



## Seminarski rad

Kontinualno merenje kvaliteta vode

### *Studenti:*

**Milan Novitović**  
**Miloš Tripković**  
**Aleksandar Milutinović**  
**Dragan Dumić**

### *Predmetni profesor:*

**prof. Dr Dušan Prodanović**  
*Predmetni asistenti:*  
**doc. Dr Damjan Ivetić**  
**Miloš Milašinović**

15.5.2020

## Sadržaj

Sadržaj .....	2
Uvod .....	3
Kontinualno merenje parametara kvaliteta vode .....	3
Provodljivost .....	4
Merenje provodljivosti .....	4
Rastvoreni kiseonik (Dissolved Oxygen-DO).....	7
Merenje boje (Kolometrijske metode) .....	9
Tvrdoća vode .....	10
pH vrednost .....	11
ORP .....	14
Mutnoća .....	18
Pametni senzori za praćenje kvaliteta vode u rekama, jezerima, i morima.....	20
Literatura .....	23

## Uvod

Kontinualno merenje parametara kvaliteta vode postaje sve značajnije u današnje vreme zbog sve veće potrebe za vodom, a koja sa druge strane postaje sve zagadjenija uticajem čoveka. Monitoring vodnih tela tradicionalno se vrši prikupljanjem uzoraka vode koje služe za diskretno merenje parametara kvaliteta vode, što otežava posmatranje prirodnih obrazaca i trendova u sistemima koji se brzo menjaju. Tehnološki napredak omogućio je kontinuirano praćenje kvaliteta vode u realnom vremenu, međutim, većina ovih tehnologija je preskupa za široku upotrebu.

U ovom radu smo pokušali da objasnimo principe rada pojedinih senzora za merenje parametara kvaliteta vode i njihovu primenu u praksi.

## Kontinualno merenje parametara kvaliteta vode

U odnosu na klasični pristup merenja parametara kvaliteta vode laboratorijskim putem, gde je potrebno napraviti uzorke koji se potom ispituju u laboratoriji, kontinualnim merenjem se mogu dobiti relevantniji rezultati u smislu kontinuiteta. Laboratorijsko merenje uglavnom daje pouzadnije rezultate, jer oprema za kontinualno merenje zahteva kalibraciju, čišćenje i redovno održavanje. Treba napomenuti i da se određeni parametri mogu meriti samo laboratorijski (BPK5, HPK).

Kontinualni merači uglavnom mere neke posredne veličine (električni potencijal, refleksija svetla) koje se zatim korelišu sa traženim parametrom. U ovom radu su obradjeni sledeći parametri kvaliteta vode: provodljivost, rastvoreni kiseonik, boja, tvrdoća, pH vrednost, redoks potencijal, mutnoća. Pored navedenih mogu se meriti i : ukupni organski ugljenik, amonijak, aluminijum, fosfor, silicijum...

## Provodljivost

Sposobnost elektrolita da obezbedi provodljivost električne struje se naziva električna provodljivost koja zavisi od koncentracije elektrolita, njihovog tipa i temperature.

Važna osobenost elektrolita je da se mogu disosovati (razložiti na jone) u pristustvu određenih molekula rastvarača. Prema stepenu disocijacije (razlaganja na jone), elektroliti se dele na jake i slabe elektrolite. Jaki elektroliti u potpunosti disosuju na jone, dok slabi elektroliti nikada u potpunosti disosuju na jone. Kod jakih elektrolita, električna provodljivost rastora je direktno srazmerna koncentraciji elektrolita, ali se primećuje i osobina da kada koncentracija elektrolita dostigne određenu vrednost koja je definisana maksimalnim, graničnim vrednostima provodljivosti za odgovarajuće jone, električna provodljivost ne raste iako bi se koncentracija elektrolita povećavala.

Sa druge strane, električna provodljivost kod slabih elektrolita nije direktno proporcionala koncentraciji elektrolita, već je uvek manja od nje, a može se proceniti ako je poznata konstanta disocijacije elektrolita.

Stoga, provodljivost vode je mera ukupne količine rastvorenih jona ili soli u vodi.

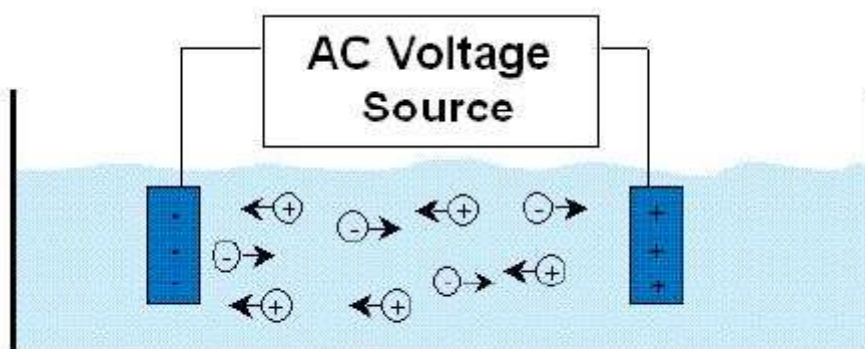
U većini slučajeva, sa povećanjem temperature dolazi i do povećanja električne provodljivosti jer joni na višim temperaturama poseduju veću kinetičku energiju, a medijum u kom se kreću, rastvor, postaje manje dinamički viskoznan, tj jednostavnije rečeno, porast električne provodljivosti može se pripisati poboljšanju pokretljivosti jona u rastvoru.

U prirodi, na električnu provodljivost vode u rekama i potocima ponajviše utiče geologija oblasti kroz koju tok prolazi. Tokovi koji imaju dno sastavljeno od granitnih stena teže da imaju manju provodljivost jer je granit sastavljen od materijala koji se teško jonizuje. Sa druge strane, tokovi koji teku kroz područja bogata glinom imaju viši električnu provodljivost. Interesantno je da kanalizacioni izlivi u recipijente (ukoliko ne postoji postrojenje za prečišćavanje vode) mogu da povise električnu provodljivost vode usled povećanih koncentracija hlorida, fosfata i nitrata.

### Merenje provodljivosti

Neprekidno merenje električne provodljivosti ili obrnuto specifičnog otpora je potrebno kod veoma čistih voda kojima se snabdevaju generatori pare pod pritiskom koji rade pod visokim stepenom vaporizacije ili kod uređaja za proizvodnju poluprovodnika.

Rečeno je da je električna provodljivost sposobnost rastvora da provodi električnu struju, pa se to svojstvo može izmeriti i iskazati pomoću sledeće konfiguracije:



Slika 1 Šema rada konduktora

Vidimo dve elektrode uronjene u rastvor na fiksnom odstojanju koje su priključene na naizmenični napon, zatim je pomoću konduktometra meri otpornost rastvora između elektroda.

Električna otpornost R uzorka materijala je data sledećim izrazom:

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

gde je  $\rho$  specifična električna otpornost, L dužina, a S površina poprečnog preseka uzorka.

Da bi se prevazišao problem složene geometrije (linije električnog polja se šire i izvan prostora između dve elektrode) treba da se obavi kalibracija konduktometra rastvorom poznate specifične električne provodljivosti  $\rho^*$  pomoću koje može da se dobije  $R^*$  što predstavlja efektivnu vrednost količnika L/S koja se označava sa K i predstavlja konstantu ćelije te u opštem slučaju važi:

$$R^* = \rho^* K$$

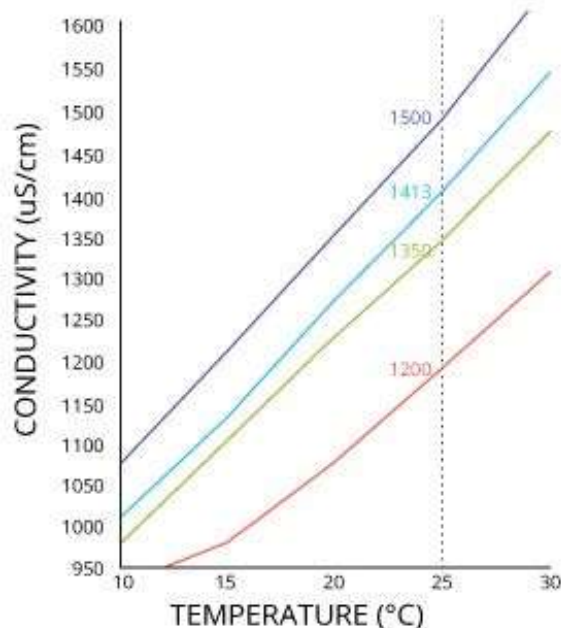
Električna provodljivost rastvora je onda:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{K}{R}$$

Na osnovu priložene formule može se zaključiti da je jedinica kojom se izražava elektroprovodljivost u SI sistemu simens po metru S/m. Često se, pogotovo u industrijskim primenama, izražava u miroSimensu po metru  $\mu\text{S/m}$ .

Hidrotehničkim inženjerima, najvažniji aspekt primene elektroprovodljivosti je u procesu prečišćavanja vode gde se uzima da dejonizovana voda visokog kvaliteta ima električnu provodljivost od oko  $5,5 \mu\text{S/m}$ . Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Službeni list SRJ br42/98) propisana je maksimalna dopuštena vrednost provodljivosti (u  $\mu\text{S}$ , na  $20^\circ\text{C}$ ) do  $1000 \mu\text{S}$ , a u vanrednim prilikama do  $2500 \mu\text{S}$ .

Bitna karakteristika rastvora elektrolita je da se električna provodljivost može dovesti u vezu sa ukupnom količinom rastvorene čvrste supstance (TDS- total dissolved solids) gde je masa rastvorene čvrste supstance obično izražena u putem ekvivalentne mase NaCl koja odgovara jediničnoj provodljivosti (električnoj provodljivosti od  $1 \mu\text{S/cm}$  odgovara  $0,64 \text{ mg NaCl}$  rastvorenoj 1 L dejonizovane vode). Tabela vrednosti električne provodljivosti rastvora elektrolita određene koncentracije se, u skladu sa standardom, odnose na referentnu temperaturu od  $25^\circ\text{C}$ . U slučaju da su temperature uzorka bliske sobnim temperaturama, porast električne provodljivosti sa temperaturom se može linearno predstaviti kao  $2\%/^\circ\text{C}$  (Grafik 1)



Grafik 1 Zavisnost el. provodljivosti od temperature

Tabela 1. Veza električne provodljivosti i TDS-a

Električna provodljivost		TDS (Ukupna rastvorena čvrsta supstanca)	
mS/cm	μS/cm	NaCL	
1	1000	500 ppm	0,5 ppt
1,5	1500	750 ppm	0,75 ppt
2	2000	1000ppm	1 ppt
2,5	2500	1250 ppm	1,25 ppt
3	3000	1500 ppm	1,5 ppt

Bitna informacija u rukovanju opremom koja meri električnu provodljivost je da je potrebno uraditi etaloniranje konduktometra, konduktometrijske ćelije i senzora za merenje temperature. Prvo je potrebno etalonirati konduktometar, zatim se uz pomoć etaloniranog konduktora i standardnog rastvora etalonira konduktometarska ćelija. Etaloniranje je potrebno radi određivanja podataka neophodnih za korekciju očitanih vrednosti. Konduktometar se etalonira tako što se umesto konduktometarske ćelije priključe odgovarajući referentni otpornici koji simuliraju otpornost koju konduktor meri. Ako se razlika očitane vrednosti i vrednosti otpora referentnog otpornika nije zanemarljiva, potrebno je izvršiti korekciju.

Za ispravno merenje električne provodljivosti treba pripremiti rastvor kalcijumhlorida tako što se 0,7455g KCl rastvori u 1000 mililitara vode. Vodu treba dva puta desilisati i pre samog kalibrisanja prokuati da bi se oslobodio apsorbovani ugljendioksid iz vazduha. Ovako pripremljen rastvor treba da pokazuje električku provodljivost od  $1\,411,8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ .

- ✘ Na slici možete videti tipičan primer opreme za merenje električne provodljivosti

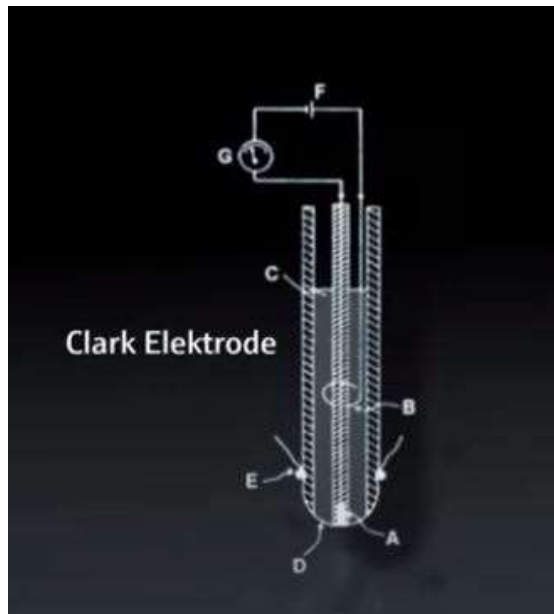


Slika 2 BlueLab Guardian Monitor uređaj koji pored električne provodljivosti meri temperaturu i pH vrednost

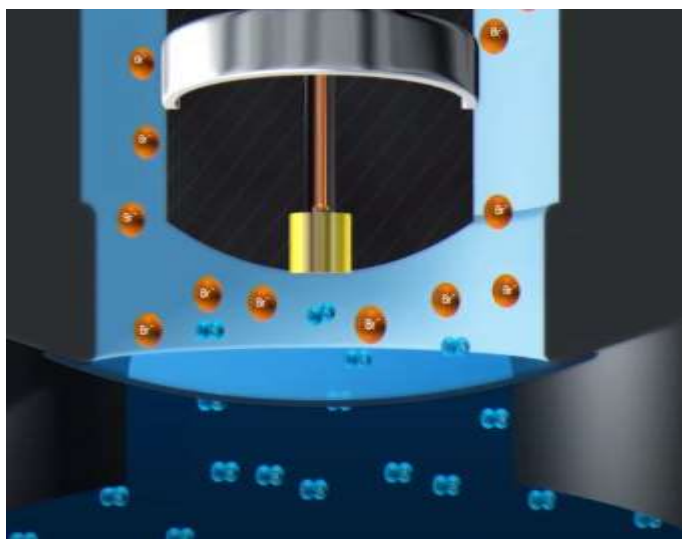
## Rastvoreni kiseonik (Dissolved Oxygen-DO)

Rastvoreni kiseonik je mera količine slobodnih molekula kisoenika u vodi. Najznačajniji indikator kvaliteta vodenih ekosistema se ogleda upravo u koncentraciji rastvorenog kiseonika. Smatra se da je minimalna koncentracija kiseonika u kojoj živi svet može da opstane 4-5 mg O<sub>2</sub>/L. Kiseonik se rastvara u vodi kroz direktni kontakt sa atmosferom, takođe može biti i nusproizvod fotosinteze biljaka i fitoplanktona. Smanjenje koncentracije kisonika u vodi najčešće se pripisuje pristustvu polutanata organskog porekla koji troše kiseonik u vodi.

Godine 1954 američki biohemičar Dr. Leland C.Clark je razvio takozvani 'Klark elektrodu'(Slika 3) radi merenja koncentracije kiseonika u krvi. Ispostavilo se da se takav izum može koristiti i u merenju koncentracije kiseonika i u raznim drugim rastvorima. Klarkova elektroda sastoji se od zlatne kadote, drugačije nazvane radna elektroda i srebrne anode. Jednosmerna struja se propušta kroz obe elektrode. Katoda i anoda se nalaze u reakcionoj komori koja je ispunjena elektrolitom i odvojena je od medijuma uz pomoć membrane. Membrana je tako sačinjena da omogućava rastvorenom kiseoniku da prođe kroz nju do samog senzora.



Slika 3 Klark dioda



Slika 4 Presek uređaja koji radi na principu Klark elektrode

Kada se senzor uroni u medijum koji sadrži rastvoreni kiseonik, razlika u pritiscima sa unutrašnje i spoljašnje strane membrane omogućava prolazak rastvorenog kiseonika kroz membranu.

Rastvoreni kiseonik O<sub>2</sub> se pomoću radne elektrode razdvajanja na OH<sup>-</sup> što rezultirati u strujnom protoku koji je proporcionalan kiseoniku koji je prošao kroz membranu. Strujni protok se potom obrađuje u predajniku i prikazuje kao koncentracije kiseonika na displeju uređaja. Pošto rezultati mogu da variraju sa temperaturom, u sondu se ugrađuje termička ćelija za kompenzaciju. Potencijalni problemi nastaju kada, posle

određenog vremena sloj od srebro-broma se formira na anodi što smanjuje efektivni napon struje a samim tim i protok rastvorenog kiseonika što može dovesti do netačnih očitavanja koncentracije rastvorenog kiseonika u fluidu. Rešenje ovog problema se nalazi u procesu čišćenja kada se primenjuju visoke temperature radi sterilizacije uređaja što uklanja formirani sloj srebro-broma. Da bi se smanjila mogućnost zamene anode, uvodi se dodatna elektroda koja služi da kompenzuje posledice formiranja sloja srebro-broma na prvoj anodi. Objašnjeni metod merenja rastvorenog kiseonika je pogodan za široki raspon pritiska i koncentracije rastvorenog kiseonika.

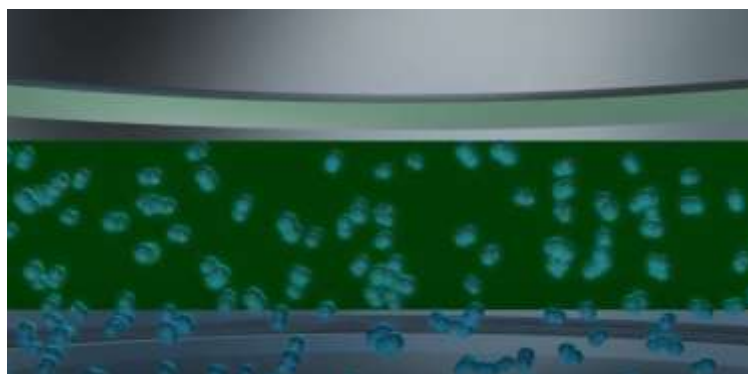


Savremeniji način merenja se zasniva na optičkom principu (Luminescence Quenching Method) i sastoji se od LED sijalice, fotodiode i razdvajajućeg dela koji je pokriven slojem koji propušta kiseonik. (Slika 5). U sloju koji propušta kiseonik se nalazi isti broj molekula kiseonika kao i u medijumu, što znači da su pritisci u sloju koji propušta kiseonik i u medijumu izjednačeni (Slika 6). membrana sadrži mikro molekule koji reaguju na narandžasto svetlo i odaju tamno crveno fluorescentno svetlo. Molekuli kiseonika se vezuju za mikro molekule i dovode do smanjenja intenziteta fluorescentnog svetla što je proces koji se naziva "quenching". Fotodioda prima svetlosne signale koji se zatim obrađuju u predajniku i ispisuju u potrebnim jedinicama na displeju ekrana.

Prednosti uređaja koji rade na optičkom principu su niski zahtevi za održavanjem kao i brže očitavanje rezultata. Primer uređaja koji radi na optičkom principu možete videti na Slici 7. Mogući opseg očitavanja sa navedenom tehnologijom obuhvata vrednosti od 0-50 mg O<sub>2</sub>/L.



Slika 5 Presek uređaja koji radi na optičkom principu (Luminescence Quenching Method)



Slika 6 Sloj koji propušta kiseonik (membrana)



Slika 7 Uređaj koji radi na optičkom principu marke Endress+Hauser



Slika 8 Optički merač rastvorenog kiseonika proizvođača Hanna

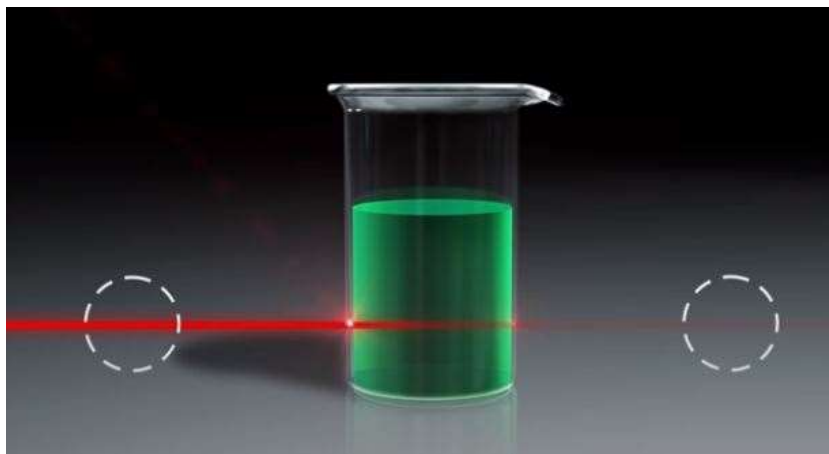


## Merenje boje (Kolometrijske metode)

Boja vode je optičko svojstvo vode koje nastaje usped apsorpcije i refleksije svetlosti određene talasne dužine ali bez skretanja talasne dužine. Mutnoća sa druge strane je takođe optičko svojstvo vode ali sa skretanjem talasne dužine. U praktičnim primerima je često jako teško uspostaviti jasnu granicu između ova dva slučaja. Na primer, boja vode može da potiče od jona gvožđa, gde boja vode zavisi od oksidacionog broja ( $\text{Fe}^{2+}$  joni daju zelenkastu boju dok  $\text{Fe}^{3+}$  joni daju žutu ili crvenu boju).

Kolimetrija je jedan od najstarijih metoda za procenu kvaliteta voda koja se koristi. Jules Dubosqu je 1870 godine izumeo metod koji se sastoji u bojenju uzorka određenom bojom sve dok se ne pokaže da je boja uzorka dostigla identičnu boju kao i standardnog rastvora, a zatim se koncentracija mogla sračunati uz pomoć Lambert-Beerovog zakona. Iako boja vode kao parametar ne spada u toksične parametre, nalazi se na EPA listi (Environmental Protection Agency) kao sekundarni parametar.

Jedinica u kojima se izražava intenzitet su stepeni na skali rastvora platina-kobalt (Pt-Co). Boja se određuje poređenjem sa bojom standardnih rastvora na uređaju spektrofotometru gde je potrebno, pre merenja, podesiti pH vrednost vode na 7,6 a talasna dužina svetlosti se uzima 465 nanometara. Sam princip uređaja se zasniva na činjenici da uzorak upija određenu količinu svetlosti talasa koji prolazi kroz uzorak (Slika 9) te na zrak



Slika 9 Princip rada spektrofotometra

svetlosti na izlasku kroz posmatrani uzorak ima niži intenzitet. Koncentracija rastvora se zatim utvrđuje uz pomoć prethodno pripremljenih kalibracionih krivi. Apsorpcija svetlosti je proporcionalna dužini puta svetlosti kroz uzorak, te se ta činjenica može iskoristiti za podešavanje preciznosti uređaja.



Slika 10 Automatski uređaj za merenje boje i mutnoće proizvođača Endress+Hauser

## Tvrdoća vode

Poreklo tvrdoće vode vodi do rastvorenih soli kalcijuma ( $\text{Ca}^{2+}$ ) i magnezijuma ( $\text{Mg}^{2+}$ ) i prikazuje se kao ukupni sadržaj jona kalcijuma i magnezijuma i izražava se kao sadržaj  $\text{CaCO}_3$  u mg/L. Takođe, tvrdoća se može prikazati i kao karbonatna i nekarbonatna, odnosno prolazna i stalna tvrdoća (Tabela 2).

Tabela 1 Podela tvrdoće vode

UKUPNA TVRDOĆA (UT)	PROLAZNA TVRDOĆA (PT)	STALNA TVRDOĆA (ST)
KARBONATNA TVRDOĆA (KT)	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	
NEKARBONATNA TVRDOĆA (NT)		$\text{CaSO}_4$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{MgCl}_2$

U nekim literaturama može se naići na zastarele jedinice za tvrdoću, te se stoga u sledećoj tabeli daju načini pretvaranja između jedinica.

Tabela 2 Pretvaranje stepena tvrdoće

IZNOSI				
MERA TVRDOĆE	mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$	engleski stepeni	francuski stepeni	nemački stepeni (dH)
mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$	1,00	0,07	0,10	0,056
1° engleski	14,30	1,00	1,43	0,08
1° francuski	10,00	0,70	1,00	0,56
1° nemački	17,90	1,25	1,79	1,00

Princip određivanja tvrdoće vode se zasniva na kompleksometrijskoj metodi. Proizvođač HACH je razvio SP510 Hardness Monitor uređaj koji meri tvrdoću na svaka dva minuta. Zahteva da se na svaka dva meseca dopune reagensi koje koristi u procesima određivanja tvrdoće.

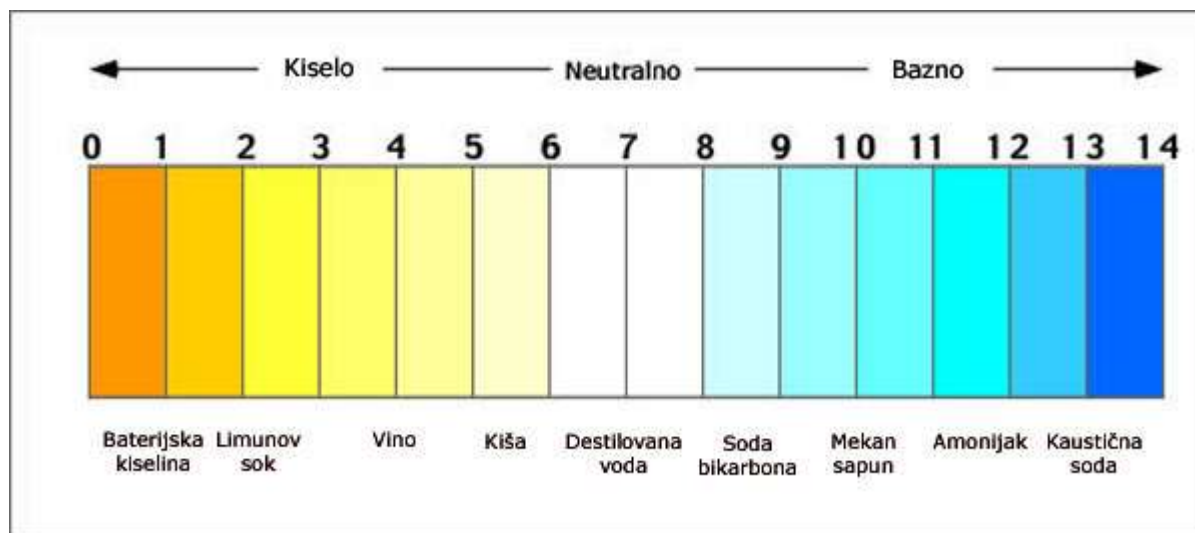


Slika 11 Aparat za automatsko merenje tvrdoće HACH SP510 Hardness Monitor

## pH vrednost

pH merač daje vrednost koliko je kisela ili alkalna tečnost. Osnovni princip pH metra je merenje koncentracije vodonikovih jona. Kiseline se rastvaraju u vodi formirajući pozitivno naelektrisane vodonične jone ( $H^+$ ). Što je veća ova koncentracija vodoničnih jona, to je jača kiselina. Slično se baze rastvaraju u vodi formirajući negativno naelektrisane vodonične jone ( $OH^-$ ). Što je baza jača, to je veća koncentracija negativno naelektrisanih vodoničnih jona. Količina ovih vodoničnih jona rastvorenih u nekoj količini vode određuje pH.

pH vrednost 7 ukazuje na neutralan rastvor. Čista voda treba da ima pH vrednost 7. Vrednosti pH manje od 7 označavaju kiseli rastvor, dok pH vrednost veća od 7 ukazuje na bazni rastvor. Rastvor sa pH vrednošću od 1 je veoma kiseo, a rastvor pH vrednosti 14 je visoko alkalan.



Slika 12 pH skala

### Primer važnosti pH vrednosti u vodi:

pH vode određuje rastvorljivost (količinu koja se može rastvarati u vodi) i biološku dostupnost (količinu koju može iskoristiti organizmi u vodi) hemijskih sastojaka kao što su hranljive materije (fosfor, azot i ugljenik) i teških metala (olovo, bakar, kadmijum i dr.). Na primer, pored uticaja na to koliko i koji oblik fosfora je najzastupljeniji u vodi, pH takođe određuje da li vodeni organizam može da ga koristi. U slučaju teških metala, stepen rastvorljivosti određuje njihovu toksičnost. Metali su teže otrovni pri nižim pH jer su rastvorljiviji.

### Oblasti primene pH merenja:

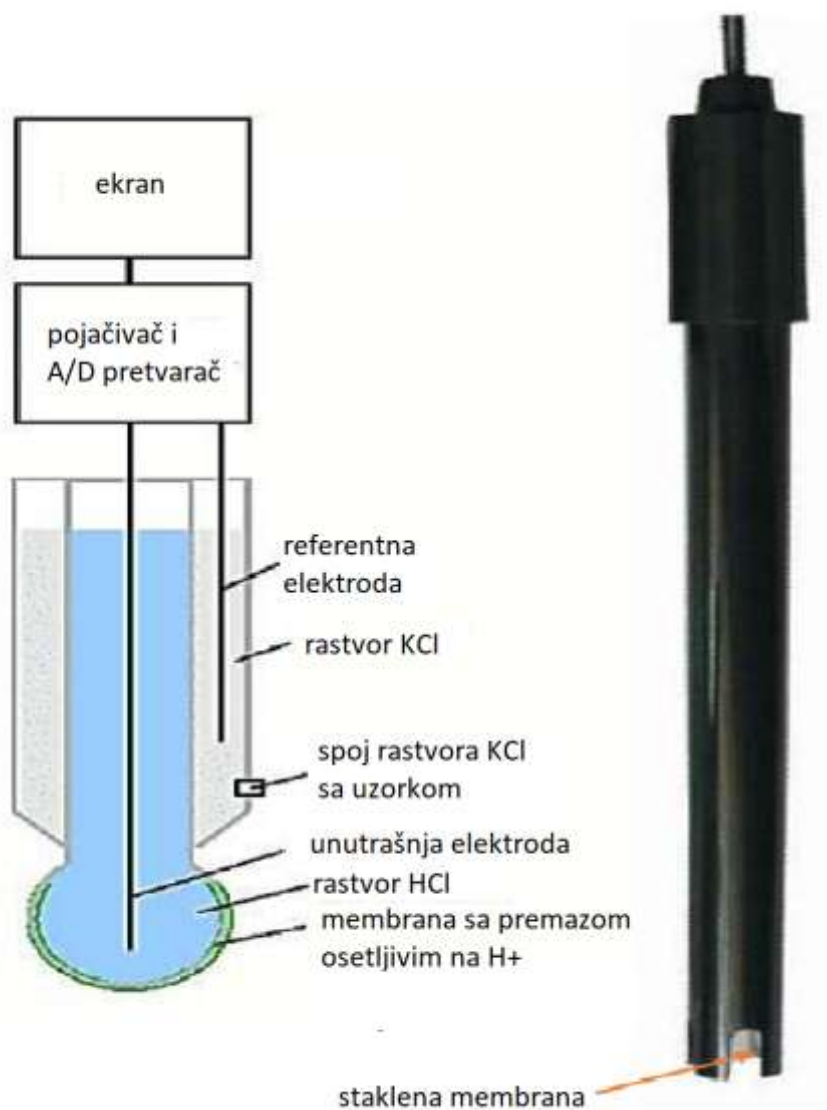
- Priprema vode za piće
- Tretman otpadnih voda

### Osnovni principi rada pH merača

pH merač se sastoji od sonde koja se sastoji od dve elektrode. Ova sonda prenosi električne signale na merač koji prikazuje očitavanje u pH jedinicama. Staklena sonda ima dve elektrode, o kojih je jedna staklena elektroda koja služi kao senzor, a druga elektroda je referentna. Neki pH metri imaju dve odvojene sonde, u tom slučaju jedna bi bila senzorna elektroda, a druga referentna.

Obe elektrode sadrže rastvor kalijumhlorida sa žicom od srebrohlorida suspendovanom u njemu. Staklena elektroda ima membranu sastavljenu od vrlo posebnog stakla prekrivenog silicijumom i solima metala. Ova staklena elektroda meri pH kao koncentraciju vodoničnih jona koji okružuju vrh tankoslojne staklene membrane. Referentna elektroda je napravljena od neprovodljivog stakla ili plastike.

Kada jedan metal dodje u kontakt sa drugim, dolazi do razlike u naponu zbog njihovih razlika u pokretljivosti elektrona. Slično je i sa dve tečnosti. pH merač u osnovi meri elektrohemijski potencijal između poznate tečnosti unutar staklene elektrode (membrane) i tečnosti koja se nalazi izvan membrane. Budući da tanka staklena membrana omogućava uglavnom agilnim i malim vodonikovim jonima interakciju sa staklom, staklena elektroda meri elektrohemijski potencijal vodonikovih jona ili potencijal vodonika. Za dovršavanje strujnog kola potrebna je i referentna elektroda.



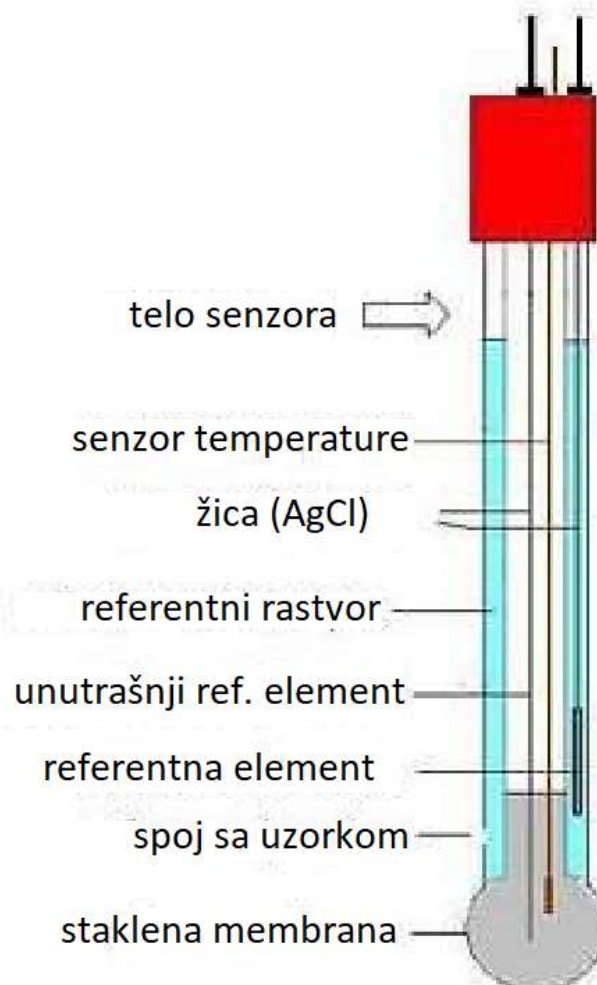
Slika 13 Shema pH sonde

## Detaljniji opis pH sonde

Tipična moderna pH sonda je kombinovana elektroda koja se sastoji od staklene i referentne elektrode u jednom. Kombinovana elektroda sastoji se od sledećih delova:

- Senzorni deo elektrode, membrana napravljena od određenog stakla
- Unutrašnja elektroda, obično srebrohloridna elektroda
- Unutrašnji rastvor, obično puferirani rastvor  $\text{pH} = 7$ ,  $0,1 \text{ mol / L KCl}$  za pH elektrode
- Referentna elektroda, obično od istog materijala kao unutrašnja elektroda
- Referentni unutrašnji rastvor, obično  $0,1 \text{ mol / L KCl}$
- Spoj sa ispitivanim rastvorom, obično izrađen od keramike ili kapilara sa azbestom ili kvarcnim vlaknima.
- Telo referentne elektrode, napravljeno od neprovodljivog stakla ili plastike

Jednostavan opis pH elektrode je da je ona epruveta u epruveti. Unutrašnja epruveta sadrži nepromenljivi rastvor  $\text{HCl}$  od  $1 \times 10^{-7} \text{ mol / L}$ . U unutrašnjoj epruveti se takodje nalazi kraj katode referentne elektrode, a anodni kraj se obmotava oko spoljne strane unutrašnje cevi i završava u spoljnoj epruveti. Puni se referentnim rastvorom od  $0,1 \text{ mol / L KCl}$  i ima kontakt sa uzorkom vode na spoljnoj strani pH sonde pomoću poroznog čepa koji služi kao provodnik za so.

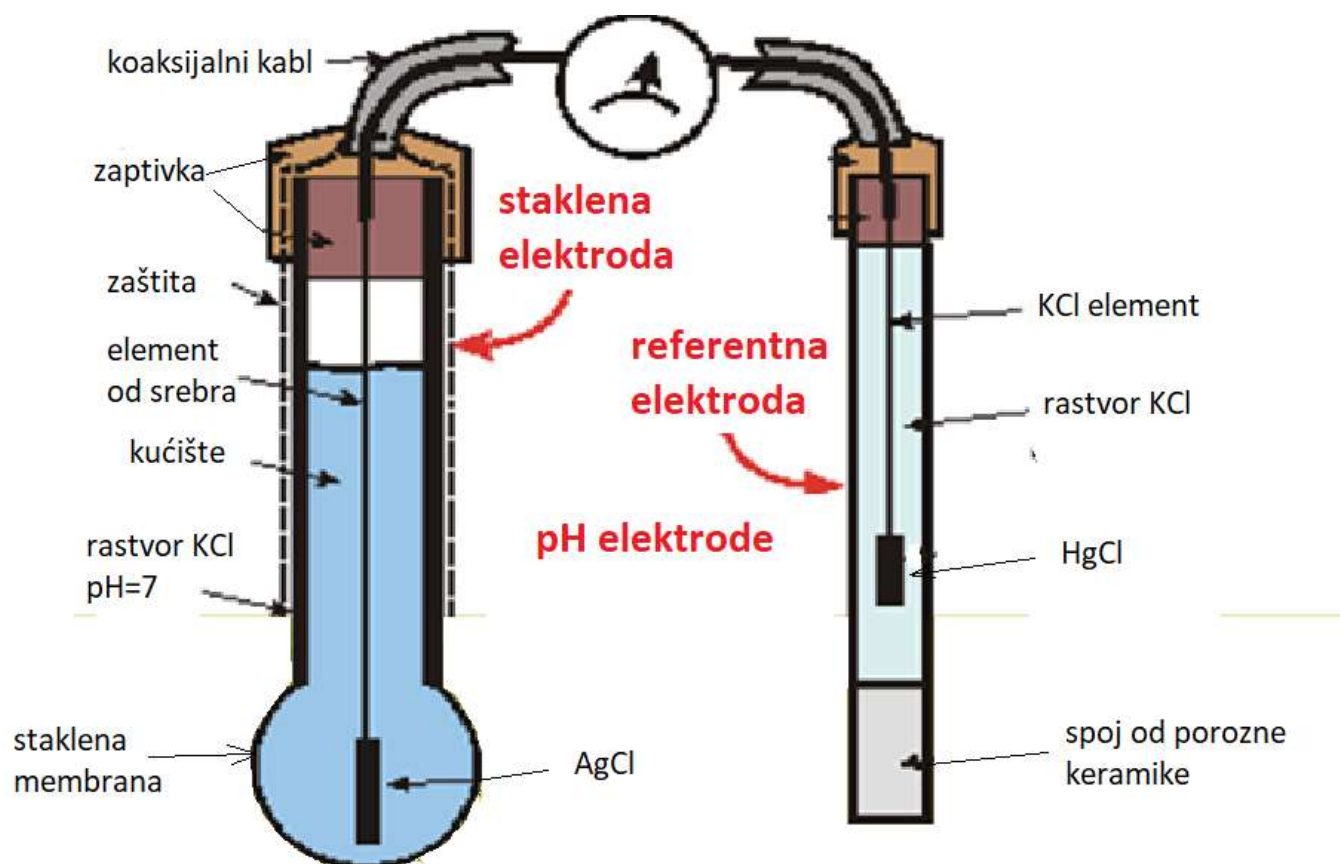


Slika 14 Prikaz pH sonde



## Opis rada pH merača

pH merač meri razliku potencijala i njegove promene po staklenoj membrani. Razlika potencijalna mora se dobiti između dve tačke; jedna tačka je elektroda koja je potopljena u unutrašnji rastvor. Druga tačka se dobija spajanjem na referentnu elektrodu, uronjenu u ispitivani rastvor. Često se ova referentna elektroda ugrađuje u staklenu elektrodu, čime se dobija kombinovana elektroda.



Slika 15 pH merač

## Karakteristike sonde

Sonde za merenje pH vrednosti su sklone starenju što utiče na njihove karakteristike, u prvom redu na brzinu merenja (starijim sondama je potrebno više vremena da postignu ravnotežno stanje). Na njihov rad i životni vek takodje značajno utiče sredina u kojoj se nalaze. Treba napomenuti i da su veoma osetljive na oštećenja, tako da ih je potrebno odgovarajuće zaštititi i pažljivo rukovati.

## ORP

ORP (eng. Oxidation Reduction Potential) je skraćena za potencijal redukcije ili oksidacije, takođe poznat kao REDOKS potencijal. ORP meri ukupnu aktivnost rastvora u mV ili ukupnu redukcionu i oksidacionu aktivnost u određenom rastvoru. Praktično gledano, ORP je koristan za merenje i doziranje oksidacionih ili redukcionih sredstava. Oksidanti uključuju hlor, brom i ozon. Redukciona sredstva uključuju cijanid, natrijum bisulfit i metabisulfit.

-Oksidacija: dodavanje kiseonika / smanjenje elektrona

-Redukcija: smanjenje kiseonika / dodavanje elektrona

Primer važnosti određivanja ORP-a se može pokazati na primeru hlora u dezinfekciji vode. Bakterije i alge su u osnovi ugljovodonici, a hlor je moćan oksidativni reagens. Hlor uništava bakterije i alge



tako što bukvalno sagoreva njihov ugljenik i ugljovodonik u CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Kada su svi oksidirajući i reduktivni materijali reagovali, postiže se ravnoteža i obično postoji višak. Taj višak materijala stvara potencijal oksidacije ili redukcije rastvora.

### **Karakteristike ORP-a:**

- Nespecifično merenje ukupne aktivnosti
- Merenje ORP-a je prilično sporije u odnosu na merenje pH vrednosti, za očitavanje pH su potrebne sekunde dok je za očitavanje ORP-a potrebno nekoliko minuta
- Uredjaj sa elektrodama za merenje je osetljiv na udarce, abraziju i prljanje
- Rezultati merenja su u milivoltima što omogućava automatizovanu kontrolu hemijskih reakcija

### **Oblasti primene ORP merenja:**

- Kontrola / nadzor doziranja ozona u bazenima i akvarijumima ili pročišćavanje vode pre flaširanja ili upotrebe u sterilnim rastvorima.
- Kontrola dodavanja hlora u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda, dezinfekciji vode za piće, bazenima
- Kontrola količine broma za dezinfekciju bazena i banja je takođe uobičajena

### **Merenje ORP-a:**

ORP se može meriti kolorimetrijskim ili potenciometrijskim metodama. Kolorimetrijske tehnike koriste prednost činjenice da određene hemikalije mogu promeniti svoju boju zbog, na primer, količine hlora u vodi koja se menja. Kolorimetrijski setovi su jeftini, ali podložni su greškama koje nastaju zbog obojenosti vode. Nisu pogodni za nadgledanje ili kontrolu procesa.

### **Princip rada potenciometrijske metode:**

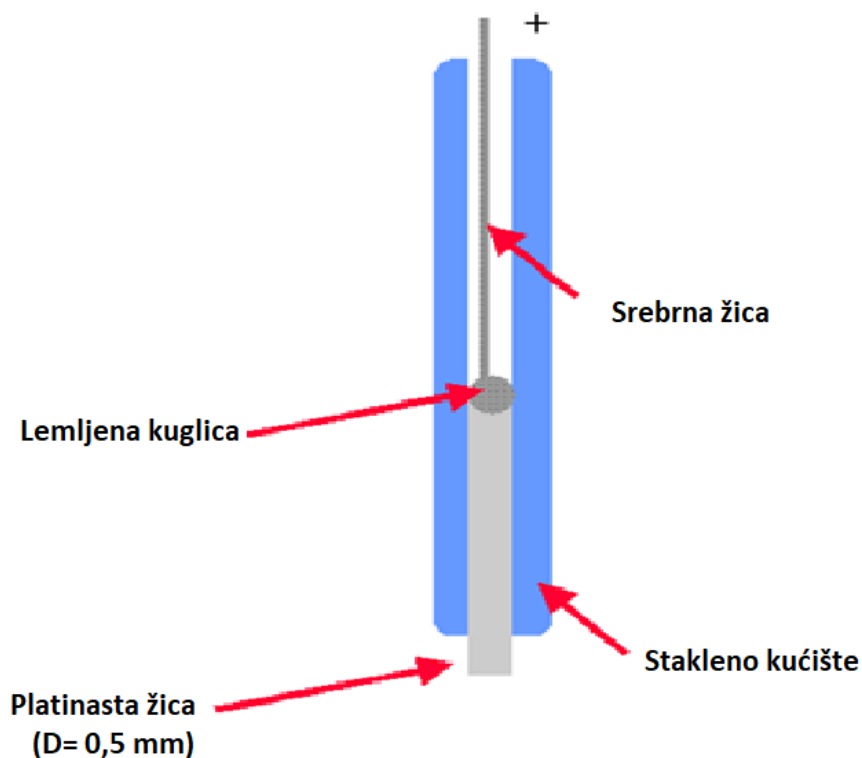
Princip potenciometrijske metode je da kad god je metal izložen različitim koncentracijama hemikalija stvara se električni potencijal milivolta (mV). Nastali milivolti zavise od vrste metala koji se koristi, vrste i koncentracije hemikalija u rastvoru i temperature rastvora. Odabirom određenog metala može se napraviti korelacija između hemijskog jedinjenja i koncentracije.

U praksi se uvek koristi plemeniti metal (čisti, elementarni metal) u ORP elektrodama jer neće ući u neželjene hemijske reakcije koje mogu dovesti do grešaka u merenju. Upotreba plemenitog metala je važna jer je vrednost ORP funkcija hemijskih jedinjenja u rastvoru i vrste metala u kontaktu sa tim rastvorom (čak i različiti plemeniti metali mogu da daju različita očitavanja u istom rastvoru).

Elektroda za merenje ORP-a je identična elektrodama za merenje pH, osim što se umesto pH stakla kao merni element koristi plemeniti metal. Plemeniti metali se koriste jer ne ulaze u hemijsku reakciju koja se odvija. U tu svrhu se mogu koristiti zlato ili srebro, ali najčešće se koristi platina. Platina je obično metal koji se koristi; međutim, zlato i drugi plemeniti metali takođe se mogu koristiti. ORP potencijal koji nastaje na elektrodi od platine varira kako se hemikalije u rastvoru menjaju. Ovaj signal je upoređen sa signalom referentne elektrode (tako konstruisane da njen potencijal ostaje konstantan čak i kada se hemikalije u rastvoru menjaju). Najčešće korišćena referentna elektroda je srebro ili srebohlorid (Ag / AgCl).

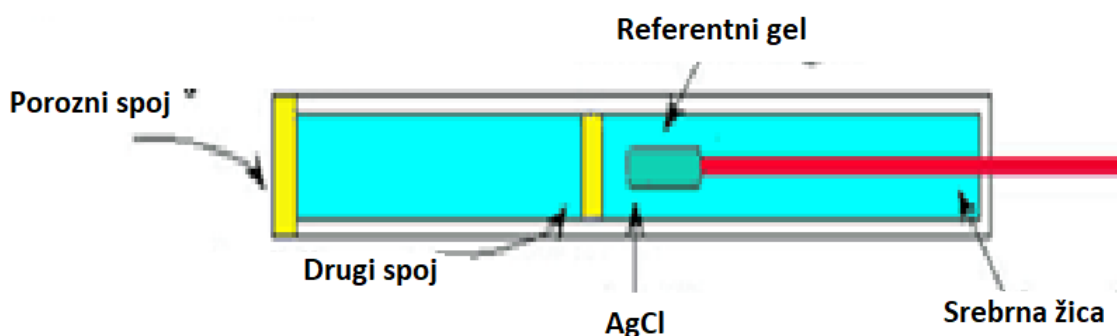
## Princip rada ORP elektrode:

Referentna elektroda je identična onoj koja se koristi u pH elektrodi. To je žica Ag / AgCl (srebro / srebro hlorid) u 3.5-molnom rastvoru KCl-a (kalijumhlorid-a) zasićenim AgCl-om (srebrohlorid-om). Drugi spoj za zaštitu referentne žice je uobičajen u industrijskim elektrodama i naziva se "dvostruki spoj". Kombinovana ORP elektroda deluje isto kao i kombinovana pH elektroda. Merna elektroda stvara izlaz u milivoltima na osnovu oksidacionih ili redukcionih reakcija koje se odvijaju dok referentna elektroda stvara konstantan izlaz u milivoltima. Radni opseg ORP elektrode je +/- 2000mV. Za prikaz očitavanja koriste se ORP predajnik ili kontroler ili pH merač sa skalom u mV.



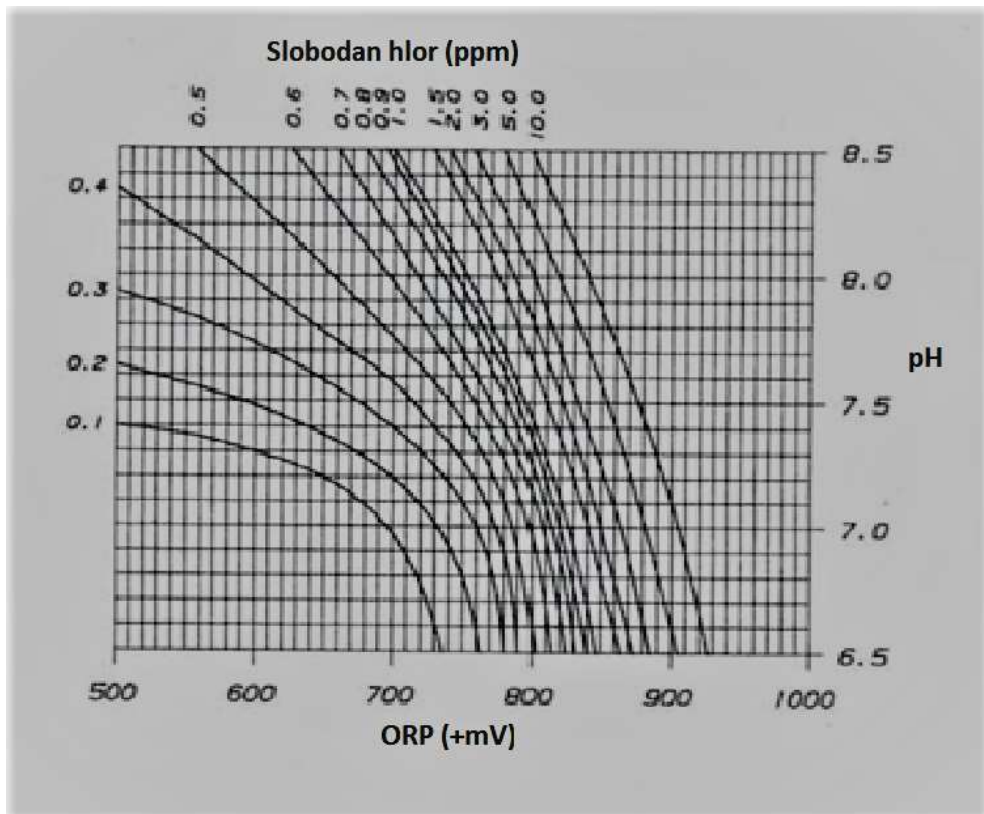
Slika 16 Prikaz ORP elektrode

Prilikom merenja treba uzeti u obzir uticaj temperature. Korektivni faktori zavise od sistema i hemikalija i nije ih lako odrediti.

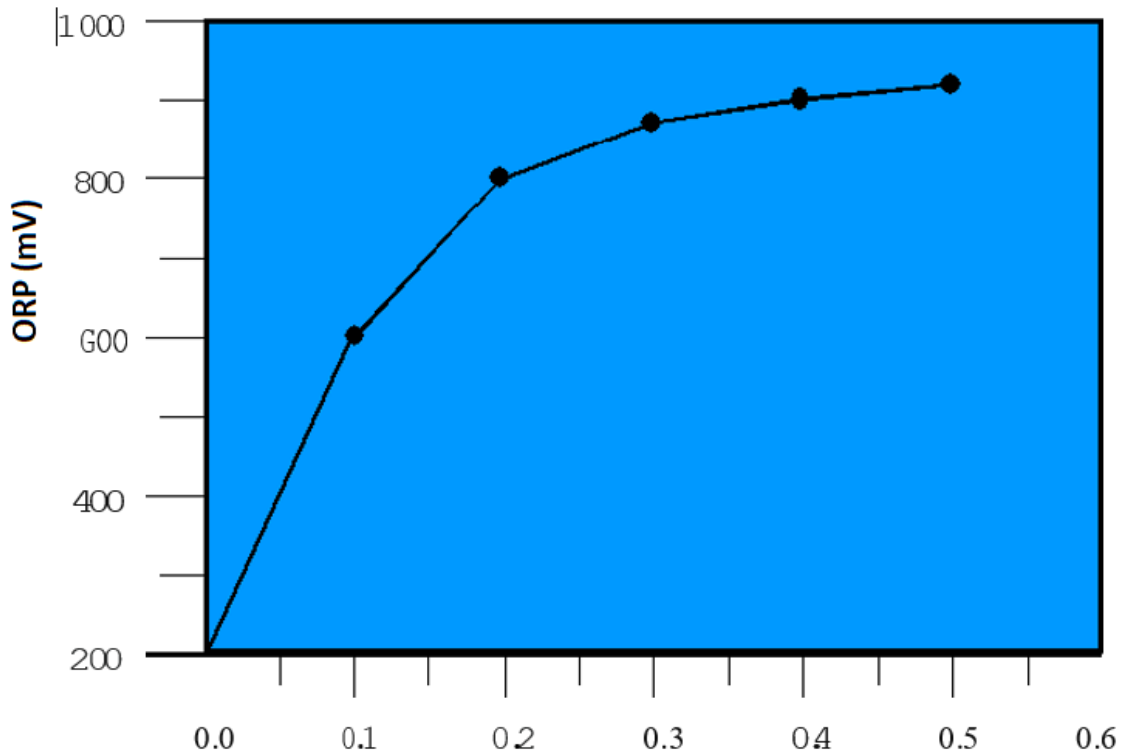


Slika 17 Prikaz ORP senzora

**Primeri merenja ORP-a:**



*Dijagram 2 Zavisnost koncentracije hlora od pH I ORP-a*



*Dijagram 1 Zavisnost koncentracije ozona u rastvoru I ORP-a*

## Provera rada elektroda

Kalibracija obično nije potrebna. Zapravo mnogi ORP merači nemaju podešavanja kalibracije. Međutim, greška u merenjima može se pojaviti usled zaprljanosti ili prevlaka na elektrodi. Iako se merač ne može prilagodjavati, verifikacija kalibracije može biti od pomoći. Da bi se verifikovao rad ORP elektrode, kinhidron se dodaje pH puferima 4.0 i 7.0. Kada se dodaju u ove puferne, stvorice se dva poznata, stabilna ORP rastvora. Pufer od 7,0 sa kinhidronom će proizvesti rastvor koji će generisati 90 mV sa platinastom ORP elektrodom, a 4.0 pufer sa kinhidronom će proizvesti rastvor od 265mV.



Slika 18 Senzor za ORP (levo), transponder (desno)

## Mutnoća

Mutnoću vode čine suspendovane i koloidne čestice u vodi (prečnika većeg od 100  $\mu\text{m}$ ).

Mutnoća vode potiče od:

- suspendovanih čestica gline,
- čestica mulja,
- finih, sitnih organskih i neorganskih materija,
- rastvorenih, obojenih organskih materija koje potiču iz otpadne vode,
- mikroskopski sitnih živih organizama, planktona.

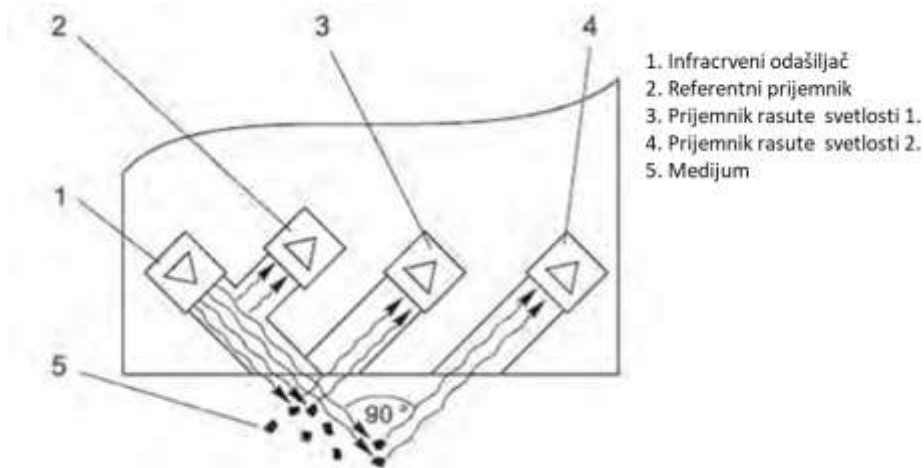
Mutnoća se izražava u nefelometrijskim jedinicama mutnoće (eng. nephelometric turbidity units (NTU)) ili u sadržaju  $\text{SiO}_2$  u vodi izraženim u mg/L. Sve ostale jedinice su u nekom odnosu sa ove dve ili su u nekim ili većini slučajeva iste. Jedinica mere za mutnoću po ISO standardu je FNU (eng. formazine nephelometric unit).

Princip rada same sonde:

Za merenje mutnoće, svetlosni snop se šalje kroz medijum gde se menja prvobitni pravac od strane optički gušćih čestica, npr. čestice čvrste materije.

Princip nefelometrijskog merenja 90 stepeni NIR rasute svetlosti prema EN 27027

Metoda 90 stepeni rasute svetlosti sa talasnom dužinom u bliskom infracrvenom opsegu (880nm) prema ISO 7027 / EN 27027 beleži vrednosti mutnoće pod standardnim, uporedivim uslovima. Temperaturni signal se isto tako beleži i prenosi dodatno sa signalom mutnoće. Ekscitaciono zračenje infracrvenog odašiljača (stavka 1) pogađa medijum pri definisanom uglu snopa. U obzir se uzimaju različita prelamanja svetlosti između ulaznog prozora i medijuma (voda). Čestice u medijumu (stavka 5) rasipaju zračenje koje pogađa prijemnike rasute svetlosti (stavke 3 i 4) pri definisanom uglu svetlosti. Merenja u medijumu se konstantno upoređuju sa vrednostima referentnog prijemnika (stavka 2). Funkcije digitalnog filtera sa odličnim potiskivanjem signala interferencije i samonadgledanja obezbeđuju dodatnu pouzdanost merenja. Na slici 1. Shematski je prikazan merni princip sonde za mutnoću opisan u tekstu iznad.



Slika 19 Prikaz senzora za merenje mutnoće

Treba napomenuti da su sonde osetljive na spoljnu, posebno sunčevu svetlost, te je zbog toga ugradnja zahtevna i osetljiva.

Primer sistema za merenje mutnoće firme Endress i Hauser:

Mutnoća uzorka se određuje pomoću sonde za direktno merenje mutnoće koja je povezana transponderom koji reprezentuje vrednosti iste i temperaturu sredine. Na vrhu sonde se nalazi četkica za čišćenje koja smanjuje uticaj prljanja na rad sonde.



Slika 21 Prikaz transitera

Slika 20 Prikaz sonde za merenje mutnoće

## Pametni senzori za praćenje kvaliteta vode u rekama, jezerima, i morima

Pametni senzori predstavljaju nadogradnju u odnosu na obične multiparametarske. Obični merači su namenjeni povremenoj upotrebi na terenu, mogu imati sopstvenu memoriju, ali nisu predviđeni za dugotrajni monitoring. Pametni senzori imaju mogućnost slanja podataka preko raznih sistema i mreža (bluetooth, internet, mobilna mreža), mogu da komuniciraju međusobno, imaju sopstveno napajanje i razne mogućnosti programiranja (npr. u zavisnosti od protoka mogu da očitavaju tražene parametre češće ili ređe, ako neke vrednosti predju granicu mogu da pošalju upozorenje). Kod ovakvih uređaja je ključna dugotrajnost, otpornost na štetne uticaje, pouzdanost napajanja i komuniciranja. U nastavku se daju dva primera ovakvih uređaja.

### Liberijum

Liberijum je lansirao bežičnu platformu senzora Smart Water radi pojednostavljenja daljinskog praćenja kvaliteta vode. Opremljen sa više senzora koji mere desetak najrelevantnijih parametara za kvalitet vode, Vaspnote Smart Water je prva platforma za merenje kvaliteta vode koja ima autonomne čvorove koji se povezuju sa cloud-om za kontrolu vode u realnom vremenu. Pametna voda Vaspnote pogodna je za kontinualno merenje kvaliteta vode za piće, detekciju hemijskih curenja u rekama, daljinsko merenje kvaliteta vode bazena i banja i nivoa zagađenja morske vode. Izmereni parametri kvaliteta vode uključuju pH, rastvoreni kiseonik (DO), oksidaciono-redukциони potencijal (ORP), provodljivost i rastvorene jone.





Vaspmote može da koristi mobilnu (3G, GPRS, VCDMA) i 802.15.4 / ZigBee (868 / 900MHz) konekciju za slanje informacija u Cloud i može da primi solarne panele koji napune bateriju da zadrže autonomiju.

### **Primena:**

1. Praćenje pitke vode: Uobičajeni hemijski parametri uključuju pH, nitrata i rastvoreni kiseonik. Merenje O<sub>2</sub> (ili DO) je važno merilo kvaliteta vode. Promene nivoa rastvorenog kiseonika ukazuju na prisustvo mikroorganizama iz kanalizacije, gradskog ili poljoprivrednog otpada ili ispuštanja iz fabrika. Nivo zamućenosti ispod 1 NTU ukazuje na zadovoljavajući kvalitet vode za piće.
2. Otkrivanje hemijskog curenja u reke: ekstremne pH ili niske vrednosti DO signaliziraju hemijsko prosipanje usled problema sa kanalizacionim uređajem za prečišćavanje ili kanalizacionim cevima.
3. Daljinsko merenje kvaliteta vode bazena: Merenje oksidaciono-redukcionog potencijala (ORP), pH i nivoa hlorida može utvrditi da li je kvalitet vode u bazenima i banjama dovoljan za rekreativne svrhe.
4. Nivo zagađenja u moru: Merenje temperature, saliniteta, pH, kiseonika i nitrata daje povratnu informaciju za sisteme merenja kvaliteta u morskoj vodi.
5. Sprečavanje korozije i naslaga kamenca: Kontrolisanjem tvrdoće vode možemo izbeći koroziju i naslage kamenca u mašinama za pranje sudova i uređajima za preradu vode poput grejača. Tvrdoća vode zavisi od: pH, temperature, provodljivosti i koncentracije kalcijuma (Ca<sup>+</sup>) / magnezijuma (Mg<sup>2+</sup>).
6. Uzgoj ribe / Nadgledanje akumulacija / Ribolov / Akvakultura : Merenje vodnih uslova vodenih životinja poput puževa, riba, rakova. Važne vrednosti su pH, rastvoreni kiseonik (DO), amonijak (NH<sub>4</sub>), nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) i temperatura vode.

Specificne aplikacije za nadgledanja jona:

1. Kontrola kvaliteta pijaće vode: Kalcijum (Ca<sup>2+</sup>), jodid (I<sup>-</sup>), hlorid (Cl<sup>-</sup>), nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), pH.
2. Praćenje vode u poljoprivredi: Kalcijum (Ca<sup>2+</sup>), nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), pH.

3. Baze: Bromid (Br<sup>-</sup>), Hlorid (Cl<sup>-</sup>), Fluorid (F<sup>-</sup>), pH.

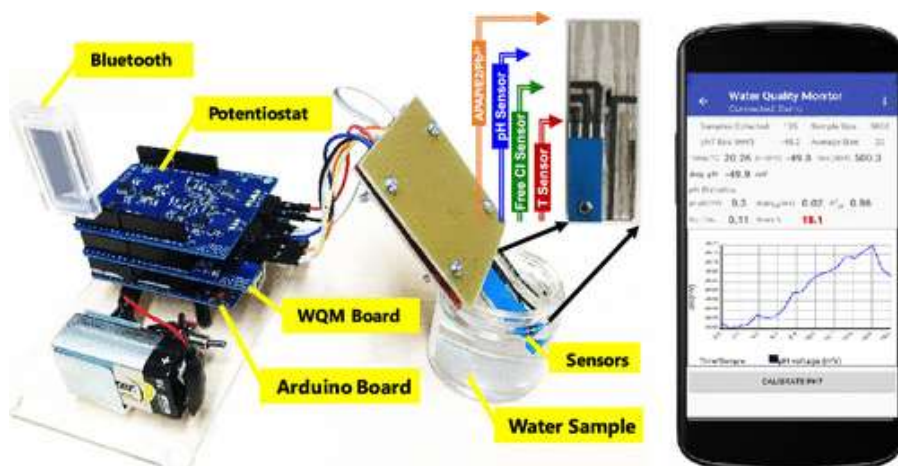
4. Tretman otpadne vode: Cupric (Cu<sup>2+</sup>), srebro / sulfid (Ag<sup>+</sup> / S<sup>2-</sup>), olovo (Pb<sup>2+</sup>), fluorborat (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), pH.

### ACS senzori

Brzo, tačno i jeftino praćenje parametara kvaliteta vode neophodno je za kontinualnu sigurnost vode, posebno u područjima koja imaju ograničen resurs voda. Većina konvencionalnih mernih sistema može nadgledati samo jedan parametar ili im nedostaju prilagođene mogućnosti nadzora na licu mesta. Potpuno integrisani elektrohemijski senzorni niz je odlično rešenje za ove barijere.

Elektrohemijske metode merenja uključuju pretvaranje parametara kvaliteta vode gde se hemijske interakcije pretvaraju u električne signale. Izazov ostaje u dizajniranju jeftinog, lako upotrebljivog i visoko osetljivog senzornog polja koje može kontinuirano da nadgleda glavne parametre kvaliteta vode, kao što su pH, slobodni hlor, temperatura zajedno sa farmaceutskim zagađivačima u nastajanju i teški metali bez upotrebe skupe laboratorijske tehnike i obučenog osoblja. Ovde smo prevazišli ovaj izazov realizacijom potpuno integrisanog elektrohemijskog senzornog sistema koji nudi istovremeno nadgledanje pH (57,5 mV / pH), slobodnog hlora (186 nA / ppm) i temperature (16,9 mV / °C) i nadgledanje na zahtev acetaminofen i 17 $\beta$ -estradiol (<10 nM) i teških metala (<10 ppb), premošćavanje

tehnološkog jaza između prenosa signala, obrade, bežičnog prenosa i povezivanja pametnih telefona. To je postignuto spajanjem nanomaterijala i senzora zasnovanih na ugljeničnim nanocevkama proizvedenim na mikroskopskim staklenim



toboganima koji se kontrolišu prilagođenim krugom za očitavanje, potenciostatom i Android aplikacijom. Senzorni sistem se može lako modifikovati i programirati tako da integriše druge senzore, što je sposobnost koja se može iskoristiti za nadgledanje različitih parametara kvaliteta vode. Ovaj sistem otvara mogućnost za širok spektar niskobudžetnih i sveprisutnih aplikacija za nadgledanje životne sredine.

## Literatura

### ORP education

Treating water with ORP spread

[https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/ph-and-water?qt-science\\_center\\_objects=0#qt-science\\_center\\_objects](https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/ph-and-water?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects)

<https://www.slideshare.net/ShreyaAhuja2/ph-meter-54084084>

<https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/vms59.html>

[http://www.mbhes.com/conductivity\\_measurement.htm](http://www.mbhes.com/conductivity_measurement.htm)

<https://www.getbluelab.com/shop/By+Category/Monitors/Bluelab+Guardian+Monitor.html>

Degremont, Tehnika prečišćavanja voda, Građevinska knjiga, Beograd 1976

Dr Miloje Milojević, Snabdevanje vodom i kanalisanje naselja, Građevinski fakultet, Beograd, 1995

Vladana N.Rajković-Ognjanović, Kvalitet vode-laboratorijski praktikum sa teorijskim osnovama, Građevinski fakultet, Beograd 2016

Goran Kostić, 'Elektrolitička provodljivost, merenje i etaloniranje merne opreme', SYMMETRY, 4.Januar 2014

Conductivity Sensor Conductivity Technical Education, PDF fajl ustupljen od profesora Prodanovića

<http://www.globalw.com/products/wq401.html>

<https://www.youtube.com/watch?v=y7zbmlEaPAs>