný rozoznať prchavé látky len v prípade, že bola zahriata vzorka na minimálne 90 °C. Táto informácia by mohla znamenať, že daný e-nos sa nebude dať použiť na on-line monitorovanie kvality vody [11].

Avšak iné štúdie naznačujú, že elektronické nosy sú schopné korelácie pre sulfidy a nitridy, či ťažké kovy vo vode. Rozoznávajú sírovodík, amoniak a dusičnany. Viacero štúdií naznačuje použitie e-nosov ako prostriedkov pre zalarmovanie pri zvýšení množstva prchavých látok, pre sledovanie nedovolených výtokov odpadových vôd do riek alebo ako systém včasnej detekcie na odhalenie nebezpečných látok pre mikroorganizmy využívaných v čistiarnach odpadových vôd. Elektronické nosy sú taktiež schopné rozoznať odlišné vzorky odpadových vôd [12,13].

Elektronické nosy možno využiť i pri anaeróbnom trávení, aby nedošlo k destabilizácii procesu, pretože ich schopnosť rozoznať zmenu organického zaťaženia sa prejavila ako účinnejšia v porovnaní so sledovaním obsahu metánu v bioplyne [21].

Veľa testov a štúdií s využitím elektronických nosov bolo uskutočnených v laboratóriách a preto je dôležité, aby boli vykonané ďalšie testy. Jedným z možných vylepšení pre budúce elektronické nosy je znížiť ich citlivosť na zmeny teploty a vlhkosti. Ďalším dôležitým bodom je zavedenie štandardizácie a regulácie pre elektronické nosy [11].



Obr. 11: Schéma zapojenia e-nose pre online monitoring odpadovej vody, kde (1) značí plynový rozdelovač, (2) tepelne kontrolovanú komoru pre prenos vzoriek, (3) modul pre reguláciu prúdu plynu, vlhkosti a teploty, (4) modul snímacieho poľa [5]

6.3 Fluorescenčná spektroskopia

Luminescencia je emitovanie svetla látkou, ktorá bola predtým v excitovanom stave. Podľa typu stavu excitácie ju môžeme rozdeliť na fluorescenciu a fosforescenciu [14].

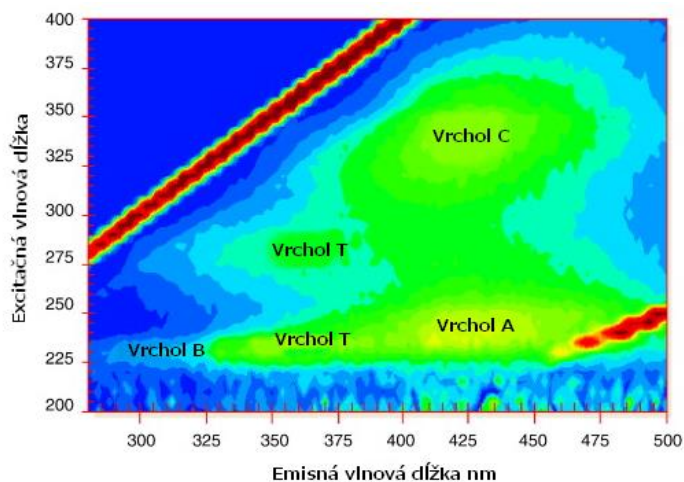
Pokiaľ sú spárované dva elektróny opačného spinu, nachádzajú sa v singletovom stave. Ak je jeden elektrón uvedený do excitovaného stavu žiarením a spätne prejde do základného stavu za vyžiarenia fotónu, nastane jav nazývaný fluorescencia. Doba fluorescencie je krátka, jej hodnota je obvykle približne 10 ns [14].

Viacere molekuly môžu ovplyvňovať fluorescenciu. Molekuly kyslíku, halogény, amíny alebo molekuly s nedostatkom elektrónov môžu spôsobiť útlm luminescencie po kontakte s fluorofórom. Ak sa napríklad fluorofór v excitovanom stave dostane do styku s molekulou kyslíku, vráti sa do pôvodného stavu bez vyžiarenia fotónu [14].

Fluorescenčné spektrálne údaje sú obvykle udávané pomocou emisných spektier. Sú znázornené grafmi, kde sú na osiach vynesené hodnoty intenzity fluorescencie a vlnovej dĺžky. Emisné spektrá sú závislé od štruktúry a typu látky a roztoku. Energia emitovaného žiarenia je obvykle menšia ako žiarenia elektrónom prijatého a preto majú fotóny dlhšiu vlnovú dĺžku. Táto zmena vlnovej dĺžky sa nazýva Stokesov posun. Emisné spektrum je nezávislé od excitačných vlnových dĺžok [14].

Nasledujúce informácie pochádzajú zo zdroja [15]. Najobvyklejšie metódy pre zaznamenanie fluorescenčných spektier pre odpadové vody sú excitačno-emisné matice (EEM) a synchronne fluorescenčné spektrá (SFS). Pri metóde EEM sú vytvorené vrstevnicové mapy z opakovaných skenov pri rozličných excitačných vlnových dĺžkach. Príkladom je obrázok č. 12. Metóda SFS skenuje v rovnakom čase excitačné a emisné monochromatóry v pevne určenom intervale vlnových dĺžok medzi nimi. Po dlhú dobu bola metóda SFS používanějšía, pretože trvala kratšie

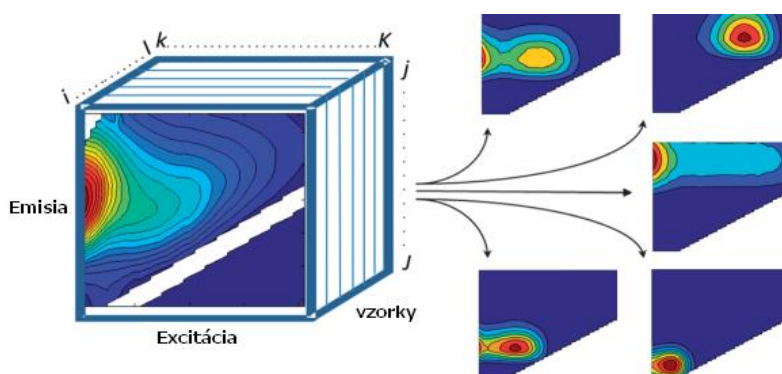
a poskytovala lepšie rozlíšenie vrcholov. Avšak v súčasnosti je populárna i metóda EEM, ktorá je lepšia z hľadiska možných spôsobov vyhodnocovania informácií.



Obr. 12: Príklad excitačno-emisnej matice EEM [23]

Najčastejšie používané metódy pre vyhodnocovanie údajov fluorescence je metóda „peak-picking“ a paralelná faktorová analýza (PARAFAC). Metóda „peak-picking“ určuje zložky pomocou maximálnej intenzity a odpovedajúcim excitačným a emisným párom vlnových dĺžok. Tento princíp je už v tejto dobe využívaný v senzoch, avšak má i svoje nedostatky. Hodnoty môžu byť skreslené, chemicky rozličné látky môžu vykazovať hodnoty v podobných regiónoch a vrcholy sa môžu prekrývať.

PARAFAC je založený na metóde najmenších štvorcov. Princíp metódy je znázornený na obrázku č. 13. Štúdie navrhujú metódu PARAFAC pre využitie v systémoch upozorňujúcich na znečistenie, avšak aby takýto systém fungoval, museli by mať znečisťujúce látky špecifické spektrum, odlišné od ostatných látok, pretože inak môže systém vrátiť zmiešané údaje a pomieša organické látky s podobnou fluorescenciou.



Obr. 13: Príklad grafov vzniknutých využitím metódy PARAFAC [24]

Pre jednoduchšie priradenie fluorofórov k objaveným vrcholom v EEM metóde budeme nasledujúcu časť deliť na dve oblasti – oblasť < 380 nm a oblasť > 380 nm.

a) Oblasť <380 nm

Fluorescencia v tejto oblasti je podľa metódy „peak-picking“ najviac reprezentovaná vrcholom T (225(280)/350 nm) a vrcholom B (225(280)/305 nm). Metódou PARAFAC je táto oblasť definovaná zložkami, ktoré majú dve excitačné vlnové dĺžky a jednu emisnú vlnovú dĺžku (ktorej hodnota je približne v rozsahu vrcholov T a B). Vrcholy T a B sú celkovo asociované s živým alebo mŕtvym bunečným materiálom. Podľa štúdií látky, ktoré prispievajú k fluorescencii v oblasti < 380 nm, sú hlavne fenoly, idoly, mono a polyaromatické uhľovodíky, DNA, aromatické aminokyseliny, lignínové fenoly a pod. Sú to teda látky pochádzajúce z odpadu z domácností a rozličných priemyslov, ako napríklad chemického, textilného, farmaceutického či petrochemického.

b) Oblasť > 380 nm

Oblasť je metódou „peak-picking“ opísaná vrcholom A (225/400-500 nm), vrcholom C (310-320/380-420 nm) a vrcholom M (310-320/380-420 nm). V prípade testovania odpadových vôd je preukázaný vrchol C a väčšina štúdií objavila i vrchol A. Vrchol M bol preukázaný len počas jednej štúdie pri testovaní komunálnej odpadovej vody. Látky, ktoré prispievajú k fluorescencii v tomto rozsahu spektier, sú ligníny, flavonoidy, humínové kyseliny, chinóny, aromatické ketóny, fluorescenčné bieliace činidlá (FWA), farmaceuticky aktívne zlúčeniny. Ako príklad znečistenia odpadovými vodami sú látky FWA, ktoré môžu slúžiť ako dôkaz znečistenia ľudskými výkalmi. Môžu byť však ťažšie odhaliteľné, pretože fluorofóry spojené s vrcholom C môžu prekryvať vrcholy FWA.

Vrcholy T a C súvisia s BSK, CHSK a celkovým organickým uhlíkom, avšak vrchol T má lepšiu koreláciu so spomínanými parametrami. Štúdie súvisiace s dokázaním korelácií medzi základnými parametrami kvality vody a metódou fluorescencie sa však doteraz nezhodujú na rovnakých výsledkoch. Existujú štúdie, ktoré dokazujú väčšiu súvislosť medzi vrcholom C a BSK, štúdie, ktoré dokazujú lepšie výsledky pri filtrácii vzoriek a štúdie, ktoré dokazujú presný opak. Tieto nezhody môžu byť spôsobené špecifickými podmienkami miest, kde boli vzorky odobrané a preto sú nutné ďalšie štúdie.

Vrchol T bol navrhnutý ako dôkaz znečistenia koliformnými baktériami. Viaceré štúdie preukazujú dobrú koreláciu. Pfeiffer získal koreláciu 0,9-0,95 s fekálnymi baktériami vo vzorkách rieky znečistenej odpadovou vodou. Tedetti s využitím metódy PARAFAC pri sledovaní prímorskej vody znečistenej odpadovou vodou dosiahol koreláciu 0,78 pre Escherichia Coli. Baker taktiež dosiahol 0,74 koreláciu pre sledovanie E. Coli.

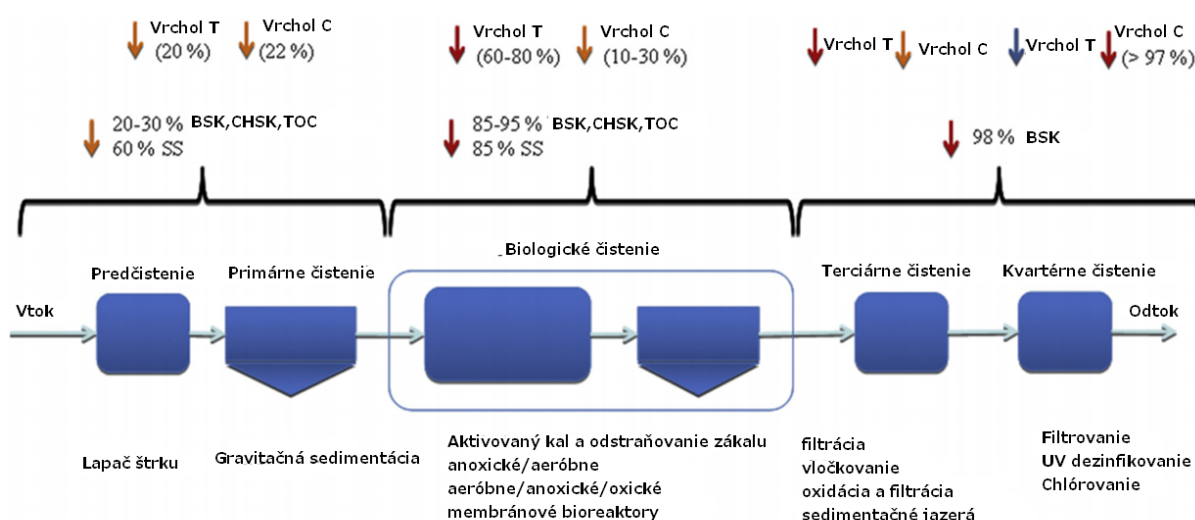
Odpadové vody z domácností sú charakteristické vrcholmi v oblasti <380 nm, hlavne vrcholom T, pretože je spojený s mikróbmi a ich aktivitou. Menej výrazné sú vrcholy A a C. Hodnoty vrcholov T a B so vzdialenosťou od zdroja klesajú, ale vrchol B v určitej vzdialenosti vymizne úplne.

Iba málo štúdií preskúmalo živočíšne odpadové vody. Primárnou zložkou sú látky s fluorescenciou v oblasti < 380 nm a dominantným vrcholom T. Ten bol objavený pri odpadových vodách zo zvieracích fariem, jatiek, ovčích maštali a budov pre spracovanie hydiny. Je pozorovateľný i vrchol C, ale jeho hodnoty sú 2 až 25 krát menšie ako vrcholu T. Pre prasaciu a kravskú hnojovicu je typický i vrchol B, ktorého hodnoty môžu byť až

porovnateľné s vrcholom T a pri odpadovej vode sporej s hydinou môže jeho hodnota byť i vyššia ako vrcholu T.

Keďže priemyselné odpadové vody majú rozličné zloženie podľa typu priemyslu, je zložité nájsť charakteristické črty, podľa ktorých by sa dalo fluorescenčnou spektroskopiou určiť zdroj znečistenia.

Jedným z predpokladaných budúcich využití fluorescenčnej spektroskopie je monitoring odstraňovania fluorescenčných zložiek pri procesoch prebiehajúcich v čistiarnach odpadových vôd. Doteraz vykonané štúdie preukazujú jasný pokles jednotlivých vrcholov pri úpravách vody. Hodnoty z jednotlivých štúdií sú pre jednoduchosť zhrnuté v obrázku č. 14. Pretože však bolo vykonaných príliš málo dlhodobých štúdií, pri ktorých sa monitorovali čistiarne odpadových vôd, je nutné, aby boli vykonané ďalšie testy.



Obr. 14: Percentuálne znázornenie odstránenia fluorescenčných zložiek počas čistenia odpadovej vody [15]

7 Porovnanie senzorov

Problematika odpadových vôd je komplexná a existuje mnoho spôsobov ako ju poňať. Keďže každý senzor alebo analyzátor v tejto bakalárskej práci funguje na inom princípe a merajú odlišné parametre, nie je možné porovnať senzory voči sebe. Z tohto dôvodu sú in-situ senzory v tabuľke č. 2 klasifikované tak, aby bolo možné čo najjednoduchšie pochopenie ich funkcie a to, aké majú výhody, poprípade nedostatky.

Tabuľka č. 1 porovnáva nové metódy sledovania znečistenia odpadových vôd. Väčšina biosenzorov sa od seba odlišuje, môže ich rozdeľovať princíp, na ktorom funguje prevodník, typ imobilizovanej baktérie alebo typ meranej látky. Z tohto dôvodu nie je možné klasifikovať biosenzory z pohľadu rozsahu alebo rozlíšiteľnosti. Elektronické nosy sú taktiež zariadenia, ktoré sa zatiaľ testujú primárne v laboratóriách a pre zistenie konkrétnejších údajov jednotlivých elektronických nosov by bolo potrebné vytvoriť omnoho komplexnejšiu rešerš. Rovnako ako biosenzory i elektronické nosy sa jeden od druhého môžu značne líšiť. Časť popisujúca fluorescenčnú spektroskopiu sa zameriava najmä na vysvetlenie metódy a poukázanie možného budúce využitia na základe doterajších poznatkov. I tu by bola potrebná obsiahlejšia rešerš pre vyhodnotenie viacerých vlastností senzorov využívajúcich tento princíp. Z týchto dôvod sú jednotlivé metódy porovnané z hľadiska meraných parametrov, výhod a nevýhod.

Senzor	Biosenzor	Elektronický nos	Fluorescenčná spektroskopia
Meraný parameter	Organické látky, BSK, CHSK, ťažké kovy, mikroorganizmy	BSK, rozličné prvky, napr. sulfidy, nitridy, amoniak, niektoré ťažké kovy	Skupiny látok s rovnakou emisnou vlnovou dĺžkou a ich vrcholy, napr. fenoly, mono a polyaromatické uhľovodíky, DNA, aromatické aminokyseliny, ligníny, aromatické ketóny a pod.
Výhody	Krátka doba merania, možnosť merania BSK in-situ	Neinvazívnosť metódy, korelácia s BSK (menej ako 4 týždne)	Korelácia s BSK, možnosť sledovania viacerých skupín prvkov, korelácie vrcholov s rozličnými typmi znečistenia
Nevýhody	Nerozozná zlúčeniny ťažkých kovov, pesticídy, herbicídy, interferencia rozličných častíc so signálom, príprava vzorky, krátka života schopnosť, potrebné meranie teploty a pH, vplyv bublínok na sensor	Nos nerozlišuje jednotlivé látky, citlivosť na výkyvy teploty a vlhkosti	Pri vyhodnocovaní údajov môže nesprávne vyhodnotenie skresliť výsledky a podať skombinované údaje

Tab. 1: Porovnanie nových metód on-line monitorovania

Senzor	Meraný parameter	Princíp	Výhody	Nevýhody	Rozlíšiteľnosť	Rozsah	Presnosť	Pracovná teplota
ISE pH elektróda	pH	Potenciometria	Možné spojiť s meraním ORP	kompenzácia na teplotu, ovplyvnené absorpciou molekúl do gélovej vrstvy, iónmi sodíka a lítia	0,01-0,02 pH	0-14	0,02±0,2 pH alebo 0,1% meranej hodnoty	0 až 60÷80 °C
ORP senzor	Oxidačno-redukčný potenciál	Potenciometria	Využitelné spolu s pH senzorom	Neposkytuje informácie o koncentrácii látok	0,1 mV	+ 1000 ÷ 2000 mV	10÷20 mV alebo 0,1% meranej hodnoty	0 až 80÷90 °C
Senzor vodivosti	Vodivosť	Meraná intenzita indukovaného prúdu	Odolnosť voči zaneseniu, nenastane polarizácia	kompenzácia na teplotu	1µS/cm	0÷500µS/cm až 2000 mS/cm	1-2% alebo 0,5-1 µS/cm + 0,5% hodnoty	0-60°C
Kyslíkové senzory - optické	Rozpustený kyslík	Princíp vyhasnutia fluorescence	Nevplyvnené polarizáciou, odolné voči znečisteniu	kompenzácia na teplotu, tlak a slanosti	0,01-0,1 mg/l	0 až 20÷25 mg/l	0,1-0,2 mg/l alebo 1% meranej hodnoty	0-50 °C
Kyslíkové senzory - ampérometrické	Rozpustený kyslík	Ampérometria	rýchlejšia odozva ako pri optických kyslíkových senzoroch	Starnutie elektród (spôsobuje bromid striebromy), nutný prítok, závislé od tlaku a slanosti	0,01-0,1 mg/l	0 až 40÷60 mg/l	1-2% meranej hodnoty	0-50°C
Senzor zákalu	Zákal/ nerozpustné látky	Meraná intenzita spätne rozptýleného svetla	samočistiace, s využitím infračerveného svetla je výsledok neovplyvnený farbou vzorky	tvár krivky závislosti signálu na množstve častíc	1 mg/l	0 až 20÷500 g/l	2-5% meranej hodnoty	-5÷0 až 50°C
Senzor zákalu	Zákal/nerozpustné látky	Meraná absorpcia svetla v médiu	samočistiace, s využitím infračerveného svetla je výsledok neovplyvnený farbou vzorky	najväčší predpoklad k absorpcii a farebnej interferencii	1mg/l	0 až 1,5-20 g/l	5% meranej hodnoty	0-50°C
Senzor dusíku	Amoniak	Potenciometria	využitelné s pH senzorom	Kompenzácia na draslík	0,1÷1 mg/l	0,1-1000÷2000 mg/l	0,1 mg/l alebo 3% meranej hodnoty	0 až 40÷60°C
Senzor dusíku	Dusičnany	Potenciometria	využitelné s pH senzorom	Kompenzácia na chlór	0,2÷0,5 mg/l	0,1-1000 mg/l	0,2 mg/l + 5%	0 až 40÷60 °C
Analýzátor fosforu	Fosforečnany	Kolorimetria - modrá metóda	merá nižšie rozsahy obsahu fosforečnanov	pri oprave alebo kalibrácii sa narába s chemikáliami	4÷50 µg/l	4÷50 až 3000÷15000 µg/l	2-4% meranej hodnoty	0-40÷60 °C
Analýzátor fosforu	Fosforečnany	Kolorimetria - žltá metóda	merá vyššie rozsahy obsahu fosforečnanov	pri oprave alebo kalibrácii sa narába s chemikáliami	0,1÷1 mg/l	0,05÷1 až 15-50 mg/l	5% meranej hodnoty	0-40°C

Tab. 2: Porovnanie in-situ senzorov a analyzátorov

8 Záver

Úvodná časť tejto práce stručne popisuje zákonom ustanovené rozdelenie odpadových vôd a základné parametre znečistenia. Odpadové vody sa svojím zložením líšia, hlavne pri priemyselných odpadových vodách existuje veľká variabilita meraných parametrov. Preto sú v bakalárskej práci opísané len parametre znečistenia, ktoré sú merané ako v splaškových, tak i priemyselných odpadových vodách. Je vysvetlené, prečo je dôležité ich monitorovanie a ako negatívne vplyvajú na prostredie, živočíchy či ľudí.

Pre vyhodnocovanie údajov jednotlivých parametrov sú v nasledujúcej časti uvedené základné laboratórne metódy stanovené normou, ktoré sa používajú desiatky rokov. Avšak pre príliš dlhú dobu merania a používanie toxických chemikálií je mnoho z týchto metód nevhodných. Čoraz vyššie nároky kladené na čistiarne odpadových vôd vytvárajú dopyt po zariadeniach, ktoré dokážu odpadové vody vyhodnocovať na mieste a tým poskytovať kontinuálne údaje o kvalite vody, poprípade dostatočne skoro informovať o akomkoľvek nechcenom odtoku odpadovej vody do čistých vôd.

Táto potreba presnejšieho merania a rozmach výskumu je viditeľný z množstva senzorov, ktoré sa už v tejto dobe nachádzajú na trhu. V bakalárskej práci sú opísané viaceré senzory a analyzátory pre vyhodnocovania rozličných sledovaných parametrov. Avšak boli zvolené len najčastejšie sa vyskytujúce senzory. Problematika odpadových vôd a množstvo senzorov pre meranie odpadových vôd je príliš obširná na to, aby bola obsiahnuteľná iba v jednej práci. Bakalárska práca kompletizuje základné dostupné metódy a môže slúžiť ako podklad pri presnejšej rešerši pre riešenie konkrétneho problému alebo ako úvod do problematiky senzorov odpadových vôd.

V časti práce pomenovanej „Nové metódy on-line monitorovania“ sú zvolené tri typy nových technológií. Najprv sú opísané biosenzory, ktorých výskum je veľmi obširny, rovnako ako i množstvo biosenzorov a parametrov, ktoré merajú. Preto sú v práci vysvetlené iba základné princípy fungovania biosenzorov a výhody či nevýhody biosenzorov podľa typu sledovanej látky. Biosenzory sa môžu líšiť prevodníkom, imobilizovanými baktériami alebo meranou látkou a pre obsiahlejšie opísanie tejto kategórie senzorov by bol potrebný samostatný rešerš.

Následne sú opísané elektronické nosy, ktorých hlavnou výhodou v porovnaní so všetkými ostatnými senzormi, je neinvazívnosť, pretože sa pomocou nich testuje vzduch nad hladinou, nie samostatná kvapalina.

Posledná opísaná metóda je fluorescenčná spektroskopia. Rovnako ako druhé dve spomínané metódy, i fluorescenčná spektroskopia má predpoklad pre viacnásobné využitie a meranie rozličných látok naraz. Každá z metód je v štádiu testovania, no napriek tomu existujú na trhu senzory, ktoré tieto metódy využívajú. Pre objavenie ich skutočného potenciálu je však nutný ďalší výskum.

Snahou tejto práce bolo vytvoriť jednoduchý prehľad metód pre monitorovanie odpadových vôd. Rozdelením do troch častí – pôvodných laboratórnych metód, moderných in-situ metód a nových nádejných metód, bola snaha tieto senzory usporiadať chronologicky a umožniť tak čitateľovi jednoduchšie pochopiť problematiku.

9 Použitá literatúra

- [1] Zákon 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon)
- [2] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplnené vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [3] *Wastewater quality monitoring and treatment*. Editor Philippe QUEVAUVILLER, editor Olivier THOMAS, editor André van der BEKEN. Chichester: Wiley, 2006. ISBN 0-471-49929-3.
- [4] Turbidity, Total Suspended Solids & Water Clarity. *Fondriest.com* [online]. Fairborn: Fondriest Environmental, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/turbidity-total-suspended-solids-water-clarity/>
- [5] On-line monitoring of wastewater quality: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [online]. New Jersey: Wiley, 2001, 76(4) [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.393>
- [6] What is the pH of water and how is pH measured? What does pH measure? *Ysi.com* [online]. Yellow Springs: YSI / Xylem, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/parameters/phYsi.com>
- [7] Senzory a prevodníky vodivosti. *Transcom.sk* [online]. Bratislava: Transcom, c2018 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://transcom.sk/produkt/senzory-a-prevodniky-vodivosti/>
- [8] SU, Liang, Wenzhao JIA, Changjun HOU a Yu LEI. Microbial biosensors: A review. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2011, 26(5) [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095656631000607X>
- [9] HASSAN, Sedky H.A., Steven W. VAN GINKEL, Mohamed A.M. HUSSEIN, Romany ABSKHARON a Sang-Eun OH. Toxicity assessment using different bioassays and microbial biosensors. *Environment International* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2016, 92 [cit. 2021-04-23]. ISSN 0160-4120. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016300836>
- [10] EJEIAN, Fatemeh, Parisa ETEDALI, Hajar-alsadat MANSOURI-TEHRANI, Asieh SOOZANIPOUR, Ze-Xian LOW, Mohsen ASADNIA, Asghar TAHERI-KAFRANI a Amir RAZMJOU. Biosensors for wastewater monitoring: A review. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2018, 118 [cit. 2021-04-23]. ISSN 0956-5663. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566318305207>
- [11] CAPELLI, Laura, Selena SIRONI a Renato DEL ROSSO. Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications. *Sensors* [online]. Basel: MDPI, November 2014, 24.10.2014, 14(11) [cit. 2021-04-23]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s141119979
- [12] ŁAGÓD, Grzegorz, Łukasz GUZ, Fabrizio SABBA a Henryk SOBCZUK. Detection of Wastewater Treatment Process Disturbances in Bioreactors Using the E-Nose Technology.

Ecological Chemistry and Engineering S [online]. Sciendo, September 2018, 25(3) [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/eces-2018-0028>

[13] MOHAMED, Ehab, Marwa TAHA, Samaa ZAKI, Amani BAYOUMI a Fatma EL-DEMERDASH. *Electronic Noses for Surveillance of Wastewater from Secondary Treatment Plants in Alexandria, Egypt*. [online]. August 2014 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: doi:10.13140/2.1.1851.8400

[14] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. Boston: Springer, 2006. ISBN 978-0387-31278-1.

[15] CARSTEAN, Elfrida M., John BRIDGEMAN, Andy BAKER a Darren M. REYNOLDS. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. *Water Research* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2016, 95 [cit. 2021-04-23]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416301488>

[16] What is Conductivity? *Sensorex.com* [online]. Los Angeles: SENSOREX, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://sensorex.com/tds-conductivity/#toroidal-conductivity>

[17] Optical Dissolved Oxygen Sensors. *Hamiltoncompany.com* [online]. Reno: Hamilton, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.hamiltoncompany.com/process-analytics/sensors/dissolved-oxygen/optical#why-optical>

[18] TOMAR, Mamta. *Quality Assessment of Water And Wastewater*. CRC Press, c1999. ISBN 1-56670-382-4.

[19] In-situ ISE sondy. *Wtw.sk* [online]. Banská Bystrica: WTW, meracia a analytická technika, c2014 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <http://wtw.sk/in-situ-ise-sondy-114/>

[20] Phosphorus. *Hach.com* [online]. Loveland: Hach, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.hach.com/parameters/phosphorus>

[21] CARRERA-CHAPELA, Fabio, Andres DONOSO-BRAV, Jose A. SOUTO a Gonzalo RUIZ-FILIPPI. Modeling the Odor Generation in WWTP: An Integrated Approach Review. *Water, Air, & Soil Pollution* [online]. Springer, c214, 225 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-014-1932-y

[22] Basics of ORP. *Yokogawa.com* [online]. Tokio: Yokogawa Electric, c1994-2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.yokogawa.com/library/resources/white-papers/basics-of-orp/>

[23] HUDSON, Naomi, Andy BAKER, Darren M. REYNOLDS, Chris BRUNSDON, Cynthia CARLIELL-MARQUET a Simon BROWNING. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *The Science of the total environment* [online]. Elsevier, February 2008, 391(1) [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2007.10.054

[24] MURPHY, Kathleen R., Colin A. STEDMON, Daniel GRAEBER a Rasmus BRO. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Analytical Methods* [online]. 2013 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C3AY41160E>

[25] The pH Handbook: a practical guide to pH measurement. In: *The pH Handbook* [online]. Yellow Springs: YSI, c2015 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/parameters/ph>

- [26] Conductivity of Water. *Ysi.com* [online]. Yellow Springs: YSI / Xylem, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/parameters/conductivity>
- [27] Dissolved Oxygen Measurement in Water with Oxygen Meters. *Ysi.com* [online]. Yellow Springs: YSI / Xylem, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/parameters/dissolved-oxygen>
- [28] Turbidity Units, TSS, Water Clarity, Suspended Particles Measurement, Turbidity in Water. *Ysi.com* [online]. Yellow Springs: YSI / Xylem, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/parameters/turbidity>
- [29] ORP / Redox. *Ysi.com* [online]. Yellow Springs: YSI / Xylem, c2021 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/parameters/orp-redox>
- [30] Kyslíkové senzory a prevodníky. *Transcom.sk* [online]. Bratislava: Transcom, c2018 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://transcom.sk/produkt/kyslikove-senzory-a-prevodniky/>
- [31] Senzory a prevodníky zákalu. *Transcom.sk* [online]. Bratislava: Transcom, c2018 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://transcom.sk/produkt/senzory-a-prevodniky-zakalu/>
- [32] ORP senzory a prevodníky. *Transcom.sk* [online]. Bratislava: Transcom, c2018 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://transcom.sk/produkt/orp-senzory-a-prevodniky/>
- [33] On-site analyzátor. *Wtw.sk* [online]. Banská Bystrica: WTW, meracia a analytická technika, c2014 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <http://wtw.sk/on-site-analyzator-118/>
- [34] pH senzory a prevodníky. *Transcom.sk* [online]. Bratislava: Transcom, c2018 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://transcom.sk/produkt/ph-senzory-a-prevodniky/>
- [35] IQ SensorNet P700 IQ Orthophosphate Analyzer. *Ysi.com* [online]. Yellow Springs: YSI / Xylem, c2021 [cit. 2021-4-26]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/p700>
- [36] Meriace cely. *Wtw.sk* [online]. Banská Bystrica: WTW, meracia a analytická technika, c2014 [cit. 2021-4-26]. Dostupné z: <http://wtw.sk/meriace-cely-112/>
- [37] Optické sondy. *Wtw.sk* [online]. Banská Bystrica: WTW, meracia a analytická technika, c2014 [cit. 2021-4-26]. Dostupné z: <http://wtw.sk/opticke-sondy-108/>
- [38] SADAR, Mike. *The Basics of Turbidity Measurement Technologies* [online]. In: . Loveland: Hach, 2009 [cit. 2021-5-1]. Dostupné z: <https://acwi.gov/methods/watersensors/files/>
- [39] Dissolved Oxygen. *Hach.com* [online]. Loveland: Hach, c2021 [cit. 2021-5-1]. Dostupné z: <https://www.hach.com/parameters/dissolved-oxygen>
- [40] Industrial waste water treatment – pressures on Europe's environment. 1. Luxembourg: Publications. Office of the European Union, 2019. ISBN 978-92-9480-054-1. ISSN 1977-8449. DOI:10.2800/496223.

- [41] TCHOUNWOU, Paul B, Clement G YEDJOU, Anita K PATLOLLA a Dwayne J SUTTON. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Experientia Supplementum* [online]. Springer, 2012, 101 [cit. 2021-5-6]. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [42] March infringements package: key decisions. *Ec.europa.eu* [online]. 2019 [cit. 2021-5-6]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_19_1472
- [43] *Ysi.com* [online]. Yellow Springs: YSI / Xylem, c2021 [cit. 2021-05-6]. Dostupné z: <https://www.ysi.com/>
- [44] *Hach.com* [online]. Loveland: Hach, c2021 [cit. 2021-5-6]. Dostupné z: <https://www.hach.com/>
- [45] *Sensorex.com* [online]. Los Angeles: SENSOREX, c2021 [cit. 2021-05-6]. Dostupné z: <https://sensorex.com/>
- [46] *S-can.at* [online]. Vienna: S::can, c2020 [cit. 2021-05-6]. Dostupné z: <https://www.s-can.at/index.php>
- [47] *Detectronic.org* [online]. Lancashire: Detectronic, c2019 [cit. 2021-05-6]. Dostupné z: <https://detectronic.org/>
- [48] *Yokogawa.com* [online]. Tokio: Yokogawa Electric, c1994-2021 [cit. 2021-05-6]. Dostupné z: <https://www.yokogawa.com/>
- [49] *Prominent.sk* [online]. Heidelberg: ProMinent GmbH, c2021 [cit. 2021-05-6]. Dostupné z: <https://www.prominent.sk/>
- [50] *Rshydro.co.uk* [online]. Bromsgrove: RS Hydro, c2021 [cit. 2021-05-6]. Dostupné z: <https://www.rshydro.co.uk/>

10 Zoznam použitých skratiek a značiek

Symbol	Význam
BSK	Biologická spotreba kyslíku
BSK ₅	Biologická spotreba kyslíku podľa americkej normy
BSK ₇	Biologická spotreba kyslíku podľa švédskej normy
CHSK	Chemická spotreba kyslíku
CHSK _{Cr}	Chemická spotreba kyslíku s využitím dichromanu draselného
CHSK _{Mn}	Chemická spotreba kyslíku s využitím manganistanu draselného
EEM	Excitačno-emisná matica
FNU	Jednotka na meranie zákalu podľa normy ISO 7027
N _c	Celkové množstvo dusíku
N _{anorg}	Anorganický dusík
N _{org}	Organický dusík
NTU	Jednotka na meranie zákalu podľa normy US EPA 180.1
ORP	Oxidačno-redukčný potenciál
PARAFAC	Paralelná faktorová analýza
SFS	Synchrónne fluorescenčné spektrá
ThSH	Teoretická spotreba kyslíku
TKN	Kjeldahlový dusík
TN _b	Celkový viazaný dusík
TOC	Celkový organický uhlík