



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA U NOVOM
SADU



Boris Obrovski

**RAZVOJ INOVATIVNE OPTIČKE
SENZORSKE TEHNOLOGIJE ZA
HEMIJSKU ANALIZU NEORGANSKIH
POLUTANATA U AKVATIČNOM
MEDIJUMU**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Novi Sad, 2020



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 НОВИ САД, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска документација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	Борис Обровски
Ментор, МН:	др Ивана Михајловић, доцент др Јован Бајић, доцент
Наслов рада, НР:	Развој иновативне оптичке сензорске технологије за хемијску анализу неорганских полутаната у акватичном медијуму
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	Српски/Енглески
Земља публиковања, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	Аутономна Покрајина Војводина
Година, ГО:	2020
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Трг Доситеја Обрадовића 6, 21000 Нови Сад
Физички опис рада, ФО: <small>(поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)</small>	11/126/173/31/61/0/1
Научна област, НО:	Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду
Научна дисциплина, НД:	Инжењерство заштите животне средине
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	ФОС, сензор, загађење површинске воде, мониторинг
УДК	
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука у Новом Саду
Важна напомена, ВН:	
Извод, ИЗ:	Основни циљ тезе био је развој нове и иновативне сензорске методе за мерење неорганских параметара у површинским водама и водама затворених базена. Колориметриски фибер-оптички сензор (КФОС) је оспособљен за мерење пет параметара у површинској води (ортофосфата, укупног хлора, хрома (VI), нитрита и сулфата) и за мерење два параметра у базенским водама (резидуалног хлора и укупног хлора). Поред прилагођавања нове методе урађена је и анализа квалитета реке Дунав у Новом Саду на основу чега су одабрани параметри за мерење са КФОС методом.
Датум прихватања теме, ДП:	18.05.2017.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: др Мирјана Војиновић Милорадов, професор емеритус Члан: др Драган Адамовић, доцент Члан: др Владимир Рајс, доцент Члан: др Катарина Баталовић, научни сарадник Члан, ментор: др Ивана Михајловић, доцент Члан, ментор: др Јован Бајић, доцент



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :		
Identification number, INO :		
Document type, DT :	Monograph documentation	
Type of record, TR :	Textual printed material	
Contents code, CC :	Ph.D. Thesis	
Author, AU :	Boris Obrovski, M.Sc.	
Mentor, MN :	dr Ivana Mihajlović, Assistant professor dr Jovan Bajić, Assistant professor	
Title, TI :	Development of innovative optic sensor technology for chemical analysis of inorganic pollutants in aquatic medium	
Language of text, LT :	Serbian	
Language of abstract, LA :	Serbian/English	
Country of publication, CP :	Republic of Serbia	
Locality of publication, LP :	Autonomous Province of Vojvodina	
Publication year, PY :	2020	
Publisher, PB :	Author's reprint	
Publication place, PP :	Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad	
Physical description, PD : <small>(chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)</small>	11/126/173/31/61/0/1	
Scientific field, SF :	Environmental Engineering and Occupational Safety and Health	
Scientific discipline, SD :	Environmental Engineering	
Subject/Key words, S/KW :	FOS, sensor, surface water pollution, monitoring	
UC		
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad	
Note, N :		
Abstract, AB :	The main goal of the thesis was to develop a new and innovative sensor method for measuring inorganic parameters in surface waters and waters of indoor pools. The Colorimetric Fiber Optic Sensor (CFOS) is capable for measuring five parameters in surface water (orthophosphate, total chlorine, chromium (VI), nitrite and sulfate) and for measuring two parameters in pool water (residual chlorine and total chlorine). In addition to adjusting the new method, an analysis of the quality of the Danube River in Novi Sad was performed and based on which parameters for measuring with the KFOS method were selected.	
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	18 th May 2017	
Defended on, DE :		
Defended Board, DB :		
President:	Professor emeritus Mirjana Vojinović Miloradov, PhD	Mentor's sign
Member:	Assistant professor Dragan Adamović, PhD	
Member:	Assistant professor Vladimir Rajs, PhD	
Member:	Research Associate Katarina Batalović, PhD	
Member, Mentor:	Assistant professor Ivana Mihajlović, PhD	
Member, Mentor:	Assistant professor Jovan Bajić, PhD	

SADRŽAJ

Spisak slika.....	v
Spisak tabela.....	viii
REZIME.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. Uvodna razmatranja.....	1
2. Monitoring akvatičnih sistema.....	3
2.1 Mere zaštite vodnog tela.....	4
2.2 Vrste monitoringa.....	5
2.2.1 Monitoring površinskih voda.....	5
2.2.2 Monitoring podzemnih voda.....	6
2.2.3 Monitoring otpadnih voda.....	7
2.3 Reprezentativni uzorak.....	7
2.3.1 Vremenski period uzorkovanja.....	8
2.3.2 Frekvencija prikupljanja uzorka.....	8
2.3.3 Vreme prikupljanja uzorka.....	8
2.3.4 Merna nesigurnost.....	9
2.3.5 Značaj monitoringa.....	9
3. Kontaminacija površinskih voda.....	10
3.1 Izvori zagađenja površinskih voda.....	10
3.2 Neorganske materije u površinskim vodama.....	12
3.2.1 Azot.....	12
3.2.2 Fosfor.....	13
3.2.3 Sulfati.....	14
3.2.4 Hloridi.....	15
3.2.5 Fluoridi.....	15
3.2.6 Hrom.....	15
4. Određivanje hlora kao dezinfekcionog sredstva.....	17
4.1 Određivanje Cl ₂ u vodama rekreativnih bazena.....	17
4.2 Analitičke metode za određivanje rezidualnog i ukupnog hlora.....	20
4.3 Izvori greške i moguće smetnje pri određivanju hlora.....	21
5. Fiber-optički senzori.....	23

5.1 Primena Fiber Optičkih Senzora.....	24
5.2 Princip rada FOS.....	26
5.3 Karakteristike FOS senzora	26
5.4 Klasifikacija FOS	28
5.5 Pregled postojećih FOS za monitoring vodnih telau vodama rekreativnih bazena	29
6. Spektroskopija	31
6.1 Kolorimetrija	32
6.1.1 Teoriške osnove kolorimetriske metode.....	33
6.1.2 Uređaji za merenje u kolorimetriji.....	36
6.2 Boja	37
6.2.1 Modeli boja.....	37
6.2.2 RGB model boja.....	37
6.2.3 HSV model boja	39
7. Eksperimentalni deo.....	41
7.1 Metodologija uzorkovanja i laboratoriške analize kvaliteta površinske vode reke Dunava	41
7.2 Statističke metode obrade podataka	44
7.2.1 Faktorska analiza	44
7.2.2 Klaster analiza	45
7.3 Metodologija uzorkovanja površinske vode za komparativna ispitivanja sa KFOS i standardnim laboratoriškim metodama	45
7.4 Metodologija uzorkovanja podzemne i procedne vode sa deponije	46
7.5 Metodologija uzorkovanja bazenske vode	48
7.5.1 Priprema uzorka bazenske vode.....	49
7.6 Princip rada kolorimetrijskog fiber-optičkog senzora.....	49
7.6.1 Kalibracija KFOS	53
7.7 Merenje apsorpcionog spektra primenom spektrometra sa stabilnim izvorem svetlosti (SIS).....	53
8. Rezultati i diskusija	55
8.1 Ispitivanje opterećenja Dunavskog sliva	55
8.2 Određivanje ključnih fizičko-hemijskih parametara od interesa u površinskoj vodi sa KFOS-om	61
8.2.1 Određivanje apsorpcionog spektra sa SIS.....	73
8.3 Određivanje fizičko-hemijskih parametara u otpadnim vodama sa KFOS	77

8.4 Merenje ukupnog i rezidualnog hlora sa KFOS u vodi zatvorenog bazena	78
9. Zaključna razmatranja	93
10. Literatura.....	95
11. Prilozi.....	106
Prilog 1 Tabele dobijenih rezultata laboratorijske analize za 9 parametara na 7 lokacija u periodu od 4 meseca (svaki mesec po tri merenja) u površinskoj vodi reke Dunava u okolini Novog Sada.....	106

ZAHVALNOST

Veliku zahvalnost dugujem mentorima, docentu dr Ivani Mihajlović i docentu dr Jovanu Bajiću koji su me usmeravali i pružili pomoć u svakom koraku izrade doktorske disertacije. Posebnu zahvalnost dugujem dr Mirjani Vojinović Miloradov, profesoru emeritusu, čije inspirativne sugestije i pomoć su bile od neizmernog značaja za izradu doktorske disertacije kao i razvoj svoje naučno-istraživačke karijere.

Rezultati prikazani u doktorskoj disertaciji proistekli su iz istraživanja u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja pod nazivom "Razvoj metoda, senzora i sistema za monitoring kvaliteta vode, vazduha i zemljišta" (evidencioni broj projekta III 43008), čiji su rukovodioci docent dr Vladimir Rajs i profesor dr Miloš Živanov.

Zahvaljujem se svim članovima Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije koji su svojim korisnim predlozima i sugestijama doprineli izradi doktorske disertacije.

Zahvaljujem se kolegi Miljanu Šunjevicu na korisnoj i kolegijalnoj pomoći i podršci tokom izrade disertacije, svim kolegama i prijateljima.

Naposletku, najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima i bratu koji su mi pružali punu podršku tokom perioda izrade doktorske teze.

SPISAK SLIKA

Slika 4.1 Kritična tačka krive dezinfekcije hlorom	19
Slika 4.2 Produkti reakcije hlora (Cl ₂) i DEPD	20
Slika 5.1 Princip rada senzora sa optičkim vlaknima	26
Slika 5.2a Spoljašnji fiber- optički senzor	28
Slika 5.2b Unutrašnji fiber- optički senzor	28
Slika 6.1 Elektromagnetni spektar	31
Slika 6.2 Komplementarne boje.....	33
Slika 6.3 Zavisnost apsorbancije od talasne dužine	35
Slika 6.4 RGB model boja (aditivni model boja)	38
Slika 6.5 RGB prostor boja	38
Slika 6.6 CMY model boja (subtraktivni model boja)	39
Slika 6.7 HSV prostor boja	40
Slika 7.1 Satelitski snimak reprezentativnih lokacija na kojima je sprovedeno uzorkovanje površinske vode.....	42
Slika 7.2 Ispust otpadne vode GC1	43
Slika 7.3 Ispust otpadne vode GC2	43
Slika 7.4 Ispust otpadne vode RO.....	43
Slika 7.5 Satelitski snimak mesta uzorkovanja površinske vode	46
Slika 7.6 Prikaz terena uzorkovanja površinske vode iz reke Dunav za komparativna ispitivanja	46
Slika 7.7 Satelitski snimak lokaliteta deponije i mesta uzorkovanja podzemne vode iz bunara (pijezometra) i procedne vode iz obodnog kanala.....	47
Slika 7.8 Pijezometar iz koga je uzorkovana podzemna voda	47
Slika 7.9 Obodni kanal gde je uzorkovana procedna voda sa deponije.....	48
Slika 7.10 Satelitski snimak zatvorenog bazena u Novom Sadu.....	48
Slika 7.11 Zatvoreni bazen gde je uzorkovana voda.....	49
Slika 7.12 Blok dijagram primenjenog senzora boje	50
Slika 7.13 Princip rada uređaja.....	50
Slika 7.14 Izgled uređaja KFOS	51
Slika 7.15 Laboratorijski prototip KFOS i displej u početnom modu.....	52

Slika 7.16 Izgled prozora za merenje signala kada je uređaj povezan sa kompjuterom	52
Slika 7.17 Izgled uređaja SIS.....	54
Slika 8.1 Dijagram prevoja.....	58
Slika 8.2 Dijagram odnosa faktorskog opterećenja fizičko-hemijskih parametara u uzorcima vode iz Dunava.....	59
Slika 8.3 Dendogram dobijen klaster analizom za faktor 1.....	60
Slika 8.4 Dendogram dobijen klaster analizom za faktor 2.....	60
Slika 8.5 H, S i V parametri u zavisnosti od koncentracije ortofosfata u površinskoj vodi.....	62
Slika 8.6 H, S i V parametri u zavisnosti od koncentracije ukupnog hlora u površinskoj vodi.	63
Slika 8.7 H, S i V parametri u zavisnosti od koncentracije nitrita u površinskoj vodi.....	63
Slika 8.8 H, S i V parametara u zavisnosti od koncentracije katjona hroma (VI) u površinskoj vodi	64
Slika 8.9 H, S i V vrednosti u zavisnosti od koncentracije sulfata u površinskoj vodi.....	64
Slika 8.10 Prenosna funkcija za ispitivane parametre izražene preko S vrednosti	66
Slika 8.11 Poređenje kalibracionih krivih za nitrite za prvo i drugo merenje u površinskoj vodi Dunava.....	69
Slika 8.12 Poređenje kalibracionih krivih za Cr (VI) za prvo i drugo merenje u površinskoj vodi Dunava.....	70
Slika 8.13 Poređenje kalibracionih krivih za ukupan hlor za prvo i drugo merenje u površinskoj vodi Dunava.....	70
Slika 8.14 Poređenje kalibracionih krivih za ortofosfate za prvo i drugo merenje u površinskoj vodi Dunava.....	71
Slika 8.15 Upoređivanje nijansi za nitrite	72
Slika 8.16 Upoređivanje nijansi za hrom (VI).....	72
Slika 8.17 Upoređivanje nijansi za ukupan hlor	73
Slika 8.18 Upoređivanje nijansi za ortofosfate.....	73
Slika 8.19 Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS za ukupan hlor	75
Slika 8.20 Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS za nitrite	75
Slika 8.21 Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS za hrom (VI).....	76
Slika 8.22 Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS za sulfate.....	76
Slika 8.23 Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS za ortofosfate.....	77
Slika 8.24 Kalibraciona kriva za ukupni hlor	80

Slika 8.25 Kalibraciona kriva za rezidualni hlor	80
Slika 8.26 H i S vrednosti u zavisnosti od koncentracije ukupnog hlora.....	81
Slika 8.27 H i S vrednosti u zavisnosti od koncentracije rezidualnog hlora	81
Slika 8.28 H i S vrednosti u zavisnosti od koncentracije spajkovnog rezidualnog hlora	82
Slika 8.29 Poređenje individualnih kalibracionih krivih za ukupan i rezidualni hlor	83
Slika 8.30 Nova zajednička kalibraciona kriva za ukupan i rezidualni hlor	83
Slika 8.31 Linearni regresioni model i koeficijent determinacije za ukupni hlor.....	91
Slika 8.32 Linearni regresioni model i koeficijent determinacije za rezidualni hlor	91
Slika 8.33 Linearni regresioni model i koeficijent determinacije za spajkovani rezidualni hlor	92

SPISAK TABELA

Tabela 6.1 Psihofizičke veličine (percepcijske veličine) koje opisuju boju i fizičke veličine (kolorimetričke veličine) preko kojih se izražavaju.....	39
Tabela 7.1 Kordinate uzorkovanja površinske vode Dunava	42
Tabela 7.2 Metode korišćene za laboratorijsku analizu selektovanih fizičko-hemijskih parametara	42
Tabela 8.1 Opseg za posmatrane parametare [mg/L], srednja vrednost [mg/L] i standardna devijacija.....	56
Tabela 8.2 Pearsonova korelaciona matrica za neorganske jonske parametre u uzorcima površinske vode.....	57
Tabela 8.3 Objašnjenje ukupne varijanse preko svojstvenih vrednosti primenom PCA.....	58
Tabela 8.4 Opterećenje varijabli dobijenih analizom glavnih komponenti	58
Tabela 8.5 Uporedni rezultati merenja koncentracije sa spektrofotometrom (UV-VIS) i primenjenim senzorom	65
Tabela 8.6 Rezultati dobijeni za talasnu dužinu sa maksimumom apsorpcije određene upotrebom H parametra	67
Tabela 8.7 Uporedni rezultati merenja koncentracija sa spektrofotometrom (UV-VIS) i primenjenim senzorom	68
Tabela 8.8 Rezultati dobijeni za talasnu dužinu sa maksimumom apsorpcije određene upotrebom H parametra	68
Tabela 8.9 Poređenje definisanih talasnih dužina na UV-VIS spektrofotometar i apsorpcionih maksimuma izmerenih sa SIS	74
Tabela 8.10 Poređenje koncentracija dobijenih sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS za procednu vodu iz obodnog kanala.....	78
Tabela 8.11 Poređenje koncentracija dobijenih sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS za podzemnu vodu iz pijezometra.....	78
Tabela 8.12 Uporedni rezultati merenja dobijeni za ukupan hlor sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS.....	84
Tabela 8.13 Uporedni rezultati merenja dobijenih za ukupni hlor sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS za novu zajedničku kalibracionu krivu	84
Tabela 8.14 Uporedni rezultati merenja dobijeni za rezidualni hlor sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS	86

Tabela 8.15 Uporedni rezultati merenja dobijeni za rezidualni hlor sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS za novu zajedničku kalibracionu krivu.....	86
Tabela 8.16 Uporedni rezultati merenja dobijeni za spajkovani rezidualni hlor sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS.....	87
Tabela 8.17 Uporedni rezultati merenja dobijeni za spajkovani rezidualni hlor sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS za novu zajedničku kalibracionu krivu.....	87
Tabela 8.18 Tačnost metoda UV-VIS spektrofotometra i KFOS za rezidualni hlor.....	88
Tabela 8.19 Komparativni rezultati proračunate talasne dužine sa senzorom i spektrofotometrom na $\lambda=530$ za ukupan hlor.....	89
Tabela 8.20 Komparativni rezultati proračunate talasne dužine sa senzorom i spektrofotometrom na $\lambda=530$ za rezidualni hlor	89
Tabela 8.21 Komparativni rezultati proračunate talasne dužine sa senzorom i spektrofotometrom na $\lambda=530$ za spajkovani rezidualni hlor	90
Tabela 11.1 Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 1 (PS)	106
Tabela 11.2 Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 2 (GC1').....	107
Tabela 11.3 Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 3 (GC1'').....	108
Tabela 11.4 Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 4 (GC2').....	109
Tabela 11.5 Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 5 (GC2'').....	110
Tabela 11.6 Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 6 (RP')	111
Tabela 11.7 Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 7 (RP'')	112

REZIME

Cilj istraživanja u okviru doktorske disertacije je razvoj, projektovanje i kalibracija nove, originalne i praktične optičko senzorske tehnologije za dobijanje pouzdanih i realnih podataka o koncentracionim nivoima neorganskih parametara u akvatičnom medijumu. Primenjeno rešenje je laboratorijski prototip multiparametarskog uređaja za merenje pet parametara čija detekcija je značajna sa aspekta zaštite životne sredine, pogotovo za monitoring površinskih voda, kao i za merenje dva osnovna parametra od izuzetne važnosti za kontrolu voda zatvorenih bazena. Selekcija ključnih i prioriternih parametara koje su praćeni sa KFOS (kolorimetrski fiber-optički senzor) uređajem je urađena na osnovu procene kvaliteta površinske vode Dunava gde je analizirano prisustvo devet ključnih fizičko-hemijskih parametara u uzorcima površinske vode. Multiparametarski uređaj KFOS je adaptiran za merenje koncentracije zagađujućih supstanci (ortofosfata, sulfata, nitrita, hroma (VI) i ukupnog hlora) u površinskoj vodi. Upoređeni rezultati dobijeni sa standardnom analitičkom metodom i KFOS su visoko saglasni i odstupanja su prihvatljiva u opsegu analitičkih greški. Relativna odstupanja za sve merene parametre su manja od 10 % što potvrđuje uspešnu upotrebu KFOS kao nove laboratorijske opreme za monitoring površinskih voda. KFOS je osposobljen za merenje ukupnog hlora i rezidualnog hlora u bazenskoj vodi. Rezultati dobijeni komparativnim ispitivanjem potvrđuju primenljivost, efikasnost, pouzdanost i ponovljivost KFOS za ispitivanje kvaliteta bazenske vode. KFOS predstavlja jednostavan, lako primenljiv i visoko osetljiv laboratorijski uređaj niske cene sa visokom pouzdanošću i ponovljivošću. Glavne prednosti KFOS su jednostavna upotreba i kalibracija, pouzdanost, male dimenzije i upotreba intuitivnog korisnički orijentisanog HSV modela boja za određivanje koncentracija željenih parametara. Rezultati dobijeni u okviru istraživanja potvrđuju dobre performanse primenjenog senzora, reproduktivnost u smislu ponovljivosti rezultata i mogućnost da se KFOS efikasno sa visokom preciznošću upotrebljava za merenje hemijskih parametara u akvatičnim medijumima. Komparativne analize potvrđuju mogućnost da KFOS zameni ekstremno skupu analitičku opremu koja se koristi za standardnu laboratorijsku analizu.

KLJUČNE REČI: FOS, senzor, zagađenje površinskih voda, monitoring

ABSTRACT

The aim of the doctoral dissertation is the development, design and calibration of new, original and practical optical sensor technology to achieve reliable and realistic data on the concentration levels of inorganic parameters in aquatic medium. The applied solution is a laboratory prototype of a multiparameter device for measuring five parameters whose detection is significant from the aspect of environmental protection, especially for monitoring of surface water, as well as for measuring two basic parameters of unique importance for the control of indoor swimming pool waters. The selection of key and priority parameters monitored with the KFOS (colorimetric fiber-optic sensor) device was made on the basis of the assessment of the Danube surface water quality, where the presence of nine key physicochemical parameters were analyzed in the surface water samples. The multiparameter KFOS device has been adapted to measure the concentration of pollutants (orthophosphates, sulfates, nitrites, chromium (VI) and total chlorine) in surface water. Comparable results obtained with standard analytical method and KFOS are highly consistent and deviations are acceptable in the range of analytical errors. The relative deviations for all measured parameters are less than 10 %, which confirms the successful use of KFOS as a new laboratory equipment for monitoring of surface water. KFOS is able to measure total chlorine and residual chlorine in swimming pool water. The results obtained by comparative analysis confirm the applicability, efficiency, reliability and reproducibility of KFOS for monitoring of swimming pool water quality. KFOS is a simple, easily applicable and highly sensitive low-cost laboratory device with high reliability and repeatability. The main advantages of KFOS are the simplicity of use and calibration, reliability, small dimensions and the use of an intuitive user-oriented HSV color model to determine the concentrations of the desired parameters. The results obtained from the research confirm the good performance of the applied sensor, the reproducibility in terms of results repeatability and the ability to use KFOS effectively with high precision for measuring chemical parameters in aquatic media. Comparative analyzes confirm the possibility of KFOS replacing the extremely expensive analytical equipment used for standard laboratory analysis.

KEYWORDS: FOS, sensor, surface water pollution, monitoring

1. UVODNA RAZMATRANJA

Razvoj savremenog društva doveo je do generisanja sve većeg broja jedinjenja sa potencijalnim toksičnim i kancerogenim efektima koja negativno utiču na zdravlje ljudi. Proizvodnja i primena hazardnih jedinjenja narušava kvalitet životne sredine zbog čega se javila potreba za konstantnim kontrolnim, ali i istraživačkim monitoringom u cilju utvrđivanja statusa životne sredine, kao i postavljanja mera za mogućnost smanjenja i prevencije zagađenja.

Utvrdjivanje i praćenje koncentracionih nivoa specifičnih zagađujućih supstanci u površinskoj vodi, u cilju smanjenja rizika od negativnog uticaja, ima izuzetan značaj za celokupno unapređenje statusa životne sredine i kreiranje platforme za razvoj istraživačkog i nadzornog monitoring programa. Zbog sve većeg zagađenja životne sredine, monitoring kvaliteta različitih vodnih tela predstavlja veoma važan segment upravljanja statusom životne sredine. Antropogene aktivnosti kao i prirodni fenomeni, dovode do kontaminacije životne sredine i narušavaju ekološki, hemijski i mikrobiološki status akvatičnih sistema [1,2,3]. Status životne sredine, posebno vodnih sistema koji se koriste za ljudske aktivnosti, zahteva visoko kvalitetan i pouzdan monitoring program, zbog evidentnog negativnog uticaja na zdravlje ljudi i vodne organizme.

Pravilno odabrana analitička metoda za identifikovanje i određivanje koncentracija polutanata u životnoj sredini obezbeđuje pouzdane rezultate monitoring, što je izuzetno važno za identifikaciju i definisanje problema, kao i preduzimanje adekvatnih mera u cilju smanjenja zagađenja. Standardne laboratorijske metode su opšte prihvaćene metode za dobijanje pouzdanih informacija o kvalitetu vodnog tela, međutim, standardne metode poseduju određene ograničavajuće faktore [4,5]. Nedostaci se odnose na korišćenje skupih i specifičnih hemikalija, visoke troškove odgovarajuće analitičke opreme, osetljivu pripremu uzoraka i druge složene operacije, gubitak analita u procesu uzorkovanja, transporta, ekstrakcije i skladištenja. Najveći problem kod primene standardnih laboratorijskih metoda je nemogućnost dobijanja trenutnih, pravovremenih i *in-situ* podataka. Takođe, postoji mogućnost promene koncentracije posmatranog polutanta u ispitivanom vodnom telu, ako se uzorkovanje sprovodi na udaljenim lokacijama od laboratorije. Postojeći ograničavajući faktori laboratorijskih metoda zahtevaju novi unapređeni pristup u razvoju brzih, efikasnih i isplativih uređaja i opreme za monitoring kvaliteta vode.

Konstantna kontaminacija životne sredine izazvana antropogenim aktivnostima zahteva nove metode za detekciju polutanata u ispitivanom vodnom telu. U cilju harmonizacije sa zahtevima EU regulativa [6] i praćenja najnovijih trendova u oblasti monitoringa zagađujućih supstanci, neophodno je da se determinišu i implementiraju savremene metodologije za praćenje statusa vodnih tela. Ispitivanja u oblasti monitoringa vodnih tela su usmerena na razvoj inovativnih metoda koje bi obezbedile kontinualne, pouzdane i pravovremene podatke o trenutnom stanju ispitivanog akvatičnog sistema. Potreba za uređajima i opremom sa poboljšanim performansama za monitoring vodnih tela je omogućila intenzivni razvoj senzora koji se upotrebljavaju za detekciju polutanata u različitim medijumima životne sredine [7,8].

Fiber optički senzori (FOS) predstavljaju novu, inovativnu i ekonomski opravdanu tehnologiju za monitoring akvatičnog medijuma i obezbeđuju kontinualne, realne i *in-situ* prostorne i vremenske informacije o trenutnom stanju vodnog tela [9]. Uređaji ovog tipa služe za obradu signala iz životne sredine, što eliminiše mogućnost ljudske greške koja je prisutna u toku laboratorijske analize. U slučaju terenskog uređaja priprema uzorka za analizu je dosta jednostavnija i obezbeđuje promptno dobijanje pouzdanih rezultata. Tehničke prednosti FOS u odnosu na konvencionalne metode su: jednostavan dizajn i izrada, male dimenzije, uređaj niske cene, moguća upotreba u hazardnom i hemijski opasnom okruženju, upotreba sa daljinskim detektovanjem na udaljenim i nepristupačnim lokacijama, bezbedan po ljude zbog odsustva električne energije na mestu merenja i stabilan i otporan na koroziju i elektromagnetne uticaje.

Zbog svih ovih karakteristika, FOS je pogodan instrument koji može zameniti robusne konvencionalne uređaje.

Predmet istraživanja u okviru disertacije je razvoj potpuno nove istraživačke, inovativne i ekonomski opravdane kolorimetrijske metode, koja bi omogućila tehnološki jednostavnu dinamiku za praćenje promene kvaliteta akvatičnog sistema uz brzu i pouzdanu analizu zagađujućih supstanci. Uređaj korišćen za analizu vodnih medijuma je kolorimetrijski fiber optički senzor (KFOS) koji predstavlja laboratorijski prototip niske cene i jednostavne strukture sa visokom preciznošću. Istraživanja su sprovedena da bi se demonstrirala mogućnost upotrebe KFOS u laboratorijski kontrolisanim uslovima kao prihvatljivog rešenja koje može da zameni standardnu analitičku opremu i obezbedi dobijanje reprezentativnih podataka o statusu zagađenja vodnog tela.

Hipoteza disertacije se zasniva na mogućnosti primene KFOS uređaja za monitoring akvatičnih sistema u životnoj sredini.

Jedan od osnovnih premisa, zadataka i cilja istraživanja je uspostavljanje nove metodologije, razvojem nove unapređene isplative tehnologije, koja definiše kontrolni monitoring životne sredine, sa akcentom na akvatične medijume primenom KFOS. Nova metodologija će biti testirana i razvijena za analizu fizičko-hemijskih indikatora kvaliteta površinske vode i rekreativnih bazena. Predloženi uređaj ima jednostavnu konstrukciju, visok stepen minijaturizacije, ekonomsku isplativost, pouzdanost, ponovljivost i otpornost na elektromagnetne uticaje i koroziju. Uporedna preleminarna ispitivanja akvatičnih sistema sa standardnim laboratorijskim tehnikama i KFOS su sprovedena da bi se validirala efikasnost, ponovljivost i pouzdanost nove kolorimetrijske metode.

U cilju dokazivanja hipoteze planirani program istraživanja struktuiran je iz sledećih istraživačkih faza:

- pregled i proučavanje naučne literature i pregled aktuelnog stanja u problematici fiber optičkih senzora,
- teorijski pregled osnovnih mehanizama rada fiber optičkih senzora,
- definisanje eksperimentalnog dela primenom KFOS uz izbor ključnih fizičko- hemijskih parametara koji će se ispitivati i analizirati u uzorcima površinske vode i vode zatvorenih bazena,
- razvoj prototipa na laboratorijskoj skali kolorimetrijskog fiber optičkog senzora,
- uporedna analiza rezultata dobijenih standardnim laboratorijskim analitičkim tehnikama sa rezultatima dobijenim primenom KFOS u cilju provere efikasnosti, preciznosti i ponovljivosti rezultata,
- analiza i statistička obrada podataka,
- diskusija, tumačenje i primena dobijenih rezultata.

2. MONITORING AKVATIČNIH SISTEMA

Monitoring je konstantan kontinualni sistem praćenja i kontrole stanja životne sredine na lokalnom, regionalnom i globalnom nivou. Monitoring se sprovodi sistemskim praćenjem parametara zbog mogućeg negativnog uticaja na životnu sredinu i radi utvrđivanja realnog stanja životne sredine. Zakonom o zaštiti životne sredine [10] i drugim pod zakonskim aktima u Republici Srbiji je propisan kontinualni monitoring praćenja stanja životne sredine. Monitoring program obezbeđuje podatke o stanju životne sredine za dobijanje kvalitetnog i sveobuhvatnog pregleda statusa površinskih, podzemnih i drugih tipova voda u Republici Srbiji.

U Republici Srbiji propisan je obavezni monitoring za:

- površinske vode – ispitivanje nivoa vodostaja, zapremine vode, protoka za procenu ekološkog i hemijskog statusa, kao i ekološkog potencijala, kontrolišu se fizičko-hemijski i biološki parametri da bi se ustanovio kvalitet vodnog tela,
- podzemne vode – ispitivanje nivoa vodotoka, hemijskog i kvantitativnog ekostatusa,
- zaštićene oblasti – ispitivanje parametara značajnih za procenu stanja voda u zaštićenoj oblasti [11,6].

Ispitivanje kvaliteta površinskih i podzemnih voda na teritoriji Republike Srbije sprovodi se po Uredbi o sistemskom ispitivanju kvaliteta voda koji donosi Vlada Republike Srbije gde se vodi računa da se obezbedi sveobuhvatno ispitivanje vodnog režima. Uredbom je propisan obim, vrsta i učestalost ispitivanja kvaliteta vodnih tela (vodotokova, akumulacija, izvorišta prvog ranga i podzemnih voda) [12].

Sa aspekta zaštite životne sredine monitoring vodnih tela je veoma važan jer:

- definiše mere zaštite,
- identifikuje zagađujuće supstance koje mogu dovesti do kontaminacije,
- pomaže u donošenju adekvatnih i pravovremenih odluka o integralnom i optimalnom upravljanju vodnim telom,
- obezbeđuje formiranje informacionog sistema,
- obezbeđuje plan reagovanja u slučaju kontaminacije,
- izveštava javnost u slučaju akcidentne situacije.

Da bi se sproveo kvalitetan monitoring program koji obezbeđuje pouzdane i pravovremene informacije potrebno je da se:

- selektuju biološki i fizičko-hemijski parametri koje će se pratiti u vodnom telu,
- izaberu reprezentativne lokacije gde će se sprovesti uzorkovanje i merenje parametara,
- odredi frekvencija uzorkovanja i vremenski okvir trajanja uzorkovanja,
- predvide mere za poboljšanje kvaliteta životne sredine,
- obezbedi kontrola kvaliteta i uslova na terenu da bi se dobili pouzdani i optimalni podaci,
- selektuju relevantni podaci koji će obezbediti uvid u stvarno stanje ispitivanog medijuma [13].

Sledeći faktori su od značaja prilikom izbora vrste monitoringa i monitoring pristupa:

- verovatnoća prekoračenja maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK) u životnoj sredini,
- moguće posledice ako dođe do prekomernog zagađenja životne sredine,
- određivanje potrebne preciznosti tokom sprovođenja monitoringa,
- troškovi (ekonomska isplativost) sprovođenja monitoringa,
- jednostavnost izvođenja monitoring programa,
- brzina dobijanja rezultata o stanju životne sredine,
- pouzdanost dobijenih podataka o posmatranom medijumu u životnoj sredini [13].

Prilikom monitoringa od suštinskog značaja je poznavanje aktivnosti ispuštanja zagađujućih materija koje izazivaju kontaminaciju životne sredine.

2.1 MERE ZAŠTITE VODNOG TELA

Integralno upravljanje vodama čini skup mera i aktivnosti koje se preduzimaju u cilju sprečavanja kontaminacije vodnog tela zagađujućim supstancama, održavanja i unapređivanja vodnog režima, kao i obezbeđivanja zahtevanog kvaliteta vode koja može da se upotrebljava za različite namene. Preduzete mere i aktivnosti se sprovode da bi se obezbedila kvalitetna i higijenski ispravna voda za različite namene, sprečio negativni uticaj po zdravlje čoveka, smanjila kontaminacija i narušavanje kvaliteta vodnog tela i sveukupne životne sredine [11].

Plan zaštite vodnog tela od kontaminacije sadrži:

- mere za kontrolu, sprečavanje i smanjenje kontaminacije vodnog tela sa zagađujućim supstancama,
- mere za sprečavanje unošenja i odlaganja otpadnih materija koje mogu da naruše kvalitet vodnog tela,
- mere za prečišćavanje otpadne vode,
- mere prevencije i kontrole ispuštanja zagađujućih supstanci (otklanjanje rizika moguće kontaminacije vodnog tela),
- mere zaštite akvatičnih ekosistema od kontaminacije sa hazardnim i prioriternim supstancama,
- aktivnosti i mere u slučaju kontaminacije vodnog tela,
- rokove za smanjenje kontaminacije vodnog tela,
- druge mere koje se odnose na zaštitu i unapređenje kvaliteta vodnog tela [11].

Granične vrednosti predstavljaju koncentraciju zagađujućih materija ili grupe zagađujućih materija koje su prisutne u površinskim i podzemnim vodama. Granične vrednosti koje se koriste za prioriternne supstance u površinskim vodama su MDK i prosečna godišnja koncentracija (PGK), dok se za podzemne vode posmatra PGK. Prioriternne supstance su zagađujuće supstance koje je značajno posmatrati zbog visoke toksičnosti, perzistentnosti i visokog bioakumulacionog potencijala u životnoj sredini [14]. MDK definiše koncentraciju zagađujuće supstance u površinskim vodama čije prekoračenje može da dovede do kontaminacije vodnog tela i ozbiljnih posledica po životnu sredinu. PGK opisuje prosečnu vrednost koncentracije zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama čije prekoračenje vrednosti dovodi do kontaminacije vodnog tela sa dugoročnim posledicama po životnu sredinu [15].

Važećim nacionalnim zakonom [11] se propisuju granične vrednosti emisije za koncentracije zagađujućih supstanci koje se ispuštaju u životnu sredinu. Da bi se sprečilo pogoršanje kvaliteta akvatičnih medijuma sprovodi se monitoring:

- tehnoloških otpadnih voda pre ispuštanja u javnu kanalizaciju,
- tehnoloških i drugih otpadnih voda koje se direktno ispuštaju u životnu sredinu,
- prečišćenih otpadnih voda koje se ispuštaju u životnu sredinu,
- otpadnih voda koje se ispuštaju iz septičke i sabirne jame u životnu sredinu [11].

Da bi se obezbedio potrebnii kvalitet vodnog tela i zaštita životne sredine prema postojećem zakonu [11] je zabranjeno:

- ispuštanje opasnih i štetnih materija koje mogu da naruše kvalitet vodnog tela,
- ispuštanje čvrstih i tečnih materija koje mogu da dovedu do zagađenja vodnog tela (zaslanjivanje vode i taloženje nanosa),
- ispuštanje otpadnih voda u javnu kanalizaciju koje sadrže opasne i štetne materije iznad propisanih graničnih vrednosti,

- upotreba napuštenih bunara kao septičkih jama,
- odlaganje materija koje mogu da izazovu kontaminaciju u vodno telo [11].

2.2 VRSTE MONITORINGA

2.2.1 MONITORING POVRŠINSKIH VODA

Cilj monitoringa površinskih voda je dobijanje pouzdanih i konzistentnih podataka o koncentracionim nivoima ispuštenih zagađujućih supstanci. Dobijeni podaci se koriste za procenu kvaliteta vodnog tela i identifikaciju izvora zagađenja životne sredine. Monitoring površinskih voda treba da obezbedi pouzdan i sveobuhvatan pregled ekološkog i hemijskog statusa u svakom rečnom slivu i da omogući klasifikaciju vodnih tela u pet klasa. Klasifikacija ekološkog statusa površinskog vodnog tela će se primeniti na osnovu odnosa između vrednosti bioloških i fizičko-hemijskih parametara u odnosu na vrednosti posmatranih parametara u referentnim uslovima za ispitivano vodno telo sa ciljem obezbeđivanja zaštite i poboljšanja kvaliteta površinskih voda i obezbeđivanja mogućnosti upotrebe vode za određene namene [6].

Prema Okvirnoj direktivi o vodama [6], monitoring površinskih voda se sastoji iz:

- nadzornog monitoringa,
- operativnog monitoringa,
- istraživačkog monitoringa,
- dopunskog monitoringa.

Nadzorni monitoring se sprovodi da bi se prikupile informacije i ustanovio uticaj prirodnih i antropogenih aktivnosti na površinsku vodu, omogućila izrada efikasnog monitoring programa u budućnosti, kao i predviđanje mogućih dugoročnih promena i posledica po životnu sredinu usled antropogenih aktivnosti. Nadzorni monitoring se sprovodi za procenu kvaliteta ukupnog statusa površinskih voda u svakom slivnom području i da bi se utvrdili dugoročni trendovi promene statusa vodnog tela. Tokom nadzornog monitoringa prate se parametri od značaja za procenu biološkog, hidromorfološkog i fizičko-hemijskog kvaliteta, prioritetne zagađujuće supstance kao i ostale zagađujuće supstance koje se ispuštaju u značajnim količinama i mogu da izazovu kontaminaciju vodnog tela [6].

Operativni monitoring utvrđuje status ispitivanog vodnog tela kod koga postoji potencijalni rizik od prekomerne kontaminacije koja može dovesti do kontaminacije životne sredine. Operativni monitoring se primenjuje kako bi se ispitale nastale promene u vodnom slivu pri sprovođenju programa mera. Operativni monitoring se sprovodi da bi se utvrdio uticaj koncentrisanih izvora zagađenja, rasutih izvora zagađenja i hidromorfoloških pritisaka. Potrebno je obezbediti dovoljan broj mernih mesta čime bi se obezbedili neophodni podaci o veličini i uticaju navedenih pritisaka na ispitivano vodno telo. Operativni monitoring posmatra parametre koji se ispituju tokom nadzornog monitoringa i dodatne parametre kod kojih postoji veliki rizik da će doći do prekomernog unosa zagađujućih supstanci u vodno telo i pojave kontaminacije. U okviru operativnog monitoringa se ispituju ekotoksikološke osobine zagađujućih materija kao i fizičko-hemijske karakteristike zagađujućih materija [11]. U okviru operativnog monitoring programa se posmatraju:

- biološki parametri koji su od izuzetne važnosti za kvalitet površinske vode,
- prioritetne i druge zagađujuće supstance koje su u značajnim količinama ispuštene u vodno telo i mogu dovesti do kontaminacije životne sredine,
- hidromorfološki parametri koji su od posebnog značaja i koji mogu dovesti do kontaminacije životne sredine [6,16].

Istraživački monitoring se sprovodi u slučaju kontaminacije kad se ne zna šta je uzrok nastalog zagađenja da bi se utvrdilo koji unos zagađujuće supstance je narušio kvalitet životne sredine.

Istraživački monitoring se sprovodi u vodnim telima gde je nadzornim monitoringom utvrđeno da postoji velika verovatnoća da se neće dostići propisani ciljevi za zaštitu životne sredine, a operativni monitoring još nije uspostavljen. Istraživački monitoring utvrđuje veličinu i uticaj slučajne kontaminacije i dostavlja informacije, aktivnosti i mere da bi se dostigli željeni ciljevi kvaliteta i otklonile posledice iznenadnog, akcidentnog zagađenja životne sredine.

Dopunski monitoring se sprovodi na izvorištima pijaće vode, gde se dnevno uzorkuje preko 100 m³ zapremine vode. Pošto se uzorkovana voda upotrebljava za proizvodnju vode za piće potrebno je pratiti prioritetne zagađujuće supstance i druge polutante koji mogu da naruše kvalitet izvorske i sirove vode prema odredbama Direktive o vodi za piće [17].

Površinske vode su izložene različitim i stalnim antropogenim uticajima zbog čega je potrebno prikupiti podatke o njihovom uticaju na životnu sredinu, posebno da bi se utvrdili:

- značajni koncentrisani izvori zagađenja iz urbanih, industrijskih, poljoprivrednih i drugih postrojenja i aktivnosti,
- značajni rasuti izvori zagađenja iz urbanih, industrijskih, poljoprivrednih i drugih postrojenja i aktivnosti,
- značajni vodozahvati za urbane, industrijske, poljoprivredne i ostale svrhe, uključujući sezonske varijacije i ukupnu godišnju potrošnju, kao i gubitke u distributivnim sistemima,
- uticaj regulacije protoka na opšte karakteristike vodnog toka i vodni bilans,
- značajne morfološke promene na vodnim telima,
- ostali značajni antropogeni uticaji na kvalitet površinske vode,
- načini korišćenja zemljišta [6].

2.2.2 MONITORING PODZEMNIH VODA

Monitoring podzemnih voda se deli na:

- monitoring za potrebe strateškog upravljanja,
- nadzorni monitoring,
- operativni monitoring.

Strateški monitoring predstavlja prikupljanje podataka o prirodnim karakteristikama podzemnih voda (prirodni režim podzemnih voda, koncentracije zagađujućih supstanci, hidrodinamički uslovi) i njihovoj prostornoj raspodeli. Strateški monitoring se sprovodi na širem slivnom području (region, država).

Nadzorni monitoring predstavlja praćenje dugoročnih promena u podzemnim vodama izazvanih prirodnim i antropogenim aktivnostima (kontaminacija podzemnih voda). Parametri posmatrani u toku nadzornog monitoringa su: sadržaj kiseonika, pH vrednost, elektroprovodljivost, nitrati i amonijak [6].

Operativni monitoring se sprovodi u periodima između programa nadzornog monitoringa sa ciljem utvrđivanja hemijskog statusa podzemnih voda za koje postoji rizik da neće ispuniti zahtevane ciljeve životne sredine i određivanje dugoročne izloženosti zagađujućim supstancama nastalih iz antropogenih izvora. Operativni monitoring predstavlja praćenje efikasnosti primenjenih mera da bi se ublažile antropogene aktivnosti i obuhvata administrativne i tehničke mere. Operativni monitoring preduzima implementirane mere i dobijeni rezultati se koriste da bi se zaštitilo telo podzemnih voda.

Podaci dobijeni nadzornim i operativnim monitoringom služe za identifikaciju dugoročnih antropogenih ulaznih izvora koncentracija zagađujućih materija, kao i promene unutar podzemnih voda.

Prema Okvirnoj direktivi o vodama monitoring podzemnih voda može biti:

- monitoring kvantitativnog statusa,
- monitoring hemijskog statusa (nadzorni i operativni),
- monitoring zaštićenog područja vode za piće [6].

Kvantitativni status podzemnih voda se određuje na osnovu sledećih parametara: nivoa podzemne vode, količina zahvaćenih voda, izdašnost izvora i količina vode za veštačko prihranjivanje. Zavisno od tipa akvifera, za određivanje kvantitativnog statusa podzemnih voda mogu se upotrebljavati sledeći parametri: protok i vodostaj na vodotocima, padavine, infiltracija i isparavanje, temperatura vode, specifična električna provodljivost. Ocena kvantitativnog statusa podzemnih voda se sprovodi na osnovu proračuna bilansa podzemnih voda i podataka o povezanosti podzemnih voda sa površinskim vodama i kopnenim ekosistemima koji zavise od podzemnih voda [18].

Do kontaminacije podzemne vode dolazi zbog: prekomerne upotrebe mineralnih i prirodnih đubriva, izgradnje propusnih septičkih jama, pretvaranja starih bunara u septičke jame, nesanitarnog odlaganja smeća, nekontrolisanog ispuštanja netretiranih otpadnih voda i prekomerne upotrebe pesticida [19].

2.2.3 MONITORING OTPADNIH VODA

Monitoring otpadnih voda predviđa sistemski monitoring:

- koncentracionih fluktacija fizičko-hemijskih parametara u vodnom telu,
- ispuštanje otpadnih voda u životnu sredinu,
- donošenje tehničkih mera.

Monitoring otpadnih voda se sprovodi sa ciljem provere usaglašenosti sa postojećim zakonom [16] i MDK za vodna tela u koja se ispuštaju otpadne vode. Podaci dobijeni monitoringom mogu da se koriste za nadzor, ispitivanje ispravnosti rada procesa i postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i donošenje upravljačkih odluka koje će poboljšati kvalitet životne sredine. Na mestu ispusta otpadne vode potrebno je omogućiti praćenje protoka količine ispuštene vode na reprezentativnoj lokaciji i obezbediti prikupljanje uzorka radi procene uticaja otpadne vode na životnu sredinu. Za monitoring uticaja otpadnih voda na vodno telo se koriste dva principa uzorkovanja:

- posebni uzorci (ukupna zapremina uzorka se prikuplja u jednom zahvatu),
- kompozitni uzorci.

Mešanje prikupljenih jednakih količina uzorka u istim vremenskim intervalima predstavlja kompozitan uzorak proporcionalan vremenu. Kompozitni uzorci proporcionalni protoku mogu da se prikupe na dva načina: kada se uzorkuju različite količine uzorka proporcionalno količini ispuštene otpadne vode u definisanom intervalu vremena i kada se uzorkuju iste količine uzorka u različitim vremenskim intervalima proporcionalno protoku otpadne vode. Prostorno srednji uzorak se prikuplja na jednoj lokaciji na različitim tačkama posmatranja [20].

2.3 REPREZENTATIVNI UZORAK

Cilj uzorkovanja je prikupljanje odgovarajuće zapremine uzorka koja predstavlja reprezentativni uzorak. Laboratorijskom analizom se određuju biološki i fizičko-hemijski parametri u vodnom telu. Potrebno je preduzeti sledeće mere da bi se dobili kvalitetni i pozdani podaci o ispitivanom uzorku posmatranog vodnog tela:

- odrediti ciljeve u procesu uzorkovanja,
- prikupiti referentni uzorak prema unapred ustanovljenoj metodologiji,
- čuvati uzorke po ustanovljenoj metodologiji da ne bi došlo do gubitka željenog analita,
- obeležiti uzorak sa odgovarajućim identifikacionim brojem,

- obezbediti kvalitetne uslove rada da ne dođe do njihovog narušavanja,
- obezbediti pravilnu i kvalitetnu analizu uzorka po utvđenom protokolu [13].

Pre samog uzorkovanja potrebno je utvrditi gde i na koji način će biti sprovedeno uzorkovanje:

- mesto na kome će se sprovesti uzorkovanje (lokacija mesta uzorkovanja je izuzetno važna za dobijanje reprezentativnih uzoraka),
- izvor uzorka (površinska voda, podzemna voda, otpadna voda, voda za piće, itd.),
- broj potrebnih uzoraka i matriks uzorka,
- vremenski okvir trajanja ispitivanja,
- frekvencija uzorkovanja (dnevno, sedmično, mesečno, kvartalno, godišnje, itd.),
- vrsta uzorka (trenutni ili kompozitni),
- metode sakupljanja uzorka (ručno, automatski),
- parametre koji će se posmatrati i prema kojim standardnim metodama [13].

2.3.1 VREMENSKI PERIODI UZORKOVANJA

Pri određivanju učestalosti monitoringa potrebno je poznavati promenljivost posmatranih parametara usled prirodnih i antropogenih uticaja. Vreme kada se sprovodi monitoring treba odabrati tako da bi se što je moguće više smanjio uticaj sezonskih varijacija na rezultat i da dobijeni rezultati budu relevantni i pouzdani.

Monitoring može da se podeli prema vremenskom periodu uzorkovanja na:

- povremeni (jednom mesečno do jednom godišnje),
- redovni (tokom jedne nedelje uzorak se prikuplja jednom do tri puta u toku nedelje, jednom dnevno) – za ispitivanje dnevnih fluktacija u periodu od nedelju dana da bi se omogućilo sprovođenje predviđenih akcija u slučaju prekomernog zagađenja životne sredine,
- intenzivni (uzorkovanje se sprovodi neprekidno ili periodično gde se prikupljaju tri do 24 uzorka dnevno) – ovakav tip monitoringa se primenjuje kada postoji veliki rizik da će doći do prekoračenja MDK [13].

2.3.2 FREKVENCIJA PRIKUPLJANJA UZORKA

Frekvencija se odnosi na vreme između prikupljanja pojedinačnih uzoraka i njihovog merenja. Frekvencija prikupljanja uzoraka se može podeliti na kontinualni i diskontinualni monitoring. Prilikom određivanja načina monitoringa koji će se primeniti važno je ustanoviti kakve su potrebe merenja, koji parametri će se meriti, kakve su njihove karakteristike, da li postoji rizik po životnu sredinu i ekonomsku isplativost monitoringa. Neophodno je uspostaviti podudaranje frekvencije monitoringa i vremenskog perioda monitoringa, da bi se monitoring sproveo u trenutku mogućeg zagađenja životne sredine [16].

2.3.3 VREME PRIKUPLJANJA UZORKA

Vreme prikupljanja uzorka može biti od izuzetnog značaja za dobijanje tačnih i relevantnih podataka. Vreme prikupljanja uzoraka može da se podeli na četiri tipa:

- kada vreme prikupljanja uzorka ne igra značajnu ulogu. Dobijeni rezultati za merene parametre su slični bez obzira na vreme kada je sprovedeno uzorkovanje. U ovom slučaju se koristi diskontinualni monitoring jer će rezultati biti slični nezavisno od vremena koje prođe između uzorkovanja.
- ciklični ili serijski proces prikupljanja uzoraka. Prikupljanje uzoraka može da se odvija u periodima kada dolazi do ispuštanja zagađujuće materije u životnu sredinu ili može da se

meri prosečno ispuštena zagađujuća materija u ciklusu da bi se procenila ukupna opterećenost životne sredine. U ovom slučaju može da se upotrebljava diskontinualni i kontinualni monitoring.

- relativno stabilno stanje životne sredine sa kratkim i visokim pikovima. Usled kratkoročnog ispuštanja zagađujućih materija koje mogu dovesti do kontaminacije životne sredine treba pratiti pikove umesto kumulativnog (ukupnog) opterećenja. Za kontrolu pikova je potrebno kraće vreme između uzorkovanja, dok je za monitoring ukupnog opterećenja životne sredine moguć i duži razmak između dva uzorkovanja. Kontinualni monitoring je pogodan za praćenje nastajanja pikova.
- kada posmatrani medijum ima veoma promenljivo stanje. U ovom slučaju je važno da se sprovede pravovremeni monitoring da ne bi došlo do promene stanja posmatranog medijuma, što za posledicu ima dobijanje netačnih i nepouzdanih podataka. Za kontrolu pikova je potrebno kraće vreme između uzorkovanja, dok je za monitoring ukupnog opterećenja životne sredine potreban duži razmak između dva uzorkovanja. U ovom slučaju je neophodan kontinualni monitoring zbog pouzdanosti rezultata [16].

2.3.4 MERNÁ NESIGURNOST

U procesu monitoringa uvek postoji merna nesigurnost, koju je potrebno poznavati da bi dobijeni rezultati bili tačni, pouzdani i relevantni. Merna nesigurnost predstavlja odstupanje od prave vrednosti. Izvori merne nesigurnosti mogu biti:

- plan uzorkovanja,
- prikupljanje uzoraka,
- predtretman prikupljenog uzorka,
- procesi transporta i skladištenja uzorka,
- tretman prikupljenih uzoraka,
- analiza/kvantifikacija ispitivanih uzoraka.

Neophodno je istaći da postoje i spoljašnji izvori merne nesigurnosti koji se odnose na: neodgovarajuće rukovođenje dobijenim podacima, odstupanje rezultata za isti parametar određivan sa različitim standardnim metodama, upotrebu nestandardnih metoda i promene vremenskih uslova ili posmatranog procesa [13].

2.3.5 ZNAČAJ MONITORINGA

Sve veće opterećenje prirodnim i antropogenim aktivnostima dovodi do narušavanja kvaliteta životne sredine i zahteva kvalitetan monitoring različitih vodnih tela. Od posebne važnosti je da se postrojenja i ispusti otpadne vode projektuju i izgrade na odgovarajući način i da su ekonomski isplativi i da na najnižem mogućem nivou kontaminiraju životnu sredinu. Potrebno je uspostaviti sistemski monitoring koji bi obezbedio pouzdane podatke u cilju smanjenja rizika kontaminacije životne sredine uz racionalna ulaganja u napredne sisteme za prečišćavanje otpadnih voda. Utvrđivanje realnog protoka i kvaliteta ispuštene otpadne vode je izuzetno važno sa aspekta upravljanja sistemom, utvrđivanja kapaciteta postrojenja za prečišćavanje otpadne vode i pri izboru tehnologije prečišćavanja.

Razvoj i usavršavanje merne opreme kao i opreme za obradu podataka su od visokog značaja za postizanje pravovremenih i visoko kvalitetnih rezultata analize određivanja polutanata. Dobijanjem pouzdanih podataka i odgovarajućom analizom, mogu se ostvariti velike uštede prilikom projektovanja, izgradnje, rekonstrukcije, održavanja i upravljanja sistemom za prečišćavanje otpadnih voda. Nepostojanje adekvatnih podataka o stanju životne sredine u Republici Srbiji zahteva sveobuhvatni sistemski monitoring. Sistemski monitoring obezbeđuje podatke o realnom stanju životne sredine i propisuje mere i aktivnosti za smanjenje kontaminacije praćenih vodnih tela.

3. KONTAMINACIJA POVRŠINSKIH VODA

Dunavski sliv je najznačajniji vodni sistem u Srbiji i zato je veoma važno pratiti hemijski status ovog rečnog sistema [21,22,23,24]. Netretirane otpadne vode iz gradova, industrije i poljoprivrednih sistema (hemikalije iz poljoprivrede), prirodnih procesa i antropogenih aktivnosti (otpad iz fabrika, produkti sagorevanja pogonskih motora brodova) narušavaju kvalitet vodnog tela reke Dunav koji je u fokusu istraživanja doktorske disertacije. Deo sveukupnog zagađenja se sa vremenom kumulovao na obalama reke i narušavao kvalitet životne sredine sa negativnim uticajem na postojeću floru, faunu i stanovništvo [25,26,27].

U okviru tri ispusta na potezu reke Dunav u okolini Novog Sada direktno se ispuštaju pomešane komunalne i industrijske vode koje čine najveći izvor akvatične kontaminacije. Zbog toga je izuzetno važno pratiti kvalitet vode reke Dunava koja se koristi za navodnjavanje, rekreaciju, ribarstvo, kao tehnička voda, u industriji i kao izvoriste u aluvionu Dunava za proizvodnju vode za piće. Nepostojanje adekvatne baze podataka o trenutnom stanju površinske vode reke Dunava zahteva kvalitetan nadzorni i istraživački monitoring program. Dobijanje pravovremenih, pouzdanih, *in-situ* podataka će obezbediti izradu baze o stanju kvaliteta dunavske površinske vode. Baza podataka o kvalitetu selektovanog vodnog tela je osnov za pravovremeno reagovanje u slučaju akcidenta i trenutne iznenadne nepoznate kontaminacije vodnog tela, kao i preduzimanje preventivnih mera za sprečavanje i minimizaciju nekontrolisanog akcidentnog zagađenja uz mogućnost određivanja potencijalnih izvora zagađenja.

3.1 IZVORI ZAGAĐENJA POVRŠINSKIH VODA

U Srbiji izuzetan i ozbiljan problem predstavlja direktno ispuštanje netretiranih otpadnih voda u životnu sredinu. Glavni izvori zagađenja površinske vode su netretirane mešovite industrijske i komunalne otpadne vode koje se bez ikakvog prečišćavanja direktno ispuštaju u površinske recipijente, remete dinamičko-ravnotežne procese zagađenja i negativno utiču na ekološki status vodnog tela. Neadekvatne tehnologije za tretman i prečišćavanje svih tipova otpadnih voda dovode do visokog opterećenja životne sredine.

Zagađujuće materije dospevaju u površinske vode na dva načina: prirodnim putem i antropogenim aktivnostima. Prirodni procesi koji predstavljaju izvor kontaminacije su: vulkanske erupcije, zemljotresi, klimatske promene, poplave, šumski požari, prodor podzemnih dubinskih voda na površinu, itd. Antropogeni izvori zagađujućih materija su: gradske otpadne vode, komunalne otpadne vode, industrijske otpadne vode, atmosferske vode koje spiraju poljoprivredno zemljište i urbane sredine [28].

Dominantni izvori kontaminacije vodnih tela su ispuštene otpadne vode iz industrije, komunalne otpadne vode, otpadne vode nastale spiranjem sa poljoprivrednog zemljišta, filtrirane vode sa divljih i nesanitarnih deponija, akcidentna i nekontrolisana zagađenja, kao i neadekvatna zaštita priobalnih reka i jezera. Kao posledica ispuštanja mešovitih otpadnih voda unose se velike količine otpadnih materija kao efluenta u površinske recipijente. Posledice kontaminacije vodnog recipijenta su degradacija i nestanak akvatičnih organizama, smanjujući biološku raznovrsnost koja dovodi do pogoršavanja kvaliteta vodnog tela.

Izvori kontaminacije površinske vode mogu da se podele na:

- koncentrovane izvore,
- difuzne izvore – nekoncentrovane izvore [28].

U koncentrovane izvore kontaminacije spadaju objekti u kojima se obavljaju antropogene aktivnosti (industrija i poljoprivredni objekti), kao i ljudska naselja. Lokacije navedenih objekata su uglavnom na obalama površinskog vodnog recipijenta. Ispuštanje otpadnih voda se sprovodi

preko kanalizacionog sistema ili kanala u vodne recipijente. Katastar koncentrovanih izvora je moguće relativno lako definisati jer su ove vrste objekata lako uočljive, zbog čega postoji mogućnost da se kontrolišu posebnim postupcima. U koncentrovane izore kontaminacije spadaju: urbana naselja, industrijski objekti (hemijska, petrohemijska, metalna, prehrambena i druge industrije), energetske objekti (termoelektrane, toplane, nuklearne elektrane, prerada nafte), poljoprivredni objekti i deponije otpada [28].

Nekoncentrisane izvore kontaminacije nije lako utvrditi i registrovati, zbog čega je teško proceniti i utvrditi njihov ukupan doprinos zagađenju voda, koji često nije obuhvaćen merama za smanjenje zagađenja. Difuzni izvori kontaminacije površinskih voda mogu biti: hemizacija zemljišta pesticidima i mineralnim đubrivima, smetlišta (divlje deponije industrijskog i komunalnog otpada), atmosferske padavine i neadekvatan i nekontrolisan transport opasnih materija [28].

Količina prisutnih rastvorenih supstanci zavisi od porekla vode. Atmosferske vode su relativno najčistije, površinske vode, koje sadrže mineralne supstance usled kontakta vode sa stenama, ali su ozbiljno kontaminirane zbog unosa otpadnih voda kao i voda koja se spira sa poljoprivrednog zemljišta i urbanih sredina. Formiranje sastava prirodnih voda zavisi od interakcije vode sa atmosferom, zemljištem i mineralima. Interakcije koje se odigravaju između vode i drugih medijuma su: rastvaranje, hemijske reakcije, biohemijske reakcije i koloidne interakcije, podeoni i difuzni procesi, sorpcija, sedimentacija.

Zagađujuće materije koje mogu da dovedu do kontaminacije su:

- hemijske (organske i neorganske materije u vidu katjona i anjona, teški metali, kiseline, baze, mineralne soli, pesticidi, deterdženti, fenoli, emergentne supstance, farmaceutici i dr.)
- biološke (bakterije, virusi, alge, fekalije i dr.)
- fizičke (toplota, boja, miris, radioaktivnost, suspendovane čvrste materije, pesak, mulj, čvrst otpad i dr.)

Otpadna voda koja se ispušta u površinski recipijent, može da sadrži rastvorene i nerastvorene neorganske i organske materije, mikroorganizme i radioaktivne materije. Otpadne vode se međusobno razlikuju po količini, sastavu, biološkoj aktivnosti i higijenskom značaju. Osnovna podela otpadnih voda je na:

- upotrebljenu vodu iz domaćinstva,
- upotrebljenu vodu iz industrije,
- atmosfersku vodu [28].

Komunalna otpadna voda se generiše u domaćinstvu pri kujanju, pranju, sanitarnim i drugim potrebama i u Srbiji se direktno ispušta u vodovodnu mrežu i prirodne recipijente. Sadržaj komunalne otpadne vode varira i zavisi od količine prisutnih otpadnih materija i supstanci. Otpadne materije koje su prisutne u komunalnim otpadnim vodama su organskog, neorganskog, mineralnog, celuloznog porekla, sapun, deterdženti i druga sredstva za pranje, ostatci od hrane i ekskrecione organske materije čoveka kao i mnoge druge otpadne materije. Komunalne otpadne vode karakteriše i visoka bakteriološka zagađenost koja može da bude uzrok različitih bolesti. Na kvalitet komunalnih voda utiču -životne navike i standard stanovništva, način prikupljanja otpadnih voda, kao i obim i vrsta industrijskih aktivnosti u urbanim i seoskim sredinama. Komunalne otpadne vode sadrže: biorazgradive, ali i nerazgradive organske materije, azotna i fosforna jedinjenja, masti, lipidne materije i deterdžente, različite biološke i mikrobiološke specije [28].

Industrijske otpadne vode mogu biti procesne, rashladne, sanitarne i otpadne vode nastale čišćenjem opreme i postrojenja i generišu se tokom antropogenih proizvodnih procesa. Količina i sastav otpadnih voda iz industrije varira, zavisi od niza faktora i specifična je za svaku granu industrije. Zagađujuće materije koje se mogu pojaviti u industrijskim otpadnim vodama su: katjoni teških metala (koji mogu biti toksični), kiseline i baze (izazivaju koroziju, usporavaju

biološke procese, izazivaju neprijatan miris i obojenost vode), zapaljive materije, masnoće, otrovni gasovi, deterdženti, vlaknaste materije, pesak, fenoli i ostale toksične materije. Atmosferske vode spiraju poljoprivredna zemljišta i urbane sredine (saobraćajnice, deponije, fasade krovova, mostove, asfalt) i zagađujuće materije unose u prirodne vodne tokove [28].

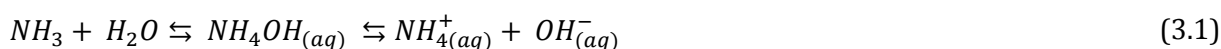
Pomešane komunalne i industrijske otpadne vode čine gradske otpadne vode. Zajedničko prečišćavanje mešovityh otpadnih voda je ekonomičnije nego posebno prečišćavanje svake otpadne vode iz pojedinačnyh postrojenja. U slučaju prisustva toksičnyh materija otpadnu vodu je potrebno prečistiti pre ispuštanja u kanalizacionu mrežu.

3.2 NEORGANSKE MATERIJU U POVRŠINSKIM VODAMA

Istraživački monitoring sliva reke Dunav je neophodan za izradu baze podataka ključnyh fizičko-hemijsknyh parametara koji utiču na kvalitet vodnog tela. Procena uticaja selektovanyh neorgansknyh parametara na kvalitet reke Dunava na odabranim lokacijama omogućava definisanje stepena kontaminacije rečne površinske vode. Određivanjem i praćenjem koncentracionnyh nivoa zagađujućnyh supstanci u površinskoj vodi dizajnira se platforma za utvrđivanje zagađujućnyh supstanci od interesa radi mogućnosti izrade procene rizika po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Za brze eko odgovore kontaminacije vodnyh tela i zemljišta neophodne su promptne baze podataka o realnoj dinamici kontaminacije vodnyh tela.

3.2.1 AZOT

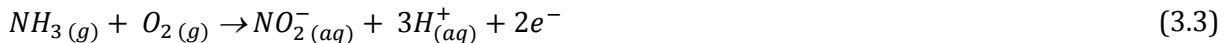
Azot je neophodan bioelement za normalan razvoj svih živih organizama i definiše se u grupu makronutrijenata i biostimulatora. Najvažnyji oblici jedinjenja azota koji se javljaju u otpadnim, površinskim i podzemnim vodama su organski azot, amonijak, nitritni i nitratni jon [29]. Prisustvo organskog azota i amonijaka u vodi nije poželjno jer troše rastvoreni kiseonik, a amonijak ima i korozivno dejstvo [30]. Amonijak u površinskoj vodi nastaje pri hemijskim i biološkim procesima u vodi, kao i ispuštanjem otpadnyh voda bogatnyh organskom materijom. Proces nastajanja amonijaka raspadanjem izumrle organske materije pomoću bakterija, naziva se amonifikacija (3.1).



Amonijak je prisutan u dva oblika u vodnom recipijentu: u obliku amonijačnog jona (NH_4^+ , kada je pH vrednost manja od 7) i amonijaka ($NH_3(g)$, kada je pH vrednost veća od 7). Toksičnost amonijaka zavisi od pH vrednosti vodnog recipijenta i nekoliko puta je veća od toksičnosti amonijum jona. Povišena koncentracija amonijaka u površinskim vodama ukazuje na mogućnost fekalne kontaminacije, bakterijske aktivnosti, prisustvo kanalizacionog i životinjskog otpada. Amonijak u životnoj sredini dospeva preko poljoprivrednyh i industrijsknyh aktivnosti, kao i od produkata metabolizma. Gasoviti amonijak čiji se neprijatni zagušljivi miris detektuje osetom mirisa, prisutan je vrlo često u kontaminiranim vodama.

Nitriti i nitrati su sastavni deo azotnog ciklusa i nastaju prirodnim putem [30]. Nitriti nastaju u u prvoj fazi procesa oksidacije amonijaka do nitrata, kao i u procesu biohemijske redukcije nitrata u slučaju deficita rastvorenog kiseonika, odnosno anaerobne sredine. Povišene koncentracije nitrita su prisutne u otpadnim vodama, procednim vodama sa deponije, septičkim otpadnim vodama, kao i otpadnim vodama iz poljoprivrede. Kada su površinske vode zagađene pretežno organskom materijom, koncentracija nitritnog jona je povišena. Povećane koncentracije nitrita u površinskim vodama uz istovremeno povećanje koncentracije amonijaka, ukazuju na fekalno zagađenje voda. Povišene koncentracije nitrita su toksične i hazardne. Nitrati predstavljaju krajnji produkt oksidacije amonijaka i procesa mineralizacije azota iz organsknyh materija. Koncentracija nitrata u površinskim vodama je u porastu zbog sve veće upotrebe mineralnog

djubriva, dodataka hrani u vidu aditiva, oksidacionih agenasa u hemijskoj industriji i poljoprivrednih aktivnosti. Kocentracija nitrata u površinskim vodama sezonski varira, tokom zime su koncentracije mnogo veće nego leti, što je uslovljeno pojačanim rastom algi u toku leta. Uzrok niske koncentracije organskog azota u površinskim vodama je apsorpcija nitrata od strane plavo-zelenih algi, akvatičnih mikroorganizama i bakterija. Nitrati u vodi su toksični po akvatične životinje. Ovaj proces oksidacije se naziva nitrifikacija (3.2 - 3.4)



3.2.2 FOSFOR

Dominantna fosforna jedinjenja koja se nalaze u površinskim vodama su ortofosfati (PO_4^{3-}), polifosfati i fosfor vezan u organskim jedinjenjima. Ortofosfati nastaju oksidacijom u procesima mineralizacije organskih materija koja sadrže fosfor. Jedinjenja fosfora se upotrebljavaju u industriji šibica, za proizvodnju produkata (mineralnog i veštačkog fosfatnog đubriva) koji se upotrebljavaju u poljoprivredi. Ostaci fosfornih jedinjenja se koriste za dobijanje elementarnog fosfora iz koga se dobija fosforna kiselina, kao i za proizvodnju deterdženata. Površinske vode sa kopna ispiraju stene koje su bogate fosforom i prirodnim putem unose jedinjenja u vodni recipient. Izvori jedinjenja fosfora su fosfatne stene (apatit, piromorfit), naslage fosilnih životinja, deterdžent za pranje rublja, kao i otpadne vode iz industrije, domaćinstva i vode nastale spiranjem poljoprivrednog zemljišta.

Nutrijenti fosfora utiče na rast algi i bioloških organizama. Povišene koncentracije nutrijenata, a pogotovo fosfora izazivaju eutrofikaciju. Zbog toga je veoma važno pratiti koncentraciju fosfornih jedinjenja pre ispuštanja otpadnih voda u površinske recipiente, kao i koncentraciju fosfornih jedinjenja u samoj površinskoj vodi zbog mogućih negativnih posledica. Antropogene aktivnosti mogu izazvati eutrofikaciju čime se narušava dinamička ekološka ravnoteža koja može da ima negativne posledice po životnu sredinu, a pogotovo po vodene organizme.

Značajniji unos jedinjenja azota i fosfora (nutrijenata) izaziva prekomerni rast akvatičnih biljaka i dovodi do eutrofikacije vodnog recipienta. Fizičko-hemiski parametri koji se prate u rekama i predstavljaju indikatore mogućnosti nastanka eutrofikacije su ortofosfati i nitrati. Eutrofikacija predstavlja negativan proces obogaćivanja vode organskim materijama koje sadrže nutrijente, ali prekomernim unosom zagađujućih supstanci prilikom antropogenih aktivnosti dolazi do ubrzanja ovog procesa koji dovodi do kontaminacije koja može da naruši kvalitet vodnog tela i ograničava njegovu upotrebu [29]. Unosom organskih i neorganskih materija dolazi do njihovog razlaganja pod dejstvom bakterija. Organske materije se potpuno razgrađuju do nastanka neorganskih materija (amonijak, fosfin) koje utiču na pojavu eutrofikacije. Glavni izvori eutrofikacionih procesa su sagorevanje fosilnih goriva, ispusti otpadne vode, erozija zemljišta, oticanje sa poljoprivrednog zemljišta, upotreba mineralnog đubriva i otpad sa farmi. Eutrofikaciju može da izazove ispiranje azota iz zemljišta, što ima za posledicu nastanak acidifikacije. Negativan uticaj oticanja sa poljoprivrednog zemljišta je teško ustanoviti, zato što se u poljoprivrednoj proizvodnji upotrebljavaju različite količine mineralnog đubriva i pesticida u zavisnosti od useva koji se gaje, kao i od primenjenih agrotehničkih mera. Primena mineralnog đubriva mora da obezbedi dovoljnu količinu nutrijenata biljkama, a spiranjem sa poljoprivrednog zemljišta može da izazove eutrofikaciju. Uslovi koji dovode do eutrofikacije su: slab protok vode, temperatura u opsegu od 15 do 30 °C, alkalna sredina, povećanje koncentracije jedinjenja fosfora i azota, kao i niska koncentracija ugljen-dioksida [31].

Posledice eutrofikacije su ubrzan rast algi i akvatičnih biljaka, iznad kapaciteta razgradnje ekosistema, čime se pogoršava kvalitet u površinskom recipijentu i dolazi do narušavanja ravnoteže između postojećih organizama u vodnom telu. U procesu eutrofikacije raste i broj uginulih algi i bilja koje se razlažu i troše rastvoreni kiseonik. Koncentracija rastvorenog kiseonika opada pri čemu dolazi do pomora akvatičnih organizama. Eutrofikacija dovodi do povećanog rasta organske materije što za posledicu ima:

- smanjenje rezervi kiseonika u vodi,
- stvaranje dodatne količine biogenih elemenata,
- stvaranje anaerobnih uslova u slojevima pri dnu.

Takođe, jedna od posledica eutrofikacije može biti „cvetanje vode“, gde dolazi do preteranog rasta algi i akvatičnih biljaka usled antropogenih aktivnosti. Preteran rast algi smanjuje količinu rastvorenog kiseonika u vodi i dovodi do proizvodnje toksina koji mogu biti opasni po ljude i akvatične organizme. Uporedo sa eutrofikacijom može postojati i fekalno zagađenje koje narušava kvalitet vode sa sanitarnog aspekta. Nedostatak rastvorenog kiseonika u vodnom recipijentu dovodi do stvaranja velikih naslaga mulja. U uslovima kada je koncentracija rastvorenog kiseonika niska ili ga nema uopšte, razlaganje organske materije neće biti potpuno, čime se stvaraju produkti koji vodi daju loš ukus i neprijatan miris čime se pogoršava kvalitet vodnog tela. Kada koncentracija rastvorenog kiseonika opadne, anaerobne bakterije preovlađuju, razgrađuju preostale materije i stvaraju se toksični gasovi (metan i vodonik sulfid). Nedostatak rastvorenog kiseonika je primetniji tokom letnjih meseci kada je toplije (više temperature ubrzavaju bakterijsku razgradnju), kada je protok slabiji, a koncentracija organskih polutanata povećana. Sa smanjenjem organske materije, količina rastvorenog kiseonika se vraća u stanje ravnoteže potrebno za normalno funkcionisanje akvatičnog recipijenta.

3.2.3 SULFATI

Jedinjenja sumpora koja se javljaju u vodnom telu i predstavljaju značajne polutante koji narušavaju kvalitet akvatičnog medijuma su vodonik sulfid (H_2S), sulfiti (SO_3^{2-}) i sulfati (SO_4^{2-}). U površinskim vodama bogatim kiseonikom dominantni su sulfati. Sulfatni jon (SO_4^{2-}) se javlja u površinskim recipijentima i otpadnim vodama; povećan unos otpadne vode može da dovede do kontaminacije površinske vode sa sulfatnim jonom. Povišenim unosom sulfata i nitrata, opada pH vrednost vode i dolazi do acidifikacije [32]. Prilikom acidifikacije smanjuje se kapacitet za neutralizaciju kiselina i dolazi do promene pH vrednosti što može da ima negativne posledice po kvalitet vodnog tela. Mikroorganizmi i bakterije razlažu organsku materiju i troše kiseonik, što uslovljava redukciju sulfata u sulfite i sulfide. Redukcijom sulfata se povećava pH vrednost i opada aciditet čime se obezbeđuju bolji uslovi za razlaganje organske materije. Sumpor se iz sulfita redukuje u anaerobnim uslovima do vodoniksulfida, koji karakteriše neprijatan miris i toksičnost. Sulfati predstavljaju sekundarne nutrijente potrebne za rast biljaka. Sulfati doprinose eutrofikaciji, gde se zbog promene alkaliteta povećava koncentracija fosfata i nitrata, i redukcijom se stvaraju amonijak i fosfin [33].

Na koncentraciju jedinjenja sumpora u vodnom telu utiče tip i količina ispuštenih zagađujućih materija iz industrije, poljoprivrede (upotreba veštačkog đubriva, pesticida, fungicida, herbicida) i temperatura. Rastvorljiva jedinjenja sumpora mogu da potiču iz čestica prašine kao i oksidacije vodonik sulfida (koji nastaje razlaganjem organske materije). Jedinjenja sumpora mogu nastati u proizvodnim procesima u tekstilnoj industriji, industriji papira, proizvodnji celuloze gde se u vidu otpadne vode ispuštaju u vodni recipijent, ispuštanjem komunalne otpadne vode koja sadrži deterdžente, sagorevanjem fosilnih goriva (uglja sa visokim sadržajem sumpora). U površinske vode mogu dospeti kontaktom vode sa mineralima bogatim sumporom, kiselih kiša, suvim taloženjem, oticanjem sa poljoprivrednog i urbanog zemljišta, požarima, vulkanskim aktivnostima, kao i drugim prirodnim i antropogenim izvorima [34].

3.2.4 HLORIDI

Hloridni jon se u životnoj sredini pojavljuje isključivo u obliku soli. Soli hlorida su natrijum hlorid (NaCl), kalijum hlorid (KCl), magnezijum hlorid (MgCl₂), kalcijum hlorid (CaCl₂), aluminijum hlorid (AlCl₃), gvožđe hlorid (FeCl₂, FeCl₃) i drugi hloridi. Soli hlorida se upotrebljavaju u proizvodnji hrane, obradi metala, proizvodnji papira, tekstila i boja, proizvodnji goriva, kao i u drugim procesima proizvodnje. Kao posledica upotrebe soli, hloridi dospevaju u površinske i podzemne vode. Izvori hlorida u površinskoj i podzemnoj vodi mogu biti usled prirodnih pojava i antropogene aktivnosti. Izvori hlorida koji se u vodni recipijent unose prirodnim putem su: spiranje stena sa vodom čime se rastvaraju minerali koji sadrže hloride, atmosferska depozicija, kao i oticanje usled padavina. Antropogeni izvori hlorida su: upotreba soli u zimskom periodu za led i sneg na autoputeva, otpadne vode iz kanizacionog sistema, otpadne vode iz tretmana pijaće vode, otpadne vode nastale posle procesa prečišćavanja u postrojenju za tretman otpadne vode, otpadna voda iz hemijske industrije, navodnjavanje i odvodnjavanje sa poljoprivrednog zemljišta (dubriivo i pesticidi), životinjski otpad sa farmi (aditivi koji se dodaju stočnoj hrani bogati hloridima), deponije (procedne vode sa deponija) [35,36]. Soli koje se koriste za posipanje puteva predstavljaju jedan od najvećih izvora kontaminacije životne sredine hloridima. Soli koje sadrže hloride i nastaju na deponiji potiču od ostataka hrane, produkata metala, papira i guma. Hloridi se prirodno javljaju u akvatičnim sistemima, međutim njihov uticaj na zagađenje životne sredine je minimalan. Kada hloridi dospeju u podzemne vode tu se dugo zadržavaju jer je transport hlorida u površinskim vodama spor [35]. Zbog toga se hloridi mogu upotrebljavati kao indikatori kontaminacije, pri čemu povišene koncentracije ukazuju na postojanje drugih toksičnih zagađujućih supstanci, kao i traseri pri praćenju dinamike, ali i kinetike rasprostiranja zagađenja.

3.2.5 FLUORIDI

Fluoridi se u površinskoj vodi javljaju u obliku anjona F⁻. Koncentracija fluorida u vodnom recipijentu zavisi od geoloških karakteristika tla kroz koje protiče voda (mineral) čijim ispiranjem fluoridi dospevaju u površinsku vodu. Antopogene aktivnosti koje mogu da povećaju koncentraciju fluorida u vodnom recipijentu su upotreba fosfatnih đubriva, proizvodnja hemikalija (fluorovodonična kiselina, natrijum fluorid, sumpor heksafluorid, itd.), proizvodnja opeke, crepova, keramike i stakla, kao i upotreba pesticida koji sadrže hloride [37,38,39]. Soli fluorida i fluorovodonična kiselina su glavni izvor fluorida u industriji. Fluoridi se upotrebljavaju za topljenje aluminijuma, odvajanje šljake u procesu proizvodnje čelika. Povišene koncentracije fluorida mogu da naruše zdravlje ljudi. Povišene koncentracije fluorida se uglavnom javljaju u zemljama u razvoju zbog nepostojanja odgovarajuće tehnologije za tretman minimizacije koncentracije fluorida.

3.2.6 HROM

U životnoj sredini hrom se javlja u dva oksidaciona stanja u obliku:

- katjona kao Cr³⁺ (Cr (III)),
- kao Cr⁶⁺ (Cr (VI)).

Hrom je relativno rasprostranjen toksični metal u zemljinoj kori u obliku različitih oksidnih i sulfidnih ruda (hromit) čijim rastvaranjem dospeva u površinske vode. Cr (VI) se javlja u vodnoj sredini u obliku sledećih jonskih specija: dihromata (Cr₂O₇²⁻), hidrohromata (HCrO₄⁻), hromata (CrO₄²⁻). Cr (III) u akvatičnom medijumu ima sledeće oblike: Cr³⁺, Cr(OH)²⁺ ili Cr(OH)₂⁺. Cr (VI) se slabo sorbuje na čestice tla i sedimenta, zbog čega je veoma mobilan i rastvorljiv i lako dospeva u akvatičnu životnu sredinu. Cr (VI) pokazuje anjonsko ponašanje, čija sorpcija opada sa porastom pH vrednosti i u prisustvu drugih anjona. Cr (VI) se transportuje brzo, ali mobilnost opada sa niskom pH vrednosti i kada su prisutne organske materije. Cr (III) se relativno lako sorbuje na

čestice tla, čime je mobilnost smanjena, a samim tim i dospevanje u akvatični medijum. Adsorpcija Cr (III) na čvrste čestice raste sa porastom pH vrednosti i opada zbog reakcija kompeticije u prisustvu drugih katjona [40].

Redoks transformacija, taloženje/rastvaranje, apsorpcija/desorpcija su procesi koji kontrolišu i uslovljavaju koncentraciju hroma u akvatičnim medijumima, kao i odnos između Cr (III) i Cr (VI). U anoksičnim i subanoksičnim uslovima Cr (III) je dominantni oblik hroma prisutan u vodi. U vodnom recipientu koji sadrži rastvoreni kiseonik, Cr (III) je prisutan kada je $pH \leq 6$, dok je pri $pH \geq 7$ dominantan Cr (VI). U anoksičnim uslovima odnos dva oblika hroma zavisi od koncentracije kiseonika, pH vrednosti, prisustva organskih i neorganskih jedinjenja. Joni gvožđa, organska materija i oksidi mangana (neorganski oksidant) kontrolišu oksidaciju hroma. Transport hroma u vodnom recipientu zavisi od temperature, dubine, protoka, oksidacionih uslova i prisustva organske materije [41].

Dospevanjem hroma u životnu sredinu, toksičnost, koncentracija i mobilnost zavise od jedinjenja koje sadrži hrom kao i od oksidacionog stanja. Cr (VI) je toksičniji po žive organizme u odnosu na Cr (III) i narušava kvalitet vodnog tela. Prirodni izvori hroma su ispiranje stena i minerala, vlažne i suve padavine, oticanje sa prirodnih i urbanih površina, kao i transport kroz zemljište. Izvor zagađenja površinskih voda sa hromom je industrijska otpadna voda, naročito otpadna voda u procesu galvanizacije, kao i procedna voda sa sanitarnih deponija. Cr (VI) se intenzivno koristi u industriji boja, metalurgiji, za izradu vatrostalnih materijala, hemiskoj industriji, dok se Cr (III) koristi u kožarskoj industriji, proizvodnji dekorativnih obloga i u procesu prerade drveta. Zbog široke primene nastao je veliki broj kontaminiranih lokacija koje mogu da imaju negativne efekte po životnu sredinu. Prisustvo i koncentracija hroma u ispuštenoj otpadnoj vodi zavisi od tehnološkog procesa, pH vrednosti, organskih i neorganskih materija koje nastaju u procesu proizvodnje [40].

4. ODREĐIVANJE HLORA KAO DEZINFЕКЦИОНОГ SREDSTVA

4.1 ODREĐIVANJE Cl_2 U VODAMA REKREATIVNIH BAZENA

Dezinfekcija je proces uklanjanja ili inaktivacije mikroorganizama, kao i minimizacije organskih materija dezinfekcionim sredstvom (hlor, ozon, hlordioksid ili hipohlorit) da bi se sprečio negativan uticaj na zdravlje ljudi. U procesu dezinfekcije, doza dezinfekcionog sredstva mora biti dovoljna da u slučaju potrošnje dezinficijensa na paralelne hemijske reakcije, preostane dovoljna količina za uklanjanje ili inaktivaciju mikroorganizama (virusa, bakterija, algi i gljivica). Dezinfekcijom se ne uklanjaju svi živi mikroorganizmi, nego se voda dovodi u stanje zdravstvene ispravnosti [42].

Primena dezinfekcije vode kao preventivne mere se sprovodi u slučaju:

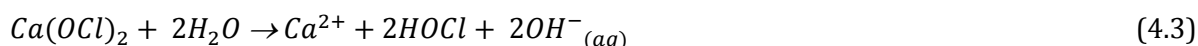
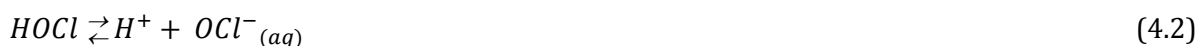
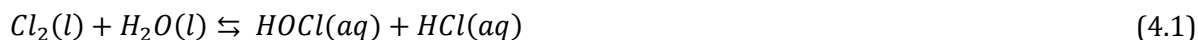
- ako postoji opasnost od kontaminacije vodnog tela, bez obzira na trenutno zadovoljavanje propisane ispravnosti,
- kada je voda predviđena za transport i skladištenje,
- posle elementarnih nepogoda gde postoji velika verovatnoća kontaminacije [42].

Tokom postupka dezinfekcije važno je da se obezbedi:

- efikasna i brza inaktivacija ili uklanjanje patogena (virusa, bakterija i protozoa),
- smanjenje koncentracije zagađujućih supstanci prilikom reakcije dezinfekcionog sredstva sa organskim ili neorganskim opterećenjem,
- dovoljna količina dezinfekcionog sredstva, kao i održavanje optimalne koncentracije dezinficijensa bez negativnih posledica na zdravlje ljudi,
- brzo i lako određivanje koncentracije dezinfekcionog sredstva (jednostavna metoda analize i analitička oprema niske cene koja je jednostavna za upotrebu) [42].

Hlor se koristi za dezinfekciju i prečišćavanje vode iz bazena. Rezidualni hlor je najčešće korišćeno sredstvo za dezinfekciju, posebno u bazenima. Prednosti upotrebe rezidualnog hlora su: najjeftinije dezinfekciono sredstvo, lako je dostupan, efekti dezinfekcije rezidualnim hlorom su zadovoljavajući, upotreba, transport i skladištenje rezidualnog hlora su jednostavni, određivanje koncentracije rezidualnog hlora je jednostavno i ekonomski povoljno [43].

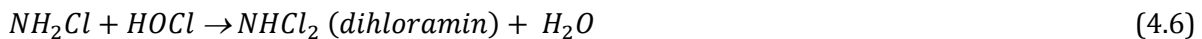
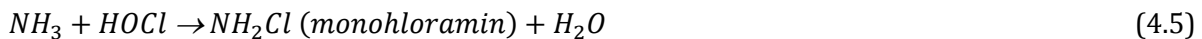
Hlor u vodnim medijumima se može naći u dva oblika, kao ukupan hlor i rezidualni hlor, u kojima se analitički određuje i prati. Kada se hlor doda u vodu, hemijski analit se rastvara po reverzibilnoj reakciji (4.1). Rezidualni hlor u bazenskim rekreativnim vodama prisutan je kao hipohlorasta kiselina ($HOCl$) ili kao disosovana forma, hipohloritni jon (OCl^-) na $pH > 5$ (4.2). Za dezinfekciju se koriste natrijum i kalcijum hipohlorit kao soli hipohloraste kiseline (4.3 i 4.4) [44].



Hipohlorasta kiselina je jako dezinfekciono sredstvo, dok je hipohloritni jon slabo dezinfekciono sredstvo. U vodama čija je pH vrednost u opsegu od 6.5 do 8.5, reakcija nije kompletna i oba jedinjenja rezidualnog hlora će biti prisutna u vodnom medijumu. Proces dezinfekcije veoma zavisi od pH vrednosti. Povišene koncentracije pH vrednosti dovode do opadanja koncentracije

hipohloraste kiseline, dok je na nižim pH vrednostima disocijacija hipohloraste kiseline slaba. Kolorimetrijske metode određivanja rezidualnog hlora ne razlikuju hipohlorastu kiselinu od hipohloritnog jona, zbog čega je potrebno da se pH vrednost održava u optimalnom opsegu [45,46].

Ukupni hlor je prisutan u vodnom medijumu kao rezidualni hlor i kombinovani hlor (trihalometani, hloramini i druga hlorna jedinjenja). Hlor je jako oksidaciono sredstvo i u procesu dezinfekcije može doći do reakcije hlora sa azotnim jedinjenjima kao što su amonijak, nitrati i amino kiseline. Amonijak je prisutan u vodnom medijumu i reaguje sa hipohlorastom kiselinom i hipohloritnim jonom formirajući monohloramine, dihloramine i trihloramine u bazenskoj vodi (4.5-4.7) [44]. Na nastanak hloraamina utiče nekoliko faktora, a najznačajni su temperatura i pH vrednost. Monohloramin je relativno stabilan u životnoj sredini. Proces nivoa degradacije monohloramina je nekoliko desetina puta sporiji od degradacije rezidualnog hlora u vodi.

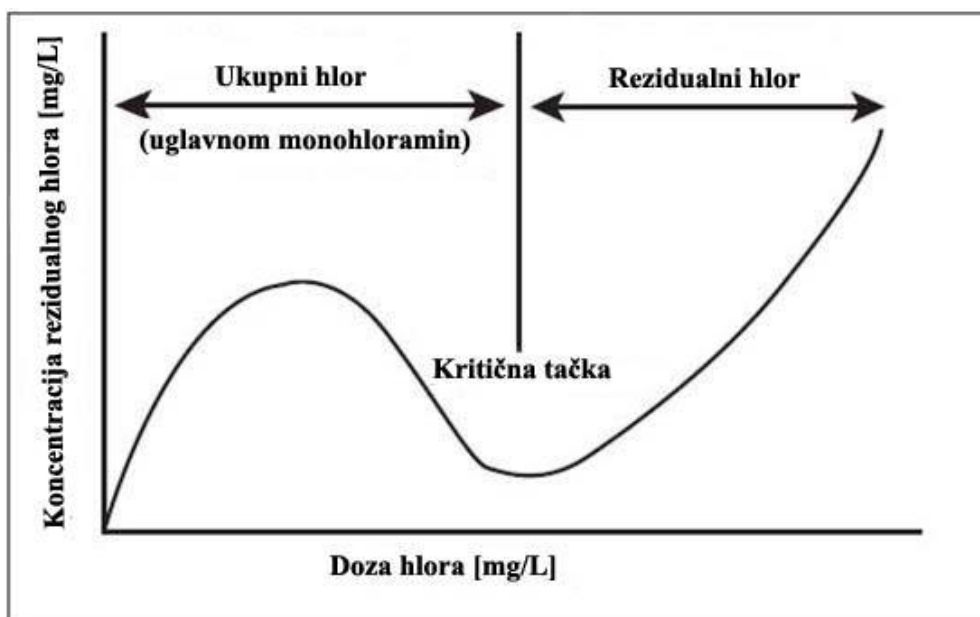


Hloramini su potencijalni biocidi, međutim njihova dezinfekciona efikasnost je manja od rezidualnog hlora. Potrebna količina hlora predstavlja količinu hlora koju je potrebno dodati u vodu do pojave rezidualnog hlora. Rezidualni hlor predstavlja koncentraciju hlora zaostalu u vodi nakon završenog procesa dezinfekcije.

Kritična tačka prilikom reakcije hlora sa vodom je izuzetno važna za proces dezinfekcije. Proces dezinfekcije vode se sprovodi dok se sav amonijak ne konvertuje u trihloramine ili oksiduje do azota. Kriva sa kritičnom tačkom nakon dodavanja hlora u vodu koja sadrži amonijak je prikazana na slici 4.1. Na izgled krive utiče više faktora kao što su vreme kontakta, temperatura vode, pH vrednost, koncentracija hlora i amonijaka.

Pri manjim dozama hlora dolazi do reakcije amonijaka sa hlorom i nastaju hloramini (monohloramin i dihloramini). Ukupan hlor je dominantan u reakciji hlora sa vodom pre kritične tačke. U dezinfekcionim procesima gde se koriste hloramini, dozu hlora je potrebno održavati u količinama manjim od kritične tačke. Monohloramin će biti dominantan hloramin ako je koncentracija amonijaka koji ne izreaguje minimalna. Dodavanjem hlora iznad kritične tačke, rezidualni hlor ($HOCl$ i OCl^-) predstavlja dominantno dezinfekciono sredstvo. Dejstvo hlora je 25 puta jače sa desne strane kritične tačke kada je rezidualni hlor dominantno dezinfekciono sredstvo [47]. Merenjem koncentracije rezidualnog hlora proverava se adekvatnost dezinfekcionog procesa. Ispitivanje koncentracije hlora u odnosu na kritičnu tačku je izuzetno važno da bi proces dezinfekcije bio što uspešniji, da bi se izbegli neprijatni miris, ukusi i alergijske reakcije na Cl_2 .

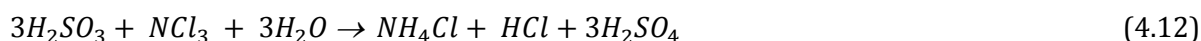
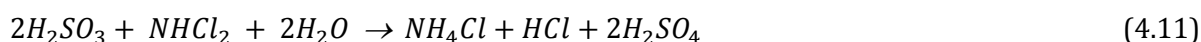
Za dezinfekciju pijaće vode koristi se monohloramin kao alternativno dezinfekciono sredstvo. Postoji mogućnost da upotrebom rezidualnog hlora kao dezinfekcionog sredstva nastaju potencijalno kancerogena i toksična jedinjenja koja imaju negativan uticaj po zdravlje ljudi. Monohloramini nastaju reakcijom amonijaka i hipohloritne kiseline u slučaju organskog opterećenja bazenske vode (4.5) [48].



Slika 4.1. Kritična tačka krive dezinfekcije hlorom [44]

Postupak uklanjanja viška hlora zaostalog u procesu dezinfekcije vode, kada je koncentracija rezidualnog hlora veća od dozvoljene, naziva se dehlorisanje. Eksterni pokazatelj zaostalog hlora je vrlo neugodan iritirajući miris vode. Cl_2 se uklanja aktivnim ugljem, natrijum sulfatom kao i provetravanjem. U otpadne vode se dodaje hlor da bi se uklonili patogeni mikroorganizmi. Pre ispuštanja otpadne vode u životnu sredinu potrebno je obaviti dehlorisanje otpadne vode da bi se uklonio hlor i dostigle dozvoljene koncentracije. U procesu dehlorisanja se koristi sumpor dioksid (SO_2), koji reaguje sa vodom i nastaje sumporasta kiselina (4.8), koja zatim reaguje sa različitim jedinjenjima hlora (4.9-4.12) [44].

Molekulski tok hemijskih reakcija je sledeći:



Da bi se obezbedio maksimalan efekat dezinfekcionog sredstva, potrebno je ukloniti organska opterećenja kako bi se smanjilo nastajanje nusprodukata dezinfekcije i zato se koristi minimalna količina dezinfekcionog sredstva. Koncentracija rezidualnog hlora je veća na većim dubinama, dok je na površini vode (granični heterogeni sloj voda/vazduh) najmanja, jer organske materije "plivaju" na površini i troše rezidualni hlor. Kontaminacija hlorom je najveća na površinskom sloju bazenske vode.

Upotrebom rezidualnog hlora kao dezinfekcionog sredstva mogu nastati nusprodukti dezinfekcije kao što su kancerogeni, mutageni i teratogeni trihalometani, posebno u povišenim koncentracionim nivoima, halosirćetne kiseline, haloacetonitrili, karboksilne kiseline, alifatični i drugi aldehidi (zasićeni, nezasićeni ili aromatični aldehidi), ketoni, aromatične kiseline, hidroksi-

kiseline i drugi organski molekuli. U procesu dezinfekcije hloraminima nastaju trihalometani, hlorosirćetna kiselina, haloacetonitril i dr.

Nastanak nusprodukta dezinfekcije zavisi od:

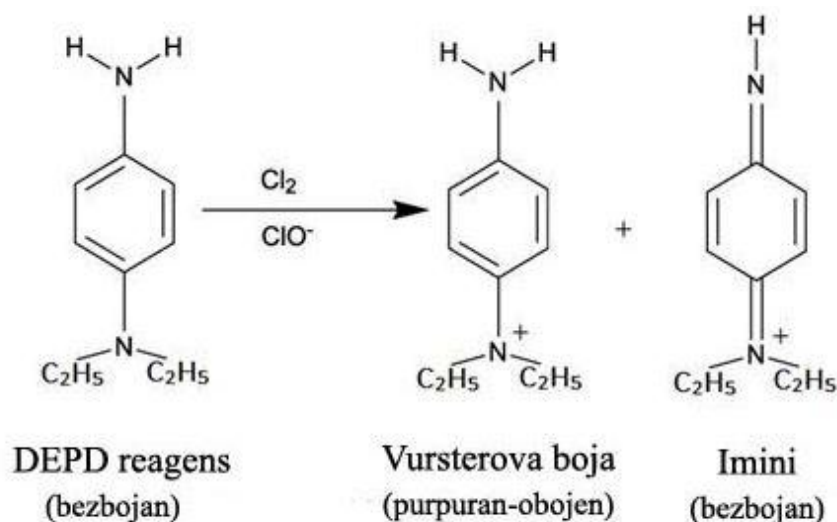
- kvaliteta vode (ukupne organske materije, ukupnog organskog ugljenika, pH vrednosti, broma, amonijaka, rastvorenog kiseonika, alkaliteta, prisutnosti huminskih kiselina),
- prirode organskih materija u vodi (doze dezinfekcionog sredstva, vremena kontakta, stepena do kog su uklonjene organske materije u postupcima prečišćavanja pre dezinfekcije),
- temperature vode [42].

Dezinfekcija se sprovodi u vodi niskog turbiditeta koja je prethodno tretirana procesima prečišćavanja. Procesima prečišćavanja se uklanjaju organske materije koje mogu da "zaštite mikroorganizme od delovanja dezinfekcionog sredstva". Dezinfekciono sredstvo može da se troši i pri reakciji sa česticama, formirajući produkte sa veoma slabim ili izgubljenim dezinfekcionim delovanjem [50].

4.2 ANALITIČKE METODE ZA ODREĐIVANJE REZIDUALNOG HLORA I UKUPNOG HLORA

Analitičke metode za određivanje koncentracije ukupnog hlora i rezidualnog hlora u vodi se zasnivaju na hemijskim oksido-redukcionim reakcijama. Ne postoji idealna metoda za određivanje hlora koja bi sprečila sve negativne uticaje i smetnje u postupku merenja koncentracije hlora.

N,N-dietil-p-fenilendiaminom (DEPD) kolorimetrijska metoda predstavlja najčešće korišćenu metodu za određivanje ukupnog i rezidualnog hlora u različitim vodnim medijumima. Hlor oksiduje DEPĐ amin i nastaju dva produkta oksidacije (slika 4.2). Prvi produkt oksidacije ("Würster dye") je relativno stabilno jedinjenje koje daje boju uzorku, i u DEPĐ kolorimetrijskim testovima daje purpurnu boju u slučaju prisustva hlora u uzorku vode. Daljom oksidacijom DEPĐ nastaju nestabilna jedinjenja (imini) koji smanjuju boju u uzorku. Reakcijom DEPĐ sa niskim koncentracijama hlora na neutralnim pH vrednostima, dolazi do porasta boje. Viši nivo oksidacije dovodi do stvaranja nestabilnog produkta i opadanja boje u uzorku [44].



Slika 4.2. Produkti reakcije hlora (Cl₂) i DEPĐ [44]

Boja u uzorku se meri fotometrijski na talasnim dužinama od 490 do 555 nm. Apsorpcioni spektar ima dva maksimalna pika na talasnim dužinama od 512 nm i 553 nm. Merenja koja se sprovedu u opsegu talasnih dužina od 510 nm do 515 nm imaju maksimalnu osetljivost apsorpcije [44].

Druga metoda za određivanje ukupnog i slobodnog hlora je DEPD titraciona metoda. Princip određivanja hlora je isti kao i kod DEPD kolorimetrijske metode – DEPD oksiduje hlor i uzorak dobija purpurnu boju. Rastvor gvožđa se koristi kao redukciono sredstvo i dodaje se u uzorak do nestanka boje. Reagens gvožđa je nestabilan i podložan oksidaciji. DEPD titraciona metoda poseduje nedostatke u odnosu na DEPD kolorimetrijsku metodu. Titracioni proces zahteva dodatno vreme potrebno za titraciju i može doći do prodora monohloramina pri merenju rezidualnog hlora, što rezultuje greškom pri merenju. U procesu titracije od izuzetnog značaja je merenje zapremine [44].

Jodometriska titracija je jedna od najstarijih metoda određivanja hlora i uglavnom se koristi za merenje koncentracija hlora koje su iznad 1 mg/L. Titraciona metoda se zasniva na reakciji joda sa natrijumsulfatom (4.15-4.16). Proces titracije traje do trenutka dok ne nestane plava boja u uzorku [44].



Amperometrijska titraciona metoda meri promenu struje koja se odvija nakon dodavanja titracionog sredstva. Amperometrija predstavlja elektrohemijisku metodu koja meri promene struje usled hemijske reakcije. Amperometrijska metoda se koristi za određivanje rezidualnog hlora. Tiosulfat se koristi kao redukciono sredstvo na pH vrednosti od 7. Struja ne može da protiče između elektroda ukoliko nisu prisutne dve supstance, jedna koja se oksiduje na anodi i hlor koji se redukuje na katodi. Kada se oksidacija završi i rezidualni hlor potpuno izreaguje promena struje je jednaka nuli i proces titracije je gotov. Amperometrijska titracija je dosta složenija i zahteva mnogo više veštine od kolorimetrijskih metoda. Negativna osobina amperometrijske titracione metode je moguć negativni uticaj tokom merenja hlora u otpadnim vodama koji dovodi do grešaka prilikom merenja [44].

Postoji još nekoliko metoda za određivanje hlora kao što su ortolidinska metoda, FACTS metoda (slobodno dostupni hlor analiziran sa 3,5-dimetil-4-hidroksibenzaldezinom) i potenciometrijska metoda. Preciznost i tačnost ovih metoda je dosta manja u poređenju sa ostalim metodama zbog čega se izbegava njihova upotreba [44].

4.3 IZVORI GREŠKE I MOGUĆE SMETNJE PRI ODREĐIVANJU HLORA

Analiza i merenje koncentracije ukupnog i rezidualnog hlora predstavlja osetljiv proces, tokom koga može doći do gubitka posmatranih hemijskih parametara. Veoma je važno da se proces uzorkovanja, transporta, skladištenja i analize odvija po predviđenoj proceduri da bi se obezbedili što tačniji i precizniji rezultati analize hlora u vodnom medijumu. Uzorkovanje na nepravilan način može biti izvor greške prilikom analize hlora u vodi. Kod uzorkovanja je najbitnije obezbediti reprezentativan uzorak sa što manje negativnih uticaja na koncentraciju hlora. Pošto na koncentraciju hlora u vodi utiče više faktora, najbolje je da se uzorak analizira direktno na mestu uzorkovanja čime se eliminiše ljudska greška. Ukoliko to nije moguće najbolja preciznost i tačnost kod određivanja hlora se postiže laboratorijskom analizom. Uzorak treba da se transportuje u zatamljenim bocama do najbliže laboratorije i analize sprovedu u najkraćem mogućem roku [42,44].

Potrebno je da se izbegne izloženost uzorka sunčevoj svetlosti u procesu prikupljanja, transporta i analize. Vremensko kašnjenje između uzorkovanja i analize treba da bude

minimalno (manje od jednog sata) da bi se sprečila mikrobiološka aktivnost. Partikule, boja, neorganske i organske materije prisutne u vodenom uzorku izazivaju smetnje u procesu određivanja hlora. Takođe prisustvo drugih oksidanata koji se koriste kao dezinfekciono sredstvo (hlor dioksid (ClO_2), ozon (O_3), brom (Br_2), vodonik peroksid (H_2O_2)) kao i nusprodukti dezinfekcije, hloridi i hlorati, utiču na koncentraciju hlora u vodi. Kada su koncentracije drugih oksidanata i nusprodukata prisutne u dovoljnim koncentracijama dolazi do reakcije sa kolorimetrijskim indikatorom pri čemu se troši boja i izmerena koncentracija hlora će biti manja u odnosu na stvarnu koncentraciju [42,44].

Na koncentraciju rezidualnog hlora mogu uticati temperatura i povišene koncentracije monohloramina. Koncentracija monohloramina mora biti mnogo veća od koncentracije rezidualnog hlora da bi došlo do prodora monohloramina koji dovodi do greške prilikom određivanja slobodnog hlora DEPD kolorimetrijskom metodom. DEPD brzo reaguje sa rezidualnim hlorom i ako se koncentracija meri u roku od jedne minute prodor monohloramina će biti minimalan. Veći problem se javlja kod DEPD titracione metode i odnosi se na prodor monohloramina jer je potrebno dodatno vreme za pripremu uzorka. DEPD kolorimetrijska metoda se preporučuje za određivanje rezidualnog hlora u uzorcima gde je koncentracija monohloramina niska [44].

Otpadne vode su zamućene i obojene, i mogu da izazovu smetnje kod određivanja hlora kolorimetrijskim metodama. Fine čestice koje se nalaze u uzorku otpadne vode mogu da izazovu veliku grešku pri merenju kada je koncentracija hlora niska i boja formirana u uzorku je slaba. Prethodna filtracija vodenog uzorka nije preporučljiva jer može dovesti do isparavanja hlora, stvaranja nestabilnog jedinjenja hlora u uzorku i apsorpcije hipohloritnog jona na filteru (gubitak hlora u procesu filtracije) [44].

5. FIBER-OPTIČKI SENZORI

Poboljšanje karakteristika optičkih vlakana (OV) koje se odnose na smanjenje transmisionih gubitaka i razvoj kvalitetnih detektora i izvora svetlosti doveli su do brzog napretka tehnologije i upotrebe OV za izradu uređaja koji se primenjuju u velikom broju aplikacija u poslednjih 40 godina [51]. Razvoj modernih fiber-optičkih senzora (FOS) je omogućen pronalaskom lasera 1960-ih godina i optičkog vlakna 1966. godine, koji ima male gubitke tokom prenosa informacija [9,52]. Danas se OV najviše primenjuju u oblasti telekomunikacija, mada se sve više upotrebljavaju u novim oblastima za izradu senzorskih sistema (FOS), uređaja i komponenata koje sadrže OV, za filtere talasnih dužina i druge slične uređaje [51].

Pouzdan i brz prenos podataka i odlične senzorske mogućnosti OV su privukle pažnju naučno-istraživačkih timova koji su započeli istraživanja u oblasti FOS, čiji kontinualni razvoj će dovesti do izrade novih praktičnih senzorskih tehnologija [9]. Zbog sve veće zainteresovanosti i potrebe za FOS, istraživači sa univerziteta i instituta su projektovali različite prototipove, čiji dalji razvoj bi doveo do novih unapređenih uređaja koji bi se upotrebljavali na terenu za dobijanje trenutnih podataka o kvalitetu životne sredine [53]. Zbog potrebe za visoko kvalitetnim OV za upotrebu u telekomunikacijama, vremenom su se troškovi izrade OV drastično smanjili upotrebom novih materijala, dok su se karakteristike znatno poboljšale [52,53].

Veliko interesovanje za razvojem komercijalnih FOS predviđa snažan rast tržišta senzora, koji za razliku od klasičnih senzora upotrebljavaju novu metodu. Od razvoja prvog FOS karakteristike i performanse su poređene sa konvencionalnim metodama i drugim postojećim tehnologijama. Danas, FOS su naročito obećavajuća tehnologija za dobijanje pouzdanih prostornih i vremenskih informacija sa mernog mesta [54]. FOS su se u početku koristili na dva načina:

- kao zamena za postojeće senzore i tradicionalne metode, zato što pružaju bolje performanse, selektivnost, veću pouzdanost, bezbednost, manje troškove i kontinualna merenja.
- prošireno u potpuno novim oblastima gde ne postoje instrumentalni uređaji sa kojima bi se obavljalo merenje i detektovanje zagađujućih supstanci [52].

FOS moraju da poseduju značajne prednosti u odnosu na tradicionalne metode da bi zamenili postojeću tehnologiju. Da bi se krajnji korisnik odlučio za upotrebu FOS njegove prednosti i poboljšanja moraju biti značajna, jer u slučaju istih performansi korisnik će se uvek odlučiti za postojeću tehnologiju pošto je upoznat sa mogućnostima, principom rada i upotrebom na terenu [55]. Neke od najvažnijih prednosti FOS u odnosu na postojeće senzore su dobijanje pravovremenih, pouzdanih i kontinualnih podataka koje mu omogućavaju upotrebu u industriji, nauci, za monitoring kvaliteta životne sredine, ispitivanje građevinskih struktura i u biomedicinske svrhe [52].

Druga mogućnost upotrebe FOS je u oblastima gde ne postoje odgovarajući instrumentalni uređaji za merenje polutanata. U početku primena FOS je bila ograničena zbog troškova komponenti za izradu uređaja i nemogućnosti da pariraju konvencionalnim metodama. Zbog toga su upotrebljavani isključivo za teška i komplikovana merenja gde nisu mogle da se koriste konvencionalne metode [52]. Zbog svojih prednosti kao što su rad u opasnim sredinama (požar, izlivanje opasnih hemikalija, sredinama gde dolazi do oštećenja senzora), otpornosti na elektromagnetne uticaje i značajno poboljšana bezbednost po ljude, upotrebljavaju se u širokom opsegu aplikativnih primena za koje ne postoje odgovarajući uređaji. U prošlosti najveću prepreku je predstavljalo vreme potrebno da se FOS razviju i prilagode upotrebi u potpuno novim oblastima, ali zbog toga je značaj ovakvih uređaja bio ogroman [52]. Zbog nepostojanja standarda koji FOS moraju da ispune, uređaji ovog tipa se razlikuju po dizajnu i konfiguraciji. Izbor odgovarajućeg senzora zavisi od njegove konfiguracije i medijuma životne sredine koji se ispituje [56].

5.1 PRIMENA FIBER OPTIČKIH SENZORA

Konvencionalne metode pružaju pouzdane informacije, međutim zahtevaju visoke troškove, izvođenje analize je kompleksno, može doći do gubitka željenog analita u uzorku usled ljudske greške prilikom uzorkovanja, transporta i skladištenja, zbog čega se sve više zamenjuju sa senzorskim tehnologijama koje obezbeđuju realne informacije o trenutnoj kontaminaciji životne sredine [55]. Kao rezultat svega toga je razvoj i kalibracija FOS koji se upotrebljavaju umesto konvencionalnih metoda i postojećih senzora. FOS se danas koriste za detekciju pomeraja [57,58,59], temperature [60,61,62], pritiska [61,63], vibracije [64], vlažnosti [65], naprezanja [66], merenja u električnom i magnetnom polju [67], kao i za hemijska merenja monitoringa različitih organskih i neorganskih jedinjenja u životnoj sredini [53].

Izbor FOS za merenje i detektovanje različitih parametara zavisi od dizajna, konfiguracije, karakteristika i mogućnosti primene za određenu aplikaciju. Prednosti FOS koje mu daju prioritet u odnosu na postojeće tehnologije i obezbeđuju mu upotrebu za različite primene su [9,51,52,53,55]:

- jednostavan za upotrebu,
- malih dimenzija i lagan,
- kompaktan,
- napravljen od dielektričnih materijala imunih na elektromagnetne uticaje,
- otporan na koroziju i vodu,
- upotreba na visokim temperaturama,
- primena u hazardnim hemijskim sredinama koje mogu oštetiti standardnu opremu za merenje,
- daljinska detekcija i primena na nepristupačnim mestima,
- primena u eksplozivnim i zapaljivim sredinama,
- uređaj je bezbedan po ljude zbog odsustva električne energije na mestu merenja,
- čvrst i otporan,
- minimalnog održavanja,
- širok opseg merenja i odlična rezolucija,
- fleksibilnost OV,
- niski troškovi izrade senzorskog uređaja.

Navedene prednosti su omogućile razvoj velikog broja FOS-a koji mogu da se koriste za različite primene kontrole, merenja i detektovanja, i postoji potencijal da se opseg primene proširi. Pojedinačni FOS ne može da zadovolji sve ove karakteristike, nego se pri njegovom projektovanju i kalibraciji odlučuje koje karakteristike su optimalno potrebne da bi mogao da se koristi za određenu aplikaciju. Prvi razvijeni senzori su upotrebljavani u medicinske svrhe, a 1980-ih godina su počeli da se koriste u aplikacijama povezanim za zaštitu životne sredine [7,68]. U poslednjih nekoliko godina došlo je do značajnog razvoja hemijskih FOS, čija je primena potpuno opravdana, jer je analiza hemijskih parametara izuzetno važna u mnogim industrijskim, privrednim i hemijskim procesima, u kontroli stanja životne sredine, biomedicinskim i drugim oblastima [55]. Danas se FOS koristi za podvodno detektovanje, sisteme kontrole kvaliteta, monitoring životne sredine, prevenciju i kontrolu opštih procesa poremećaja, hemijska detektovanja, medicinsku dijagnostiku, u poljoprivredi, robotici, industriji [53].

FOS za biomedicinske aplikacije [68] se izuzetno brzo razvijaju zbog svojih prednosti koje ih čine pogodnim za merenje pH, O₂ i CO₂ nivoa u krvi, kao i glukoze i holesterola [68]. Postoji mogućnost primene u nuklearnoj industriji zbog otpornosti na jako zračenje [9]. Jedna od najvećih prednosti FOS je izolovanost od medijuma životne sredine i u slučaju rada u visoko oksidativnim sredinama ne dolazi do oštećivanja uređaja. Parametri čiji uticaj može dovesti do promene temperature se posmatraju sa FOS, zbog čega su pogodni za upotrebu kao detektori dima i kao alarm pri curenju korozivnih i zapaljivih tečnosti u hemijskim laboratorijama [69]. Koriste se u opasnim sredinama zbog malih dimenzija koje dozvoljavaju

ubacivanje u posmatranu strukturu bez negativnog efekta na nju, kao i upotreba na otvorenom zbog otpornosti na koroziju [53]. Senzori ovog tipa se upotrebljavaju za monitoring pukotina, uleganja zbog težine ispitivane građevinske strukture, kao i za merenje naprezanja i temperature [70,66,55].

Jedna od najvećih prednosti FOS u odnosu na konvencionalne metode je mogućnost multipleksiranja, odnosno povećanje broja senzora spojenih u distributivnim senzorskim mrežama [53]. Prednost multipleksiranja je sprovođenje merenja različitih parametara na velikim površinama i različitim dubinama. Duž jednog optičkog kabla se nalazi više jeftinih i minijaturnih senzora povezanih bežičnom mrežom, čime se smanjuju troškovi dok je obrada signala dosta kompleksnija [71]. Prilično su pogodni za upotrebu u rudnicima, zbog mogućnosti upotrebe u opasnim sredinama i mogućnosti povećanja broja senzora na jednom OV što je bitno za praćenje opterećenja na različitim dubinama ispod zemlje, zbog nadgledanja bezbednosti na radu [72]. Pogodni su za upotrebu u naftnoj industriji zbog otpornosti na elektromagnetne uticaje, mogućnosti rada pri visokim temperaturama, multipleksiranja i bezbednosti na radu [73]. U industriji nafte i gasa FOS se koriste za merenje pritiska, temperature, vibracija, protoka i praćenje akustičnog talasa u bušotinama nafte i gasa [73]. FOS se koriste za nadgledanje temperature u cevima i pritiska u spojnicama cevovoda. Zbog velike dužine OV i mogućnosti multipleksiranja, temperatura i pritisak se mogu nadgledati celom dužinom cevovoda [53].

Sadašnje potrebe za pouzdanom tehnologijom za praćenje kvaliteta životne sredine, omogućile su razvoj FOS koji na osnovu boje i koncentracije posmatranih parametara generišu podatke od interesa [56]. Neki FOS imaju kratko vreme odziva što im omogućava dobijanje trenutnih podataka o stanju kvaliteta životne sredine i mogućnost detektovanja trenutnih fluktuacija nakon akcidentnog događaja kao rani sistem upozorenja [74]. Uređaj je moguće konstruisati da bude mobilan što omogućava upotrebu na terenu i direktno očitavanje parametra od interesa [9]. Do danas je razvijen veliki broj različitih uređaja koji su primenljivi u laboratorijski kontrolisanim uslovima i na terenu. FOS poseduju potencijal da se upotrebljavaju za:

- analizu životne sredine određenog lokaliteta (regulatorne obaveze),
- kontinualni ciljani monitoring (monitoring kanalizacionog efluenta),
- rani sistem upozorenja,
- sistem kontrole u životnoj sredini (remedijacioni monitoring),
- sistem zaštite životne sredine (preventivni monitoring) [8].

Praćenje trendova u razvijenim zemljama koji uključuju sve niže granične vrednosti za monitoring zagađujućih i opasnih materija kroz nove zakonske propise, zahtevaju nove tehnologije za sprovođenje analiza za procenu rizika, sve kompleksnije kontaminacije životne sredine i procenu uticaja na zdravlje ljudi. Primena zakona i propisa koji propisuju niže granice polutanata, zahteva primenu pouzdanih tehnologija za monitoring kvaliteta životne sredine. FOS su se pokazali pogodnim za praćenje stanja različitih medijuma u životnoj sredini gde različite aktivnosti mogu da dovedu do njene kontaminacije. FOS se koriste za:

- monitoring zemljišta, okeana, vode za piće,
- detektovanje procednih voda na deponijama gde se odlaže opasan i komunalni otpad,
- procenu kontaminacije različitih lokacija,
- ispitivanje kiselih kiša i otpadnih voda nastalih spiranjem sa poljoprivrednog zemljišta,
- merenje efekata staklene bašte [7].

Pored svih navedenih prednosti FOS poseduju i određene limitirajuće faktore koji treba da se otklone u budućim istraživanjima [9,55]: složenost obrade signala, osetljivost na ambijentalnu svetlost, osetljivost na fizičke smetnje, osetljivost na promene u spoljasnjoj sredini (promene pH, temperature, zamućenosti), zahtevi za amplifikaciju jačine signala, kratak životni vek uređaja usled konstantne izloženosti zračenju, sporo vreme odziva koje zavisi od transfera mase analita do reagensa i od kinetike interakcije analita i reagensa, raspon dinamičkog odziva je manji nego kod električnih senzora.

5.2 PRINCIP RADA FOS

FOS predstavlja uređaj koji pretvara fizičku merenu veličinu u optički signal [75,76,77]. Senzori sadrže pretvarač koji pretvara očitani signal u optički signal. Senzori sa optičkim vlaknima se sastoje od:

- izvora svetlosti (laser, LED),
- prijemnika optičkog signala,
- prenosnog medijuma (optičko vlakno),
- detektora (fotodetektor) [78] (slika 5.1)

Na samom početku merno upravljačke jedinice se nalazi senzor koji očitava merenu veličinu. Svetlost koja sadrži informacije iz okoline se OV prenosi do izvora svetlosti gde se dalje optički signal prenosi do optičkog ili elektronskog procesora. Izvor svetlosti mogu biti poluprovodničke diode (LED-*Light Emiting Diode*) koje mogu emitovati infracrvenu (nevidljivu) i vidljivu (crvenu, plavu, zelenu) svetlost i laserske diode (LD). LED diode sa infracrvenim svetlom emituju najviše svetlosti i najmanje se zagrevaju zbog čega predstavljaju najkvalitetni izvor svetlosti koji se upotrebljava za veliki opseg aplikacija. LED diode se upotrebljavaju za detekciju boje i kontrasta na ispitivanim objektima. Element za detekciju ili pretvarač (*eng. transducer*) pretvara optički signal u fizičku pojavu gde dolazi do promena karakteristika optičkog signala. Parametri optičkog signala koji se menjaju su intenzitet, faza, frekvencija, polarizacija ili sadržaj spektra [53,70,80]. Na samo kraju senzorskog sistema se nalazi detektor koji daje prikaz merene veličine. OV kao sastavni deo FOS se upotrebljavaju za prenos optičkog signala [53].



Slika 5.1. Princip rad senzora sa optičkim vlaknima [79]

Danas se za izradu optičkih vlakna mogu da koriste polimeri, najčešće polimetilmetakrilat (PMMA, poznatiji kao pleksiglas) čija upotreba redukuje troškove. Problemi koji su se ranije javljali mogu biti prevaziđeni sa upotrebom većih prečnika, manjih gubitaka i promenom dužine vlakna [78]. Veličina prečnika polimernih optičkih vlakana (POV) je od 100 μm do 300 μm . Prednosti POV su jednostavna upotreba, poseduju veliku fleksibilnost prilikom savijanja, veliku osetljivost na istezanje, veliku granicu elastične deformacije, opseg rada unutar vidljivih talasnih dužina, otpornost na promene vremena, sabijanje i vibracije, mali rizik od nastanka varnica pri radu u opasnoj sredini, jednostavno međusobno spajanje kao i spajanje sa izvorom zbog velikog prečnika jezgra [81]. Navedene karakteristike im daju prednost u odnosu na staklena optička vlakna. POV se retko upotrebljavaju za velike distance zbog visokog slabljenja signala koji može biti četiri puta veći nego kod staklenih OV.

5.3 KARAKTERISTIKE FOS SENZORA

Pri izboru FOS za detektovanje u životnoj sredini izuzetno je važno poznavati tehničke karakteristike senzorskog sistema odnosno kakav je odziv senzora na merenu veličinu u

različitim uslovima sredine. Tehničke karakteristike senzora se mogu podeliti na statičke i dinamičke [75,77,82,83,84]. Statičke karakteristike senzora predstavljaju odnos ulazne i izlazne veličine u stacionarnim uslovima. Merenje statičkih karakteristika senzora se realizuje zadavanjem vrednosti ulaznog parametra i merenjem vrednosti izlaznog parametra nakon svih prelaznih procesa.

Prenosna karakteristika predstavlja funkcionalnu zavisnost između ulazne fizičke veličine i izlaznog električnog signala u idealnim uslovima sredine [75,77]. Funkcionalna zavisnost može biti:

- Linearna: $y = a + bx$,
- Eksponencijalna: $y = b \cdot e^{ax} + c$,
- Logaritamska: $y = b \cdot \ln(x) + a$,
- Stepena: $y = b \cdot x^a + c$,
- Ili neka složena funkcija,

Gde je x ulazna fizička veličina, y izlazna električna veličina dok su a , b i c konstante.

Merni opseg predstavlja raspon između najmanje i najveće brojne vrednosti merene veličine koja može da se očitava sa senzorom [83,84]. Izvan mernog opsega dalje promene merene veličine neće moći da se detektuju sa senzorom. Tačnost predstavlja odstupanje tačne vrednosti merene veličine od vrednosti izmerene sa senzorom [75,83]. Tačnost se izražava preko apsolutne i relativne greške. Razlika između tačne vrednosti merene veličine i rezultata merenja dobijenih senzorom se naziva apsolutna greška. Relativna greška predstavlja količnik apsolutne greške i tačne vrednosti i izražava se u procentima. Osetljivost senzora se definiše kao promena izlazne veličine za datu promenu ulazne veličine [83]. Ukoliko je prenosna karakteristika linearna, osetljivost je konstantna duž celog opsega, pa se može predstaviti kao odnos merenog opsega na izlazu i merenog opsega na ulazu.

Idealni senzor je konstruisan da mu je prenosna karakteristika linearna [83,84]. Linearnost se teško postiže i svako odstupanje od linearnosti se naziva nelinearnost. Nelinearnost se izražava kao maksimalno odstupanje realne prenosne krive u odnosu na linearnu aproksimaciju koja najbolje odgovara jednom kalibracionom ciklusu i ona je povezana sa tačnošću senzora [75]. Kalibracija predstavlja postupak merenja odziva senzora na poznatu vrednost ulazne fizičke veličine [83]. Na osnovu očitanih vrednosti sa senzorom konstruiše se prenosna karakteristika koja će se kasnije koristiti za merenja sa senzorom. Rezolucija predstavlja najmanju promenu ulazne veličine koja se može detektovati sa senzorom. Što je promena ulazne veličine manja rezolucija je bolja. Ponovljivost je sposobnost za reprodukovanje istog izlaznog signala kada se na ulazu pojavi ista fizička vrednost merena pod istim uslovima sredine. Ponovljivošću merenja se definiše preciznost senzora odnosno merna greška usled nemogućnosti da odziv senzora bude isti pri definisanim uslovima sredine [84]. Mrtva zona predstavlja opseg promene ulazne veličine u kome ne dolazi do promene izlazne veličine, odnosno senzor je neosetljiv na promene merene veličine unutar mrtve zone [75]. Postoji opseg ulazne veličine i njenim povećavanjem iznad definisanog opsega više neće doći do promene izlazne veličine jer dolazi do zasićenja [83]. Ofset predstavlja izlaznu vrednost kada je ulazna vrednost jednaka nuli [83]. Habanje i starenje dovode do promena karakteristika komponenata tokom radnog veka uređaja. Radni vek je minimalna dužina vremena za koju će određena komponenta biti u funkciji, da li trajno ili ima ograničen broj uključivanja i isključivanja.

Kvalitetni senzori koji svojim karakteristikama zadovoljavaju zahteve krajnjih potrošača moraju da zadovolje sledeće uslove: senzor treba da bude osetljiv na mernu veličinu, na senzor ne treba da utiču uslovi sredine, senzor ne sme da utiče na merenu veličinu. Da bi se FOS koristili u ispitivanju kvaliteta životne sredine potrebno je da imaju dobru selektivnost i osetljivost, širok dinamički opseg, ponovljivost, kratko vereme odziva i da mogu da se upotrebljavaju na terenu za *in-situ* merenja. Laboratorijskim ispitivanjima FOS u kontrolisanim uslovima dobijaju se potrebni podaci za izradu terenskog mobilnog uređaja. Međutim, podaci dobijeni u laboratoriji mogu biti nereproduktibilni zbog nemogućnosti da se uzmu u obzir svi spoljašnji uticaji koji

postoje na terenu. Testovi na terenu predstavljaju najbolji način procene adekvatnosti ispitivanog sistema [85,86].

5.4 KLASIFIKACIJA FOS

Postoji veliki broj klasifikacija FOS i samo neke od njih će biti navedene i diskutovane. Podela senzora prema primeni je na:

- fizičke senzore,
- hemijske senzore,
- biosenzore.

Senzori poseduju različite pretvarače koji im omogućavaju svojstvenu primenu dok je princip rada sličan. Fizički senzori služe za praćenje fizičkih parametara kao što su deformacije [64], sila [87], pritisak [61,63] i temperatura [60,61,62]. Hemijski fiber optički senzori (HFOS) detektuju prisustvo analita od interesa kroz hemijsku reakciju i mogu se koristiti za kvalitativno i kvantitativno određivanje analita. HFOS predstavljaju minijaturne analitičke uređaje koji obezbeđuju trenutne i *on-line* informacije o prisustvu specifičnih jedinjenja, jona i drugih hemijskih specija u kompleksnim uzorcima životne sredine [80,88]. Najjednostavniji slučaj upotrebe HFOS je ubacivanje senzora u uzorak i očitavanje koncentracije posmatranog analita [89].

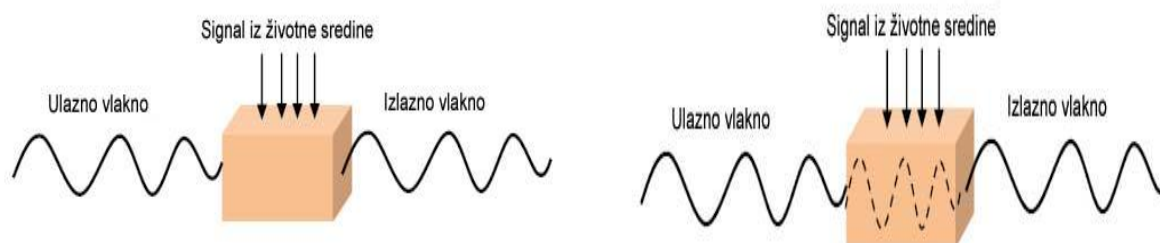
Fiber optički senzori su bazirani na nekom od sledećih principa:

- Fiber optički senzori bazirani na intenzitetu [91,92]– zasnivaju se na promeni intenziteta svetlosti od izvora svetlosti kroz optičko vlakno do mernog područja i zatim od mernog područja do fotodetektora usled promene karakteristika merene veličine.
- Spektralno bazirani fiber optički senzori – dolazi do promene informacije svetlosnog talasa usled promene talasne dužine.
- Interferometrijski fiber optički senzori - poredi se detektovani optički signal u optičkom vlaknu sa referentnim optičkim vlaknom koristeći interferometar i dobijena razlika je funkcija merenog parametra [70,92,93,94].

Prema načinu interakcije uređaja sa signalom iz spoljašnje sredine FOS se mogu podeliti na:

- spoljašnje fiber optičke senzore,
- unutrašnje fiber optičke senzore. [52,92]

Kod spoljašnjih fiber optičkih senzora optička vlakna se koriste za prikupljanje informacija i transport svetlosti. Do promene karakteristika svetlosti dolazi usled uticaja signala iz životne sredine [9,52,92] (slika 5.2a). Kod unutrašnjih senzora se sve interakcije odvijaju unutar samog optičkog vlakna koje prenosi svetlosni snop, a informacija se ubacuje pod uticajem životne sredine (slika 5.2b)[92].



Slika 5.2 a) Spoljašnji fiber-optički senzor, b) Unutrašnji fiber-optički senzor [9]

5.5 PREGLED POSTOJEĆIH FOS ZA MONITORING VODNIH TELA

Potreba za dobijanjem pouzdanih, trenutnih i kontinualnih podataka je omogućila razvoj FOS-a. Osnova za razvoj novih metoda je postojanje ograničavajućih faktora koje poseduju standardne laboratorijske metode. Standardne laboratorijske metode su opšte prihvaćene i njihova upotreba u laboratoriji je bila uobičajena zbog nepostojanja kvalitetnih alternativa. Međutim, one poseduju određene ograničavajuće faktore koji se odnose na nemogućnost dobijanja trenutnih i realnih podataka o stanju posmatranog vodnog tela, upotrebu skupih hemikalija i složenih hemijskih analiza kao i mogućnost pojave greške pri određivanju u procesu uzorkovanja, transporta, ekstrakcije i skladištenja uzorka.

Krajem prošlog veka je došlo do ekspanzije u razvoju FOS koji se upotrebljavaju za merenje organskih i neorganskih fizičko-hemijskih parametara u različitim medijumima životne sredine. Prepoznate su prednosti koje pružaju FOS, zbog čega je u ovom trenutku veliki broj istraživanja usmeren na razvoj senzora različitog principa rada. Veliki broj novih uređaja koji detektuju jedan parametar, kao i multiparametarskih uređaja je sastavljen i kalibrisan za monitoring različitih akvatičnih sistema.

Među prvima je izrađen FOS za detekciju metalnih katjona (aluminijuma (Al^{3+}), cinka (Zn^{2+}), kadmijuma (Cd^{2+})). Uređaj se koristi u laboratorijski kontrolisanim uslovima za detekciju niskih koncentracija metalnih jona u pripremljenom rastvoru [95]. FOS za merenje koncentracije natrijuma sadrži jono-osetljivi fluorescentni sloj koji menja boju u slučaju prisustva katjona natrijuma u rastvoru [96]. U radu [97] prikazan je FOS za određivanje katjona teških metala u uzorcima površinske i otpadne vode (kobalta (Co^{2+}), bakra (Cu^{2+}), nikla (Ni^{2+}), gvožđa (Fe^{3+}), kadmijuma (Cd^{2+}), olova (Pb^{2+}), žive (Hg^{2+}) i cinka (Zn^{2+})). Takođe je razvijen FOS za detekciju katjona teških metala (olova, kadmijuma, žive i cinka) koji sadrži imobilisani (naneti) reagens koji u reakciji sa katjonom metala menja boju [98]. Multiparametarski hemijski FOS se koristi za *on-line* detektovanje katjona teških metala u površinskoj i morskoj vodi. Katjoni metala mereni sa FOS su bakar (Cu^{2+}), nikl (Ni^{2+}), kadmijum (Cd^{2+}), cink (Zn^{2+}), gvožđe (Fe^{3+}), olovo (Pb^{2+}) [99]. U radu [100] je prikazan jednostavan, „low-cost“ FOS za jednokratnu upotrebu koji *in-situ* meri prisustvo katjona žive u vodenom uzorku. Konstruisan je FOS širokog dinamičkog opsega (1ppb do 50 ppb) za merenje niskih koncentracija katjona gvožđa (Fe^{3+}) u akvatičnoj sredini [101]. U sledećem radu je prikazan FOS za merenje koncentracije katjona olova (Pb^{2+}). Ukoliko je u vodnom uzorku prisutan katjon olova, uzorak menja boju prilikom reakcije olova i reagensne faze [102]. U radu [103] prikazan je FOS za merenje niskih koncentracije katjona bakra (Cu^{2+}) u industrijskim otpadnim vodama. FOS predstavlja ekološki uređaj jer je minimalizovana količina proizvodnje otpada, smanjena je količina upotrebljenog reagensa kao i količina prikupljenog uzorka u odnosu na druge postojeće metode. Novi FOS je prikazan u radu [104] za detektovanje katjona kadmijuma (Cd^{2+}) u laboratorijski kontrolisanim uslovima sa niskim limitom detekcije (0,16 ppb). Napravljen je multiparametarski FOS koji u isto vreme meri niske koncentracije cinka (Zn^{2+}) i bakra (Cu^{2+}) u pripremljenom uzorku sa vremenom odziva do 30 sekundi [105,106]. U radu [107] prikazan je FOS za *on-line* detektovanje mangana u uzorcima vode.

U radu [108] je prikazan i objašnjen FOS za merenje amonijaka u podzemnim i pijaćim vodama. Uređaj je osposobljen za merenje koncentracije amonijaka u laboratorijski kontrolisanim uslovima. Jedan od velikih problema ispitivanja kvaliteta otpadnih voda spektroskopskim metodama je obojenost i kontaminacija uzorka. U radu [109] prikazan je FOS koji direktno određuje amonijak u jako obojenim uzorcima vode. Primenjeni senzor se upotrebljava za brzu i direktnu detekciju amonijaka u životnoj sredini. Razvijen je FOS za merenje koncentracije nitrita u akvatičnim medijumima. Uređaj može da se koristi za merenje nitrita u pijaćoj, podzemnoj, površinskoj i otpadnoj vodi zbog visoke osetljivosti (merenje niskih koncentracija) i širokog dinamičkog opsega (1-1000 ppb) [110,111]. U sledećem radu je prikazan jednostavan, „low-cost“, mobilan FOS sa visokom osetljivošću za merenje niskih koncentracija nitrita i hroma [112]. Multiparametarski FOS za detektovanje amonijaka, hroma i nitrita u rastvorima je dizajniran. Visoka osetljivost i nizak limit detekcije pružaju mogućnost upotrebe za merenje

niskih koncentracija hemijskih parametara u različitim akvatičnim medijumima [113]. U radu [114] prikazan je multiparametarski FOS za merenje amonijaka, katjona gvožđa i anjona fosfora u akvatičnim sistemima. Novi FOS je razvijen za merenje nitrata i nitrita u uzorcima vode. Širok dinamički opseg (0 mg/L do 50 mg/L) mu omogućava da se koristi za određivanje nitrita i nitrata u otpadnoj, površinskoj, podzemnoj i pijaćoj vodi [115].

Samo u jednom radu opisana je mogućnost *in-situ* monitoringa sa skenirajućim optičkim senzorom za određivanje rastvorenog kiseonika i biološka potrošnja kiseonika (BPK) u koncentracionom rasponu od 0 do 110 mg/L sa vremenom odziva od 5 do 10 minuta [116]. FOS za merenje fluorida u vodi koji radi na principu apsorpcije svetlosti je prikazan u radu [117]. Rezultati dobijeni sa FOS su poređeni sa standardnim laboratorijskim metodama da bi se dokazala efikasnost predloženog uređaja [117]. Razvijen je terenski FOS za merenje koncentracije anjona hromata (CrO_4^{2-}) u uzorcima vode [118].

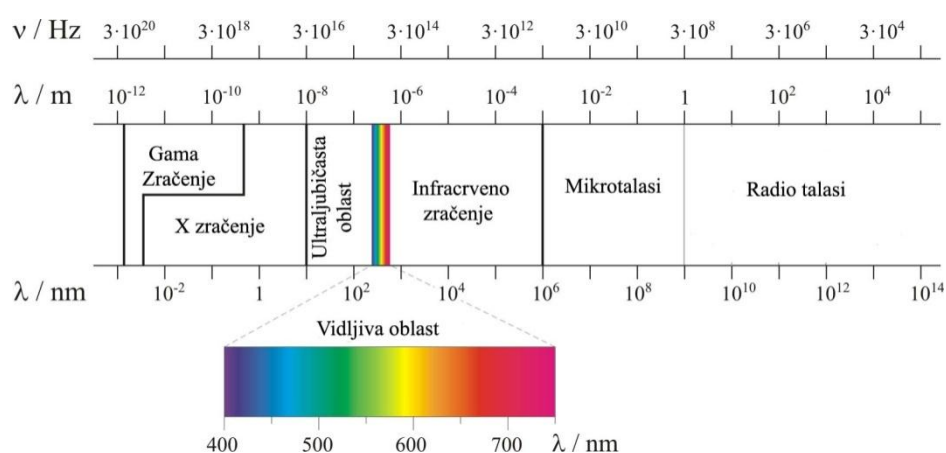
Multiparametarski FOS za *in-situ* merenja može da se koristi u dva medijuma životne sredine (vazduh i voda). FOS meri: ugljovodonike, trihloretilen, ugljen dioksid, ugljen monoksid, kiseonik i amonijak u vazduhu kao i cijanide, fosfate, sulfate, nitrata i nitrite u vodnom telu. Prednosti ovog uređaja su: mogućnost prepoznavanja sredine (vazduh ili voda), širok dinamički raspon (ppb i ppm koncentracije) i alarmni sistem koji obaveštava u slučaju kontaminacije [7]. Takođe je razvijen i komercijalizovan hemijski FOS za *on-line* monitoring na terenu gde se meri trihloretilen i hloroform [119]. Laboratorijski FOS je prilagođen za merenje tri isparljiva organska jedinjenja (trihloretilen, trihloretan i toluen) u vodenom rastvoru [120]. U radu [121] je prikazan multiparametarski FOS za merenje pH vrednosti, temperature i katjona kalcijuma u pijaćoj vodi. U radu [122] prikazan je prototip FOS za kvantitativno i kvalitativno ispitivanje prisustva isparljivih organskih polutanata (tetrahloretilena, dihlorbenzena, dietilftalata i izomera ksilena) u podzemnim vodama. Ispitivanje je sprovedeno u simulacionim uslovima izdani pri realnim uslovima sredine. Komparativnom analizom sa standardnim laboratorijskim metodama je potvrđena mogućnost upotrebe FOS za terenska ispitivanja podzemne vode. Dizajniran je prototip FOS za merenje tetrahloretilena u podzemnoj vodi [121]. Ispitivanje je urađeno u veštačkom bazenu gde je bila poznata koncentracija tetrahloretilena. Uređaj omogućava *in-situ* merenja, a male dimenzije omogućavaju postavljanje uređaja u pijeometre sa direktnom detekcijom polutanta. Ovakav tip uređaja je pogodan za merenje polutanata u procednoj vodi sa deponije [123]. U radu [124] prikazan je FOS za određivanje koncentracije eksploziva 2,4,6 trinitrotoluena (TNT) i heksogen-eksplozivni nitroamin (RDX) u podzemnim vodama. Komparativnim ispitivanjima sa laboratorijskim analizama dokazana je mogućnost upotrebe FOS koji može da detektuje niske koncentracije ispitivanih polutanata u ppb nivoima. U radu [125] opisan je FOS za merenje niskih koncentracija hlorovanih ugljovodonika u uzorcima otpadne vode. Dizajniran je FOS za koji nije potrebno prikupljanje i priprema uzorka već se koncentracija toluena u vodnom telu direktno očitava [126].

6. SPEKTROSKOPIJA

Spektroskopija proučava promene energetske stanja molekula, koje nastaju pri njihovoj interakciji sa elektromagnetnim zračenjem usled pojave apsorpcije, emisije i rasejanja. Stanje molekula koje poseduje najnižu energiju predstavlja osnovno stanje molekula, dok pobuđeno stanje poseduju molekuli viših energija. Spektroskopija se zasniva na merenju energije koja je emitovana ili apsorbovana od strane ispitivane materije. Kod apsorpcionih metoda, analit apsorbuje energiju i iz osnovnog stanja prelazi u pobuđeno stanje. Kod emisijih metoda, dešava se obrnuti prelaz, analit emituje energiju i vraća se u osnovno stanje iz pobuđenog. Transmisija predstavlja prolazak elektromagnetnog zračenja kroz materiju bez ikakve interakcije [127].

Spektroskopija proučava spektralni sastav apsorbovanog, emitovanog i rasejanog zračenja nastalog u reakciji sa ispitivanom supstancom. Na taj način se mogu dobiti podaci o unutrašnjoj energiji i kvantnom stanju molekula. Svaki molekul poseduje energetske nivoe koji se razlikuju od molekula do molekula i zavise od njegovog sastava i strukture (pozitivnog naelektrisanja jezgra i mase, broja elektrona i atoma) [127]. To znači da svaki molekul poseduje sebi svojstvene spektre koji mogu da pruže informacije o sastavu, strukturi i energetskim karakteristikama molekula. Zbog toga se spektroskopija može primenjivati za identifikaciju supstanci, strukturno-grupne (funktionalne) analize, određivanje geometrije, tipa i simetrije molekula, kao i u kvantitativnoj analizi [127].

Spektar predstavlja niz elektromagnetnog zračenja po talasnim dužinama (λ), frekvencijama (ν) i energijama (E). Na skali talasnih dužina elektromagnetno zračenje zauzima interval od $\sim 10^{-4}$ do $\sim 10^{13}$ nm i naziva se elektromagnetni spektar (slika 6.1). Elektromagnetni spektar se deli na oblasti: gama zračenje, rendgensko zračenje, ultraljubičasto zračenje, vidljivo zračenje, infracrveno zračenje, mikrotalasi i radiofrekventno zračenje [128]. Zračenja sa manjom talasnom dužinom izazivaju velike promene u materiji dok zračenja sa većim talasnim dužinama izazivaju znatno manje energetske promene u materiji. Detektovanje fizičkih promena u materiji je moguće kada se koriste talasi različitih dužina i izazivaju promene [127].



Slika 6.1. Elektromagnetni spektar [128]

Spektroskopija se upotrebljava u kvalitativnoj analizi za identifikaciju supstanci, kvantitativnoj i strukturnoj analizi. Kvantitativna analiza je zasnovana na matematičkoj zavisnosti koja predstavlja Lambert-Beerov zakon, koji prikazuje linearnu povezanost između apsorpcije (A) i koncentracije rastvora (c). Da bi se postigla tačnost i osetljivost merenja apsorpcije veoma je bitan izbor talasne dužine merenja. Kvantitativna analiza mora da ispuni sledeće uslove: da se merenjem postiže maksimalna osetljivost, da male promene u talasnoj dužini ne utiču na reproduktivnost i da važi Lambert-Beerov zakon (u određenom opsegu koncentracije merenog

analita). Kvantitativna analiza može da se koristi u analitičke svrhe i za ispitivanje fizičko-hemijskih procesa kod kojih je ključno da se poznaju komponente od kojih se sastoji analizirani sistem. Kvalitativna analiza se zasniva na činjenici da apsorpcioni spektar supstance zavisi od sastava i strukture molekula. Na osnovu zavisnosti apsorpcije od talasne dužine i vrednosti apsorpcije na određenoj talasnoj dužini moguće je identifikovati apsorbujuću supstancu [127].

Spektrofotometrija može da se koristi u termodinamičko kinetičke svrhe za određivanje brzine reakcije, merenjem koncentracije reaktanta i produkta u toku reakcije, na početku reakcije i na kraju reakcije. Merenja se mogu izvoditi u funkciji vremena, koncentracije, temperature ili nekog drugog parametra od interesa za ispitivani medijum [127].

6.1 KOLORIMETRIJA

Kolorimetrija je fizička metoda koja se zasniva na optičkim svojstvima rastvora bojenih supstanci i meri poklapanje boja upotrebom mernih uređaja. Kolorimetrija je instrumentalna metoda koja pripada spektroskopiji i odnosi se na vidljivi deo spektra koji pripada oblasti od 380 nm do 780 nm. Kolorimetrija se primenjuje za supstance koje pokazuju spektar u vidljivoj oblasti kao i za supstance koje posle modifikacije, sa naznačenim reagensom, pokazuju takav spektar [129].

Apsorpcija svetlosti u oblasti vidljivog zračenja daje malo podataka o strukturi materije, ali se koristi za kvantitativna merenja. Kolorimetrija i spektrofotometrija su metode koje se baziraju na interakciji supstance sa elektromagnetnim zračenjem i koncentraciono određuju prisustvo određenih jedinjenja u posmatranom rastvoru. U kolorimetriji ispitivano jedinjenje formira boju čiji je intenzitet proporcionalan koncentraciji. Zakon apsorpcije svetlosnog zračenja opisuje ovu pojavu, gde se sa povećanjem koncentracije supstance u rastvoru dobija sve intenzivniji obojen rastvor. Ukoliko je intenzitet boje nedovoljan onda se dodatkom pogodnog reagensa može prevesti u intenzivnije obojeno jedinjenje [129].

Kolorimetrija spada u relativno tačne i jednostavne analitičke metode, čije su glavne prednosti lako izvođenje analize i ekonomska opravdanost primene metode. Kolorimetrijske metode su veoma zastupljene u analizama životne sredine jer se primenjuju na razblažene rastvore kakvi su uglavnom uzorci iz posmatranog medijuma u životnoj sredini [129].

Da bi se supstanca mogla odrediti kolorimetrijski, sledeći uslovi moraju da se ispune:

- intenzitet boje mora biti stabilan u dužem vremenskom intervalu,
- boja mora biti intenzivna,
- apsorpcija zračenja mora da se pokorava Lambert-Beerovom zakonu,
- male promene temperature, pH i drugih faktora ne smeju bitno da utiču na intenzitet boje [130].

Funkcionalne grupe organskih jedinjenja odgovorne za apsorpciju svetlosti su hromofore. Jedinjenja koja ne sadrže hromofore koje apsorbuju svetlost u vidljivoj oblasti ne mogu da se kvantitativno odrede ovom metodom. Jednostavna hemijska reakciona transformacija je potrebna kod kvantitativnog određivanja jedinjenja koja ne apsorbuju, imaju slabu apsorpciju ili se nalaze u smeši sa supstancama koje takođe apsorbuju. Hemijska transformacija mora biti potpuna, brza, reproduktivna i da dovede do nastanka stabilne hemijske vrste koja može da apsorbuje svetlost u vidljivoj oblasti. Hemijska transformacija je potrebna kod supstanci koje nemaju jasno izražen apsorpcioni maksimum u vidljivoj oblasti [131]. Postoje dva tipa kolorimetrijskih analiza:

- rastvor je heterogen i sastoji se od više komponentata koje apsorbuju svetlost u istoj spektralnoj oblasti. Tada je potrebno da se jedinjenje od interesa hemijski transformiše u jedinjenje čija apsorpciona kriva je izvan oblasti apsorpcije ostalih komponentata,

- jedinjenja koja ne poseduju hromofore potrebno je hemijski transformisati u jedinjenja koja dobijaju boju i mogu da apsorbuju svetlost u vidljivoj oblasti spektra [131].

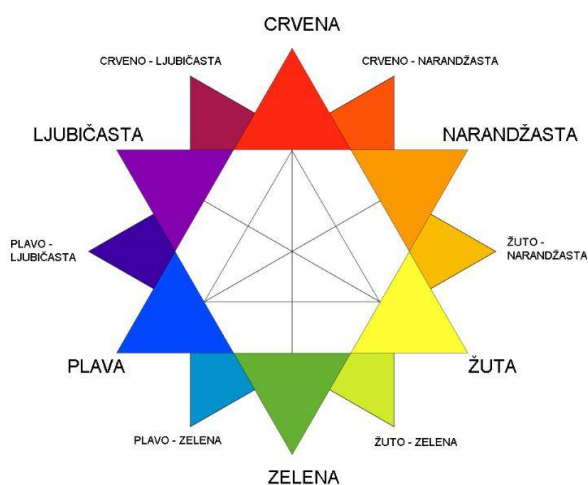
Kod izbora reagensa koji se dodaje u rastvor potrebno je da se ispune sledeći uslovi:

- rastvor mora biti stabilan,
- manje stabilni rastvori moraju da budu sveže pripremljeni,
- reagens mora da stehiometrijski reaguje sa ispitivanom supstancom,
- reagens mora biti selektivan u odnosu na ispitivanu supstancu,
- proizvod reakcije brzo nastaje (obojeno jedinjenje),
- reagens ne treba da apsorbuje u istoj oblasti talasnih dužina kao supstanca koja se analizira [132].

Reagens ili ispitivana supstanca ne smeju da stupaju u reakciju sa drugim komponentama u rastvoru koji ih mogu prevesti u neaktivne oblike ili kompleksno jedinjenje zbog čega izostaje razvijanje boje [132].

6.1.1 TEORIJSKE OSNOVE KOLORIMETRIJSKE METODE

Svaka talasna dužina u vidljivom delu spektra je karakteristična za određenu boju. Ljudsko oko vidi boju kao posledicu refleksije ili apsorpcije talasnih dužina koje opisuju boju u vidljivom delu spektra. Čvrsta tela reflektuju talasnu dužinu, dok tečna i gasovita tela propuštaju talasnu dužinu upadne svetlosti koja odgovara boji ispitivanog tela. Čvrsto telo i rastvor određene boje sa različitom efikasnošću apsorbuju zračenja različitih talasnih dužina. Dokazano je da se najviše apsorbuju komplementarne boje (slika 6.2). Supstance apsorbuju svetlost određene talasne dužine (λ), a oko vidi propuštenu upadnu svetlost koja je ista kao boja posmatranog uzorka. Boja koju ima rastvor odgovara suprotnoj boji od apsorbovane, pošto se najviše apsorbuju komplementarne boje [133].



Slika 6.2. Komplementarne boje [129]

Apsorpcioni spektri se opisuju sa transparentijom (T) ili apsorbancijom (A). Transparentija predstavlja meru „propustljivosti“ sredine (uzorka) za zrak i izražava se kao odnos intenziteta zračenja propuštenog kroz apsorbujući sloj (I) i intenziteta upadnog zračenja (I_0) [127]:

$$T = I/I_0 \quad (6.1)$$

Transparencija se izražava u procentima (0-100%). Apsorbancija je optički parametar bez dimenzije, predstavlja negativan logoritam od transparencije (6.2) i izražava se kao [127]:

$$A = -\log T = \log(I/I_0) \quad (6.2)$$

Apsorpcija se eksperimentalno meri relativnim smanjenjem intenziteta upadnog zračenja date talasne dužine pri prolazu kroz sloj apsorbujuće sredine određene debljine. Lambert-ov zakon definiše da intenzitet zračenja pri prolasku kroz homogenu sredinu debljine b slabi prema sledećoj relaciji (6.3) [127]:

$$I = I_0 e^{-kb} \quad (6.3)$$

gde je k apsorpcioni koeficijent koji zavisi od talasne dužine i prirode apsorbujućeg sloja. Beer je 1852. godine modifikovao ovaj izraz (6.4), izražavajući zavisnost apsorpcije od koncentracije (c) u rastvoru. Slabljenje intenziteta zračenja Beer je predstavio izrazom [127]:

$$I = I_0 e^{-\alpha bc} \quad (6.4)$$

gde je α novi apsorpcioni koeficijent koji takođe zavisi od talasne dužine i prirode apsorbujućeg sloja. Relacija Lambert-Beerovog zakona se obično predstavlja u logoritamskom obliku (6.5) [127]:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T = -\alpha bc \quad (6.5)$$

Prelazom na dekadne logaritme i primenom zakona relacije dobija se sledeća jednačina (6.6) [127]:

$$-\log(I/I_0) = -\log T = 0,4343\alpha bc = abc \quad (6.6)$$

gde a predstavlja novu konstantu koja je jednaka $a = 0,4343\alpha$.

$$-\log(I/I_0) = -\log T = A \quad (6.7)$$

Apsorbancija pokazuje koji deo energije zračenja je apsorbovan u rastvoru i proporcionalna je debljini sloja rastvora i koncentraciji supstance koja boji rastvor. Apsorbancija (A) po Lambert-Beerovom zakonu dobija jednostavan oblik (6.8) [127]:

$$A = abc \quad (6.8)$$

Konstanta a se naziva apsorptivnost i ima konstantnu vrednost na određenoj talasnoj dužini nezavisno od koncentracije posmatrane supstance [127]. Lambert-Beerov zakon može da se izrazi, kada je konstanta proporcionalnosti molarna apsorptivnost (ϵ), u sledećem obliku (6.9) [127]:

$$A = \epsilon bc_m \quad (6.9)$$

Molarna apsorptivnost je definisana Beerovim zakonom (6.10) kao odnos [127]:

$$\epsilon = \frac{A}{bc_m} [dm^3/molcm] \quad (6.10)$$

gde je:

- A – apsorbancija [bezdimenziona veličina]
- b – debljina apsorbujućeg sloja [cm]
- c_m – koncentracija [mol/dm³] [127].

Lambert-Beerov zakon izražava linearnost između apsorpcije i koncentracije apsorbujuće sloja i postoji pod sledećim uslovima:

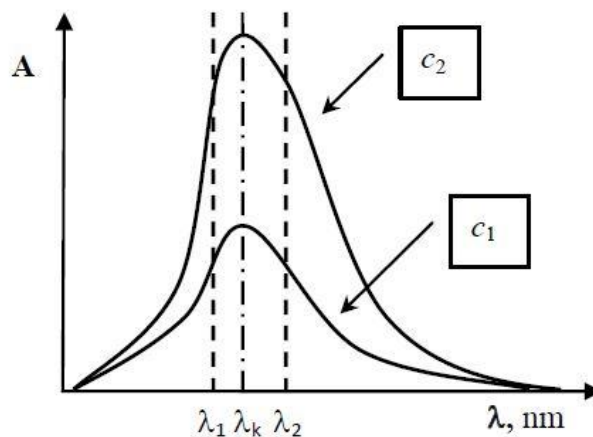
- ako je upadno zračenje monohromatsko i pada kao paralelan snop normalno na površinu apsorbujućeg sloja,
- ako intenzitet upadnog zračenja nije suviše visok i sprečava pojavu efekta zasićenja,
- sredina koja apsorbuje zračenje mora biti homogena,
- ako mogu da se zanemare međumolekulske interakcije koje se javljaju u koncentrovanim rastvorima,
- rastvor mora biti homogen i ne sme biti fluorescentan,
- prilikom reakcija reagensa i rastvora ne sme doći do fotohemijske transformacije [127,132].

Lambert-Beerov zakon poseduje određena ograničenja. Zakon važi samo za razređene tečnosti i zavisi od indeksa prelamanja tečnosti. Ukoliko tečnost nije razređena može da dođe do reakcije sa rastvorom i disocijacije. Takođe, raspršeno zračenje iz unutrašnjih delova instrumenta može da dovede do greške prilikom merenja apsorpcije [132].

Apsorbancija je aditivna veličina, što znači da je za rastvor koji sadrži više komponenta koje međusobno ne reaguju i apsorbuju zračenje date talasne dužine, apsorpcija jednaka zbiru apsorpcija svih komponenti (6.11) [127]:

$$A = \sum_i A_i \quad (6.11)$$

Ako se rastvor određene boje izloži zračenju različitih talasnih dužina svetlosti dobija se zavisnost apsorbancije od talasne dužine svetlosti za analizirani obojeni rastvor (slika 6.4) [129].



Slika 6.3. Zavisnost apsorbancije od talasne dužine [129]

Sa slike se vidi da pri talasnoj dužini λ_k apsorpcija ima maksimalnu vrednost, dok su za talasne dužine λ_1 i λ_2 , apsorbancije zadovoljavajuće visoke. Apsorbancija za isti rastvor se menja u zavisnosti od talasne dužine svetlosti, pokazujući maksimum koji odgovara jednoj

karakterističnoj talasnoj dužini svetlosti (λ_k) bez obzira na koncentraciju rastvora. Ova talasna dužina odgovara komplementarnoj boji u odnosu na boju rastvora [129].

Da bi kolorimetrija mogla da se koristi u analitičke svrhe, važno je da se merenje apsorbancije sprovodi sa definisanom talasnom dužinom koja pokazuje maksimalnu apsorbanciju. U tom slučaju se postiže najveća osetljivost pri merenju i najtačniji rezultati. Kada se koncentracija supstance određene boje analizira za analitičke svrhe, mora se primenjivati svetlost jedne tačno definisane talasne dužine (monohromatska svetlost odgovarajuće komplementarne boje). Takav zahtev nekada tehnički nije moguće ostvariti zbog čega se primenjuju uža ili šira traka talasnih dužina, čime se postiže snižavanje troškova izrade uređaja i jednostavniji optički system [129].

6.1.2 UREĐAJI ZA MERENJE U KOLORIMETRIJI

Dva tipa instrumenata se koriste za merenja u kolorimetriji:

- spektrofotometri – poseduju širi opseg upotrebe i mogu da se koriste za merenja u vidljivom, ultraljubičastog i infracrvenog delu spektra,
- kolorimetri – predstavljaju jednostavnije instrumente koji mogu da se koriste isključivo u vidljivom delu spektra.

Instrumenti koji se upotrebljavaju za merenje u kolorimetriji moraju da sadrže sledeće delove [134]:

- izvor svetlosti kojim se stvara kontinualni, vidljivi deo spektra,
- monohromator, kojim se iz trake talasnih dužina svetlosti izdvaja odgovarajuća talasna dužina,
- optički sistem koji obezbeđuje usmereni snop svetlosti,
- kivete (posude posebnog oblika, od optičkog stakla u koje se smešta uzorak),
- uređaj za merenje intenziteta propuštene svetlosti.

Za merenje apsorpcije u vidljivoj oblasti zračenja kao primarni izvor zračenja se koristi volframova lampa sa usijanim vlaknom. Volframova lampa konstantno emituje energiju pri različitim talasnim dužinama, što je veoma bitno da ne bi došlo do greške pri merenju. Kod spektrofotometara se zračenje primarnog izvora razlaže u monohromatoru, zatim se obrtanjem disperzionog elementa (prizme ili difrakcione rešetke) svaka razložena komponenta određene talasne dužine upućuje na analiziranu supstancu. Na ovaj način je obezbeđeno da samo mali deo upadnog zračenja prolazi kroz supstancu tokom merenja čime se sprečava fotohemijsko ili termalno razlaganje. Optičke prizme i difrakcione rešetke razlažu belu svetlost na spektre i iz njega izdvajaju trake talasnih dužina (od 1 do 35 nm). Uređaj koji obezbeđuje svetlosni snop služi da provede svetlost od monohromatora do kivete. Senzor meri količinu svetlosti koja je prošla kroz uzorak i proračunava koncentraciju ispitivanog jedinjenja [134].

Prednosti spektrofotometrije su:

- visoka osetljivost,
- visoka selektivnost,
- preciznost,
- reproduktivnost,
- jednostavan postupak izvođenja analize,
- jednostavna upotreba,
- niska cena izrade uređaja (dostupna svim analitičkim laboratorijama),
- mogućnost analize vodenog rastvora [135].

U poređenju sa drugim metodama, registrovanje apsorpcionih spektara sa spektrofotometrom je ograničeno, s obzirom na to da hromofore za mnoga organska, biološka i neorganska jedinjenja apsorbuju u oblasti ispod 200 nm, što je van opsega uređaja. Spektrofotometrijska metoda se može upotrebljavati u:

- istraživačke svrhe,
- u kontroli kvaliteta i bezbednosti hrane,
- u menadžmentu i kontroli procesa,
- hemijskim i kliničkim laboratorijama [135].

Spektrofotometri se koriste za fizičko-hemijsku analizu i omogućavaju spektralnu analizu po talasnim dužinama, merenjem refleksije i transmisije tečnog uzorka. Kolorimetri se upotrebljavaju za jednostavno, brzo i rutinsko određivanje koncentracija obojenih rastvora, pri čemu tačnost nije najvažnija. Spektrofotometri mogu da se koriste za rad u više talasnih područja što proširuje mogućnost upotrebe uređaja i smanjuje tačnost određivanja.

6.2 BOJA

Boja predstavlja psihofizički fenomen svetlosti koji se registruje čovekovim vizuelnim aparatom, a svetlost (elektromagnetno zračenje u opsegu od 380-700 nm) potiče iz određenog izvora ili se odbija od površine nekog materijala [136]. Opažanje boje zavisi od tri faktora:

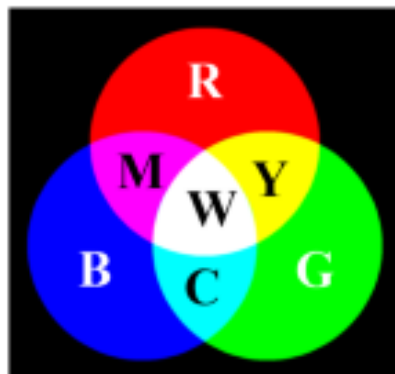
- spektralnog sastava svetla koje pada na posmatrani objekat,
- molekulske strukture supstance sa kojeg se svetlo odbija ili apsorbuje,
- vizuelne precepcije čoveka [136].

6.2.1 MODEL BOJA

Modelima boja se vizuelno definiše boja. Postoje dve vrste modela boja: prvi su orijentisani na dodavanje i oduzimanje boje (RGB model, CMY model, itd.), dok su drugi modeli korisnički orijentisani i jednostavniji za određivanje boje od strane korisnika (HSV model, HSL model, itd.) [137]. Moguća je i konverzija iz jednog modela boja u drugi, kao na primer pretvaranje RGB modela boja u HSV model boja. Svaki model boja se definiše sa tri parametra, a parametri se razlikuju od modela do modela [136]. Boja može da se predstavi aditivnim modelom boja (dodavanjem boja) i subtraktivnim modelom boja (oduzimanjem boja) [132]. Aditivni model boja sadrži tri osnovne boje (crvena, zelena, plava) koje mešanjem daju belu svetlost, odnosno mešanjem svetlosnog zraka crvene, zelene i plave boje istog intenziteta dobija se bela svetlost. Mešanjem različitih osnovnih boja različitog intenziteta mogu da se dobiju ostale boje u svim tonovima. Bela i crna ne predstavljaju boje jer u odsustvu svetlosti bela postaje crna. Preklapanjem crvene i plave boje nastaje magenta, plave i zelene boje nastaje cijan, dok preklapanjem zelene i crvene boje nastaje žuta. Subtraktivni model čine komplementarne boje (žuta, cijan i magenta). Žuta, magenta i cijan boja se još nazivaju sekundarnim bojama. Mešanjem sve tri sekundarne boje maksimalnog intenziteta dobija se crna boja, dok se primarne boje dobijaju mešanjem dve boje. Odsustvom svih komponenata nastaje bela [136].

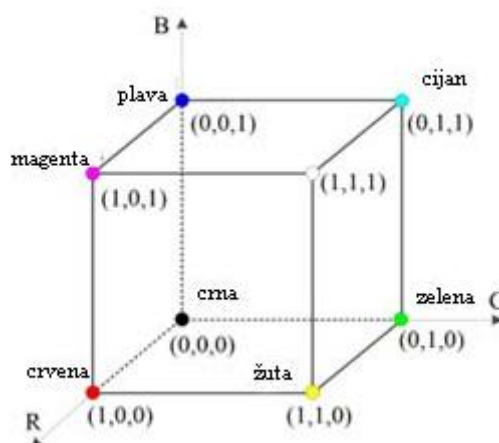
6.2.2 RGB MODEL BOJA

RGB model boja predstavlja aditivni model boja, koji koristi kombinaciju tri primarne boje (crvenu, plavu i zelenu) [136]. Sekundarne i tercijarne boje se dobijaju kombinovanjem različitih količina tri primarne boje (slika 6.4). Dodavanjem sve tri primarne boje u istom intenzitetu na mestu preklapanja se dobija bela boja. Crna boja se dobija kada nema svetlosti. Preklapanjem dve primarne boje istog intenziteta se dobijaju komplementarne boje (magenta, cijan i žuta) (slika 6.4). Na mestima preklapanja primarnih boja koje nisu istog intenziteta mogu da se dobiju sve ostale boje iz vidljivog dela spectra [138]. RGB model boja se primenjuje kod televizora, monitora i projektora.



Slika 6.4. RGB model boja (aditivni model boja) [138]

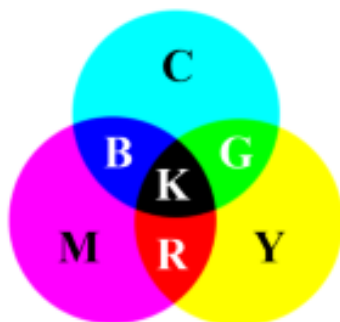
RGB model boja može da se prikaže preko Dekartovog koordinatnog sistema i preko kocke gde su crna i bela boja jedna naspram druge (slika 6.5). Svakoj boji se dodeljuju normalizovane vrednosti za svaku komponentu primarnih boja u rasponu od 0 do 1, čime se dobijaju vektori (slika 6.5) [136].



Slika 6.5. RGB prostor boja [138]

Umesto normalizovanih vrednosti RGB model dodeljuje vrednosti od 0 do 255 za sve tri komponente (crvenu, zelenu i plavu boju) gde je ukupan broj boja $256 \times 256 \times 256 = 16777216$ boja. Za čistu crvenu vrednost, plava i zelena komponenta su jednake 0 dok je vrednost za crvenu 255 (255,0,0). Isto je i za čistu zelenu (0,255,0) i čistu plavu (0,0,255) boju, gde su vrednosti za ostale komponente jednake 0. Takođe, nijansa sive može da se izrazi preko RGB modela boja i ima sledeće vrednosti: crna (0,0,0), siva (128,128,128) i bela (255,255,255) [139].

Suprotno aditivnom modelu boja je subtraktivni model boja kao što je CMY model boja (slika 6.6). CMY model boja koristi boje koje apsorbuju svetlost. CKY model se koristi za slikanje, štampanje i za nanošenje bojenih materijala na posmatranu površinu, gde se boja definiše preko procentualnog sadržaja cijana, magente i žute [139]. Nanošenjem primarnih boja na podlogu se oduzima svetlina belog papira. Nepostojanje nijednog pigmenta daje belu boju, dok postojanje sva tri pigmenta daje sivu boju. Manji procenat boje daje svetliju boju. Mešavinom žute, cijan i magente istog intenziteta se ne dobija zahtevani tonaliteta crne boje (crvenkasto-braon) zbog čega se ovom modelu dodaje crna kao četvrta boja [138].



Slika 6.6. CMY model boja (subtraktivni model boja) [138]

6.2.3 HSV MODEL BOJA

HSV model boja se opisuje preko tri parametra: tona ili nijanse (H-hue), zasićenosti (S-saturation) i vrednosti (V-value). HSV model boja je više intuitivniji i daleko je lakše definisati i izabrati boju nego kod RGB modela boja. HSV model boje je perceptualno uniformniji kolor-prostor i intuitivniji ljudima zbog čega se sve više koristi za opisivanje boja. HSV model je razvijen sa ciljem izrade modela koji je blizak načinu na koji ljudsko oko detektuje boju [139]. Koordinatni sistem koji opisuje HSV model može da se prikaže pomoću šestostrane piramide (slika 6.7).

Navedeni parametri predstavljaju psihofizičke karakteristike koje su subjektivne i opisuju kako korisnik vidi boju. Nasuprot psihofizičkim karakteristikama su fizičke karakteristike koje se mere sa uređajima i nezavisne su od posmatrača (objektivne karakteristike). U tabeli 6.1 su date psihofizičke veličine i fizičke veličine preko kojih se opisuje boja [139].

Tabela 6.1. Psihofizičke veličine (percepcijske veličine) koje opisuju boju i fizičke veličine (kolorimetrijske veličine) preko kojih se izražavaju.

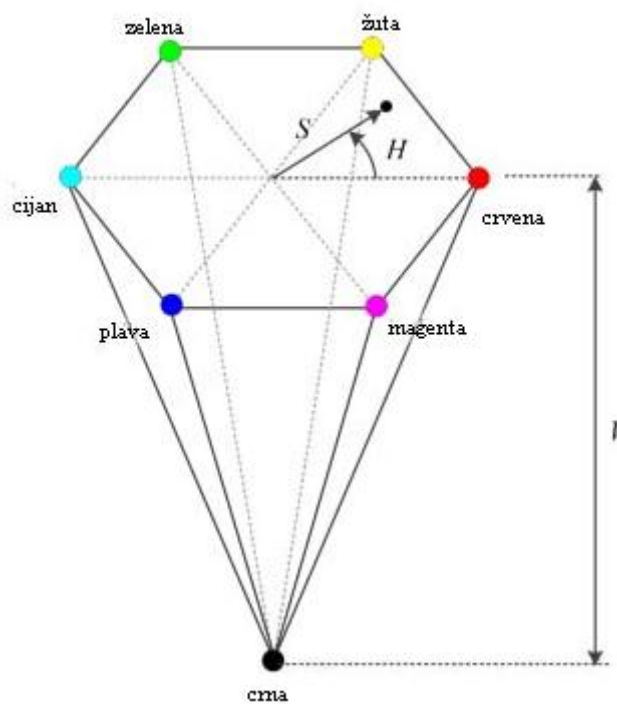
Percepcijske veličine	Fizičke veličine (kolorimetrijske veličine)
Ton	Dominantna talasna dužina
Zasićenje	Čistoća pri pobuđenom stanju
Vrednost	Intenzitet

Ton daje najvažnije informacije o posmatranoj boji. Ton predstavlja dominantnu boju koju opaža posmatrač i povezan je sa dominantnom talasnom dužinom u mešavini svetlosnih talasa [139]. Ton se opisuje na kolornom krugu od 0° do 360 °C, gde su primarne boje smeštene u rasponu od 120 °C (crvena na 0 °C, zelena na 120 °C i plava na 240 °C), kao i sekundarne boje (žuta na 60 °C, magenta na 180 °C i cijan na 300 °C), dok se između nalaze boje koje se dobijaju kombinacijom osnovnih boja. Varijacijom H parametra dolazi do promena u krugu boja. Ton je parametar povezan sa vizuelnim osećajem prepoznavanja šest osnovnih boja ili boja koje su na prelazu dve susedne. Ton je opisan na osnovici piramide i smer kretanja tona je suprotan smeru kazaljke na satu (slika 6.7) [138].

Saturacija ili zasićenje izražava relativnu čistoću boje, kao i količinu bele svetlosti pomešane sa tonom [137,140]. Čiste spektarske boje su potpuno zasićene i ne poseduju belo svetlo. Opadanjem S parametra (desaturacija) dolazi do porasta bele svetlosti, a izražava se procentom boje umanjenoj za količinu sive koju data boja sadrži. Dodavanjem sivih tonova boji dolazi do degradacije boje i može doći do gubitka tona koji tamni, kao i narušavanja čistoće, kvaliteta i zasićenosti boje. Zasićenost ima vrednosti od 0 do 100 %, gde 0 % predstavlja sivu boju, odnosno da nema boje, a 100 % čistu zasićenu boju bez primesa sive. Kada je zasićenje 0 %, vrednosti za ton su nesigifikantne. Ovaj parametar opisuje subjektivni osećaj prisustva boje i

predstavlja intenzitet boje. Zasićenje se nalazi na obodu kruga boja, a kako se prilazi središtu kruga u kome je bela boja, zasićenje se smanjuje (slika 6.7) [138,140].

Dok saturacija meri odstupanje nijanse od bele ili sive boje, vrednost ili V parametar meri odstupanje nijanse od crne boje. Vrednost je parametar koji opisuje sjajnost boje, jačinu osvetljenja i daje procenat crne ili bele boje koja se meša sa posmatranom bojom [137,140]. Opadanjem V parametra dolazi do porasta crnila i dobija se informacija koliko će boja biti tamna ili svetla. Vrednost se takođe izražava u procentima od 0 do 100 %, gde 0 % daje crnu boju, 50 % daje čistu boju, a 100 % belu boju. Da bi se dobila svetlija boja, boju je potrebno pomešati sa belom bojom. Suprotno od toga je dodavanje crne boje, čime se dobija tamna boja. Ovaj parametar se odnosi samo na jednu boju, gde menjanjem sjajnosti jedne boje ne dolazi do promene sjajnosti drugih boja. Veza između crne i bele boje je prikazana na slici 6.7, gde je bela boja u centru osnove šestouglaone piramide i ima vrednost $V=0$, a crna boja je u vrhu piramide i ima vrednost $V=1$ [138,140].



Slika 6.7. HSV prostor boja [138]

7. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimenti u okviru istraživanja mogu se podeliti u četiri istraživačke celine. Prvi deo istraživačkih aktivnosti se odnosi na monitoring neorganskih jonskih parametara (ortofosfata, sulfata, hroma (VI), ukupnog hlora, nitrita, nitrata, amonijaka, fluorida i hlorida) u površinskoj vodi sa ciljem ispitivanja kvaliteta reke Dunav i stepena kontaminacije ispitivanog vodnog tela. Drugi deo istraživačkih aktivnosti obuhvatao je komparativno ispitivanje pet neorganskih parametara u površinskoj vodi reke Dunav sa KFOS i standardnim laboratorijskim analizama. Treći deo istraživačkih aktivnosti se sastojao u ispitivanju kvaliteta podzemne i procedne vode sa sanitarne deponije sa standardnim laboratorijskim tehnikama i KFOS. Četvrti deo istraživačkih aktivnosti obuhvatao je kalibraciju i prilagođavanje KFOS za merenje koncentracija rezidualnog i ukupnog hlora u vodi zatvorenog bazena.

7.1 METODOLOGIJA UZORKOVANJA I LABORATORIJSKE ANALIZE KVALITETA POVRŠINSKE VODE REKE DUNAVA

Ispitivanje kvaliteta reke Dunav je urađeno u akreditovanoj Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakulteta Tehničkih Nauka, Univerziteta u Novom Sadu. Standardnim metodama su analizirani fizičko-hemijski parametri užeg i šireg obima čije su dozvoljene koncentracije definisane Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012) [15], ali i Evropskom direktivom o vodama [6]. U Novom Sadu i okolini odabrano je sedam reprezentativnih lokacija (PS, GC1', GC1'', GC2', GC2'', RP' i RP'') (Slika 7.1)(tabela 7.1), za ispitivanje kontaminacije Dunava. Prva lokacija uzorkovanja (PS) je odabrana jer prikazuje stanje Dunava pre ispusta otpadne vode i daje podatke o kvalitetu površinske vode pre kontaminacije. Tri lokacije (GC1', GC2' i RP') se nalaze pre kolektora ispusta mešane industrijske i komunalne otpadne vode, dok se tri lokacije (GC1'', GC2'', RP'') nalaze posle kolektora koji sakuplja i ispušta otpadnu vodu (slika 7.2-7.4). Na ispustima GC1 i GC2 sakupljaju se komunalne otpadne vode, industrijske otpadne vode i atmosfere vode. Na ispustu RP se sakupljaju komunalne vode i sistem je separatnog tipa, odnosno nema uliva atmosferskih voda.

Ispitivani uzorci su prikupljeni u plastične boce od 1 L i transportovani u laboratoriju u ručnom frižideru na 4 °C. Uzorkovanje je sprovedeno prema akreditovanoj proceduri sa standardnom opremom za prikupljanje uzorka. Laboratorijske analize su sprovedene u akreditovanoj Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakulteta Tehničkih Nauka, Univerziteta u Novom Sadu.

Monitoring kvaliteta reke Dunav kroz analizu fizičko-hemijskih parametara u laboratorijskim uslovima sproveden je u periodu od četiri meseca (April, Maj, Jul i Septembar), gde je tokom svakog meseca urađeno po tri analize. U reci Dunav analizirano je prisustvo devet fizičko-hemijskih parametara: joni ortofosfata, sulfata, nitrita, nitrata, hroma (VI), ukupnog hlora, fluorida, hlorida i amonijaka. Analize svih fizičko-hemijskih parametara urađene su primenom standardnih metoda (tabela 7.2). Koncentracije su merene na spektrofotometru (UV-VIS) (DR 5000, HACH, Nemačka).

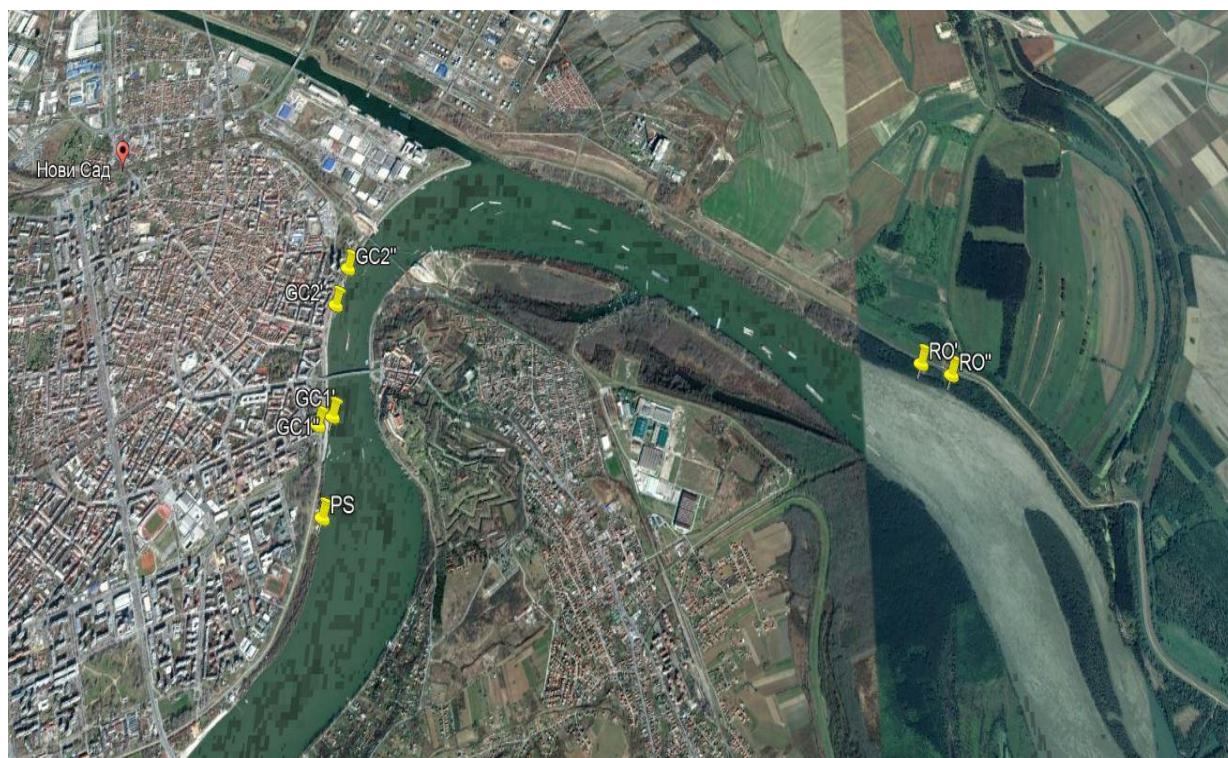
Tabela 7.1. Kordinate uzorkovanja površinske vode Dunava

Lokacija	Istočna geografska širina	Severna geografska širina
Lokacija 1-PS	19° 51' 22,987" E	45° 14' 46,514" N
Lokacija 2-GC1'	19° 51' 18,329" E	45° 15' 3,704" N
Lokacija 3-GC1"	19° 51' 22,53" E	45° 15' 5, 40" N
Lokacija 4-GC2'	19° 51' 19,44" E	45° 15' 27,56" N
Lokacija 5-GC2"	19° 51' 22,10" E	45° 15' 35,21" N
Lokacija 6-RO'	19° 54' 29,13" E	45° 15' 15,61" N
Lokacija 7-RO"	19° 54' 38,48" E	45° 15' 13,39" N

Tabela 7.2. Metode korišćene za laboratorijsku analizu selektovanih fizičko-hemijskih parametara

Ispitivani jonski parametri	Standardna Metoda
Ortofosfati	EPA 365.3
Sulfati	HACH 8021
Nitriti	HACH 8507
Nitrati	HACH 8192
Amonijak	HACH 8155
Ukupni hlor	HACH 8167
Hloridi	HACH 8113
Fluoridi	HACH 8029
Hrom (VI)	HACH 8023

Jedinice za ispitivanu grupu jonskih parametara su mg/L.



Slika 7.1. Satelitski snimak reprezentativnih lokacija na kojima je sprovedeno uzorkovanje površinske vode



Slika 7.2. Ispust otpadne vode GC1



Slika 7.3. Ispust otpadne vode GC2



Slika 7.4. Ispust otpadne vode RO

7.2 STATISTIČKE METODE OBRADJE PODATAKA

Statističke metode obrade su primenjene na dobijene rezultate laboratorijske analize površinske vode reke Dunava da bi se uočila međusobna zavisnost fizičko-hemijskih parametara na kvalitet akvatičnog medijuma. Analizom površinske vode Dunava prikupljeno je 84 uzorka i za svaki uzorak je posmatrano 9 fizičko-hemijskih parametara, da bi se dobili podaci o kvalitetu Dunava u okolini Novog Sada. Na različite tipove i grupe podataka (različite lokacije, različito vreme uzorkovanja, različite koncentracije ispitivanih fizičko-hemijskih parametara) primenjena je multivarijaciona statistička obrada podataka [141,142]. Multivarijaciona statistička obrada podataka je izvedena korišćenjem programa *IBM SPSS statistic 20*. Cilj multivarijacione analize je determinisanje međusobnih zavisnosti između različitih varijabli, koje bi inače bile teško uočive. Primenom tehnika multivarijacione statističke analize se identifikuju interkorelacione zavisnosti, preklapanja, sličnosti i odnosa između velikog broja podataka, ocenjuje se relativna težina svakog parametra i predviđaju i objašnjavaju mogući ishodi posmatranog procesa. U disertaciji su primenjene dve metode statističke obrade podataka: faktorska analiza (analiza glavnih komponenti) i klaster analiza (hijerarhijska klaster analiza) koje pripadaju tehnikama za analizu međuzavisnosti podataka. Cilj tehnika analize međuzavisnosti je da se utvrde moduli ponašanja varijabli i međusobne sličnosti između eksperimentalnih varijabli.

7.2.1 FAKTORSKA ANALIZA

Faktorska analiza (FA) spada u multivarijacionu tehniku koja se primenjuje za identifikaciju i razumevanje zajedničkih karakteristika za više varijabli kao i za redukovanje velikog broja varijabli u analizi podataka uz vrlo mali gubitak informacija [143]. FA detektuje grupu varijabli koje su slične i između kojih postoji međusobna zavisnost. Sve varijable su nezavisne i značaj FA je u pronalaženju modela odnosa unutar grupe varijabli. Cilj FA je da pronade grupu povezanih varijabli, ali ne i da utvrdi važnost tog grupisanja. Potrebno je da se varijable delimično preklapaju u svom značenju da bi mogla efikasno da se primeni FA. Pomoću FA se smanjuje broj varijabli i izdvajaju se faktori koji su međusobno nezavisni i opisuju različite procese. Svaki faktor izdvaja komponente koje su bitne za razumevanje posmatranog procesa i koriste se u daljim multivarijacionim analizama. Kad se primenjuje FA izuzetno je važan subjektivno ekspertski pristup pri izboru varijabli i odgovarajućih karakteristika. Kvalitet i pouzdanost dobijenih faktora zavisi od ulaznih podataka.

Ograničavajući faktori koji mogu da se pojave kod upotrebe FA su:

- u okviru FA postoje različite tehnike, pristupi i softveri,
- ekspertsko znanje je odlučujuće za izbor tehnika i softvera, subjektivno tumačenje rezultata (broj faktora, izbor faktorskog opterećenja, vrsta upotrebljene rotacije) i pouzdanosti dobijenih rezultata,

Jedna od vrsta faktorske analize koja je primenjena u disertaciji je analiza glavnih komponenti (*Principal Component Analysis* - PCA). PCA identifikuje sve izvore varijabilnosti u skupu varijabli i izdvaja glavne komponente (faktore). Cilj primene PCA je da se od velikog broja varijabli pronade kombinacija istih, na osnovu kojih bi se izračunale nove varijable koje nisu u korelaciji i predstavljaju glavne komponente koje opisuju varijacije podataka [144]. Prva glavna komponenta čini maksimum ukupne varijanse, dok je druga komponenta u korelaciji sa prvom i računa maksimum preostale varijanse i tako redom za sve komponente dok se ne postigne ukupna varijansa. Kod PCA broj varijabli uključen u istraživanje će se zameniti sa istim brojem glavnih komponenti (linearna kombinacija originalnih promenljivih), međutim samo će nekoliko glavnih komponenti imati veliki udeo. Odabrane glavne komponente su od značaja i omogućavaju lakše razumevanje informacija koje su sadržane u dobijenim podacima. Zbog toga se ova tehnika FA primenjuje za redukciju velikog broja podataka, i ima za cilj dobijanje minimalnog broja glavnih komponenti koje će objasniti veliki deo u ukupnoj varijansi originalnih podataka [145,146,147,148].

7.2.2 KLAS TER ANALIZA

Multivarijacione statističke tehnike se uglavnom kombinuju, kako bi se postigli bolji rezultati o uticaju fizičko-hemijskih parametara na medijume u životnoj sredini. U disertaciji je korišćena kombinacija analize glavnih komponenti sa klaster analizom sa ciljem dobijanja prostorno-vremenskih podataka koji olakšavaju izbor fizičko-hemijskih parametara od interesa. Klaster analiza (Cluster analysis – CA) predstavlja statističku tehniku koja se upotrebljava za utvrđivanje relativno sličnih grupa objekata [149]. U klaster analizi nije poznata pripadnost objekta kao ni konačan broj grupa, nego je cilj da se utvrde slične grupe ili klasteri [150]. Potrebno je da postoji homogenost unutar klastera, to jest da su podaci u okviru klastera što sličniji, takođe je potrebno da su podaci koji pripadaju različitim klasterima što je moguće više različiti [151]. CA započinje izračunavanjem glavnih komponenti da bi se smanjio broj originalnih varijabli. Posmatrane lokacije se grupišu u klase tako da se lokacije sa najbližnjim koncentracijama za posmatrane parametre nalaze u istoj klasi (klasteru). Grupisanje lokacija se sprovodi na osnovu rezultata koji se izračunavaju na osnovu koncentracija posmatranih parametara za svaku lokaciju posebno. Ukoliko klaster analiza prikaže neočekivano grupisanje lokacija, postoji verovatnoća da su pronađene određene relacije između lokacija koje su do tada bile nepoznate.

U disertaciji je primenjena hijerarhijska klaster metoda koja kao krajnji rezultat ima dendogram [152]. Dendogram predstavlja grafički prikaz klastera u obliku stabla povezivanja. Hijerarhijski metod gradi klasterne korak po korak sve dok se sve lokacije ne nađu na dendogramu. Prvo se izračunava udaljenost svih lokacija međusobno, a zatim se primenjuje tehnika spajanja klastera. Tehnika spajanja zasniva se na pretpostavci da je svaka lokacija posebna grupa; bliske grupe se postepeno spajaju dok se na kraju sve lokacije ne nađu u istoj grupi. Zatim se pristupa određivanju broja klastera koji imaju značaj za dato istraživanje.

Postoje različite tehnike grupisanja podataka kada se primenjuje hijerarhijska klaster metoda, koja predstavlja efikasnu metodu za prepoznavanje sličnih grupa uzoraka sa sličnim fizičko-hemijskim karakteristikama [153]. Izbor tehnike grupisanja zavisi od podataka koji će se analizirati i podaci moraju biti relevantni u odnosu na klasifikaciju koja je primenjena. Kod izbora tehnike grupisanja postoji i subjektivni faktor gde istraživač na osnovu podataka bira tehniku. Interpretacija rezultata zavisi od subjektivnih zaključaka.

7.3 METODOLOGIJA UZORKOVANJA POVRŠINSKE VODE ZA KOMPATIVNA ISPITIVANJA SA KFOS I STANDARDNIM LABORATORIJSKIM METODAMA

Uzorci površinske vode za komparativnu analizu su prikupljeni sa leve obale reke Dunav u Novom Sadu (19° 51' 22,987" E, 45° 14' 46,514" N) (slika 7.5-7.6). Uzorkovanje je sprovedeno prema akreditovanoj proceduri sa standardnom opremom za prikupljanje uzoraka, na isti način kao što je navedeno u prethodnom poglavlju. Laboratorijske analize su sprovedene u akreditovanoj Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakulteta Tehničkih Nauka, Univerziteta u Novom Sadu. Komparativna ispitivanja sa KFOS su urađena u Laboratoriji za optoelektroniku, Departmana za energetiku, elektroniku i telekomunikacije na Fakultetu Tehničkih Nauka, Univerziteta u Novom Sadu.

Tokom petodnevne kampanje uporednom analizom izmereno je prisustvo pet fizičko-hemijskih parametara u površinskoj vodi reke Dunava sa KFOS i spektrofotometrom (UV-VIS spektrofotometar). Komparativnim ispitivanjem su analizirani sledeći hemijski parametri: ortofosfati, sulfati, nitriti, hrom (VI) i ukupni hlor. Laboratorijske analize posmatranih parametara su sprovedene prema standardnim metodama navedenim u prethodnom poglavlju. Nakon analize hemijskih parametara u reci Dunav utvrđeno je pet parametara od značaja koji će

se posmatrati komparativnom analizom. Urađena je kalibracija senzora za praćenje selektovanih parametara.



Slika 7.5. Satelitski snimak mesta uzorkovanja površinske vode



Slika 7.6. Prikaz terena uzorkovanja površinske vode iz reke Dunav za komparativna ispitivanja

7.4 METODOLOGIJA UZORKOVANJA PODZEMNE I PROCEDNE VODE SA DEPONIJE

Uzorci podzemne i procedne vode su prikupljeni sa sanitarne deponije u Zrenjaninu (P1 -20° 22' 1,933" E, 45° 21' 8,172" N, K1- 20° 21' 56,160" E, 45° 21' 16,210" N) (slika 7.7-7.9). Uzorci podzemne vode su prikupljeni iz pijezometra na deponiji upotrebom mehaničke bučke. Uzorci procedne vode sa sanitarne deponije su prikupljeni iz obodnih kanala deponije sa standardnom opremom za uzorkovanje. Uzorci podzemne i procedne vode su prikupljeni u staklene flaše od 1

L i transportovani do laboratorije u ručnom frižideru na 4 °C. Proces konzervisanja prikupljenih uzoraka je sproveden prema akreditovanoj metodi i isti je kao za površinske vode. Upporedno merenje koncentracija fizičko-hemijskih parametara od interesa u podzemnim i procednim vodama sa deponije je sprovedeno sa standardnom analitičkom metodom (UV-VIS spektrofotometrom) i KFOS, da bi se ispitala mogućnost upotrebe KFOS za analizu kvaliteta podzemne i procedne vode sa deponije. Analiza fizičko-hemijskih parametara u podzemnoj i procednoj vodi sa deponije je sprovedena standardnim metodama, istim kao i za površinske vode.



Slika 7.7. Satelitski snimak lokaliteta deponije i mesta uzorkovanja podzemne vode iz bunara (pijezometra) i procedne vode iz obodnog kanala.



Slika 7.8. Pijezometar iz koga je uzorkovana podzemna voda



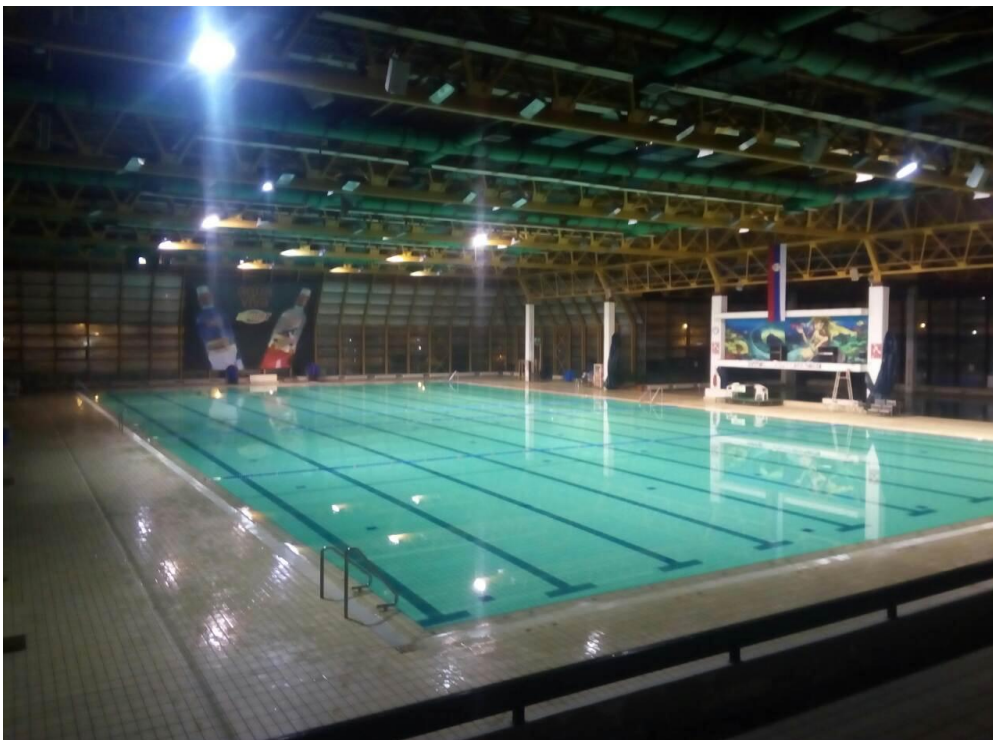
Slika 7.9. Obodni kanal gde je uzorkovana procedna voda sa deponije

7.5 METODOLOGIJA UZORKOVANJA BAZENSKE VODE

Uzorci bazenske vode su prikupljeni na zatvorenom bazenu u Novom Sadu ($19^{\circ} 50' 46.06''$ E, $45^{\circ} 14' 46.96''$ N) (slika 7.10-7.11). Zatvoreni bazen je veličine 25×50 metara i dubine 2,8 metara. Bazeni se upotrebljava za rekreativne aktivnosti kao i za održavanje nacionalnih takmičenja u vaterpolu i plivanju. Uzorci bazenske vode su sakupljeni u zatamljenim staklenim flašama od 1 L i transportovani u ručnom frižideru na 4°C . Postupak i oprema za uzorkovanje su isti kao i kod površinske vode reke Dunava. Tokom desetodnevne kampanje uzorkovanja, svakodnevno je svež uzorak bazenske vode transportovan direktno u laboratoriju gde je sprovedeno komparativno merenje koncentracije ukupnog i rezidualnog hlora sa digitalnim KFOS i spektrofotometrom (UV-VIS) sa ciljem potvrđivanja efikasnosti i pouzdanosti senzora.



Slika 7.10. Satelitski snimak zatvorenog bazena u Novom sadu



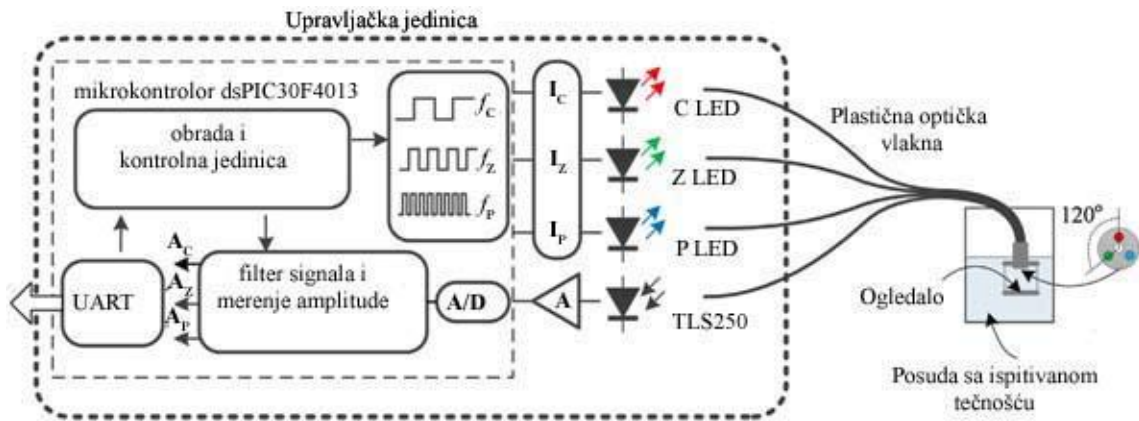
Slika 7.11. Zatvoreni bazen gde je uzorkovana voda

7.5.1 PRIPREMA UZORKA BAZENSKE VODE

Prikupljeni uzorci su pripremljeni za ispitivanje sa standardnim laboratorijskim metodama i KFOS u akreditovanoj laboratoriji. Standardnim laboratorijskim metodama je merena koncentracija ukupnog i rezidualnog hlora. Koncentracija svih parametara je merena na spektrofotometru (DR 5000, HACH, Nemačka). Da bi se potvrdila i proverila efikasnost KFOS rezultati dobijeni sa senzorom za selektovane parametre su upoređeni sa rezultatima dobijenim sa spektrofotometrom da bi se verifikovala preciznost i tačnost metoda za rezidualni i ukupni hlor, sertifikovani referentni materijal rastvora hlora u ampulama (HACH, Nemačka) je upotrebljen. Koncentracija ukupnog hlora je određena standardnom HACH metodom 8167. Koncentracija rezidualnog hlora u bazenskoj vodi je određena standardnom HACH metodom 8021. Opseg obe metode je od 0.02 mg/L do 2.00 mg/L.

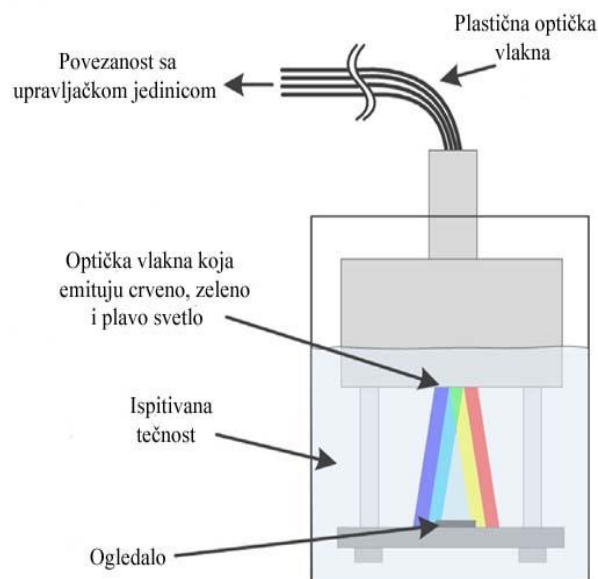
7.6 PRINCIP RADA KOLORIMETRIJSKOG FIBER-OPTIČKOG SENZORA

Metoda kolorimetrijskog fiber-optičkog senzora (KFOS) predložena je za merenje koncentracije fizičko-hemijskih parametara u vodnom medijumu. Senzor boje konvertuje RGB prostor boja u cilindrični korisnički orijentisan prostor boja (HSV prostor boja). KFOS uređaj može da ima više primena, a u ovom istraživanju se koristi kao senzor boje za merenje fizičko-hemijskih parametara u akvatičnom medijumu. Senzor boje je konstruisan da bude fiber-optički senzor. Optička vlakna služe za prenos signala od obojenog rastvora do upravljačke jedinice gde se sprovodi obrada primljenog signala. Kada svetlost prođe kroz rastvor određene talasne dužine su apsorbirane u zavisnosti od boje rastvora koji zavisi od vrste i koncentracije ispitivane supstance u rastvoru. Blok dijagram primenjenog senzora je prikazan na slici 7.12.



Slika 7.12. Blok dijagram primenjenog senzora boje

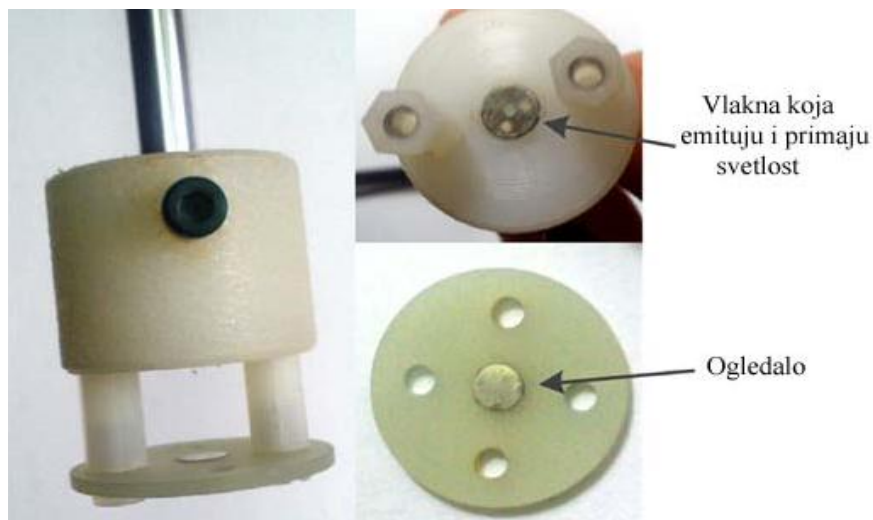
KFOS kao jedinstveni uređaj se sastoji od predajnog i prijemnog dela. Predajni deo se sastoji od tri LED diode koje emituju crvenu (R), zelenu (G) i plavu (B) komponentu vidljivog dela spektra. Primenjeni senzor određuje boju na osnovu principa aditivnog mešanja boja i kao rezultat dobija se boja tečnosti koja može da se izrazi u RGB modelu boja (R (Red)-crvena, G (Green)-zelena i B (Blue)-plava). Talasne dužine za R, G i B LED diode su locirane na $\lambda_R = 634 \text{ nm}$, $\lambda_G = 516 \text{ nm}$, $\lambda_B = 466 \text{ nm}$. Na KFOS uređaju je moguće podešavati intenzitet emitovane svetlosti sa LED dioda.



Slika 7.13. Princip rada uređaja

Za izradu uređaja su upotrebljena plastična optička vlakna prečnika 1 mm. Četiri optička vlakna su povezana u jedan snop ispod koga je smešteno ogledalo. Svetlost određene talasne dužine je sprovedena u tri predajna plastična optička vlakna koja vode crvenu, zelenu i plavu komponentu do ispitivanog rastvora. Centralno prijemno optičko vlakno prikuplja deo reflektovane svetlosti odbijene od ogledala i vodi je do fotodetektora TSL250 (slika 7.13, slika 7.14). Fotodetektor TSL250 je prvi element prijemnog dela koji detektuje reflektovanu svetlost i konvertuje je u odgovarajući naponski signal. Fotodiode se koriste u fiber optičkim sistemima jer imaju male dimenzije, izrađene su od pogodnog materijala, imaju visoku osetljivost i brz odziv. TSL250 konvertuje optički signal u električni i predstavlja integrisani optički senzor sa silicijumskom fotodiodom i transimpedansnim pojačivačem (konvertuje struju u napon). Izlazni napon ovog fotodetektora je srazmeran intenzitetu reflektovanog svetlosnog signala prenetog centralnim

optičkim vlaknom od uzorka do fotodetektora. Signal iz fotodetektora je pojačan i sproveden do 12 bitnog A/D pretvarača. Promene u intenzitetu svetlosti se konvertuju sa A/D pretvaračem u digitalni oblik. Jedinica za ispitivanje koristi multipleksiranje u frekventnom domenu. Crvena, zelena i plava LED dioda su modulirane na različite frekvencije ($f_R = 1,125$ kHz, $f_G = 2,25$ kHz, $f_B = 4,5$ kHz). Na ovaj način detektovanje reflektovanog signala je moguće sa samo jednim fotodetektorom i tri filtera. Mikrokontroler dsPIC30F4013 služi za A/D konverziju i kontroliše rad izvora (LED dioda) i detektora optičkog signala. Crvena, zelena i plava komponenta nakon A/D konverzije su razdvojene sa IIR (beskonačni impulsni odziv) filterima na mikrokontroleru dsPIC30F4013. Nakon A/D konverzije sprovodi se demultipleksiranje signala primenom filtera. Filteri su upotrebljeni kao Batevortovi filtri 8. reda. Nakon demultipleksiranja na mikrokontroleru određuje se amplituda za svaki signal i dobijene vrednosti se prosleđuju softveru na računaru preko serijske komunikacije.

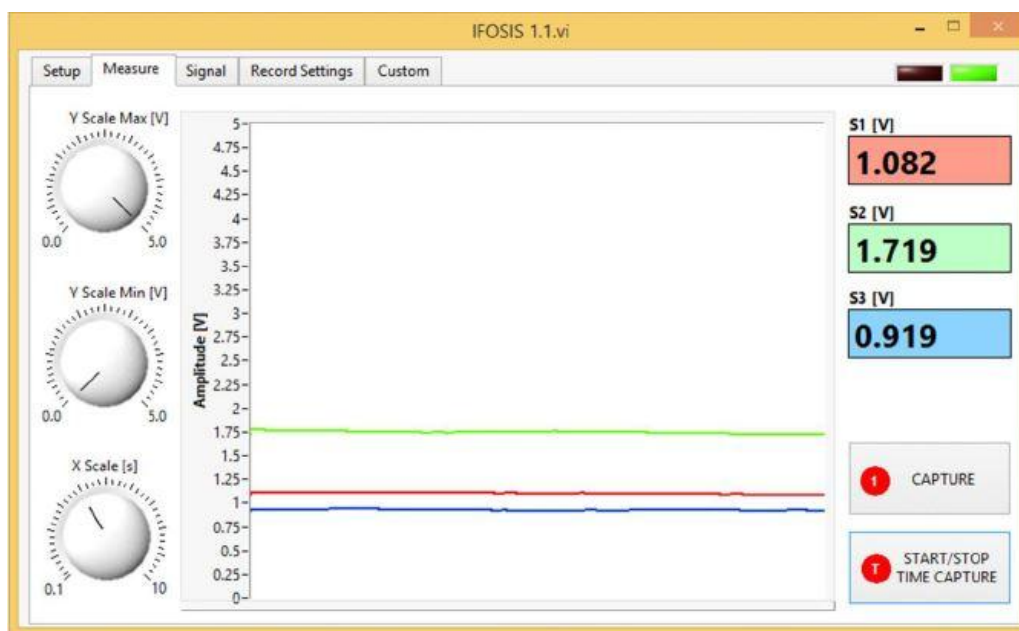


Slika 7.14. Izgled uređaja KFOS

KFOS sadrži displej osetljiv na dodir (grafički displej) pomoću koga je moguće podešavati način rada uređaja i služi za komunikaciju uređaja sa korisnikom. Laboratorijski prototip KFOS je prikazan na slici 7.15, zajedno sa grafičkim displejem koji je u početnom modu [154]. KFOS sadrži softver IFOSIS (intenziometrijski fiber-optički senzorski interogatorski sistem) koji predstavlja dodatak uređaju i omogućava potpuno iskorišćenje svih potencijala uređaja. Osnovna funkcija softvera je da pruži dodatne mogućnosti. Dodatne mogućnosti su praćenje i snimanje signala u realnom vremenu kao i mogućnost njihove dalje obrade. Nakon filtriranja i demultipleksiranja na samom uređaju, mere se vrednosti pojedinačnih signala i dobijeni podaci se šalju na *Data Socket server*. Korisnici koji mogu da pristupe *Data Socket serveru* mogu da preuzmu i obrađuju pristigle podatke (slika 7.16) [138,155].



Slika 7.15. Laboratorijski prototip KFOS i displej u početnom modu [155]



Slika 7.16. Izgled prozora za merenje signala kada je uređaj povezan sa kompjuterom [138]

IFOSIS 1.1 može da se nadogradi sa OCR (eng. Optical Color Recognition) softverom koji je namenjen za rad sa senzorom boje. OCR softver pristupa *Data Socket serveru* i prikuplja podatke sa njega [155].

7.6.1 KALIBRACIJA KFOS

Da bi uređaj mogao da se koristi za monitoring životne sredine, posebno vodnog medijuma, uređaj je potrebno kalibrisati. Cilj kalibracije KFOS jeste da se podesi odziv uređaja na zadate boje i omogući merenje u uzorcima vode.

KFOS je kalibrisan sa destilovanom vodom i referentnim uzorcima poznate koncentracije. Kada se senzor postavi u destilovanu vodu odziv senzora se podešava da odgovara beloj boji u RGB prostoru boja (R, G, B)=(255,255,255). Destilovana voda predstavlja uzorak slepe probe, i koncentracija za realni uzorak vode se meri u odnosu na uzorak slepe probe. Nakon toga se pristupa određivanju boje u referentnim uzorcima gde se meri razlika u nijansi između referentnog uzorka i destilovane vode. U svrhu lakšeg i intuitivnijeg tumačenja rezultata merenja odziva senzora, rezultati iz RGB prostora boja se konvertuju u HSV korisnički orijentisan cilindrični prostor boja. Upotrebom primenjenog senzora kao rezultat merenja dobijaju se tri parametra: H parametar ili nijansa (ton boje), S parametar ili saturacija (zasićenost) i V parametar ili vrednost.

Kalibracija KFOS je urađena primenom referentnih uzoraka. Kalibracija je neophodna kod uređaja koji mere koncentraciju, a uzorci menjaju boju u zavisnosti od koncentracije. Kalibracijom senzora se podešava odziv uređaja na odgovarajuću boju. Referentni uzorci su pripremljeni u akreditovanoj Laboratoriji po standardnim metodama. Da bi se ispitao odziv primenjenog senzora (H, S i V vrednosti) na različite koncentracije ispitivanih parametara, 5 referentnih uzoraka sa poznatim koncentracijama je pripremljeno za svaki parametar. Kalibracione krive za senzor za sve parametre su dobijene na osnovu pripremljenih referentnih uzoraka sa definisanom koncentracijom. Kalibracione krive za ispitivane fizičko-hemijske parametre su predstavljene matematičkim relacijama koje su upotrebljene za proračunavanje koncentracije u realnim uzorcima. Na osnovu matematičkih relacija dobijenih za proračunavanje koncentracije, određuje se koncentracioni opseg za primenjeni senzor. Referentni uzorci su pripremljeni tako da mogu da se očitaju na UV-VIS spektrofotometru i leže unutar opsega standardnih metoda.

Referentni uzorak najmanje koncentracije za ortofosfate je svetlo plave boje i proporcionalno sa porastom koncentracije referentnog uzorka raste intenzitet boje, što je objašnjeno Lambert-Berovim zakonom. Standardni rastvor najmanje koncentracije za nitrite, hrom (VI), ukupan hlor i slobodan hlor je svetlo ljubičaste boje, dok je standardni rastvor za sulfate svetlo sive boje.

7.7 MERENJA APSORPCIONOG SPEKTRA PRIMENOM SPEKTROMETRA SA STABILNIM IZVOROM SVETLOSTI (SIS)

SIS je korišćen za merenje apsorpcionog spektra sa koga su očitani maksimumi apsorpcije. SIS se sastoji od CCS200/M spektrometra i SLS201L/M stabilnog izvora svetlosti (slika 7.17). Spektrometar CCS200/M je konstruisan da se generalno koristi za laboratorijska merenja. Opseg primenjenog spektrometra je od 200 nm do 1000 nm. CCS200/M sadrži softver OSA-SW (*Optical Spectrum Analyzer Software*) koji se koristi za obradu podataka dobijenih apsorpcionim merenjima. Volframov halogeni izvor svetlosti se koristi za SLS201L/M i podržava merenja u vidljivom i infracrvenom delu spektra sa opsegom od 360 nm do 2600 nm. Na SIS je priključena sonda koja je korišćena za merenje sa KFOS.

Merenje apsorpcionog spektra je urađeno na identičan način kao kalibracija KFOS, a mereni su sledeći fizičko-hemijski parametri: ortofosfati, nitriti, ukupan hlor, hrom (VI) i sulfati. Pripremljen je uzorak sa destilovanom vodom i pet referentnih uzoraka poznate koncentracije. Referentni uzorci su pripremljeni u akreditovanoj Laboratoriji po standardnim metodama. Destilovana voda predstavlja uzorak slepe probe i odstupanjem referentnih uzoraka od slepe

probe se određuje apsorpcioni spektar za sve parametar. Kao rezultat korišćenja SIS dobija se apsorpcioni spektar sa maksimumom apsorpcije za svaki parametar.



Slika 7.17. Izgled uređaja SIS

8. REZULTATI I DISKUSIJA

8.1 ISPITIVANJE OPTEREĆENJA DUNAVSKOG SLIVA

Kvantitativna analiza ključnih fizičko-hemijskih parametara površinske vode i kvaliteta vodnog tela je sprovedena sa standardnim laboratorijskim metodama. Za brze eko odgovore kontaminacije vodnih tela i zemljišta neophodne su promptne baze podataka o realnoj dinamici kontaminacije vodnih tela. Istraživački monitoring sliva reke Dunav je neophodan za izradu baze podataka fizičko-hemijskih parametara koji utiču na kvalitet vodnog tela. Procena uticaja selektovanih neorganskih parametara na kvalitet reke Dunava na odabranim lokacijama omogućava prikaz stepena kontaminacije reke. Određivanjem i praćenjem koncentracionih nivoa zagađujućih supstanci u površinskoj vodi formira se platforma za utvrđivanje zagađujućih supstanci od interesa radi mogućnosti izrade procene rizika po životnu sredinu i zdravlje ljudi.

Razvoj nove baze podataka obezbeđuje bolju evaluaciju analitičkih rezultata. Na osnovu dobijenih rezultata, omogućiće se selekcija ključnih fizičko-hemijskih parametara kao indikatora zagađenosti površinskih voda. Izbor ključnih fizičko-hemijskih parametara kao indikatora zagađenosti površinskih voda je važan za definisanje pouzdanog monitoring programa i procenu kvaliteta posmatranog vodnog tela. Na osnovu izmerenih parametara odrediće se nivo kontaminacije Dunava, što ima za cilj unapređivanje u oblasti upravljanja vodnim resursima kao i kreiranje platforme za razvoj monitoring programa. Baza dobijenih podataka će služiti za izbor fizičko-hemijskih parametara koji će se analizirati sa novom senzorskom metodom (KFOS).

Podaci dobijeni analizom parametara kvaliteta voda pružice informacije o stanju ispitivanog površinskog vodnog tela. Međutim, poseban problem kod monitoringa kvaliteta površinskih voda predstavlja kompleksnost povezana sa analizom velikog broja varijabli i visoka varijabilnost usled industrijskih, poljoprivrednih i prirodnih uticaja. Primenom različitih multivarijacionih tehnika, kao što su faktorska analiza/analiza glavnih komponenata i klaster analiza, omogućiće se interpretacija kompleksnih matrica podataka u cilju boljeg razumevanja stanja kvaliteta vode ispitivanog područja. Ove tehnike omogućavaju identifikaciju mogućih izvora zagađenja koji utiču na posmatrano vodno telo i predstavljaju korisni alat za pouzdano upravljanje vodnim resursima.

Multivarijacione statističke tehnike su upotrebljene za identifikaciju ključnih fizičko-hemijskih parametara koji utiču na kvalitet površinske vode. Analiza glavnih komponenti i hijerarhijska klaster analiza su primenjene za procenu prostorno/vremenskih varijacija u površinskoj vodi gde je praćeno 9 parametara na 7 lokacija u periodu od 4 meseca (svaki mesec po tri merenja) (Prilog I-tabele 11.1-11.7). Dobijeni opseg za svaki parametar kao i srednja vrednost i standardna devijacija su prikazani u tabeli 8.1. PCA i CA se koriste za određivanje veze između parametara posmatranih u akvatičnom medijumu, za identifikovanje izvora kontaminacije i grupisanje mernih mesta [156,157,158,159]. Cilj primene multivarijacionih statističkih metoda je da se utvrde fizičko-hemijski parametri koji najviše utiču na kvalitet površinske vode kao i izvori moguće kontaminacije (primenom PCA). Na osnovu izbora parametara koji najviše doprinose kontaminaciji, utvrđene su lokacije koje su maksimalno opterećene i definisana su merna mesta od značaja. Izbor lokacija je urađen pomoću klaster analize.

Tabela 8.1. Opseg za posmatrane parametare [mg/L], srednja vrednost [mg/L] i standardna devijacija.

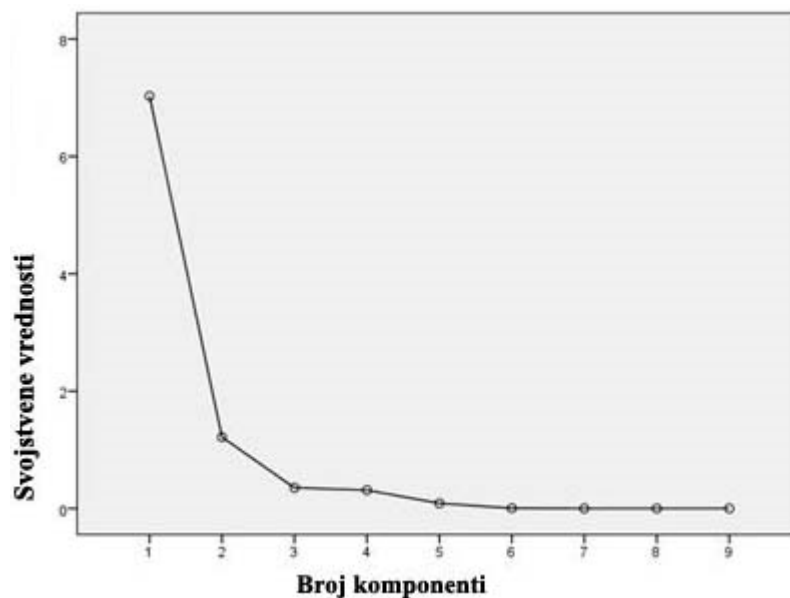
Parametri		PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ₂	Cl ⁻	F ⁻	Cr ⁶⁺
Lokacije										
Lokacija 1	O.	0,022-0,035	22-31	0,01-0,02	0,001-0,013	0,02-0,08	0,01-0,05	15,8-23,4	0,01-0,06	0,004-0,08
	S.V.	0,0284	25,83	0,0116	0,0063	0,0475	0,0275	19,85	0,02	0,0324
	SD.	0,0041	2,657	0,00389	0,00322	0,0209	0,0142	2,461	0,0172	0,031
Lokacija 2	O.	0,02-0,034	19-32	0,01-0,02	0,001-0,008	0,01-0,08	0,01-0,15	10,3-23,4	0,01-3,05	0,003-0,08
	S.V.	0,028	25,75	0,0116	0,00425	0,04	0,0358	18,525	0,538	0,018
	SD.	0,0047	3,744	0,0038	0,00283	0,0286	0,0382	3,792	0,947	0,0267
Lokacija 3	O.	0,081-0,295	26-48	0,01-0,05	0,003-0,024	0,08-5,8	0,01-0,18	15,4-64,4	0,01-2,49	0,006-0,08
	S.V.	0,1245	33,416	0,0241	0,0108	1,513	0,0616	27,308	0,443	0,03
	SD.	0,0564	7,3788	0,0116	0,0051	1,603	0,0464	14,345	0,747	0,0242
Lokacija 4	O.	0,02-0,043	21-30	0,01-0,02	0,001-0,01	0,02-0,13	0,01-0,14	8,3-21,5	0,01-0,99	0,002-0,079
	S.V.	0,0329	26,16	0,010	0,00575	0,063	0,035	17,63	0,1166	0,0195
	SD.	0,0061	3,270	0,0028	0,00319	0,0293	0,037	4,001	0,2795	0,0251
Lokacija 5	O.	0,067-0,252	24-37	0,01-0,03	0,003-0,012	0,04-2,6	0,01-0,17	12,6-25	0,02-1,47	0,004-0,07
	S.V.	0,111	28,25	0,0133	0,0079	0,295	0,0616	17,73	0,368	0,0242
	SD.	0,0488	3,441	0,0065	0,0024	0,726	0,0535	3,583	0,502	0,0245
Lokacija 6	O.	0,025-0,041	23-30	0,01-0,01	0,002-0,008	0,03-0,06	0,01-0,05	14,1-21,6	0,01-0,04	0,002-0,08
	S.V.	0,03	27,08	0,01	0,0054	0,04	0,0241	18,89	0,0125	0,0185
	SD.	0,0044	2,234	0,0118	0,0017	0,0095	0,0131	2,259	0,0086	0,0288
Lokacija 7	O.	0,258-0,481	26-39	0,01-0,06	0,01-0,025	0,5-7,1	0,01-0,21	19,8-39,7	0,01-0,85	0,014-0,126
	S.V.	0,361	33,16	0,0375	0,0185	3,325	0,103	29,15	0,145	0,055
	SD.	0,0737	4,427	0,0128	0,0053	2,067	0,069	5,579	0,269	0,033

Podaci dobijeni laboratorijskim analizama su obrađeni analizom glavnih komponenti (PCA). Na ukupno 84 uzorka tokom 4 meseca i za svaki uzorak je mereno 9 fizičko-hemijskih parametara. Obrada podataka PCA se sastoji iz dve faze. U prvoj fazi se izračunava koeficijent korelacije između originalnih podataka (tabela 8.2). Tabela koeficijenata korelacije doprinosi boljoj identifikaciji, imenovanju i razumevanju faktora. Jonske specije neorganskih parametara u akvatizovanoj formi koje imaju međusobno visoke pozitivne korelacije su PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Cl_2 , Cl^- i Cr^{6+} . Visoke korelacije ukazuju na to da ispuštanjem otpadnih voda u površinsku dolazi do povećanja koncentracije svih fizičko-hemijskih parametara. Primetna je visoka korelacija između PO_4^{3-} i NH_4^+ koji nastaju razgradnjom organskih materija iz otpadnih voda.

Tabela 8.2. Pearsonova korelaciona matrica za neorganske jonske parametre u uzorcima površinske vode

	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	Cl_2	Cl^-	F^-	Cr^{6+}
PO_4^{3-}	1,000								
SO_4^{2-}	0,806	1,000							
NO_3^-	0,959	0,894	1,000						
NO_2^-	0,602	0,446	0,629	1,000					
NH_4^+	0,968	0,882	0,997	0,617	1,000				
Cl_2	0,968	0,836	0,931	0,510	0,929	1,000			
Cl^-	0,818	0,929	0,942	0,630	0,929	0,785	1,000		
F^-	0,444	0,510	0,526	-0,062	0,491	0,564	0,491	1,000	
Cr^{6+}	0,913	0,702	0,910	0,869	0,911	0,835	0,826	0,252	1,000

U disertaciji je korišćen MSA (*Measure of Sampling Adequacy*) za kvantifikaciju stepena korelacije između fizičko-hemijskih parametara i opravdanosti faktorske analize. Vrednost MSA preko 0,6 predstavlja srednju korelaciju između posmatranih parametara, a MSA preko 0,7 korespondira veoma jaku korelaciju [160,161]. Drugi korak predstavlja izračunavanje faktorskog opterećenja (*Factor Loading*) i sastoji se od više podfaza. Dobijene su dve glavne komponente (faktori) koje imaju najveći uticaj (najveće faktorsko opterećenje) (tabela 8.3). U prvoj podfazi je urađena rotacija faktora sa ciljem pojašnjenja značenja svakog faktora. Rotacijom se preraspoređuje uticaj faktora sa prve glavne komponente na ostale da bi se ukupna varijansa ravnomernije raspodelila između komponenata [162]. Korišćena je varimax rotacija koja maksimizira sumu varijansi kvadrata faktorskih opterećenja. U sledećoj podfazi primenjen je kriterijum latentnog pristupa (*Latent Root Criterion*) [163] za određivanje broja faktora. Prema kriterijumu latentnog pristupa uzimaju se u obzir samo oni faktori čija je svojstvena vrednost (*Eigen Value*) veća od 1 i prikazani su na dijagramu prevoja (*Scree plot*) (slika 8.1)[158]. Svojstvene vrednosti se računaju pomoću matrice kovarijansi uzorka podataka. Faktori čija svojstvena vrednost je manja od 1 se smatraju nesignifikantnim jer objašnjavaju manje varijabiliteta. U daljim istraživanjima koriste se dve komponente koje opisuju 91 % varijabiliteta podataka (tabela 8.4). Ulazni parametri su redukovani na dva faktora, i oni najbolje opisuju uticaj fizičko-hemijskih parametara na kvalitet reke Dunava. Cilj PCA je da se veliki broj ulaznih podataka redukuje i da se odaberu ključni parametri kojima je objašnjena ukupna varijansa u kvalitetu vode. Nezavisne varijable dobijene analizom glavnih komponenti su upotrebljene u klaster analizi, gde su lokacije grupisane prema vrednosti ključnih parametara.



Slika 8.1. Dijagram prevoja

Tabela 8.3. Objašnjenje ukupne varijanse preko svojstvenih vrednosti primenom PCA

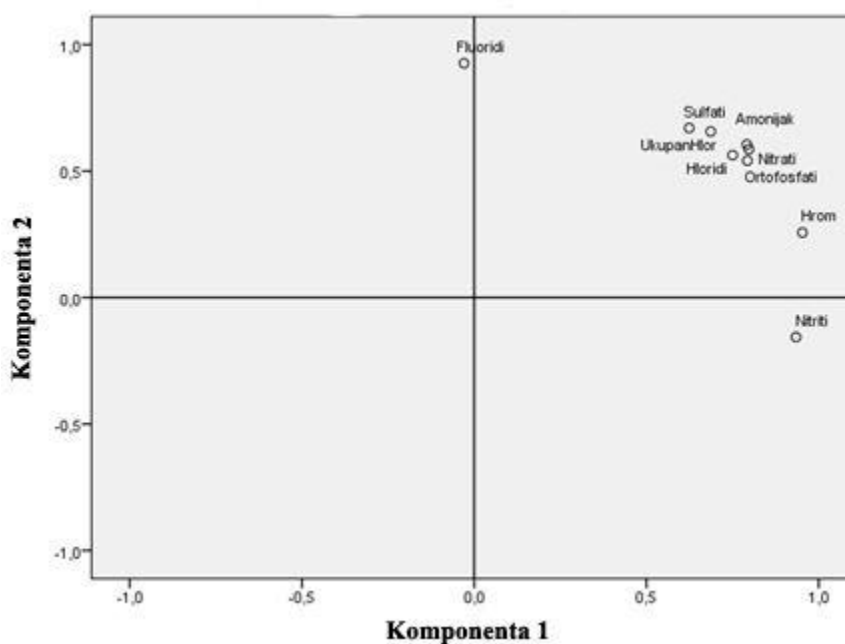
Komponenta	Inicijalne svojstvene vrednosti			Rotacione sume kvadratnih opterećenja		
	Ukupno	% Varijanse	Kumulativno %	Ukupno	% Varijanse	Kumulativno %
1	7,029	78,095	78,095	5,095	56,613	56,613
2	1,216	13,510	91,605	3,149	34,992	91,605
3	0,352	3,914	95,519			
4	0,312	3,468	98,987			
5	0,087	0,969	99,956			
6	0,004	0,044	100,00			

Tabela 8.4. Opterećenje varijabli dobijenih analizom glavnih komponenti

	Komponenta	
	PC 1	PC 2
PO₄³⁻	0,793	0,542
SO₄²⁻	0,624	0,670
NO₃⁻	0,791	0,605
NO₂⁻	0,934	-0,156
NH₄⁺	0,797	0,587
Cl₂	0,687	0,656
Cl⁻	0,750	0,563
F⁻	-0,030	0,926
Cr⁶⁺	0,953	0,257
Svojtvene vrednosti	7,029	1,216
% varijacije	56,613	34,992
Kumulativni %	56,613	91,605

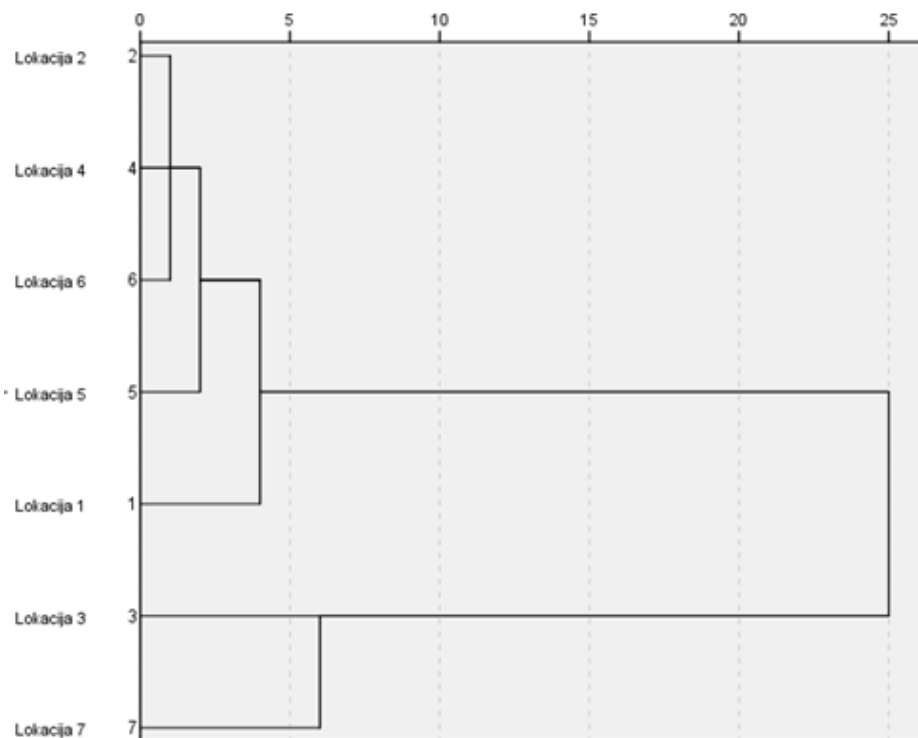
Prvi faktor objašnjava 56,6 % varijanse i sadrži ortofosfate, sulfata, nitrata, nitrite, amonijak, ukupan hlor, hloride i hrom (VI). Sulfati i ukupan hlor imaju srednje faktorsko opterećenje, dok ostali parametri imaju visoko faktorsko opterećenje. Sve vrednosti osim fluorida imaju pozitivne vrednosti zbog hemijskih specifičnosti i različitosti posmatranih jona. Drugi faktor se sastoji od sulfata, nitrata, ukupnog hlora i fluorida i objašnjava 34,99 % ukupne varijanse. Sulfati, nitrati i ukupan hlor imaju srednje faktorsko opterećenje dok fluoridi imaju visoko faktorsko opterećenje. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su glavni izvori kontaminacije reke Dunav direktno, ispuštene komunalne i industrijske otpadne vode, kao i otpadne vode nastale spiranjem sa poljoprivrednog zemljišta i iz urbanih površina (atmosfersko asfaltno spiranje sa kolovoza, mostova, krovova i drugih mogućih izvora).

Na slici 8.2. je prikazan odnos za komponente 1 i komponente 2 između hemijskih parametara koji su analizirani u površinskoj vodi. Vrednosti za fluorida i nitrite odstupaju između dva faktora dok su za druge parametre vrednosti relativno slične.

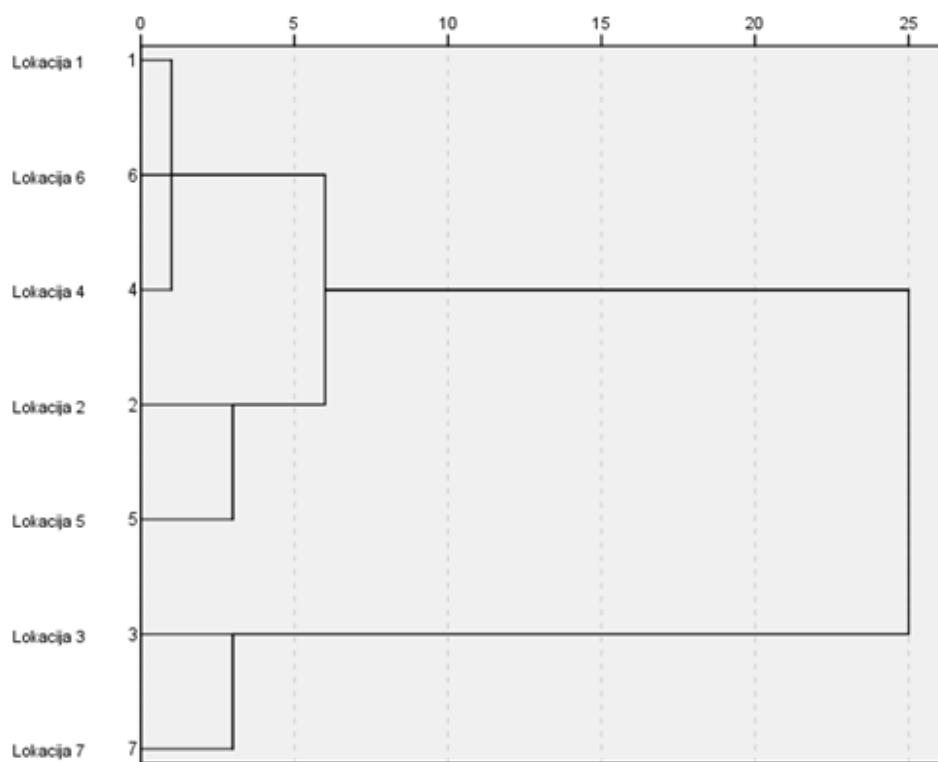


Slika 8.2. Dijagram odnosa faktorskog opterećenja fizičko-hemijskih parametara u uzorcima vode iz Dunava

Nakon PCA primenjena je hijerarhijska klaster multivarijaciona metoda za grupisanje lokacija na reci Dunav na kojima je uzorkovana voda za proveru kvaliteta. Primenjena je klaster tehnika za faktor 1 gde je posmatrano 8 fizičko-hemijskih parametara (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Cl_2 , Cl^- i Cr^{6+}) i za faktor 2 gde su ispitivana 4 fizičko-hemijska parametra od značaja (SO_4^{2-} , Cl_2 , NO_3^- i F^-). Primenjena je Word metoda [149,164] za grupisanje standardizovanih varijabli u klaster kao i kvadrat euklidske razdaljine za predviđanje bliskosti između fizičko-hemijskih parametara posmatranih na različitim lokacijama. Kao krajnji rezultat klaster analize dobija se dendrogram (slika 8.3 i 8.4).



Slika 8.3. Dendrogram dobijen klaster analizom za faktor 1



Slika 8.4. Dendrogram dobijen klaster analizom za faktor 2

Rezultati dobijeni klaster metodom su u potpunosti u skladu sa dobijenim analitičkim rezultatima. Na dendogramu 1 (slika 8.3) su izdvojena dva glavna klastera. U prvom klasteru su izdvojene lokacije 2, 4, 6, 5 i 1 (slika 7.1) koje imaju manje zagađenje. Koncentracije za sve parametre na ovim lokacijama su u dozvoljenim granicama prema važećem zakonu [15] i nema velikog odstupanja. Lokacije 2, 4 i 6 se nalaze pre ispusta mešovite otpadne vode i koncentracije posmatranih parametara na ovoj lokaciji su približno slične. Lokacija 1 se nalazi pre svih ispusta u Novom Sadu, dok je lokacija 5 nakon ispusta komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Za razliku od ostalih lokacija otpadne vode, lokacija 5 je različita jer su uzorci prikupljeni 250 metara nakon ispusta. Koncentracija parametara na ovoj lokaciji zavisi od vremena kada je ispuštena otpadna voda i brzine protoka. Veliki protok i udaljenost od ispusta omogućava razblaženje otpadne vode i koncentracije svih parametara su relativno niske. U drugom klasteru su lokacije 3 i 7 (slika 7.1) koje imaju visoko zagađenje. Ove dve lokacije se nalaze 30 metara nakon ispusta otpadne vode. Koncentracije svih parametara na ovoj lokaciji su povećane u odnosu na ostale lokacije. Koncentracija amonijaka prekoračuje dozvoljenu granicu MDK prema važećem zakonu [15]. Koncentracije amonijaka i ortofosfata su povišene i ukazuju na povišene koncentracije organske materije uz degradacione procese iz komunalnih otpadnih voda i spiranje sa poljoprivrednog zemljišta što utiče na organsku opterećenost kvaliteta reke Dunava.

Na dendogramu 2 (slika 8.4) su izdvojena takođe dva klastera. U prvom klasteru su izdvojene lokacije 1, 6, 4, 2 i 5 (slika 7.1) koje imaju manje zagađenje. Koncentracije za sve analizirane parametre na ovim lokacijama su takođe u dozvoljenim granicama prema važećoj Uredbi [15]. Lokacije 1, 6, 4, 2 se nalaze pre ispusta mešovite otpadne vode i koncentracije posmatranih parametara na ovoj lokaciji su približno slične. Lokacija 5 se nalazi posle ispusta. U drugom klasteru su lokacije 3 i 7 (slika 7.1) koje se nalaze nakon ispusta i imaju visoko zagađenje, odnosno koncentracije svih parametara, izuzev fluorida, su povećane u odnosu na ostale lokacije.

Dobijeni rezultati potvrđuju da je kvalitet reke Dunav pre ispusta otpadne vode prema zakonskim regulativama dobar jer su koncentracije svih parametara u dozvoljenim granicama i površinska voda Dunava pripada I klasi po ekološkom statusu. Povišene koncentracije ortofosfata i amonijaka, posle ispusta ukazuju na negativan uticaj ispuštanja gradskih pomešanih komunalnih, industrijskih i atmosferskih voda na kvalitet reke Dunav koja poseduje visok stepen samoprečišćavanja koji Dunavu obezbeđuje visoko razblaženje kontaminanata usled velike brzine i zapremine protoka. Konstantan monitoring lokacija posle ispusta je neophodan zbog mogućnosti akcidentnih situacija i havarija koje mogu da dovedu do zagađenja i narušavanja kvaliteta reke.

8.2 ODREĐIVANJE KLJUČNIH FIZIČKO-HEMIJSKIH PARAMETARA OD INTERESA U POVRŠINSKOJ VODI SA KFOS UREĐAJEM

Istraživačke aktivnosti u okviru eksperimentalnog dela doktorske teze bile su usmerene na adaptiranje metode KFOS za merenje fizičko-hemijskih parametara u različitim akvatičnim medijumima. Selekcija prioriternih fizičko-hemijskih parametara koje su praćene sa KFOS uređajem je urađena na osnovu procene kvaliteta reke Dunav gde je analizirano prisustvo devet ključnih osnovnih fizičko-hemijskih parametara u uzorcima površinske vode. Kod izbora ključnih parametara uzeta je u obzir jednostavnost pripreme uzorka za analizu, uticaj povišenih koncentracija na kontaminaciju površinske vode, kao i brze varijacije u koncentraciji usled degradacionih i transformacionih procesa.

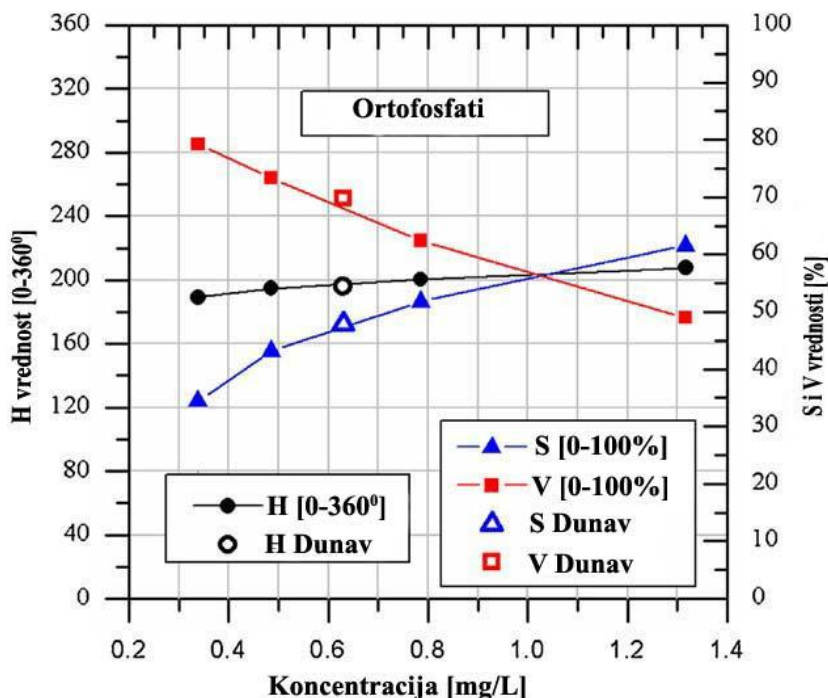
Zbog pouzdanosti i brzine merenja promenljivosti fizičko-hemijskih parametara, korišćen je multiparametarski uređaj KFOS koji je osposobljen da registruje koncentraciju sledećih pet parametara u površinskoj vodi: ortofosfata, nitrita, sulfata, katjona hroma (VI) i ukupnog hlora čije

su dozvoljene koncentracije definisane Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012) [15]. KFOS je adaptiran analizi zagađujućih supstanci u površinskoj vodi i pruža mogućnost brzog, jednostavnog, pouzdanog i kvalitetnog monitoring programa površinskih voda i obezbeđuje mogućnost pravovremenog reagovanja u slučaju akcidentnih pojava sa prekoračenjem MDK iznad vrednosti definisanih zakonskim Uredbama [15].

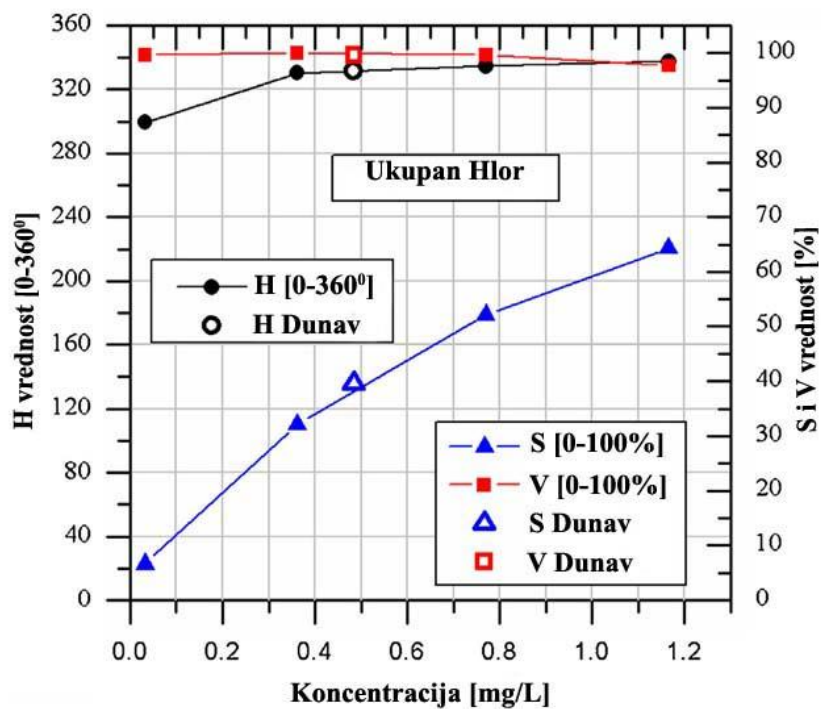
Optimizacija KFOS je postignuta analizom uzorka površinske vode Dunava kod Novog Sada i poređenjem rezultata dobijenih standardnim laboratorijskim metodama ispitivanja. Ovim postupkom senzor je prilagođen primenama u analizi medijuma životne sredine, prvenstveno površinskih voda. Uporedne analize su sprovedene sa ciljem potvrde efikasnosti, preciznosti i reproduktivnosti u smislu ponovljivosti rezultata KFOS za efikasnu upotrebu u eksperimentalno kontrolisanim uslovima, sa mogućnošću da zamene skupu standardnu analitičku opremu.

Koncentracija ortofosfata u reci Dunav je niska, dok je koncentracija nitrita, hroma (VI) i ukupnog hlora veoma niska, zbog čega je uzorak površinske vode potrebno spajkovati. Uzorci su spajkovani sa poznatom koncentracijom standardnog rastvora, jer je odziv primenjenog senzora manje precizan pri niskim koncentracijama. Koncentracija sulfata u uzorcima površinske vode je visoka, zbog čega prikupljeni uzorak nije potrebno spajkovati.

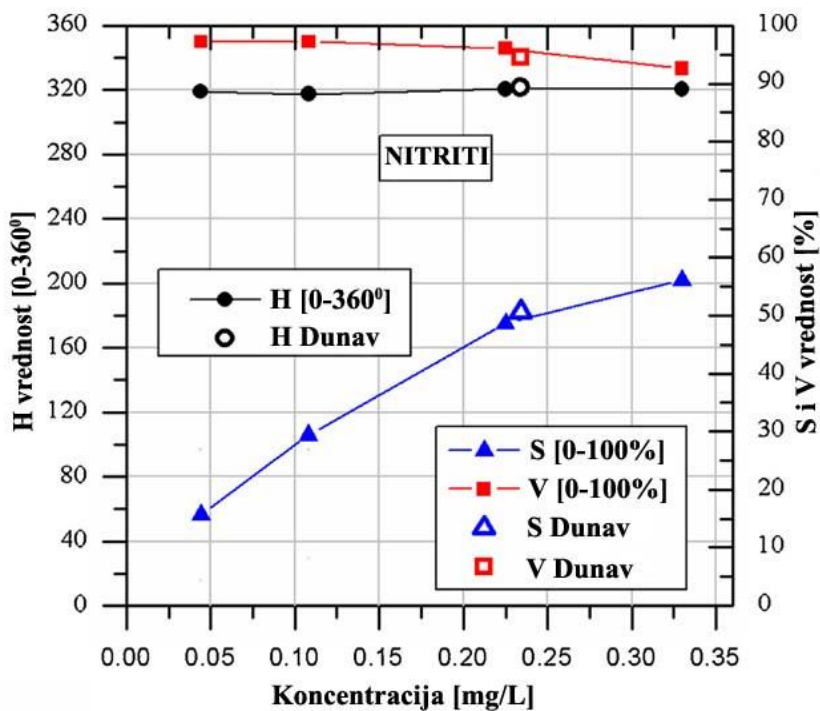
KFOS kao senzor boje na osnovu HSV modela boja određuje koncentraciju analiziranih hemijskih parametara. HSV modelom boja se opisuje preko tri parametra: H (ton), S (zasićenost) i V (vrednost) čije vrednosti zavise od boje uzorka. Na slikama (8.5-8.9) su prikazane promene H, S i V parametra sa promenom koncentracije.



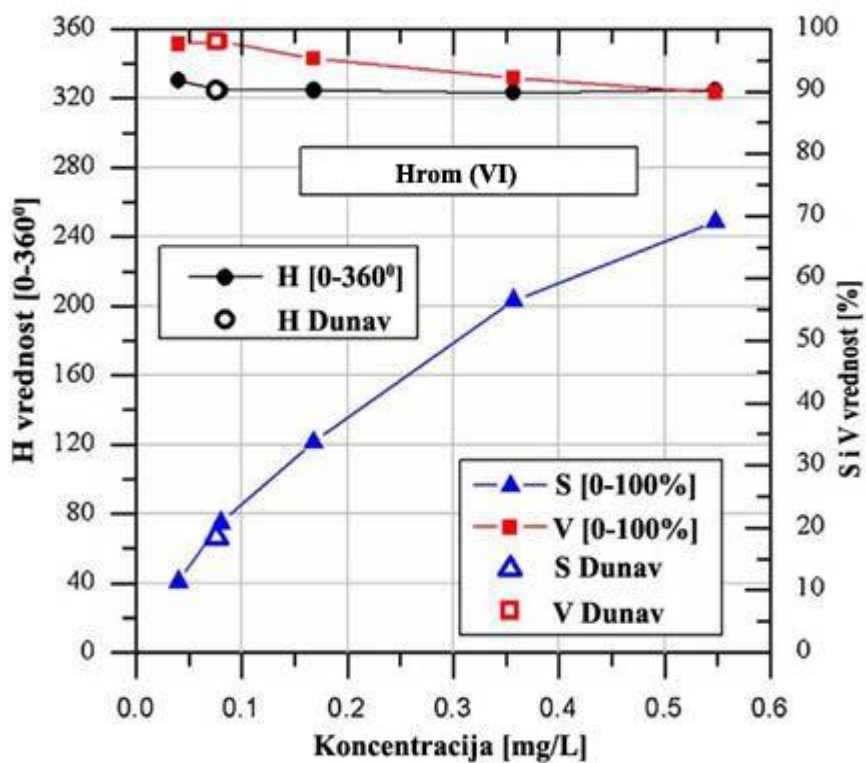
Slika 8.5. H, S i V parametri u zavisnosti od koncentracije ortofosfata u površinskoj vodi



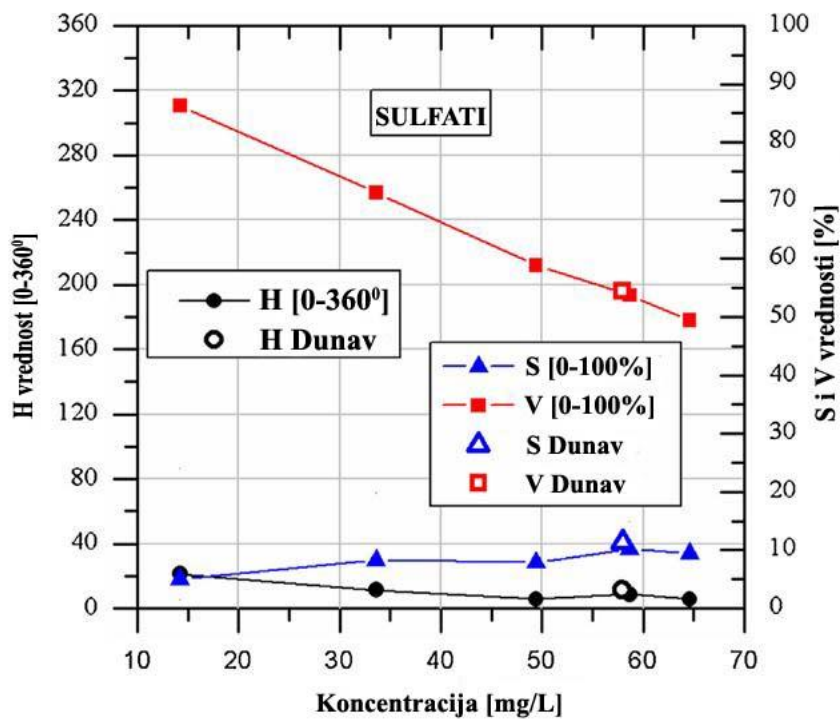
Slika 8.6. H, S i V parametri u zavisnosti od koncentracije ukupnog hlora u površinskoj vodi



Slika 8.7. H, S i V parametri u zavisnosti od koncentracije nitrita u površinskoj vodi



Slika 8.8. H, S i V parametara u zavisnosti od koncentracije katjona hroma (VI) u površinskoj vodi



Slika 8.9. H, S i V vrednosti u zavisnosti od koncentracije sulfata u površinskoj vodi

Konstruisanjem kalibracionih krivih i ubacivanjem V i S vrednosti u prenosnu funkciju dobijene su koncentracije za određivane parametre. V vrednost je približno konstantna za ukupan hlor, nitrite i hrom (VI) i zbog toga ne može da se koristi za određivanje koncentracije ovih hemijskih parametara upotrebom primenjenog senzora. Međutim, V parametar se značajno menja sa koncentracionim promenama ortofosfata i sulfata. Koncentracije ispitivanih hemijskih parametara u uzorcima reke Dunav dobijene upotrebom KFOS i upotrebom UV-VIS spektrofotometra su prikazane u tabeli 8.5. Koncentracije su proračunate upotrebom kalibracionih krivih dobijenih fitovanjem odziva senzora (V parametar) u odnosu na referentne uzorke. Dobijene su matematičke relacije koje prikazuju zavisnost koncentracije od V parametra za sulfata i ortofosfate (tabela 8.5).

Koncentracije ukupnog hlora, nitritnog anjona, hroma (VI) u uzorcima površinske vode su izmerene na osnovu S parametra (tabela 8.5). Kao i za V parametar, koncentracije za navedene hemijske parametre su dobijene upotrebom kalibracionih krivih dobijenih kao fitovani odgovor senzora (S parametar) na upotrebljene referentne uzorke. Matematičke relacije koje prikazuju zavisnost koncentracije od S parametra za ukupan hlor, nitrite, hrom (VI) i ortofosfate su prikazane u tabeli 8.5. S vrednost za sulfata je približno konstantna i zbog toga nije moguće izračunati koncentraciju na osnovu S parametra. U slučaju ortofosfata, V parametar i S parametar se menjaju sa promenom koncentracije i zbog toga oba parametra mogu da se koriste za merenje koncentracije ispitivanog hemijskog parametra (tabela 8.5). Koncentracija ispitivanih parametara je proračunata na osnovu prenosnih funkcija, tj. matematičkih relacija koje su linearne za V parametar, dok je za S parametar upotrebljena funkcije snage - "power function" (tabela 8.5).

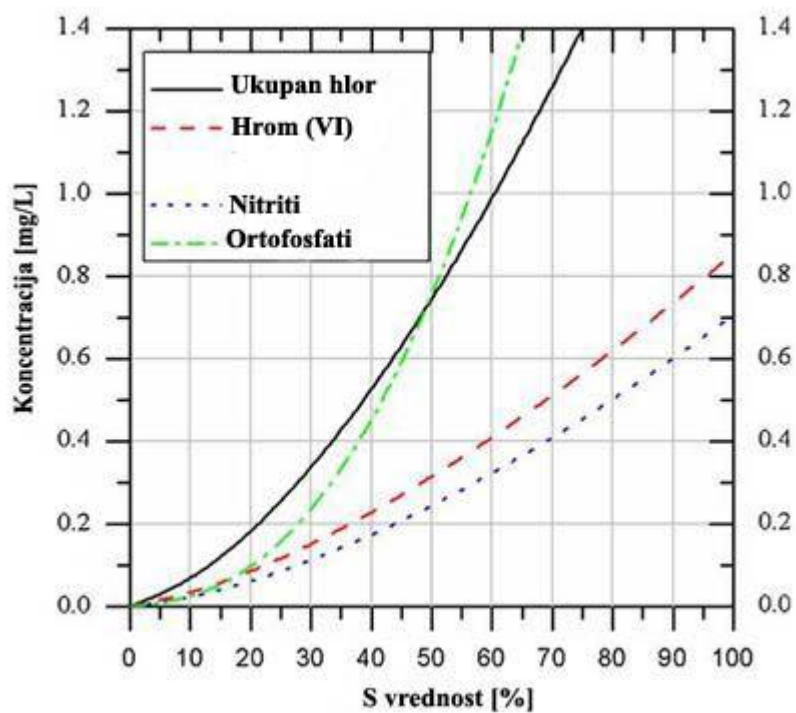
Tabela 8.5. Upporedni rezultati merenja koncentracije sa UV-VIS spektrofotometrom i primenjenim senzorom.

Parametri	Spektrofotometar [mg/L]	Senzor [mg/L]	Relativno odstupanje [%]	Fitovani parametar od HSV	R ²	Prenosna funkcija $c(S)$ ili $c(V)$
Ukupni hlor	0,484	0,514	6,20	S	0,9994	$c = 0,0016 \cdot S^{1,5688}$
Hrom (VI)	0,076	0,074	2,63	S	0,9935	$c = 0,0011 \cdot S^{1,4451}$
Nitriti	0,234	0,247	5,98	S	0,9933	$c = 0,0006 \cdot S^{1,5352}$
Ortofosfati	0,630	0,667	5,78	S	0,9804	$c = 0,000075 \cdot S^{2,351}$
Ortofosfati	0,630	0,610	3,17	V	0,9879	$c = -0,0323 \cdot V + 2,864$
Sulfati	57,93	56,56	2,31	V	0,9975	$c = -1,361 \cdot V + 131,11$

Koncentracije posmatranih hemijskih parametara merene sa spektrofotometrom su upoređene sa koncentracijama dobijenim upotrebom KFOS (tabela 8.5). Relativno odstupanje je u opsegu od 2,31 % za sulfata do 6,20 % za ukupan hlor.

Promene S vrednosti sa koncentracijom za ukupan hlor, hrom (VI), nitrite i ortofosfate su prikazane na slici 8.10. Opseg merenja za sulfatni jon je izostavljen s obzirom na to da ne odgovara poređenju sa ostalim hemijskim parametrima. Za nitrite S vrednost je maksimalna (100 %) na koncentraciji približno 0,7 mg/L, dok je za hrom (VI) maksimalna koncentracija približno 0,85 mg/L. Iznad ovih koncentracija KFOS nije u mogućnosti da meri koncentracije za ova dva ispitivana hemijska parametra. Sa druge strane, za referentni uzorak sa najvišom koncentracijom ortofosfata, S vrednost je približno 60 %. Sa daljim rastom koncentracije za ortofosfate i S vrednost će imati trend rasta. Za referentni uzorak sa najvišom koncentracijom za ukupan hlor, S vrednost je približno 75 %. Kao i u slučaju ortofosfata, sa daljim rastom koncentracije ukupnog hlora dolazi do rasta S vrednosti.

Opseg KFOS uređaja za ukupan hlor je od 0 do 2,20 mg/L, dok je za standardnu metodu koja se koristi na spektrofotometru od 0,02 do 2,00 mg/L. Opseg KFOS uređaja za hrom (VI) je od 0 do 0,85 mg/L, dok je za standardnu metodu od 0,01 do 0,70 mg/L. Opseg KFOS za nitrite je od 0 do 0,70 mg/L, dok je za standardnu metodu od 0,002 do 0,300 mg/L. Ortofosfati mogu da se odrede na osnovu dva parametra zbog čega imaju dva opsega, jedan za S parametar i jedan za V parametar. Opseg KFOS za S parametar je od 0 do 3,77 mg/L, dok je opseg KFOS u odnosu na V parametar od 0 do 2,864 mg/L. Opseg za standardnu metodu ortofosfata upotrebljenu za merenje na spektrofotometru je od 0,01 do 1,2 mg/L. Sulfati su određeni na osnovu V parametra i opseg uređaja za ovaj parametar je od 0 do 131,1 mg/L, dok je za standardnu metodu od 2 do 70 mg/L. Koncentracioni opseg KFOS je veći za sve parametre od opsega standardnih laboratorijskih metoda i proširuje mogućnost upotrebe KFOS za monitoring životne sredine, posebno vodnih medijuma.



Slika 8.10. Prenosne funkcije za ispitivane parametre izražene preko S vrednosti

Ton boje je bio približno konstantan za sve ispitivane uzorke površinske vode (slike 8.5-8.9), i povezan sa talasnom dužinom transmitovane svetlosti. Na čistom kružnom spektru nijansi, komplementarne boje su locirane direktno jedna preko puta druge (ugao između boja je 120°). Kada se aditivno pomešaju, ove komplementarne boje će formirati belu boju. Ako je dobijena vrednost nijanse u korelaciji sa transmitovanim talasnim dužinama, ton je tada lociran na suprotnoj strani kruga nijansi u korelaciji sa apsorbovanom talasnom dužinom. Dodatno, pretpostavljajući da crvena boja sa vrednošću nijanse 0° odgovara talasnoj dužini od 700 nm i plava boja sa vrednošću nijanse od 240° odgovara talasnoj dužini od 435,8 nm, primenom linijske jednačine za date tačke, dobija se sledeća jednačina (8.1):

$$\lambda[\text{nm}] = -1,1 \times H[^\circ] + 700 \quad (8.1)$$

Jednačina (8.1), prestavlja matematičku relaciju koja pretvara dobijenu vrednost nijanse povezanu sa apsorbovanom talasnom dužinom u dominantnu talasnu dužinu (talasnu dužinu koja je

apsorbovana najviše). Ranije pomenute talasne dužine za crvenu i plavu boju su izabrane prema talasnim dužinama upotrebljenim za izvođenje odgovarajuće funkcije boja [137].

Talasne dužine upotrebljene za merenja sa UV-VIS spektrofotometrom su upoređene sa talasnim dužinama dobijenim sa primenjenim senzorom i rezultati su prikazani u tabeli 8.6. Relativno odstupanje je bilo u opsegu od 0,2 % (za ukupan hlor i šestovalentni hrom (VI)) i 8,9 % (za sulfate). Najveće odstupanje je izmereno kod sulfata i ortofosfata s obzirom na to da su talasne dužine upotrebljene u laboratorijskim merenjima izvan opsega rada senzora (466 nm-634 nm).

Tabela 8.6. Rezultati dobijeni za talasnu dužinu sa maksimumom apsorpcije određene upotrebom H parametra.

Parametri	Talasne dužine za UV-VIS spektrofotometar [nm]	Prosečni ton za senzor [°]	Komplementarni ton [°]	Izračunata odgovarajuća talasna dužina [nm]	Relativna razlika [%]
Sulfati	450	11	191	490	8,9
Ukupan hlor	530	334	154	531	0,2
Hrom (VI)	540	326	146	539	0,2
Nitriti	540	320	140	546	1,1
Ortofosfati	650	200	20	678	4,3

Na osnovu rezultata je potvrđeno da nova, originalna i praktična metoda KFOS može efektivno da se koristi za merenje ortofosfata, nitrita, ukupnog hlora, hroma (VI) i sulfata u površinskoj vodi. Sa odgovarajućom konfiguracijom i kalibracijom KFOS zadovoljavajuću tačnost kao konvencionalne metode. KFOS se pokazao primenljivim za monitoring hemijskih neorganskih parametara u površinskoj vodi u laboratorijski kontrolisanim uslovima. Prikazani senzor može da služi kao "low-cost" rešenje i novi laboratorijski instrument sa visokom pouzdanošću i tačnošću, i postoji mogućnost da zameni ekstremno skupu komercijalnu opremu koja se upotrebljava za standardnu laboratorijsku analizu. Upoređeni rezultati dobijeni sa standardnom analitičkom metodom i KFOS se poklapaju i odstupanja su bila prihvatljiva u opsegu analitičkih greški. Relativna odstupanja za sve merene parametre su manja od 10% što potvrđuje uspešnu upotrebu KFOS kao nove laboratorijske opreme za monitoring površinskih voda. Postoji velika mogućnost da se ovakav tip senzora sve više upotrebljava za praćenje narušavanja kvaliteta površinske vode i zameni standardne laboratorijske tehnike.

Ispitivanje ponovljivosti rezultata primenom KFOS je sprovedeno uzorkovanjem površinske vode Dunava sa iste lokacije kao i u prethodnom uzorkovanju i uporednom analizom selektovanih fizičko-hemijskih parametara sa KFOS i standardnim laboratorijskim metodama. Tokom drugog merenja posmatrana su četiri hemijska parametra: ortofosfati, ukupni hlor, nitriti i hrom (VI). Dobijene koncentracije za ove neorganske parametre su prikazane u tabeli 8.7. Koncentracije hemijskih parametara su proračunate na osnovu S i V vrednosti koje su unete u prenosne funkcije. Prenosne funkcije su dobijene na isti način kao u prethodnom merenju. V vrednost je konstantna za ukupan hlor, nitrite i hrom (VI). Koncentracija za ova tri parametra je određena na osnovu S vrednosti. Koncentracija ortofosfata je izmerena na osnovu S i V vrednosti.

Relativno odstupanje je u opsegu od 3,04 % za ortofosfate (S vrednost) do 8,5 % za ortofosfate (V vrednost). Relativno odstupanje za sve parametre je manje od 10 % što potvrđuje da KFOS može da se koristi kao validan za monitoring kvaliteta površinskih voda.

Tabela 8.7. Uporedni rezultati merenja koncentracija sa UV-VIS spektrofotometrom i primenjenim senzorom.

Parametri	UV-VIS spektrofotometar [mg/L]	Senzor [mg/L]	Relativno odstupanje [%]	Fitovani parametar	R ²	Prenosna funkcija $c(S)$ ili $c(V)$
Ukupni hlor	0,165	0,171	3,62	<i>S</i>	0,9994	$c = 0,0016 \cdot S^{1,5688}$
Hrom (VI)	0,124	0,129	4,00	<i>S</i>	0,9935	$c = 0,0011 \cdot S^{1,4451}$
Nitriti	0,062	0,060	3,07	<i>S</i>	0,9933	$c = 0,0006 \cdot S^{1,5352}$
Ortofosfati	0,788	0,812	3,04	<i>S</i>	0,9804	$c = 0,000075 \cdot S^{2,351}$
Ortofosfati	0,788	0,721	8,50	<i>V</i>	0,9879	$c = -0,0323 \cdot V + 2,606$

Na osnovu matematičke jednačine koja predstavlja funkcionalnu vezu H parametra i dominantne talasne dužine (8.1) određena je talasna dužina dobijena sa KFOS. Upoređivanje talasnih dužina korišćenih u merenjima sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS su prikazane u tabeli 8.8.

Tabela 8.8. Rezultati dobijeni za talasnu dužinu sa maksimumom apsorpcije određene upotrebom H parametra.

Parametri	Talasne dužine za UV-VIS spektrofotometar [nm]	Prosečni ton za senzor [°]	Komplementarni ton [°]	Izračunata odgovarajuća talasna dužina [nm]	Relativna razlika [%]
Ukupan hlor	530	332	152	533	0,5
Hrom (VI)	540	317	137	549	1,6
Nitriti	507	338	158	526	3,74
Ortofosfati	650	195	15	684	5,2

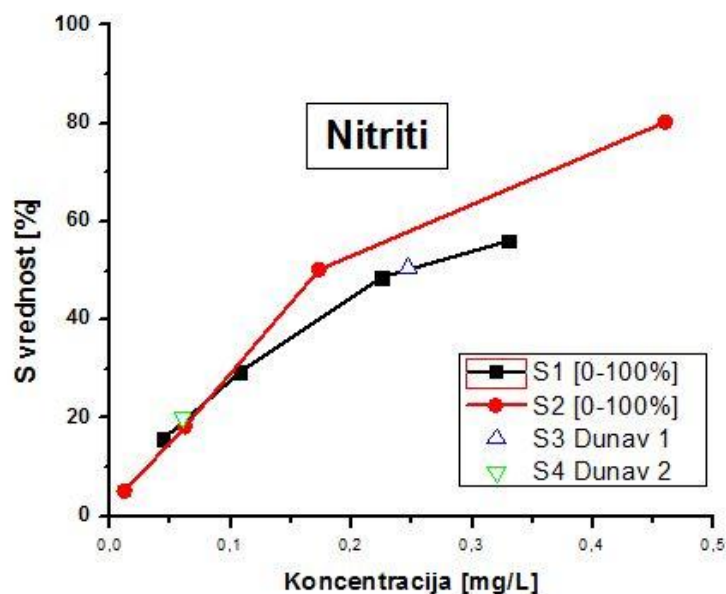
Opseg relativnog odstupanja je od 0,5 % za ukupan hlor do 5,2 % za ortofosfate. Relativno odstupanje za ukupan hlor, nitrite i Cr (VI) je nisko i manje od 4 %. Rezultati ponovljenih merenja potvrđuju da je relativno odstupanje za proračunatu talasnu dužinu za ortofosfate veće od odstupanja ostalih parametara jer je talasna dužina za ortofosfate van opsega senzora, ali u dozvoljenim granicama.

Na osnovu dobijenih podataka utvrđeno je da su odstupanja u prvom i drugom merenju u dozvoljenim granicama, čime se potvrđuje upotreba KFOS za merenje neorganskih parametara u površinskim vodama. KFOS uređaj se pokazao kao tačan, precizan i reproduktivan u smislu ponovljivosti dobijenih podataka.

Odstupanje kalibracionih krivih prilikom prvog i drugog uzorkovanja i analize uzoraka površinske vode reke Dunav za nitrite, hrom (VI), ukupni hlor i ortofosfate je prikazano na sledećim slikama (slika 8.11-8.14).

Kalibracione krive su konstruisane u odnosu na *S* vrednost jer je *S* vrednost korišćena za određivanje koncentracije nitrita u ispitivanom uzorku. Upoređivanjem kalibracionih krivih koje su dobijene za prvo i drugo merenje nitrita u reci Dunav, ustanovljeno je da je pri niskim koncentracijama poklapanje veoma visoko. Sa porastom koncentracije nitrita u uzorku dolazi do porasta odstupanja, ali krive prate isti trend. Pomoću KFOS uređaja za oba merenja dobijene su odgovarajuće koncentracije nitrita u uzorku što se vidi i na slici, jer se izmerene vrednosti nalaze na kalibracionim krivama (slika 8.11).

Mogući izvori greške koji dovode do odstupanja u kalibracionim krivama su: kalibracija UV-VIS spektrofotometra, ljudska greška, greška prilikom odmeravanja upotrebljenih reagensa i vreme proteklo između uporednih merenja sa senzorom i UV-VIS spektrofotometrom. Kalibraciju UV-VIS spektrofotometra je potrebno sprovesti na svakih šest meseci, po potrebi i češće, u zavisnosti od učestalosti analize. Loša kalibracija uređaja može da izazove neprihvatljivu grešku prilikom laboratorijskih analiza. Reagensi koji se dodaju u rastvor dovode do promene boje rastvora i moraju biti visoko selektivni. Nečistoće koje su prisutne u uzorku mogu da utiču na obojenost rastvora i dovedu do očitavanja pogrešne koncentracije. U kolorimetriji rastvori su u skladu sa Lambert-Beerovim zakonom i intenzitet boje rastvora (koncentracija) se menja sa vremenom proteklom između merenja. Intenzitet boje pripremljenih rastvora raste sa vremenom i može dovesti do odstupanja u kalibracionim krivama za prvo i drugo merenje.

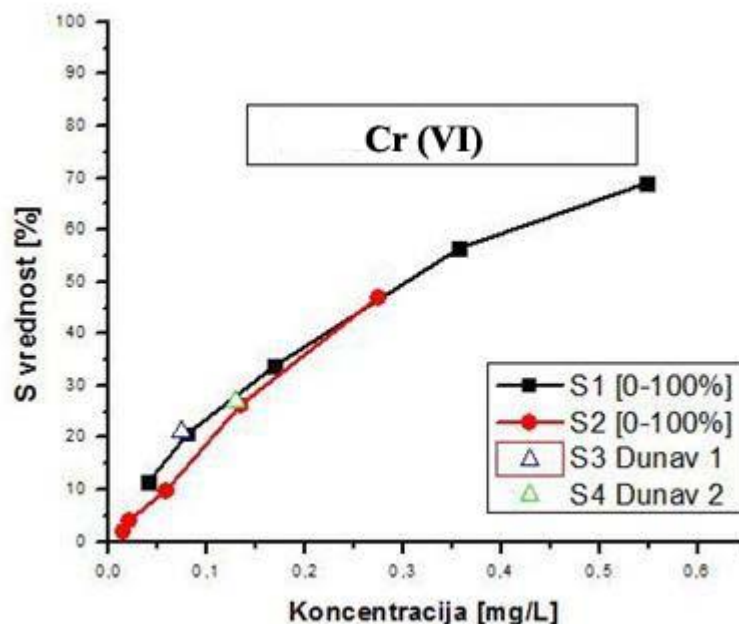


Slika 8.11. Poređenje kalibracionih krivih za nitrite za prvo i drugo merenje u površinskoj vodi Dunava

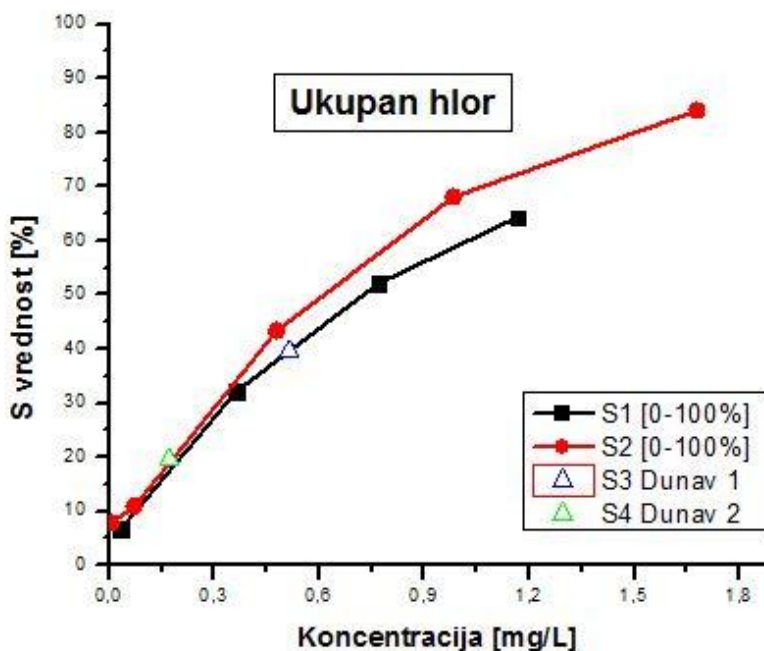
Kao i u prethodnom slučaju kalibracione krive za hrom (VI) su u odnosu na S vrednost, jer se ova vrednost koristi za određivanje koncentracije analita. Upoređivanjem kalibracionih krivih, ustanovljeno je da je poklapanje veoma visoko i da krive u oba slučaja prate isti trend (slika 8.12). Visoka korespondencija je primetna i za manje i za više koncentracije. Uzroci greške i minimalna odstupanja pri nižim koncentracijama su isti kao i za nitrite. Izmerene vrednosti za hrom (VI) u uzorcima površinske vode, nalaze se na kalibracionim krivama, što potvrđuje ponovljivost rezultata dobijenih sa KFOS uređajem.

Kalibracione krive za ukupan hlor su takođe dobijene na osnovu S vrednosti. Pri niskim koncentracijama ukupnog hlora poklapanje je skoro potpuno. Sa porastom koncentracije ukupnog hlora dolazi do manjeg odstupanja, ali se prati isti trend. U oba slučaja izmerene koncentracije ukupnog hlora u površinskoj vodi su odgovarajuće i na slici (slika 8.13) se može videti da se nalaze na krivama. Izvori grešaka koji dovode do odstupanja su isti kao i kod merenja prethodnih parametara. Kod ukupnog hlora, faktor koji najviše utiče na izmerenu koncentraciju sa senzorom je vreme proteklo između uporednih merenja. Što više vremena prođe između uporednog merenja dolazi do brzog rasta intenziteta obojenosti rastvora i očitavanja pogrešnih koncentracija. Glavni problem kod analize hlora je osetljivost na promenu pripremljenog rastvora i vreme proteklo

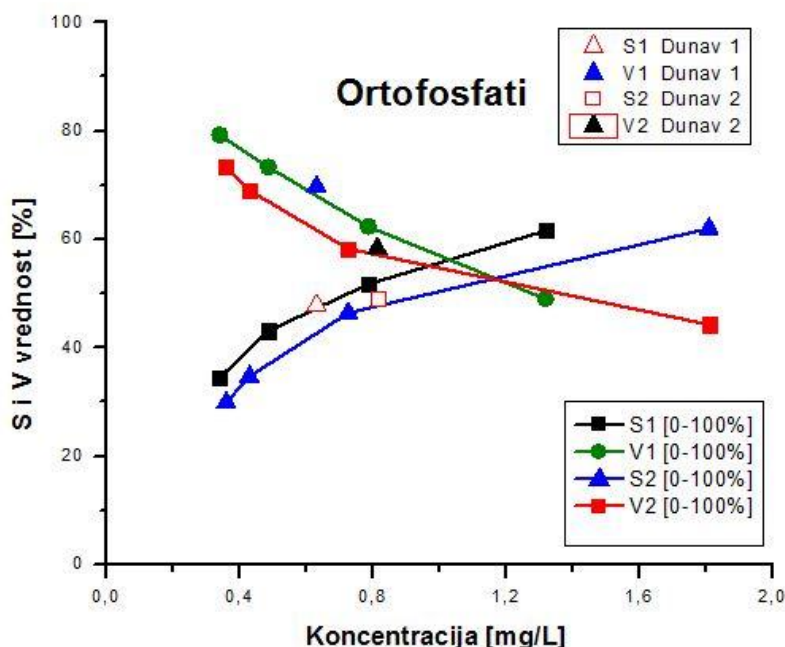
između analiza može da dovede do velikih grešaka, što predstavlja glavni razlog odstupanja kalibracionih krivih pri visokim koncentracijama rastvora ukupnog hlora.



Slika 8.12. Poređenje kalibracionih krivih za Cr (VI) za prvo i drugo merenje u površinskoj vodi Dunava



Slika 8.13. Poređenje kalibracionih krivih za ukupan hlor za prvo i drugo merenje u površinskoj vodi Dunava

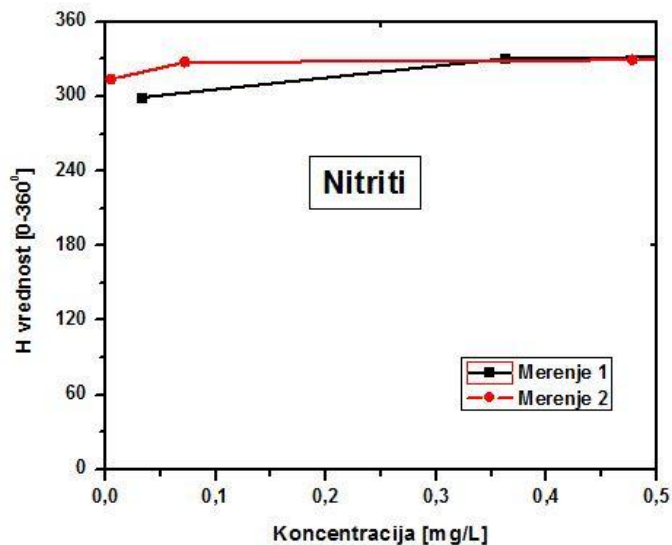


Slika 8.14. Poređenje kalibracionih krivih za ortofosfate za prvo i drugo merenje u površinskoj vodi Dunava

Kalibracione krive za ortofosfate su dobijene na osnovu S i V vrednosti. Koncentracije ortofosfata mogu da se odrede na osnovu obe vrednosti (slika 8.14). Kalibracione krive dobijene na osnovu S vrednosti su paralelne i ne dolazi do preklapanja. Međutim, primetno je da su odstupanja mala i da prate isti trend. Kalibracione krive dobijene na osnovu V vrednosti se preklapaju pri višim koncentracijama. Pri niskim koncentracijama primetno je malo odstupanje, ali je trend ponašanja krive isti. Koncentracije ortofosfata izmerene sa KFOS za uzorak površinske vode su zadovoljavajuće, s obzirom na to da se sve izmerene vrednosti nalaze na kalibracionim krivama.

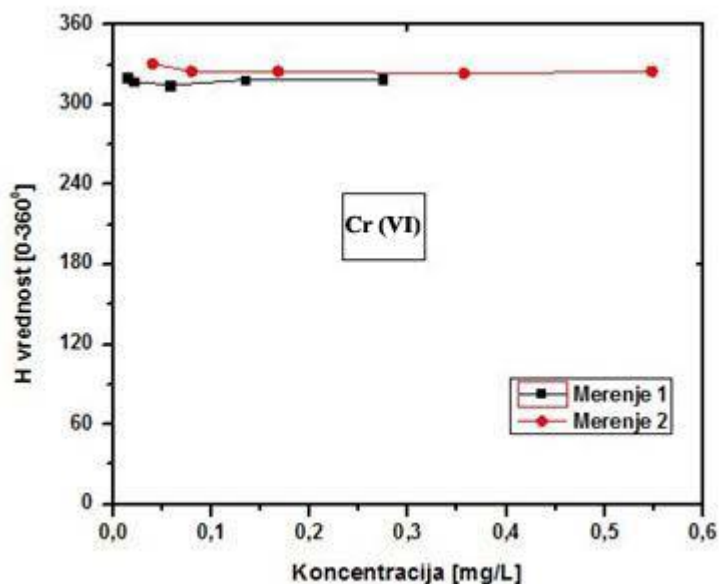
Upoređivanjem kalibracionih krivih ustanovljeno je da je za sve posmatrane parametre trend ponašanja krivih isti. Takođe je ustanovljeno da kod hroma (VI) i ukupnog hlora dolazi do velikog poklapanja krivih. Primenjeni senzor je kalibrisan sa referentnim uzorkom i pokazao je dobro očitavanje koncentracija za sve parametre u uzorcima površinske vode. Odgovarajućom kalibracijom senzora obezbeđuju se ponovljivi, tačni i pouzdani rezultati u posmatranom vodnom telu. KFOS se pokazao kao efikasna metoda za monitoring kvaliteta površinske vode i moguća zamena za standardnu skupu laboratorijsku opremu.

H parametar je korišćen u ispitivanju za određivanje nijanse boje. Ton je korišćen za određivanje dominantne talasne dužine da bi se potvrdilo da je merenje sprovedeno na odgovarajućoj talasnoj dužini. H vrednost je upoređena za prvo i drugo merenje u površinskim vodama, da bi se utvrdilo odstupanje u nijansi za ispitivane uzorke (slike 8.15-8.18).

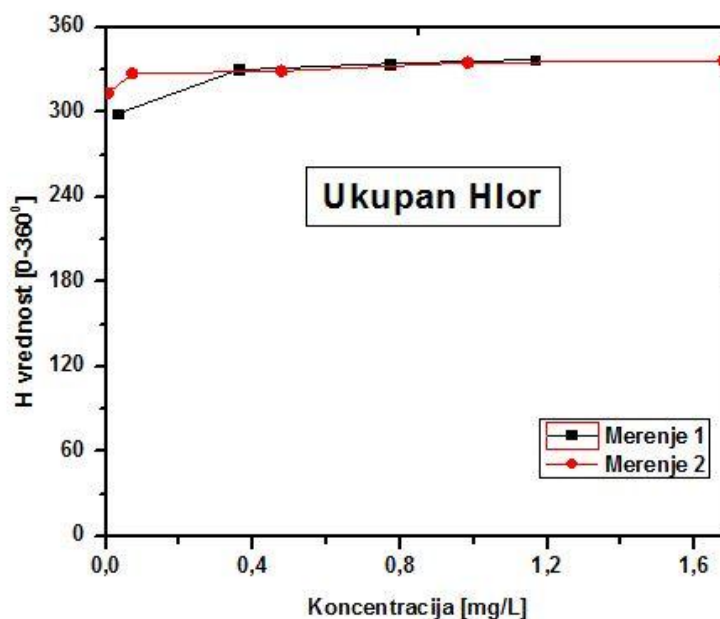


Slika 8.15. Upoređivanje nijansi za nitrite

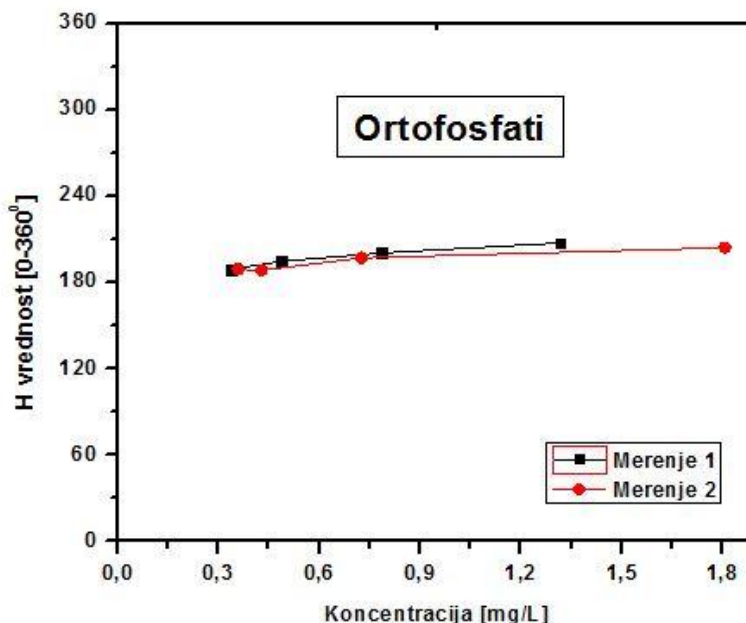
Za nitrite i ukupan hlor su primetna odstupanja u kalibracionim krivama za H parametar pri nižim koncentracijama, dok je kod viših koncentracija primetno optimalno preklapanje. U prvom merenju za nitrite proračunata talasna dužina je povišena u odnosu na talasnu dužinu korišćenu pri merenju sa UV-VIS spektrofotometrom, dok je za drugo merenje niža u odnosu na talasnu dužinu korišćenu pri merenju sa UV-VIS spektrofotometrom. Za hrom (VI) kalibraciona kriva za prvo merenje je ispod kalibracione krive za drugo merenje. Za ortofosfate nema većih odstupanja i proračunate talasne dužine su slične. Odstupanje u talasnoj dužini je povišeno jer je talasna dužina od 650 nm na kojoj se pomoću UV-VIS spektrofotometra analiziraju ortofosfati izvan opsega senzora. Kalibracione krive prate isti trend kod svih parametara, odstupanja su mala i u dozvoljenim granicama.



Slika 8.16. Upoređivanje nijansi za hrom (VI)



Slika 8.17. Upoređivanje nijansi za ukupan hlor



Slika 8.18. Upoređivanje nijansi za ortofosfate

8.2.1 ODREĐIVANJE APSORPCIONOG SPEKTRA SA SIS

Prilikom razvoja KFOS sprovedena su komparativna merenja talasnih dužina sa UV-VIS spektrofotometrom i SIS (tabela 8.9). UV-VIS spektrofotometar je podešen da meri koncentracije analiziranih hemijskih parametara na tačno definisanim talasnim dužinama. SIS je korišćen za određivanje apsorpcionog spektra. Očitani apsorpcioni maksimumi dobijeni sa SIS su upoređeni sa

definisanim talasnim dužinama za UV-VIS spektrofotometar. Cilj ispitivanja spektra sa SIS je bio da se potvrde definisane talasne dužine podešene za UV-VIS spektrofotometar za pet analiziranih hemijskih parametara (tabela 8.9).

Tabela 8.9. Poređenje definisanih talasnih dužina na UV-VIS spektrofotometru i apsorpcionih maksimuma izmerenih sa SIS

Parametri	UV-VIS spektrofotometar [nm]	SIS [nm]	Relativno odstupanje [%]
Ukupan hlor	530	533	0,56
Nitriti	507	510	0,59
Hrom (VI)	540	544	0,74
Sulfati	450	435	3,4
Ortofosfati	680	717	5,44

Reakcijom ukupnog hlora i DEPD-a nastaje Vursterova boja (slika 4.2) koja apsorbuje u opsegu talasnih dužina od 430 do 580 nm [44]. Apsorpcioni spektar za Vursterovu boju izmeren sa SIS daje dva pika sa maksimumima na 512 nm i 555 nm (slika 8.19). U literaturi su prikazana merenja apsorpcionog spektra za Vursterovu boju sa maksimumima na 512 nm i 553 nm [44]. Merenjem apsorpcije između 510 nm i 515 nm se postiže maksimalna osetljivost. Za DEPD metode, UV-VIS spektrofotometar je podesen da meri koncentraciju analiziranih parametara na 530 nm zato što region između pikova minimizira varijacije u talasnoj dužini, obezbeđuje precizne rezultate na različitim uređajima i proširuje radni opseg za merenja na pojedinim instrumentima [44].

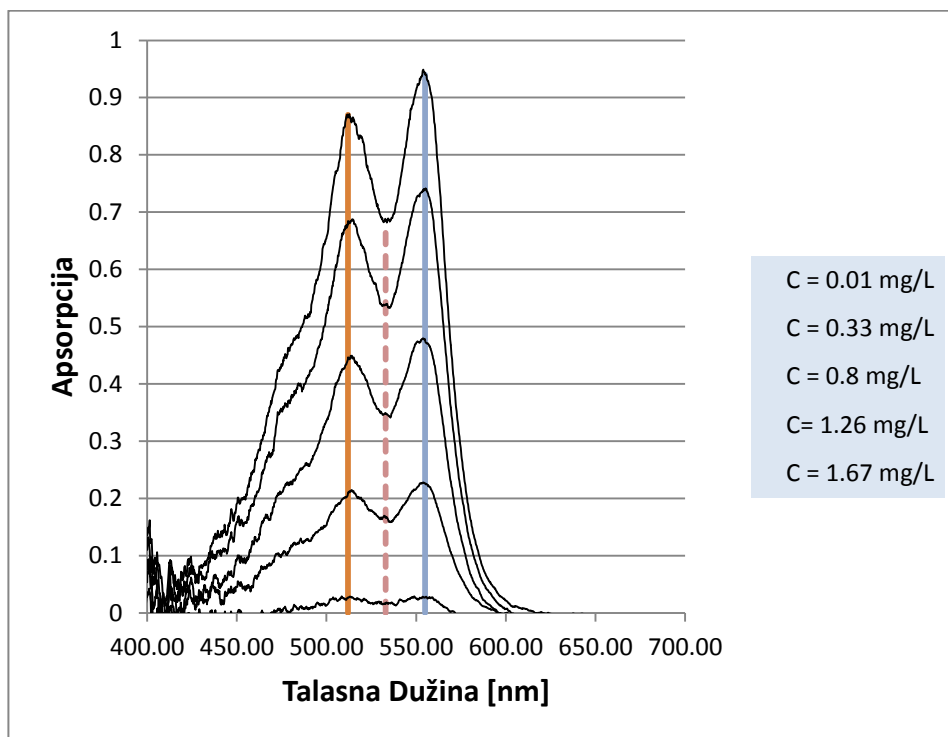
Koncentracija nitrita se meri na različitim talasnim dužinama u zavisnosti od primenjene metode [165]. Za merenje nitrita je korišćena metoda diazotacije gde dolazi do reakcije nitrita sa sulfanilinskom kiselinom i formira se diazoniumova so koja rastvoru daje roze boju. Merenje koncentracije nitrita na UV-VIS spektrofotometru se odigrava na 507 nm [166]. Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS je prikazan na slici (8.20) sa maksimumom apsorpcije od 510 nm.

Za merenje hroma (VI) korišćena je metoda reakcije sa 1,5-Difenil karbonhidrazidom. Reagens koji se dodaje u uzorak sadrži kiseli puferski sistem u kombinaciji sa 1,5-Difenil karbonhidrazidom koji u reakciji sa prisutnim hromom (VI) daju ljubičastu boju. Merenje koncentracije hroma na UV-VIS spektrofotometru se izvodi na talasnoj dužini od 540 nm. Apsorpcioni spektar za hrom (VI) izmeren sa SIS je prikazan na slici (8.21). Maksimum apsorpcionog spektra je na 544 nm (slika 8.21). Dobijeni rezultati su u korelaciji sa rezultatima pronadjenim u literaturi [167, 168, 169, 170].

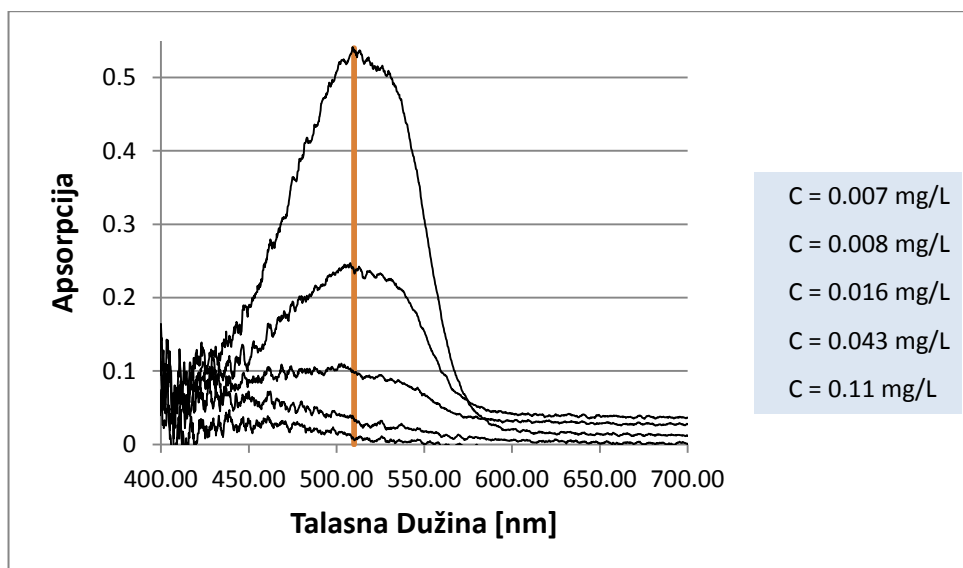
Sulfatni jon u uzorku reaguje sa barijumom iz reagensa i formira barijum sulfat. Koncentracija sulfata je proporcionalna mutnoći koja se formira u uzorku i meri se na talasnoj dužini od 450 nm (UV-VIS spektrofotometar). Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS je prikazan na slici (8.22) sa maksimumom apsorpcije na 435 nm. Apsorpcioni spektri za sulfate se razlikuju i zavise od metode i reagensa koji se dodaje u uzorak [171, 172].

U reakciji između ortofosfata sa jedne i amonijum molibdata i antimon kalijum tartarata sa druge strane nastaje jedinjenje antimon-fosfo-molibdat. Dodavanjem askorbinske kiseline antimon-fosfo-molibdat dobija plavu boju. Intenzitet boje je proporcionalan koncentraciji ortofosfata i očitava se na 680 nm (UV-VIS spektrofotometar). Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS za ortofosfate je prikazan na slici (8.23). Maksimum apsorpcije je 717 nm i 850 nm. U radu [173] je prikazan apsorpcioni spektar od 400 nm do 900 nm. Prikazano je da kompleks antimon-fosfo-molibdat najmanje apsorbuje plavu svetlost koja je u rasponu od 455 nm do 492 nm. Maksimum apsorpcije je blizu infra crvenog raspona svetlosti na oko 885 nm. Ako spektar očitava isključivo vidljivo zračenje najveća preciznost i osetljivost se postiže na talasnoj dužini od oko 700 nm [173]. Opseg rada SIS-a

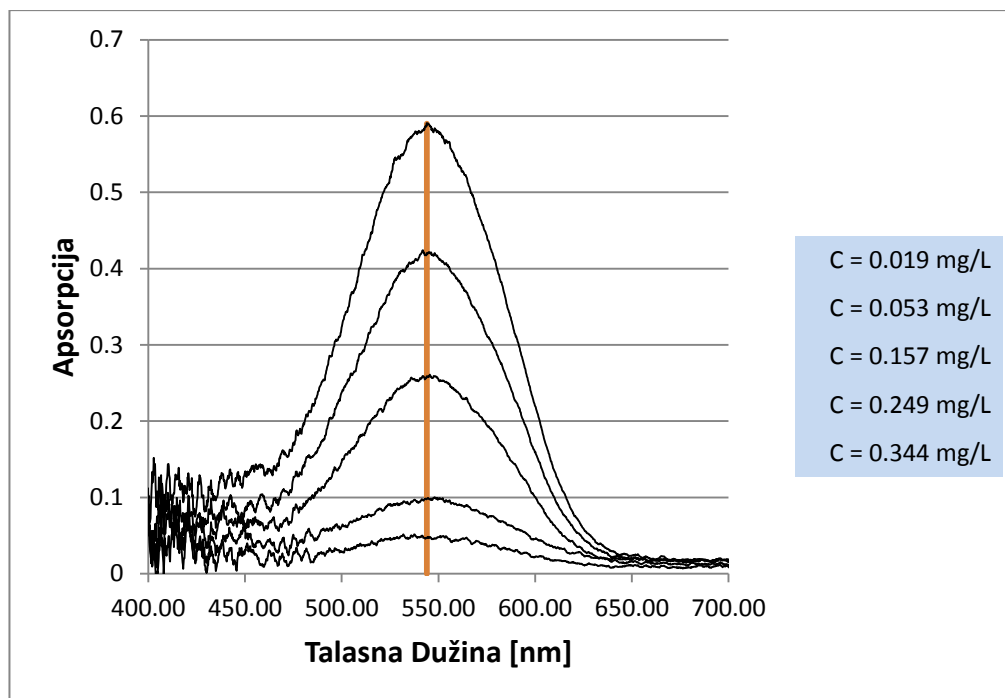
je od 400 nm do 850 nm sa maksimumom apsorpcije od 850 nm. Maksimum apsorpcije od 850 nm odstupa od podataka u literaturi jer je talasna dužina od 885 nm van opsega senzora. Međutim primetan je trend rasta apsorpcione krive (slika 8.23) što se poklapa sa rezultatima dobijenim u literaturi.



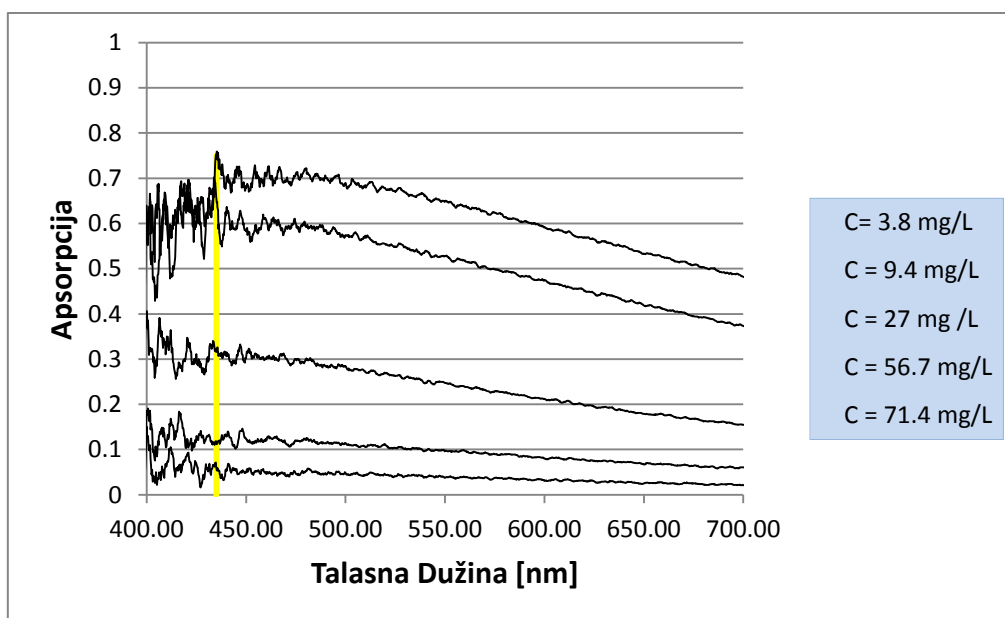
Slika 8.19. Apсорpcioni spektar izmeren sa SIS za ukupan hlor



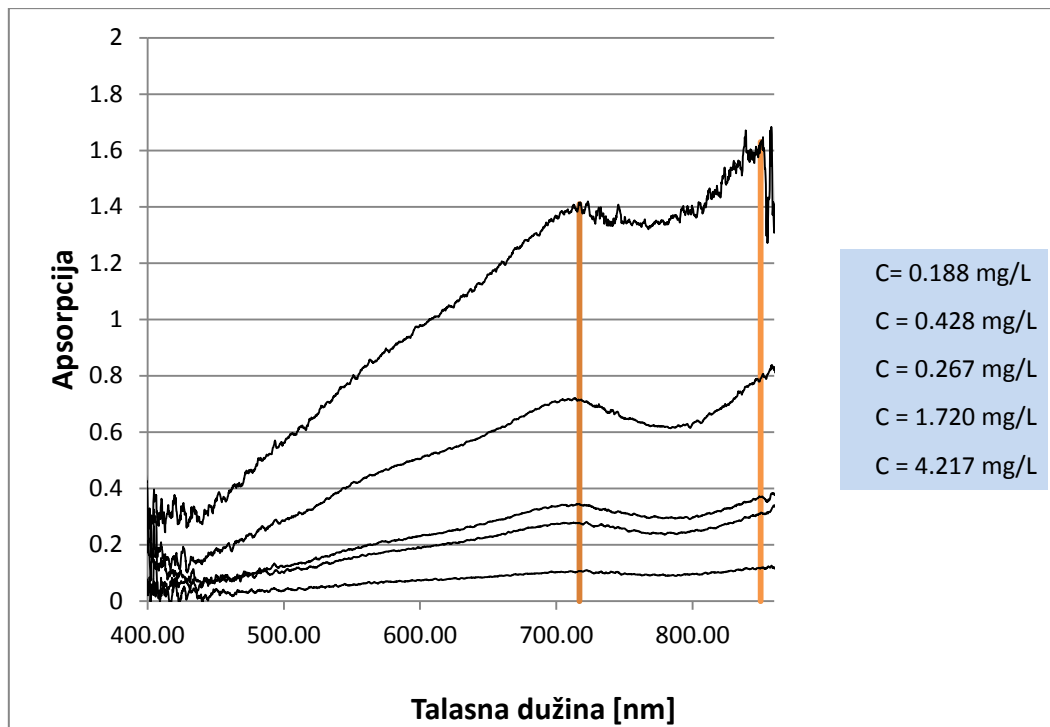
Slika 8.20. Apсорpcioni spektar izmeren sa SIS za nitrite



Slika 8.21. ApSORPCIONI SPEKTAR IZMEREN SA SIS ZA HROM (VI)



Slika 8.22. ApSORPCIONI SPEKTAR IZMEREN SA SIS ZA SULFATE



Slika 8.23. Apsorpcioni spektar izmeren sa SIS za ortofosfate

8.3 ODREĐIVANJE FIZIČKO-HEMIJSKIH PARAMETARA U OTPADNIM VODAMA SA KFOS

Nakon što je zaključeno da KFOS može da se koristi za monitoring kvaliteta površinskih voda, ispitana je mogućnost upotrebe senzora za otpadne vode. Uporedo sa merenjem neorganskih parametara u Dunavu je ispitivan kvalitet otpadne vode sa sanitarne deponije u Zrenjaninu. Uzorak procedne vode je prikupljen iz obodnih kanala na deponiji, dok su uzorci podzemne vode prikupljeni iz pijezometra koji su postavljeni po telu deponije. Uporednim analizama je merena koncentracija ortofosfata, nitrita, hroma (VI) i ukupnog hlora u otpadnim vodama.

Uporedne analize kojima je određivana koncentracija anjonskih neorganskih parametara u otpadnoj vodi sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS su sprovedene na isti način kao za površinske vode. Rezultati dobijeni za procednu i podzemnu vodu sa standardnim analitičkim metodama su upoređeni sa rezultatima dobijenim sa primenjenim KFOS.

Koncentracioni nivoi izmereni i komparirani sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS u procednoj i podzemnoj vodi su i prikazani u tabelama (8.10-8.11). Relativna odstupanja poredbenih vrednosti su veća od 10 %. Zaključeno je da metoda KFOS nije pogodna tehnika za analizu neorganskih parametara u kompleksnom visoko kontaminiranom medijumu otpadnih voda.

Procesom rastvaranja i degradacije otpada na otvorenim deponijama generišu se procedne vode koje mogu biti visoko kontaminirane organskim i neorganskim materijama. Na sastav i zagađenost procednih voda utiču oksido-redukциони procesi, rastvaranje organskih i neorganskih materija i supstanci u otpadu, mikrobiološki procesi razgradnje organskih materija, eksterni uslovi (temperatura, vlažnost, pritisak, brzina vetra, atmosferski, i drugi) kao i drugi varijabilni faktori (sastav otpada, debljina tela deponije, migracioni put tečnosti, apsorbovanje na granici međufaznih

slojeva, faza razlaganja otpada). Procedne vode sa deponije karakteriše neprijatan, toksičan i oštar miris, obojenost i visoke koncentracije zagađujućih supstanci. Mutni rastvori, suspenzije ili emulzije otežavaju kolorimetrijsku analizu. Uzroci visokog odstupanja u koncentraciji za merene parametre su heterogenost otpadnog medija, opterećenog različitim nečistoćama organskih i neorganskih materija koje utiču na apsorpciju i obojenost ispitivanog uzorka kontaminirane procedne vode.

Tabela 8.10. Poređenje koncentracija dobijenih sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS za procednu vodu iz obodnog kanala.

Parameter	Spektrofotometar (UV-VIS) [mg/L]	KFOS [mg/L]	Relativno odstupanje [%]
Ukupan hlor	0,07	1,955	>100
Hrom (VI)	0,022	0,0096	43
Nitriti	0,001	0,0906	>100
Ortofosfati	0,092	0,0013	98

Tabela 8.11. Poređenje koncentracija dobijenih sa spektrofotometrom (UV-VIS) i KFOS za podzemnu vodu iz pijezometra.

Parameter	Spektrofotometar (UV-VIS) [mg/L]	KFOS [mg/L]	Relativno odstupanje [%]
Ukupan hlor	0,511	0,7412	45
Hrom (VI)	0,001	0,0119	>100
Nitriti	0,007	0,108	>100
Ortofosfati	0,044	0,00043	98

Kompleksne interakcije heterogenog matriksa otpadne vode, ometajuće reakcije reagensa i nečistoća iz uzorka procedne vode i obojenost polaznog uzorka značajno utiču na koncentracione varijacije za analizirane parametre u otpadnoj vodi sa deponije. U ovoj fazi istraživanja KFOS ne može prihvatljivo da se koristi za monitoring otpadnih voda.

8.4 MERENJE UKUPNOG I REZIDUALNOG HLORA SA KFOS U VODI ZATVORENOG BAZENA

Kontinualni monitoring zatvorenih bazena je potreban tokom cele godine. U bazenskoj vodi kao pokazatelji kvaliteta se ispituju fizičko-hemijski i mikrobiološki parametri. Jedan od najvažnijih ispitivanih parametara je hlor, jer se koristi kao dezinfekciono sredstvo i može da dovede do promena karakteristika bazenske vode. Bazenska voda sadrži povećane koncentracije neorganskih i organskih materija, koje umanjuju dejstvo dezinfekcionog sredstva i postoji mogućnost nastajanja toksičnih jedinjenja u procesu dezinfekcije.

DEPD kolorimetrijska metoda je korišćena za merenje koncentracije ukupnog i rezidualnog hlora u laboratorijskoj analizi. Kao reagens za obe metode je korišćen DEPD u prahu čime su prevaziđeni nedostaci koje poseduje tečni DEPD reagens. Tečni DEPD reagens je nestabilan i postoji mogućnost oksidacije sa kiseonikom iz atmosfere, kao i oksidacije sa rastvorenim kiseonikom iz uzorka. Upotrebom DEPD reagensa u prahu minimizira se mogućnost oksidacije sa kiseonikom iz vazduha i smanjuje se mikrobiološka aktivnost. Kada se na odgovarajući način zaštiti od vlage, svetla i visokih

temperatura, DEPD u prahu je stabilan. Nedostatak kolorimetrijske DEPD metode kada se upotrebljava DEPD u prahu je veoma mali ostatak nerastvorenog reagensa koji se dodaje u uzorak.

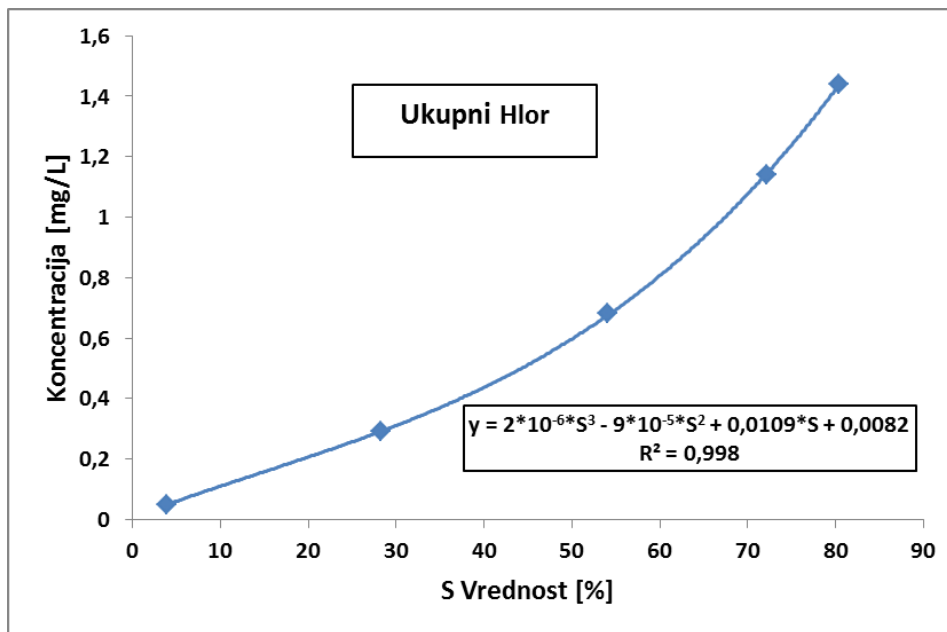
Merenje koncentracije ukupnog i rezidualnog hlora je osetljivo i zahteva delikatan proces, usled brze reakcije hlora sa neorganskim i organskim jedinjenjima. Postoje negativni uticaji u procesu prikupljanja, transporta i analize ukupnog i rezidualnog hlora u vodenom uzorku kao što su sunčeva svetlost, vreme reakcije, koncentracija reaktanata, salinitet, zamućenost, pH vrednost i temperatura. Usled ovih negativnih faktora, uzorak sveže vode mora biti analiziran odmah posle sakupljanja. U procesu merenja ukupnog i rezidualnog hlora visok uticaj ima vreme proteklo između uzorkovanja i analize uzorka.

Nakon dodavanja reagensa u uzorak, ukupni hlor reaguje sa N,N-dietil-p-fenilendiaminom (DEPD) i tokom oksidacije nastaju dve hemijske specije, obojeni produkt ("Würster dye") i produkt bez boje (imini) (slika 4.2). Proporcija prelaska obojenog produkta u produkt bez boje povezana je sa oksidacijom hlora. Neophodno je da oksidacioni odnos između hlora i DEPD ostane visok da bi se minimiziralo opadanje boje. "Würster dye" je relativno stabilna specija na neutralnim pH vrednostima i daje purpurnu (magenta) boju u DEPD kolorimetrijskim testovima. Dodatnu oksidaciju u uzorku vode može da izazove rastvoreni kiseonik, čime se pojačava nastanak obojenog produkta i povećanje intenziteta boje. Uzorak vode koji je izložen svetlosti i sadrži katjone metala u tragovima može da katalizuje oksidaciju. Daljom oksidacijom DEPD-a dolazi do nastanka nestabilnog jedinjenja bez boje, imina, koji sa vremenom dovodi do opadanja boje u uzorku. Intenzitet boje u vodenom uzorku je proporcionalan koncentraciji analiziranog kontaminanta.

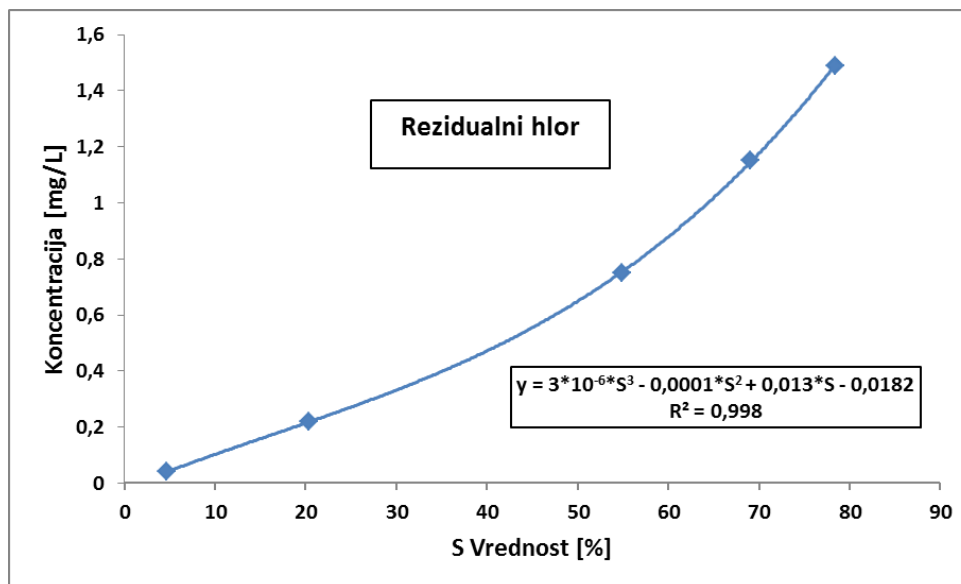
Za tačno i precizno određivanje hlora, uzimajući u obzir kinetičku brzinu oksidacije i transformacione promene hlora, uzorci bazenske vode su prikupljeni dnevno i propisno transportovani do laboratorije. Proces uzorkovanja sveže vode sa zatvorenog bazena je ponovljen u periodu od deset dana. Koncentracije dobijene sa KFOS i UV-VIS spektrofotometrom su upoređene da bi se ispitala efikasnost, pouzdanost i ponovljivost primenjenog KFOS senzora. Parametri posmatrani u vodi iz zatvorenog bazena su ukupni i rezidualni hlor.

Koncentracije ukupnog i rezidualnog hlora su merene na osnovu individualnih kalibracionih krivih i zajedničke kalibracione krive. Koncentracija ukupnog i rezidualnog hlora je izračunata na osnovu S parametra i prenosne funkcije. Prenosne funkcije su proračunate na osnovu kalibracionih krivih i predstavljaju polinomne funkcije. Individualne kalibracione krive za ukupni i rezidualni hlor, zajedno sa prenosnom funkcijom i vrednostima disperzije su prikazani na slikama (8.24-8.25). Kalibracione krive su dobijene fitovanjem odziva senzora (S vrednost) u odnosu na referentni uzorak.

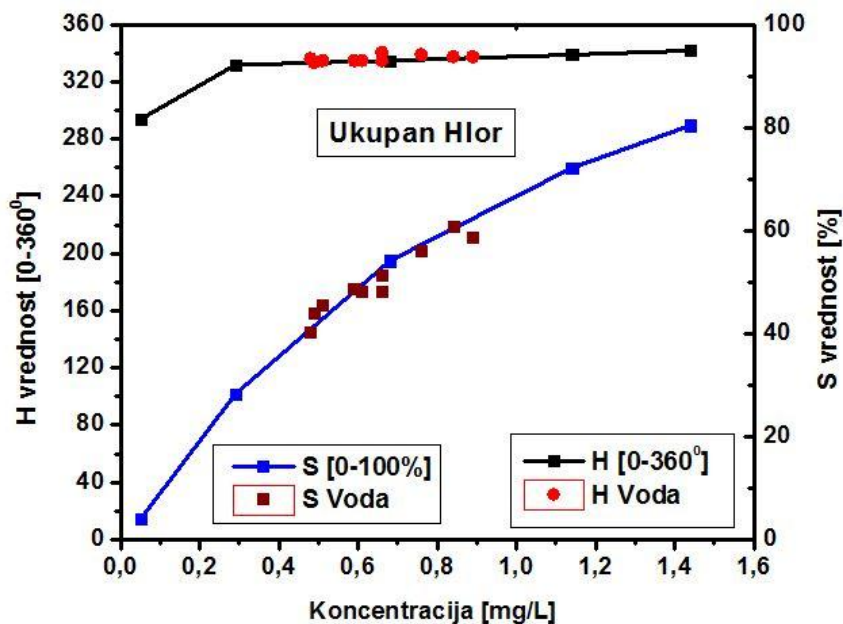
Primenjeni sensor određuje H, S i V vrednost na osnovu boje analiziranog vodenog uzorka. H i S vrednosti za ukupni, rezidualni i spajkovani rezidualni hlor su merene na osnovu individualnih kalibracionih krivih i prikazane na slikama (8.26-8.28). Slike prikazuju promenu H i S vrednosti sa promenom koncentracije za ispitivani hlorni analit. V vrednost za oba parametra je približno konstantna i zbog toga V vrednost ne može da se koristi za određivanje koncentracije ukupnog i rezidualnog hlora sa KFOS.



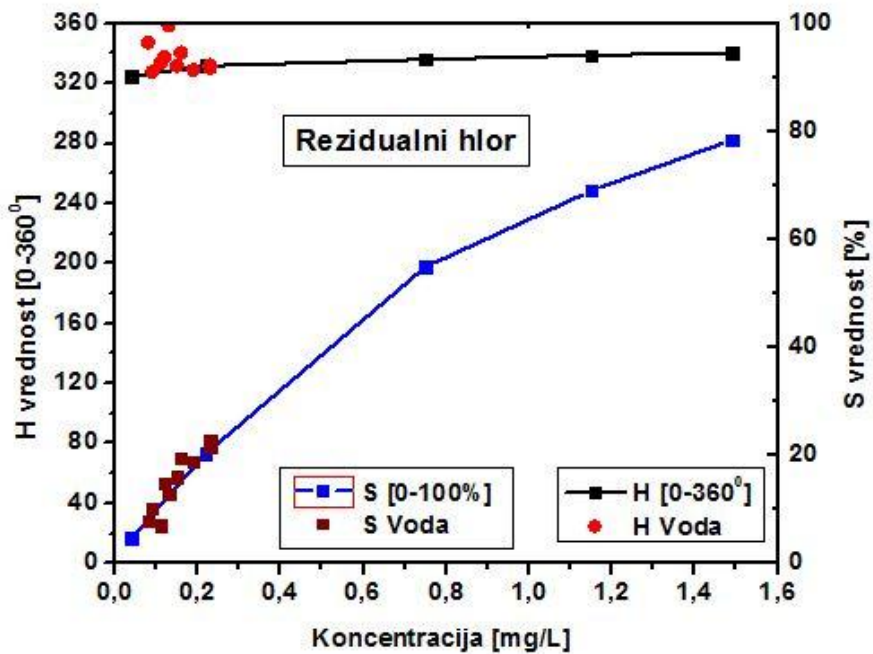
Slika 8.24. Kalibraciona kriva za ukupni hlor



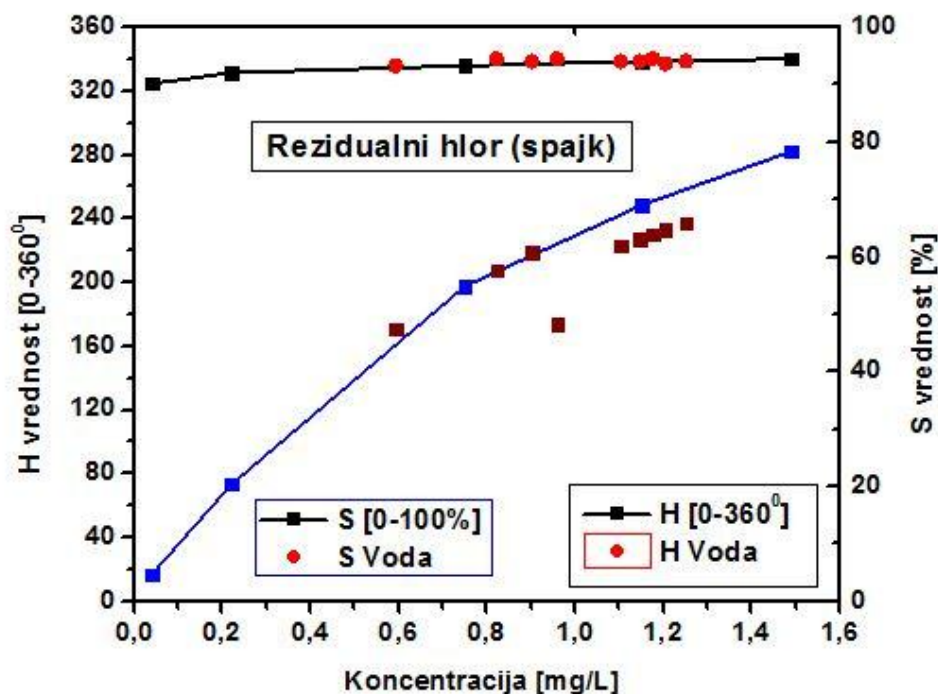
Slika 8.25. Kalibraciona kriva za rezidualni hlor



Slika 8.26. H i S vrednosti u zavisnosti od koncentracije ukupnog hlora

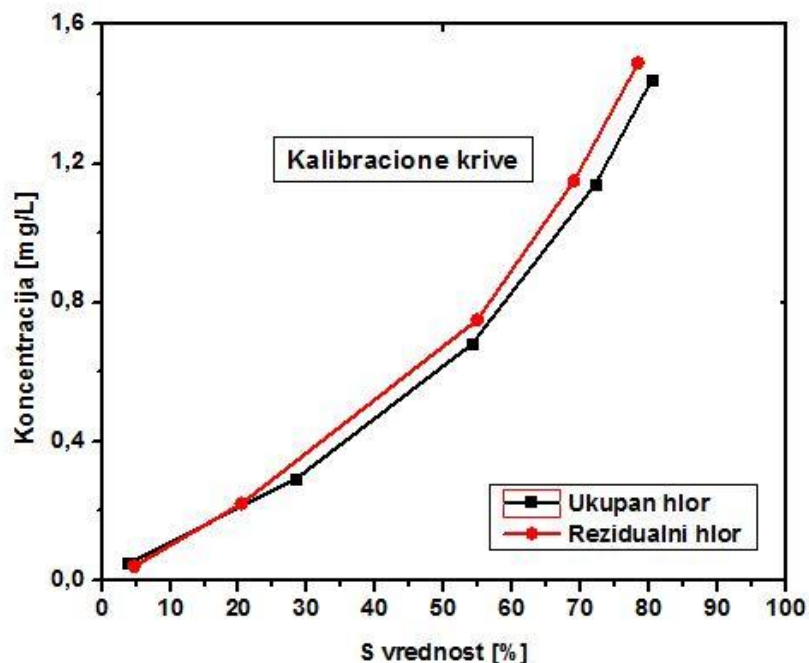


Slika 8.27. H i S vrednosti u zavisnosti od koncentracije rezidualnog hlora

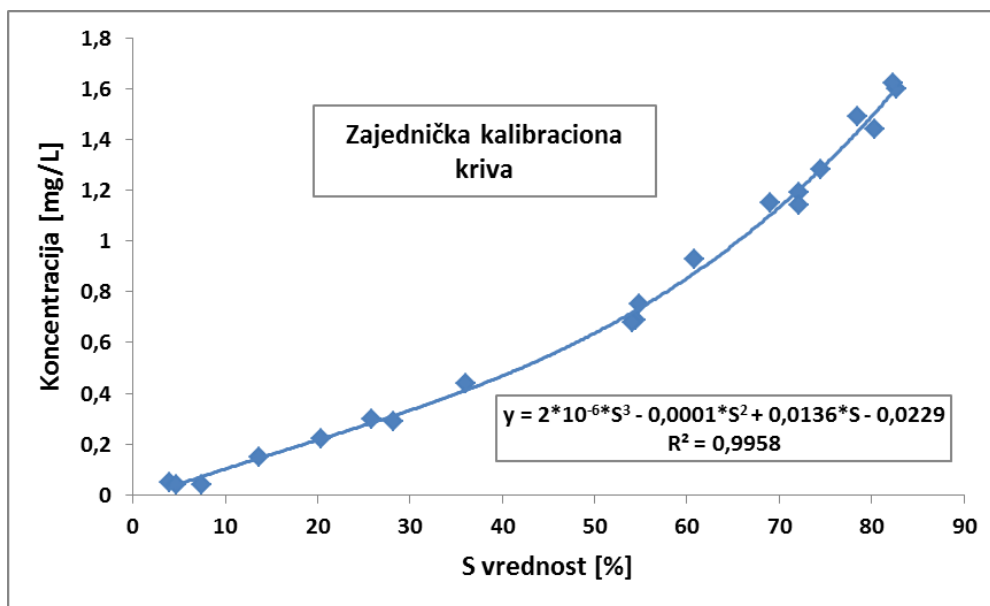


Slika 8.28. H i S vrednosti u zavisnosti od koncentracije spajkovanog rezidualnog hlora

Poređenje individualnih kalibracionih krivih sa promenom S vrednosti u zavisnosti od koncentracije za oba parametra je prikazano na slici 8.29. Individualne kalibracione krive za ukupni i rezidualni hlor su pripremljene na isti način sa istim standardnim rastvorom (kalijum permanganat) i merenja na UV-VIS spektrofotometru su sprovedena na istoj talasnoj dužini (λ) od 530 nm. Razblaženi rastvor kalijum permanganata se koristio kao standardni rastvor. Kalijum permanganat je jako oksidaciono sredstvo, jače od hlora, u reakciji sa DEPD formiraju se dva produkta reakcije, obojeni produkt i bezbojni. Za određivanje ukupnog hlora se dodaje reagens "DEPD Total Chlorine Reagent", dok se za rezidualni hlor dodaje "DEPD Free Chlorine powder pillows". Reagensi za određivanje ukupnog hlora i rezidualnog hlora se sastoje od karboksilata, natrijum fosfata, DEPD, dok je jedina razlika što reagens za ukupan hlor sadrži kalijum jodid dok reagens za rezidualni hlor sadrži dinatrijum EDTA (Etilen diamin tetra sirćetna kiselina). Dodavanjem reagensa za ukupni i rezidualni hlor dolazi do reakcije DEPD sa hlornim specijama od interesa i stvara se produkt purpurne boje. Uporednim poređenjem individualnih kalibracionih krivih pokazan je visok nivo preklapanja i zato je konstruisana nova zajednička kalibraciona kriva (slika 8.30).



Slika 8.29. Poređenje individualnih kalibracionih krivih za ukupan i rezidualni hlor



Slika 8.30. Nova zajednička kalibraciona kriva za ukupan i rezidualni hlor

Koncentracije ukupnog hlora i rezidualnog hlora u bazenskoj vodi su merene na osnovu S vrednosti sa KFOS. Fitovana je S vrednost koja se značajno menja sa koncentracionim fluktacijama za oba parametra (slika 8.26-8.28).

Uporedne koncentracije merene sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS za ukupan hlor su prikazane u tabelama 8.12 i 8.13. Za određivanje koncentracije ukupnog hlora korišćena je individualna kalibraciona kriva (tabela 8.12) i zajednička kalibraciona kriva (tabela 8.13).

Tabela 8.12. Uporedni rezultati merenja dobijeni za ukupan hlor sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS

Merenje	UV-VIS Spektrofotometar [mg/L]	KFOS [mg/L]	Apsolutno odstupanje [mg/L]
1	0,49	0,482	0,008
2	0,66	0,601	0,058
3	0,51	0,506	0,004
4	0,76	0,689	0,071
5	0,66	0,549	0,111
6	0,59	0,555	0,035
7	0,48	0,433	0,047
8	0,61	0,549	0,061
9	0,84	0,787	0,053
10	0,89	0,745	0,145

Tabela 8.13. Uporedni rezultati merenja dobijeni za ukupni hlor sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS za novu zajedničku kalibracionu krivu

Merenje	UV-VIS Spektrofotometar [mg/L]	KFOS [mg/L]	Apsolutno odstupanje [mg/L]
1	0,49	0,550	0,060
2	0,66	0,683	0,023
3	0,51	0,577	0,067
4	0,76	0,777	0,017
5	0,66	0,624	0,036
6	0,59	0,631	0,041
7	0,48	0,495	0,015
8	0,61	0,624	0,014
9	0,84	0,883	0,043
10	0,89	0,838	0,051

Apsolutne razlike za koncentracije ukupnog hlora su u rasponu od 0,004 mg/L do 0,071 mg/L kada je upotrebljena individualna kalibraciona kriva, izuzev u petom i desetom merenju gde apsolutna razlika odstupa od izabranog opsega. Prosečna apsolutna greška za izmerene koncentracije ukupnog hlora je 0,059 mg/L. Apsolutna razlika za koncentracije ukupnog hlora za zajedničku kalibracionu krivu je u rasponu od 0,014 mg/L do 0,060 mg/L, izuzev u trećem merenju gde je apsolutna razlika iznad upotrebljenog opsega. Prosečna apsolutna greška koncentracije za ukupan hlor je 0,0367 mg/L. Koncentracije za ukupan hlor su proračunate na osnovu polinomne prenosne funkcije (slika 8.30).

Koncentracije ukupnog hlora izmerene sa KFOS na osnovu individualne kalibracione krive su niže od koncentracija izmerenih sa UV-VIS spektrofotometrom (tabela 8.12). Naime, ako je koncentracija ukupnog hlora izmerena sa UV-VIS spektrofotometrom u rasponu od 0,49 mg/L do 0,89 mg/L, visok

nivo oksidacije se odigrava i rezultuje u povišenoj potrošnji ukupnog hlora u reakciji sa DEPD. Postojanje organskih materija u uzorku vode dovodi do oksidacije i dolazi do potrošnje ukupnog hlora. Potrošnja ukupnog hlora izaziva opadanje boje u uzorku vode sa vremenom proteklom između dva merenja. Oksidacija pri višim koncentracijama hlora dovodi do ubrzanog nastajanja imina (produkt oksidacije koji smanjuje boju u uzorku). Boja uzorka bazenske vode opada sa porastom vremena proteklog između merenja sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS, i samim tim dovodi do očitavanja smanjene koncentracije ukupnog hlora. U uzorak vode sa visokom koncentracijom ukupnog hlora je dodat DEPD reagens koji je u nedostatku i ne može da obezbedi potreban oksidacioni odnos, zbog čega nakon kratkog vremena dolazi do opadanja zasićenja boje.

Koncentracije ukupnog hlora izmerene sa KFOS na osnovu zajedničke kalibracione krive su povišene u odnosu na koncentracije izmerene sa UV-VIS spektrofotometrom (tabela 8.13). Nova zajednička kalibraciona kriva pri istim visokim koncentracijama ukupnog hlora ima niže vrednosti za S parametar u odnosu na individualnu krivu (slika 8.29). Zajednička kalibraciona kriva je pomerena ka višim koncentracijama i dobijene vrednosti za S parametar pokazuju više koncentracije od individualne kalibracione krive. Pomeranje kalibracione krive je razlog povišenih koncentracija za ukupan hlor, izmerenih u odnosu na koncentracije dobijene sa senzorom na osnovu individualne kalibracione krive i sa UV-VIS spektrofotometrom. Jedino odstupanje je primetno za peto i deseto merenje, kada su koncentracije dobijene sa KFOS manje od koncentracija merenih pomoću UV-VIS spektrofotometra. Razlog tome su velika odstupanja koncentracije ukupnog hlora izmerena sa KFOS (individualna kriva) u odnosu na UV-VIS spektrofotometar i povišene koncentracije KFOS (zajednička kalibraciona kriva) u odnosu na individualnu kalibracionu krivu, ali i dalje manje od koncentracije dobijene sa UV-VIS spektrofotometrom.

Rezultati dobijeni za ukupni hlor upotrebom individualnih kalibracionih krivih su poređeni sa rezultatima dobijenim sa novom zajedničkom kalibracionom krivom. Precizniji rezultati su postignuti upotrebom zajedničke kalibracione krive, s obzirom na to da su apsolutna i prosečna odstupanja u koncentraciji manja u odnosu na individualnu kalibracionu krivu. Zajednička kalibraciona kriva je preciznija jer prikazuje veće vrednosti za koncentraciju ukupnog hlora u odnosu na individualnu kalibracionu krivu i nadoknađuje gubitak ukupnog hlora sa vremenom koje je proteklo između merenja sa UV-VIS spektrofotometrom i primenjenim senzorom.

Uporedne koncentracije merene sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS za rezidualni hlor su prikazane u tabelama 8.14 i 8.15. Apsolutna razlika za rezidualni hlor za individualnu kalibracionu krivu je u rasponu od 0,001 mg/L do 0,060 mg/L. Odstupanje apsolutne razlike od upotrebljenog opsega je vidljivo za treće, deveto i deseto merenje. Prosečna apsolutna greška za izmerene koncentracije rezidualnog hlora je 0,026 mg/L.

Apsolutna razlika u koncentraciji za rezidualni hlor izmerena u odnosu na zajedničku kalibracionu krivu je u koncentracionom opsegu od 0,002 mg/L do 0,060 mg/L, izuzev trećeg, devetog i desetog merenja gde je apsolutna razlika iznad upotrebljenog opsega. Prosečna apsolutna greška koncentracije za rezidualni hlor je 0,0262 mg/L.

Rezidualni hlor je snažno oksidaciono sredstvo i njegova stabilnost i postojanost u vodenom medijumu su veoma niske. Tokom reakcije između rezidualnog hlora i DEPD, dva produkta hemijske reakcije su formirana, obojeni molekul "Würster dye" i bezbojni imini (slika 4.2). Kada DEPD reaguje sa niskom koncentracijom rezidualnog hlora, dominantna je "Würster dye" koja se drastično menja tokom vremena. Rezidualni hlor brzo reaguje sa različitim neorganskim materijama i sporije oksiduje organske materije. Neophodno je obezbediti visok oksidacioni odnos između rezidualnog hlora i DEPD da bi se minimizirala mogućnost opadanja boje. Visok nivo oksidacije dovodi do više potrošnje rezidualnog hlora posle određenog vremena i bezbojno jedinjenje tipa imina postaje dominantno. Deset minuta nakon dodavanja DEPD postiže se najbolja stabilnost boje i očitavanje

koncentracije rezidualnog hlora je najtačnije. Vreme proteklo između merenja sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS je u različitom rasponu (vreme proteklo između merenja sa komparativnim metodama je u rasponu od oko 20 minuta i tokom ovog vremena se odvija nizak nivo oksidacije). Ovo je konzistentno sa apsolutnim vrednostima za rezidualni hlor (tabela 8.14). Koncentracije izmerene sa KFOS su povišene u odnosu na koncentracije izmerene sa UV-VIS spektrofotometrom (tabela 8.14). Obojenost uzorka se povećava sa vremenom proteklim između merenja, što dovodi do očitavanja povišene koncentracije rezidualnog hlora sa senzorom u odnosu na primenjenu standardnu spektrofotometrijsku laboratorijsku metodu.

Tabela 8.14. Uporedni rezultati merenja dobijeni za rezidualni hlor sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS

Merenje	UV-VIS Spektrofotometar [mg/L]	KFOS [mg/L]	Apsolutno odstupanje [mg/L]
1	0,09	0,107	0,017
2	0,19	0,211	0,021
3	0,11	0,069	0,041
4	0,08	0,079	0,001
5	0,13	0,139	0,009
6	0,23	0,261	0,031
7	0,15	0,177	0,027
8	0,23	0,245	0,015
9	0,12	0,163	0,043
10	0,16	0,220	0,060

Tabela 8.15. Uporedni rezultati merenja dobijeni za rezidualni hlor sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS za novu zajedničku kalibracionu krivu

Merenje	UV-VIS Spektrofotometar [mg/L]	KFOS [mg/L]	Apsolutno odstupanje [mg/L]
1	0,09	0,107	0,017
2	0,19	0,211	0,021
3	0,11	0,068	0,042
4	0,08	0,078	0,002
5	0,13	0,140	0,007
6	0,23	0,258	0,028
7	0,15	0,178	0,028
8	0,23	0,243	0,013
9	0,12	0,164	0,044
10	0,16	0,220	0,060

Pri nižim koncentracijama ukupnog i rezidualnog hlora postoji visoko preklapanje između individualnih kalibracionih krivih. Dobijena zajednička kalibraciona kriva pri nižim koncentracijama se skoro preklapa sa individualnim kalibracionim krivama. Izmerene niske koncentracije sa zajedničkom kalibracionom krivom (tabela 8.15) su približno iste kao i koncentracije izmerene sa individualnom kalibracionom krivom za rezidualni hlor. Kako su koncentracije rezidualnog hlora niske u uzorcima bazenske vode i rezultati merenja dobijeni sa KFOS upotrebom individualne i zajedničke kalibracione krive su približno slični.

Rezultati dobijeni za rezidualni hlor upotrebom individualnih kalibracionih krivih su poređeni sa rezultatima dobijenim sa novom zajedničkom kalibracionom krivom. Rezultati dobijeni sa individualnom i zajedničkom krivom su praktično identični, s obzirom na to da postoji visok stepen preklapanja između posmatranih kalibracionih krivih.

Koncentracije rezidualnog hlora su izuzetno niske u bazenskoj vodi zbog čega su prikupljeni uzorci spajkovani sa poznatom koncentracijom standardnog rastvora jer je osetljivost KFOS uređaja niža pri niskim koncentracijama. Uporedne koncentracije merene sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS za spajkovani rezidualni hlor su prikazane u tabelama 8.16 i 8.17. Apsolutno odstupanje u koncentraciji za spajkovani rezidualni hlor dobijeno sa individualnom kalibracionom krivom je u opsegu od 0,044 mg/L do 0,217 mg/L, izuzev za peto, sedmo i osmo merenje kada apsolutna razlika u koncentraciji odstupa od upotrebljenog opsega. Prosečna apsolutna greška tokom merenja rezidualnog hlora u spajkovanim uzorcima je 0,167 mg/L. Apsolutno odstupanje u koncentraciji za spajkovani rezidualni hlor dobijen sa zajedničkom kalibracionom krivom je u opsegu od 0,0002 mg/L do 0,120 mg/L. Prosečno apsolutno odstupanje za spajkovani rezidualni hlor je 0,40 mg/L.

Tabela 8.16. Uporedni rezultati merenja dobijeni za spajkovani rezidualni hlor sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS

Merenje	UV-VIS Spektrofotometar [mg/L]	KFOS [mg/L]	Apsolutno odstupanje [mg/L]
1	0,65	0,694	0,044
2	0,94	1,076	0,136
3	0,86	0,973	0,113
4	0,95	0,998	0,048
5	1,03	1,262	0,232
6	0,9	1,117	0,217
7	0,98	1,217	0,237
8	0,89	1,159	0,269
9	0,98	1,187	0,207

Tabela 8.17. Uporedni rezultati merenja dobijeni za spajkovani rezidualni hlor sa UV-VIS spektrofotometrom i KFOS za novu zajedničku kalibracionu krivu

Merenje	UV-VIS Spektrofotometar [mg/L]	KFOS [mg/L]	Apsolutno odstupanje [mg/L]
1	0,65	0,611	0,039
2	0,94	0,883	0,057
3	0,86	0,812	0,048
4	0,95	0,829	0,120
5	1,03	1,010	0,020
6	0,9	0,911	0,011
7	0,98	0,9802	0,0002
8	0,89	0,940	0,050
9	0,98	0,960	0,020

Rastvor za spajkovani rezidualni hlor je dobijen dodavanjem rastvora kalijum permanganata. Dodavanjem kalijum permanganata razvijena boja u uzorku raste, što je proporcionalno očitavanju

viših koncentracija za rezidualni hlor. U uzorak je dodata poznata koncentracija kalijum permanganata koji je razblažen u destilovanoj vodi p.a. ("proanalysis"). Koncentracija rezidualnog hlora u uzorku je niska i tokom reakcije sa DEPD dolazi do slabe oksidacije koja dovodi do porasta boje u uzorku. Kalijum permanganat je veoma snažno oksidaciono sredstvo i u reakciji sa organskim materijama dolazi do visokog nivoa oksidacije. Kalijum permanganat je razblažen u destilovanoj vodi p.a., oksidacija je niska i boja u uzorku raste. Boja raste tokom vremena i porast boje je proporcionalan porastu koncentracije hlora. Koncentracije izmerene sa KFOS su povišene u odnosu na koncentracije izmerene sa UV-VIS spektrofotometrom što je korespondentno sa porastom boje tokom vremena (tabela 8.16).

Koncentracije izmerene sa KFOS na osnovu zajedničke kalibracione krive su niže od koncentracija izmerenih sa KFOS na osnovu individualne krive. Zajednička kalibraciona kriva je pomerena i pri istim vrednostima S parametra očitava niže koncentracije za spajkovani rezidualni hlor. Koncentracije izmerene sa KFOS su niže od koncentracija izmerenih UV-VIS spektrofotometrom (tabela 8.17). Izuzetak su sedmo i osmo merenje sa individualnom kalibracionom krivom kada je apsolutno odstupanje u koncentraciji uzorka sa spajkovanim rezidualnim hlorom najveće.

Rezultati dobijeni za spajkovani rezidualni hlor upotrebom individualnih kalibracionih krivih su upoređeni sa rezultatima dobijenim sa novom zajedničkom kalibracionom krivom. Precizniji rezultati su postignuti upotrebom zajedničke kalibracione krive, s obzirom na to da su apsolutna i prosečna odstupanja u koncentraciji manja u odnosu na individualnu kalibracionu krivu. Zajednička kalibraciona kriva je preciznija jer prikazuje manje vrednosti za koncentraciju u odnosu na individualnu krivu. Pri visokim koncentracijama brzo dolazi do promene boje zbog čega individualna kalibraciona kriva prikazuje više vrednosti koncentracije rezidualnog hlora u odnosu na spektrofotometrijsku UV-VIS metodu. Dobijena zajednička kalibraciona kriva prikazuje niže vrednosti za koncentraciju rezidualnog hlora od individualne kalibracione krive i na taj način se kompenzuje promena boje koja je nastala usled vremena koje je proteklo između merenja sa UV-VIS spektrofotometrom i primenjenim senzorom.

"Recovery" koncentracije rezidualnog hlora za uzorke bazenske vode bez i sa spajkovanjem su proračunate za UV-VIS spektrofotometar i KFOS uređaj (tabela 8.18) u cilju provere tačnosti primenjenih metoda.

Tabela 8.18. Tačnost metoda UV-VIS spektrofotometra i KFOS za rezidualni hlor

Broj merenja	Koncentracija sakupljenog uzorka (UV-VIS spektrofotometar) [mg/L]	Koncentracija spajkovanog uzorka (UV-VIS spektrofotometar) [mg/L]	"Recovery" (UV-VIS spektrofotometar) [%]	Koncentracija sakupljenog uzorka (KFOS) [mg/L]	Koncentracija spajkovanog uzorka (KFOS) [mg/L]	"Recovery" (KFOS) [%]
1	0,19	0,65	94,2	0.211	0.694	97.6
2	0,11	0,94	84,7	0.069	1.076	100.7
3	0,08	0,86	79,6	0.079	0.973	90.1
4	0,13	0,95	84	0.139	0.998	87,6
5	0,23	1,03	83,7	0.261	1.262	100.1
6	0,15	0,9	78,2	0.177	1.117	94.9
7	0,23	0,98	79,6	0.245	1.217	97.7
8	0,12	0,89	79,4	0.163	1.159	99.6
9	0,16	0,98	84,4	0.220	1.187	97.3

Tačnost DEPD kolorimetrijske senzorske metode je u rasponu od 87,6 % do 100,7 % i bolja je za sve analizirane uzorke nego tačnost standardne laboratorijske DEPD kolorimetrijske metode.

Ton boje je približno konstantan za sve analizirane uzorke bazenske vode (slika 8.26-8.28). Primenjeni KFOS registruje talasnu dužinu koja je najviše apsorbovana (dominantna talasna dužina) iz vidljivog dela spektra. Jednačina korišćena za proračun talasne dužine je prikazana u prethodnom poglavlju (8.1).

Koncentracije ukupnog i rezidualnog hlora su merene sa UV-VIS spektrofotometrom na talasnoj dužini od 530 nm. Odabrana talasna dužina minimizira varijacije u tačnosti između instrumenata i proširuje radni opseg primenjenog laboratorijskog instrumenta. Talasna dužina korišćena za merenja sa UV-VIS spektrofotometrom je upoređena sa talasnim dužinama proračunatim sa KFOS i rezultati su prikazani u tabelama 8.19, 8.20 i 8.21.

Tabela 8.19. Komparativni rezultati proračunate talasne dužine sa senzorom i spektrofotometrom na $\lambda=530$ za ukupan hlor

Parametri	Prosečni ton (H) za senzor [°]	Komplementarni ton [°]	Izračunata odgovarajuća talasna dužina [nm]	Relativna razlika [%]
1	333	153	531,7	0,32
2	335	155	529,5	0,1
3	335	155	529,5	0,1
4	339	159	525,1	0,93
5	340	160	524	1,7
6	335	155	529,5	0,1
7	336	156	528,4	0,31
8	335	155	529,5	0,1
9	337	157	527,3	0,51
10	337	157	527,3	0,51

Tabela 8.20. Komparativni rezultati proračunate talasne dužine sa senzorom i spektrofotometrom na $\lambda=530$ za rezidualni hlor

Parametri	Prosečni ton za senzor [°]	Komplementarni ton [°]	Izračunata odgovarajuća talasna dužina [nm]	Relativna razlika [%]
1	327	147	538,3	1,56
2	329	149	536,1	1,15
3	333	153	531,7	0,32
4	347	167	516,3	2,59
5	358	178	504,2	4,87
6	330	150	535	0,94
7	332	152	532,8	0,52
8	332	152	532,8	0,52
9	337	157	527,3	0,51
10	340	160	524	1,7

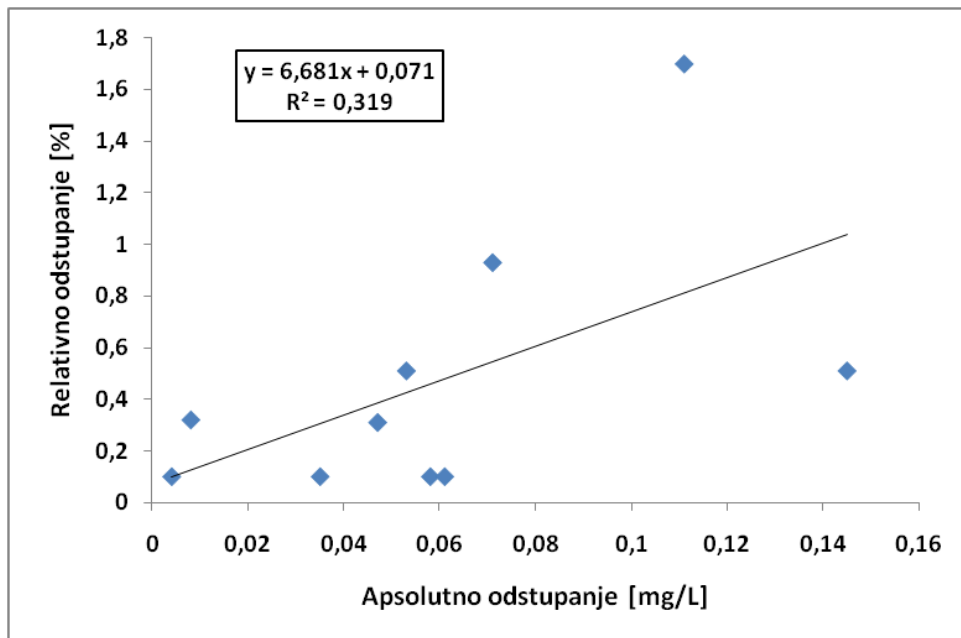
Tabela 8.21. Komparativni rezultati proračunate talasne dužine sa senzorom i spektrofotometrom na $\lambda=530$ za spajkovani rezidualni hlor

Parametri	Prosečni ton za senzor [°]	Komplementarni ton [°]	Izračunata odgovarajuća talasna dužina [nm]	Relativna razlika [%]
1	336	156	528,4	0,3
2	339	159	525,3	0,89
3	337	157	526,8	0,61
4	340	160	523,7	1,19
5	339	159	525,3	0,89
6	336	156	528,4	0,3
7	335	155	529,9	0,02
8	337	157	526,8	0,61
9	337	157	526,8	0,61

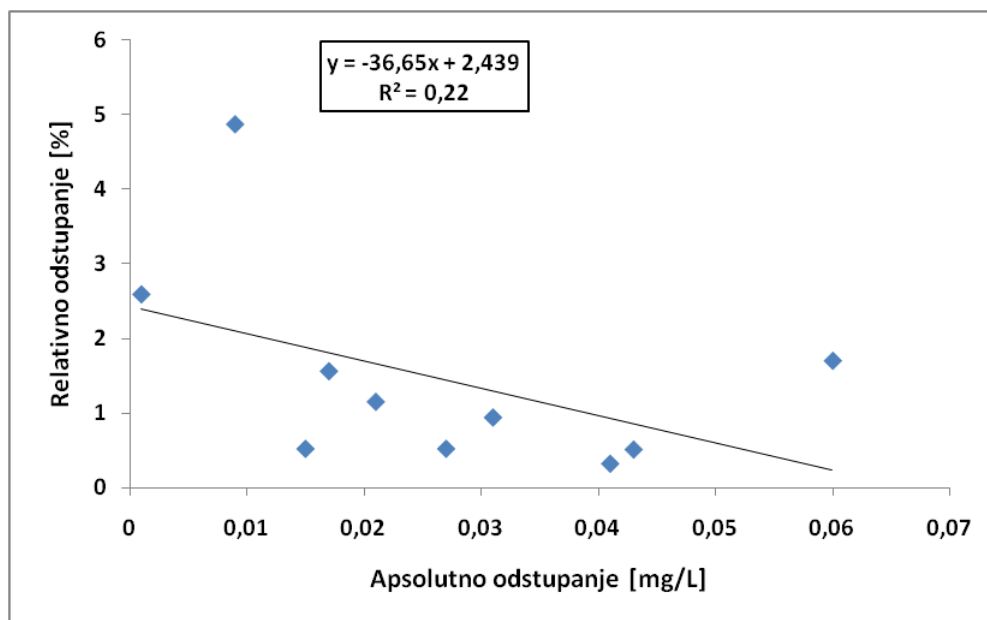
Relativna razlika u talasnim dužinama je između 0,1 % i 1,7 % za ukupan hlor, 0,32 % i 4,87 % za rezidualni hlor i 0,3 % do 1,14 % za spajkovani rezidualni hlor. Merenja za sve parametar su u dozvoljenom opsegu i manja od 10 %.

Regresiona analiza je primenjena da se ispita da li postoji zavisnost između apsolutnog odstupanja u koncentraciji i relativnog odstupanja u talasnim dužinama za sve merene parametre, čime bi se smanjila greška tokom merenja. Korelaciona analiza je korišćena da bi se utvrdio stepen zavisnosti između apsolutnog odstupanja i relativnog odstupanja. Dijagram rasipanja, linearni regresioni model i koeficijent determinacije su prikazani na slikama 8.31-8.33.

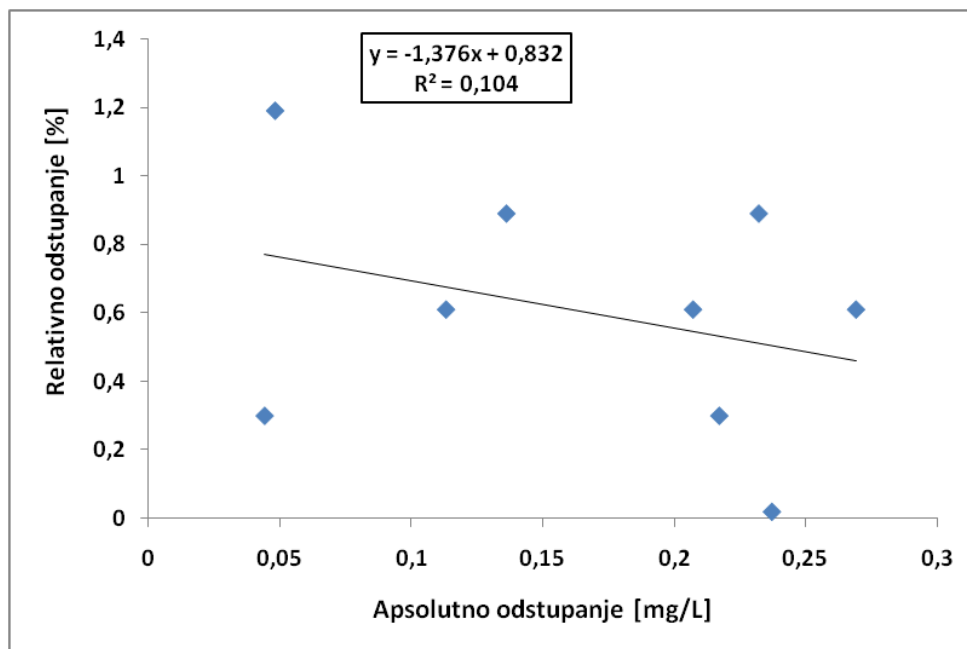
Koeficijent korelacije za ukupan hlor iznosi $r = 0,56$. Na osnovu koeficijenta korelacije ustanovljeno je da zavisnost između apsolutnog i relativnog odstupanja ima značajnu korelaciju. Dijagram rasipanja za ukupni hlor predstavlja rastući regresioni model (slika 8.31). Koncentracija ukupnog hlora se menja sa vremenom, i povećanjem apsolutne razlike dovodi do većih odstupanja u nijansi boje, a samim tim i u talasnoj dužini vodenog uzorka. Koeficijent korelacije za rezidualni hlor je $r = 0,47$, i potvrđuje slabu korelaciju između apsolutnog i relativnog odstupanja. Dijagram rasipanja za rezidualni hlor predstavlja opadajući regresioni model (slika 8.32); sa opadanjem relativnog odstupanja dolazi do porasta apsolutnog odstupanja u koncentraciji. Koncentracije rezidualnog hlora su veoma niske i brzo se menjaju sa vremenom. Zbog toga se boja vodenog uzorka intenzivno menja sa povećanjem koncentracije. Koeficijent korelacije za spajkovani rezidualni hlor je $r=0,32$, čime se potvrđuje slaba korelacija između apsolutnog i relativnog odstupanja. Dijagram rasipanja za spajkovani rezidualni hlor predstavlja opadajući regresioni model (slika 8.33), sa opadanjem relativnog odstupanja dolazi do porasta apsolutnog odstupanja u koncentraciji. Koeficijent korelacije je manji od 0,6 što ukazuje na to da greška tokom merenja nije jako povezana sa razlikom u koncentraciji i talasnoj dužini i da na veličinu greške utiču drugi faktori.



Slika 8.31. Linearni regresioni model i koeficijent determinacije za ukupni hlor



Slika 8.32. Linearni regresioni model i koeficijent determinacije za rezidualni hlor



Slika 8.33. Linearni regresioni model i koeficijent determinacije za spajkovani rezidualni hlor

Rezultati dobijeni u okviru eksperimentalnog rada teze potvrđuju da KFOS može da se primenjuje za laboratorijska merenja ukupnog i rezidualnog hlora u uzorcima zatvorene bazenske vode. Rezultati KFOS-a u istraživačkim aktivnostima ukazuju na to da postoji mogućnost zamene standardnih analitičkih instrumenata koji se koriste za skupe laboratorijske analize. U cilju minimizacije negativnih eksternih uticaja na uzorak vode (sunčeva svetlost, salinitet, zamućenost, obojenost, pH, temperatura, vreme potrebno za odvijanje reakcije) i obezbeđivanja preciznih i pouzdanih podataka merenja koncentracije rezidualnog i ukupnog hlora, neophodno je skratiti vreme proteklo između prikupljanja uzorka i analiza.

9. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Sveobuhvatni monitoring programi stanja životne sredine su obavezni i visoko finansijski zahtevni. U doktorskoj disertaciji prikazan je kolorimetrijski fiber optički senzor koji na osnovu intenziteta boje u uzorku meri koncentraciju hemijskih parametara u površinskoj i bazenskoj vodi. Praćenje trendova u oblasti monitoringa vodnih tela preuzetih iz razvijenih zemalja i prihvatanje zakonskih i podzakonskih akata koji zahtevaju niže detekcione limite za organske i neorganske hemijske parametre zahtevaju nove i inovativne tehnologije sa boljim performansama od postojećih.

Standardnim laboratorijskim metodama je urađena analiza ključnih hemijskih parametara u površinskoj vodi reke Dunava. Postojeći limitirajući faktori standardnih laboratorijskih analiza zahtevaju novi pristup u razvoju senzora za monitoring kvaliteta vode. Kompleksnost analize, skupe hemikalije, mogućnost gubitka analita pri uzorkovanju, transportu, skladištenju i ekstrakciji uzorka predstavljaju limitirajuće faktore standardnih laboratorijskih metoda. Kada se uzorkovanje odvija na terenu koji je dosta udaljen od laboratorije, prikupljanje i transport uzorka može da traje do nekoliko dana čime je onemogućeno dobijanje trenutnih podataka o stanju vodnog tela. Dobijeni rezultati ukazuju na visok stepen samoprečišćavanja reke Dunava, gde zbog velike brzine i zapremine protoka uticaj direktno ispuštenih otpadnih voda u površinski medijum nije visok.

Kolorimetrijski fiber optički senzor je primenjen za merenje hemijskih parametara u površinskoj i bazenskoj vodi. KFOS je razvijen za merenje ključnih parametara kod kojih dolazi do brze varijacije u koncentraciji usled degradacionih i transformacionih procesa, kao i kod parametara čije su koncentracije izuzeno niske, te i male promene mogu dovesti do dobijanja nepouzdanih rezultata ispitivanja. Glavne prednosti senzora boje su jednostavna upotreba i kalibracija, pouzdanost, male dimenzije i upotreba intuitivnog korisnički orjentisanog HSV modela boja za određivanje koncentracija željenih parametara. U tezi je testiran "low-cost" senzor u laboratorijski kontrolisanim uslovima i pokazano je da može da se upotrebljava kao zamena za standardnu laboratorijsku opremu kao ekonomski isplativije rešenje. KFOS poseduje inovativan dizajn, a njegove prednosti (pasivni dizajn, otpornost na elektromagnetne uticaje, nepotrebna električna energija na mestu uzorkovanja) i atipična upotreba HSV modela boja, kao i jednostavan i lak način određivanja koncentracije željenih parametara u površinskoj i bazenskoj vodi, omogućavaju uspešnu primenu KFOS. Uređaj poseduje jednostavnu strukturu sa kolorimetrijskom sondom niske cene koja poseduje visoku preciznost i selektivnost.

Iz HSV modela boja, H parametar je upotrebljen kao indikator talasne dužine sa maksimalnom apsorpcijom koji je specifičan za svaki hemijski parametar, dok su S i V parametri korišćeni za određivanje koncentracije analita.

U disertaciji je dokazano da je multiparametarski uređaj KFOS osposobljen za merenje pet hemijskih parametara u površinskoj vodi: ortofosfata, nitrita, sulfata, katjona hroma (VI) i ukupnog hlora. Rezultati dobijeni komparativnim ispitivanjem sa KFOS i UV-VIS spektrofotometrom dokazuju efikasnost, preciznost i reproduktivnost u smislu ponovljivosti dobijenih podataka sa primenjenim senzorom. Relativno odstupanje je u opsegu od 2,31 % za sulfate do 6,20 % za ukupan hlor. Proračunate talasne dužine za KFOS imaju relativno odstupanje u opsegu od 0,2 % (za ukupan hlor i šestovalentni hrom (VI)) i 8,9 % (za sulfate) u odnosu na talasne dužine koje su podešene za rad UV-VIS spektrofotometra. Ponovljivost primenjenog KFOS je dokazana dodatnim merenjem gde je relativno odstupanje u koncentraciji za KFOS i spektrofotometar u opsegu od 3,04 % za ortofosfate (S vrednost) do 8,5 % za ortofosfate (V vrednost). Opseg relativnog odstupanja za proračunatu talasnu dužinu sa KFOS je od 0,5 % za ukupan hlor do 5,2 % za ortofosfate u odnosu na UV-VIS spektrofotometar.

Na osnovu rezultata je potvrđeno da nova, originalna i praktična metoda KFOS može efektivno da se koristi za merenje ortofosfata, nitrita, ukupnog hlora, hroma (VI) i sulfata u površinskoj vodi. Upoređeni rezultati dobijeni sa standardnom analitičkom metodom i KFOS se poklapaju i odstupanja su bila prihvatljiva u opsegu analitičkih greški. Relativna odstupanja za sve merene parametre su manja od 10 % što potvrđuje uspešnu upotrebu KFOS kao nove laboratorijske opreme za monitoring površinskih voda.

KFOS je osposobljen za merenje ukupnog hlora i rezidualnog hlora u bazenskoj vodi. Rezultati dobijeni komparativnim ispitivanjem potvrđuju primenljivost, efikasnost, pouzdanost i ponovljivost KFOS za ispitivanje kvaliteta bazenske vode. Apsolutna razlika za koncentracije ukupnog hlora je u rasponu od 0,014 mg/L do 0,060 mg/L, za rezidualni hlor od 0,002 mg/L do 0,060 mg/L, dok je za spajkovani rezidualni hlor 0,0002 mg/L do 0,120 mg/L. Proračunate talasne dužine za KFOS imaju relativno odstupanje u opsegu od 0,1 % i 1,7 % za ukupan hlor, 0,32 % i 4,87 % za rezidualni hlor i 0,3 % do 1,14 % za spajkovani rezidualni hlor u odnosu na talasne dužine koje su podešene za rad UV-VIS spektrofotometra. Rezultati dobijeni u okviru eksperimentalnog rada teže potvrđuju da KFOS može da se primenjuje za laboratorijska merenja ukupnog i rezidualnog hlora u uzorcima zatvorene bazenske vode. Merenje koncentracije ukupnog i rezidualnog hlora je osetljivo i zahteva delikatan proces, usled brze reakcije hlora sa neorganskim i organskim jedinjenjima. U cilju minimizacije negativnih eksternih uticaja na uzorak vode (sunčeva svetlost, salinitet, zamućenost, obojenost, pH, temperatura, vreme potrebno za odvijanje reakcije) i obezbeđivanja preciznih i pouzdanih podataka merenja koncentracije rezidualnog i ukupnog hlora, neophodno je skratiti vreme proteklo između prikupljanja uzorka i analiza.

Kontinualna poboljšanja karakteristika i performansi KFOS bi omogućile upotrebu ovog uređaja za veliki opseg merenja uz poboljšanje tačnosti uređaja. Strukturne komponente za izradu uređaja (plastična optička vlakna, LED diode, itd.) imaju prihvatljivu cenu, zbog čega su troškovi izrade uređaja zadovoljavajući i do pedeset puta manji od standardne opreme koja se koristi u laboratorijskim analizama. Upotrebom LED diode sa većim rasponom talasnih dužina postiže se poboljšana osetljivost i preciznost KFOS.

Primenjeno rešenje predstavlja laboratorijski prototip multiparametarskog uređaja za merenje pet parametara čija detekcija je važna sa aspekta zaštite životne sredine, pogotovo za monitoring površinskih voda, kao i za merenje dva osnovna parametra od velike važnosti u vodama zatvorenih bazena. Rezultati dobijeni u doktorskoj tezi potvrđuju dobre performanse primenjenog senzora, reproduktivnost u smislu ponovljivosti rezultata i mogućnost da se KFOS upotrebljava za merenje hemijskih parametara u akvatičnim medijumima. Rezultati dobijeni sa KFOS su u korespodenciji sa rezultatima dobijenim sa standardnim laboratorijskim metodama.

10. LITERATURA

- [1] Simeonov, V., Stratis, J.A., Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, A., Sofoniou, M., Kouimtzis, Th.: Assessment of the surface water quality in Northern Greece, *Water Research*, Volume 37, Issue 17, 2003, pp. 4119-4124.
- [2] Ouyang, Y., Nkedi-Kizza, P., Wu, Q.T., Shinde, D., Huang, C.H.: Assessment of seasonal variations in surface water quality, *Water Research*, Volume 40, Issue 20, 2006, pp. 3800-3810.
- [3] Liu, Z.H., Huang, S.B., Sun, G.P., Xu, Z.C., Xu, M.Y.: Phylogenetic diversity, composition and distribution of bacterioplankton community in the Dongjiang River, China, *FEMS Microbiology Ecology*, Volume 80, 2012, pp. 30-44.
- [4] Pesce, S.F., Wunderlin, D.A.: Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba City (Argentina) on Suquia River, *Water Research*, Volume 34, 2000, pp. 2915-2926.
- [5] Rayment, G.E., Higginson, F.R.: Book, Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods, 1992.
- [6] Directive of the European Parliament and of the Council 2000/60/ec establishing a framework for community action in the field of water policy, (Water Framework Directive) 2000.
- [7] Klainer, M.S., Thomas, R.J., Francis, C.J.: Fiber-optic chemical sensors offer a realistic solution to environmental monitoring needs, *Sensors and Actuators B*, Volume 11, 1993, pp. 81-86.
- [8] Holst, G., Mizaikoff, B.: Handbook of optical fiber sensing technology, Chapter: Fiber optic sensors for environmental applications, Edition 1, 2002.
- [9] Grattan, K.T.V., Sun, T.: Fiber optic sensor technology: an overview, *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 82, 2000, pp. 40-61.
- [10] Zakon O Zaštiti Životne Sredine ("Službeni glasnik RS" broj 135/2004, 36/2009, 36/2009 –dr. Zakon, 72/2009 – dr. Zakon i 43/2011- odluka US, 14/2016, 76/2018, 95/2018)
- [11] Zakon O Vodama ("Sl. glasnik RS", br. 30/2010, 93/2012, 101/2016, 95/2018)
- [12] Pravilnik o načinu i uslovima za merenje količine i ispitivanje kvaliteta otpadnih voda i sadržini izveštaja o izvršenom merenju ("Sl. glasnik RS", br. 33/2016)
- [13] Dimkić, M., Brauch, H.J., Kavanaugh, M.: Upravljanje podzemnim vodama u velikim rečnim slivovima, 2008, IWA Publishing.
- [14] Directive 2008/105/EC of European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal OJ L 348.
- [15] Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012).
- [16] Uredba o utvrđivanju Godišnjeg programa monitoringa statusa voda za 2018. godinu ("Sl. glasnik RS", br. 35/2018).
- [17] Council Directive 98/83/EC, quality of water intended for human consumption, November 1998, published: Official Journal L 330.

- [18] Pravilnik o parametrima ekološkog i hemijskog statusa površinskih voda i parametrima hemijskog i kvantitativnog statusa podzemnih voda ("Sl. glasnik RS", br. 74/2011)
- [19] Milojković, S.: Fizičko-hemijski i mikrobiološka ispravnost vode za piće u seoskim naseljima na teritoriji grada Požarevca, Specijalistički rad, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, 2014, Beograd-Zemun.
- [20] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012, 1/2016)
- [21] Takić, Lj., Mladenović-Ranisavljević, I., Nikolić, V., Nikolić, Lj., Vuković, M., Živković, N.: The assessment of the Danube water quality in Serbia, *Advanced technologies*, Volume 1, 2012, pp. 58-66.
- [22] Takić, Lj., Mladenović-Ranisavljević, I., Vasović, D., Đorđević, Lj.: The Assessment of the Danube River Water Pollution in Serbia, *Water Air Soil Pollut*, Volume 228, 2017, pp. 380-389.
- [23] Takić, Lj., Mladenović-Ranisavljević, I., Vuković, M., Mladenović, I.: Evaluation of the Ecochemical Status of the Danube in Serbia in Terms of Water Quality Parameters, *The Scientific World Journal*, Volume 2012, 2012, pp. 1-6.
- [24] Milanović, A., Kovačević-Majkić, J., Milojević, M.: Analiza kvaliteta vode Dunava u Srbiji-Problemi zagađenja i zaštite, *Bulletin of the Serbian Geographical Society*, Volume 2, 2010, pp. 47-68.
- [25] Novak, J., Vrana, B., Rusina, T., Okonski, K., Grabic, R., Neale, P., Escher, B., Macova, M., Ait-Aissa, S., Creusot, N., Allan, I., Hilscherova, K.: Effect-based monitoring of the Danube River using mobile passive sampling, *Science of the Total Environment*, Volume 636, 2018, 1608-1619.
- [26] Chapman, D., Bradley, C., Gettel, G., Gabor Hatvani, I., Hein, T., Kovacs, J., Liska, I., Oliver, D., Tanos, P., Trasy, B., Varbiro, G.: Developments in water quality monitoring and management in large river catchments using the Danube River as an example, *Environmental Science and Policy*, Volume 64, 2016, pp. 141-154.
- [27] Petrović, Lj.: Spatial development analysis of the Danube region in Serbia in the function of sustainable development, *Bulletin of the Serbian Geographical Society*, Volume 4, 2015, pp. 141-158.
- [28] Rančić, S., Anđelković, T.: *Analitička hemija životne sredine*, Prirodno matematički fakultet, Niš, 2010
- [29] Kukučka, M., Kukučka, N.: *Fizičko-Hemijski sastav svetskih prirodnih voda*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 2013.
- [30] Ritter, L., Solomon, K., Sibley, P., Hall, K., Keen, P., Mattu, G., Linton, B.: Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the walkerton inquiry, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, Volume 65, 2002, pp. 1-142.
- [31] Leleš, B., Nikolić, T.: Eutrofikacija i ekosistemske usluge akumulacije Zobnatica, *Vodoprivreda* 0350-0519, Volume 47, Issue 273-275, 2015, pp. 131-139.
- [32] Sullivan, T.J., Cosby, B.J., Tonnessen, K.A., Clow, D.W.: Surface water acidification responses and critical loads of sulfur and nitrogen deposition in Loch Vale watershed, Colorado, *Water Resources Research*, Volume 41, 2005, pp. 1-15.

- [33] Minh, L.Q., Tuong, T.P., van Mensvoort, M.E.F., Bouma, J.: Contamination of surface water as affected by land use in acid sulfate soils in the Mekong River Delta, Vietnam, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Volume 61, 1997, pp. 19-27.
- [34] Gabriel, M., Redfield, G., Rumbold, D.: Appendix 3B-2: Sulfur as a Regional Water Quality Concern in South Florida, 2008 South Florida Environmental Report.
- [35] Kelly, W., Panno, S., Hackley, K.: The Sources, Distribution, and Trends of Chloride in the Waters of Illinois, *Scientific Investigations Report 2012–Bulletin B-74*.
- [36] Mullaney, J., Lorenz, D., Arntson, A.: Chloride in Groundwater and Surface Water in Areas Underlain by the Glacial Aquifer System, Northern United States, *Scientific Investigations Report 2009–5086, National Water-Quality Assessment Program*
- [37] Mužinić, D., Vrček, D., Ivanišević Malčić, A., Matijević, J., Rošin Grget, K., Jukić Krmek, S.: The Concentration of Fluorides in tap Water and Commercial Bottled Beverages, *Acta Stomatol Croatia*, Volume 46, Issue 1, 2012, pp. 23-30.
- [38] Waziri, M., Musa, U., Hati, S.: Assessment of Fluoride Concentrations in Surface Waters and Groundwater Sources in Northeastern Nigeria, *Resources and Environmental*, Volume 2, Issue 2, 2012, pp. 67-72.
- [39] Berger, T.: Doctoral dissertation, Fluoride in surface water and groundwater in southeast Sweden – sources, controls and risk aspects, Department of Biology and Environmental Science, Linnaeus University, Kalmar, Sweden, 2016.
- [40] Moraetis, D., Nikolaidis, N.P., Karatzas, G.P., Dokou, Z., Kalogerakis, N., Palaiogianni-Bellou, A., Winkel, L.H.E.: Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece, *Applied Geochemistry*, Volume 27, 2012, pp. 1170-1178.
- [41] Kotas, J., Stasicka, Z.: Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, Volume 107, 2000, pp. 263-283.
- [42] Dalmacija B., Ivančević-Tumbas I.: Kvalitet voda za rekreaciju: kako ga postići i očuvati, Novi Sad, Institut za hemiju, 2001.
- [43] Klačnja M.: Kvalitet vode za industriju pića - tehnøkonomski aspekt. V savetovanje industrije alkoholnih i bezalkoholnih pića i sirćeta, Vrnjačka Banja, 2000, Zbornik radova 49-56.
- [44] Harp, D.: Book, *Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater*, Issue 17, 2002.
- [45] DIN (Deutsches Institut For Normung), (1997) Treatment and disinfection of water used in bathing facilities, Part 1: General requirements. Berlin, Beuth Verlag (DIN 19643-1: 1997-04), Citirano iz (WHO,2000)
- [46] WHO Guidelines for safe recreational - water environments, Volumen 2: Swimming pool, spas and similar recreational- water environments. Final draft for consultation. World Health Organization 2000.
- [47] White, G.C.: *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 3rd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [48] Harp, D.L.: *A Specific and Effective Method for Controlling Chloramination of Waters*, Hach Company, 2000.
- [49] Gordon, G., Cooper, W., Rice, R., Pacey, G.: *Disinfectant Residual Measurement Methods*, 2nd. ed., AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 1992, p. 62.

- [50] Antonić B.: Prečišćavanje vode bazena za kupanje, Panevropski univerzitet Apeiron, Banja Luka, 2013.
- [51] Thyagarajan, K., Ghatak, A.: Fiber optic essentials, publication, A John Wiley and Sons, Inc., 2007
- [52] Udd, E.: An overview of fiber-optic sensors, Review of Scientific Instruments, Volume 66, 1995, pp. 4015-4030.
- [53] Gholamzadeh, B., Nabovati, H.: Fiber Optic Sensors, World Academy of Science, Engineering and Technology, Volume 42, 2008, pp. 297-307.
- [54] Li, H.N., Li D.S., Song, G.B.: Recent applications of fiber optic sensors to health monitoring in civil engineering, Engineering Structures, Volume 26, 2004, pp 1647-1657.
- [55] Lee, B.: Review of the present status of optical fiber sensors, Optical Fiber Technology, Volume 9, 2003, pp. 57-79.
- [56] Chong, S.S., Aziz, A.R.A., Harun, S.W.: Fibre Optic Sensors for Selected Wastewater Characteristics, Sensors, Volume 13, 2013, pp. 8640-8668.
- [57] Ko, W.H., Chang, K.M., Hwang, G.J.: A fiber-optic reflective displacement micrometer, Sensors and Actuators A: Physical, Volume 49, 1995, pp. 51-55.
- [58] Buchade, P.B., Shaligram, A.D.: Simulation and experimental studies of inclined two fiber displacement sensor, Sensors and Actuators A: Physical, Volume 128, 2006, pp. 312-316.
- [59] Wylie, M.T.V., Colpitts, B.G., Brown, A.W.: Fiber optic distributed differential displacement sensor, Journal of Lightwave Technology, Volume 29, 2011, pp. 2847-2852.
- [60] Chaubey, S., Joshi, P., Kumar, M., Arya, R., Nath, A.K., Kher, S.: Design and development of long-period grating sensors for temperature monitoring, Sadhan, Volume 32, 2007, pp. 513-519.
- [61] Hocker, G.B.: Fiber-optic sensing of pressure and temperature, Applied Optics, Volume 18, Issue 9, 1979, pp. 1445-1448.
- [62] Selker, J.S., Thévenaz, L., Huwald, H., Mallet, A., Luxemburg, W., van de Giesen, N., Stejskal, M., Zeman, J., Westhoff, M., Parlange M.B.: Distributed fiber-optic temperature sensing for hydrologic systems, Water Resources Research, Volume 42, Issue 12, 2006, pp. W12202, 1-8.
- [63] Pinet, E.: Pressure measurement with fiber-optic sensors: commercial technologies and applications, 21st International Conference on Optical Fiber Sensors, Volume 7753, 2011, pp.0-4.
- [64] Jelic, M.G., Stupar, D.Z., Dakic, B.M., Bajic, J.S., Slankamenac, M.P., Zivanov, M.B.: An intensimetric contactless vibration sensor with bundle optical fiber for real time vibration monitoring, Intelligent Systems and Informatics (SISY), 2012, IEEE 10th Jubilee International Symposium, 2012, pp. 395-399.
- [65] Yeo, T.L., Sun, T., Grattan, K.T.V.: Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement, Sensors and Actuators A: Physical, Volume 144, Issue 2, 2008, pp. 280-295.
- [66] Leung, C.K.Y., Wan, K.T., Inaudi, D., Bao, X., Habel, W., Zhou, Z., Ou, J., Ghandehari, M., Wu, H.C., Imai M.: Review: optical fiber sensors for civil engineering applications, Materials and Structures, Volume 48, 2015, pp. 871-906.
- [67] Di, H., Xin, Y., Sun, S.: Electric current measurement using fiber-optic curvature sensor, Optics and Lasers in Engineering, Volume 77, 2016, pp. 26-30.

- [68] Tosi, D., Poeggel, S., Iordachita, I., Schena, E.: 11 - Fiber Optic Sensors for Biomedical Applications, *Opto-Mechanical Fiber Optic Sensors, Research, Technology, and Applications in Mechanical Sensing*, 2018, pp. 301-333.
- [69] Lau, K.S., Wong, K.H., Yeung, S.K., Chau, F.T.: Fiber Optic Sensors – Their Principles and Fabrication, *Journal of Chemical Education*, Volume 70, 1993, pp. 336-339.
- [70] Yin, S., Yu, F.T.S., Ruffin, P.B.: *Fiber Optic Sensors*, 2nd ed. New York: Taylor & Francis Group, 2008.
- [71] Chapeleau, X., Sedran, T., Cottineau, L.M., Cailliau, J., Taillade, F., Gueguen, I., Henault, J.M.: Study of ballastless track structure monitoring by distributed optical fiber sensors on a real-scale mockup in laboratory, *Engineering Structures*, Volume 56, 2013, 1751-1757.
- [72] Naruse, H., Uehara, H., Deguchi, T., Fujihashi, K., Onishi, M., Espinoza, R., Guzman, C., Pardo, C., Ortega C., Pinto, M.: Application of a distributed fibre optic strain sensing system to monitoring changes in the state of an underground mine, *Measurement Science and Technology*, Volume 18, 2007, pp. 3202–3210.
- [73] Kersey, A.D.: Optical Fiber Sensors for Permanent Downwell Monitoring Applications in the Oil and Gas Industry, *IEICE TRANSACTIONS on Electronics*, Volume E83-C, Number 3, 2000, pp.400-404.
- [74] Tschmelak, J., Proll, G., Riedt, J., Kaiser, J., Kraemmer, P., Barzaga, L., Wilkinson, J.S., Hua, P., Hole, J.P., Nudd, R., Jackson, M., Abuknesha, R., Barcelo, D., Rodriguez-Mozaz, S., Lopez de Alda, M.J., Sacher, F., Stien, J., Slobodnik, J., Oswald, P., Kozmenko, H., Korenkova, E., Tothova, L., Krascenits, Z., Gauglitz, G.: Automated Water Analyser Computer Supported System (AWACSS) Part II: Intelligent, remote-controlled, cost-effective, on-line, water-monitoring measurement system, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 20, 2005, pp. 1509–1519.
- [75] Fraden, J.: *Modern Sensors Handbook*, Springer, 2010.
- [76] Toth, F.N.: *A design methodology for low-cost, high-performance capacitive sensors*, Delft University, 1997.
- [77] Wilson, J.: ed., *Sensor Technology Handbook*, Elsevier, 2004.
- [78] Radičević, B., Vukić, Đ., Ercegović, Đ., Oljača, M.: Optički senzori i njihova primena na poljoprivrednim mašinama, *Poljoprivredna tehnika*, Volume 1, 2009, 123-136.
- [79] Ivče, R., Jurdana, I., Šablja, Đ.: Mogućnost nadzora korozijskog procesa na brodskom cjevovodu pare uporabom svjetlovodne tehnologije, *Scientific Journal of Maritime Research*, 27/1, 201-212, 2013.
- [80] Louch, J.: *Doctoral thesis, Fiber Optic Sensors and Spectrometry for the Detection of Volatile Gem-polyhalogenated Hydrocarbons*, Oregon State University, 1991.
- [81] Peters, K.: Polymer optical fiber sensors-a review, *Smart Materials and Structures*, Volume 20, 2011, pp. 1-17.
- [82] Popović, M.: *Senzori i merenja*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Srpsko Sarajevo, 2004.
- [83] Webster, J.G.: ed., *Measurement Instrumentation and Sensors*, CRC PRESS LLC, 1999.
- [84] Nyce, D.S.: *Linear Position Sensors: Theory and Application*, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [85] Jurdana, I.: *Trendovi razvoja metoda za povećanje otpornosti svjetlovodne transmisivske mreže*

- [86] Murphy, E.M., Hostetler, D.D.: Evaluation of chemical sensors for in situ ground-water monitoring at the hanford site, Book, 1989.
- [87] Kulkarni, A., Na, J., Kim, Y.J., Baik, S., Kim, T.: An evaluation of the optical fiber beam as a force sensor, *Optical Fiber Technology*, Volume 15, 2009, pp. 131-135.
- [88] Wolfbeis, O.S., Weidgans, B.M.: Fiber optic chemical sensors and biosensors: A view back, *Optical Chemical Sensor*, Chapter 2, 17-44, 2006.
- [89] Holst, G., Mizaikoff, B.: Fiber optic sensors for environmental applications, *Handbook of optical fiber sensing technology*, 2002.
- [90] Shi-Kay, Y., Asawa, C.: Fiber optical intensity sensors, *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, Volume 1, 1983, pp. 562-575.
- [91] Roriz, P., Ramos, A., Santos, J., Simoes, J.: Fiber optic intensity-modulated sensors: a review in biomechanics, *Photonic Sensors*, Volume 2, 2012, pp. 315-330.
- [92] Ahmad, A.B.H.: Doctoral thesis, Development of a portable optical fibre chemical sensor measuring instrument, Institute of Science and Technology, University of Manchester, 1994.
- [93] Udd, E., Jr., W.B.S.: *Fiber Optic Sensors: An Introduction for Engineers and Scientists*, 2nd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [94] Giallorenzi, T.G., Bucaro, J.A., Dandridge, A., Sigel, G.H., Cole, J.H., Rashleigh, S.C., Priest, R.G.: Optical fiber sensor technology, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Volume 18, 1982, pp. 626-665.
- [95] Zhujun, Z., Seitz, W.R.: A fluorescent sensor for aluminium (III), magnesium (II), zinc (II), and cadmium (II) based on electrostatically immobilized quinolin-8-ol sulfonate, *Analytica Chimica Acta*, Volume 171, 1985, pp. 251-258.
- [96] Buchholz, F., Buschmann, N.: A fibre-optical sensor for the determination of sodium with a reversible response, *Sensors and Actuators B*, Volume 9, 1992, pp. 41-47.
- [97] Malcik, N., Oktar, O., Ozser, M.E., Caglae, P., Bushby, L., Vaughan, A., Kuswandi, B., Narayanaswamy, R.: Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing, *Sensors and Actuators B*, Volume 53, 1998, pp. 211-221.
- [98] Vaughan, A.A., Narayanaswamy, R.: Optical fibre reflectance sensors for the detection of heavy metal ions based on immobilised Br-PADAP, *Sensors and Actuators B*, Volume 51, 1998, pp. 368-376.
- [99] Ojeda, B.C., Rojas, S.F.: Recent Development in Optical Chemical Sensors Coupling with Flow Injection Analysis, *Sensors*, Volume 6, 2006, pp. 1245-1307.
- [100] Kuswandi, B., Narayanaswamy, R.: Selective pool optode for mercury ion sensing in aqueous solution, *Sensors and Actuators B*, Volume 74, 2001, pp. 131-137.
- [101] Lee, S.T., Kumar, P.S., Unnikrishnan, K.P., Nampoori, V.P.N., Vallabhan, C.P.G., Sugunan, S., Radhakrishnan, P.: Evanescent wave fibre optic sensors for trace analysis of Fe³⁺ in water, *Measurement Science and Technology*, Volume 14, 2003, pp. 858-861.
- [102] Yusof, N.A., Ahmad, M.: A flow-through optical fibre reflectance sensor for the detection of lead ion based on immobilised gallocynine, *Sensors and Actuators B*, Volume 94, 2003, pp. 201-209.

- [103] Leelasattarathkul, T., Liawruangrath, S., Rayanakorn, M., Liawruangrath, B., Oungpipat, W., Youngvises, N.: Greener analytical method for the determination of copper(II) in wastewater by micro flow system with optical sensor, *Talanta*, Volume 72, 2007, pp. 126-131.
- [104] Lin, T., Chung, M.: Detection of cadmium by a fiber-optic biosensor based on localized surface plasmon resonance, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 24, 2009, pp. 1213-1218.
- [105] Kopitzke, S.: Doctoral thesis, An Optical-Fiber Based Sensor Array for the Simultaneous Analysis of Zinc and Copper in Aqueous Environments, The University of Wisconsin-Milwaukee, 2013.
- [106] Kopitzke, S., Geissinger, P.: An Optical Fiber-Based Sensor Array for the Monitoring of Zinc and Copper Ions in Aqueous Environments, *Sensors*, 14, 3077-3094, 2014.
- [107] Tabassum, R., Gupta, B.D.: Fiber optic manganese ions sensor using SPR and nanocomposite of ZnO-polypyrrole, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 220, 2015, pp. 903-909.
- [108] Reichert, J., Sellien, W., Ache, H., J.: Development of Fiber-optic Sensor for the Detection of Ammonium in Environmental Waters, *Sensors and Actuators A*, Volume 25-27, 1991, pp. 481-482.
- [109] Ling, T.L., Ahmad, M., Heng, L.Y.: A novel optical ammonia sensor based on reflectance measurements for highly polluted and coloured water, *Sensors and Actuators B*, Volume 171-172, 2012, pp. 994-1000.
- [110] Kumar, P.S., Vallabhan, C.P.G., Nampoori, V.P.N, Pillai, V.N.S., Radhakrishnan P.: A fibre optic evanescent wave sensor used for detection of trace nitrites in water, *Journal of Optics: Pure and applied optics*, Volume 4, 2002, pp. 247-250.
- [111] Aljaber, N.A., Mhdi, B.R., Ahmmad, S.K., Hamode, J.F., Azzawi, M.M., Kalad, A.H., Ali, S.M.: Design and Construction Fiber sensor detection system for water nitrite pollution, *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)*, Volume 4, 2014, pp. 37-43.
- [112] Kumar, P.S., Lee, S.T., Vallabhan, C.P.G., Nampoori, V.P.N., Radhakrishnan, P.: Design and development of an LED based fiber optic evanescent wave sensor for simultaneous detection of chromium and nitrite traces in water, *Optics Communications*, Volume 214, 2002, pp. 25-30.
- [113] Kumar, P.S.: Doctoral thesis, Design and development of fiber opticsensors for trace detection of certain environmental pollutants, International School of Photonics, Cochin University of Science and Technology, 2003.
- [114] Varghese, B.P., Pillai, A.B., Madhusoodanan, K.N.: Fiber optic sensor for the detection of ammonia, phosphate and iron in water, *Journal of Optics*, Volume 42, Issue 2, 2013, pp. 78-82.
- [115] Moo, Y.C., Matjafri, M.Z., Lim, H.S., Tan, C.H.: New development of optical fibre sensor for determination of nitrate and nitrite in water, *Optic*, Volume 127, 2016, pp. 1312-1319.
- [116] Preininger, C., Kllmant, I., Wolfbels, O.S.: Optical Fiber Sensor for Biological Oxygen Demand, *Analytical Chemistry*, Volume 66, 1994, pp. 1841-1846.
- [117] Pillai, A.B., Varghese, B., Madhusoodanan, K.N.: Design and Development of Novel Sensors for the Determination of Fluoride in Water, *Environmental Science and Technology*, Volume 46, 2012, pp. 404-409.
- [118] Mishra, S.K., Gupta, B.D.: Surface plasmon resonance based fiber optic sensor for the detection of CrO_4^{2-} using Ag/ITO/hydrogel layers, *Analytical Methodes*, Volume 6, 2014, pp. 5191-5197.

- [119] Wells, J.C., Johnson, M.D.: A commercialized, continuous flow fiber optic sensor for trichloroethylene and haloforms, The Fourth National Technology Transfer Conference and Exposition, Volume 1, 1994, pp. 188-195.
- [120] Blair, D.S., Burgess, W.L., Brodsky, M.A.: Evanescent Fiber-Optic Chemical Sensor for Monitoring Volatile Organic Compounds in Water, Analytical Chemistry, Volume 69, 1997, pp. 2238-2246.
- [121] Dybko, A., Wroblewski, W., Rozniecka, E., Pozniakb, K., Maciejewski, J., Romaniuk, R., BrzozkaZ.: Assessment of water quality based on multiparameter fiber optic probe, Sensors and Actuators B, Volume 51, 1998, pp. 208-213.
- [122] Steiner, H., Jakusch, M., Kraft, M., Karlowatz, M., Mizaikoff, B., Baumann, T., Niessner, R., Konz, W., Brandenburg, A., Michel, K., Boussard-Pledel, C., Bureau, B., Lucas, J., Reichlin, Y., Katzir, A., Fleischmann, N., Staubmann, K., Allabashi, R., Bayona, J. M.: *In Situ* Sensing of Volatile Organic Compounds in Groundwater: First Field Tests of a Mid-Infrared Fiber-Optic Sensing System, Applied Spectroscopy, Volume 57, 2003, pp. 124-130.
- [123] Michel, K., Bureau, B., Boussard-Pledel, C., Jouan, T., Adam, J.L., Staubmann, K., Baumann, T.: Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers, Sensors and Actuators B, Volume 101, 2004, pp. 252-259.
- [124] Van Bergen, S.K., Bakaltcheva, I.B., Shriver-Lake, L.C.: On-Site Detection of Explosives in Groundwater with a Fiber Optic Biosensor, Environmental Science and Technology, Volume 34, 2000, pp. 704-708.
- [125] Regan, F.: Sample matrix effects on measurement of chlorinated hydrocarbons using a fiber-optic infrared sensor, Instrumentation Science and Technology, Volume 42, 2014, pp. 1-14.
- [126] Partridge, M., Wong, R., James, W.S., Davis, F., Higson, P.J.S., Tatam, P.R.: Long period grating based toluene sensor for use with water contamination, Sensors and Actuators B, Volume 203, 2014, pp. 621-625.
- [127] Antić-Jovanović A.: Knjiga, Molekulska spektroskopija, Spektrohemijski aspekti, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2006.
- [128] Generalić E.: Knjiga, Spektar elektromagnetnog zračenja, Englesko-hrvatski kemijski rječnik i glosar, Kemijsko-tehnološki fakultet (KTF), Split, 2017.
- [129] Spasojević, D.: Knjiga, Analitička hemija, Srpska knjiga, poglavlje 13, Ruma-Beograd, 2004.
- [130] Harvey, D.: Book, Modern Analytical Chemistry, DePauw University, 2000.
- [131] Gunzer, H., Williams, A.: Book, Handbook of analytical Techniques, 2002.
- [132] Rouessac, F., Rouessac, A.: Book, Chemical Analysis- Modern Instrumentation Methods and Techniques, University of Le Mans, France, 2007.
- [133] Tanhofer, N.: Knjiga, O boji na filmu i srodnim medijumima, Sveučilište u Zagrebu, Akademija Dramske Umetnosti, Zagreb, 2008.
- [134] Todorović M., Pfindt P., Manojlović D., Krsmanović V.: Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom, Deo 16, Međulaboratorijska uporedna ispitivanja vode, Monografija, urednik B. Dalmacija, pp. 540-546, Novi Sad 2000.
- [135] Skoog, D., Holler, J., Crouch, S.: Book, Principles of Instrumental Analysis, 2007.

- [136] Plataniotis, K.N., Venetsanopoulos, A.N.: Book, Color Image Processing and Applications, SpringerVerlag, 2000.
- [137] Džaja, B.: Vjerojatnosni model super-rezolucijske slike u boji, doktorska disertacija, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Split, Hrvatska, 2013.
- [138] Bajić, J.: Metoda merenja ugaonog položaja na bazi nove klase optoelektronskih senzora, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet Tehničkih Nauka, Novi Sad, 2015.
- [139] Gonzalez, R., Woods, R.: Book, Digital Image Processing, Prentice Hall, 2002.
- [140] Popović, R., Cvetković, D., Marković, D.: Knjiga, Multimedija, Univerzitet Singidunum, Departman za informatiku i računarstvo, Beograd, 2010
- [141] Anderson, T.: Book, An Introduction to Multivariate Statistical Analysis, Wiley, New York, 1958.
- [142] Morrison, D.: Book, Multivariate Statistical Methods, McGraw-Hill, New York, 1976.
- [143] Rietveld, T., Van Hout, R.: Book, Statistical Techniques for the Study of Language and Language Behaviour, Mouton de Gruyter, Berlin - New York, 1993.
- [144] Jolliffe, I.: Book, Principal Component Analysis (2 edn), Springer series in statistics, New York, 2002.
- [145] Kemsley, E.: Discriminant analysis of high-dimensional data: a comparison of principal components analysis and partial least squares data reduction methods, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Volume 33, 1996, pp. 47-61.
- [146] Ciosek, P., Wróblewski, W.: The analysis of sensor array data with various pattern recognition techniques, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 114, 2006, pp. 85-93.
- [147] Tewari, J., Irudayaraj, J.: Floral classification of honey using mid-infrared spectroscopy, Journal of Agricultural and Food Chemistry, Volume 53, 2005, pp. 6955-6966.
- [148] Guimet, F., Ferré, J., Boqué, R.: Rapid detection of olive-pomace oil adulteration in extra virgin olive oils from the protected denomination of origin Siurana using excitation-emission fluorescence spectroscopy and three-way methods of analysis, Analytica Chimica Acta, Volume 544, 2005, pp. 143-152.
- [149] Prakash, M., Dagaonkar, A.: Application of cluster analysis to physicochemical parameters of Munj Sagar Talab, Dhar (Madhya Pradesh, India), Recent Research in Science and Technologym, Volume 3, 2011, pp. 41-50.
- [150] Moller, S., von Frese, J., Bro, R.: Robust methods for multivariate data analysis, Journal of Chemometrics Volume 19, 2005, pp. 549-563.
- [151] Ashurst, P., Dennis, M.: Book, Analytical Methods of Food Authentication, Chapter 12 - The principles of multivariate data analysis, Blackie Academic and Professional, London, 1998.
- [152] Jr.McKenna, J.E.: An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis, Environmental Modelling and Software, Volume 18, 2003, pp. 205-220.
- [153] Güler, C., Thyne, G., McCray, J., Turner, K.: Evaluation of graphical multivariate statistical methods for classification of water chemistry data, Hydro geology Journal, Volume 110, 2002, pp. 455-474.

- [154] Bajić, J., Stupar, D., Dakić, B., Slankamenac, M., Živanov, M.: Intenziometriški fiber-optički senzorski interogatorski sistem- IFOSIS, Tehničko rešenje, Fakultet Tehničkih Nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2012.
- [155] Bajić, J., Stupar, D., Dakić, B., Slankamenac, M., Živanov, M.: Softver za akviziciju i obradu podataka merenih sa Intenziometriški fiber-optički senzorski interogatorski sistem- IFOSIS software 1.1, Tehničko rešenje, Fakultet Tehničkih Nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2012.
- [156] Sun, W., Xia, C., Xu, M., Guo, J., Sun, G.: Application of modified water quality indices as indicators to assess the spatial and temporal trends of water quality in the Dongjiang River, *Ecological Indicators*, Volume 66, 2016, pp. 306-312.
- [157] Majkić-Dursun, B., Oros, I., Boreli-Zdravković, Đ.: Spatial distribution of groundwater quality parameters in the Velika Morava River Basin, central Serbia, *Environmental Earth Sciences*, Volume 30, 2018, pp. 1-15.
- [158] Barakat, A., El Baghdadi, M., Rais, J., Aghezzaf, B., Slassi, M.: Assessment of spatial and seasonal water quality variation of Oum Er Rbia River (Morocco) using multivariate statistical techniques, *International Soil and Water Conservation Research*, Volume 4, 2016, pp. 284-292.
- [159] Kazi, T., Arain, M., Jamali, M., Jalbani, N., Afridi, H., Sarfraz, R., Baig, J., Shah, A.: Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 72, 2009, pp. 301-309.
- [160] Varol, M., Gökot, B., Bekleyen, A., Şen, B.: Spatial and temporal variations in surface water quality of the dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey, *Catena*, Volume 92, 2012, pp. 11-21.
- [161] Shrestha, S., Kazama, F.: Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan, *Environmental Modelling and Software*, Volume 22, 2007, pp. 464-475.
- [162] Kootstra, G.J.: *Exploratory Factor Analysis - Theory and Application*, 2004.
- [163] Kaiser, H.F.: The application of electronic computers to factor analysis, *Educational and Psychological Measurement*, Volume 20, 1960, pp. 141-151.
- [164] Ward, J.H.: Hierarchical grouping to optimize an objective function, *Journal of American Statistics Association*, Volume 69, 1963, pp. 236-244.
- [165] Narayana, B., Sunil, K.: A Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite and Nitrate, *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 4 (2), 2009, 204-214.
- [166] Sreekumar, N., Narayana, B., Hegde, P., Sarojini B.: Determination of nitrite by simple diazotization method, 74 (1), 2003, 27-32.
- [167] Kumar, A., Rajesh, N.: Exploring the interesting interaction between graphene oxide, Aliquat-336 (a room temperature ionic liquid) and chromium(VI) for wastewater treatment, *RSC Advances* 3(8), 2013, 2697-2709.
- [168] Qingjun, L., Hua, C., Ying, X., Lidan, X., Mo, Y., Ping, W.: Detection of heavy metal toxicity using cardiac cell-based biosensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2007, 3224-3229.
- [169] Zhiqiang, Z., Ruomei, G., Jingtian, L., Suran, L., Hui, L.: Chromotopic Acid as a Reagent for Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Hexavalent Chromium in Water, *Microchemical Journal*, 58, 1998, 1-5.

- [170] Hua, L., Chan, Y.C., Wu, Y.P., Wu, B.Y.: The Determination of Hexavalent Chromium (Cr^{6+}) in Electronic and Electrical Components and Products to Comply with RoHS Regulations, *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3), 2008, 1360-1368.
- [171] Ramaswamy, V., Vimalathitthan, R., Ponnusamy, V.: Synthesis and characterization of BaSO_4 nano particles using micro emulsion technique, *Advances in Applied Science Research*, 1 (3), 2010, 197-204.
- [172] Nagul, E., McKelvie, I., Worsfold, P., Kolev, S.: The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box, *Analytica Chimica Acta*, 890, 2015, 60-82.
- [173] Paytan, A., Mclaughlin, K.: Phosphorus in Our Waters, *Hands on Oceanography*, 20 (2), 2007, 200-206

11. PRILOZI

Prilog I Tabele dobijenih rezultata laboratorijske analize za 9 parametara na 7 lokacija u periodu od 4 meseca (svaki mesec po tri merenja) u površinskoj vodi reke Dunava u okolini Novog Sada.

PRILOG I Tabele dobijenih rezultata laboratorijske analize za 9 parametara na 7 lokacija u periodu od 4 meseca (svaki mesec po tri merenja) u površinskoj vodi reke Dunava u okolini Novog Sada.

Tabela 11.1. Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 1 (PS)

Parametri	Jedinice	April			Maj			Jul			Septembar		
		Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ortofosfati	mg/L	0,022	0,025	0,026	0,024	0,027	0,025	0,031	0,033	0,031	0,033	0,035	0,029
Sulfati	mg/L	31	27	30	25	23	26	24	22	26	25	27	24
Nitrati	mg/L	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Nitriti	mg/L	0,013	0,002	0,001	0,008	0,006	0,008	0,006	0,008	0,008	0,003	0,007	0,006
Amonijak	mg/L	0,08	0,04	0,03	0,03	0,07	0,05	0,05	0,08	0,06	0,02	0,03	0,03
Ukupan hlor	mg/L	0,01	0,03	0,02	0,05	0,04	0,05	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03
Hloridi	mg/L	22,6	22,2	23,4	16,6	21,8	18,8	21,3	15,8	17,4	19,6	18,9	19,8
Fluoridi	mg/L	>0,02	0,03	0,04	>0,02	>0,02	0,04	0,06	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02
Hrom (VI)	mg/L	0,018	0,004	0,008	0,035	0,007	0,012	0,010	0,008	0,005	0,008	0,007	0,006

Tabela 11.2. Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 2 (GC1')

Parametri	Jedinice	April			Maj			Jul			Septembar		
		Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ortofosfati	mg/L	0,023	0,02	0,021	0,03	0,027	0,027	0,032	0,034	0,032	0,033	0,031	0,027
Sulfati	mg/L	32	28	32	28	19	24	25	24	23	24	26	24
Nitrati	mg/L	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Nitriti	mg/L	0,007	0,001	0,001	0,005	0,007	0,008	0,007	0,005	0,006	0,001	0,002	0,001
Amonijak	mg/L	0,04	0,01	0,01	0,01	0,08	0,04	0,07	0,07	0,08	0,02	0,04	0,01
Ukupan hlor	mg/L	0,01	0,15	0,02	0,05	0,05	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
Hloridi	mg/L	21,4	21,8	23,4	16,0	21,8	19,3	20,4	13,8	18,8	10,3	18,8	16,5
Fluoridi	mg/L	>0,02	0,02	>0,02	>0,02	>0,02	0,62	0,49	>0,02	>0,02	1,8	3,05	0,42
Hrom (VI)	mg/L	0,008	0,003	0,008	0,007	0,007	0,008	0,006	0,008	0,006	0,006	0,008	0,007

Tabela 11.3. Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 3 (GC1")

Parametri	Jedinice	April			Maj			Jul			Septembar		
		Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ortofosfati	mg/L	0,090	0,096	0,295	0,132	0,121	0,094	0,081	0,108	0,098	0,121	0,132	0,126
Sulfati	mg/L	45	48	40	27	37	27	29	32	31	30	26	29
Nitrati	mg/L	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,05	0,03	0,02	0,01	0,02
Nitriti	mg/L	0,024	0,010	0,006	0,012	0,012	0,010	0,013	0,012	0,012	0,01	0,003	0,006
Amonijak	mg/L	0,22	5,8	3,3	1,85	1,1	1,8	0,7	0,96	0,88	0,08	0,85	0,62
Ukupan hlor	mg/L	0,07	0,18	0,01	0,11	0,08	0,02	0,06	0,05	0,05	0,05	0,02	0,04
Hloridi	mg/L	64,4	45,3	24,9	16,6	30,8	29,9	21,2	21,6	21,8	16,2	19,6	15,4
Fluoridi	mg/L	0,02	0,25	>0,02	>0,02	0,50	0,18	1,35	>0,02	>0,02	0,18	2,49	0,31
Hrom (VI)	mg/L	0,05	0,021	0,08	0,07	0,012	0,036	0,024	0,020	0,018	0,016	0,006	0,008

Tabela 11.4. Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 4 (GC2')

Parametri	Jedinica	April			Maj			Jul			Septembar		
		Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ortofosfati	mg/L	0,028	0,03	0,02	0,029	0,031	0,035	0,043	0,037	0,041	0,036	0,032	0,033
Sulfati	mg/L	30	26	30	26	22	21	22	28	24	28	27	30
Nitrati	mg/L	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Nitriti	mg/L	0,009	0,001	0,002	0,008	0,006	0,008	0,010	0,007	0,009	0,004	0,002	0,003
Amonijak	mg/L	0,10	0,13	0,05	0,05	0,07	0,02	0,06	0,06	0,07	0,07	0,03	0,05
Ukupan hlor	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0,01	0,14	0,04	0,06	0,01	0,03	0,02
Hloridi	mg/L	20,1	21,3	8,3	13,3	18,6	21,0	21,5	14,6	17,2	21,3	17,6	16,8
Fluoridi	mg/L	0,07	0,17	>0,02	>0,02	>0,02	0,09	0,99	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02
Hrom (VI)	mg/L	0,027	0,002	0,063	0,079	0,008	0,013	0,008	0,012	0,009	0,006	0,003	0,005

Tabela 11.5. Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 5 (GC2")

Parametri	Jedinica	April			Maj			Jul			Septembar		
		Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ortofosfati	mg/L	0,080	0,252	0,090	0,067	0,108	0,145	0,098	0,082	0,091	0,102	0,122	0,096
Sulfati	mg/L	31	37	30	25	27	24	27	26	27	27	30	28
Nitrati	mg/L	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
Nitriti	mg/L	0,008	0,003	0,007	0,007	0,007	0,006	0,012	0,010	0,010	0,009	0,006	0,01
Amonijak	mg/L	0,10	2,6	0,06	0,07	0,08	0,04	0,1	0,14	0,13	0,06	0,08	0,08
Ukupan hlor	mg/L	0,01	0,04	0,02	0,03	0,01	0,01	0,17	0,11	0,13	0,06	0,05	0,1
Hloridi	mg/L	20,7	18,2	14,4	16,4	25,0	21,4	16,8	14,6	15,2	20,7	12,6	16,8
Fluoridi	mg/L	>0,02	0,02	>0,02	>0,02	0,35	0,07	0,17	>0,02	>0,02	0,14	1,47	0,36
Hrom (VI)	mg/L	0,07	0,008	0,053	0,068	0,009	0,018	0,013	0,020	0,015	0,005	0,004	0,008

Tabela 11.6. Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 6 (RP')

Parametri	Jedinica	April			Maj			Jul			Septembar		
		Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ortofosfati	mg/L	0,025	0,027	0,028	0,029	0,031	0,029	0,035	0,032	0,026	0,028	0,032	0,041
Sulfati	mg/L	30	30	27	26	27	24	30	27	28	23	27	26
Nitrati	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Nitriti	mg/L	0,008	0,002	0,006	0,005	0,005	0,007	0,004	0,003	0,006	0,007	0,007	0,005
Amonijak	mg/L	0,05	0,06	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04
Ukupan hlor	mg/L	0,01	0,03	0,01	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03	0,01	0,01
Hloridi	mg/L	20,1	17	18,9	20,4	21,2	19,4	21,6	19,5	18,7	15,6	20,2	14,1
Fluoridi	mg/L	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	0,04
Hrom (VI)	mg/L	0,008	0,004	0,007	0,010	0,006	0,006	0,010	0,08	0,08	0,002	0,003	0,006

Tabela 11.7. Rezultati laboratorijske analize površinske vode Dunava na lokaciji 7 (RP")

Parametri	Jedinica	April			Maj			Jul			Septembar		
		Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja			Broj merenja		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ortofosfati	mg/L	0,374	0,481	0,397	0,275	0,312	0,306	0,423	0,412	0,442	0,314	0,352	0,258
Sulfati	mg/L	39	38	36	32	31	26	36	38	35	28	28	31
Nitrati	mg/L	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,01	0,03	0,04	0,04	0,06	0,04	0,05
Nitriti	mg/L	0,023	0,010	0,016	0,016	0,020	0,012	0,024	0,025	0,022	0,025	0,018	0,012
Amonijak	mg/L	5,00	5,1	2,9	1,1	0,90	0,5	3,2	3,4	3,4	7,1	1,7	5,6
Ukupan hlor	mg/L	0,01	0,17	0,11	0,09	0,08	0,01	0,15	0,19	0,11	0,21	0,01	0,10
Hloridi	mg/L	32,2	39,7	32,5	23,2	19,8	25,7	23,2	31,9	29,5	33,6	26,7	31,8
Fluoridi	mg/L	0,03	>0,02	>0,02	>0,02	0,49	0,30	0,85	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02	>0,02
Hrom (VI)	mg/L	0,059	0,014	0,126	0,015	0,024	0,039	0,064	0,071	0,054	0,096	0,038	0,067