

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**SPREMLJANJE ONESNAŽENOSTI VOD Z UPORABO
ON-LINE MERILNIKOV**

DIPLOMSKO DELO

Darka POLJŠAK

Mentor: doc. dr. Andreja DROLIC

Nova Gorica, 2010

*Alanu, Mihaeli in Eriku v
spodbudo.*

ZAHVALA

Mentorici doc.dr. Andreji Drolc se zahvaljujem za ves trud, nasvete in pomoč pri nastajanju diplomskega dela. Prav tako se zahvaljujem vsemu osebju laboratorija za okoljske vede in inženirstvo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani za nesebično pomoč in koristne napotke pri izvedbi eksperimentalnega dela. Hvala tudi Andreju in otrokom, ki so prenašali mojo odsotnost med študijem in me podpirali, ko ni teklo vse gladko. In ne nazadnje hvala tudi vsem tistim, ki so se prizanesljivo nasmihali in niso verjeli, da mi bo uspelo.

POVZETEK

On-line spremljanje parametrov odpadne vode je postalo pomemben del nadzora kakovosti vod in je v veliko pomoč laboratorijskemu delu. Ker se pretoki in koncentracije onesnaženja odpadnih vod zelo spreminjajo, onesnaženja ni mogoče pravilno ovrednotiti na podlagi rezultatov analiz enkratno, naključno odvzetih vzorcev. V vodi raztopljene spojine absorbirajo UV svetlobo in tako se količina snovi v vodi določi s pomočjo UV detektorjev. V raziskavi smo uporabili on-line merilnike proizvajalca Hach, ki smo jih najprej umerili s standardnimi raztopinami. Analizirali smo različne odpadne vode, umetno pripravljeno odpadno vodo in površinsko vodo za obremenjenost s KPK in NOx-N. Rezultate smo primerjali z rezultati, ki so jih podale standardizirane referenčne metode, ki jih predpisujejo ISO standardi za spremljanje obremenjenosti vod in izvedli preverjanje on-line metod. Rezultati so močno odvisni od sestave odpadne vode. V močno obremenjenih odpadnih vodah, v katerih so raztopljene in suspendirane številne odpadne snovi, so običajno rezultati med metodama slabše primerljivi. Pri parametru KPK so bili rezultati po korekciji primerljivi za izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov med 89 in 110 %, za industrijsko odpadno vodo med 43 in 147 %, za komunalno odpadno vodo med 93 in 209 % in za površinsko vodo med 10 in 117 %. Pri parametru NOx-N so rezultati po korekciji primerljivi pri izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov med 47 in 110 %, pri industrijski odpadni vodi med 48 in 136 % in pri umetno pripravljeni odpadni vodi med 78 in 278 %.

KLJUČNE BESEDE: odpadne vode, površinske vode, KPK, NOx-N, on-line merjenje

SUMMARY

On-line monitoring of parameters in the wastewater has become an important part of the quality monitoring and it is of great help for laboratory work. Because flow rates and concentrations of wastewater quality parameters are very variable, pollution can not be accurately evaluated on the basis of analysis results of single, randomly taken samples. Compounds dissolved in water absorb UV light so the amount of compounds in the water can be determined by UV detectors. In the study we used on-line sensors manufactured by Hach, which were first calibrated with standard solutions. We analyzed different wastewaters, prepared wastewater and surface water. All waters we analyzed for two parameters (COD and NOx-N). The results were compared with those given by the standard reference methods which are prescribed by ISO standards for monitoring wastewater and surface water. We also made validation procedure. The results are strongly dependent on water quality. In strongly burdened wastewaters, in which numerous waste substances are suspended, the results between the two methods are usually poorly comparable. The results of the COD parameter revealed that recovery based on pure substance calibration were for landfill leachate between 89 and 110 %, for industry wastewater between 43 and 147 %, municipal wastewater 93 and 209 % and for surface water between 10 and 117 %. The results of the NOx-N parameter revealed that recovery based on pure substance calibration were for landfill leachate between 47 and 110 %, for industry wastewater between 48 in 136 %, municipal wastewater 93 and 209 % and for prepared wastewater between 78 and 278 %.

KEYWORDS: wastewater, surface water, COD, NOx-N, On-line monitoring

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
1.1 Problem	1
1.2 Namen	2
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 Površinske vode	3
2.2 Odpadne vode	3
2.2.1 Komunalna odpadna voda.....	3
2.2.1.1 Čiščenje komunalne odpadne vode	4
2.2.2 Tehnološka (industrijska) odpadna voda	4
2.2.3 Fizikalne lastnosti odpadne vode.....	5
2.2.3.1 Temperatura.....	5
2.2.3.2 Barva	6
2.2.3.3 Vonj.....	6
2.2.3.4 Motnost.....	6
2.2.3.5 Pretok in nihanja v pretoku	6
2.2.3.6 Prevodnost	7
2.2.3.7 Usedljivost.....	7
2.2.4 Kemijska sestava odpadne vode.....	7
2.2.4.1 pH.....	7
2.2.4.2 Suspendirane snovi	8
2.2.4.3 Biokemijska potreba po kisiku	8
2.2.4.4 Kemijska potreba po kisiku (KPK)	8
2.2.4.5 Fosfor	8
2.2.4.6 Dušik	8
2.2.4.7 Klor	9
2.2.4.8 Maščobe	9
2.2.4.9 Specifična onesnaževala.....	9
2.2.5 Biološke lastnosti.....	9
2.2.5.1 Indikatorske bakterije za patogene organizme	9
2.2.5.2 Celotne in fekalne koliformne bakterije	9
2.2.5.3 Preskus toksičnosti.....	10
2.2.6 Vzorčenje	10
2.2.6.1 Napake pri vzorčenju odpadnih vod	10
2.3 On-line spremljanje kakovosti vod	11
2.3.1 Umerjanje on-line merilnikov	11
2.3.2 On-line spremljanje fizikalnih lastnosti vode	12
2.3.3 On-line spremljanje kemijskih parametrov.....	13
2.3.4 Preverjanje on-line merjenja	14
2.3.5 Slabosti on-line spremljanja kakovosti vod	14
2.5.6 Prihodnost on-line merjenja	15
2.4 UV in VIS spektroskopija	16
2.5.1 Lambert-Beerov zakon.....	17
3 EKSPERIMENTALNI DEL	19

3.1 On-line merilniki	19
3.1.1 Princip merjenja potopnih sond HACH.....	20
3.1.2 Sonda NITRATAX plus sc	20
3.1.3 Umerjanje sonde NITRATAX plus sc.....	21
3.1.4 Mejenje NO _x -N s sondo NITRATAX plus sc	21
3.1.5 Sonda UVAS plus sc.....	22
3.1.6 Umerjanje sonde UVAS sc plus 2 mm	23
3.1.7 Umerjanje sonde UVAS sc plus 50 mm	24
3.1.8 Merjenje KPK s sondo UVAS sc plus 2 mm	24
3.2 Standardizirane analizne metode	24
3.2.1 Določanje nitrita in nitrata z ionsko kromatografijo	24
3.2.2 Ionska kromatografija	24
3.2.3 Določanje kemijske potrebe po kisiku-odpadne vode.....	26
3.2.4 Določanje kemijske potrebe po kisiku-površinske vode	30
3.2.5 Določanje ortofosfata in celotnega fosforja	32
3.2.6 Trdne suspendirane snovi.....	33
3.2.7 Vzorčenje in shranjevanje vzorcev	34
4 REZULTATI IN RAZPRAVA.....	35
4.1 Karakterizacija vzorcev analiziranih vod	35
4.2 Primerjava merjenj kemijske potrebe po kisiku (KPK)	36
4.2.1 Primerjava merjenj referenčnih standardov z uporabo standardiziranih metod in sonde UVAS sc plus 2 mm	36
4.2.2 Primerjava merjenj realnih vzorcev z uporabo standardnih metod in sonde UVAS sc plus 2 mm	37
4.2.3 Korekcija rezultatov primerjave merjenj KPK s sondo UVAS sc plus 2 mm	43
4.2.4 Primerjava merjenj referenčnih standardov z uporabo standardiziranih metod in sonde UVAS sc plus 50 mm	48
4.2.5 Primerjava merjenj realnih vzorcev z uporabo standardnih metod in sonde UVAS sc plus 50 mm	49
4.2.6 Korekcija rezultatov primerjave merjenj KPK s sondo UVAS sc 50 mm	51
4.3 Primerjava merjenj vsote dušikovih oksidov (NO_x-N)	52
4.3.1 Primerjava merjenj referenčnih standardov z uporabo standardiziranih metod in sonde NITRATAX sc plus 2 mm	52
4.3.2 Primerjava merjenj realnih vzorcev z uporabo standardiziranih metod in sonde NITRATAX sc plus 2 mm.....	53
4.3.3 Korekcija rezultatov primerjave merjenj NO _x -N s sondo NITRATAX sc plus 2 mm.....	59
5 ZAKLJUČKI	66
6 VIRI.....	67

KAZALO SLIK

Slika 1: Prikaz razdelitve snovi v odpadni vod	4
Slika 2: Infrardeči, vidni in ultravijolični spekter elektromagnetnega valovanja	16
Slika 3: Razlika v intenziteti prepuščene svetlobe	16
Slika 4: Shema enožarkovnega fotometra	18
Slika 5: Shema dvožarkovnega fotometra	18
Slika 6: Princip merjenja Hach LANGE sond	20
Slika 7: NITRATAX plus sc sonda	21
Slika 8: UVAS plus sc sonda	23
Slika 9: Določevanje KPK v laboratoriju (odpadne vode)	29
Slika 10: Pripravljeni vzorci za titracijo	29
Slika 11: Določevanje KPK v laboratoriju (površinske vode)	30
Slika 12: Določevanje celotnega fosforja	33
Slika 13: Primerjava merjenj standardnih raztopin KPK: standardizirana metoda/on-line	36
Slika 14: Primerjava merjenj za KPK v komunalni odpadni vodi: standardizirana metoda/on-line	39
Slika 15: Primerjava merjenj za KPK v izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov: standardizirana metoda/on-line	41
Slika 16: Primerjava merjenj za KPK v industrijski odpadni vodi: standardizirana metoda/on-line	42
Slika 17: Nakloni premic za analizirane odpadne vode za parameter KPK	42
Slika 18: Primerjava za parameter KPK za komunalno odpadno vodo po korekciji on-line meritev	45
Slika 19: Primerjava za parameter KPK za izcedno vodo po korekciji on-line meritev	45
Slika 20: Primerjava za parameter KPK za industrijsko odpadno vodo po korekciji on-line meritev	47
Slika 21: Primerjava merjenj standardnih raztopin KPK: standardizirana metoda/on-line	49
Slika 22: Primerjava merjenj za parameter KPK v površinski vodi	50
Slika 23: Naklon premice za analizirano površinsko vodo	50
Slika 24: Primerjava za parameter KPK v površinski vodi po korekciji on-line meritev	51
Slika 25: Primerjava merjenj standardnih raztopin NO _x -N: standardizirana metoda/on-line	53
Slika 26: Primerjava merjenj za parameter NO _x -N v izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov	55
Slika 27: Primerjava merjenj za parameter NO _x -N v industrijski odpadni vodi	56
Slika 28: Primerjava merjenj za parameter NO _x -N v umetno pripravljene odpadni vodi	58
Slika 29: Nakloni premic za analizirane odpadne vode za parameter NO _x -N	58
Slika 30: Primerjava za parameter NO _x -N v izcedni odpadni vodi po korekciji on-line meritev	59
Slika 31: Primerjava za parameter NO _x -N v industrijski odpadni vodi po korekciji on-line meritev	61
Slika 32: Primerjava za parameter NO _x -N v umetno pripravljene odpadni vodi po korekciji on-line meritev	62
Slika 33: Spektrogram analiziranih odpadnih vod	64
Slika 34: Spektrogram organskih spojin	65

KAZALO TABEL

Tabela 1: Fizikalno-kemijski parametri odpadnih vod	35
Tabela 2: Vrednosti za standardne raztopine zmerjene s standardizirano metodo in on-line za parameter KPK.....	37
Tabela 3: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za komunalno odpadno vodo	38
Tabela 4: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov.....	40
Tabela 5: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za industrijsko odpadno vodo.....	41
Tabela 6: Vrednosti za koeficiente k, n in R^2 za analizirane odpadne vode za parameter KPK	43
Tabela 7: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za komunalno odpadno vodo po korekciji.....	44
Tabela 8: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za izcedno vodo po korekciji	46
Tabela 9: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za industrijsko odpadno vodo po korekciji.....	47
Tabela 10: Primerjava R pred in po korekciji on-line meritev za parameter KPK za odpadne vode.....	48
Tabela 11: Vrednosti za standardne raztopine zmerjene s standardizirano metodo in on-line za parameter KPK.....	48
Tabela 12: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za površinsko vodo	49
Tabela 13: Vrednosti za koeficiente k, n in R^2 za parameter KPK za površinsko vodo	50
Tabela 14: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za površinsko vodo po korekciji .	51
Tabela 15: Primerjava R pred in po korekciji on-line meritev za parameter KPK v površinski vodi	52
Tabela 16: Vrednosti za NO _x -N standardne raztopine zmerjene s standardizirano metodo in on-line	52
Tabela 17: Vrednosti za parameter NO _x -N in faktor R za izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov.....	54
Tabela 18: Vrednosti za parameter NO _x -N in faktor R za industrijsko odpadno vodo .	56
Tabela 19: Vrednosti za parameter NO _x -N in faktor R za pripravljeno odpadno vodo	57
Tabela 20: Vrednosti za koeficiente k, n in R^2 za analizirane odpadne vode za parameter NO _x -N	59
Tabela 21: Vrednosti za parameter NO _x -N in faktor R za izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov po korekciji	60
Tabela 22: Vrednosti za parameter NO _x -N in faktor R za industrijsko odpadno vodo po korekciji.....	61
Tabela 23: Vrednosti za parameter NO _x -N in faktor R za pripravljeno odpadno vodo po korekciji.....	63
Tabela 24: Primerjava R pred in po korekciji za parameter NO _x -N.....	64

1 UVOD

Voda je naravna dobrina, ki je pogoj za življenje na Zemlji. Voda v naravi nenehno kroži. Z izhlapevanjem prehaja v ozračje in se s padavinami vrača na zemeljsko površje, kjer se del vode porabi za življenjske združbe (zelena voda), del odteče v reke in v podzemlje (modra voda), del vode pa izhlapi (Vode, ARSO).

Na našem planetu je sladke vode le nekaj odstotkov, dostopne pa še precej manj. V zadnjih 100 letih (Vode, ARSO) se je poraba (pitne ali sladke) vode povečala za šestkrat. Že danes je mnogo dežel na svetu, kjer je pomanjkanje vode, še posebej čiste pitne, veliko. Naraščanje števila prebivalstva in grožnja klimatskih sprememb lahko ob dosedanjem načinov uporabe vode pripelje do velike svetovne krize z vodo. Poleg tega naraščajo emisije nevarnih snovi v vode in s tem vplivajo na poslabšanje njene kakovosti ter primernosti razpoložljivih vodnih virov za uporabo.

Voda, ki se uporabi v gospodinjstvu in industriji, se zavrže kot odpadna voda. Ta se pri uporabniku zbere in odvede v kanalizacijo ter vodi do čistilne naprave, kjer se voda, preden se vrne v reke, jezera in morja, prečisti. Za nemoteno delo čistilnih naprav je potrebno poznati koncentracije snovi, ki jih odpadna voda vsebuje. Klasične laboratorijske metode so se izkazale kot zamudne in neučinkovite, ker rezultati niso znani dovolj hitro, zato so bile razvite potopne sonde za kontinuirano merjenje z uporabo spektralne analize, ki merijo neposredno v samem vzorcu. Njihova prednost je v tem, da so rezultati dosegljivi takoj, brez vzorčenja, shranjevanja, transporta, priprave vzorcev za analizo in izvajanje analiz v laboratoriju.

1.1 Problem

On-line spremljanje parametrov odpadne vode je postalo pomemben del kvalitetnega nadzora in je v veliko pomoč laboratorijskim meritvam. Kvaliteten nadzor odpadnih vod je pomemben kot procesna kontrola za načrtovanje dela čistilnih naprav in izpust očiščene vode v naravno okolje (Thomas in Pouet, 2005).

Ker se pretoki in koncentracije onesnaženja odpadnih vod zelo spreminjajo (dnevno-nočni cikli, delovni dnevi, vikendi, sezona), onesnaženja ni mogoče pravilno ovrednotiti na podlagi rezultatov analiz enkratno, naključno odvzetih vzorcev. Potrebno je poznavanje pretokov in kontinuirano 24-urno vzorčenje z avtomatskimi vzorčevalniki in spremljanje pretoka odpadne vode. Za točno poznavanje odpadne vode moramo meritve in analize izvajati dalj časa in sicer tudi do nekaj tednov (Roš, 2001).

Odpadne vode analiziramo na terenu in v laboratoriju. Na terenu, kjer odpadno vodo vzorčimo, kontinuirano merimo pretok, temperaturo, vrednost pH in raztopljene pline. V laboratorijih pa v reprezentivnih vzorcih onesnaženje vrednotimo s specifičnimi in nespecifičnimi parametri. Specifične meritve uporabljamo takrat, ko v odpadnih vodah zaradi značilnosti tehnoloških postopkov pričakujemo, da bodo v njih definirane kemijske spojine kot na primer fenol, formaldehid, organska topila, tenzidi, cianidi, toksične kovine, pesticidi itd. Večinoma pa za vrednotenje onesnaženja uporabljamo nespecifične parametre kot so biokemijska potreba po kisiku (BPK), kemijska potreba po kisiku (KPK), totalni organski kisik (TOC), raztopljeni organski ogljik (DOC), organske spojine halogenov, ki se absorbirajo (AOX), totalne organske spojine

halogenov (TOX), neraztopljene snovi (usedljive in suspendirane snovi), vrednost pH, strupenost (Roš, 2001).

Najpogosteje se on-line spremljajo fizikalno-kemijski parametri kot so temperatura, vrednost pH, raztopljeni kisik, motnost, prevodnost, v zadnjem času pa vse pogosteje tudi drugi nespecifični parametri in sicer kemijska potreba po kisiku (KPK), biokemijska potreba po kisiku (BPK), totalni organski kisik (TOC), kot tudi specifični parametri kot so vsota dušikovih oksidov (NO_x), ortofosfati (PO_4^{3-}), kloridi (Cl^-)...(Thomas in Pouet, 2005).

1.2 Namen

Namen diplomskega dela je bilo ugotavljanje primernosti uporabe on-line merilnikov za spremljanje onesnaženosti odpadnih in površinskih vod s KPK in $\text{NO}_x\text{-N}$. Uporabili smo on-line potopne sonde proizvajalca Hach, jih umerili z uporabo referenčnih raztopin in nato izvedli meritve v realnih vzorcih.

Merjenja smo izvedli z uporabo standardizirane laboratorijske metode in z alternativno metodo z uporabo on-line merilnikov v različnih vzorcih odpadnih vod in sicer v umetno pripravljene odpadni vodi v reaktorju, komunalni odpadni vodi, industrijski odpadni vodi (mešanica odpadne tehnološke vode iz tekstilne in prehranske industrije), izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov in površinski vodi (Gradaščica). Primerjave smo opravili za dva parametra in sicer kemijsko potrebo po kisiku (KPK) in vsoto dušikovih oksidov, ki so izraženi kot $\text{NO}_x\text{-N}$. Na osnovi rezultatov merjenj standardnih raztopin smo umerili merilnike, jih z neodvisnim setom podatkov preverili in rezultate, ki so jih podali merilniki ponovno preračunali.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Površinske vode

Površinska voda je voda, ki teče in leži na površini (potoki, reke, naravna in umetna jezera, morje). Ker je površinska voda v stalnem stiku z zemljo in tlemi, vsebuje suspendirane in raztopljene organske in anorganske snovi, zaradi česar je različno motna. Skoraj vse površinske vode so danes sistem za sprejemanje in odvajanje očiščenih, pogosto slabo čiščenih ali sploh neprečiščenih odpadnih voda. Hkrati se srečujemo s pomanjkanjem neoporečne pitne vode, zato bo treba površinske vode uporabiti za pitne, bodisi z bogatenjem podtalnice ali z neposrednim napajanjem vodovodnega omrežja. Spremljanje in raziskovanje površinske vode je potrebno, da se oceni sedanje kakovostno stanje, samočistilnost vodotokov in vplive posameznih onesnaževal. To je podlaga za načrtno gospodarjenje z vodo. Tako dobimo strokovne podatke, na podlagi katerih se lahko sprejmejo potrebni ukrepi in se določi prednostne naloge za sanacijo vodotokov (Tölgyessy in sod., 1993).

2.2 Odpadne vode

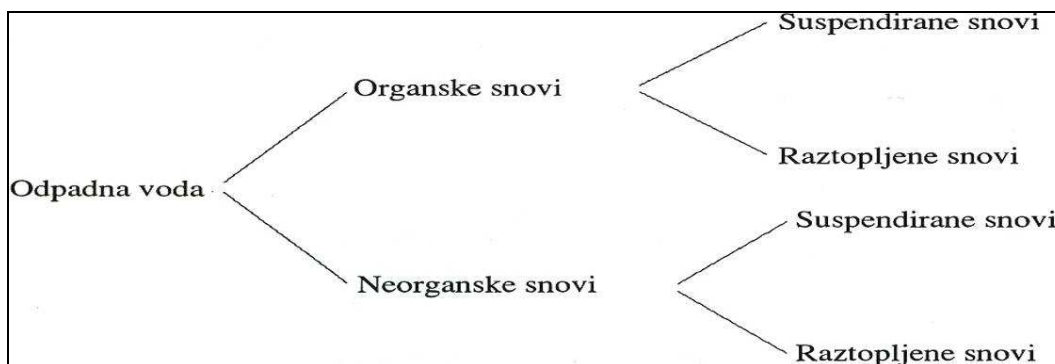
Odpadne vode nastajajo iz različnih virov kot so industrija, gospodinjstvo, kmetijstvo in padavine. Komunalne in industrijske odpadne vode so kompleksne narave. Vsebujejo lahko in težje biorazgradljive snovi ter biološko nerazgradljive snovi, ki jih je potrebno odstraniti preden jih vrnemo nazaj v reke, jezera in morja. Pred začetkom čiščenja odpadne vode moramo poznati njen izvor oziroma tehnologijo, kjer je nastala. Za kakovostno ovrednotenje odpadne vode uporabljamo splošne parametre kot so temperatura, pH vrednost, vsebnost neraztopljenih in usedljivih snovi, kemijska (KPK) in biokemijska (BPK) potreba po kisiku. Glede na značilnost vira odpadne vode določamo tudi vsebnost težkih kovin, dušikovih spojin, fosforja, klora in žveplovih spojin ter celotni organski ogljik (TOC), masti, olja, fenole in površinsko aktivne snovi. V odpadnih vodah so lahko tudi patogene bakterije kot so *Salmonella*, *Shigela*, *Vibrio cholerae*, *E. coli*, *Yersinia*, *Campylobacter*, itd., če pridejo omenjene bakterije z odpadno vodo v naravno okolje lahko negativno vplivajo na vodne organizme. V pitni vodi pa predstavljajo patogeno nevarnost za ljudi. Zelo pomembna parametra odpadne vode sta biorazgradljivost in strupenost, ki sta medsebojno povezana. Odpadna voda, ki vsebuje strupene snovi lahko zmanjša aktivnost bakterij, posledično se tudi stopnja biološke razgradnje zniža. Hitrost in obseg biorazgradnje je pogojena s strukturo snovi in s količino in tipom mikroorganizmov. Glavni vir onesnaženja so predvsem dušikove (organski dušik, amonij, nitrit in nitrat) in fosforjeve spojine, ki lahko v čezmernih količinah v površinskih vodah povzročijo pojav eutrofikacije. To je čezmerna rast alg in drugih višjih rastlin, ki pri razgrajevanju porabljajo kisik v vodi. Zaradi pomanjkanja kisika odmre večina vodnih organizmov in posledica je porušitev ravnotežja vodnega ekosistema (Kurbus, 2009).

2.2.1 Komunalna odpadna voda

Običajna komunalna odpadna voda vsebuje le približno 1 % raztopljenih in neraztopljenih snovi, ostalo pa je voda (Roš, 2001). Tudi tako majhen delež

raztopljenih in neraztopljenih snovi v odpadni vodi lahko močno poruši ravnotežje v naravi, zato jih je potrebno iz odpadne vode odstraniti, preden preidejo v naravo. Ta majhen delež snovi, ki je sestavni del odpadnih vod, lahko tudi pri čiščenju povzroči velike probleme, predvsem, če so te snovi strupene, težko razgradljive in če imajo sinergistične ali antagonistične vplive (Roš, 2001).

Odpadna voda, ki je produkt človeške rabe za zadovoljevanje higienskih, prehranskih in ostalih osnovnih potreb, se v vsakem primeru vrača ponovno v vodni krog. S čiščenjem odpadne vode se želimo izogniti oziroma zmanjšati degradacijo okolja in poslabšanju zdravstvenega stanja prebivalcev. Komunalna odpadna voda lahko vsebuje vrsto odpadnih snovi in običajno vsebuje približno 99,9 % vode in približno 0,1 % trdnih snovi (Roš, 2001). Razdelitev snovi v odpadni vodi prikazuje slika 1.



Slika 1: Prikaz razdelitve snovi v odpadni vod (Roš, 2001:50)

2.2.1.1 Čiščenje komunalne odpadne vode

Pri čiščenju odpadne vode uporabljamo vrsto fizikalnih, kemijskih in bioloških postopkov, ki se mnogokrat med seboj dopolnjujejo in sovplivajo, odvisno od vrste in sestave odpadne vode oziroma snovi, ki jih je potrebno iz nje odstraniti. V čistilnih napravah se iz odpadne vode najprej odstranjuje večje mehanske delce (grobno čiščenje), nato suspendirane snovi (primarno oziroma mehansko čiščenje), po mehanskem čiščenju pa teče odpadna voda v biološko stopnjo (sekundarno čiščenje), kjer se odstranjuje organske razgradljive snovi. Po osnovnem biološkem čiščenju lahko odstranjujemo tudi hraniva (dušikove in fosforjeve spojine), kar poteka tudi na biološki način (terciarno čiščenje) (Roš, 2001). Za končni proces pred iztokom iz čistilne naprave se lahko vpelje še dezinfekcija (uničevanje patogenih organizmov). Nepravilno zbiranje, čiščenje, zmanjševanje količine trdnih snovi in končno odlaganje trdne in tekoče frakcije, povzročene s postopki čiščenja, lahko škodljivo vpliva na naravno okolje in zdravje ter dobro počutje ljudi.

2.2.2 Tehnološka (industrijska) odpadna voda

Tehnološka (industrijska) odpadna voda je voda, ki se izpusti po uporabi v industrijskem proizvodnem procesu in ki nima več neposredne vrednosti za te procese. Nastaja predvsem pri uporabi v industriji, obrtni, gospodarski ali kmetijski dejavnosti in po nastanku ni podobna komunalni odpadni vodi. Za industrijsko odpadno vodo se šteje tudi zmes industrijske odpadne vode s komunalno ali/in padavinsko odpadno vodo, če se pomešane vode po skupnem iztoku odvajajo v javno kanalizacijo ali

neposredno v vode. Industrijska odpadna voda so tudi hladilne vode in tekočine, ki se zbirajo in odteka iz obratov ali naprav za predelavo, skladiščenje ali odlaganje odpadkov (Razboršek, 2009).

Kjer so nameščeni sistemi za recikliranje tehnološke vode, je tehnološka odpadna voda končni izpust iz teh sistemov. Za zagotavljanje standardov kakovosti za morebitne izpuste v javno kanalizacijo je tehnološka odpadna voda podvržena čiščenju v industrijskem obratu, v katerem nastane (Razboršek, 2009).

Tekstilna industrija porabi mnogo vode in kemikalij za obdelavo materialov. Tekstilne tovarne proizvajajo poleg neškodljivih (ostanki blaga, odpadki embalaže) tudi škodljive stranske produkte, ki jih spuščajo v okolje. Ti produkti zelo vplivajo na kvaliteto vode. V zadnjem času sta velika poraba vode in proizvodnja odpadkov postali velika skrb tekstilne industrije. Kemični reagenti, ki jih uporabljajo, se zelo razlikujejo v kemijski sestavi in vključujejo tako anorganske kot organske produkte.

Opadna voda je največji odpadni produkt tekstilne industrije. Največ odpadne vode nastaja v tako imenovanih mokrih procesih kot so:

- priprava (kuhanje, beljenje, merceriziranje),
- barvanje,
- tiskanje,
- in zaključni postopki (apreture).

Tekstilna odpadna voda vsebuje kompleksno mešanico kemikalij zaradi različnih tekstilnih procesov.

Opadna voda iz tekstilne industrije je alkalna in ima visoko BPK in KPK vrednost, vsebuje trdne snovi, olja, toksične organske komponente, vključno s fenoli (barvanje, zaključni procesi) in halogeniranimi organskimi spojinami (beljenje). Odpadne vode so pogosto močno obarvane, lahko vsebujejo kovine, kot so baker, kadmij, nikelj cink in krom, ki jih je iz vode težko odstraniti. Obdelava volne lahko sprošča bakterije in ostale patogene.

2.2.3 Fizikalne lastnosti odpadne vode

K fizikalnim lastnostim odpadne vode prištevamo temperaturo, barvo, vonj, motnost, spreminjanje pretoka, prevodnost in usedljivost (Roš in sod., 2005).

2.2.3.1 Temperatura

Opadna voda je običajno toplejša od vodovodne vode, ker vsebuje segreto vodo iz bivališč in drugih virov. Odpadno vodo vodimo na dolge razdalje, po kanalih, ki so vkopani pod zemljo na čistilno napravo, pri čemer se temperatura odpadne vode približa temperaturi zemlje. Povprečna letna temperatura odpadne vode na dotoku v čistilno napravo je med 10°C in 20°C. Hitrost bioloških procesov in topnost raztopljenega kisika sta odvisna od temperature. Običajno je aktivnost mikroorganizmov pri višji temperaturi večja. Pri naraščanju temperature mikroorganizmi pospešujejo razgradnjo organskih snovi in porabo kisika v odpadni vodi. Reakcijski čas razgradnje se na vsakih 10°C povišanja temperature približno podvoji, dokler se pri visokih temperaturah ne doseže zaviranje biološke aktivnosti. Znatno kratkotrajno

povečanje temperature običajno kaže na prisotnost industrijskih izpustov, medtem ko zaznaven padec temperature pogosto kaže na vdor padavinskih vod (Roš, 2001; Tölgyessy, in sod., 1993).

2.2.3.2 Barva

Barva odpadne vode je odvisna od količine ter vrste raztopljenih, suspendiranih in koloidnih snovi, ki so prisotne v odpadni vodi. Normalna surova odpadna voda je siva. Odpadno vodo, ki postane zaradi pomanjkanja kisika anaerobna in s tem temnejša, je treba dodatno prezračevati. Ostale barve pa običajno nakazujejo prisotnost industrijskih izpustov. Zeleni, modri ali oranžni izpusti nastajajo pri postopkih kovinske obdelave (galvane). Rdeči, modri ali rumeni so pogosto izpusti iz tekstilnih barvarn. Motno beli izpusti prihajajo pogosto iz mlekarske industrije (Roš, 2001; Tölgyessy in sod., 1993).

2.2.3.3 Vonj

Vonj, čeprav zelo subjektiven parameter, lahko nudi dragoceno informacijo. Človeški nos, občutljiv sistem za detekcijo vonja, lahko pogosto zazna sestavine odpadne vode. Surova odpadna voda ima običajno zatohel vonj. Ostale vonjave odpadne vode, ki imajo vonj po nafti, topilih ali pa imajo neobičajen vonj, so lahko posledica industrijskega razlitja. Ker so lahko nekatere snovi v odpadni vodi toksične, moramo biti zelo pazljivi, ko ima odpadna voda neprijeten vonj, predvsem ko smrdi ustekleničeni vzorec. Zaznava nenavadnega vonja na čistilni napravi, zlasti na zaprtih področjih, zahteva previdnost in natančno izvajanje postopkov varnosti. Anaerobna razgradnja odpadne vode proizvaja vodikov sulfid, ki ima značilen vonj po gnilih jajcih. Če je prisoten vodikov sulfid, je treba povečati vsebnost kisika v vodi. Taki primeri zahtevajo posebno pozornost, ker je vodikov sulfid strupen že v zelo nizkih koncentracijah in koroziven za beton. Proizvajanje metana in vodikovega sulfida navadno povzroča pomanjkanje kisika v atmosferi, zato moramo biti v takih primerih zelo previdni in uvesti posebne varnostne ukrepe (Roš, 2001; Tölgyessy in sod., 1993).

2.2.3.4 Motnost

Motnost, merjena s turbidimetrom, kaže na prisotnost suspendiranih snovi v odpadni vodi, predvsem na nizko koncentracijo trdnih snovi. Motnost ni neposredno sorazmerna s koncentracijo suspendiranih snovi, ker lahko na motnost vplivata tudi velikost delcev in barva. Motnost je pomembna predvsem na iztoku iz čistilne naprave, kjer lahko zaznavamo povečane koncentracije suspendiranih snovi (Roš, 2001; Tölgyessy in sod., 1993).

2.2.3.5 Pretok in nihanja v pretoku

Količina odpadne vode niha med dnevom, tednom, sezono in letom. Nihanje dnevnega pretoka je odvisno od velikosti kanalizacijskega sistema. Na splošno je tako, da čim manjši je kanalizacijski sistem, tem večja so nihanja. Ostali vplivi na nihanje pretoka so različni, odvisno od števila in vrste črpališč, vrste industrijske odpadne vode in

življenjskih navad prebivalstva. Odvisno od velikosti in vrste kanalizacijskega sistema niha pretok od 50 do 200 % od srednjega dnevnega pretoka. Spreminjanje pretoka nam pove, s kakšnimi količinami vode moramo računati pri dimenzioniranju čistilne naprave (Roš, 2001).

2.2.3.6 Prevodnost

Prevodnost kaže na prisotnost raztopljenih soli. Odpadna voda ima normalno območje prevodnosti, ki je neposredno povezana s koncentracijo raztopljenih soli v vodovodni vodi. Večje povečanje prevodnosti v odpadni vodi pa ima običajno vzrok v nenormalnih izpustih, zelo verjetno iz industrijskih virov. Merjenje prevodnosti lahko uporabljamo za določanje časa toka odpadne vode med črpališči ali med ostalimi mesti v kanalizacijskem sistemu (Roš, 2001).

2.2.3.7 Usedljivost

Trdne snovi v odpadni vodi razvrstimo v usedljive in neusedljive. Med neusedljive snovi spadajo raztopljene (npr. kuhinjska sol, sladkor, ...), koloidne (zelo fini delci) in plavajoče snovi. Raztopljene snovi in koloidne delce določimo s filtriranjem skozi filter velikosti 0,45 µm. Plavajoče snovi so tiste, ki splavajo na površino, če voda mirno stoji. Plavajoče snovi navadno vsebujejo olja in maščobe, ki lahko povzročajo veliko onesnaženje. Snovi, ki se pri mirovanju odpadne vode usedejo, imenujemo usedljive snovi (Roš, 2001).

2.2.4 Kemijska sestava odpadne vode

Kemijske analize odpadne vode in internih procesnih tokov dajo širok obseg informacij glede na lastnost odpadne vode. Kemijska analiza poda informacijo o koncentraciji snovi, za katere se izvedejo testi (Roš, 2001).

S kemijsko analizo moramo določiti naslednje parametre: pH, suspendirane snovi, topne snovi, biokemijsko potrebo po kisiku v petih dneh (BPK₅), kemijsko potrebo po kisiku (KPK), dušikove spojine, fosforjeve spojine, klor, sulfid, maščobe, strupenost ter nekatera specifična onesnaževala, ki lahko povzročijo strupenost (Roš, 2001).

2.2.4.1 pH

pH je merilo za kislost ali alkalnost raztopine. Območje pH skale pri 25°C je od 1 do 14, nevtralnno območje je 7. Raztopine, ki imajo pH pod 7 so kisle, tiste s pH nad 7 pa so alkalne. Pri biološkem čiščenju odpadne vode je pH izredno pomemben, ker ostanejo mikroorganizmi dovolj aktivni le v ozkem območju pH. Še posebno so na pH občutljive reakcije nitrifikacije (Roš, 2001; Tölgyessy in sod., 1993).

2.2.4.2 Suspendirane snovi

Suspendirane snovi so tiste snovi, ki ostanejo na steklenem filtru po filtraciji in sušenju pri 105°C. Hlapne suspendirane snovi so del suspendiranih snovi, ki izhlapijo pri žarenju pri 550°C (Roš, 2001; Tölgyessy in sod., 1993).

2.2.4.3 Biokemijska potreba po kisiku

Biokemijska potreba po kisiku (BPK) je množina kisika, ki je potrebna za oksidacijo biorazgradljivih organskih snovi s pomočjo mikroorganizmov, ki so v vodi. Z BPK določimo onesnaženje v obliki kisika, ki ga mikroorganizmi porabijo pri razgradnji organskih snovi (Roš, 2001; Tölgyessy in sod., 1993).

2.2.4.4 Kemijska potreba po kisiku (KPK)

Kemijska potreba po kisiku (KPK) je merilo za organsko onesnaževanje površinskih in odpadnih vod. Organske snovi določamo tako, da jih pri določenih pogojih oksidiramo in iz porabe oksidanta sklepamo na količino organske snovi. Podatek o KPK je merilo za množino celotnega organskega onesnaževanja, z določanjem KPK pa ne moremo ločiti med biološko razgradljivimi (razgradnja s pomočjo mikroorganizmov) in biološko inertnimi organskimi snovmi. Zato je KPK dopolnilo BPK in ne nadomestilo, ki pove, kolikšna je množina kisika, porabljenega za razgradnjo organskih snovi v razmerah v naravi, torej za biološko razgradnjo organskih snovi. Zato je nujno sočasno vrednotenje onesnaževanja s KPK in BPK_n (Roš, 2001; Tölgyessy in sod., 1993).

2.2.4.5 Fosfor

Fosfor se pojavlja v odpadni vodi v različnih oblikah in je osnovni element za biološko rast in reprodukcijo. Ker je v naravnem okolju limitajoč element, povečana množina fosforja v površinskih vodah vodi do prekomerne rasti alg in eutrofikacije. Fosfor je lahko prisoten kot ortofosfat, polifosfat in organsko vezan fosfor. Za biološko rast in reprodukcijo je najprimernejši ortofosfat. Fosforjeve spojine določamo kot celotni fosfor (Roš, 2001).

2.2.4.6 Dušik

Dušikove spojine v vodi so indikatorji sanitarnega onesnaževanja. Dušik se v odpadni vodi pojavlja v štirih oblikah (Roš, 2001): organski dušik, amonij, nitrit in nitrat. Oblike dušika, prisotne v odpadni vodi, kažejo na nivo mineralizacije organskih snovi. Surova odpadna voda ima večjo koncentracijo organskega dušika in amonija, ki pa se v ugodnih pogojih oksidirata v nitrit in nitrat (Roš, 2001). Oblika dušika v odpadni vodi nam lahko daje odlično informacijo o starosti onesnaženja odpadne vode.

2.2.4.7 Klor

Prostega klora v surovi odpadni vodi običajno ne najdemo, ker je izredno reaktiven, lahko pa je prisoten v manj reaktivnih oblikah, kot so kloramini. Klor se običajno uporablja za dezinfekcijo (Roš, 2001).

2.2.4.8 Maščobe

Maščobe so v odpadni vodi lahko prisotne v obliki finih plavajočih delcev (emulzija) ali kot raztopina. Maščobe živalskega ali rastlinskega izvora so običajno biorazgradljive, mnogo težje pa so razgradljive maščobe, ki izhajajo iz naftnih derivatov (Roš, 2001).

2.2.4.9 Specifična onesnaževala

Specifična onesnaževala so splošni izraz za kemijske spojine, ki so v široki uporabi in so lahko toksične. Toksične snovi lahko delimo v dve kategoriji: toksične organske spojine (vključno z organskimi topili in pesticidi) in ostale toksične snovi (vključno s toksičnimi kovinami, cianidi in fenoli). Večina toksičnih snovi pri določeni koncentraciji zavira biološko aktivnost. Izpust toksičnih snovi lahko močno poškoduje vodno okolje, poleg tega se veliko snovi v okolju kopiči (Roš, 2001).

2.2.5 Biološke lastnosti

Z bakteriološkimi analizami določamo prisotnost patogenih organizmov ali indikatorskih bakterij, ki predstavljajo veliko verjetnost, da bodo prisotni tudi v surovi odpadni vodi, v vmesnih tokovih in predvsem v prečiščeni odpadni vodi. Njihova prisotnost nam da informacijo o vnosu patogenih mikroorganizmov v čistilno napravo in s tem potrebo po uvedbi dezinfekcije pred izpustom vode iz čistilne naprave. Najbolj splošno uporabljene indikatorske bakterije so celotne fekalne koliformne bakterije, *Escherichia coli*, enterokoki in v nekaterih primerih streptokoki (Roš, 2001, Tölgyessy in sod., 1993).

2.2.5.1 Indikatorske bakterije za patogene organizme

Tako celotnih kakor tudi fekalnih koliformnih bakterij je v okolju veliko, prisotne pa so tudi v surovi odpadni vodi. Sekundarno čiščenje z aktivnim blatom bistveno zmanjša raven bakterij, a tudi po sekundarnem čiščenju jih v iztoku še vedno ostaja določeno število (Roš, 2001).

2.2.5.2 Celotne in fekalne koliformne bakterije

Celotne in fekalne koliformne bakterije same po sebi niso patogene, vendar se uporabljajo kot indikatorski organizmi. Ker so bolj odporne proti dezinfekciji kot večina patogenih bakterij, so številnejše od patogenih bakterij in jih je lažje šteti. Zato daje nizko število koliformnih organizmov slutiti, da je majhno število patogenih organizmov sploh sposobno preživeti. Oboje, celotne in koliformne bakterije, izražamo v enotah

kolonij na 100 ml, če uporabljamo tehniko filtriranja ali najbolj verjetno število (MPN) na 100 ml, če uporabljamo metodo z več epruvetami (Roš, 2001).

2.2.5.3 Preskus toksičnosti

Preskus toksičnosti je za iztoke izredno pomemben, saj lahko z njim nadomestimo vrsto posameznih specifičnih analiz toksičnih snovi, ker lahko le te med seboj delujejo sinergistično. Glede na čiščenje odpadne vode so najpomembnejše sestavine v odpadni vodi suspendirane snovi, biorazgradljive organske snovi, patogeni mikroorganizmi, hraniva, prednostna onesnaževala, odporne organske snovi, težke kovine in raztopljene organske snovi (Roš, 2001).

2.2.6 Vzorčenje

Vzorčenje mora biti strogo namensko, zato:

- se moramo pred vzorčenjem seznaniti z nastankom odpadnih vod (naselje, tehnologija),
- se moramo seznaniti s kanalizacijskim omrežjem, na katerem vzorčimo (mestno ali industrijsko),
- si moramo ogledati odvzemno mesto.

Šele nato lahko začnemo postopek vzorčenja odpadnih vod (Roš in sod., 2005).

Namen in izvedba učinkovitega programa vzorčenja zahtevata upoštevanje specifičnih razlogov za vzorčenje, način, kako se bodo vzorci odzemali (zajemali), vzorčevalno mesto, analize, ki jih bomo izvedli v vzorcu in posebne metode zbiranja in konzerviranja vzorca. Učinkovit program vzorčenja je temelj za dobro kontrolo procesa in kontrolo programa (ISO 5667-10, 1996). Vzorce lahko zbiramo na različne načine, odvisno od vrste potrebne informacije in narave procesa analiziranja. Zbiramo jih lahko ročno ali avtomatsko, z enkratnim odvzemom, združujemo lahko enkratne vzorce iz posameznih vzorcev. Analize in meritve lahko izvajamo kontinuirano »on-line«, npr. pH vrednost, prevodnost ali temperaturo (Roš in sod., 2005).

Osnovni cilj vzorčenja je zagotoviti, da je dobljen vzorec reprezentativen toku, ki ga moramo analizirati. Ker predstavlja vzorec le majhen del toka odpadne vode, sta izbor vzorčevalnega mesta in tehnika vzorčenja odločilnega pomena. Napaka, ki jo napravimo na reprezentativnem vzorcu, lahko pripelje do napačnih podatkov, ki vodijo do napačnih odločitev pri vodenju procesa čiščenja odpadne vode.

2.2.6.1 Napake pri vzorčenju odpadnih vod

Vzroki za napake pri vzorčenju so lahko:

- nepravilen način vzorčenja (pretok (Q) ni konstanten),
- napačno izbrano odvzemno mesto (kanalizacijski sistem, več izpustov),
- skladiščenje, hranjenje in konzerviranje vzorcev (KPK, BPK₅, biorazgradljivost),
- analiza plinov in komponent, ki hitro razpadajo (O₂, H₂S itd.).

2.3 On-line spremljanje kakovosti vod

Pri on-line spremljanju kakovosti vod analiza poteka neposredno v vodi z uporabo ustrezne sonde, ki je kemično občutljiva. Glavne značilnosti on-line postopka so:

- analizator, ki se nahaja neposredno v mediju,
- stalno spremljanje,
- preprosti senzorji,
- majhen vpliv ozadja,
- nizki stroški, vendar tehnično zahtevna izvedba (Bonastre in sod., 2005).

Glavne prednosti on-line pristopa v primerjavi z laboratorijsko analizo so naslednje:

- odprava onesnaženosti (kontaminacije) vzorca zaradi rokovanja,
- zmanjšanje stroškov (zbiranje podatkov, obdelava in analiza vzorcev),
- analiza v realnem času, ki omogoča hitro odkrivanje onesnaževal (industrijske odpadne vode, kakovost dotoka v čistilne naprave),
- možnost pridobivanja podrobnih prostorskih in časovnih podatkov za celoten ekosistem (jezera, vodonosniki, ...),
- možnost izvajanja meritev na težje dostopnih mestih (globoka jezera in morja),
- možnost merjenja na mejah (usedlina-voda, voda-zrak) (Capelo, 2007).

Klasičen postopek kemijske analize vode je točen, vendar temelji na zbiranju vzorcev (vzorčenju) in kasnejšo analizo v laboratoriju, zaradi tega je njegova uporaba v realnem času pri spremljanju in nadzoru postopkov čiščenja odpadnih vod, kakovosti pitne vode in stanja površinskih vod manj ustrezen. Pri odpadni vodi pa je potrebno upoštevati tudi to, da je redko stabilna po vzorčenju in da tudi nizke temperature povsem ne preprečijo biološke aktivnosti, pride pa tudi do združevanja delcev, kar tudi vpliva na točnost rezultatov. Nekaj primerov (Bonastre in sod, 2005) stalnega spremljanja kemijskih parametrov z uporabo UV absorpcijskih senzorjev, biosenzorjev in fluorescence je pokazalo izvedljivost on-line tehnike za določanje kakovosti vod.

Glavni razlog za spremljanje kakovosti odpadnih vod je preverjanje, če so koncentracije snovi pod pragom omejitve, ki jih določa zakonodaja. Predpisan je klasičen postopek izvajanja nadzora, ki vključuje več korakov med vzorčenjem in analizo v laboratoriju (hlajenje, skladiščenje, transport in predobdelava vzorcev). Poleg tega pa obstajajo še drugi pomembni razlogi za spremljanje kakovosti odpadnih vod in sicer nadzor postopka čiščenja v čistilnih napravah, zaščita bioloških čistilnih naprav pred vplivom toksičnih snovi in potreba po izboljšanju znanja o odpadnih vodah. Veliko raziskav je bilo opravljenih na področju pitne vode zaradi zdravstvenih in gospodarskih razlogov, vendar pa je dobro znano, da odpadne vode predstavljajo velik problem za zaščito okolja pred kemičnimi in patogenimi snovmi, ki lahko močno vplivajo na zdravje ljudi. Če je očitno, da je potrebno klasičnemu postopku dati prednost za zagotavljanje zakonodajne skladnosti in tudi zaradi pomanjkanja ustreznih on-line sistemov pa ni mogoče izvajanje ustreznega nadzora čiščenja odpadnih vod kot tudi priprave pitnih vod brez on-line spremljanja kakovosti, zato lahko rečemo, da sta oba postopka dopolnilna za večino meritev (Thomas in Pouet, 2005).

2.3.1 Umerjanje on-line merilnikov

Umerjanje on-line merilnikov temelji na delni regresiji najmanjših kvadratov (PLS, ang. partial least squares regression), to je posredna kemometrijska metoda, ki se pogosto

uporablja in vodi do zanesljivih rezultatov. Ta posredni kemometrijski model je potrebno uporabiti, ker:

- ni poznana točna sestava vode,
- so možne povezave med parametri,
- referenčne metode niso brez napak.

Postopek umerjanja, ki temelji na PLS regresiji vključuje naslednje korake:

- odkrivanje in odpravljanje napačnih vrednosti,
- izbiro neodvisnih valovnih dolžin z najvišjo korelacijo z merjenim parametrom
- linearno regresijo (Rieger in sod., 2006).

Globalno umerjanje on-line merilnikov je opravljeno za tipične vode (surova in obdelana komunalna odpadna voda, rečna voda, pitna voda, ...) in ga opravi in zagotavlja proizvajalec. Pri on-line merilnikih, ki delujejo po principu absorpcijske spektroskopije, temelji na vnaprej določenih valovnih dolžinah za določen parameter z uporabo algoritma, ki temelji na delni regresiji najmanjših kvadratov (PLS) s pomočjo podatkovnih nizov (na primer za odpadne vode iz različnih čistilnih naprav) in jih proizvajalec stalno izpolnjuje (Rieger in sod., 2006).

Zaradi specifične sestave vode je globalno umerjanje potrebno prilagoditi tipu vode, ki ga želimo meriti. To opravimo s tako imenovanim lokalnim umerjanjem, ki temelji na osnovi primerjanja rezultatov klasičnega laboratorijskega postopka in on-line merjenja.. Tako prilagodimo on-line merilnike na netipične (lokalne) razmere (na primer za industrijsko odpadno vodo) in dosežemo višjo stopnjo natančnosti. Z lokalnim umerjanjem povečamo pravilnost, natančnost in dolgoročno stabilnost rezultatov. Vendar je vseeno potrebno poudariti, da je potrebno veliko časa za umerjanje on-line merilnikov za industrijsko odpadno vodo ali posebne spojine. Poleg tega je umerjanje potrebno ponoviti, če se sestava vode spremeni (Rieger in sod., 2006).

Izkušnje so tudi pokazale, da je iz referenčnih podatkov težko doseči dobre rezultate pri umerjanju on-line merilnikov, zato je nujno upoštevati naslednje:

- enakomerna porazdelitev referenčnih meritev na merjenem območju,
- referenčne meritve morajo upoštevati časovno in prostorsko spremenljivost vode,
- analiziranje enakih vzorcev po on-line in laboratorijski metodi,
- pravilno in natančno izvajanje laboratorijskih meritev,
- z večanjem števila referenčnih meritev se vpliv napak zmanjšuje (Rieger in sod., 2006).

S področja umerjanja on-line merilnikov je bila narejena obsežna raziskava (Rieger in sod., 2006), ki je bila opravljena na štirih čistilnih napravah in eni pilotni čistilni napravi v Švici za tri parametre (KPK, NOx-N in TSS). Rezultati so pokazali, da se z uporabo lokalnega umerjanja vrednosti, ki jih podajo on-line merilniki bližje tistim, ki jih podajo standardizirane metode za vse merjene parametre.

2.3.2 On-line spremljanje fizikalnih lastnosti vode

Fizikalne lastnosti odpadne vode kot so prevodnost, temperatura, motnost in oksidacijsko-redukcijski potencial (ORP) se že nekaj časa preprosto spremlja s potopnimi sondami. Te iste lastnosti se on-line spremlja tudi v vodarnah pri pripravi pitne vode. Najpogostejši parametri, ki se spremljajo on-line, so temperatura, prevodnost in oksidacijsko-redukcijski potencial (Thomas in Pouet, 2005).

Merjenje skupnih suspendiranih trdnih snovi (TSS) v odpadni vodi vedno predstavlja izziv zaradi večjega števila korakov (filtracija, sušenje in tehtanje), ki so potrebni za izvedbo analize v laboratoriju. Vsak korak pri analizi je lahko vir napak, zato se poskuša razviti senzorje, ki bi poleg motnosti s pomočjo korelacije merili tudi skupne suspendirane snovi, vendar dobre rezultate preprečujeta velika heterogenost trdnih snovi in prisotnost koloidnih delcev (Thomas in Pouet, 2005), zato ne preseneča, da so bile narejene številne študije za on-line spremljanje TSS. Rezultati (R^2 je bil 0,77) so v primeru raziskave, ki je bila opravljena v odpadni vodi petrokemične industrije (Khorassani in sod., 1999) potrdili, da je TSS težje meriti on-line.

2.3.3 On-line spremljanje kemijskih parametrov

V odpadni vodi se spremlja mnogo kemičnih snovi, vendar le redke so primerne za on-line merjenje. Za merjenje kovin v odpadni vodi je bilo narejeno veliko poskusov za on-line spremljanje s pomočjo elektrokemijskih tehnik, vendar brez pravega uspeha, ker ni bila dosežena dovolj nizka meja zaznavanja (Thomas in Pouet, 2005).

Že več let se uspešno on-line spremlja hranilne snovi. Njihovo spremljanje ima velik pomen zaradi preprečevanja pojava eutrofikacije površinskih vod. On-line merjenje nekaterih dušikovih spojin (amonij in nitrat) se uspešno izvaja že preko 20 let. V začetku so se uporabljale ionoselektivne elektrode (ISE), kasneje pa so bile razvite potopne sonde, ki merijo s pomočjo UV spektroskopije. Merjenje nitrata s pomočjo UV spektroskopije je najboljši način, ker je signal nitrata preprosto prepoznati iz spektra odpadne vode. Druge oblike dušika se redko spremljajo, predvsem zaradi nizkih koncentracij in njihove nestabilnosti (Thomas in Pouet, 2005).

Optični senzori temeljijo na interakciji svetlobe (UV-VIS, IR) z vzorcem. Meri se absorpcija, fluorescenca ali vibracijska lastnost kemičnih zvrsti, da se ugotovi koncentracijo določenega parametra kot so BPK, KPK ali TOC (Bonastre in sod., 2005). Na tržišču so že dalj časa prisotni senzori za spremljanje skupnih parametrov kot so BPK, KPK in TOC (celotni organski ogljik), ki so najpogosteje merjeni parametri v vodi. Za on-line merjenje KPK se uporabljata dve metodi in sicer kisikova elektroda in pa sistem z UV spektroskopijo. Obe metodi sta bili najprej preizkušeni v odpadnih vodah petrokemične industrije, vendar je bila nižja meja zaznavnosti (5 mg L^{-1}) dosežena z UV spektroskopijo (Thomas in Pouet, 2005).

Na področju on-line spremljanja kemijskih parametrov je bilo opravljenih veliko raziskav, kar nekaj tudi z uporabo UV spektroskopije. Študije so potekale tako v komunalni kot industrijski odpadni vodi. Za vsako raziskavo je bilo opravljeno veliko število vzorcev (Khorassani in sod., 1999 več kot 50 za vsak parameter). Vrednosti, ki so jih podali on-line merilniki, so dobro primerljive s tistimi, ki so jih podale standardizirane metode, saj so vrednosti koeficientov R^2 med 0,89 (za parameter KPK, območje merjenja je bilo med 0 in 150 mg L^{-1}) in 0,99 (za parameter NO_3^- , območje merjenja med 0 in 50 mg L^{-1}) medtem ko v drugi študiji (Hofstaedter in sod.), kjer so uporabili instrument, ki meri nitrat, KPK in TSS, navajajo vrednost koeficienta R^2 za parameter $\text{NO}_3\text{-N}$ 0,95 in za parameter KPK pa le 0,77.

2.3.4 Preverjanje on-line merjenja

Pri izvajanju meritev z on-line metodami je pomembno upoštevanje sledljivosti, kar zahteva izbor pravih merilnikov za izvajanje meritev, ki morajo biti umerjeni s pomočjo ustreznih postopkov in standardov, kar zagotavlja jasno razmerje med končnim rezultatom in popolnim merilnim sistemom. On-line metode se lahko uporabljajo le, če se dokaže, da je z njimi mogoče dobiti enakovredne rezultate, s tistimi, ki jih podajajo standardizirane metode. Preverjanje se izvede z uporabo standardnih raztopin, kar zahteva veliko časa. Enakovrednost med metodama je potrebno statistično preveriti, običajno z uporabo linearne regresije. Kljub vsemu pa so za on-line merjenje nekatere prilagoditve potrebne, saj je potrebno upoštevati, da meritve niso enakomerno porazdeljene po merilnem območju (Thomas in Pouet, 2005).

2.3.5 Slabosti on-line spremljanja kakovosti vod

Čeprav ima on-line spremljane parametrov v vodi veliko prednosti, moramo opozoriti tudi na nekatere težave, ki se lahko pojavijo pri uporabi potopnih sond, ki merijo s pomočjo absorpcije v UV spektru svetlobe.

Največja težava je, da nekatere snovi ne absorbirajo v UV spektru (Vaillant in sod., 2002) kot na primer sladkorji, ki jih v večji količini najdemo v industrijski odpadni vodi iz prehranske industrije v manjši meri pa so prisotni v komunalni odpadni vodi. Pri spremljanju odpadnih vod je prisotno veliko tveganje, da pride do zamašitve, zamazanosti in obraščanja sond, zato je potrebna pogosta kontrola in ustrezno čiščenje. Tveganje zmanjšamo z uporabo sond, ki imajo vgrajene mehanske brisalce stekel. Težave predstavljajo tudi vode, ki so močno obremenjene, ker lahko pride do previsokih koncentracij, ki jih sonda ne uspe zmeriti. V takih primerih je potrebno zagotoviti avtomatsko redčenje vode. Pri spremljanju industrijskih odpadnih vod se pogosto dogaja, da prihaja do velikih nihanj v koncentracijah in količini odpadne vode, zato je potrebno spremljanje pravilno načrtovati.

Za on-line spektroskopijo je značilna nižja selektivnost na nizkem območju koncentracij (Rieger in sod., 2006) in ta omejena selektivnost povzroča večje napake in včasih omogoča le delne kvantitativne napovedi.

2.5.6 Prihodnost on-line merjenja

Okoljska vprašanja igrajo vedno večjo vlogo vsakdanjem življenju, zato je očitno, da so prisotna stalna prizadevanja za izboljšanje stalnega spremljanja vode. Iz tega vidika se pričakuje razvoj novih on-line sistemov v dveh smereh:

- razvoj novih robustnejših in zanesljivejših merilnikov.

Raziskovanje je usmerjeno v doseganje najvišje možne specifičnosti, minimiziranje vpliva motenj in zagotavljanje dolge življenjske dobe, saj je stabilnost bistvenega pomena za odpravljanje napak. Glavni izziv pa je zagotoviti dobro delovanje elektronskih naprav v spremenljivih pogojih (spremembe vlažnosti, temperature in pretoka) in uporaba novih materialov.

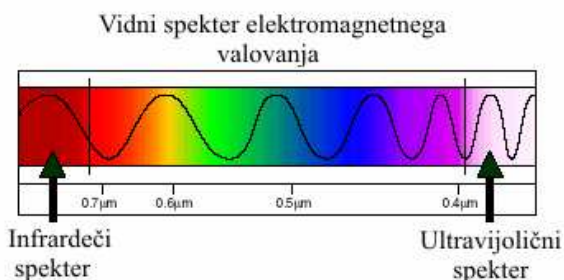
- razvoj v smeri popolne avtomatizacije kemične analize.

To vključuje uporabo tehnike umetne inteligence, ki bi bila odgovorna za učinkovit nadzor celotnega sistema kot tudi za ustrezen prenos podatkov. Glavni cilj je spremljanje rezultatov na različnih točkah z oddaljene lokacije s pomočjo ustreznega komunikacijskega omrežja za razliko od klasičnega postopka, kjer se odvzeti vzorci vodijo na analizo v laboratorij oziroma modernejšega pristopa, kjer se analize opravijo na mestu samem in rezultati shranjujejo v računalnik. Razvite so bili posebne računalniške aplikacije, ki simulirajo obnašanje ljudi, ko se soočajo z določenimi situacijami in sprejemajo odločitve za pogostost izvajanje analize, umerjanje merilnikov, ponavljanje nesmiselnih meritev in nepravilno delovanje merilnikov (Bonastre in sod., 2005).

Veliko raziskav je usmerjenih za on-line določanje kovinskih sestavin s pomočjo elektrokemijske tehnike merjenja, posebnih organskih spojin z uporabo IR optičnih merilnikov in KPK in BPK s pomočjo biosenzorjev (Bonaster in sod., 2005).

2.4 UV in VIS spektroskopija

O absorpciji ultravijolične (UV) ali vidne (VIS) svetlobe govorimo, kadar imamo izvor, ki emitira svetlobo z valovno dolžino med 180 - 800 nm (Slika 2). Pri tem lahko merimo prepustnost (T) ali absorbanco (A). Absorbanca je merilo za jakost absorpcije. Absorpcija je spektrometersko definirana kot proces, pri katerem določena kemijska zvrst (molekula, atom, ion) v mediju prepustnem za svetlobo, zmanjša selektivno jakost določene frekvence elektromagnetnega sevanja. Jakost se zmanjša le na tistih frekvencah, ki jih določena zvrst absorbira (Skoog in sod., 1992).



Slika 2: Infrardeči, vidni in ultravijolični spekter elektromagnetnega valovanja

Če presvetlimo raztopino določene snovi z monokromatsko svetlobo intenzitete I_0 , bo imela prepuščena svetloba manjšo intenziteto I (Slika 3).



Slika 3: Razlika v intenziteti prepuščene svetlobe

Na sliki 4 je levo prikazana kiveta s topilom, desno pa kiveta z vzorcem s koncentracijo c . Razmerje med intenzitetama prepuščene in vpadne svetlobe imenujemo prepustnost (T), ki pove odstotek prepuščene svetlobe:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

T.....prepustnost
 I.....jakost prepuščene svetlobe
 I_0jakost vpadne svetlobe

Absorbanca (A) je podana z naslednjo enačbo:

$$A = -\log_{10} T \quad (2)$$

2.5.1 Lambert-Beerov zakon

Zvezo med absorbanco in koncentracijo snovi v kiveti opisuje Lambert-Beerov zakon, ki pravi, da je velikost absorbance premo sorazmerna koncentraciji snovi (c), dolžini optične poti svetlobnega žarka (l) in molarnemu ekstinkcijskemu koeficientu (ϵ), ki je značilen za določeno snov:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (3)$$

A.....absorbanca

ϵ ekstinkcijski koeficient

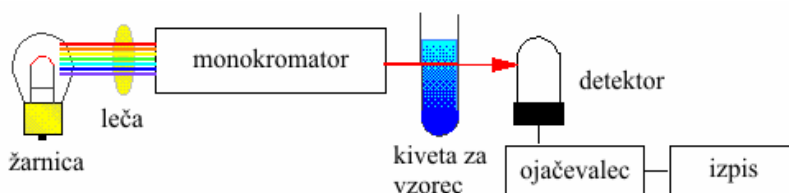
c.....koncentracija snovi

Enota za absorbanco je m^{-1} . Dolžino optične poti merimo v cm, molarni absorpcijski koeficient v $cm^{-1} mol^{-1}$ lahko pa uporabljamo tudi druge vrste koncentracij in ustrezne ϵ .

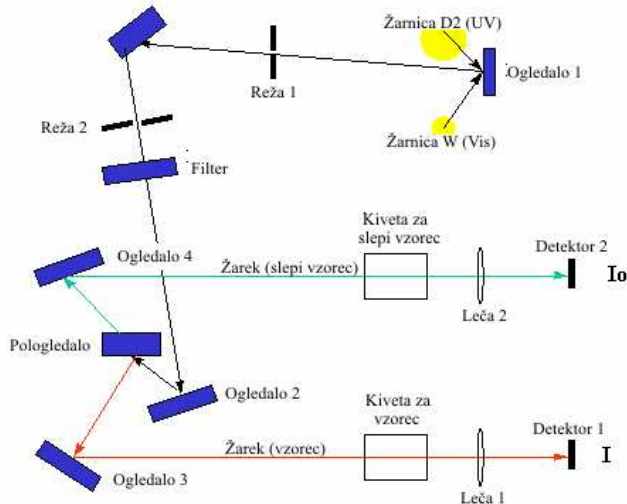
Zveza med absorbanco in dolžino optične poti je linearna, v laboratoriju pa se srečamo tudi z odstopanji od linearnosti. Vzrok je lahko v kemični naravi snovi, ki jo merimo, ali pa nastane napaka zaradi merjenja izven linearnega merilnega območja. Tudi pri merjenju absorbance velike koncentracije snovi, je ϵ nelinearna funkcija koncentracije. Ob visokih koncentracijah pride namreč do vpliva delcev topljenca na porazdelitev naboja na sosednjih molekulah, kar lahko spremeni absorpcijske lastnosti snovi pri dani valovni dolžini. Napakam se izognemo tako, da izdelamo umeritveno krivuljo s standardnimi koncentracijami snovi in nato merimo samo v linearnem območju umeritvene krivulje (Skoog in sod., 1992).

Zvezo med absorbanco in uporabljeno valovno dolžino imenujemo absorpcijski spekter. Le-ti so za posamezne molekule različni zato, ker je valovna dolžina absorbirane svetlobe odvisna od funkcionalnih skupin ali razporeditve atomov v vzorcu. Absorpcijski spekter lahko uporabimo za identifikacijo posamezne snovi, saj je odvisen predvsem od kemične strukture molekule in je zato pri določeni valovni dolžini za določeno snov značilen. Na absorpcijski spekter vpliva tudi okolje molekul: pH topila, polarnost topila ali sosednjih skupin in relativna orientacija sosednjih molekul (Skoog in sod., 1992).

Instrumenti za merjenje absorbance oz. prepustnosti so spektrofotometri. Spektrofotometer izbere določeno valovno dolžino s pomočjo monokromatorja in jo usmeri na režo. Kot izvor svetlobe se običajno uporabljata dve žarnici, ena za vidno in ena za UV območje. Za režo gre svetlobni žarek skozi vzorec, kjer se del svetlobe absorbira, intenziteta prepuščene svetlobe pa se izmeri fotoelektrično, navadno s pomočjo fotopomnoževalke, ki prevede optični signal v ustrezno električno napetost. Vzorec se nalije v kiveto, ki je narejena iz stekla, kvarčnega stekla ali kakšnega drugega prozornega materiala. Spektrofotometer lahko deluje kot enožarkovni (Slika 4) ali dvožarkovni instrument. Pri dvožarkovnem (Slika 5) se žarek razcepi na dva enaka žarka, ki istočasno presvetlita kiveto z vzorcem in referenčno raztopino (slepi vzorec). Tako se izognemo prispevku absorpcije, ki ni odvisen od koncentracije snovi. Pri enožarkovnih inštrumentih vrednosti referenčnega vzorca odštejemo naknadno.



Slika 4: Shema enožarkovnega fotometra



Slika 5: Shema dvožarkovnega fotometra

Absorpcijsko spektroskopijo najpogosteje uporabljamo za:

- merjenje koncentracije določene snovi,
- kvalitativno analizo snovi,
- zasledovanje kemičnih reakcij (predvsem pri encimatiki),
- raziskave strukture DNA,
- študije strukturnih lastnosti proteinov, vezave majhnih molekul na proteine in medmolekulskih interakcij protein – protein (Skoog in sod., 1992).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Standardne metode za spremljanja onesnaženosti vod so manj ustrezne za kvaliteten nadzor, saj je čas, ki preteče od vzorčenja do analize, ki jo izvedemo v laboratoriju v določenem času, predolg (Bonastre in sod., 2005). Za nadzor onesnaženja vod v realnem času so bile razvite potopne sonde, ki omogočajo tako imenovano on-line spremljanje različnih parametrov, ne zahtevajo vzorčenja in dolgotrajnih analiz v laboratoriju.

Do leta 2001 so se kontinuirano spremljali le glavni parametri. Za ta namen so bili običajno zgrajeni celotni objekti, ki so potrebovali napajanje, napeljave in kompleksne merilne sisteme. Ti potrebujejo kemikalije, redno kontrolo in drage pogodbe o vzdrževanju. Poleg tega ti sistemi potrebujejo vzorčevalne naprave in v nekaterih primerih tudi membransko filtracijo pred analizo. Cena takšnih sistemov je visoka in ne omogoča izgradnje merilne mreže, ki bi kakovostno, enostavno in v celoti pokrila določeno širše območje. V letu 1999 so bile razvite prve potopne sonde za kontinuirano merjenje z uporabo spektroskopije. Začetni merilniki so uporabljali samo eno valovno dolžino. Novejši merilniki merijo celoten spekter vzorca v ultravijoličnem in vidnem delu spektra (UV/VIS spektroskopija). Najnovejši razvoj programske opreme, kemometrija in baza podatkov omogočajo večparametrsko merjenje z eno samo sondo, katere rezultati se zelo dobro ujemajo s klasičnimi laboratorijskimi metodami (Holobar, 2008).

On-line merilniki, ki smo jih uporabili, delujejo na principu absorpcije svetlobe v UV območju. Metodo omejuje Lambert-Beerov zakon, ker je linearna odvisnost med absorpcijo in koncentracijo le v ozkem merilnem območju. Nelinearnost je posledica dveh faktorjev:

- Instrumentalni-nemonokromatska svetloba izvora povzroča premaknjen vrh vzbujevalne črte.
- Kemijski-če povečamo koncentracijo se v raztopini lahko tvorijo skupki, ki imajo drugačno valovno dolžino absorpcije.

3.1 On-line merilniki

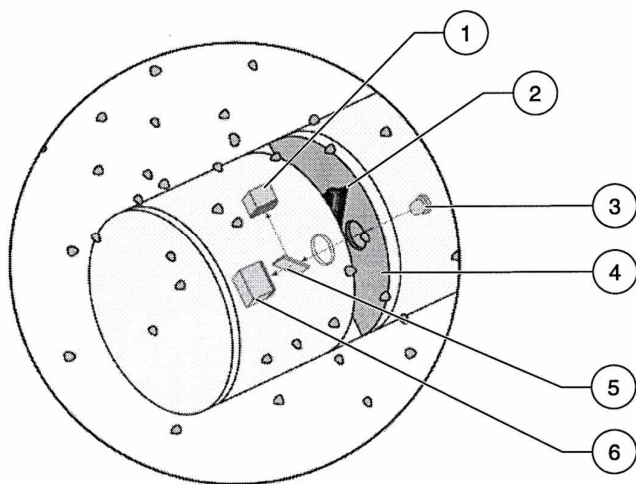
On-line merilni inštrumenti, ki smo jih uporabljali, so potopni UV spektrometri, ki merijo kontinuiran spekter neposredno v samem vzorcu. V merilnem delu sonde prehaja žarek skozi vzorec od vira svetlobe do detektorja. Snovi, ki se nahajajo med virom svetlobe in detektorjem, absorbirajo svetlobo. Del svetlobe se vodi preko vzorca, drugi del pa direktno na detektor, kjer dobimo tako dva žarka (merjeni in referenčni). Tako se kompenzira vpliv motnosti (Hach, 2005).

Za on-line sonde so značilni nizki stroški vzdrževanja ter obratovanje brez reagentov in vzorčenja, saj merijo neposredno potopljene v medij brez priprave vzorca. V primerih, ko iz gradbeno-tehničnih razlogov neposredno merjenje v mediju ni mogoče ali ko je zaradi obremenjenosti medija potrebno merjenje filtriranega vzorca, se uporablja zelo natančna pretočna različica sonde (Hach, 2005). Uporablja se jih v prezračevalnih bazenih komunalnih čistilnih naprav, neprečiščenih vodah, površinskih vodah in pripravljeni pitni vodi. Prav tako jo je mogoče uporabiti za nadzor odtoka s čistilne naprave (Hach, 2005). Pomembno je, da izberemo sondo z ustrezno dolžino merilne celice za predvideno uporabo. Na splošno velja, da čistejša voda zahteva večjo dolžino

merilne celice. Za spremljanje parametrov (KPK, BPK, TOC) v pitni vodi se uporabljata sondi dolžine 50 mm ali 5 mm. Odpadne vode pa se spremlja s sondama z dolžino merilne celice 2 mm ali 1 mm (Hach, 2005).

3.1.1 Princip merjenja potopnih sond HACH

V vodi raztopljene spojine absorbirajo UV svetlobo in tako se količina snovi določi s pomočjo UV detektorja. Shema delovanja je prikazana na sliki 6.



Slika 6: Princip merjenja Hach LANGE sond (Hach, 2005:10)

Legenda:

- | | | |
|-----------------------|----------------------|--------------------------|
| 1. Merilni element | 3. UV izvor svetlobe | 5. Leča |
| 2. Dvostransko steklo | 4. Merilna celica | 6. Referenčni sprejemnik |

3.1.2 Sonda NITRATAX plus sc

V vodi raztopljeni nitrat absorbira UV-svetlobo z valovno dolžino pod 250 nm. Ta lastna absorpcija nitrata omogoča fotometrično določitev koncentracije nitrata brez reagentov, s senzorjem neposredno v mediju. Ker način temelji samo na vrednotenju (nevidne) UV-svetlobe, je obarvanje medija brez vpliva (Hach, 2005).

NITRATAX plus sc sonda meri tako, da je neposredno potopljena v medij, brez črpanja in brez priprave vzorca. Merilno območje sonde je $0\text{-}50 \text{ mg L}^{-1} \text{ NOx-N}$. Merilna vrednost je prikazana kot $\text{mg L}^{-1} \text{ NOx-N}$ ali v $\text{mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$. Sonda je opremljena z dvožarkovnim absorpcijskim fotometrom, ki preprečuje vpliv kalnosti in mehanskim čiščenjem merilnega okenca z brisalцем (Hach, 2005).

Primerna je za uporabo v bazenih na komunalnih čistilnih napravah, površinskih vodah, neprečiščenih vodah in pripravljeni pitni vodi. Prav tako jo je mogoče uporabiti za nadzor odtoka s čistilnih naprav (Hach, 2005).



Slika 7: NITRATAX plus sc sonda

3.1.3 Umerjanje sonde NITRATAX plus sc

Uporabljali smo pretočno različico sonde NITRATAX plus sc z merilno celico 2 mm, ki je primerna za merjenje $\text{NO}_x\text{-N}$ v območju med $0,1\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$. Sonda je bila že v vsakodnevni uporabi, zato je bilo potrebno le čiščenje in kontrola umerjanja.

Pripravili smo standardno raztopino natrijevega nitrata s koncentracijo $\text{N } 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Natrijev(V) nitrat smo sušili 24 ur pri 105°C , ohladi v eksikatorju, zatehtali $6,0671 \text{ g}$ soli in jo raztopili v deionizirani vodi v 1000 ml bučki. Z redčenjem smo pripravili raztopine s koncentracijami $\text{N } 15, 30$ in 50 mg L^{-1} , da smo preverili natančnost sonde NITRATAX plus sc.

3.1.4 Mejenje $\text{NO}_x\text{-N}$ s sondo NITRATAX plus sc

Parameter $\text{NO}_x\text{-N}$ smo merili v različnih vzorcih odpadne vode. Najprej smo zmerili nerazredčen vzorec, nato pa smo vzorec umetno kontaminirali tako, da smo dodajali standardno raztopino, katere koncentracija je bila 50 mg N L^{-1} ali pa smo dodajali deionizirano vodo. Po končanem merjenju smo vse vzorce shranili v plastenke in jih zamrzili, da smo jim kasneje določili $\text{NO}_x\text{-N}$ še po standardizirani metodi.

3.1.5 Sonda UVAS plus sc

V vodi raztopljene organske spojine absorbirajo UV svetlobo, zaradi česar predstavlja merjenje UV absorpcije samostojen parameter vsote obremenitve vode z raztopljenimi organskimi snovmi. Pri pripravi pitne vode ima določanje kvalitete vode brez kemikalij z laboratorijskimi fotometri na filtriranih vzorcih že dolgo tradicijo (Hach, 2005).

UVAS sc potopna sonda vsebuje dvožarkovni absorpcijski fotometer, ki učinkovito odpravlja vpliv motnosti. Spektralni absorpcijski koeficient pri 254 nm služi kot merilo organskih snovi. Referenčno valovno dolžino 550 nm pa se uporablja za avtomatsko izhodiščno nadomestilo in popravek motnosti. Motnost se opravi z merjenjem SAC pri 550 nm, in to vrednost odšteje od SAC meritve pri 254 nm. Pripadajoči krmilnik krmili potek meritev z bliskovnim fotometrom in opravlja mehansko čiščenje merilnih okenc z brisalco ter prikazuje merilno vrednost kot SAC₂₅₄ v m⁻¹. SAC₂₅₄ je samostojen skupni parameter za raztopljene organske sestavine vode in ocenjuje podobno kot drugi skupni parametri vedno samo eno posebno frakcijo obremenitve vode. Iz tega razloga je medsebojno preračunavanje iz enega skupnega parametra v drugega kljub njihovim številnim skupnim značilnostim možno le pogojno. Če je med SAC₂₅₄ in drugim skupnim parametrom kljub temu najdena korelacija, je preračunane merilne vrednosti sonde UVAS sc mogoče prikazati kot mg L⁻¹ KPK, TOC ali BPK. Za določitev korelacije mora merjenje SAC krivulje potekati nekaj dni, ker samo redni dnevni potek z izrazitimi fazami nizke in visoke obremenitve, kot je to značilno pri komunalnih odplakah, ni dovolj za zadovoljivo pretvorbo. Poleg nekaj dnevnega merjenja je za točnost rezultatov potrebno tudi:

- vzeti reprezentativni vzorec iz merilnega mesta in sonde UVAS sc,
- odčitati ustrezno vrednost SAC in
- izvesti laboratorijsko določitev koncentracije parametra za korelacijo (Hach, 2005).

Ko je za skupni parameter možno uporabiti on-line meritve, so odločilnega pomena za odločitev v prid sonde UVAS sc plus sledeči faktorji:

- najvišja razpoložljivost merilnih vrednosti,
- minimalni stroški investicije,
- vgradnje in servisiranja oz. vzdrževanja.

Pri medijih s trdnimi delci je merjenje SAC s sondo UVAS sc plus vedno potrebno dopolniti z merjenjem trdnih delcev oz. merjenjem motnosti (Hach, 2005).



Slika 8: UVAS plus sc sonda

3.1.6 Umerjanje sonde UVAS sc plus 2 mm

Pred meritvami različnih vzorcev odpadnih vod je bilo potrebno sondo najprej umeriti. Sonda UVAS sc plus 2 mm je primerna za merjenje KPK v območju 0-2800 mg L⁻¹. Odločili smo se, da bomo sondo umerili na dve točki z uporabo standardnih raztopin kalijevega hidrogen ftalata. Kalijev hidrogen ftalat smo sušili pri 105°C 120 minut, ohladili v eksikatorju, da se ne navlaži in nato zatehtali natančno 0,4251 g na analitski tehtnici. Sol smo kvalitativno prenesli v 1000 ml bučko in raztopili v deionizirani vodi. Tako smo pripravili standardno raztopino s KPK 500 mg L⁻¹. To raztopino smo potem redčili, da smo dobili nižje vrednosti standardne raztopine. Standardnima raztopinama s teoretičnima vrednostma 100 in 500 mg L⁻¹ KPK smo zmerili SAC254 in na osnovi teh vrednosti naredili korelacijo na KPK. Korelacijo smo uporabili, ker smo za umerjanje uporabili čisto standardno raztopino.

Iz standardne raztopine s KPK 500 mg L⁻¹ smo z redčenjem z deionizirano vodo pripravili tudi raztopine KPK teoretičnih vrednosti 100, 200, 300 in 400 mg L⁻¹, ki smo jih uporabili za preverjanje UVAS sc plus 2 mm sonde in raztopine s teoretičnimi vrednostmi KPK 10, 20, 30 in 50 mg L⁻¹, ki smo jih uporabili za umerjanje in preverjanje UVAS sc plus sonde 50 mm, s katero smo merili KPK v površinski vodi.

3.1.7 Umerjanje sonde UVAS sc plus 50 mm

Sonda UVAS sc plus 50 mm je primerna za merjenje nižjih vrednosti KPK, saj je njeno merilno območje med 0,01 in 90 mg L⁻¹ in se priporoča za nadzor površinskih in pitnih vod. Sondo smo umerili na dve točki z uporabo raztopin kalijevega hidrogen ftalata, ki so ustrezale koncentraciji 10 in 50 mg L⁻¹ KPK tako, da smo zmerili SAC254 in naredili korelacijo na KPK.

3.1.8 Merjenje KPK s sondo UVAS sc plus 2 mm

Merili smo različne odpadne vode. Najprej smo zmerili nerazredčen vzorec in na osnovi vrednosti, smo se odločili za redčenje z deionizirano vodo, če je bila vrednost KPK višja od 500 mg L⁻¹ oziroma za dodajanje standardne raztopine, če je bila vrednost nižja od 100 mg L⁻¹. V nadaljnjih merjenjih smo se odločili, da nekaterim odpadnim vodam dodamo še raztopino s teoretično vrednostjo KPK 2000 mg L⁻¹, da bi preverili še višje območje sonde. Po končanem merjenju smo po 100 ml vzorca shranili v plastenke in jih zamrznili, da smo jim kasneje določili KPK še po standardizirani metodi.

3.2 Standardizirane analizne metode

Pri eksperimentalnem delu so bile uporabljene standardizirane analizne metode, ki jih predpisujejo ISO standardi za spremljanje onesnaženosti odpadnih in površinskih vod.

3.2.1 Določanje nitrita in nitrata z ionsko kromatografijo

Nitrit in nitrat sta negativno nabiti molekuli in zato zelo primerni za določevanje s pomočjo ionske kromatografije.

3.2.2 Ionska kromatografija

Kromatografske metode so vrste analitskih tehnik, ki spadajo med separacijske metode in se v analizi kemiji uporabljajo za kvalitativno in kvantitativno določevanje analitov v vzorcih. V to skupino spada tudi ionska kromatografija, ki se uporablja za merjenje nabitih molekul, ionov.

Kromatografske tehnike so sestavljene iz tako imenovane mobilne faze in stacionarne faze, ki skupaj sestavljata kromatografski sistem. Za vse kromatografske ločitve velja, da je vzorec raztopljen v mobilni fazi, ki je lahko plin, tekočina ali superkritični fluid. Mobilna faza se giblje skozi nepremično stacionarno fazo. Osnova delovanja vseh kromatografskih metod je porazdelitev analita med mobilno in stacionarno fazo. Mobilna in stacionarna faza se ne smeta mešati oziroma raztapljati druga v drugi.

Ionska kromatografija (IC) je sodobna analitska tehnika za določevanje ionskih zvrsti in je predstavnica tekočinske kromatografije. Njen glavni element predstavlja kolona, ki je napolnjena z določenim ionskim izmenjevalcem, ki ga imenujemo nosilec (stacionarna faza). Mobilno fazo z vzorcem potiskamo skozi kolono pod visokim pritiskom s

posebnimi črpalkami. Komponente vzorca različno hitro potujejo skozi kolono in se iz nje ločeno eluirajo. Tam jih zaznamo s specifičnimi detektorji. Pri IC se najpogosteje uporablja detektor električne prevodnosti, saj je prevodnost splošna lastnost ionskih zvrsti. Električni signali, ki jih posreduje detektor, se kažejo kot vrhovi, celotno krivuljo imenujemo kromatogram. Čas, ki je potreben, da posamezna komponenta pri idealnih pogojih preteče skozi kolono, imenujemo retenzijski čas. Pri določenih kromatografskih pogojih je retenzijski čas za vsako komponento konstanta. Na osnovi primerjave teh časov z retenzijskimi časi znanih spojin ugotavljamo kvalitativno sestavo vzorca. Površina pod vrhom je sorazmerna koncentraciji in podaja kvantitativno informacijo. V praksi poskušamo doseči čim boljše ločitev v čim krajšem času z optimizacijo vseh parametrov in komponent kromatografskega sistema. Za uspešno kromatografsko ločitev je potrebno poiskati kompromis med ločljivostjo med posameznimi vrhovi, hitrostjo ločitve in kapaciteto kolone (Brodnjak Vončina, 2006).

Ionska kromatografija je uporabna metoda za kemijsko analizo vode, s katero lahko merimo koncentracije glavnih anionov kot so fluorid, klorid, nitrat, nitrit, sulfat in fosfat, lahko pa merimo tudi glavne katione kot so litij, natrij, amonij, kalcij, kalij in magnezij v koncentracijah μL^{-1} . Z ionsko kromatografijo lahko merimo tudi koncentracijo organskih kislin.

Koncentracija iona se izračuna z uporabo površine pod kromatografskim vrhom. Večja kot je površina pika, večja je koncentracija določenega iona. Večina aparatov preračuna to sama z uporabo standardov (Skoog in sod., 1998; Turk in sod., 1997).

Prednosti ionske kromatografije pred ostalimi analiznimi metodami:

- hitra določljivost več ionov hkrati,
- ponovljivost,
- minimalne interference,
- večja občutljivost,
- majhen volumen vzorca,
- minimalne napake,
- manjša poraba reagenta.

Uporabili smo ionski kromatograf DIONEX 120 z detektorjem na električno prevodnost, ki ima naslednje pogoje separacije:

- predkolona Ion Pac AG19,
- separacijska kolona Ion Pac AS19,
- supresor ASRS
- eluent KOH gradient,
- pretok 1.0 ml min^{-1} ,
- volumen $50 \mu\text{l}$.

Naprej smo tekoče vzorce filtrirali, da smo odstranili trdne suspendirane snovi. Vzorce smo z injekcijsko iglo 3 krat spirali preko $0,45 \mu\text{m}$ filtra. Vialo, v katero smo filtrirali vzorec, smo predhodno sprali z vzorcem, šele nato smo jo napolnili in analizirali na ionskem kromatografu.

Signali so narisani na osi y, medtem ko so na x osi količine dodanega analita. Regresijska krivulja se izračuna po metodi najmanjših kvadratov.

Koncentracija (c) posameznega iona se izračuna po naslednji enačbi:

$$c = \frac{A - B_0}{B_1} \quad (4)$$

A.....površina kromatografskega vrha

B₀...odsek

B₁...naklon premice

Konstanti B₀ in B₁ dobimo, če potegnemo premico tako, da je vsota kvadratov odklonov od teoretične premice najmanjša. Enačbe za izračun konstant so naslednje:

$$B_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c}) \cdot (A_i - \bar{A})}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \quad (5)$$

$$B_0 = \bar{A} - B_1 \cdot \bar{c} \quad (6)$$

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i \quad (7)$$

$$\bar{c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i \quad (8)$$

kjer je c koncentracija referenčnega vzorca od 1 pa do n in A površina kromatografskih vrhov referenčnega vzorca od 1 do n.

Koncentracija NO_x-N je podana kot vsota NO₂-N in NO₃-N, ker pa ionski kromatograf podaja rezultate le kot NO₂⁻ in NO₃⁻, je pri podajanju skupnih dušikovih oksidov na N potrebno upoštevati še faktorje za preračun. Skupne dušikove okside na N smo preračunali po naslednji enačbi:

$$C_{NOx-N} = 0,304 C_{NO_2^-} + 0,226 C_{NO_3^-} \quad (9)$$

3.2.3 Določanje kemijske potrebe po kisiku-odpadne vode

Vse kemikalije in vsi postopki, ki jih navajamo za določevanje KPK v odpadnih vodah so skladni in citirani iz ISO standarda 6060 (1996).

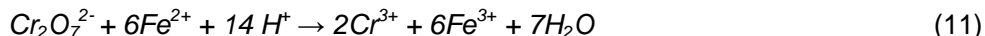
S kemijsko potrebo po kisiku določimo vse organske snovi, ne moremo pa ločiti med biološko razgradljivimi in biološko inertnimi organskimi snovmi.

Za določanje KPK se kot oksidant uporablja kalijev dikromat (K₂Cr₂O₇) zaradi velike oksidacijske sposobnosti, uporabnosti za širok spekter vzorcev in enostavne določitve pribitka dikromata. V žveplovo kislino raztopini se s kalijevim dikromatom večina organskih snovi skoraj popolnoma oksidira v ogljikov dioksid in vodo, zato lahko dobljene vrednosti KPK istovetimo s popolno oksidacijo ogljikovih spojin.

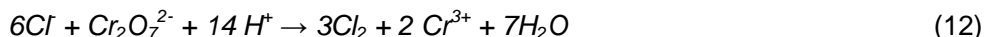
Večina oblik organskih snovi se oksidira s segrevanjem z mešanico kromove in žveplove(VI) kisline. Vzorec refluktiramo v močno kisli raztopini z znano prebitno količino kalijevega dikromata ob pomoči srebrovega(I) sulfata, kot katalizatorja. Po oksidaciji organskih snovi preostane nereducirani dikromat, ki ga titriramo z amonijevim železovim(II) sulfatom (FAS).



Po končani oksidaciji določimo pribitek dikromatnih ionov titrimetrično z amonijevim železovim(II) sulfatom.



Kalijev dikromat oksidira poleg organskih snovi še nekatere anorganske ione, na primer kloridni ion.



Kloridne ione odstranimo iz vzorca z dodatkom živosrebrovega(II) sulfata. Nastane slabo ioniziran živosrebrov(II) kloridni kompleks (stabilnostna konstanta $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^{13}$).



Hlapne alifatske organske spojine z ravno verižno strukturo se ne oksidirajo zadovoljivo, ker so prisotne v parni fazi in ne pridejo v stik s tekočim oksidantom. Zaradi tega dodamo kot katalizator srebrov(I) sulfat. Ker pa srebrov(I) sulfat tvori oborine s halidi, ki se le delno oksidirajo, dodamo živosrebrov(II) sulfat pred začetkom segrevanja.

Za določanje KPK vrednosti $> 30 \text{ mg L}^{-1}$ (odpadne vode) smo uporabili 0,04M (0,24N) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Za pripravo reagentov smo uporabljali le kemikalije analitske čistosti (p.a.).

Ker FAS zelo hitro razpada, smo ga dnevno standardizirali s standardno raztopino $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Določeni količini standardne raztopine dikromata smo dodali žveplovo(VI) kislino in deionizirano vodo. Raztopino smo ohladili v vodni kopeli na sobno temperaturo in titrirali z amonijevim železovim(II) sulfatom ob prisotnosti indikatorja ferroin do preskoka barve. Koncentracijo FAS smo izračunali po enačbi:

$$M_{\text{FAS}} = \frac{V_d \cdot M_d \cdot 6}{V_{\text{FAS}}} = \frac{2,4}{V_{\text{FAS}}} \quad (14)$$

M_{FAS} ...molariteta FAS (mol L^{-1})

V_dvolumen dikromata

M_dmolariteta dikromata ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$)

V_{FAS} ...volumen FAS (ml)

Postopek določitve KPK po standardizirani metodi

V erlenmajerico z obrusom smo odpipetirali vzorec, dodali standardno raztopino kalijevega dikromata in žveplovo(VI) kislino. Na erlenmajerico smo takoj pritrdili povratni hladilnik in odprli hladilno vodo. Vzorec mora zavreti v 10 minutah in potem vreti še 110 minut. Po končanem vretju smo vzorec ohlajali 15 minut in sprali hladilnik z malo deionizirane vode. Erlenmajerico smo odstranili s hladilnika in zmes v vodni kopeli ohladili na sobno temperaturo. Ostanek dikromata smo titrirali z amonijevim železovim(II) sulfatom ob prisotnosti indikatorja ferroin. Čeprav količina indikatorja ni pomembna, smo ga vedno dodajali enako količino. Kot preskok smo vzeli prvo ostro spremembo barve iz modro zelene na rdeče rjavo, čeprav se je po nekaj minutah modro zelena barva lahko spet pojavila.

Postopek je primeren za določanje koncentracije KPK med 30 in 600 mg L⁻¹, zato je bilo pomembno poznavanje pričakovane koncentracije KPK, ker če je le ta presegala vrednost 600 mg L⁻¹, smo vzorec redčiti z deionizirano vodo.

Pri določanju KPK je zelo pomembna natančnost pipetiranja. Razmerje med volumnom standardne raztopine dikromata in vzorca ter žveplovo(VI) kislino mora biti 1:1, ker to razmerje določa vrelna točko (148 °C ± 3 °C), ki je za postopek odločilnega pomena.

Pri vsaki seriji določanja KPK smo delali tudi slepi vzorec po istem postopku kot vzorec, le da smo vzorec zamenjali z deionizirano vodo in pa standardni vzorec, ki ustreza koncentraciji 500 mg L⁻¹ KPK.

Kakovost deionizirane vode smo preverili tudi s paralelnim testom brez razklapljanja sicer pa po popolnoma enakem postopku.

Koncentracijo KPK v vzorcu smo izračunali po naslednji enačbi:

$$KPK = \frac{8000 \cdot C_m \cdot (V_{sl} - V_{vz})}{V_0} \quad (15)$$

KPK...kemijska potreba po kisiku (mg L⁻¹)

C_m..... koncentracija amonijevega železovega(II) sulfata (mol L⁻¹)

V₀..... volumen nerazredčenega vzorca (ml)

V_{sl}..... poraba FAS za titracijo slepega vzorca (ml)

V_{vz}..... poraba FAS za titracijo vzorca (ml)

8000...molekulska masa ½ O₂ (mg mol⁻¹)

Rezultate smo podali 1 mg L⁻¹ natančno.



Slika 9: Določevanje KPK v laboratoriju (odpadne vode)



Slika 10: Pripravljeni vzorci za titracijo

3.2.4 Določanje kemijske potrebe po kisiku-površinske vode

Vse kemikalije in vsi postopki, ki so opisani za določanje KPK površinskih vod so skladni in citirani iz Standard methods for the examination of water and wastewater (Open reflux method, 2005).

Vzorke refluktiramo v močno kislem mediju ob prisotnosti živosrebrovega(II) sulfata z znano prebitno količino kalijevega dikromata in srebrovim(I) sulfatom kot katalizatorjem. Med reakcijo se del dikromata ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) reducira v Cr^{3+} , preostanek pa določimo titrimetrično z raztopino amonijevega železovega(II) sulfata.

FAS zelo hitro razpada, zato ga dnevno standardiziramo s standardno raztopino $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Določeni količini standardne raztopine dikromata (0,00417 M) dodamo žveplovo(VI) kislino in deionizirano vodo ter mešanico ohladimo. Raztopino titrimo z amonijevim železovim(II) sulfatom ob prisotnosti indikatorja ferroin do preskoka barve. Koncentracijo FAS izračunamo po enačbi:

$$M_{\text{FAS}} = \frac{V_d \cdot M_d \cdot 6}{V_{\text{FAS}}} = \frac{0,25}{V_{\text{FAS}}} \quad (16)$$

M_{FAS} ...molariteta FAS (mol L^{-1})

V_dvolumen dikromata

M_dmolariteta dikromata (0,00417 mol L^{-1})

V_{FAS} ...volumen FAS (ml)



Slika 11: Določevanje KPK v laboratoriju (površinske vode)

Postopek

Po tem postopku smo določali KPK vrednost v območju 5-50 mg L⁻¹. Pri tem smo morali biti zelo pazljivi, ker lahko že sled organske spojine na steklovinu ali iz ozračja povzroči velike napake.

V erlenmajerico z obrusom smo odpipetirali vzorec, dodali HgSO₄ v prahu, standardno raztopino kalijevega dikromata in majhno količino žveplove(VI) kisline. Na erlenmajerico smo takoj pritrčili povratni hladilnik in odprli hladilno vodo. Skozi odprti del povratnega hladilnika smo previdno dolili še preostalo žveplovo(VI) kislino. Vzorci so zavreli v 10 minutah in potem vreli še 110 minut. Po končanem vretju smo vzorce ohlajali 15 minut in nato sprali hladilnik z malo deionizirane vode. Erlenmajerico smo odstranili s hladilnika in zmes v vodni kopeli ohladili na sobno temperaturo. Ostanek dikromata smo titrirali s FAS ob prisotnosti indikatorja ferroin. Čeprav količina indikatorja ni pomembna, smo ga vedno dodali enako količino. Kot preskok smo vzeli prvo ostro spremembo barve iz modro zelene na rdeče rjavo, čeprav se je po nekaj minutah modro zelena barva lahko spet pojavila.

Pri vsaki seriji določanja KPK smo delali tudi slepi vzorec po istem postopku kot vzorec. Namesto vzorca smo vzeli deionizirano vodo.

KPK smo izračunali po naslednji enačbi:

$$KPK = \frac{8000 \cdot C_m \cdot (V_{sl} - V_{vz})}{V_0} \quad (17)$$

KPK...kemijska potreba po kisiku (mg L⁻¹)
C_m..... koncentracija FAS (mo L⁻¹)
V₀..... volumen nerazredčenega vzorca (ml)
V_{sl}..... poraba FAS slepega vzorca (ml)
V_{vz}..... poraba FAS za titracijo vzorca (ml)
8000...molekulska masa ½ O₂ (mg mol⁻¹)

Rezultate smo podali 1 mg L⁻¹ natančno.

Motnje pri analizi KPK

Analizo KPK moti predvsem prisotnost kloridnega iona v vzorcu. Ob prisotnosti anorganskih reducentov (nitriti, sulfidi, železo(II)) dobimo višji rezultat. KPK, ki je posledica prisotnosti omenjenih spojin, je vključena v rezultat.

Vpliv prisotnosti kloridnih ionov (Cl⁻) lahko zmanjšamo, vendar ne odstranimo popolnoma, z dodatkom živosrebrovega(II) sulfata (HgSO₄). Le-ta veže kloridni ion kot topen kompleks, ki pa inhibira katalitsko aktivnost srebrovega iona. Če koncentracija kloridnega iona presega 1000 mg L⁻¹, moramo uporabiti modificirano metodo (dodatek živosrebrovega(II) sulfata). Dodati moramo toliko HgSO₄, da vzdržujemo utežno razmerje HgSO₄:Cl⁻ 10:1. Če je koncentracija kloridnega iona še večja, je potrebno uporabiti metodo za določitev KPK v slani vodi.

Aromatski ogljikovodiki in piridin se s tem postopkom le delno oksidirajo. Znale so modifikacije postopka z zelo močno kislino, ki dobro oksidira nekatere organske snovi, oksidira pa le 30 % piridina.

3.2.5 Določanje ortofosfata in celotnega fosforja

Vse kemikalije in vsi postopki, ki jih navajamo za določevanje ortofosfata in celotnega fosforja v odpadnih vodah so skladni in citirani iz ISO standarda 6878 (2004).

Ortofosfatni ioni reagirajo v kisli raztopini, ki vsebuje molibdatne in antimonove ione in tvorijo antimonov fosfomolibdatni kompleks. Redukcija kompleksa z askorbinsko kislino povzroči nastanek modrega molibdatnega kompleksa. Z merjenjem absorbanca pri določeni valovni dolžini dobimo koncentracijo ortofosfata v vzorcu.

Analiza celotnega fosforja vsebuje dve stopnji v postopku: pretvorba vseh oblik fosforja v ortofosfat in kolorimetrična določitev raztopljenega ortofosfata. Organski fosfor-večino organskih snovi prevedemo v ortofosfat z mineralizacijo s kisljinami. Nastali ortofosfat določimo po obarvanju spektrofotometrično.

Postopek

Za pripravo reagentov smo uporabljali le kemikalije analitske čistosti (p.a.).

Najprej smo naredili umeritveno krivuljo, za katero smo uporabili standardno raztopino ortofosfata. Uporabili smo naslednje koncentracije: 0,04; 0,08; 0,1; 0,2; 0,3; in 0,4 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{P L}^{-1}$. V vsako bučko smo med mešanjem dodali 1 ml raztopine askorbinske kisline in nakisano molibdatno raztopino za direktno določitev ortofosfata. Počakali smo 30 minut, da se je razvila barva in vsaki raztopini zmerili absorbanco pri 880 nm. Spektrofotometer smo predhodno umerili na zrak in na slepi vzorec.

V 100 ml erlenmajerico smo odpipetirali največ 40 ml vzorca. V erlenmajerice smo dali steklene palčke, ki omogočajo enakomerno vretje. Dodali smo žveplovo(VI) kislino in premešali. Mešanico smo segrevali do pojava belih par. Vzorce smo ohladili in dodali dušikovo(V) kislino in ponovno segrevali do pojava rjavih par, ki so hitro prešle v bele. Vzorce smo ohladili in tistim, ki niso bili še brezbarvni, med mešanjem dodali še nekaj kapljic dušikove(V) kisline in segrevali, dokler vzorci niso postali brezbarvni. Vzorce smo ohladili in z deionizirano vodo previdno sprali rob erlenmajeric in steklene palčke. Raztopine smo ohladili in jim med mešanjem uravnavali pH med 3 in 10 z dodatkom natrijevega hidroksida ali z raztopino žveplove(VI) kisline. Vrednost pH smo kontrolirali z lističi. Hladne raztopine smo prelili v čiste 50 ml bučke in z majhno količino deionizirane vode sprali erlenmajerice, v katerih smo razklapljali vzorce. V vsako bučko smo med mešanjem dodali raztopino askorbinske kisline in nakisan molibdat ter dopolnili z deionizirano vodo do oznake in dobro premešali. Vzoredno z analizami vzorcev smo po enakem postopku in z istimi množinami reagentov, izvajali tudi slepi test v dveh paralelnih določitvah, le da smo namesto vzorca uporabili ustrezno količino deionizirane vode.

Počakali smo 30 minut, da se je razvila barva in vsaki raztopini zmerili absorbanco pri 880 nm. Najprej smo izmerili absorbanco slepim vzorcem, da smo odšteli ozadje. Analizirali smo tudi en kontrolni referenčni material, da smo preverili točnost meritev.

Koncentracijo ortofosfata ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) ali celotnega fosforja (P) v mg L^{-1} , smo izračunali po naslednji enačbi:

$$P = \frac{(A - A_0) \cdot V_{max}}{f \cdot V_{vz}} \quad (18)$$

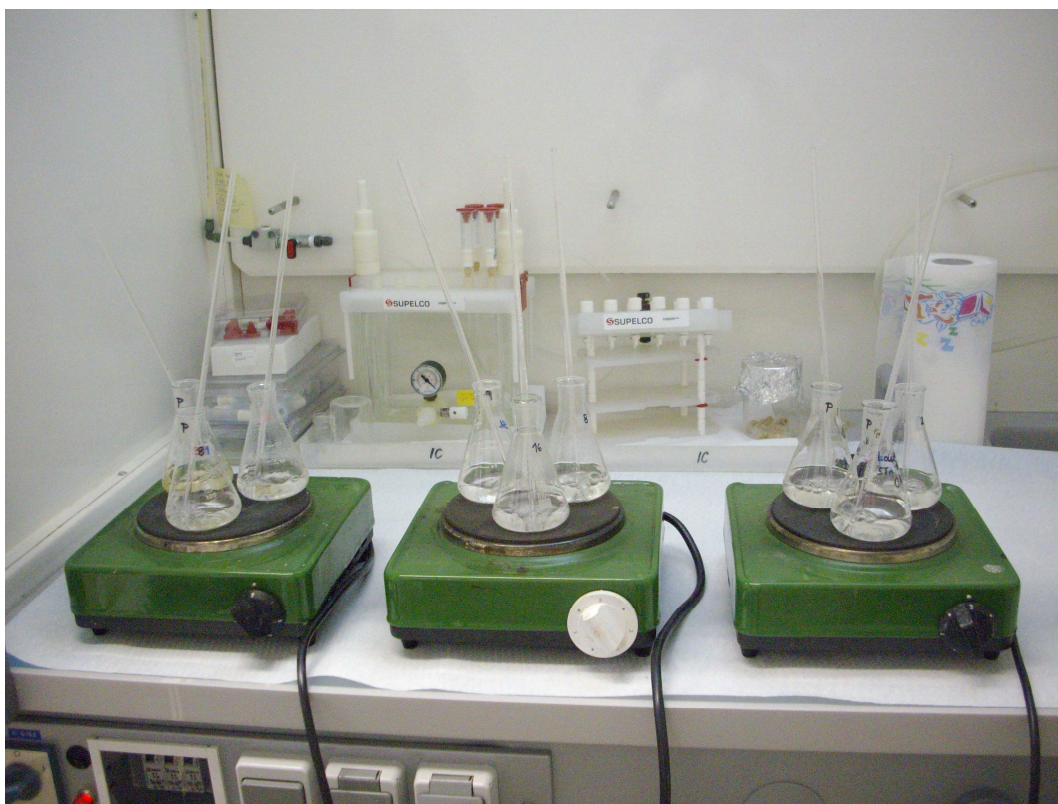
A.....absorbanca vzorca

A_0 ... absorbanca slepega vzorca

f.....naklon kalibracijske krivulje v L mg^{-1}

V_{max} ...referenčni volumen vzorca (50 ml) v ml

V_{vz} ...analizirani volumen vzorca v ml



Slika 12: Določevanje celotnega fosforja

3.2.6 Trdne suspendirane snovi

Trdne suspendirane snovi (TSS) v vodi so tiste snovi, ki ostanejo na steklenem filtru po filtraciji in sušenju pri 105°C (Roš, 2001). Rezultate podajamo v mg L^{-1} .

Najprej smo označene steklene filtre postavili v sušilnik, kjer smo jih sušili 60 minut pri 105°C . Takoj zatem smo še vroče prenesli v eksikator, zato da se ne navzamejo zračne vlage. Ohlajene smo stehali na analitski tehtnici, pri čemer smo dobili maso suhega filtra.

Za določitev suspendiranih snovi smo filter položili na vakumsko črpalko in prefiltrirali vzorec vode. Količina prefiltrirane vode je bila odvisna od vsebnosti suspendiranih snovi. Z deionizirano vodo smo previdno sprali tudi merilni valj in stene črpalke. Steklene filtre smo po filtriranju posušili v sušilniku pri 105°C, ohladili v eksikatorju in stehali na analitski tehtnici.

Koncentracijo trdnih suspendiranih snovi smo izračunali po naslednji enačbi:

$$TSS = \frac{M_2 - M_1}{V_{vz}} \quad (19)$$

M_1 ...masa suhega steklenega filtra pred filtriranjem v g

M_2 ...masa suhega steklenega filtra po filtriranju v g

V_{vz} ...volumen prefiltriranega vzorca v L

3.2.7 Vzorčenje in shranjevanje vzorcev

Vzorce odpadnih vod smo odvzeli na:

- čistilni napravi v Domžalah (industrijska odpadna voda),
- zaprtem delu odlagališča komunalnih odpadkov Barje (izcedna voda z deponije),
- Ljubljana (komunalna odpadna voda in pripravljena odpadna voda).

Vzorčenje je bilo enakomerno porazdeljeno po območju tako, da so se vključila časovna in prostorska nihanja v sestavi odpadnih vod. Med prevozom z mesta vzorčenja do laboratorija, kjer smo analize izvajali, smo vzorce hranili pri 4°C. V laboratoriju smo vzorce shranjevali v zamrzovalniku.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Eksperimentalno delo smo opravili v treh sklopih.

V prvem sklopu smo umerili sonde s standardnimi raztopinami in preverili njihovo delovanje s standardnimi raztopinami različnih koncentracij. Standardne raztopine smo v primeru KPK pripravili sami, za preverjanje NITRATAX sc plus sonde pa smo uporabili že pripravljene standardne raztopine proizvajalca Merck.

V drugem sklopu smo s sondami in z uporabo standardiziranih metod merili koncentracije NO_x-N in KPK v realnih vzorcih, ki smo jih uporabili pri našem delu. Uporabili smo standardizirane metode, ki jih predpisujejo ISO standardi za spremljanje obremenjenosti odpadnih in površinskih vod. Zbrali smo različne tipe odpadnih vod, za katere smo menili, da so primerne za on-line spremljanje obremenjenosti z NO_x-N in KPK.

V tretjem sklopu pa smo opravili še korekcijo vseh rezultatov, ki smo jih zmerili z on-line metodami.

4.1 Karakterizacija vzorcev analiziranih vod

Pred uporabo on-line merilnikov v realnih vzorcih odpadnih vod smo vzorce analizirali za nekaj osnovnih fizikalno-kemijskih parametrov, da smo se seznanili z osnovnimi lastnostmi analiziranih vod. Rezultati so podani v tabeli 1. Vse vzorce smo analizirali s predpisanimi standardiziranimi metodami.

Tabela 1: Fizikalno-kemijski parametri odpadnih vod

	<i>Komunal. odpadna voda</i>	<i>Industrij. odpadna voda</i>	<i>Izcedna voda z deponije</i>	<i>Površin. voda</i>	<i>Priprav. voda vtok</i>	<i>Priprav. voda iztok</i>
<i>pH</i>	7,6	8,2	8,5	7,7	7,6	7,4
<i>TSS, mg L⁻¹</i>	3,8	129	187	0,2	0,4	0,2
<i>KPK, mg L⁻¹</i>	51	697	689	4	22	12
<i>Tot. P, mg L⁻¹</i>	3,27	8,62	3,13	0,06	0,30	0,14
<i>NO_xN, mg L⁻¹</i>	0,20	0,3	1,1	1,6	27,7	13,2

Pričakovali smo višjo obremenjenost odpadnih vod z NO_x-N, zato smo se odločili, da bomo v raziskavo vključili tudi umetno pripravljeno odpadno vodo, ki je bila močno obremenjena z NO_x-N, saj je bila pripravljena z namenom spremljanja biološke denitrifikacije.

V primeru obremenjenosti odpadnih vod s KPK je izstopala nizka vrednost pri komunalni odpadni vodi, saj je predpisana vrednost za vodo, ki se odvaja s komunalne čistilne naprave med 100 in 125 mg L⁻¹ (Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne

vode iz komunalnih čistilnih naprav, 2007). Tudi pri industrijski odpadni vodi, ki je bila mešanica iz tekstilne in prehranske industrije smo pričakovali višje vrednosti KPK. Izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov smo odvzeli na zaprtem delu odlagališča, zato so bile nižje koncentracije KPK pričakovane.

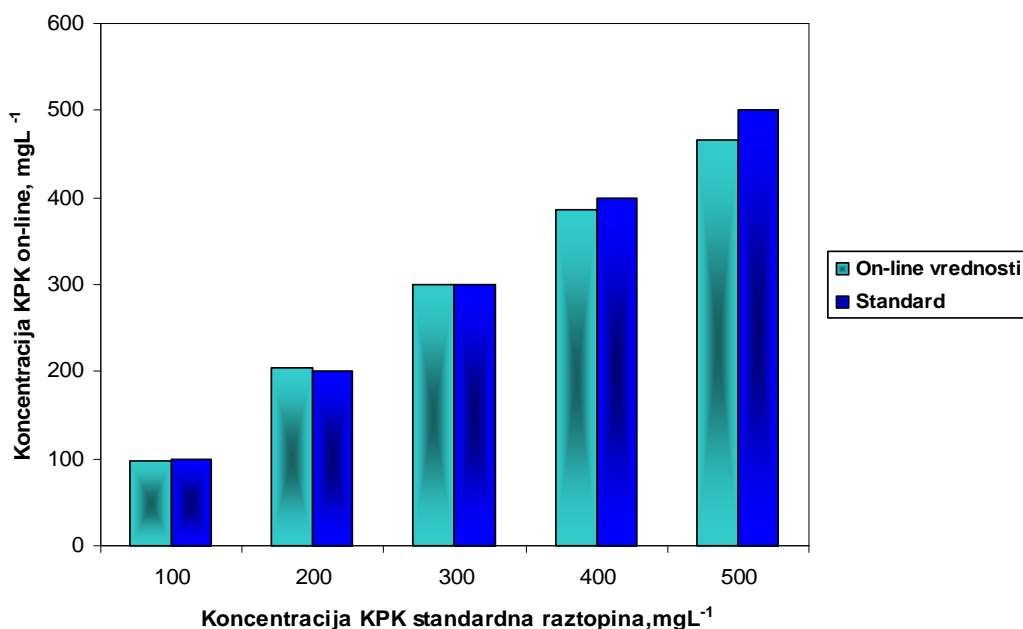
4.2 Primerjava merjenj kemijske potrebe po kisiku (KPK)

Pred uporabo spektrofotometričnih on-line merilnikov v realnih vzorcih smo najprej primerjali točnost meritev s standardnimi raztopinami in šele nato smo izvajali meritve v realnih vzorcih, nato pa vse realne vzorce analizirali še s standardiziranimi metodami.

4.2.1 Primerjava merjenj referenčnih standardov z uporabo standardiziranih metod in sonde UVAS sc plus 2 mm

Pri UVAS sc plus 2 mm sondi za odpadne vode koncentracij referenčnih raztopin nismo preverjali s standardizirano metodo, ampak smo prevzeli kar teoretične vrednosti. Primerjava merjenj standardov s sondo UVAS sc plus 2 mm, ki je primerna za spremljanje obremenjenosti odpadnih vod, s teoretično vrednostjo KPK prikazuje slika 14. R (odstopanje od prave vrednosti, določene s standardizirano metodo) smo izračunali tako, da smo meritev, ki smo jo dobili pri on-line merjenju primerjali na rezultat, ki nam ga je podala standardizirana metoda ter pomnožili s 100, da smo rezultate dobili v odstotkih (enačba 20).

$$R = \frac{C_{on-line}}{C_{ref.raztopina}} \cdot 100 \quad (20)$$



Slika 13: Primerjava merjenj standardnih raztopin KPK: standardizirana metoda/on-line

Tabela 2: Vrednosti za standardne raztopine zmerjene s standardizirano metodo in on-line za parameter KPK

Standard, mg L ⁻¹ KPK	On-line, mg L ⁻¹ KPK	R, %
100	98	98
200	204	102
300	300	100
400	386	97
500	466	93

Iz tabele 2 je razvidno, da se primerljivost meritev giblje od 93 pa do 102 %, v povprečju pa 98 %. Tako lahko povzamemo, da je sonda zelo dobro tovarniško umerjena, kar navajajo tudi navodila proizvajalca. Grafično so primerjave prikazane na sliki 13.

4.2.2 Primerjava merjenj realnih vzorcev z uporabo standardnih metod in sonde UVAS sc plus 2 mm

Primerjavo nespecifičnega parametra KPK smo izvedli z uporabo standardizirane laboratorijske metode in z alternativno metodo z uporabo on-line sonde UVAS sc plus 2 mm v različnih vzorcih odpadnih vod in sicer v komunalni odpadni vodi, izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov ter industrijski odpadni vodi (mešanica odpadne tehnološke vode iz tekstilne in prehranske industrije). Odstopanje od prave vrednosti, določene s standardizirano metodo (R) smo izračunali po naslednji enačbi:

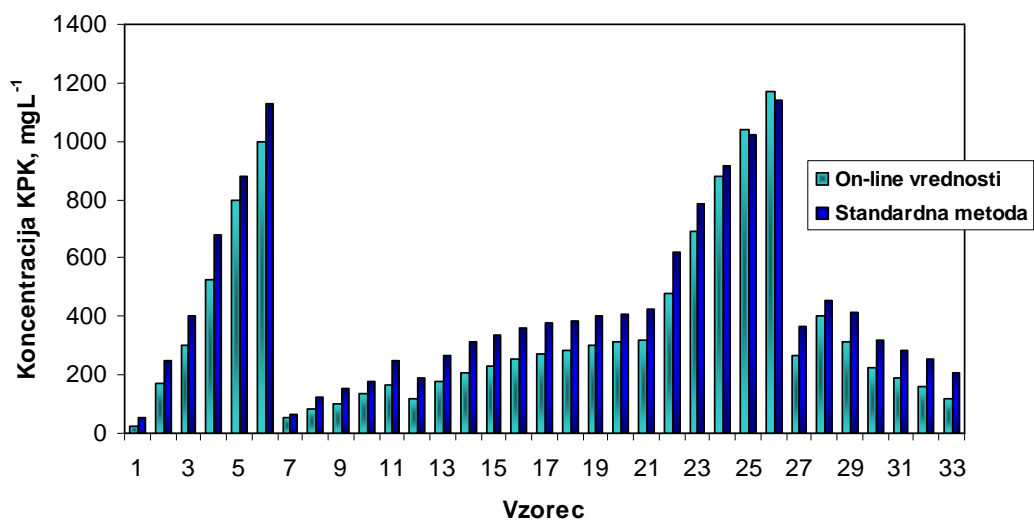
$$R = \frac{C_{on-line}}{C_{st.metoda}} \cdot 100 \quad (21)$$

V tabeli 3 so rezultati meritev za parameter KPK za komunalno odpadno vodo, ki smo jih zmerili z on-line merilnikom za odpadne vode in pri istih vzorcih še s standardizirano metodo, na sliki 14 pa so podatki prikazani še grafično.

Tabela 3: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za komunalno odpadno vodo

Vzorec	Standardizirana metoda, mg L ⁻¹ KPK	On-line, mg L ⁻¹ KPK	R, %
1	51	23	45
2	246	169	69
3	404	299	74
4	679	524	77
5	883	796	90
6	1131	997	88
7	66	56	84
8	123	81	66
9	151	103	68
10	180	138	76
11	246	166	68
12	189	119	63
13	263	174	66
14	312	210	67
15	337	233	69
16	361	253	70
17	378	274	72
18	386	286	74
19	402	299	74
20	410	312	76
21	427	317	74
22	622	481	77
23	786	692	88
24	914	882	96
25	1021	1038	102
26	1143	1167	102
27	369	268	73
28	454	402	88
29	416	313	75
30	321	227	71
31	284	189	66
32	254	159	63
33	205	119	58

Rezultati komunalne odpadne vode (tabela 3) so primerljivi med 45 in 102 %, povprečna vrednost R je 75 %. Odstopanje rezultatov je večje pri nižjih koncentracijah KPK, z višanjem koncentracij pa se razlika med vrednostmi, ki so bile zmerjene z on-line merilnikom in tistimi, ki jih je podala standardizirana metoda, zmanjšuje.



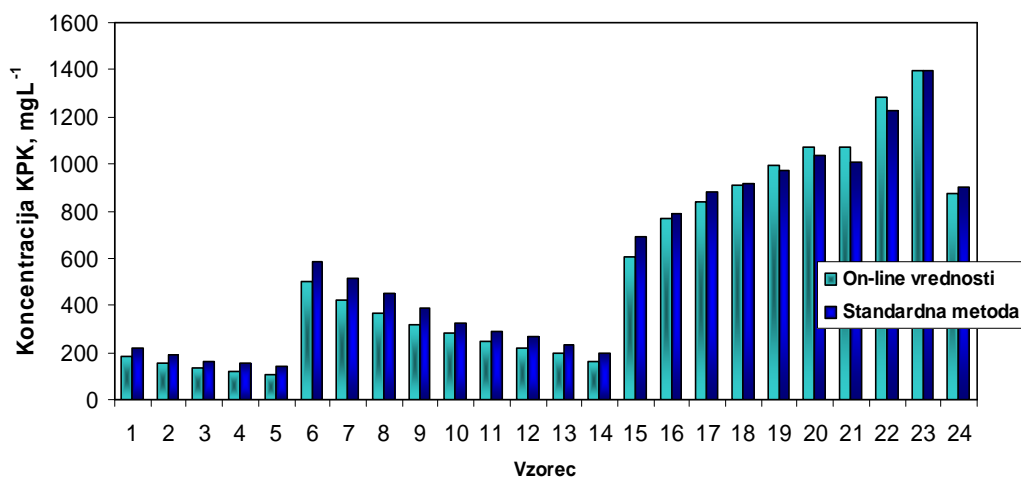
Slika 14: Primerjava merenj za KPK v komunalni odpadni vodi: standardizirana metoda/on-line

V tabeli 4 so zbrani rezultati meritev za parameter KPK za izcedno vodo, ki smo jih zmerili z on-line merilnikom za odpadne vode in pri istih vzorcih še s standardizirano metodo, na sliki 15 pa so rezultati prikazani še grafično.

Tabela 4: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov

Vzorec	On-line, mg L ⁻¹ KPK	Standardizirana metoda, mg L ⁻¹ KPK	R, %
1	184	218	84
2	157	191	82
3	136	163	83
4	118	158	75
5	103	139	74
6	501	582	86
7	423	515	82
8	364	449	81
9	317	391	81
10	280	324	86
11	248	291	85
12	222	266	83
13	200	233	86
14	164	199	82
15	609	689	88
16	765	786	97
17	842	879	96
18	907	914	99
19	996	975	102
20	1070	1036	103
21	1072	1007	106
22	1283	1224	105
23	1395	1394	100
24	875	902	97

R-ji rezultatov izcedne vode z odlagališča komunalnih odpadkov (tabela 4) se gibljejo med 74 in 106 %, povprečje pa je 85 %. Pri nižjih koncentracijah KPK je odstopanje rezultatov večje, z naraščanjem koncentracij pa se razlika med meritvami, ki so bile zmerjene z on-line merilnikom in tistimi, ki jih je podala standardizirana metoda, zmanjšuje.



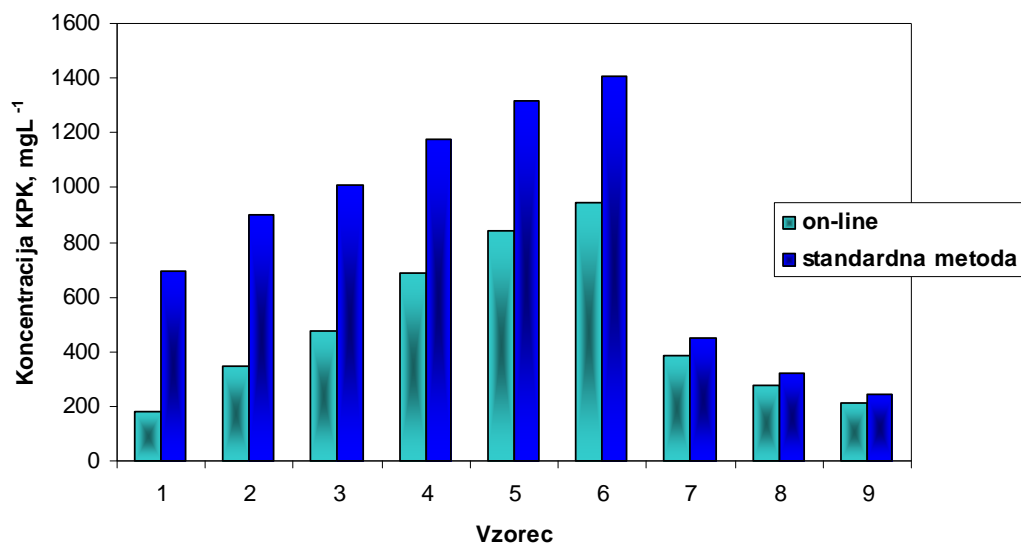
Slika 15: Primerjava merjenj za KPK v izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov: standardizirana metoda/on-line

V tabeli 5 so zbrani rezultati meritev za parameter KPK za industrijsko odpadno vodo, ki smo jih zmerili z on-line merilnikom UVAS plus sc 2 mm in pri istih vzorcih še s standardizirano metodo, na sliki 16 pa smo podatke prikazali še grafično.

Tabela 5: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za industrijsko odpadno vodo

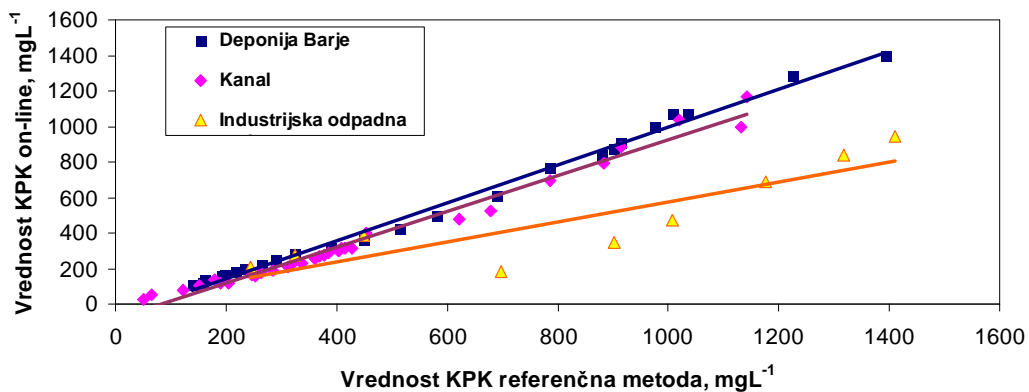
Vzorec	Standardizirana metoda, mg L ⁻¹ KPK	On-line, mg L ⁻¹ KPK	R, %
1	697	181	26
2	902	349	39
3	1007	474	47
4	1177	687	58
5	1317	839	64
6	1410	947	67
7	449	385	86
8	324	278	86
9	245	210	86

Rezultati industrijske odpadne vode (tabela 5) najbolj odstopajo, saj je njihova primerljivost le med 26 in 86 % in povprečno ujemanje le 62 %. Pri nižjih koncentracijah KPK je ujemanje rezultatov večje, z višanjem koncentracije se razlika med meritvami povečuje, saj so bile zmerjene vrednosti z on-line merilnikom veliko nižje od vrednosti, ki jih je podala standardizirana metoda. Največje odstopanje od prave vrednosti, določeno s standardizirano metodo, je pri vzorcu 1.



Slika 16: Primerjava merenj za KPK v industrijski odpadni vodi: standardizirana metoda/on-line

Na sliki 17 so prikazani nakloni premic za posamezne tipe analiziranih odpadnih vod, v tabeli 6 pa so zbrani faktorji k, n in R².



Slika 17: Nakloni premic za analizirane odpadne vode za parameter KPK

Tabela 6: Vrednosti za koeficiente k , n in R^2 za analizirane odpadne vode za parameter KPK

	Število vzorcev	R^2	k	n
Komunal. odpadna voda	33	0,98	1,01	-83,81
Industrij. odpadna voda	9	0,77	0,57	10,51
Izcedna voda z deponije	24	0,99	1,06	-66,46

4.2.3 Korekcija rezultatov primerjave merjenj KPK s sondo UVAS sc plus 2 mm

Odpadne vode, ki smo jih spremljali, so močno obremenjene s številnimi raztopljenimi in suspendiranimi snovmi, zato se lahko zgodi, da se vrhovi absorbance različnih snovi prekrivajo, ali pa to povzroči navzkrižne občutljivosti, kar vodi v slabo izvedbo meritev sonde. Zaradi različnih sestav odpadnih vod in ker le umerjanje sonde s čistimi materiali z referenčno raztopino ni podala pričakovanih rezultatov, smo uvedli dodatne korekcije za povečanje zanesljivosti rezultatov in izboljšanje pravilnosti rezultatov. V ta namen so bile on-line meritve korigirane s pomočjo laboratorijskih analiz, ki temeljijo na referenčnih standardiziranih postopkih. Korekcijo smo izvedli za vse analizirane odpadne vode z naslednjo enačbo:

$$C_{KPK(korekcija)} = \frac{C_{KPK(on-line)} - n}{k} \quad (22)$$

$C_{KPK(korekcija)}$ - korektiven rezultat

$C_{KPK(on-line)}$ - on-line rezultat

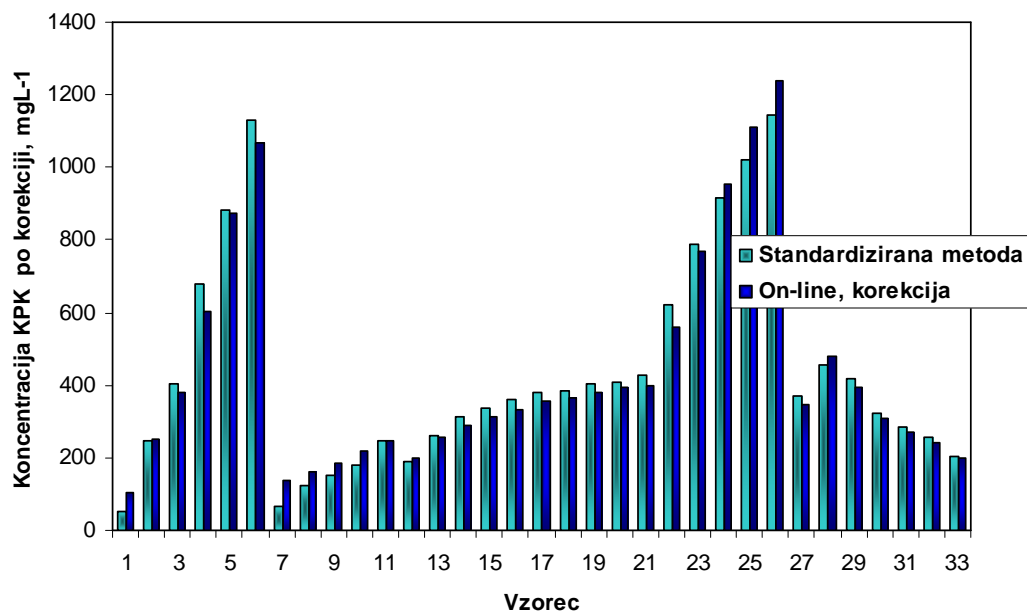
n - presečišče z ordinato

k - naklon premice

Rezultati za komunalno odpadno vodo po korekciji so podani v tabeli 7, grafično so prikazani na sliki 18. S korekcijo smo vrednosti on-line merjenja bolj približali vrednostim, ki smo jih dobili s standardizirano metodo za določitev KPK v odpadni vodi. Iz tabele 7 je razvidno, da se rezultati med on-line in standardizirano metodo po korekciji ujemajo med 89 in 209 %, v povprečju pa 106 %. Veliko odstopanje je pri koncentracijah KPK pod 100 mg L⁻¹.

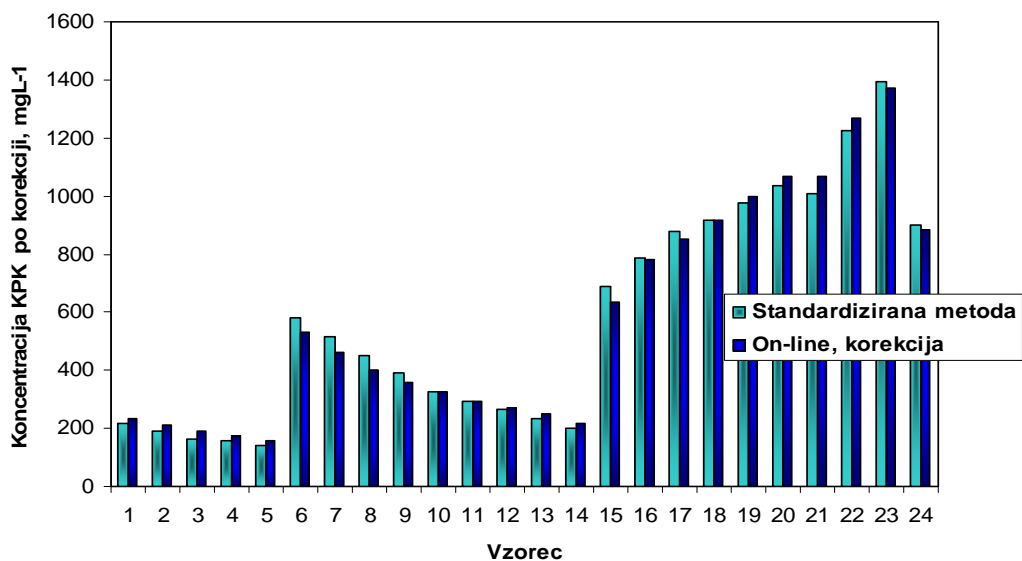
Tabela 7: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za komunalno odpadno vodo po korekciji

Vzorec	Standardizirana metoda, mg L ⁻¹ KPK	On-line po korekciji, mg L ⁻¹ KPK	R, %
1	51	106	207
2	246	250	102
3	404	379	94
4	679	602	89
5	883	871	99
6	1131	1070	95
7	66	138	209
8	123	163	133
9	151	185	122
10	180	219	122
11	246	248	101
12	189	201	106
13	263	256	97
14	312	290	93
15	337	313	93
16	361	333	92
17	378	354	94
18	386	367	95
19	402	379	94
20	410	392	96
21	427	397	93
22	622	559	90
23	786	768	98
24	914	956	105
25	1021	1111	109
26	1143	1238	108
27	369	348	94
28	454	481	106
29	416	393	94
30	321	307	96
31	284	270	95
32	254	240	95
33	205	200	98



Slika 18: Primerjava za parameter KPK za komunalno odpadno vodo po korekciji on-line meritev

Na sliki 19 lahko vidimo grafičen prikaz rezultatov po korekciji za izcedno vodo z deponije komunalnih odpadkov, rezultati so zbrani v tabeli 8, kjer vidimo, da rezultati po korekciji med metodama odstopajo med 90 in 117 %, v povprečju pa 102 %, iz česar lahko sklepamo, da je ta tip vode zelo primeren za on-line spremljanje obremenjenosti s KPK.

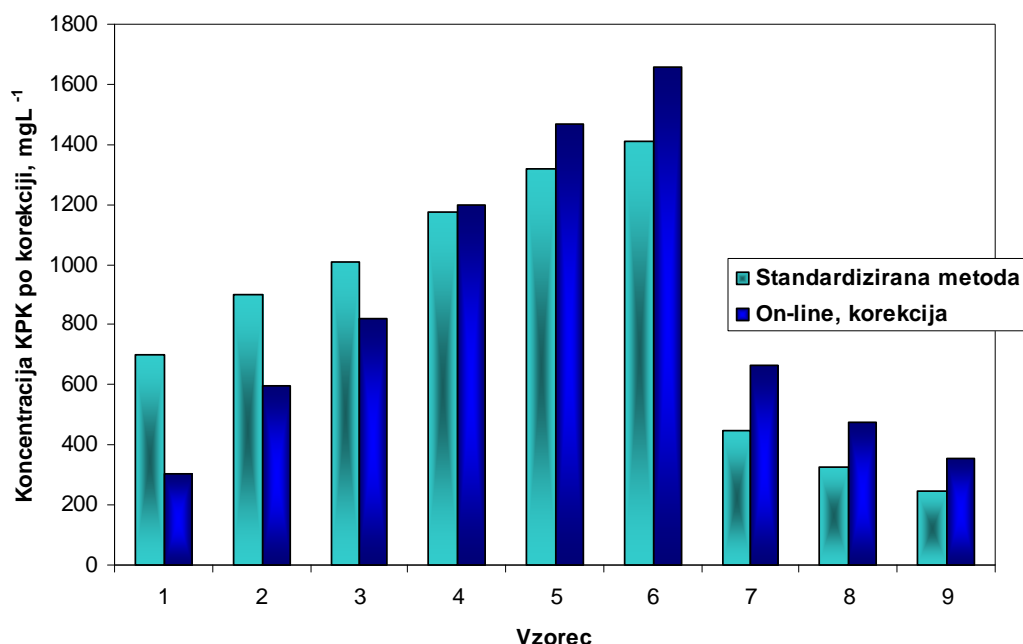


Slika 19: Primerjava za parameter KPK za izcedno vodo po korekciji on-line meritev

Tabela 8: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za izcedno vodo po korekciji

Vzorec	Standardizirana metoda, mg L ⁻¹ KPK	On-line po korekciji, mg L ⁻¹ KPK	R, %
1	218	235	108
2	191	210	110
3	163	190	117
4	158	173	110
5	139	159	114
6	582	533	90
7	515	460	89
8	449	404	90
9	391	361	92
10	324	325	100
11	291	295	101
12	266	271	102
13	233	250	107
14	199	216	109
15	689	634	92
16	786	781	99
17	879	853	97
18	914	914	100
19	975	998	102
20	1036	1067	103
21	1007	1069	106
22	1224	1268	104
23	1394	1373	98
24	902	884	98

Na sliki 20 lahko vidimo grafičen prikaz rezultatov za industrijsko odpadno vodo po korekciji on-line meritev, rezultati so zbrani v tabeli 9, kjer vidimo, da rezultati tudi po korekciji odstopajo, saj se R (odstopanje od prave vrednosti, določene s standardizirano metodo) giblje med 43 in 147 %, povprečje je 106 %.



Slika 20: Primerjava za parameter KPK za industrijsko odpadno vodo po korekciji on-line meritev

Tabela 9: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za industrijsko odpadno vodo po korekciji

Vzorec	Standardizirana metoda, mg L ⁻¹ KPK	On-line po korekciji, mg L ⁻¹ KPK	R, %
1	697	302	43
2	902	599	66
3	1007	820	81
4	1177	1197	102
5	1317	1466	111
6	1410	1657	117
7	449	662	147
8	324	473	146
9	245	353	144

Iz tabel 7,8 in 9 in slik 18, 19 in 20 se lepo vidi, da smo s korekcijo on-line rezultatov dosegli, da vrednosti koncentracij KPK za vse analizirane odpadne vode manj odstopajo. Še vedno najbolj odstopajo rezultati pri industrijski odpadni vodi. V tabeli 10 so prikazani R (odstopanje od prave vrednosti, določene s standardizirano metodo) pred korekcijo in po korekciji za parameter KPK. Iz tabele 10 je razvidno, da smo rezultate s korekcijo bolj približali pravim vrednostim, saj so povprečja vrednosti R med 102 in 107 %, medtem ko so se te vrednosti pred korekcijo gibale med 62 in 90 %.

Tabela 10: Primerjava R pred in po korekciji on-line meritev za parameter KPK za odpadne vode

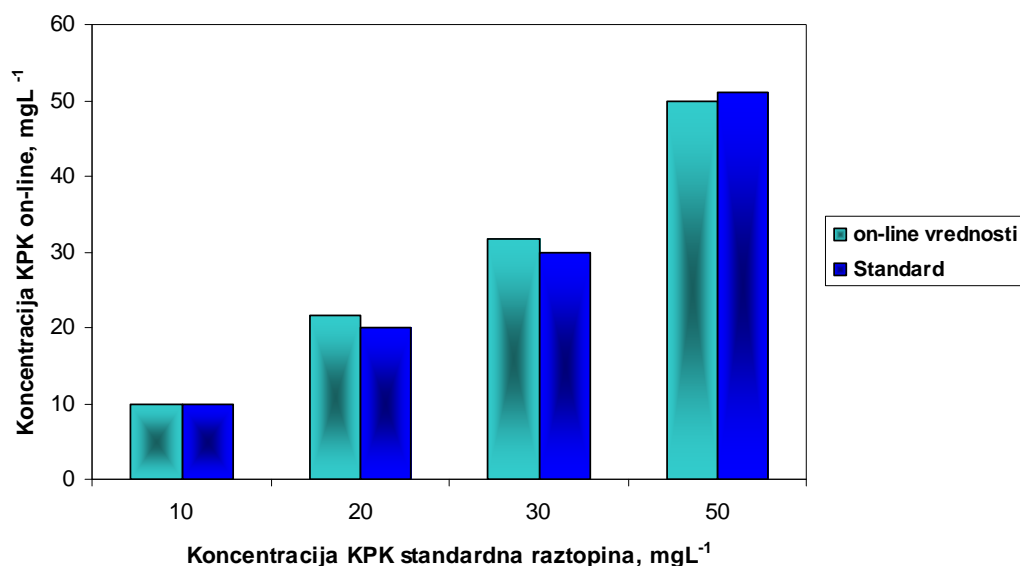
	Število vzorcev	Pred korekcijo			Po korekciji		
		Povp.	Min.	Max.	Povp.	Min.	Max.
Komunal. odpadna voda	33	75	45	102	106	93	209
Industrij. odpadna voda	9	62	26	86	107	43	147
Izcedna voda z deponije	24	90	74	106	102	89	110

4.2.4 Primerjava merjenj referenčnih standardov z uporabo standardiziranih metod in sonde UVAS sc plus 50 mm

Sonda UVAS sc plus 50 mm je primerna za spremljanje obremenjenosti površinskih in pitnih vod s KPK, saj ima veliko merilno celico, kar ji omogoča veliko občutljivost. Njeno merilno območje se giblje med 0,01 in 90,0 mg L⁻¹ KPK (Hach, 2005). Najprej smo sondo s pomočjo standardnih raztopin umerili na dve točki in preverili točnost. Rezultati so prikazani v tabeli 11, grafično pa na sliki 21. R smo izračunali po enačbi 20. Iz tabele 11 je razvidno, da se R giblje med 98,0 in 108 % (povprečje 103 %), iz česar lahko potrdimo, da je sonda zelo dobro tovarniško umerjena, kar navajajo tudi navodila proizvajalca.

Tabela 11: Vrednosti za standardne raztopine zmerjene s standardizirano metodo in on-line za parameter KPK

Standard, mg L ⁻¹ KPK	On-line, mg L ⁻¹ KPK	R, %
10	9,8	98
20	21,7	108
30	31,8	106
50	50	100



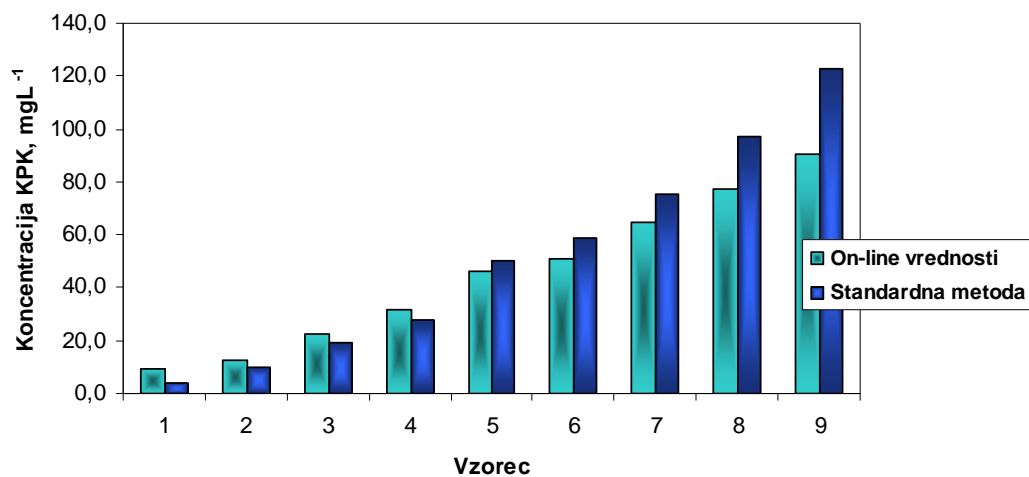
Slika 21: Primerjava merjenj standardnih raztopin KPK: standardizirana metoda/on-line

4.2.5 Primerjava merjenj realnih vzorcev z uporabo standardnih metod in sonde UVAS sc plus 50 mm

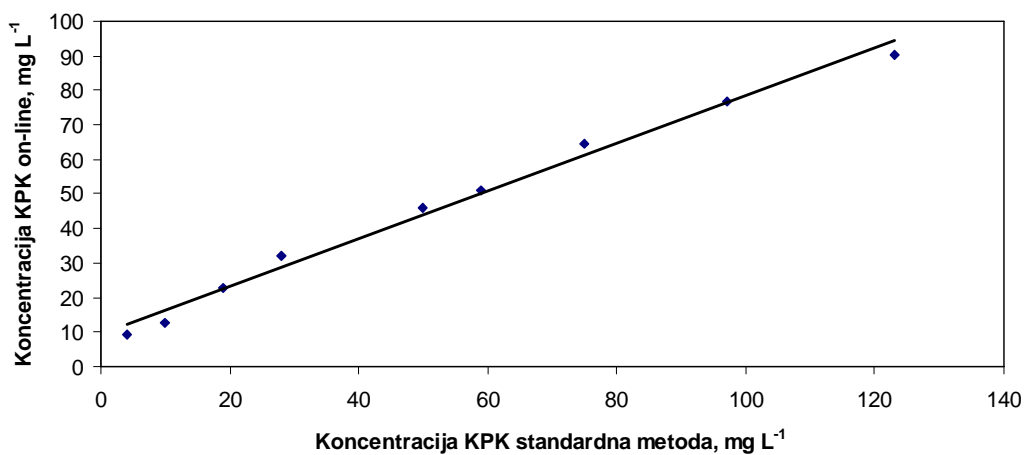
Rezultati površinske vode za parameter KPK so zbrani v tabeli 12, grafično pa so prikazani na sliki 22. R smo izračunali po enačbi 21. Iz tabele 12 je razvidno, da so vrednosti R med 73 in 225 %, povprečna vrednost je 112 %. Koncentracija KPK površinske vode pri vzorcu 1, ki jo je podala sonda, je bila več kot dvakrat višja kot koncentracija, ki je bila zmerjena s standardizirano metodo, medtem ko so ostale vrednosti manj odstopale. Večje odstopanje se pojavi še v zgornjem merilnem območju sonde, kar lahko pripišemo kar dvema vzrokoma in sicer, da merilno območje sonde ni več linearno in dejstvu, da smo vzorec za standardizirano metodo redčili.

Tabela 12: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za površinsko vodo

Vzorec	On-line, mg L ⁻¹ KPK	Standardizirana metoda, mg L ⁻¹ KPK	R, %
1	9	4	225
2	13	10	128
3	23	19	121
4	32	28	114
5	46	50	92
6	51	59	86
7	64	75	86
8	77	97	79
9	90	123	73



Slika 22: Primerjava merenj za parameter KPK v površinski vodi



Slika 23: Naklon premice za analizirano površinsko vodo

Tabela 13: Vrednosti za koeficiente k , n in R^2 za parameter KPK za površinsko vodo

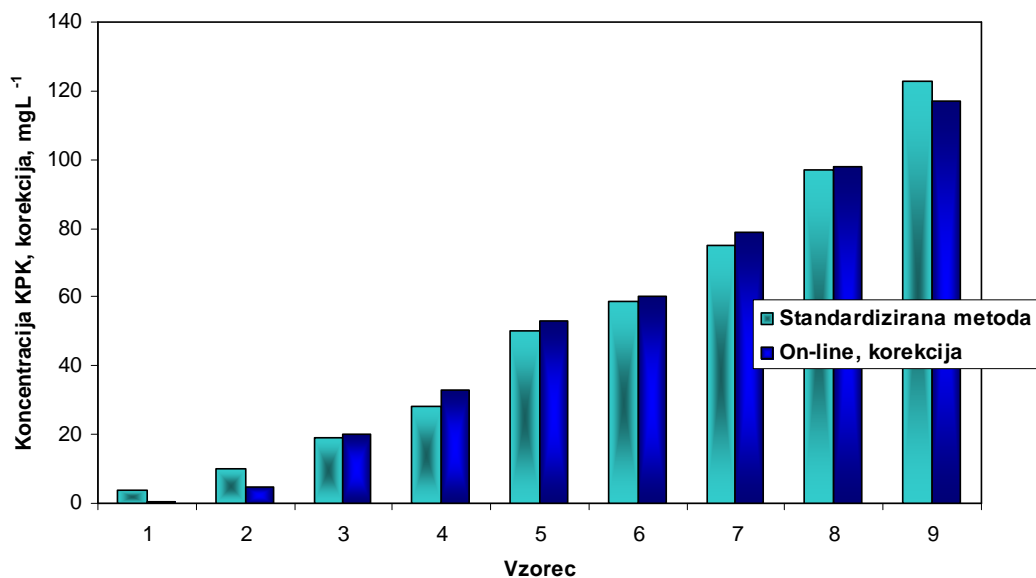
	Število vzorcev	R^2	k	n
Površinska voda	9	0,99	0,69	9,26

4.2.6 Korekcija rezultatov primerjave merjenj KPK s sondo UVAS sc 50 mm

Korekcijo smo izvedli tudi za analizirano površinsko vodo. Korekcijo smo izvedli z enačbo 22. V tabeli 14 so zbrani rezultati koncentracij KPK za površinsko vodo po korekciji on-line meritev, grafično so rezultati prikazani na sliki 24. S korekcijo on-line rezultatov je R (odstopanje od prave vrednosti, določene s standardizirano metodo) meritev med 10 in 118 %, povprečje pa 88 %. Močno odstopata vzorca 1 in 2.

Tabela 14: Vrednosti za parameter KPK in faktor R za površinsko vodo po korekciji

Vzorec	Standardizirana metoda, mg L ⁻¹ KPK	On-line po korekciji, mg L ⁻¹ KPK	R, %
1	4	0,4	10
2	10	5	50
3	19	20	105
4	28	33	118
5	50	53	106
6	59	60	101
7	75	79	105
8	97	98	101
9	123	117	95



Slika 24: Primerjava za parameter KPK v površinski vodi po korekciji on-line meritev

V tabeli 15 so prikazane vrednosti R pred korekcijo in po korekciji on-line meritev površinske vode za parameter KPK. Iz tabele 15 je razvidno, da rezultati tudi po korekciji odstopajo, saj je povprečje R 88 %, medtem ko je bila povprečna vrednost pred korekcijo 112 %. Močno odstopata vzorca 1 in 2.

Tabela 15: Primerjava R pred in po korekciji on-line meritev za parameter KPK v površinski vodi

	Število vzorcev	Pred korekcijo			Po korekciji		
		Povp.	Min.	Max.	Povp.	Min.	Max.
Površinska voda	9	112	73	225	88	10	117

4.3 Primerjava merjenj vsote dušikovih oksidov (NO_x-N)

Merilno območje sonde NITRATAX sc plus 2 mm je med 0,1 in 50,0 mg L⁻¹ NO_x-N, sonda pa je bila umerjena na eno točko in sicer 30 mg L⁻¹ NO_x-N pred vsakim merjenjem pa smo sondo preverjali tako, da smo merili raztopino s koncentracijo 15 mg L⁻¹ NO_x-N.

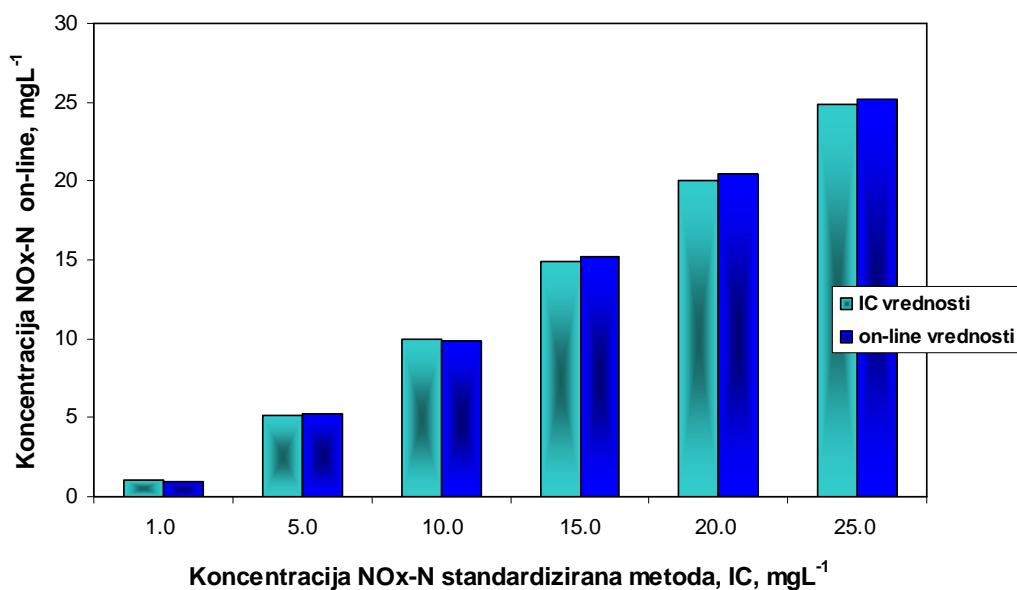
4.3.1 Primerjava merjenj referenčnih standardov z uporabo standardiziranih metod in sonde NITRATAX sc plus 2 mm

Pred merjenjem NO_x-N s sondo NITRATAX sc plus v realnih vzorcih, smo najprej primerjali točnost meritev s standardnimi raztopinami z on-line in standardizirano metodo in šele nato smo izvajali on-line meritve v realnih vzorcih, nato pa vse realne vzorce analizirali še s standardizirano metodo.

Pri NITRATAX sc plus 2 mm sondi smo rezultate, ki jih je podala sonda, primerjali z rezultati istih standardnih raztopin z analizo na ionskem kromatografu (IC). Rezultati so zbrani v tabeli 16 in grafično prikazani na sliki 25. R smo izračunali po enačbi 20. Iz tabele je razvidno, da so rezultati standardnih raztopin med sondo in standardizirano metodo primerljivi med 90 in 102 %.

Tabela 16: Vrednosti za NO_x-N standardne raztopine zmerjene s standardizirano metodo in on-line

IC, mg L ⁻¹ NO _x -N	On-line, mg L ⁻¹ NO _x -N	R, %
1,0	0,9	90
5,1	5,2	102
10,0	9,9	99
14,9	15,2	102
20,0	20,5	102
24,9	25,2	101



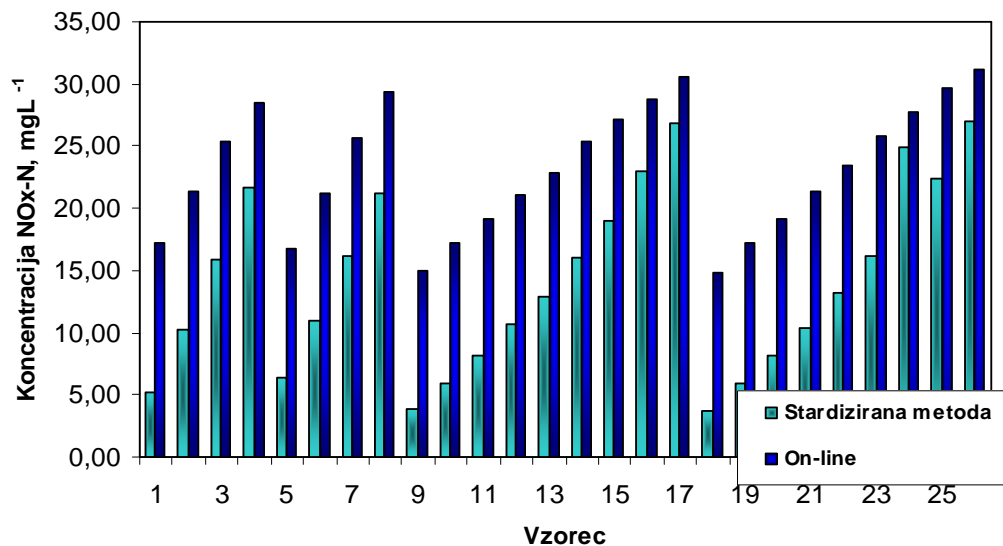
Slika 25: Primerjava merjenj standardnih raztopin NOx-N: standardizirana metoda/on-line

4.3.2 Primerjava merjenj realnih vzorcev z uporabo standardiziranih metod in sonde NITRATAX sc plus 2 mm

V tabeli 17 so prikazani rezultati parametra NOx-N za izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov, ki smo jih zmerili z on-line metodo z uporabo NITRATAX plus sc sonde z merilno celico 2 mm, ki je primerna za merjenje odpadnih vod in pa standardizirano metodo za določitev NOx-N v odpadnih vodah z ionsko kromatografijo. Rezultati so grafično prikazani na sliki 26. Meritve se ujemajo med 111 in 396 %, v povprečju pa 196 %.

Tabela 17: Vrednosti za parameter NOx-N in faktor R za izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov

Vzorec	IC, mg L ⁻¹ NOx-N	On-line, mg L ⁻¹ NOx-N	R, %
1	5,1	17,2	335
2	10,2	21,3	210
3	15,9	25,4	160
4	21,7	28,5	132
5	6,3	16,8	265
6	10,9	21,2	194
7	16,1	25,6	159
8	21,2	29,3	138
9	3,9	15	383
10	5,9	17,2	290
11	8,2	19,2	234
12	10,6	21,1	198
13	12,8	22,9	178
14	16,0	25,3	158
15	19,0	27,1	142
16	22,9	28,8	126
17	26,8	30,5	114
18	3,7	14,8	396
19	6,0	17,2	288
20	8,2	19,1	232
21	10,4	21,3	205
22	13,3	23,5	177
23	16,1	25,8	160
24	25,0	27,8	111
25	22,4	29,6	132
26	27,0	31,1	115



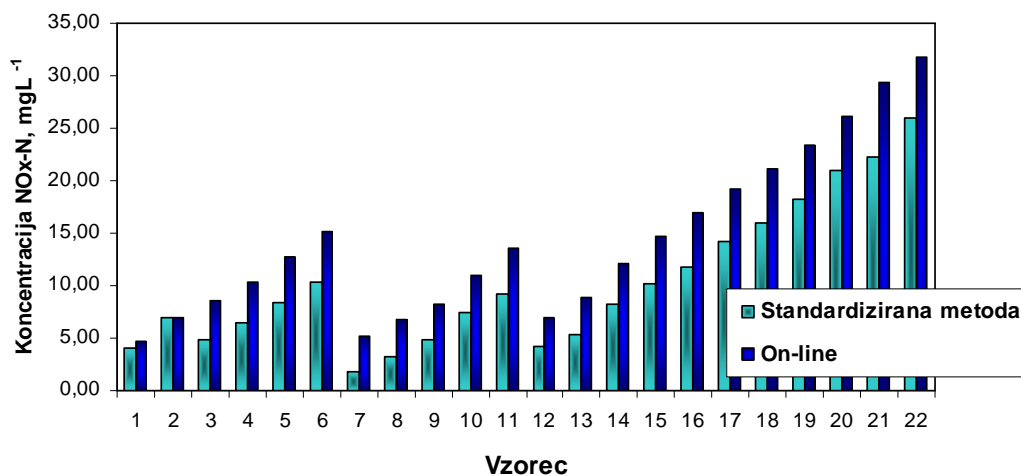
Slika 26: Primerjava merenj za parameter NO_x-N v izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov

Pri vseh vzorcih izcedne vode z deponije komunalnih odpadkov je sonda zaznala veliko višje vrednosti NO_x-N kot pa standardizirana metoda. Najbolj so odstopale najnižje vrednosti (< 5,0 mg L⁻¹). Pred vsakim merjenjem s sondo je bila izmerjena standardna raztopina s koncentracijo 15,0 mg L⁻¹, vrednosti so le malo odstopale (med -0,2 in +0,4 mg L⁻¹), zato lahko tako neprimerljive rezultate pripišemo le izredno kompleksni odpadni vodi, ki je izredno neugodna za on-line analiziranje parametra NO_x-N.

V tabeli 18 so prikazani rezultati parametra NO_x-N za industrijsko odpadno vodo, ki smo jih izmerili z on-line metodo z uporabo NITRATAX plus sc sonde z merilno celico 2 mm in standardizirano metodo za določitev NO_x-N v odpadnih vodah z ionsko kromatografijo. Rezultati so grafično prikazani na sliki 27. Meritve se ujemajo med 101 in 288 %, v povprečju pa 153 %.

Tabela 18: Vrednosti za parameter NO_x-N in faktor R za industrijsko odpadno vodo

Vzorec	IC, mg L ⁻¹ NO _x -N	On-line, mg L ⁻¹ NO _x -N	R, %
1	4,0	4,6	116
2	6,9	7	101
3	4,8	8,6	180
4	6,4	10,4	163
5	8,5	12,7	150
6	10,4	15,2	147
7	1,8	5,2	288
8	3,2	6,7	208
9	4,9	8,3	170
10	7,4	11	150
11	9,2	13,6	148
12	4,1	6,9	166
13	5,4	8,9	166
14	8,3	12,1	146
15	10,1	14,6	145
16	11,7	16,9	144
17	14,2	19,2	135
18	16,0	21,1	132
19	18,3	23,4	128
20	21,0	26,2	125
21	22,2	29,4	132
22	25,9	31,7	122



Slika 27: Primerjava merjenj za parameter NO_x-N v industrijski odpadni vodi

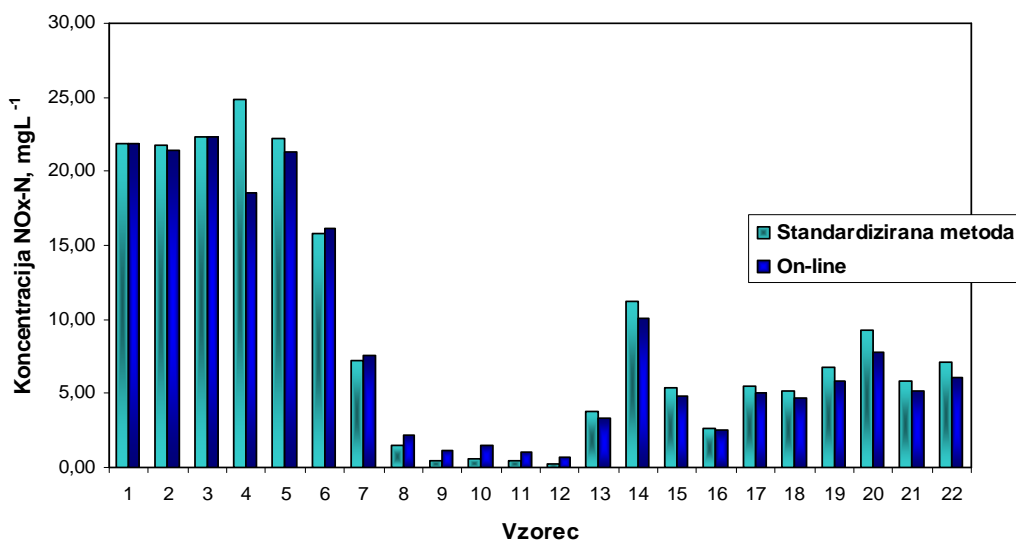
Iz tabele 18 in slike 27 vidimo, da je sonda pri industrijski odpadni vodi pokazala veliko višje koncentracije NO_x-N kot referenčna metoda, čeprav rezultati manj odstopajo kot

pri izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov. Zelo veliko odstopanje je pri koncentracijah NO_x-N < 5,0 mg L⁻¹.

V tabeli 19 so zbrani rezultati parametra NO_x-N za pripravljeno odpadno vodo, ki smo jih zmerili z on-line metodo z uporabo NITRATAX plus sc sonde z merilno celico 2 mm, ki je primerna za merjenje odpadnih vod in pa standardizirano metodo za določitev NO_x-N v odpadnih vodah z ionsko kromatografijo. Rezultati so grafično prikazani na sliki 28.

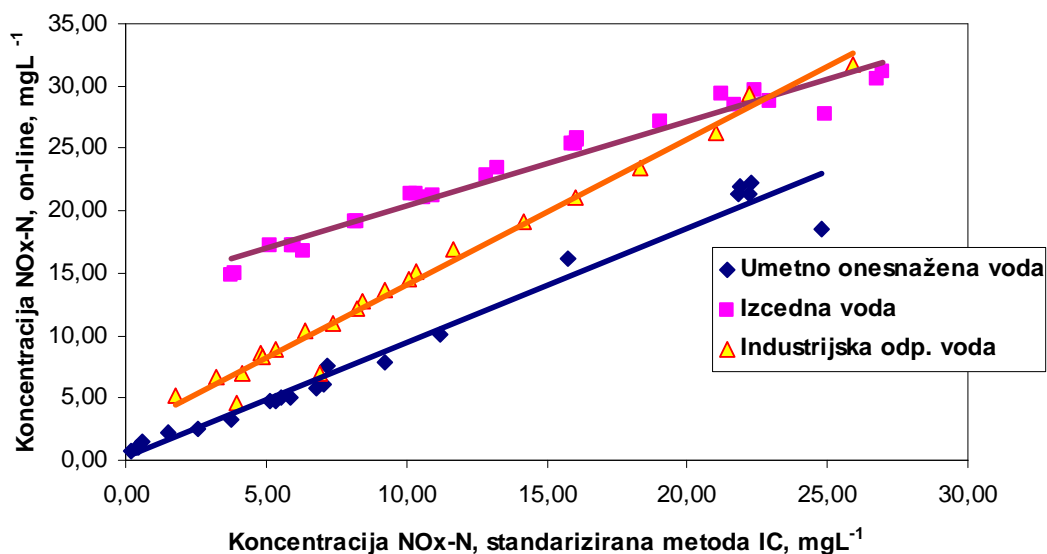
Tabela 19: Vrednosti za parameter NO_x-N in faktor R za pripravljeno odpadno vodo

Vzorec	IC, mg L ⁻¹ NO _x -N	On-line, mg L ⁻¹ NO _x -N	R, %
1	21,9	21,9	100
2	21,8	21,4	98
3	22,3	22,3	100
4	24,8	18,5	75
5	22,2	21,3	96
6	15,8	16,1	102
7	7,2	7,6	106
8	1,5	2,2	145
9	0,4	1,1	259
10	0,6	1,5	252
11	0,4	1,0	227
12	0,2	0,7	326
13	3,8	3,3	87
14	11,2	10,1	90
15	5,3	4,8	90
16	2,6	2,5	97
17	5,5	5,0	90
18	5,2	4,7	91
19	6,8	5,8	86
20	9,2	7,8	84
21	5,9	5,1	87
22	7,1	6,1	86



Slika 28: Primerjava merjenj za parameter NOx-N v umetno pripravljeni odpadni vodi

Prednost pripravljene odpadne vode je v tem, da je obremenjena z znanimi kemikalijami in je analiziranje zaradi tega veliko lažje, ker je sestava vode znana in se kontrolirano spreminja. Iz tabele 19 je razvidno, da so rezultati bolj primerljivi kot pri kompleksnih realnih odpadnih vodah. Največje odstopanje je pri nizkih koncentracijah, kjer je višje vrednosti podala referenčna metoda z izjemo koncentracij NOx-N < 2,5 mg L⁻¹.



Slika 29: Nakloni premic za analizirane odpadne vode za parameter NOx-N

Na sliki 29 so prikazani nakloni premic za posamezne tipe analiziranih odpadnih vod za parameter NOx-N, v tabeli 20 pa so zbrane vrednosti za faktorje k, n in R².

Tabela 20: Vrednosti za koeficiente k, n in R² za analizirane odpadne vode za parameter NOx-N

	Število vzorcev	R ²	k	n
Industrij. odpadna voda	25	0,98	1,13	2,34
Izcedna voda z deponije	25	0,96	0,68	13,61
Pripravljena voda	22	0,97	0,95	0,31

4.3.3 Korekcija rezultatov primerjave merjenj NOx-N s sondo NITRATAX sc plus 2 mm

Korekcijo za povečanje zanesljivosti in izboljšanje pravilnosti on-line rezultatov za parameter NOx-N smo izvedli z naslednjo enačbo:

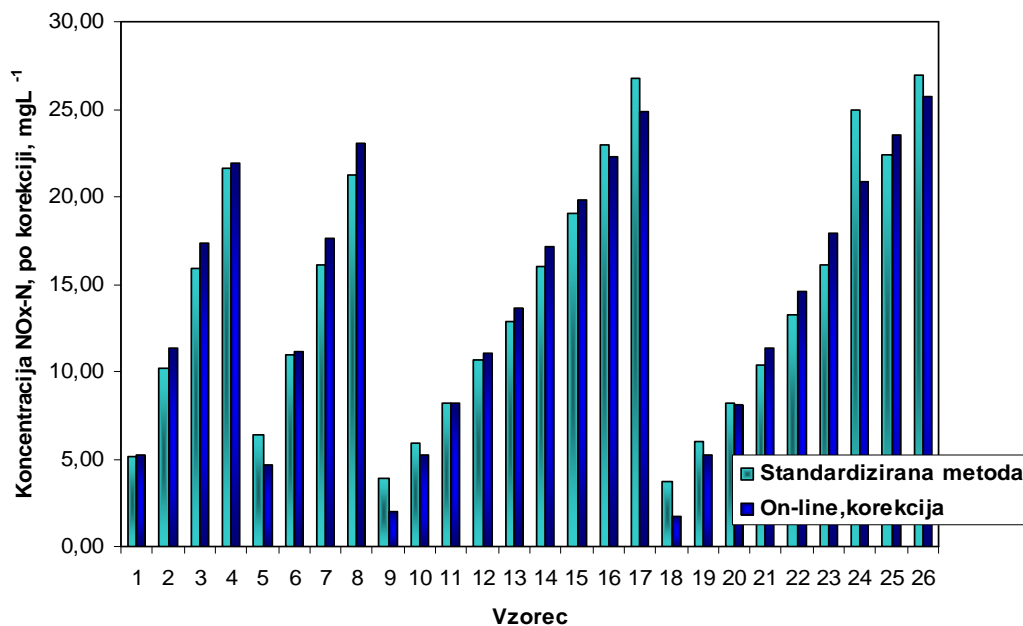
$$C_{NOx-N(korekcija)} = \frac{C_{NOx-N(on-line)} - n}{k} \quad (23)$$

C_{NOx-N (korekcija)} - korektiven rezultat

C_{NOx-N (on-line)} - on-line rezultat

n- presečišče z ordinato

k- naklon premice



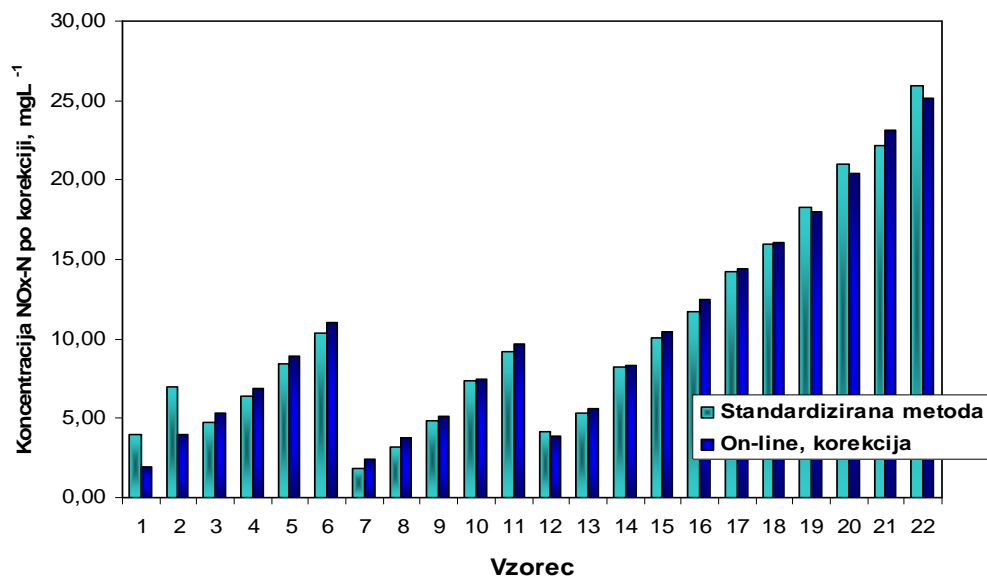
Slika 30: Primerjava za parameter NOx-N v izcedni odpadni vodi po korekciji on-line meritev

Na sliki 30 so grafično prikazani rezultati po korekciji za izcedno vodo z deponije komunalnih odpadkov za parameter NO_x-N, rezultati so zbrani v tabeli 21, kjer vidimo, da se R rezultatov po korekciji on-line meritev giblje med 47 in 110 %, povprečje je 97 %. Največje odstopanje je pri koncentracijah <5,0 mg L⁻¹.

Tabela 21: Vrednosti za parameter NO_x-N in faktor R za izcedno vodo z odlagališča komunalnih odpadkov po korekciji

Vzorec	IC, mg L ⁻¹ NO _x -N	On-line korekcija, mg L ⁻¹ NO _x -N	R, %
1	5,1	5,3	103
2	10,2	11,3	111
3	15,9	17,3	109
4	21,7	21,9	101
5	6,3	4,7	74
6	10,9	11,2	102
7	16,1	17,6	109
8	21,2	23,1	109
9	3,9	2,0	52
10	5,9	5,3	89
11	8,2	8,2	100
12	10,6	11,0	104
13	12,8	13,7	106
14	16,0	17,2	107
15	19,0	19,8	104
16	22,9	22,3	97
17	26,8	24,8	93
18	3,7	1,8	47
19	6,0	5,3	88
20	8,2	8,1	98
21	10,4	11,3	109
22	13,3	14,5	110
23	16,1	17,9	111
24	25,0	20,9	84
25	22,4	23,5	105
26	27,0	25,7	95

Na sliki 31 smo rezultate po korekciji on-line metode za industrijsko odpadno vodo za parameter NO_x-N prikazali grafično. Iz rezultatov v tabeli 22 vidimo, da rezultati po korekciji med metodama odstopajo med 48 in 136 %, povprečje ujemanja rezultatov pa je 100 %. Največje odstopanje je pri koncentracijah <5,0 mg L⁻¹.

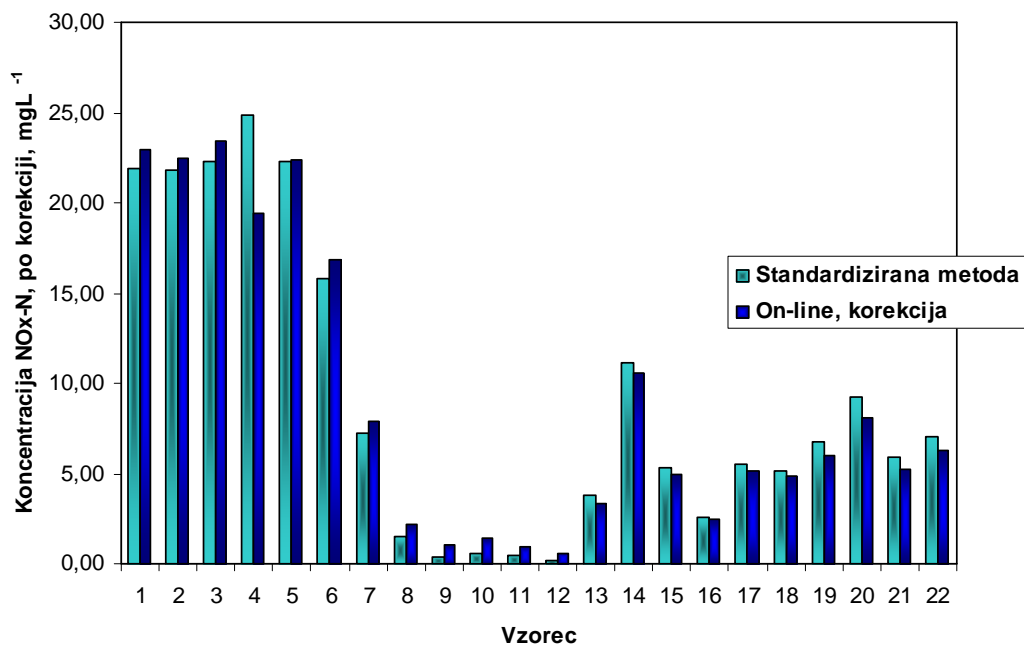


Slika 31: Primerjava za parameter NOx-N v industrijski odpadni vodi po korekciji on-line meritev

Tabela 22: Vrednosti za parameter NOx-N in faktor R za industrijsko odpadno vodo po korekciji

Vzorec	IC, mg L ⁻¹ NOx-N	On-line korekcija, mg L ⁻¹ NOx-N	R, %
1	4,0	1,9	48
2	6,9	4,0	58
3	4,8	5,4	112
4	6,4	6,9	108
5	8,5	8,9	105
6	10,4	11,0	106
7	1,8	2,4	136
8	3,2	3,7	116
9	4,9	5,1	105
10	7,4	7,4	101
11	9,2	9,6	105
12	4,1	3,9	94
13	5,4	5,6	105
14	8,3	8,4	101
15	10,1	10,5	104
16	11,7	12,5	107
17	14,2	14,4	102
18	16,0	16,1	100
19	18,3	18,0	99
20	21,0	20,4	97
21	22,2	23,2	104
22	25,9	25,1	97

Na sliki 32 smo rezultate po korekciji on-line metode za pripravljeno odpadno vodo za parameter NOx-N prikazali grafično. Iz rezultatov v tabeli 23 vidimo, da so vrednosti R po korekciji on-line rezultatov med 78 in 278 %, v povprečju pa 124 %. Največje odstopanje je pri koncentracijah <math><1,5 \text{ mg L}^{-1}</math>. V tem območju je sonda podala skoraj 3 krat višje vrednosti kot referenčna metoda.



Slika 32: Primerjava za parameter NOx-N v umetno pripravljeni odpadni vodi po korekciji on-line meritev

Tabela 23: Vrednosti za parameter NO_x-N in faktor R za pripravljeno odpadno vodo po korekciji

Vzorec	IC, mg L ⁻¹ NO _x -N	On-line korekcija, mg L ⁻¹ NO _x -N	R, %
1	21,9	23,0	105
2	21,8	22,5	103
3	22,3	23,4	105
4	24,8	19,4	78
5	22,2	22,4	101
6	15,8	16,9	107
7	7,2	7,9	110
8	1,5	2,2	144
9	0,4	1,0	240
10	0,6	1,4	243
11	0,4	0,9	207
12	0,2	0,6	278
13	3,8	3,3	88
14	11,2	10,5	94
15	5,3	4,9	92
16	2,6	2,5	97
17	5,5	5,1	93
18	5,2	4,8	93
19	6,8	6,0	88
20	9,2	8,1	88
21	5,9	5,2	89
22	7,1	6,3	89

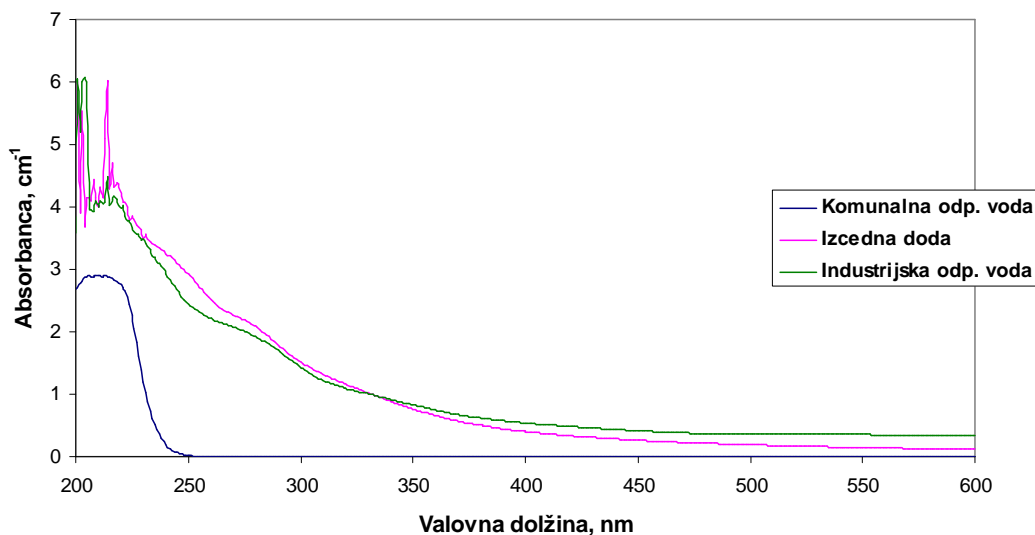
Iz tabel 21, 22, 23 in slik 30, 31, 32 se vidi, da smo s korekcijo on-line rezultatov dosegli, da so vrednosti NO_x-N za vse analizirane odpadne vode bolj primerljive. V tabeli 24 so prikazane vrednosti R pred korekcijo in po korekciji za parameter NO_x-N za vse analizirane odpadne vode. Iz tabele je razvidno, da so rezultati po korekciji bolj primerljivi, saj je povprečje R med 97 in 124 %, medtem ko so se te vrednosti pred korekcijo gibale med 126 in 196 %.

Tabela 24: Primerjava R pred in po korekciji za parameter NOx-N

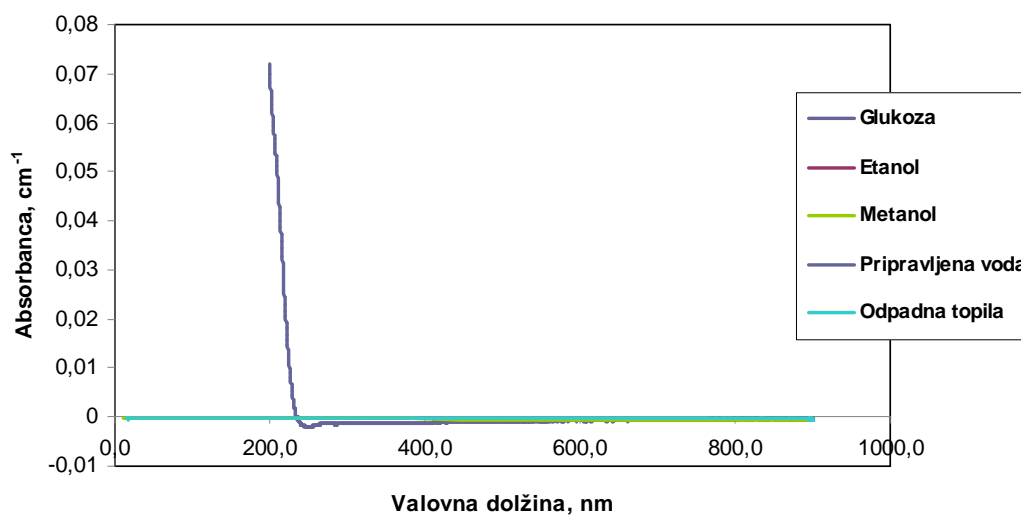
	Število vzorcev	Pred korekcijo			Po korekciji		
		Povp.	Min.	Max.	Povp.	Min.	Max.
Industrij. odpadna voda	25	153	101	288	100	48	136
Izcedna voda z deponije	26	196	111	396	97	47	110
Pripravljena voda	22	126	75	326	124	78	278

Zaradi velikega odstopanja vrednosti koncentracij KPK pri industrijski odpadni vodi, ki jih je podala sonda UVAS sc plus 2 mm in vrednosti koncentracij NOx-N pri izcedni vodi z odlagališča komunalnih odpadkov, katere smo zmerili s sondo NITRATAX sc plus 2 mm ter vrednostmi, ki so bile rezultat referenčnih laboratorijskih metod, smo se odločili, da posnamemo celoten absorpcijski spekter vseh uporabljenih odpadnih vod (Slika 33). Posneli smo tudi absorpcijske spektre nekaterih drugih organskih snovi, za katere smo skozi proces merjenja z on-line merilniki za merjenje KPK ugotovili, da ne dajejo smiselnih rezultatov (Slika 34).

UVAS sc plus sonde merijo absorpcijo v UV delu spektra pri valovni dolžini 254 nm, sonda NITRATAX sc plus pa pod 250 nm. Kot lahko vidimo na sliki 34 pri tej valovni dolžini nobena od analiziranih vod nima izrazitega absorpcijskega vrha in so vsi spektri v območju UV, z izjemo spektra komunalne odpadne vode, neizraziti, saj imajo številne vrhe, kar je posledica številnih raztopljenih in suspendiranih snovi v analiziranih odpadnih vodah.



Slika 33: Spektrogram analiziranih odpadnih vod



Slika 34: Spektrogram organskih spojin

Na sliki 34, kjer so spektrogrami raztopin z organskimi snovmi, ki jih sonda med procesom merjenja ni zaznala pa lahko vidimo, da v UV območju ne absorbirajo. Zelo majhen vrh ima le pripravljena odpadna voda, ki pa se je pokazal kot uporaben le pri merjenju parametra NO_x-N, ki absorbira pri nižji valovni dolžini kot organske snovi, katere sonde UVAS plus sc merijo pri 254 nm.

5 ZAKLJUČKI

Standardizirane metode za spremljanje onesnaženosti vod so manj ustrezne za kvalitetno dolgoročno spremljanje in nadzor, saj je čas, ki preteče od vzorčenja do analize, ki se izvede v laboratoriju v določenem času, predolg (Bonastre in sod. 2005). Za potrebe procesne kontrole v realnem času so bile razvite posebne potopne sonde, ki za merjenje uporabljajo absorpcijsko spektroskopijo. Pri delu z absorpcijsko spektroskopijo je treba upoštevati tudi odklon od Lambert-Beerovega zakona, saj je odvisnost med absorbanco in koncentracijo v splošnem omejena na nizke koncentracije. Odkloni, predvsem v visokih koncentracijah, imajo vzrok v načinu merjenja (instrumentalni faktorji) oziroma so posledica kemijskih sprememb v raztopini pri povečani koncentraciji, saj se lahko tvorijo skupki, ki imajo drugačno valovno dolžino absorpcije.

Potopne sonde so različne, mi smo testirali take, ki absorbirajo v UV območju. Analizirali smo tri tipe odpadnih vod za dva parametra in sicer KPK in NO_x-N. V postopku merjenja so bili rezultati zelo ponovljivi, sonde so enostavne za uporabo in vzdrževanje.

Postopek umerjanja sond smo izvedli z uporabo standardnih referenčnih materialov. Postopek takega umerjanja se je izkazal kot zelo lahko in natančno izvedljiv, saj je natančnost in ponovljivost rezultatov presegala 90 %, vendar pa je umerjanje le s čistimi referenčnimi raztopinami dala slabše rezultate pri merjenju analiziranih realnih vzorcev vod, zato smo vse on-line rezultate korigirali, ker pri močno obremenjeni odpadni vodi s številnimi suspendiranimi in raztopljenimi snovmi lahko prihaja do prekrivanja vrhov absorbance različnih snovi in tako ne dobimo zadovoljivih rezultatov.

Med samim delom smo naleteli na težavo, ker nekatere snovi ne absorbirajo v delu UV spektra, kjer parametre merijo testirani on-line merilniki, zato je prihajalo do neskladnosti v rezultatih, ki smo jih izmerili on-line in tistimi, ki so bili pridobljeni s standardiziranimi metodami. Po literaturi (Barbosa-Garcia in sod., 2007) se z naraščajočo polarnostjo topila zmanjšuje absorpcija v UV spektru, kar smo tudi potrdili, ko smo posneli spektrograme nekaterih organskih topil.

Dokazali smo, da so on-line merilniki primerni za nadzor vod, pri tem pa je treba izvesti umerjanje in preverjanje rezultatov za vsak tip odpadne vode, spremljati nihanje pretoka vod in koncentracij merjenih parametrov več časa, da se izvede lokalno umerjanje (Rieger in sod., 2006) in korekcijo, saj ne moremo trditi, da bi bili naši rezultati v drugem okolju zanesljivi.

6 VIRI

Barbosa-Garcia O., Ramos-Ortiz G., Maldonado J.L., Pichardo-Molina J.L., Meneses-Nava M.A., Landgrave J.E.A., Cervantes-Martinez J. 2007. UV–VIS absorption spectroscopy and multivariate analysis as a method to discriminate tequila. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 129–134

Bonastre A., Ors R., Capella J.V., Fabra M.J., Peris M. 2005. In-line chemical analysis of wastewater: present and future trends. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 2, 128-137

Brodnjak Vončina D. 2006. Analizna kemija I. Zbrano gradivo. Univerza v Mariboru. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 69 str.

Capelo S., Mira F., de Bettencourt A.M. 2007. In situ continuous monitoring of chloride, nitrate and ammonium in a temporary stream Comparison with standard methods. *Talanta* 71, 1166-1171

Fras P. 2009. UV/VIS spektroskopija. Univerza v Ljubljani
<http://www.fkkt.uni-lj.si/attachments/dsk5191/uv-vis-1sk.pdf> (15. jan. 2010)

Hach LANGE. 2005. NITRATAX sc Sensor USER MANUAL
http://www.hachlange.si/countrysites/action_q/shop_documents%3Beshop/SA_ID/10/lkz/SI/spkz/sI/TOKEN/OEBKw9MZaNNYaHRMFO4OedD0lb0/M/OQLALQ

Hach LANGE. 2005. UVAS sc Sensor USER MANUAL
http://www.hachlange.si/countrysites/action_q/shop_documents%3Beshop/SA_ID/10/lkz/SI/spkz/sI/TOKEN/OEBKw9MZaNNYaHRMFO4OedD0lb0/M/OQLALQ

Hofstaedter F., Ertl T., Langergraber G., Lettl W., Weingartner A. 2003. On-line nitrate monitoring in sewers using UV/VIS spectroscopy
http://www.scan.at/fileadmin/scan/xLeftmenu/SCAN/Publications/e_sewer_no3_olomouc_2003.pdf (20.12.2009)

Holobar A. Uporaba kontinuiranih merilnih sistemov za določanje onesnaženja pitnih in odpadnih vod s spektroskopskimi metodami.
http://www.echo.si/assets/files/s-can_clanek.pdf (20. jan. 2010)

ISO 10304-1. Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ion. 2007.

ISO 6060. Water quality-Determination of the chemical oxgen demand. 1996.

ISO 6878. Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method. 2004.

Khorassani E. H., Trebuchon P., Bitar H., Thomas O. 1999. A simple UV spectrophotometric procedure for the survey of industrial sewage system. Elsevier Science Ltd, 39, 10-11, 77-82

Kurbus T. 2008. Razvoj visoko učinkovitega postopka čiščenja odpadnih vod v šaržnem biološkem reaktorju.
http://www.pif.si/dokumenti%5C29%5C2%5C2009%5CDoktorska_disertacija-Tanja_Kurbus_363.pdf (15. jan. 2010)

Kvantitativna UV-VIS spektroskopija. Univerza v Ljubljani
http://www.ffa.uni-lj.si/fileadmin/homedirs/11/Predmeti/IFA/IFA2_UV_.pdf (15. jan. 2010)

Razboršek P. 2009. Metodološka pojasnila. Javna kanalizacija Slovenija (10. avg. 2009).
http://www.stat.si/doc/metod_pojasnila/27-231-MP.htm (10. feb. 2010)

Rieger L., Langergraber G., Siegrist H. 2006. Uncertainties of spectral in situ measurements in wastewater using different calibration approaches. *Water Science & Technology*, 53, 12, 187-197

Roš M. 2001. Biološko čiščenje odpadne vode. 1. izdaja. Ljubljana. Slovenija. GV Založba: 243 str.

Roš M., Simonič M., Turk S. Š. 2005. Priprava in čiščenje vod. Učbenik. Univerza v Mariboru. Fakulteta za strojništvo. Oddelek za tekstilstvo: 173 str.

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. 1998. Principles of instrumental analysis. 5th ed. Thomson Learning: 849 str.

Skoog D. A., West D.M., Holler F. J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. 6th ed. Saunders college: 892 str.

Standard methods for the examination of water and waste water; 5220 B (Open reflux method). 21th Edition. 2005

Thomas O., Pouet M. F. 2005. Wastewater Quality Monitoring: On-Line/On-Site Measurement. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 5, Part O, 245-272

Tölgyessy J., Pitter P., Piatrik M., Prousek J. 1993. Chemistry and biology of water, air and soil *Environmental Aspects*. Elsevier Science Publishers: 789 str.

Turk T., Maček P., Anderluh G., Sepčič K. 1997. Biokemijski praktikum. Ljubljana, Študentska organizacija Univerze v Ljubljani: 182 str.

Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav. Ur.l. RS, št. 45/2007, Priloga II
<http://www.uradni-list.si/1/objava.jsp?urlid=200745&stevilka=2451> (15. mar. 2010)

Vaillant S., Pouet M. F., Thomas O. 2002. Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring. *UrbanWater*, 4, 273-281

Vode. ARSO
<http://www.arso.gov.si/vode/> (07. jan. 2010)