

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Sledování vybraných ukazatelů jakosti odpadní vody z průmyslové výroby

Autor:

Lada Eliášová

Studijní obor:

Aplikovaná chemie

Vedoucí práce:

RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

Olomouc 2023

Čestně prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci zpracovala samostatně pod vedením RNDr. Evy Otyepkové, Ph.D. a veškerou použitou literaturu, ze které jsem během psaní čerpala, jsem uvedla v seznamu literatury.

V Olomouci

.....

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala své vedoucí práce RNDr. Evě Otyepkové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícnost při konzultacích a v neposlední řadě za velkou trpělivost během přípravy této bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala firmě Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. za poskytnutí vzorků odpadních vod pro měření a za spolupráci.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora	Lada Eliášová
Název práce	Sledování vybraných ukazatelů jakosti odpadní vody z průmyslové výroby
Typ práce	bakalářská práce
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2023
Abstrakt	<p>Předložená bakalářská práce se zabývá sledováním vybraných ukazatelů jakosti průmyslové odpadní vody z průmyslu zpracovávající kovové výrobky. V teoretické části je podrobně rozebrána problematika odpadní vody, především její definování a rozdělení podle různých kritérií. Je také blíže popsána firma Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o., která poskytla pro měření vzorky odpadní vody. Podrobně jsou uvedeny veškeré procesy čištění odpadní vody v neutralizační stanici firmy. Dále jsou blíže specifikovány vybrané sledované parametry a metody jejich detekce. Praktická část popisuje postupy pro metody využití k analýze odpadní vody a vyhodnocení naměřených dat.</p>
Klíčová slova	průmyslová odpadní voda, atomová absorpční spektrometrie, UV-VIS spektrofotometrie, chloridy, amonné ionty, dusičnany, dusitany, železo, nikl, chrom, chemická spotřeba kyslíku, pH, vodivost
Počet stran	128
Počet příloh	3
Jazyk	český

Bibliographical identification:

Autor's first name and surname	Lada Eliášová
Title	Monitoring of selected wastewater quality indicators from industrial production
Type of thesis	bachelor
Department	department of Physical Chemistry
Supervisor	RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
The year of presentation	2023
Abstract	<p>The presented bachelor thesis deals with the monitoring of selected quality indicators of industrial wastewater from industries processing metal products. In the theoretical part the problem of wastewater is discussed in detail, especially its definition and classification according to various criteria. It also describes in detail the company Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o., which provided wastewater samples for measurement. All the processes of wastewater treatment in the company's neutralisation plant are described in detail. Furthermore, the selected monitored parameters and their detection methods are specified in more detail. The practical part describes the procedures for the methods used to analyse the wastewater and the evaluation of the measured data.</p>
Keywords	industrial wastewater, atomic absorption spectrometry, UV-VIS spectrophotometry, chloride, ammonium ions, nitrate, nitrite, iron, nickel, chromium, chemical oxygen demand, pH, conductivity
Number of pages	128
Number of appendices	3
Language	czech

Obsah

Úvod.....	9
1 Teoretická část	11
1.1 Odpadní voda.....	11
1.1.1 Definice	11
1.1.2 Obecné složení	11
1.1.3 Dělení odpadní vody	15
1.2 Honeywell.....	18
1.2.1 Neutralizační stanice	18
1.2.2 Hodnocení účinnosti neutralizačně-srážecího postupu	22
1.3 Metody detekce, identifikace a kvantifikace vybraných ukazatelů	23
1.3.1 Potenciometrie.....	23
1.3.2 Konduktometrie.....	27
1.3.3 Odměrná analýza.....	30
1.3.3.1 Manganometrie.....	31
1.3.3.2 Argentometrie.....	33
1.3.4 UV-VIS spektrofotometrie.....	34
1.3.5 Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	41
1.4 Vybrané ukazatele jakosti průmyslové odpadní vody	45
1.4.1 pH.....	47
1.4.2 Konduktivita.....	47
1.4.3 Chemická spotřeba kyslíku (CHSK _{Mn})	48
1.4.4 Chloridy (Cl ⁻)	49
1.4.5 Amonné ionty (NH ₄ ⁺).....	51
1.4.6 Dusičnany (NO ₃ ⁻)	53
1.4.7 Dusitany (NO ₂ ⁻).....	55

1.4.8	Chrom (Cr)	56
1.4.9	Železo (Fe)	57
1.4.10	Nikl (Ni)	58
2	Praktická část	59
2.1	Použité chemikálie	59
2.2	Použité přístroje	60
2.3	Odběr vzorků	60
2.4	Odběrová místa	60
2.5	Sledované parametry	61
2.5.1	pH	62
2.5.2	Konduktivita	62
2.5.3	Chemická spotřeba kyslíku dle Kubela	62
2.5.4	Chloridy – Argentometricky dle Mohra	64
2.5.5	Amonné ionty (NH_4^+)	66
2.5.6	Dusičnany (NO_3^-)	67
2.5.7	Dusitany (NO_2^-)	68
2.5.8	Chrom	70
2.5.9	Železo	71
2.5.10	Nikl	72
3	Výsledky práce a diskuse	74
3.1	pH	75
3.2	Konduktivita	76
3.3	Chemická spotřeba kyslíku s manganistanem draselným	77
3.4	Chloridy	77
3.5	Amonné ionty	78
3.6	Dusičnany	79
3.7	Dusitany	80

3.8	Chrom	81
3.9	Železo	82
3.10	Nikl	83
4	Závěr	84
5	Summary	86
6	Seznam použitých zkratk a symbolů	88
7	Seznam použité literatury	90
8	Seznam obrázků	96
9	Seznam tabulek	98
10	Přílohy	99

Úvod

Voda je jednou z nejvýznamnějších složek životního prostředí. V tomto prostředí žije celá řada organismů, včetně nás lidí. Znečištění tohoto prostředí způsobuje výrazné změny, které mohou být pro populaci zdraví škodlivé. Z hlediska prevence vypouštění škodlivých látek do životního prostředí je nezbytně nutné identifikovat kontaminanty ze zdrojů odpadních vod, které mohou být indikátorem znečištění způsobené činností člověka. Tyto kontaminanty jsou většinou obtížně odbouratelné.¹

Čištění odpadních vod je nezbytně nutné pro udržení života v řekách, neboť podzemní a povrchové vody jsou znečištěny jen minimálně, a proto odpadní vody tak mohou velmi negativně ovlivňovat jejich kvalitu. Znalost jakosti odpadních vod je důležitá, a to jak pro environmentální účely (kvalita monitorování, účinnost čištění odpadních vod, dopad vypouštění), tak pro průmyslové účely (úniky, výrobní ovládání).^{1,2,3,4}

Produkce odpadní vody je odlišná pro každé odvětví průmyslu a roční dobu. Příroda je velice citlivá na jakoukoliv změnu, proto je nutné odpadní vody co nejlépe upravit tak, aby se co nejvíce svým složením podobaly jakosti recipientu, tj. oblast, kde se odpadní voda vypouští (řeka, rybník atd.).⁵

Odpadní vody z chemického nebo jiného výrobního průmyslu obsahují obvykle širokou škálu sloučenin (kontaminantů), které se dostávají do životního prostředí a jsou specifické pro konkrétní typ průmyslu. Pokud jsou odpadní vody kontaminovány toxickými kovy, mohou ohrozit zdraví a mít u lidí za následek akutní nebo chronické onemocnění.^{6,7}

Velké množství odpadních vod je výsledkem produkce z výroby kovo zpracujícího průmyslu. Díky neustále se zlepšujícím pomocným prostředkům je práce a výroba jednodušší, rychlejší, levnější a kvalitnější. Na druhou stranu je nutné podotknout, že toto odvětví také čelí problémům se zpracováním odpadní vody, která obsahuje nejrůznější rozpouštědla, oleje, tuky a organické sloučeniny. Mezi kontaminanty dále řadíme těžké kovy jako například chrom, měď, zinek, olovo, nikl a další. Obsah těchto látek v odpadních vodách se odvíjí od procesu čištění nebo pokovování.^{6,7}

Současná analytická chemie je nám schopna poskytnout cenné informace využívané k úpravě jakosti nejen odpadních vod. Vysoce citlivé a selektivní instrumentální metody nám napomáhají k charakterizování a efektivní péči o životního prostředí. Stanovení specifických polutantů ve vodních tocích je dáno právě rozvojem analytických metod, ale také tím, že řada těchto látek se prokazatelně používá teprve v posledních několika letech.^{2,8,9}

S rychlým rozvojem průmyslu v několika posledních desítkách let je ochrana životního prostředí stále více diskutovaným tématem. Je proto nezbytné přicházet s novými a efektivnějšími metodami především pro chemický průmysl, jelikož je v konečném důsledku jedním z hlavních znečišťovatelů životního prostředí.¹⁰

Cílem této bakalářské práce je sledovat celkem deset parametrů jakosti odpadní vody v pěti vytipovaných odběrových místech (čtyři oplachové vany a recipient) s využitím různých analytických metod. Dále pak získaná naměřená data pro odběrová místa vyhodnotit a případně zhodnotit jejich změny a možnou příčinu.

1 Teoretická část

V teoretické části je podrobně rozebrána problematika odpadní vody, především její definování a rozdělení podle různých kritérií. Je zde v krátkosti popsána firma Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o., která poskytla pro měření vzorky odpadní vody. Podrobně jsou také popsány procesy čištění odpadní vody v neutralizační stanici firmy. Dále jsou specifikovány vybrané sledované parametry a metody jejich detekce.

1.1 Odpadní voda

Kapitola odpadní voda se zabývá definicí odpadní vody po právní stránce a jejím dělením podle způsobu vzniku.

1.1.1 Definice

Odpadní voda je obecně podle § 38 Zákona o vodách 254/2001 Sb. definována jako voda (z průmyslové a zemědělské výroby, z domácností, zdravotních zařízení atd.), u které se po použití změnila její fyzikálně-chemické vlastnosti (složení, teplota). Taková voda může výrazně ovlivnit jakost povrchových a podzemních vod. Mezi odpadní vody řadíme i průsakové vody vznikající při provozování skládek a odkališť. Výjimkou jsou vody, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace a vody odtékající do důlních vod.^{11,12,13,14,15}

Zákon o vodách také specifikuje, které vody do této kategorie neřadíme. Zpravidla se jedná o vody, které svým složením nemohou ohrozit kvalitu recipientu (řeka, potok, rybník), jelikož se nejedná o velmi znečištěné vody. Pro tyto vody platí zákon č. 541/2020 Sb., odlišný z hlediska bezpečnosti. Jako příklad lze uvést nevyužitá minerální vody z přírodních pramenů nebo chladicí vody pro vodní turbíny, u kterých došlo pouze ke zvýšení teploty.^{11,12,13,14,15}

Pokud se odpadní voda mísí v jedné společné kanalizaci se srážkovou vodou, v okamžiku přítoku srážkové vody do kanalizace se považuje srážková voda za vodu odpadní.¹⁵

1.1.2 Obecné složení

Odpadní voda je často velmi znečištěna, a proto přirozená čistící schopnost není mnohdy dostačující. Znečišťujících látek, které jsou zanášeny do životního prostředí, je celá řada. Některé z těchto látek se sekundárně přenášejí do lidského organismu například z rybího masa, nebo způsobují problémy při úpravě povrchové a podzemní vody na pitnou vodu.⁵

Skupiny látek obsažených v odpadní vodě dělíme z fyzikálního hlediska do dvou hlavních skupin. Jednak na látky rozpustné nebo nerozpustné. Také podle chemického hlediska na látky organického a anorganického původu. Další možné rozdělení je z hlediska sedimentace na látky usaditelné, neusaditelné, plovoucí a koloidní. Dělení je přehledně shrnuto v Tabulce 1 s konkrétními příklady znečišťujících látek.⁵

Tabulka 1 - Anorganické a organické složky odpadní vody¹⁷

rozpustné	organické	biologicky rozložitelné	cukry, mastné kyseliny
		biologicky nerozložitelné	barviva
	anorganické	-	těžké kovy, sulfidy
nerozpustné	organické	biologicky rozložitelné	škrob, bakterie
		biologicky nerozložitelné	plasty, papír
		usaditelné	celulózová vlákna
		neusaditelné	koloidní
	plovoucí		papír
	anorganické	usaditelné	písek, hlína
neusaditelné		brusný prach	

Organické látky

Většina organických látek obsažených v odpadní vodě se nachází ve stopových koncentracích. Identifikace nebo případně separace takto malých komponent by tak byla velice obtížná a nákladná. Proto se při identifikaci organických látek v odpadních vodách stanovují především látky toxické či biologicky obtížně rozložitelné. Většinou se stanovují organické látky dohromady bez bližší identifikace, jelikož není nutné stanovovat všechny organické složky, které se odbourají jako celek.¹⁸

V průběhu několika let byla vyvinuta řada testů k stanovení organického obsahu v odpadních vodách. Obecně lze testy rozdělit na použití pro měření hrubých koncentrací (více než 1 mg/l) a k měření stopových koncentrací organických látek.¹⁹

Laboratorní metody běžně používané k měření hrubého množství organické hmoty v odpadních vodách zahrnují biochemickou spotřebu kyslíku (BSK), chemickou spotřebu kyslíku (CHSK) a celkový organický uhlík (TOC). Ale jako takové neodráží reakci odpadních vod na různé typy technologického čištění. K detekci prioritních znečišťujících látek jsou stanoveny konkrétní organické sloučeniny.¹⁹

Anorganické látky

Mezi nejčastěji vyskytující se anorganické látky v odpadních vodách řadíme dusíkaté látky (volný amoniak, organický dusík, dusitany, dusičnany) a sloučeniny fosforu (organický fosfor a anorganický fosfor). Dusík a fosfor jsou důležité biogenní prvky, neboť jsou nezbytnou součástí živin pro růst vodních rostlin. Dále jsou obsaženy různé formy solí sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku a dalších prvků ve formě kationtů. Z aniontů připadají v úvahu chloridy, sírany atd. Měření plynů, kterým je například rozpuštěný kyslík, jsou prováděna za účelem monitorování a kontroly aerobních biologických procesů čištění.^{18,19}

Těžké kovy

Těžké kovy jsou přirozenou součástí zemské kůry. Těžkým kovem se rozumí jakýkoliv prvek, který má relativně vysokou hustotu a je toxický již při nízkých koncentracích. Za těžké kovy jsou považovány například zinek, kadmium, rtuť, olovo, chrom, nikl, cín, arsen, selen, molybden, kobalt, hliník atd. Těžké kovy mohou být absorbovány a akumulovány v lidském těle a způsobit tak vážné zdravotní problémy (např. poškození životně důležitých orgánů především srdce, jater, ledvin a mozku).^{20,21}

Těžké kovy přítomné v průmyslových odpadních vodách jsou hlavním problémem znečištění životního prostředí. Většina těchto prvků jsou vysoce toxické a karcinogenní látky rozpustné ve vodě. Mohou závažným způsobem kontaminovat povrchové a podzemní vody. Ačkoliv se těžké kovy mohou vyskytovat ve vodě ve formě volných kovových iontů a rozpustných komplexů, jsou adsorbovány na částice a dostávají se to potravinového řetězce organismů.²⁰

Odpadní vody obsahující těžké kovy jsou produkovány z různých průmyslových odvětví. Například kadmium, zinek, olovo, chrom, nikl, měď, vanad, platina, stříbro a titan, jsou generovány při elektrolytickém pokovování, elektrolýze, čištění a leptání. Významné množství odpadů těžkých kovů, jakými jsou cín, olovo a nikl, jsou výsledkem výroby desek s plošnými spoji. Všechny takové odpadní vody lze kategorizovat jako nebezpečné odpady vyžadující rozsáhlé zpracování. Jsou stanoveny předpisy limitující koncentrace jednotlivých těžkých kovů, které se mohou vyskytovat ve vypouštěných odpadních vodách do životního prostředí.²⁰

K čištění průmyslových odpadních vod se běžně využívá chemického srážení, konvenční adsorpce, iontové výměny, membránových separačních a elektrochemických metod.¹⁹

Chemické srážení je jednou z nejběžněji využívaných metod pro odstraňování těžkých kovů z průmyslu nejen díky své jednoduchosti, ale také i po ekonomické stránce. Principem je reakce rozpuštěných těžkých kovů v roztoku se srážecím činidlem a následným vznikem nerozpustných sraženin (hydroxidy, sulfidy, uhličitany) těžkých kovů. Nejběžněji používaným činidlem je hydroxid kvůli jeho nízké ceně a snadné automatické kontrole pH. V procesu srážení se generují velmi jemné částice. Jakmile se kov vysráží, lze jej snadno odstranit sedimentací. Účinnost odstranění kovových iontů lze zlepšit změnou hlavních parametrů (např. pH, teplota).²²

Několik průmyslových odvětví vypouštějící těžké kovy je uvedeno v Tabulce 2. Z tabulky 2 je zřejmé, že nejvíce rozšířeným těžkým kovem, který je vypouštěn z průmyslu do životního prostředí, je právě chrom generovaný například pokovováním nebo leptáním kovů.^{18,19}

Tabulka 2 - Těžké kovy vypouštěné průmyslem do životního prostředí¹⁹

Typ průmyslu	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
výroba celulózy - papírny				x	x	x	x	x	x
organická chemie	x	x	x	x		x	x		x
výroba chloru		x	x	x		x	x		x
výroba hnojiv	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ropné rafinace	x	x	x	x	x		x	x	x
ocelárny		x	x	x	x	x	x	x	x
pokovování	x		x	x	x	x		x	
cement				x					
textilní průmysl				x					
elektrárny				x					

1.1.3 Dělení odpadní vody

Odpadní vody lze rozdělit podle několika kritérií. Nejdůležitější dělení je podle způsobu vzniku a jakosti. Dělení je důležité především po právní stránce z hlediska nakládání s odpadními vodami.²³

a) Průmyslová odpadní voda

Pojem průmyslová odpadní voda není v Zákoně o vodách 254/2001 Sb. obsažen, avšak definuje jej prováděcí nařízení č. 401/2015 Sb. Obsahuje limitní hodnoty pro ukazatele znečištění povrchových a odpadních vod, povolení pro vypouštění odpadních vod do kanalizací a povrchových vod. Blíže specifikuje odpadní vodu vypouštěnou z konkrétních průmyslových a zemědělských výrob.^{24,25}

Jedná se o odpadní vodu, která vzniká v procesu průmyslové výroby. Radí se zde také odpadní voda ze zemědělství. Znečištění průmyslové odpadní vody je velmi různorodé a odvíjí se od druhu průmyslu a konkrétní technologie výroby. Průmyslová odpadní voda musí splňovat maximální přípustnou míru znečištění některými chemickými látkami. Do průmyslových odpadních vod se neřadí vody, které obsahují zvláště nebezpečné látky.^{13,17,23,26}

Z hlediska složení může dominovat jak anorganické i organické znečištění. Zmíněné dělení je důležité pro specifikaci vypouštění do povrchových vod, dále pro vyměření poplatků za vypouštění do povrchových vod, a nakonec pro volbu vhodného způsobu chemického a biologického čištění. Různorodost látek přítomných v odpadní vodě vyžaduje zhodnocení toxicity, odbouratelnosti organických látek a posouzení acidobazických vlastností (pH, kyselá neutralizační kapacita - KNK, zásaditá neutralizační kapacita - ZNK). Některé průmyslové odpadní vody se mohou čistit společně se splaškovými vodami, další průmyslové odpadní vody vyžadují oddělené čištění nebo alespoň předčištění. Jiné průmyslové odpadní vody jsou znečištěny jen nepatrně.¹¹

Hlavní dělení průmyslové odpadní vody je podle povahy znečišťujících látek na:

- převážně anorganicky znečištěná,
- převážně organicky znečištěná,
- přechodný typ (anorganicky i organicky znečištěná).

Převážně **anorganicky znečištěná** průmyslová odpadní voda má znečišťující látky v rozpustné a nerozpustné formě. Tyto látky mohou být dále specifikovány jako toxické

a netoxické. Obsah toxických látek je důležitým parametrem při vypouštění odpadních vod do recipientu.

U **převážně organicky** znečištěné odpadní vody přichází v úvahu jednak biologické čištění nebo společné čištění se splaškovými vodami v čistírně odpadních vod. Organické látky obsažené v průmyslové odpadní vodě mohou být rovněž rozpustné a nerozpustné.¹¹

b) Splašková odpadní voda

Jedná se o odpadní vodu, která vzniká převážně jako produkt lidského metabolismu a činností v domácnosti a je vypouštěná obyvatelstvem z domácností a bytů. Do této kategorie se řadí i městská odpadní voda (z hygienických zařízení, restaurací, hotelů, prádelen, kuchyní), která má podobný charakter. Městská odpadní voda je směsí splašků, průmyslových odpadních vod, případně dešťové či jiné vody (např. oplachové vody z čištění ulic) odváděné veřejnou kanalizací. Orientační složení splaškové vody je uvedeno v Tabulce 3.^{11,13,14}

Tabulka 3 - Orientační složení splaškové odpadní vody¹³

Ukazatel	Jednotky	Hodnota
pH	-	6,5-8,5
NL (nerozpuštěné látky)	mg/l	200-700
usaditelné látky	%	73
neusaditelné látky	%	27
rozpuštěné látky	mg/l	600-800
BSK ₅	mg/l	100-400
CHSK-Cr	mg/l	250-800
N _{celk.}	mg/l	30-70
NH ₄ ⁺	mg/l	20-45
P _{celk.}	mg/l	5-15

c) Dešťová odpadní voda

Jedná se o odpadní vodu, která pochází z dešťových a sněhových atmosférických srážek. Z hlediska kvality jde o jednu z nejčistějších odpadních vod vůbec, neboť znečištění je téměř zanedbatelné. Avšak dešťová voda není nikdy úplně chemicky čistá.^{11,13,23}

Záleží především na:

- a) stavu ovzduší, kterým voda padá na zem. Může se tak obohatit o znečišťující látky z atmosféry, než dopadne na zem (např. oxidy uhlíku, dusíku, choroboplodné zárodky a viry),
- b) kontaktu s povrchem. Zde uvažujeme dvě možné situace:
 - Vody mohou být znečištěny, pokud odtékají ze znečištěných silnic s vysokou frekvencí silničního provozu (obohacení o ropné látky), průmyslových, zemědělských závodů, ale jen po dobu oplachu.
 - Vody mohou být neznečištěny, pokud odtékají ze silnic s nízkou frekvencí silničního provozu, pěších stezek, parků a zahrad.

Často se vedou diskuse, zda je čištění srážkových vody ekonomicky a ekologicky výhodné. Splaškové a městské odpadní vody jsou v čističce odpadních vod takto nařaděny dešťovou vodou, a tím se zvyšuje objem vody, který je nutno přefiltrovat.^{11,13,23,26}

d) Ostatní odpadní voda

Do této kategorie spadají všechny vody, které nelze zařadit do výše uváděných skupin nebo vody, které se dostaly do stokové sítě za nepředvídatelných okolností. Takové vody se označují jako tzv. balastní vody. Jde především o podzemí vody, které se dostaly do kanalizace například z důvodu netěsnosti potrubí nebo jiným způsobem. Jejich přítomnost v stokové síti je nežádoucí, jelikož ji zatěžují nárazově. Jedná se o vodu pitnou i užitkovou z havárií vodovodů nebo hydrantů.^{13,27,28}

1.2 Honeywell

Společnost Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. sídlící v Hlubočkách-Mariánském Údolí je součástí nadnárodní společnosti Honeywell Inc, sídlící ve městě Charlotte v Severní Karolině v USA. Honeywell má celkem čtyři divize, z nichž každá se zaměřuje na jinou problematiku. Jednou z divizí je Aerospace, která se zaměřuje na letecký a kosmický průmysl (avionika, motory do letounů, mechanické části letadel, letový provoz, radary, zařízení pro družice apod.^{29,30,31}

V roce 1951 v Hlubočkách začala se svou výrobou součástek leteckých motorů firma Mora Moravia. V následujících letech se tato firma začala zabývat výrobou statorových a žárových částí motorů. V roce 1996 byla navázána spolupráce s americkou firmou AlliedSignal a o čtyři roky později se zřídilo servisní středisko na opravy motorů. V roce 2002 došlo k propojení Mory Moravie s koncernem Honeywell. O několik let později došlo k přesunu velké části výroby z Phoenixu do Hluboček. Dnes se zde vyrábí dílce do několika motorů a pomocných energetických jednotek značky Honeywell a také montují vyšší celky do motoru Honeywell Turbofan. V České republice se nejvíce dbá na export do USA, Německa a Argentiny.³²

V Honeywell Aerospace Olomouc se v současné době zabývají vývojem nových technologií pro výrobu a opravy částí leteckých motorů. Konkrétně se jedná o výrobu a opravu statických plechových a žárových dílů leteckých turbínových motorů vyrobených ze speciální slitiny hliníku, titanu, niklu a kobaltu. Tato mechanicky odolná nerezavějící slitina je využívána u předních výrobců letadel jako je například Boeing, Airbus, Cessna a mnoho dalších.^{29,32,33}

V Olomouci se nachází tři výrobní haly a také servisní středisko, které je zaměřeno na celkové opravy dílů do leteckých motorů. Honeywell Aerospace Olomouc úzce spolupracuje s vývojovým centrem Honeywell v Brně, kde se nachází testovací laboratoř. Honeywell jako národní korporace jako jedna z mála umístila do České republiky i své vývojové centrum.^{34,35}

1.2.1 Neutralizační stanice

V Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. je od roku 2004 v provozu vodohospodářské zařízení charakterizované jako předčisticí zařízení „neutralizační stanice“. V roce 2011 bylo provedeno rozšíření o zařízení na redukci odpadních vod s obsahem šestimocného chromu. Kvalita odpadních vod vypouštěných do vodoteče Bystřice splňuje nejvyšší přípustné míry znečištění požadované vodoprávním úřadem.³⁶

Odpadní vody jsou rozděleny podle obsaženého znečištění na:

- 1) odpadní vody obsahující Cr^{VI} ,
- 2) kyselé odpadní vody,
- 3) zásadité odpadní vody.

K jejich přítoku slouží tři samostatná potrubí.

1) Odpadní vody obsahující Cr^{VI}

Tyto vody jsou zaústěny pouze do akumulární nádrže ANOVCr. Po zredukování šestimocného chromu na trojmocný se takto zredukovaná odpadní voda vypustí do reakční nádrže RN2. Surové odpadní vody s obsahem Cr^{VI} vznikají zejména na chemické lince. Jsou dopravovány v přepravních kontejnerech, které musí být řádně označeny, do přečerpávací nádrže PN na neutralizační stanici. Jsou čerpány čerpadlem pouze tehdy, jestliže koncentrace Cr^{VI} v odpadní vody není vyšší než 0,5 mg/l.

2) Kyselé odpadní vody

Kyselá odpadní voda je zaústěna do akumulární nádrže surové odpadní vody pro kyselé odpadní vody ANK nebo AKU. Jedna z variant je, že se používá ANK + ANA jako jedna nádrž a AKU jako druhá nádrž. Druhou variantou je použití jedné nádrže ANK a druhé ANA.

3) Zásadité odpadní vody

Zásaditá odpadní voda je zaústěna do akumulární nádrže surové odpadní vody pro zásadité odpadní vody ANA. Jedna z variant je, že se používá ANK + ANA jako jedna nádrž a AKU jako druhá nádrž. Druhou variantou je použití jedné nádrže ANK a druhé ANA. Část objemu akumulární nádrže AKU slouží také jako rezerva pro případnou poruchu v neutralizační stanici. Výška hladiny rezervy lze podle potřeby měnit.

Je důležité vyvarovat se změně pH surové odpadní vody, jelikož by došlo k vyloučení neutralizačního kalu, který by čerpadla nebyla schopná přečerpat, protože nejsou konstruována na čerpání vody s pevným podílem. Z akumulární nádrže pro zásadité odpadní vody ANA jsou odpadní vody míseny s vodami z ANK nebo AKU v reakční nádrži RN1 tak, aby se dosáhlo optimálního ředění.

Surové odpadní vody, které neobsahují šestimocný chrom, jsou shromažďovány do akumulací nádrží AKU, ANK nebo ANA. Ve výrobních halách u technologických linek jsou tyto odpadní vody shromažďovány do nádrže s čerpadly, která se sepnou při určité dosažené výšce hladiny vody a začnou přečerpávat vodu do akumulací nádrží neutralizační stanice. Čím vyšší je produkce odpadní vody ve výrobních halách, tím častěji se voda přečerpává do neutralizační stanice. Pro provoz neutralizační stanice je výhodnější častěji přečerpávat menší objem.

Neutralizační stanice je rozdělena na dvě části: ³⁶

- **odstavná část** – zde probíhá redukce Cr^{VI} na Cr^{III} (viz. Příloha A),
- **průtočná část** – zde probíhá neutralizačně srážecí postup (viz. Příloha B).

A) Odstavná část – redukce Cr^{VI} na Cr^{III}

Z akumulací nádrže je čerpána do reakční nádrže odpadní voda s obsahem Cr^{VI} . Následně se změří pH. Pokud je hodnota nízká, přestane se dávkovat kyselina sírová. K redukci Cr^{VI} se používá 20% roztok siřičitanu sodného, jehož dávkování závisí na hodnotě redox-potenciálu. Vody se zredukovaným Cr^{III} jsou přečerpávány do reakční nádrže RN2, kde probíhá neutralizačně-srážecí postup.

B) Průtočná část – neutralizačně-srážecí postup

Principem je úprava pH v průběhu neutralizace tak, aby se dosáhlo minimální zbytkové koncentrace kovů ve vyčištěné vodě. Dodržení hodnoty pH je zásadní podmínkou pro optimální účinnost daného procesu. Využívá se mísení alkalické a kyselé odpadní vody, neboť dochází k vzájemné neutralizaci a tím i k úspoře neutralizačních činidel.

Neutralizačně-srážecí postup můžeme rozdělit do několika kroků:

I. Reakční nádrž RN1

Odpadní vody jsou čerpány z akumulací nádrží do reakční nádrže RN1. V této nádrži se nepřetržitě proměňuje pH. Pokud je hodnota příliš vysoká, dávkuje se 40% kyselina sírová. Do reakční nádrže RN1 je dávkován síran železitý (srážedlo) smísený s 96% kyselinou sírovou a dále 33% peroxid vodíku. Dávkování je závislé na objemu vody. Pokud se zpracovávají vody obsahující chrom, je nezbytné vypnout dávkování peroxidu vodíku a upravit dávkování

polymerního flokulantu, aby se nezvýšilo množství kalu. Z reakční nádrže RN1 voda odtéká samospádem do reakční nádrže RN2.

II. Reakční nádrž RN2

Do reakční nádrže RN2 přitéká voda s obsahem Cr^{III} z odstavné části neutralizační stanice. Je zde dávkován zhruba 7% roztok hydroxidu vápenatého (vápenné mléko) jako neutralizačně srážecí činidlo. Zamezuje se tak rozpuštění nerozpustných hydroxidů kovů, vysrážejí se nerozpustné vápenaté sloučeniny a rozpustné anorganické soli mají optimální koncentraci. Současně se dávkuje přípravek omezující tvorbu pěny (odpěňovač). Dávkování činidel se odvíjí od objemu vody. pH je upravováno na předem určenou hodnotu. Voda z reakční nádrže RN2 odtéká samospádem do reakční nádrže RN3.

III. Reakční nádrž RN3 – dočištění

Do reakční nádrže RN3 je dávkováno srážecí činidlo sulfid sodný. Činidlo reaguje s kovy a dochází k jejich vysrážení na ve vodě téměř nerozpustné sraženiny sulfidů, jejichž součin rozpustnosti je výrazně menší než u hydroxidů vzniklých při neutralizaci. Sraženina se odstraní společně s neutralizačním kalem sedimentací. Účinnost dočištění lze ovlivnit dávkou srážecího činidla. Dávkování činidla se opět odvíjí od objemu vody. Z reakční nádrže RN3 voda odtéká samospádem přepadem do reakční nádrže RN4.

IV. Reakční nádrž RN4

Do reakční nádrže RN4 je dávkován 40% roztok síranu železitého upravený přídavkem 96% H_2SO_4 . Dávkování se vypočítá podle poměru k dávkovanému sulfidu sodného z reakční nádrže RN3, jehož nadbytek se v reakční nádrži RN4 odstraňuje. Dále je do reakční nádrže RN4 dávkován polymerní flokulant. Dávkování flokulantu je automatické a odvíjí se od objemu vody. Dávkovaný objem je úměrný množství kalu v odpadní vodě. Pokud se změní dávkování sulfidu sodného, musí se odpovídajícím způsobem změnit dávkování síranu železitého. Z reakční nádrže RN4 voda s kalem odtéká přepadem do lamelové usazovací nádrže LUN.

V. Lamelová usazovací nádrž LUN – separace čistírenského kalu

Teplota přitékající surové odpadní vody nesmí mít více jak 25 °C a nesmí kolísat více jak o 3 °C v průběhu 30 minut. Dochází zde k oddělení neutralizačního kalu a odsazené vody. Sedimentovaný kal je pravidelně odčerpán do gravitačního zahušťovače kalu. Odsazená voda

z lamelové usazovací nádrže odtéká do měrné nádrže a pak samospádem z neutralizační stanice do recipientu (řeka Bystřice).

VI. Gravitační zahušťovač kalu – zpracování kalu z LUN

Zahušťovač (GZ) je válcovitá nádoba s kónickým dnem sloužící ke gravitačnímu zahuštění zvodněného kalu, který je odčerpáván z lamelové usazovací nádrže LUN. Dávkování se zajišťuje horní částí nad hladinou. Přiváděný kal díky gravitační síle sedimentuje na dno nádoby, kde se postupně zahušťuje a dochází tak k oddělení suspenze na kapalnou a pevnou fázi. Odsazená voda přetéká samospádem přes přelivovou hranu zahušťovače zpět do akumulární nádrže ANA, kde se znova celý neutralizačně-srážecí postup opakuje.

VII. Kalolis

Kalolis je zařízení, které je opatřeno filtračními deskami s plachetkami, sloužící k odvodnění kalu. Filtrát je odváděn do akumulární nádrže surové odpadní vody. Pevná fáze je podle legislativy odpad, u kterého musí být zajištěna patřičná manipulace, skladování a odstranění.

1.2.2 Hodnocení účinnosti neutralizačně-srážecího postupu

Ke kontrole a vyhodnocení účinnosti neutralizačně-srážecího postupu jsou dostačující průběžné hodnoty pH, kontrola tvorby vloček v reakční nádrži RN4 a kvalita odtékající vody z lamelové usazovací nádrže LUN, která odtéká do recipientu Bystřice. Místa a účel odběru jsou uvedena v Tabulce 4. Rozsah chemického rozboru je stanovený oddělením technologie chemických procesů.³⁶

Tabulka 4 - Místa odběru kontrolních vzorků, účel odběru pro provozní kontroly ^{36,37}

Místo odběru	Účel odběru
*LUN – kohout u pH sondy na výtokovém potrubí	kontrola účinnosti čistící stanice
*AKU, ANK, ANA	kontrola jakosti surové odpadní vody
*MN – odtok do řeky Bystřice	interní kontrolní vzorky

*LUN – lamelová usazovací nádrž

*AKU – Akumulační nádrž pro surovou oplachovou odp. vodu

*ANK – Akumulační nádrž pro surovou oplachovou odp. vodu – kyselá odpadní vody

*ANA – Akumulační nádrž pro surovou oplachovou odp. vodu – alkalická odpadní vody

*MN – měrná nádrž

Vzorky vyčištěné odpadní vody na výstupu neutralizační stanice odebírá na základě plánu odběru vzorků zaměstnanec Povodí Moravy. Vzorky putují na rozbor do externí laboratoře Povodí na rozbor. Četnost kontrolních rozborů určuje vodoprávní úřad v povolení k vypouštění odpadních vody, v kterém také stanoví pro jednotlivé ukazatele znečištění a jejich koncentrační limity. V Příloze C jsou uvedeny konkrétní maximální přípustné hodnoty kontaminantů pro vypouštění odpadních vod do recipientu Bystřice na základě integrovaného povolení vydaného rozhodnutím Odboru životního prostředí a zemědělství Krajského úřadu Olomouckého kraje.^{36,37}

1.3 Metody detekce, identifikace a kvantifikace vybraných ukazatelů

V této podkapitole jsou podrobně rozebrány principy jednotlivých metod využívaných k měření vzorků odpadních vod.

1.3.1 Potenciometrie

Potenciometrie je elektrochemická metoda, která je založena na principu měření rovnovážného (elektromotorického) napětí, které vzniká mezi měrnou (indikační) a srovnávací (referentní) elektrodou^[1] galvanického článku ponořeného do roztoku v bezproudovém stavu. Rovnovážné napětí je dáno součtem všech potenciálových rozdílů na jednotlivých fázových rozhraních. Potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci analyzovaných iontů a během měření se mění jeho hodnota.^{38,39,40}

Výsledné napětí je dáno rozdílem potenciálů elektrod a určuje jej elektrodový potenciál značený jako E . Výpočet elektrodového potenciálu E popisuje Nernstova rovnice (1.2) odvozená od obecné rovnice elektrodového děje (1.1), což je v principu redoxní reakce umožňující přenos náboje mezi fázemi elektrody



^[1] Elektroda (poločlánek) - jedná se o heterogenní elektrochemický systém tvořený nejčastěji dvěma fázemi. První fází je vodič 1. třídy, který vede proud pomocí elektronů. Druhou fází je vodič 2. třídy vedoucí proud prostřednictvím iontů.^{41,42}

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}, \quad (1.2)$$

kde E^0 je standardní elektrodový potenciál (tabulková hodnota pro danou látku), R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T je absolutní teplota (K), n je počet iontů, F je Faradayova konstanta ($96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), a jsou aktivity oxidované a redukované formy iontů. Pro zředěné roztoky dosazujeme místo aktivit relativní látkové koncentrace.⁴⁰

Potenciál referentní elektrody je neměnný (konstantní) a nezávisí na koncentraci analyzovaných iontů. Rovnovážné napětí, které je rozdílem těchto dvou potenciálů, je mírou koncentrace sledované látky.^{40,41}

Principem potenciometrického stanovení pH je měření rovnovážného napětí elektrochemického článku složeného ze skleněné elektrody a vhodné referentní elektrody (známý konstantní reprodukovatelný potenciál $E_{ref.}$). Dnes už se výhradně používají argentschloridové elektrody^[2]. Obě elektrody jsou spojeny do jednoho celku tvořícího tzv. kombinovanou pH elektrodu. Potenciál skleněné elektrody je lineární funkcí pH. Pro kombinovanou pH elektrodu platí upravená Nernstova rovnice:^{44,45}

$$E = k + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \log a_{H^+} = k - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot pH, \quad (1.3)$$

kde k je konstanta, R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T je absolutní teplota (K) a F je Faradayova konstanta ($9,6484 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Po číselném dosazení konstant a úpravách rovnice (1.3) se dostáváme k jednoduššímu tvaru:

$$E = K - k pH. \quad (1.4)$$

Konstanta K zahrnuje standardní oxidačně redukční potenciály obou elektrod a další vlivy, které nezávisí na pH. Teoretická hodnota konstanty k je $0,0592 \text{ mV}$, avšak obvykle bývá mírně nižší.^{44,45}

[2] **argentschloridová elektroda $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl(aq)}$**

Elektroda 2. druhu je tvořena stříbrným drátkem pokrytým vrstvou AgCl ponořeného do nasyceného roztoku KCl.^{42,43}

Skutečné hodnoty obou konstant se zjišťují experimentálním měřením roztoků o známých hodnotách pH (tzv. standardních pH pufrů). Toto měření, označované jako kalibrace, je obvykle nutné opakovat alespoň jednou za den, jelikož se parametry skleněné elektrody během používání mírně mění. Hodnota potenciálu kombinované pH elektrody je nepatrně závislá i na teplotě.^{44,45}

Elektromotorické napětí měřícího článku U_e je pak dáno podle rovnice:

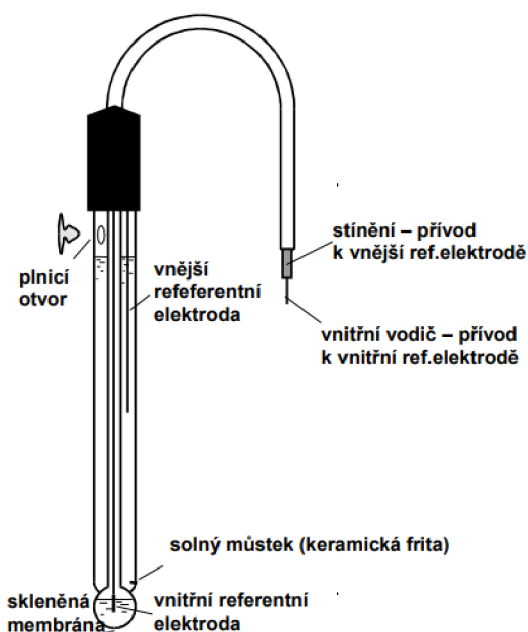
$$U_e = E - E_{ref} = K - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \cdot pH. \quad (1.5)$$

Měřené napětí U_e je za konstantní teploty lineární funkcí pH. Pro teplotu 25 °C (298,15 K) je rovnice (1.5) pro výpočet U_e upravena na tvar:⁴⁵

$$U_e \cong K - 0,0592 \cdot pH. \quad (1.6)$$

Skleněnou elektrodu (Obrázek 1) řadíme mezi iontově selektivní (membránové) elektrody (ISE). Takové elektrody konkrétně využívají vzniku potenciálu na membráně, která je nestejně propustná pro různé ionty. Jedná se o tenkostěnnou skleněnou baňku se skleněnou membránou (fritou), která je tvořena trojdimensionální sítí SiO_4^{4-} skupin. Náboj skupin SiO_4^{4-} je kompenzován volně pohyblivými kationty sodnými, draselnými, lithnými a vápenatými, které se mohou z povrchu skla vyměňovat za jiné ionty v roztoku a zajišťují i pro měření potřebnou iontovou vodivost skla.^{41,43}

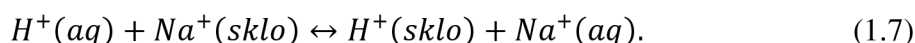
Baňka je naplněna standardním roztokem 0,1 M HCl o stálém pH. Do roztoku je ponořena argentchloridová elektroda. Vodivé spojení referentní elektrody s analyzovaným roztokem je zprostředkováno prostřednictvím solného můstku. Membrána zabraňuje vzájemnému mísení vnitřního roztoku referentní elektrody s analyzovaným roztokem a zároveň umožňuje přenos náboje mezi oběma prostředím. Jako elektrolyt solného můstku bývá nejčastěji používán nasycený roztok KNO_3 nebo KCl.^{41,43,45}



Obrázek 1 - Schéma skleněné elektrody pro měření pH^{43,45}

Skleněnou elektrodu je nutné před použitím vždy kalibrovat pomocí vhodných standardů o známém pH. Jelikož směrnice dE/dpH (změna potenciálu elektrody připadající na změnu pH o jednotku) nemusí odpovídat u skleněné elektrody teoretické hodnotě, je třeba provádět kalibraci. Kalibrace se provádí obvykle na dva až tři pufrů (neutrální, kyselý a alkalický) s dostatečně rozdílnou hodnotou pH.⁴⁶

Pokud se elektroda ponoří do měřeného roztoku a složení vnitřního a vnějšího roztoku se liší, ustaví se na obou stranách membrány tzv. Donnanův potenciál. Ten vzniká na vnější i vnitřní stěně skleněné membrány díky iontové výměně. Ionty Na^+ přecházejí ze skla do roztoku a ionty H^+ jsou zabudovávány do struktury skla a naopak. Následující reakce probíhá na vnitřní a vnější straně skleněné membrány:^{41,43}



Potenciál skleněné elektrody závisí na poměru aktivit H^+ iontů na obou stranách membrány:

$$E = K - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+, vnitřní}}{a_{H^+}}. \quad (1.8)$$

Aktivita H^+ iontů na vnitřní straně membrány je konstantní (roztok o neměnném pH) a je jí možno zahrnout do konstanty. Změny membránového potenciálu tak přisuzujeme pouze změně aktivity H^+ iontů na vnější straně membrány obrácené do analyzovaného roztoku.

Dosažením hodnot fyzikálních konstant za normálních podmínek v rovnici (1.8) dostaneme již známý tvar rovnice: ^{41,43}

$$E = K - 0,059 \text{ pH}. \quad (1.9)$$

Přístroje na měření pH (pH-metry) jsou zkonstruovány tak, aby po kalibraci ukazovaly na displeji přímo hodnotu pH měřeného roztoku. Není tedy nutné zjišťovat skutečné hodnoty konstant K , k a s jejich pomocí přepočítávat naměřený potenciál na pH. ^{41,43,45}

1.3.2 Konduktometrie

Konduktometrii řadíme mezi elektrochemické metody. Principem této metody je měření vodivosti roztoků elektrolytů, jenž jsou schopné vést elektrický proud. Vodivost je způsobena pohybem iontů v roztoku. Její hodnota závisí jednak na množství přítomných iontů v roztoku, ale také i na jejich pohyblivosti. Některé ionty jsou schopné přenášet více nábojů, některé jsou naopak více pohyblivé. Teplota roztoku, koncentrace a typ konkrétních iontů má značný vliv na přenos náboje. ^{47,48}

Vodivost G (konduktance) je převrácená hodnota elektrického odporu

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\kappa \cdot S}{l}, \quad (1.10)$$

kde G je vodivost (S), R je odpor (Ω), κ je měrná vodivost ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), S je plocha elektrod (cm^2) a l je vzdálenost jedné elektrody od druhé (cm).

Protože je vodivost závislá na geometrických vlastnostech vodiče (tzn. na ploše elektrod a jejich vzdálenosti), zavádí se **měrná vodivost** (konduktivita) v jednotkách $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Měrná vodivost je rovna vodivosti měřené v nádobce o konstantním poměru vzdálenosti a plochy elektrod:

$$\kappa = G \frac{1}{S} = k \cdot G, \quad (1.11)$$

kde G je vodivost (S), S je plocha elektrod (cm^2) a k je konstanta vodivostního čidla ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Měrný odpor a měrná vodivost roztoku elektrolytu závisí nejen na druhu roztoku, ale také na množství přítomných vodivých částic, tedy i na koncentraci. Z těchto důvodů

se zavádí tzv. **molární vodivost** Λ v jednotkách $S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, která přepočítává měrnou vodivost na jednotkovou látkovou koncentraci.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}, \quad (1.12)$$

kde κ je měrná vodivost ($S \cdot \text{m}^{-1}$) a c je molární látková koncentrace ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Limitní molární vodivost je součtem molárních vodivostí iontů Λ_0

$$\Lambda_0(B_xA_y) = x \Lambda(B^{y+}) + y \Lambda(A^{x-}), \quad (1.13)$$

kde $\Lambda(B^{y+})$ a $\Lambda(A^{x-})$ jsou iontové vodivosti kationtu a aniontu při nekonečném zředění.

Ve zředěných roztocích silných elektrolytů (zcela disociovaných) je měrná vodivost přímo úměrná koncentraci elektrolytu.^{38,50}

Vodivostní měření se provádí pomocí vodivostní nádoby (cely), která je ponořena v měřeném roztoku. Obvykle se jedná o skleněnou nebo plastovou trubici, která se umístí do měřeného roztoku do takové hloubky, aby byly elektrody ponořeny. Elektrody jsou vyrobeny z platiny, titanu, pozlaceného niklu nebo grafitu. Cella se skládá ze čtyř elektrod ve tvaru proužků. Při praktickém měření danou vodivostní nádobkou bývá zachována geometrie elektrod. Poměr délky a plochy elektrod je neměnný.

Odporová konstanta vodivostní nádoby C_R je dána vztahem:

$$C_R = \frac{S}{l} \quad (1.14)$$

kde S je plocha elektrod (cm^2), l je vzájemná vzdálenost elektrod (cm).

Odporová konstanta souvisí pouze s uspořádáním elektrod vodivostní cely a lze ji změřit pomocí roztoku známé měrné vodivosti (např. roztoku KCl).

Měrná vodivost se také vypočítá ze vztahu:

$$\kappa = C_R \cdot G \quad (S \cdot \text{m}^{-1}), \quad (1.15)$$

kde C_R je odporová konstanta vodivostní nádoby (cm^{-1}) a G je vodivost (S).

Vodivost závisí na teplotě podle vztahu:

$$G_t = G_{t,kal}\{1 + \alpha \cdot \Delta t\}, \quad (1.16)$$

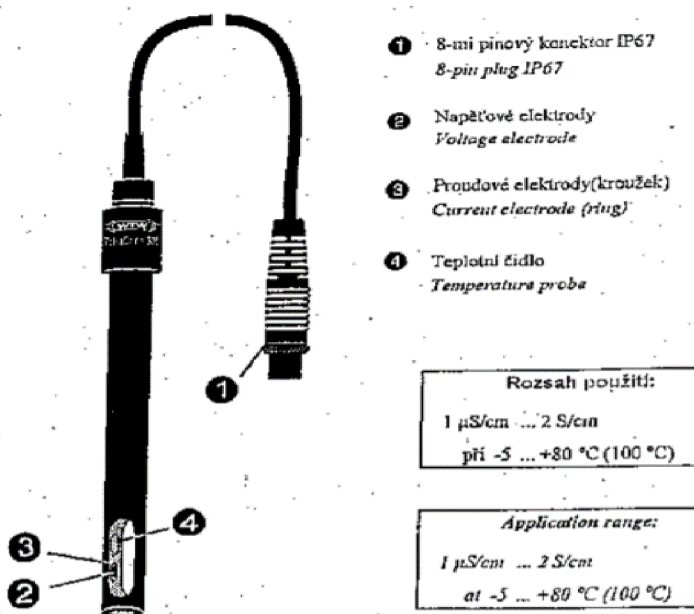
kde G_t je vodivost při teplotě t , $G_{t,kal}$ je vodivost při kalibrační teplotě, α je teplotní vodivostní koeficient vzorku a Δt je rozdíl teplot.

Odpor vodivostní cely (Ω) je přímo úměrný vzdálenosti mezi elektrodami a nepřímo úměrný jejich ploše:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1.17)$$

Kde l je vzdálenost mezi elektrodami (cm), S je plocha elektrod (cm^2) a ρ je měrný odpor elektrolytu.^{38,45,47,50}

Přístroj k měření vodivosti se nazývá konduktometr. Skládá se ze dvou částí, které jsou navzájem propojené. První částí je vlastní konduktometr se zdrojem střídavého napětí a displejem pro zobrazení naměřených hodnot. Druhou část tvoří konduktometrická (vodivostní) cely (Obrázek 2), která slouží k ponoření do měřeného vzorku. Na povrchu cely jsou platinové pásky nebo terčiky pokryté platinovou černí, na které je přivedeno střídavé napětí. Při měření je elektrolyt mezi platinovými elektrodami plochy S , které jsou od sebe vzdáleny ve vzdálenosti l . Měření se provádí pomocí střídavého napětí v rozmezí frekvencí od 50 Hz do 5 kHz, čímž se také zamezí polarizaci elektrod.^{48,51,52}



Obrázek 2 - Konduktometrická cely (převzato)⁴⁵

Přímé měření vodivosti roztoků je neselektivní metoda, jelikož lze zjistit jen celkový obsah iontů v analyzovaném vzorku nikoliv vodivost jednotlivých komponent. Vodivost má aditivní vlastnost, proto čím více je přítomno iontů ve vzorku, tím vyšší bude vodivost. Měření mohou rušit H^+ a OH^- ionty, neboť násobně zvyšují molární vodivost oproti ostatním iontům. U přímé konduktometrie se využívá lineární závislosti měrné vodivosti κ na molární látkové koncentraci elektrolytu c , tzn. $\kappa = f(c)$. Největší význam má přímá konduktometrie při kontrole čistoty destilované vody. Dále lze přímou konduktometrii využít při kontrole kvality téměř všech vod různého původu a k stanovování veličin např. stupeň disociace a disociační konstanty slabých elektrolytů.^{46,52}

1.3.3 Odměrná analýza

Odměrná analýza slouží ke stanovení obsahu složky ve vzorku na základě přesného odměření objemu titračního činidla při kvantitativní reakci se stanovovanou složkou. K hledané složce A se postupně přidává takový objem odměrného roztoku (činidla) B o přesně známé koncentraci, aby reakce proběhla kvantitativně. Reakce probíhá za tvorby produktů C a D:



Okamžik ukončení reakce, tj. látkové množství titračního činidla, je ekvivalentní látkovému množství stanovované látky, se nazývá bod ekvivalence. Bod ekvivalence je indikován pomocí nejrůznějších indikátorů. Jsou to většinou organické látky, které reagují na změnu pH svou barevnou změnou nebo vznikem zákalu zvýrazní bod ekvivalence. Některé indikátory jsou zároveň odměrnými roztoky např. $KMnO_4$.^{53,54}

Z odměřeného objemu odměrného roztoku (činidla) se vypočítá množství stanovované složky A z rovnice (1.18), podle níž stanovení proběhlo. Pro odměrnou analýzu je vhodné využívat reakce, které probíhají dostatečnou rychlostí a lze je popsat rovnicí s příslušnými stechiometrickými koeficienty. Jedná se o tzv. přímé stanovení.⁵³

Dále se využívá tzv. nepřímé stanovení, které lze využít, pokud reakce v okolí bodu ekvivalence probíhá příliš pomalu. K analyzované složce A se přidá přesně známý nadbytek činidla B. Zpětně se určí nespotřebované množství činidla B titrací s jiným činidlem.

Pro stanovení mají význam hlavně tyto druhy reakcí:^{53,54}

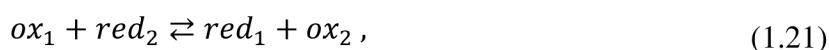
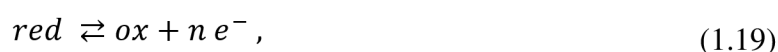
- a) neutralizační
- b) srážecí

- c) komplexotvorné
- d) oxidačně-redukční.

Odměrné roztoky (činidla) jsou připravovány z chemikáliích určených pro analýzu, označované zkratkou p.a. (pro analýzu) v přibližně předepsané koncentraci. Přesná koncentrace odměrného roztoku se zjišťuje titrací roztoku základní látky tímto odměrným roztokem. Ze spotřebovaného objemu odměrného roztoku se dopočítá jeho přesná koncentrace.⁵³

1.3.3.1 Manganometrie

Manganometrii řadíme mezi oxidačně-redukční reakce. Principem jsou následující poloreakce a souhrnná reakce:⁵³



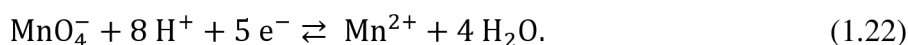
kde ox_1 je oxidační činidlo, ox_2 oxidovaná forma redukčního činidla, red_1 redukovaná forma oxidačního činidla a red_2 redukční činidlo.

Poloreakce oxidace (1.19) a redukce (1.20) vždy probíhají souběžně, nikoli každá zvlášť. Pokud se oxiduje jedna látka, pak se druhá musí redukovat.

V manganometrii je titračním činidlem samotný odměrný roztok manganistanu draselného. Manganistan draselný je silné oxidační činidlo v celém rozsahu pH. Největší výhodou je, že sám manganistan je intenzivně fialově zabarvený a již v malém nadbytku indikuje dosažení bodu ekvivalence. Oxidačně redukční potenciál systému a průběh reakce je značně závislý na pH.⁵³

Odměrným roztokem (činidlem) je manganistan draselný. Jako základní látka se v manganometrii používá kyselina šťavelová, šťavelan sodný nebo oxid arsenitý. Indikátorem je sám odměrný roztok, redoxní indikátor ferroin nebo erioglaucin.

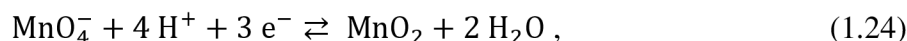
V silně kyselém prostředí je manganistan silným oxidovadlem a probíhá následující (oxidačně-redukční reakce:



Standardní potenciál E^0 v rovnici (1.23) je roven +1,51 V. Z toho vyplývá síla manganistanu jako oxidačního činidla. K okyselení se nejčastěji používá kyselina sírová, která se manganistanem neoxiduje a nemá oxidační účinky na ostatní látky.⁵³

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (1.23)$$

V neutrálním nebo až slabě alkalickém prostředí se manganistan redukuje na oxid manganičitý:



Standardní potenciál je v rovnici (1.25) podstatně nižší než v kyselém prostředí, tj. $E^0 = +0,59$ V. Lze usuzovat, že manganistan draselný je v kyselém prostředí méně silným oxidovadlem.

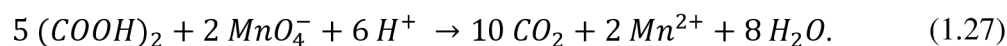
$$E = E^0 + \frac{0,059}{3} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (1.25)$$

V silně alkalickém prostředí se za přítomnosti Ba^{2+} iontů se manganistan redukuje na manganan:



Odměrný roztok manganistanu draselného je nestabilní, jelikož se snadno redukuje organickými a anorganickými nečistotami. Proto je třeba průběžně kontrolovat koncentraci odměrného roztoku.⁵³

Standardizace probíhá podle následující rovnice, kde se šťavelová kyselina nevratně oxiduje na oxid uhličitý:



Jako indikátor bodu ekvivalence v bezbarvém prostředí je nutné použít odměrný roztok manganistanu draselného. Nadbytek se projeví lehkým světle růžovým zbarvením roztoku. Pro zbarvené analyzované roztoky již před stanovením se využívá indikátor erioglaucin nebo ferroin.⁵³

Použitelnost stanovení

Kyselé prostředí	Fe^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , As^{3+} , NO_2^- sloučeniny, H_2O_2 , (COOH) ₂ , kovy po vysrážení jako málo rozpustné šřavelany (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} atd.)
Neutrální nebo slabě alkalické prostředí	Mn^{2+}
Silně alkalické prostředí	IO_3^- , I^- , CN^- , SO_3^{2-} , S^{2-}
Zpětná titrace	chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Stanovení mohou rušit chloridy, které se v kyselém prostředí oxidují manganistanem na elementární chlor.^{53,55}

1.3.3.2 Argentometrie

Nejvíce využívanou metodou srážecí odměrné analýzy je argentometrie. Podstatou je titrace odměrným roztokem AgNO_3 a tvorba málo rozpustných sraženin stříbra podle rovnice:⁵³



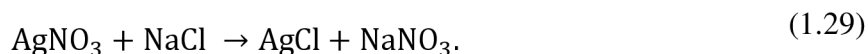
Jako odměrný roztok (činidlo) se používá nejčastěji AgNO_3 . Základní látkou je NaCl . Vhodný indikátor v argentometrii je nejčastěji K_2CrO_4 nebo $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Příprava titračního činidla

Odměrným roztokem je dusičnan stříbrný, který se připravuje z pevného AgNO_3 nebo z čistého kovového stříbra, které tak považujeme za základní látku. Přesná navážka kovového stříbra se následně rozpustí v HNO_3 a dopočítá se přesná koncentrace. Jelikož je AgNO_3 nestabilní na světle, je nutné uchovávat tento odměrný roztok v tmavé zásobní lahvi. Ionty Ag^+ se na světle redukují na kovové stříbro.⁵³

Standardizace odměrného činidla

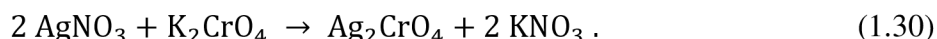
Připravený odměrný roztok se standardizuje titrací roztoku základní látky NaCl p.a.:



Přesně vypočítaná navážka NaCl se po vysušení rozpustí v příslušném objemu destilované vody.

Vlastní stanovení vzorků

K roztoku NaCl se přidá 5% K₂CrO₄ a titruje se s odměrným roztokem AgNO₃ do první změny zbarvení způsobené vznikající červenohnědou sraženinou Ag₂CrO₄:



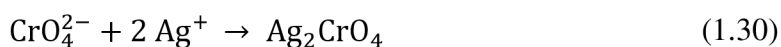
Bod ekvivalence lze stanovit:

1. potenciometricky
2. vizuálně pomocí indikátorů

Vizuální indikátory využívané v argentometrii dělíme na:

a) srážecí – chroman draselný

Indikátor tvoří málo rozpustnou barevnou sraženinu s nadbytkem odměrného roztoku:



b) adsorpční – fluorescein, difenylaminová modř

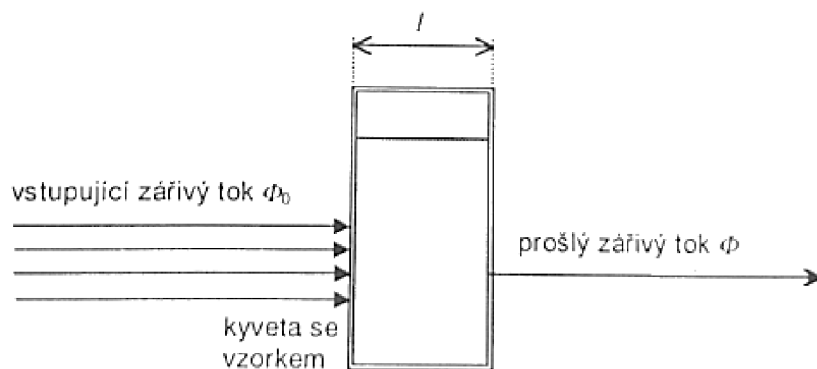
c) barevné – síran amonno-železitý

Přímou nebo nepřímou titrací lze stanovit: Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, Ag⁺, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, CrO₄²⁻.^{53,54}

1.3.4 UV-VIS spektrofotometrie

Principem spektrofotometrie je interakce elektromagnetického záření s nenasycenými iontovými nebo molekulárními strukturami, tj. chromofory^[3], a následné měření útlumu tohoto záření po absorpci záření těmito molekulami (Obrázek 3). Záření má specifický rozsah přibližně od 190 nm do 800 nm (přibližně 100-400 nm pro UV záření a 390-760 nm pro VIS). Popisovaný útlum je výsledkem odrazu, rozptýlení, absorpce nebo interference.^{56,57,58,59}

^[3] Chromofor je funkční (izolovaná) skupina, která absorbuje světlo v UV-VIS oblasti. Hodnoty absorpce jednotlivých chromoforů jsou tabelovány. Typickým příkladem je např. karbonyl (-C=O), aromatická jádra (-C₆H₅), azo skupina (-N=N-) aj.⁵⁹



Obrázek 3 – Průchod záření vzorkem, absorpce záření atomy nebo molekulami ve vzorku a následné zeslabení intenzity záření⁵⁷

Interakcí záření (fotonů) s atomy nebo molekulami dochází k pohlcení kvanta energie a dodáním této energie následně k excitaci elektronů do vyšších energetických hladin. Při absorpci záření odpovídajícího vlnovým délkám 200-2000 nm probíhá excitace valenčních elektronů.⁵⁹

Absorpce záření látkou je popsána pomocí fyzikální veličiny transmitance. Transmitance je podíl zářivých toků záření:

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (1.31)$$

kde Φ je prošlý zářivý tok záření ochuzený o pohlcenou část záření vzorkem a Φ_0 je zářivý tok dopadající na vzorek ze zdroje záření. Hodnota transmitance se udává bez jednotky, případně v %.

V praxi se však častěji používá záporný dekadický logaritmus transmitance tzv. absorbance, jelikož transmitance není přímo úměrná koncentraci.

$$A = -\log T = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}, \quad (1.32)$$

kde I je intenzita záření, které prošlo vzorkem a I_0 je intenzita záření, které bylo vzorkem absorbováno. Taktéž absorbance se udává bez jednotky.

Absorbanci lze početně určit z Lambertova–Beerova zákona (1.33) popsaného rovnicí:

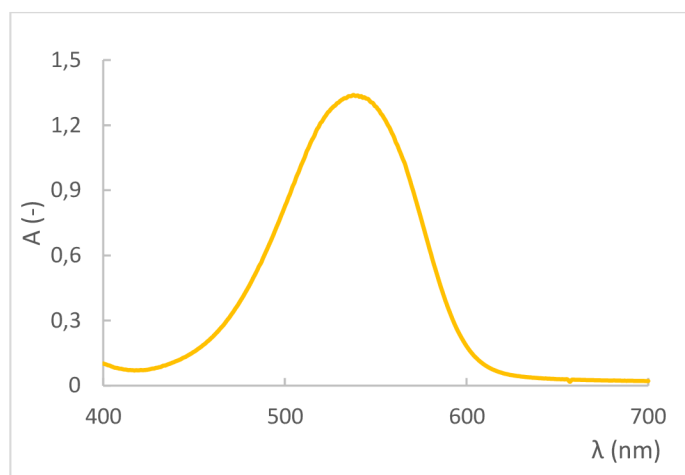
$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon_\lambda, \quad (1.33)$$

kde c je molární koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), l je tloušťka kyvety (cm) a ϵ_λ je molární absorpční koeficient ($\text{dm}^{-3}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) při dané vlnové délce (nm).⁵⁹

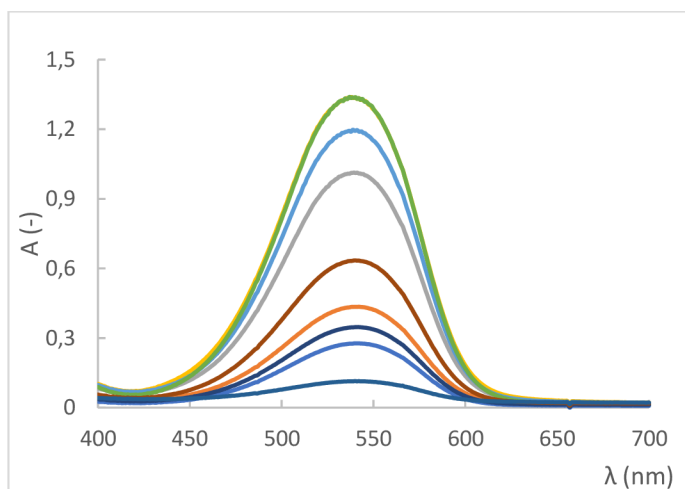
Tento lineární vztah (1.33) může být ovlivněn mnoha faktory, jakými jsou například charakteristiky spektrofotometru, fotodegradace molekul, přítomnost rozptylu nebo absorpce interferencí, obsahem fluorescenčních sloučenin, interakcí mezi analytem a rozpouštědlem a v neposlední řadě ovlivnění hodnotou pH.⁵⁷

Platnost Lambertova–Beerova zákona je omezena na zředěné roztoky, jelikož při koncentraci do $10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je molární absorpční koeficient ϵ nezávislý na koncentraci při určité vlnové délce. U zředěných roztoků s koncentrací nad $10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je molární absorpční koeficient ϵ závislý na indexu lomu roztoku, tudíž už není brán jako koeficient.⁶¹

Výsledkem měření jsou pásová absorpční spektra zřejmá z Obrázků 4 a 5.



Obrázek 4 - Příklad absorpčního spektra pro UV-VIS spektrofotometrii (vlastní zpracování)

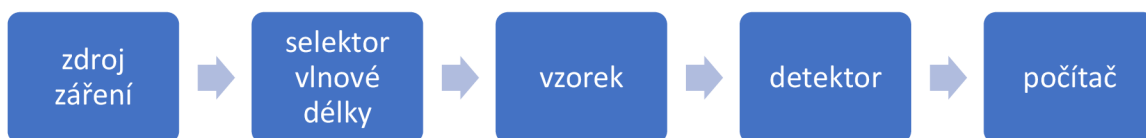


Obrázek 5 - Příklad absorpčního spektra v UV-VIS spektrofotometrii pro více koncentrací (vlastní zpracování)

Absorpční spektrum může být jednak závislost transmitance, absorbance nebo molárního absorpčního koeficientu ε na: ⁵⁹

- vlnové délce,
- vlnočtu,
- frekvenci,
- energii fotonů.

Jak už z názvu metody vyplývá, v UV-VIS spektrofotometrii se k měření používají spektrofotometry. Tyto přístroje se mohou lišit například uspořádáním jednotlivých komponent. Obecné schéma spektrofotometru je zřejmé z Obrázku 6.

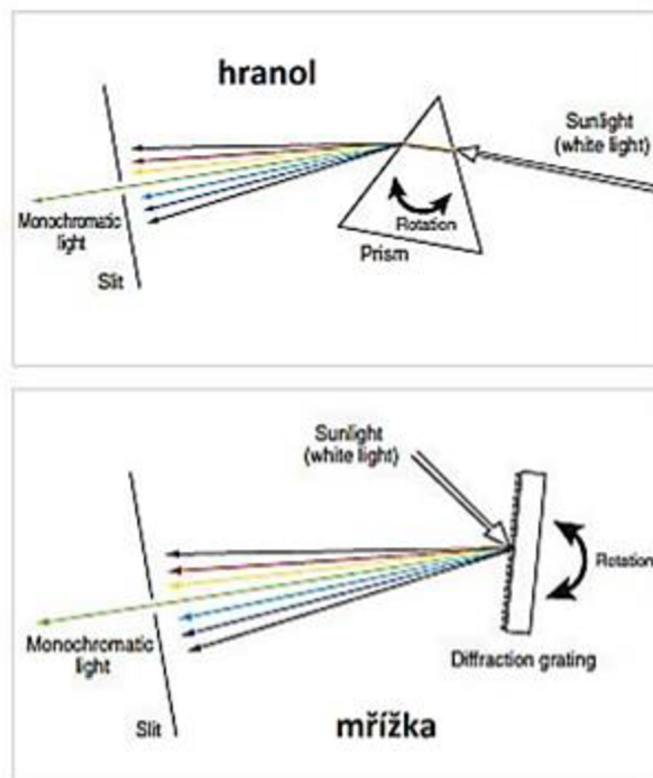


Obrázek 6 - Obecné schéma UV-VIS spektrofotometru (převzato a upraveno) ⁶²

Jako zdroj UV záření se využívá vodíková, deuteriová nebo rtuťová výbojka. Pro viditelnou oblast se používá jednak wolframová nebo halogenová žárovka. Mohou se také využít lasery s různou vlnovou délkou (monochromatický paprsek). Pro UV-VIS oblast se využívá také xenonová výbojka. ⁶¹

Selektor vlnové délky je zařízení, které vstupující polychromatické záření rozdělí na monochromatické a vybere jednu požadovanou vlnovou délku. Příkladem takového selektoru může být monochromátor nebo filtr. Monochromátory lze dále rozdělit na hranoly nebo mřížky (Obrázek 7).

Hranol využívá lámavé plochy, na nichž dochází k lomu světla. Paprsky dopadajícího a dvakrát lomeného světla jsou odchýleny o určitý úhel. Bílé světlo se hranolem rozloží spektrum barev od červené do fialové. Pokud polychromatické záření prochází skrz hranol, mění směr šíření díky rozptylu tohoto záření a zároveň úplným odrazem. Hustota vrypů v mřížce závisí na rozsahu vlnových délek např. pro UV-VIS je v mřížce 600–2400 vrypů na 1 mm. ⁶¹



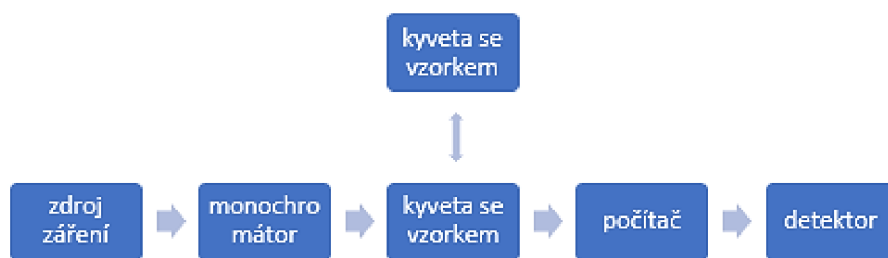
Obrázek 7 - Princip rozptylu světla na hranolu a mřížce⁶³

Pro UV oblast se používá kyveta vyrobená z křemenného skla (SiO_2) a pro viditelnou oblast „obyčejné“ sklo (K_2O , CaO , SiO_2 , absorpce $\lambda < 350 \text{ nm}$) nebo plastová kyveta. Obvyklá tloušťka kyvety je 1 cm. Jako detektory se nejvíce využívají fotonásobiče nebo fotony (fotodiody).^{59,62,63}

Spektrofotometry lze rozdělit podle uspořádání na:

a) Jednopaprskové uspořádání

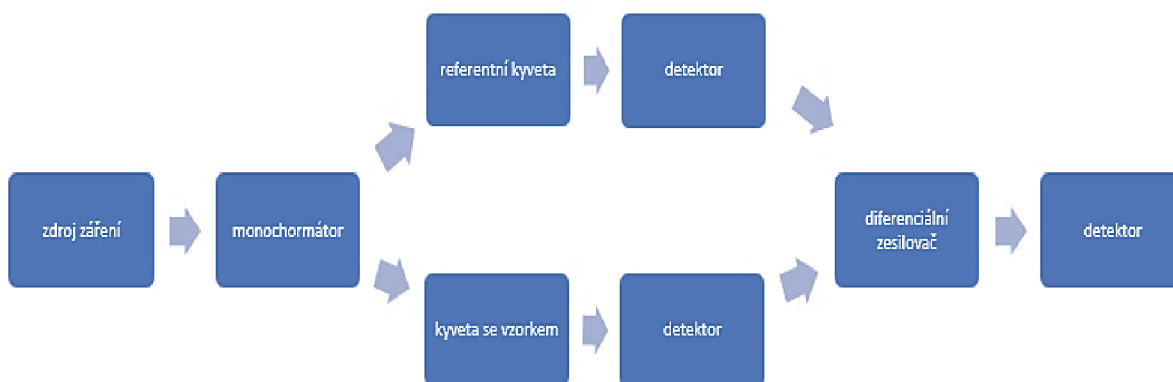
Přístroj má k dispozici pouze jednu optickou dráhu. Nejdříve se proměří, kolik záření projde kyvetou se slepým vzorkem na detektor (referenční hodnota). Poté se do optické dráhy umístí kyveta se vzorkem. Porovnáním intenzit záření prošlého analyzovaným a referenčním vzorkem se vypočítá výsledná absorbance. Monochromátor je umístěn před kyvetou, tudíž na vzorek dopadá záření o jedné konkrétní vlnové délce. Schéma jednopaprskového uspořádání spektrofotometru je uvedeno na Obrázku 8.^{59,60}



Obrázek 8 – Jednopaprskové uspořádání UV-VIS spektrofotometru (upraveno) ⁶²

b) Dvoupaprskové uspořádání

Dvoupaprskové uspořádání má oddělenou optickou dráhu pro referentní vzorek a pro zkoumaný vzorek. Tudiž odpadá nutnost manipulace s kyvetami a lze v každém okamžiku měřit intenzitu obou paprsků a následně dopočítat absorbanci. Stejně jako u jednopaprskového uspořádání je monochromátor umístěn před kyvetou, tudíž na vzorek dopadá záření o jedné konkrétní vlnové délce. Schéma je dvoupaprskového uspořádání je zřejmé z Obrázku 9. ^{59,60}



Obrázek 9 - Dvoupaprskové uspořádání UV-VIS spektrofotometru (upraveno) ⁶²

Uspořádání s diodovým polem – Diod-array-detectors

Principem je průchod monochromatického záření vzorkem a následný rozklad tohoto záření na polychromatické pomocí mřížky. Několik fotodiód analyzuje intenzitu světla konkrétních vlnových délek, které prošly analyzovaným vzorkem, případně referenčním vzorkem. Nevýhodou je nižší kvalita optických parametrů, které jsou na druhou stranu

vyváženy rychlostí měření, jelikož intenzita světla všech vlnových délek prošlého záření se snímá v jednom okamžiku.^{59,60}

Ovlivnění absorpce záření

Vliv na absorpci záření mají již zmíněné chromofory a také auxochromy, což jsou skupiny způsobující posun absorpčního maxima a tím i zvýšení intenzity pásů. Typickým příkladem auxochromů jsou halogeny, $-OH$ a $-NH_2$ skupiny. Hyperchromní efekt zvyšuje intenzitu absorpce, naopak hypochromní posun intenzitu absorpce snižuje.⁶²

Dále se uvádí efekty (Obrázek 10), které ovlivňují posun absorbance na jinou vlnovou délku. Prvním případem je bathochromní efekt (červený posun), který posouvá absorpční maximum k vyšší vlnové délce a hypsochromní efekt (modrý posun), který posouvá absorpce k nižší vlnové délce.⁶²

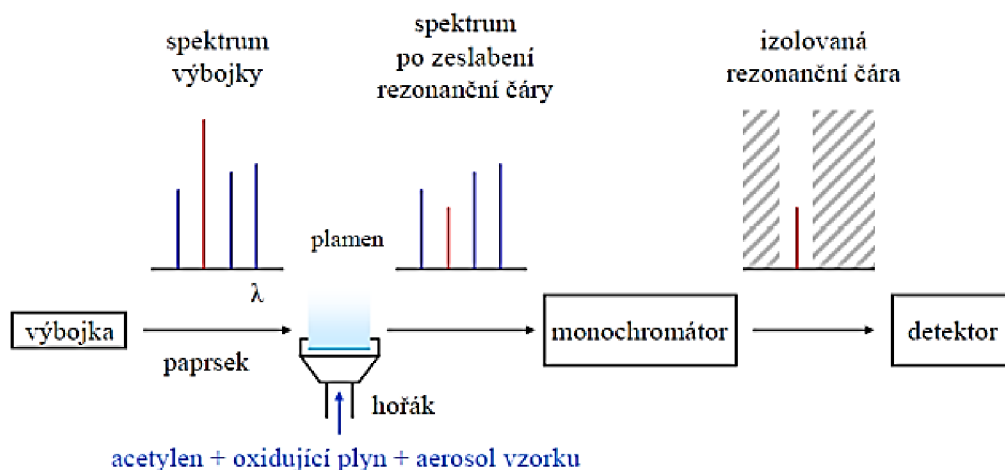


Obrázek 10 - Červený a modrý posun⁵⁸

UV-VIS spektrofotometrie je již několik desítek let nejvíce využívaná metoda pro monitorování odpadních vod a obecně jakosti vody. Uplatňuje se jako jednoduchá, citlivá, spolehlivá a nízkonákladová technika, která umožňuje stanovení velmi nízkých koncentrací sloučenin a použití malého množství vzorků.^{56,57}

1.3.5 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomovou absorpční spektrometrii využíváme pro kvantitativní stanovení více než 60 chemických prvků přítomných v analyzovaných vzorcích měřením absorbovaného záření volnými atomy sledovaného prvku. Princip je zřejmý z Obrázku 11.⁶⁷



Obrázek 11 - Princip atomové absorpční spektrometrie⁶⁴

Zdrojem záření je výbojka s dutou katodou plněná neonem. Výbojka je zhotovena z prvku, který je sledován nebo jej materiál katody z části obsahuje. Jelikož dochází k emisi čárového spektra prvku, je tak zajištěna vysoká selektivita metody, a proto lze stanovit prvek bez předchozího oddělení od ostatních prvků. Spektrum energií vyzařovaných fotonů je tedy pro každý prvek jedinečné. Toto záření je se nachází v ultrafialové a viditelné oblasti, tj. zhruba od 190 nm do 900 nm.⁶⁴

Záření prochází přes úzkou štěrbinu a je tak prostorově omezené. Aerosol vzorku se vstříkuje úzkou štěrbinou do plamene. Štěrbina určuje tloušťku absorpčního prostředí. Tento plamen vzniká laminárním hořením předmíchané směsi acetylénu se vzduchem nebo oxidem dusným.⁶⁴

Teplota plamene se pohybuje kolem 2 000 K-3 000 K. Pomocí plamene se generují volné atomy, které vytvářejí absorpční prostředí. Většina volných atomů se zde nachází v základním energetickém stavu E_0 . Přes oblak volných atomů prochází katodové záření přesně takových vlnových délek, které jsou volné atomy stanovovaného prvku schopné absorbovat.⁶⁴

Dochází k absorpci zářivého toku záření Φ_0 vzorkem, prošlý zářivý tok Φ je ochuzen o část absorbovanou vzorkem:

$$A = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} = -\log T, \quad (1.34)$$

kde A je absorbance (-), Φ_0 zářivý tok ze zdroje ($\text{W}, \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$), Φ prošlý zářivý tok ($\text{W}, \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$) a T transmittance.(-).

Lze také využít Lambert-Beerův zákon:

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c, \quad (1.35)$$

kde A je absorbance (-), ε_λ je absorpční koeficient při určité vlnové délce ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l je tloušťka absorpčního prostředí (cm) a c je molární látková koncentrace absorbující látky ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).⁶⁵

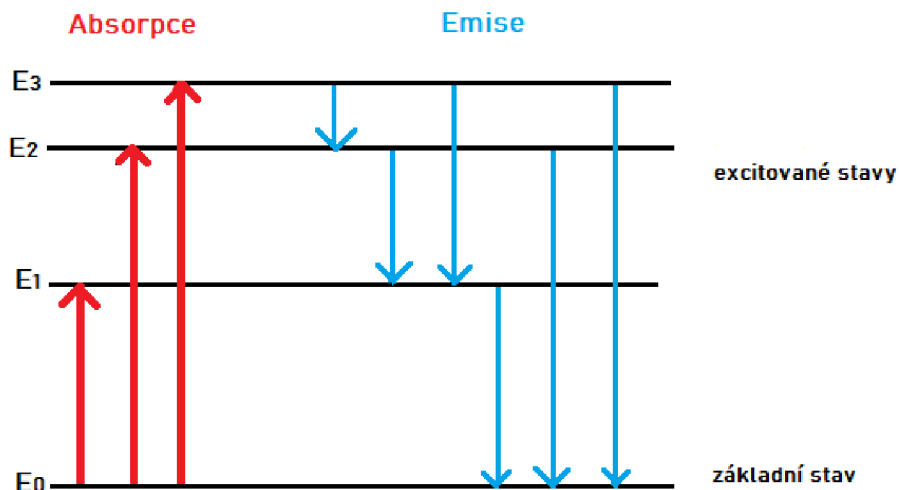
Fotony katodového záření excitují elektrony v atomových obalech volných atomů do vyšších energetických hladin. Energie fotonu musí odpovídat rozdílu energií mezi hladinami. Excitovaný elektron může samovolně přejít zpět do nižší hladiny za emise záření o stejné energii, jakou elektron přijal při excitaci.⁶⁴

Například excitace z hladiny E_0 na E_1 a následně emise E_1 na E_0 je popsána rovnicí:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \quad (1.36)$$

kde E_1 , E_0 jsou energie odpovídající hladinám 1 a 0 (J), h Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c rychlost světla ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) a λ vlnová délka záření (nm).

Princip absorpce a excitace popisuje tzv. Kirchoffův zákon zobrazený na Obrázku 12.



Obrázek 12 - Přechod elektronů mezi energetickými hladinami v atomu prvku – absorpce a emise fotonu (upraveno) ⁶⁴

Největší pravděpodobnost v AAS mají přechody mezi základním a nejbližším energetickým stavem E_1 . Nazýváme je rezonančními přechody. Základní rezonanční čáry odpovídající těmto přechodům jsou zpravidla nejcitlivější čáry a zcela specifické pro atomy jednotlivých prvků. ^{65,66}

V ose katodového záření za plamenem je dále umístěn mřížkový monochromátor. Jeho natáčením se ze spektra vybere nejcitlivější rezonanční čára a nastaví se tak její vlnová délka na maximum propustnosti. ⁶⁴

Záření vybrané monochromátorem je směřováno na detektor. Obvykle se jedná fotonásobič s fotokatodou, jehož funkcí je převést světelný signál na elektrický signál. Detektor vyhodnocuje úbytek vybrané vlnové délky katodového záření díky absorpci záření volnými atomy. ^{64,65}

Absorbance je úměrná koncentraci atomů sledovaného prvku v oblaku volných atomů a tedy i koncentraci prvku v původním roztoku vzorku. Koncentrace se vypočítá s využitím znalosti Lambert-Beerova zákona (1.35). Během analýzy dat je třeba brát v úvahu i interference. Nejčastěji se používají tři metody porovnávání vzorků: ⁶⁶

- a) použití kalibračních křivek generovaných řadou vzorků,
- b) metoda přidávání standardů,
- c) metoda interního standardu.

Nejčastěji používanou metodou je použití kalibračních křivek z řady vzorků. Zahrnuje měření sledovaného vzorku v sérii vzorků známé koncentrace a všechny připravené za stejných podmínek. Připraví se nejméně tři kalibrační roztoky u různé známé koncentraci. Kalibrační roztoky se připravují samostatně pro všechny kovy. Následně se standardy proměří a získané hodnoty se vynesou do grafu. Poté se změří absorbance neznámých vzorků upravených v koncentraci na měřitelný rozsah. Z rovnice přímky se po dosazení naměřených absorbancí neznámých vzorků vypočítají příslušné koncentrace. Avšak použití Lambertova-Beerova zákona přímo v AAS není úplně ideální například kvůli odchylkám v účinnosti atomizace z matrice vzorku.⁶⁶

Jednou z nevýhod AAS kvantifikace je pouze jednoho prvku při jednom měření. Vzorky, které mají vysokou koncentrací prvku nad lineárním rozsahem přístroje, je nutné před vlastní analýzou zředit.⁶⁷

1.4 Vybrané ukazatele jakosti průmyslové odpadní vody

Při analýze odpadních vod se zjišťují fyzikální, chemické a bakteriologické vlastnosti vody.

a) Fyzikální vlastnosti vody zahrnují stanovení:

- teploty odpadní vody,
- barvy,
- zákalu případně průhlednosti,
- zápachu,
- specifické váhy a elektrické vodivosti.

b) Chemické vlastnosti vody zahrnují stanovení:

- hodnoty pH,
- množství nečistot:
 - a) veškeré znečišťující látky – organické a minerální,
 - b) rozpuštěné a suspendované látky – organické, minerální, rozlišujeme usaditelné a neusaditelné (koloidní a rozpuštěné),
 - c) rozpuštěné látky – organické a minerální,
- biochemické spotřeby kyslíku (BSK),
- chemické spotřeby kyslíku (CHSK),
- fosforu,
- dusíkatých sloučenin: celkový dusík organický, celkový dusík, celkový dusík nitritový (dusitany), celkový dusík nitrátový (dusičnany),
- stanovení obsahu tuků,
- alkality (kyselinová neutralizační kapacita - KNK),
- acidity (zásaditá neutralizační kapacita - ZNK),
- chloridů a sulfidů.

c) Bakteriologický rozbor ¹³

V Tabulce 5 jsou stručně shrnuty informace o vybraných sledovaných parametrech jakosti odpadní vody.

Tabulka 5 - Přehled norem, rozsahy použití pro stanovení sledovaných ukazatelů a metody stanovení

Ukazatel	Norma	Typ vody	Rozsah použití	Metoda
pH	ČSN ISO 10523 (75 7365)	všechny	2-12	potenciometrie
konduktivita	ČSN ISO 27 888 (75 7344)	všechny	< 2 000 mS/m (při 25 °C)	konduktometrie
CHSK _{Mn}	ČSN EN ISO 8467 (75 7519)	málo znečištěné	0,5-10 mg/l > 10 mg/l nutno ředit (méně než 300 mg/l chloridů)	manganometrie
Cl ⁻	ČSN ISO 9297 (75 7420)	všechny	5-150 mg/l až do 400 mg/l po zředění	argentometrie
NH ₄ ⁺	ČSN ISO 7150-1 (75 7451)	všechny	0-1 mg/l (max. 40 ml vzorku) vyšší koncentrace – méně vzorku	UV-VIS spektrofotometrie
NO ₃ ⁻	ČSN EN 26 777 (75 7452)	všechny	0-0,82 mg/l	UV-VIS spektrofotometrie
NO ₂ ⁻	ČSN EN 26 777 (75 7452)	všechny	0-0,82 mg/l	UV-VIS spektrofotometrie
Cr	ČSN EN 1233 (75 7425)	Všechny	0,5-20 mg/l < 0,5 mg/l odpaření okyseleného vzorku	atomová absorpční spektrometrie
Fe	ČSN 75 7385 (757385)	všechny	0,05-5 mg/l < 0,05 mg/l odpaření okyseleného vzorku > 5 mg/l zředění vzorku	atomová absorpční spektrometrie
Ni	ČSN ISO 8288 (75 7382)	všechny	0,1-10 mg/l	atomová absorpční spektrometrie

1.4.1 pH

pH je jedním z nejdůležitějších parametrů pro analýzu veškerých vzorků vody. Využíváme jej k posouzení účinnosti čištění vody a k případné úpravě podmínek čistícího procesu. Nízká nebo vysoká hodnota pH může působit toxicky na vodní organismy.⁶⁸

Kyselé vody působí více korozivně. Jsou schopny narušit kovové materiály a uvolnit kovy z potrubí, kterým tyto vody protékají. Nízké pH způsobuje vyšší rozpustnost těžkých kovů v kyselé vodě, ve vodě s neutrálním pH se rozpouštějí jen nepatrně. Těžké kovy se v kyselé vodě vyskytují ve své více toxické formě.⁶⁹

Zásadité vody způsobují tvorbu vodního kamene a vznik nerozpustných sraženin. Dochází tak k zanášení potrubí a zařízení (zejména při vyšší koncentraci vápníku ve vodě).⁶⁹

Legislativa

ČSN ISO 10523 - Jakost vod - stanovení pH

Norma uvádí metodu stanovení pH pro všechny typy vod v rozmezí od 2 do 12 jednotek pH. V normě je konkrétně uvedeno pouze měření pH skleněnou elektrodou z hlediska přesného, univerzálního a praktického měření.⁶⁸

Stanovení je ovlivněno také teplotou. Problém při měření může být způsoben znečištěním skleněné elektrody ulpívajícími látkami ze vzorku.⁶⁸

1.4.2 Konduktivita

Konduktivita neboli měrná elektrická vodivost je ukazatel celkového množství rozpuštěných minerálních látek ve vodě. Vyjadřuje schopnost těchto minerálních látek vést elektrický proud. Závisí jednak na koncentraci iontů, tak na teplotě a viskozitě měřeného roztoku. Vyšší vodivost nezpůsobuje žádné zdravotní problémy, avšak v průmyslu působí více korozivně a zanáší citlivé přístroje. Dochází tak k jejich nevratnému poškození.⁷¹

Legislativa

ČSN EN 27888 (757344) - Jakost vod - stanovení konduktivity

Norma je použitelná pro všechny druhy vod. Někdy se uplatňuje absolutní hodnota konduktivity nebo postačují údaje o jejich relativních změnách. Konduktivita čisté vody je v důsledku její disociace při 25 °C rovna 5,483 $\mu\text{S/m}$.⁷¹

Při stanovení vodivosti je nutné přesně dodržovat teplotu měřeného vzorku. Stanovení ruší nerozpuštěné látky (např. tuky).⁷⁰

1.4.3 Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Mn})

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Mn}) je definována jako množství kyslíku, které se za přesně definovaných podmínek spotřebuje na oxidaci organických a oxidovatelných anorganických látek obsažených ve vodě silným oxidačním činidlem. Jedná se o nepřímé stanovení. Hodnota CHSK_{Mn} je důležitým ukazatelem organického znečištění vody a je proto součástí téměř každého rozboru vody jakéhokoliv typu s výjimkou odpadní vody. Chemická spotřeba kyslíku se pro odpadní vody stanovuje také dichromanovou metodou jako CHSK_{Cr}.⁷⁴

Obecně hodnota chemické spotřeby kyslíku nevyjadřuje přímo míru spotřeby kyslíku na celkové množství organických látek obsažených ve vzorku vody. Je to z toho důvodu, jelikož určitá část organických látek se může oxidovat jen částečně už za podmínek stanovení.^{73,74}

Organické látky rozpuštěné ve vodě se mohou do vody dostat například rozkladem tkání organismů nebo jako odpadní produkty těchto organismů. Organické látky jsou také potravou pro mnoho mikroorganismů, které se mohou ve vodě a vodovodních rozvodech přemnožit a způsobovat tak zdravotní problémy. Proto se vyskytují hlavně v povrchových vodách. Na zvýšené hodnotě chemické spotřeby kyslíku se mohou podílet různorodé látky (vliv se odvíjí od složení).⁷³

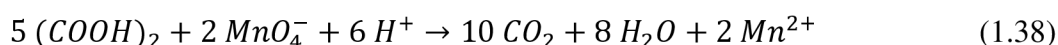
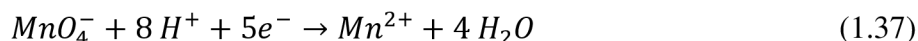
Legislativa

ČSN EN ISO 8467 (757519) - Stanovení chemické spotřeby kyslíku s manganistanem draselným (CHSK_{Mn})

Metoda popsaná v této normě se využívá k stanovení ukazatele "oxidovatelnost". Pokud je vzorek vody před analýzou naředěn, je možné analyzovat i více znečištěné vody. CHSK_{Mn} lze stanovit jen ve vodách, které obsahují méně než 500 mg/l chloridů. Sloučeniny jako například sulfan, dusitany nebo železnaté soli přispívají k vyšší hodnotě CHSK_{Mn}, ale nepovažují se za znečišťující složky. Vzorky vody s očekávanou hodnotou CHSK_{Mn} větší než 10 mg/l je nutné před rozbořem dostatečně zředit. Dolní mez stanovitelnosti je 0,5 mg/l.⁷²

Postup je normalizován. Vzorek se vaří od bodu varu ještě 10 minut se známým objemem manganistanu draselného s přidavkem kyseliny sírové (1.37). Část manganistanu draselného je redukována oxidovatelnými látkami ve vzorku vody.^{72,73}

Spotřeba manganistanu draselného na oxidaci se zpětně stanoví přidavkem přebytku kyseliny šťavelové titrací tohoto přebytku odměrným roztokem manganistanu draselného (1.38). Teplota při titraci vzorku vody nesmí klesnout pod 90 °C. Teplota vroucí vodní lázně není konstantní, ale kolísá v závislosti na atmosférickém tlaku, proto je zahřívání vzorku přesněji definováno na teploty od 96 °C do 98 °C.⁷²



Ihned po přijetí v laboratoři se vzorek okyselí 5 ml kyseliny sírové na každý litr, nebylo-li tak učiněno již při odběru vzorku v terénu. A to vždy, i když se vzorek před rozborem skladuje nebo ne. Vzorky se analyzují co nejdříve, ne však později než dva dny po odběru. Pokud překračuje skladovací doba 6 h, uchovávají se vzorky ve tmě při teplotě 0 °C až 5 °C.⁷²

Stanovení ruší anorganické sloučeniny (chloridy, sulfidy, dusitany a železnaté ionty), které se oxidují již za podmínek stanovení.⁵³

Organické látky jsou při daných podmínkách oxidovány do různého stupně. Rychlost oxidace závisí na struktuře oxidované organické látky a na čase. Nejvyšší přípustná koncentrace CHSK_{Mn} pro pitnou vodu je 3 mg/l.^{72,75}

1.4.4 Chloridy (Cl⁻)

Chloridy jsou soli odvozené od kyseliny chlorovodíkové. Chloridový anion podle množství zaujímá první místo mezi anionty, co se výskytu týče. Druh kationtu určuje výsledný charakter soli včetně její toxicity. Chloridy jsou přítomné převážně jako jednoduchý ion Cl⁻, jelikož mají slabé komplexační schopnosti. Čisté chloridy jsou bezbarvé až bílé krystalické látky, dobře se rozpouštějí ve vodě. Ve vodách jsou chemicky i biochemicky stabilní. Netvoří žádné málo rozpustné sloučeniny ani minerály.^{11,76,77}

Velké množství chloridů se dostává do životního prostředí také v souvislosti s lidskou činností. Významné zdroje chloridů jsou některé průmyslové procesy, kde se chloridy používají ve výrobě (výroba PVC), nebo vznikají jako odpadní produkt (metalurgie, elektrotechnika, potravinářství, skládky).^{76,77}

Chloridy jsou esenciálním prvkem pro živé organismy, člověka nevyjímaje. Jsou zdravotně a hygienicky nezávadné. Přítomnost nadměrného množství chloridů ve vodě může

způsobit změny fyzikálních vlastností vody. Například mohou ovlivňovat teplotní rozdíly. Čím vyšší je teplota vody, tím nižší je rozpustnost chloridů. Vysoké koncentrace chloridů mohou způsobit poškození nebo poleptání kůže. Chloridy patří mezi velmi silně agresivní sloučeniny. Mohou být příčinou jak plošné, tak i lokální koroze kovů.^{11,76,77,78}

Legislativa

ČSN ISO 9297 (75 7420) - Argentometrické stanovení chloridů chromanovým indikátorem podle Mohra

Norma specifikuje odměrnou metodu stanovení rozpuštěných chloridů ve vodě. Metodu lze použít k přímému stanovení koncentrace rozpuštěných chloridů od 5 mg/l do 150 mg/l. Pracovní rozsah lze zvýšit na 400 mg/l, jestliže se použije byreta většího objemu, nebo pokud se vzorek před stanovením dostatečně zředí. Metodu nelze využít pro velmi znečištěné odpadní vody.⁷⁹Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

Obsah chloridů v odpadní vodě lze stanovit argentometricky Mohrovou metodou. Jedná se o titraci s AgNO_3 a s přidavkem K_2CrO_4 jako indikátoru bodu ekvivalence. Konec titrace je vizuálně indikován červenohnědým zbarvením titrovaného roztoku, kdy vzniká chroman stříbrný Ag_2CrO_4 .⁷⁹

Nejprve dochází k srážení stříbrného kationtu s chloridovým aniontem (1.39) z důvodu nižší rozpustnosti. Vzniká bílá málo rozpustná sraženina. Po zreagování všech chloridových aniontů se s první nadbytečnou kapkou AgNO_3 začnou srážet stříbrné kationty s aniontem indikátoru za vzniku červenohnědé sraženiny (1.40), která indikuje bod ekvivalence.^{77,78}

Před bodem ekvivalence:



Po bodu ekvivalence:



Titrace se provádí v neutrálním nebo mírně alkalickém prostředí v rozsahu pH od 6,5 do 9.⁷⁸

Stanovení ruší látky, které tvoří nerozpustné sloučeniny se stříbrem (bromidy, jodidy, sulfidy, kyanidy, hexakynoželeznatany a hexakynoželezitany). Dále mohou stanovení rušit:

- a) sloučeniny, které tvoří se stříbrnými ionty komplexy (amonné a thiosíranové ionty),
- b) sloučeniny redukující chromanové ionty (včetně iontů dvojmocného železa a siřičitanů).

Výše uvedené rušivé vlivy zvyšují výsledek stanovení chloridů. V Tabulce 6 jsou uvedeny koncentrace rušivých látek v mg/l, které přibližně o 2 % zvyšují výsledek stanovení v přítomnosti 70 mg/l chloridů.^{76,79}

Tabulka 6 - Rušivé látky stanovení chloridů a koncentrace⁷⁹

látká	rušivá koncentrace (mg/l)
Br	3
I	5
S ²⁻	0,8
CN ⁻	1
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	2
Fe(CN) ₆ ³⁻	2
NH ₄ ⁺	100
S ₂ O ₃ ²⁻	200
SO ₃ ²⁻	70
SCN ⁻	3
CrO ₄ ²⁻	1000
PO ₄ ³⁻	25

1.4.5 Amonné ionty (NH₄⁺)

Amoniakální dusík se vyskytuje ve vodách jako NH₄⁺ v iontové formě a jako NH₃ v neiontové formě. Analytickým rozbohem se stanovují současně jako suma koncentrací těchto dvou forem nazvaná jako celkový amoniakální dusík. Jedná se o především o primární produkt rozkladu různě složitých organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu (bílkoviny, močovina, a jiné). Do přírody se dostávají přirozeně s močí a při rozkladu mrtvé tkáně. Jsou proto důležitými indikátory fekálního znečištění. Pro tento druh znečištění je nutné vyloučit anorganický původ nebo vznik rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného původu.¹¹

Zdrojem znečištění amoniakálního dusíku organického původu jsou především splaškové odpadní vody, odpady ze zemědělských výrobků, živočišná velkovýroba nebo

dusíkatá hnojiva využívaná v zemědělství. Značné množství amoniakálního dusíku je obsaženo v průmyslových odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí a galvanického pokovování, kde se amonné soli přidávají do některých pokovovacích lázní. Amoniakální dusík ve vodě významně zvyšuje korozi mědi a jejich slitin v závislosti na jeho koncentraci a také na pH vody.^{11,82}

Samotné amonné ionty nejsou pro člověka většinou přímo toxické. Signalizují však další závažnější problémy. Například prosakování odpadní vody, bakteriální kontaminaci a jiné znečištění zdroje vody.⁸²

V důsledku složitého biochemického procesu za účasti bakterií dochází k hydrolytickému štěpení bílkovin na aminokyseliny, také postupně probíhá transformace až na amoniak. Do vody je amoniak vylučován i v procesu metabolismu živočichů. Jednak přes žábry ryb při dýchání nebo s močí jiných živočichů. Plynň amoniak se ve vodě ihned rozpouští za tvorby hydroxidu amonného a amonných solí. Ve formě amonných solí je neškodný. To však platí pouze pro vody s pH do 8. Nad touto hodnotou se již začíná z amonných solí uvolňovat plynň amoniak, který je pro ryby značně toxický, jelikož snáze proniká buněčnými membránami.⁸³

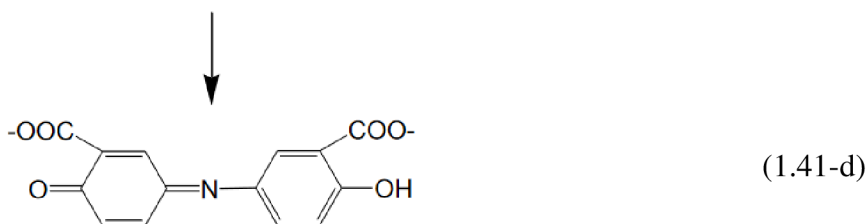
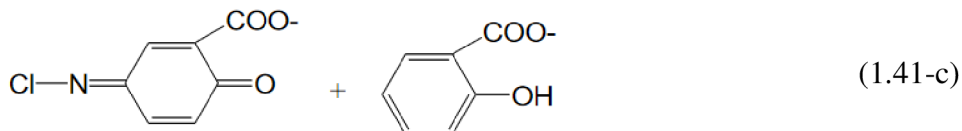
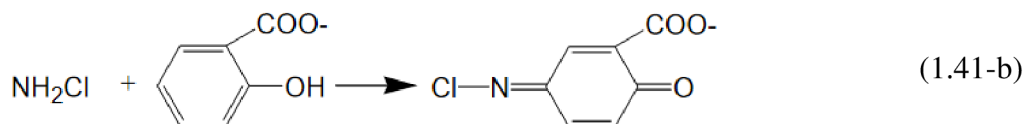
Legislativa

ČSN ISO 7150-1 Stanovení amonných iontů část 1 (manuální spektrometrická metoda Indofenolová metoda se salicylanem a chlornanem v přítomnosti nitrosopentakynoželezitanu sodného (nitroprusidu sodného))

Metodu lze využít k analýze pitné vody, k většině surových a odpadních vod. S použitím 40 ml jako maximálního zkoušeného objemu vzorku lze stanovit koncentrace amoniakálního dusíku do 1 mg/l. Vyšší koncentrace lze stanovit s menším zkoušeným objemem vzorku.⁸⁴

Principem stanovení je reakce NH_4^+ iontů v alkalickém prostředí s chlornanovými ionty a salicylanem za přítomnosti katalyzátoru nitroprusidu sodného (1.41 a-d). Amonné ionty reagují s látkou obsahující aromatické jádro za vzniku zelenomodrého indofenolového barviva, jehož intenzita zabarvení je úměrná koncentraci NH_4^+ iontů. Absorbance se měří v rozsahu od 500 nm do 800 nm při maximální vlnové délce 660 nm.⁸⁵





Stanovení ruší močovina, aminokyseliny a jiné dusíkaté látky. Dále stanovení ruší měď, kyanidy, thiokyanatany, vápník, hořčík, železo a chlor.⁸⁹

1.4.6 Dusičnany (NO_3^-)

Dusičnany jsou nejhojnější formou anorganického dusíku. Vyskytují se téměř ve všech vodách a patří mezi čtyři hlavní anionty nejčastěji se vyskytující v odpadních vodách. Dusičnany jsou konečným produktem biochemické oxidace organicky vázaného dusíku.¹¹

V aerobních podmínkách se může amoniakální dusík oxidovat (pomocí nitrifikačních bakterií) na dusitany nebo až na dusičnany procesem tzv. nitrifikace. Nitrifikaci mohou způsobovat jak autotrofní, tak i heterotrofní organismy. Za anaerobních podmínek dochází k tzv. denitrifikaci, kdy vzniká elementární dusík (přesněji oxid dusný). Denitrifikace může být příčinou ztrát dusíku při dusíkových bilancích ve vodách a při biologickém čištění odpadních vod. Probíhá-li rozklad dusíkatých organických látek v anaerobních podmínkách, vzniklý amoniakální dusík se již dále netransformuje.^{11,81,82}

Hlavními faktory odpovědnými za výskyt dusičnanů ve vodách je zejména využívání umělých hnojiv v zemědělství, která obsahují jak dusík amoniakální, tak i dusík dusičnanový. Dalším faktorem je například nakládání s organickými odpady převážně ze zemědělských chovů hospodářských zvířat a změny ve využívání půdy. Za určitých podmínek mohou dusičnany také indikovat fekální znečištění.^{11,86}

Dusičnany jsou pro ryby slabé jedovaté. Řadí se mezi ukazatele, které nepříznivě ovlivňují eutrofizaci (přirozené nebo umělé obohacování vody o živiny např. z půdy) povrchových vod.¹¹

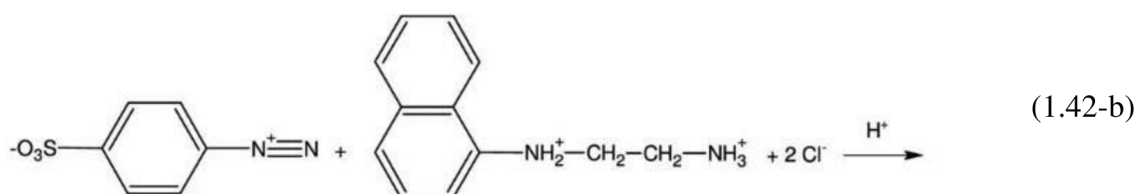
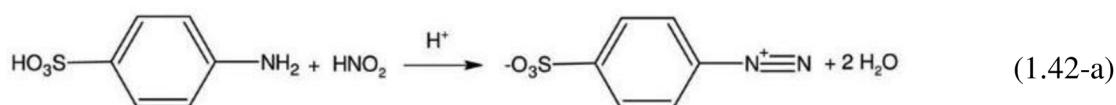
Legislativa

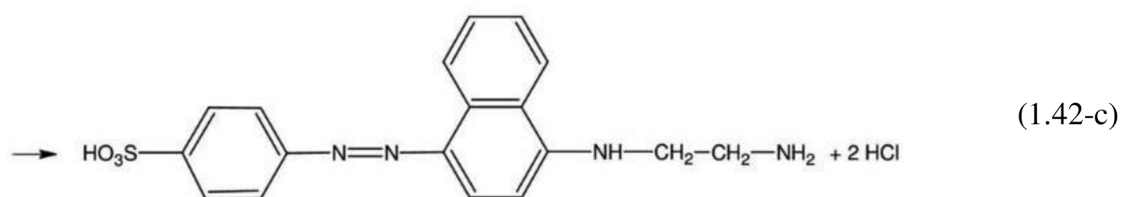
ČSN EN 26777 (75 7452) - Jakost vod (stanovení dusitanů (Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda)

Uvedená norma je vhodná pro pitnou, surovou i odpadní vodu. Dusičnany je nutné nejprve zredukovat na dusitany např. zinkem. Poté následuje reakce kyseliny sulfanilové (nebo jejího amidu) s dusitanem v prostředí kyseliny fosforečné, kdy dochází k diazotaci a vzniká diazoniová sůl. Tato sůl dále reaguje s N-(1-naftylethylen)diaminem (zkratka NED) kopulací na růžovofialové azobarvivo, jehož intenzita je měřitelná při 540 nm (1.42 a-c). Množství vzniklého barviva, a tedy i intenzita zbarvení roztoku je úměrná množství dusitanů v roztoku.^{84,85,86}

Amid kyseliny sulfanilové je pro stanovení dusičnanů (dusitanů) více používaný než kyselina sulfanilová z důvodu větší stability, a také díky rychlejšímu průběhu kopulační reakce. S použitím 40 ml jako maximálního zkoušeného objemu vzorku lze stanovit koncentraci až do 0,25 mg/l dusitanového dusíku. V přepočtu na dusitany je tato koncentrace do 0,82 mg/l.^{84,85,86}

Stanovení ruší intenzivní zbarvení vzorku, jodidy, bromidy, koloidní organické látky a těžké kovy.⁷⁰





Obrázek 13 - Reakce dusitanů s kyselinou sulfanilovou a NED-dihydrochloridem⁸⁵

1.4.7 Dusitany (NO₂⁻)

Dusitany jsou obsaženy ve všech typech vod, ovšem v nižší koncentraci než dusičnany a amonné ionty. Ve vodách vznikají obvykle biochemickou oxidací amoniakálního dusíku procesem nitrifikace nebo biochemickou redukcí dusičnanů.⁸²

Vzhledem ke své nestabilitě se vyskytují obvykle v nízkých koncentracích, jelikož velice snadno v přítomnosti kyslíku podléhají transformaci (nitrifikace na dusičnany) a mohou se v krátkém časovém úseku jejich koncentrace rychle měnit. Tudíž bývají často přítomny v podzemních vodách. Mají především indikační význam.^{11, 82}

Některé průmyslové odpadní vody jsou na dusitany velmi bohaté. Jde např. o odpadní vody z výroby barviv nebo ze strojírenských závodů, kde se pracuje s kapalinami obsahují dusitany jako inhibitory koroze. Dusitany působí toxicky na ryby a mohou být i příčinou jejich masového úhynu.⁸³

Legislativa

ČSN EN 26777 (75 7452) - Jakost vod (stanovení dusitanů - spektrofotometrická metoda)

Norma specifikuje metodu stanovení dusitanů v pitné, surové a odpadní vodě pomocí UV-VIS spektrofotometrie. Metody stanovení dusitanů obecně využívají schopnosti kyseliny dusité diazotovat aromatické aminolátky. Touto reakcí vznikají diazoniové soli, které jsou kopulovány s jiným arylaminem za vzniku azobarviva vhodného pro spektrofotometrické stanovení.⁸⁶

Dusitany reagují v přítomnosti kyseliny fosforečné s 4-aminobenzen-sulfonamidem za vzniku diazoniové soli. Tato sůl tvoří s dihydrochloridem N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethanu (přidávaného spolu s 4-aminobenzensulfonamidem) růžové zbarvení. Absorbance se proměřuje při 540 nm. S použitím maximálního zkoušeného objemu vzorku (40 ml) lze stanovit koncentraci až 0,25 mg/l dusitanového dusíku. V přepočtu na dusitany je tato koncentrace do 0,82 mg/l.^{84,85}

Stanovení ruší nerozpuštěné látky, zákal, železo, močovina, silné oxidační a redukční látky. Pokud jsou ve vzorku naměřeny vyšší hodnoty neutralizační kapacity (KNK, ZNK), je nutné počítat s určitým rušivým vlivem. Významně stanovení ruší chloramin, chlor, thiosíran, polyfosforečnan sodný a trojmocné železo.^{11,86}

1.4.8 Chrom (Cr)

Chrom patří mezi esenciální prvky. Nejčastěji se vyskytuje v oxidačním čísle +III a +VI, avšak nejstabilnější je trojmocná forma. Může být i organický vázán.

Jednoduchý Cr^{3+} může převažovat jen v silněji kyselém prostředí. Chrom se v oxidačním +III výrazněji sorbuje na hydratovaných oxidech Fe, Mn, Al, aj. zejména v alkalickém prostředí, proto je značná část chromu v přírodních vodách vázána na nerozpuštěné látky a sedimenty. Pokud je zapotřebí odstranit Cr^{VI} z vody chemickou cestou, musí být nejprve zredukován na Cr^{III} .¹¹

Zdrojem chromu ve vodách jsou například odpadní vody z barevné metalurgie, povrchové úpravy kovů nebo kožedělného průmyslu (chromočinění). Dalším zdrojem jsou některé inhibitory koroze používané například v chladících okruzích, při rozvodu teplé vody nebo při čištění kotlů.^{11,89}

Ve vyšších koncentracích a ve vyšším oxidačním stupni +VI je chrom toxický pro živočichy, rostliny a bakterie. U ryb bylo naopak zjištěno, že Cr^{VI} je pro ryby středně jedovatý a Cr^{III} je silně jedovatý. Šestimocný chrom má karcinogenní účinky, ovlivňuje chuť i barvu vody.¹¹

Legislativa

ČSN EN 1233 - Jakost vod Stanovení chromu (metoda atomové absorpční spektrometrie)

Chrom se vyskytuje ve vodě v trojmocné nebo šestimocné formě. Popsanou metodou se stanovují obě formy jednak jako chrom rozpustný v kyselině nebo ve vodě. Avšak záleží na předběžné úpravě vzorku. Metoda stanovení se volí podle koncentrace chromu v analyzované vodě.⁸⁹Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

Metoda stanovení chromu plamenovou atomovou absorpční spektrometrií je použitelná k rozboru vody včetně odpadní vody pro koncentrace chromu v rozsahu od 0,5 mg/l do 20 mg/l. Nižší koncentrace než 0,5 mg/l lze stanovit po opatrném odpaření okyseleného vzorku na malý

objem. Je nutné dát pozor na tvorbu sraženiny. Měření probíhá při vlnové délce 357,9 nm. Pokud je třeba, snižuje se vliv matrice přidávkem lanthanité soli.⁸⁹

1.4.9 Železo (Fe)

Formy výskytu rozpuštěného a nerozpuštěného železa ve vodách závisí na hodnotě pH, oxidačně redukčním potenciálu a komplexotvorných látkách přítomných ve vodě. Analyticky lze rozlišit železo celkové, rozpuštěné, nerozpuštěné a organicky vázané. Železo se může do povrchových a podzemních vod dostat z některých průmyslových odpadních vod. Jedná se především o odpadní vody z moření kovů, válcoven, drátoven a jiné.¹¹

Přítomnost železa je například ve vodách pro chov ryb nežádoucí, jelikož železnaté ionty alkalicky reagují na žábrách ryb a zamezí tak přístup kyslíku. Tato skutečnost je jednou z možných příčin masového úhynu ryb.¹¹

Zdravotní rizika železo ve vodě primárně nepřináší. Avšak s přítomností železa souvisí usídlování kolonií bakterií, které mohou být příčinou řady infekcí, a pro které je takové prostředí živnou půdou. Železo se usazuje v potrubí, bojlerch, kotlích a při odběru vody se vyplavuje jako rezavý či tmavě hnědý zákal.⁹⁰

ČSN 75 7385 (757385) - Jakost vod - stanovení železa (metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie)

Norma popisuje stanovení železa plamenovou atomovou absorpční spektrometrií ve všech typech vod. Stanovuje se rozpuštěné železo, železo rozpustné v kyselém prostředí nebo celkové železo. Mez stanovitelnosti závisí na typu přístroje a na matrici vzorku. Bez zředění lze stanovit železo v koncentraci od 0,05 mg/l do 5 mg/l. Nižší koncentrace se stanoví po odpaření okyseleného vzorku. Vyšší koncentrace se stanoví po zředění vzorku v odpovídajícím poměru. Železo se stanovuje při vlnové délce 248,3 nm⁹¹

Stanovení železa ve vodách není zatíženo spektrálními rušivými vlivy. Nespektrální rušivé vlivy se liší podle použitého plamene. V chladnějším plameni C₂H₂/vzduch jsou tyto vlivy významnější. Stanovení ruší nerozpuštěné látky, organické látky a rozpuštěné anorganické látky (nad 1 000 mg/l), které zvyšují odezvu nespecifickou absorpcí. Vysoké koncentrace vápníku a hliníku snižují odezvu železa. V běžných vzorcích vod se tyto vlivy nevyskytují. Připadají v úvahu pouze u vzorků některých odpadních, důlních vod nebo vzorků

zkonzentrováných odpařením. V teplejším plameni C_2H_2/N_2O jsou významnější rušivé vlivy v plynné fázi (vliv disociace a ionizace).⁹¹

1.4.10 Nikl (Ni)

Nikl se do vod dostává zejména z povrchové úpravy kovů, jako katalyzátor využívaný v některých chemických syntézách a z barevné metalurgie. Dále tam, kde poniklované části zařízení přicházející do styku s vodou. V oplachových vodách z povrchové úpravy kovů se nikl nachází v koncentracích v řádech desítek až stovek mg/l.⁸⁸

Pro člověka není nikl natolik toxický. U některých lidí může nikl při dlouhodobějším kontaktu s pokožkou vyvolat kožní alergickou reakci např. ze šperků vyrobených z tohoto kovu.¹¹

Legislativa

ČSN ISO 8288 (757382) Jakost vod - stanovení niklu (metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie)

Norma specifikuje metodu přímého stanovení plamenovou atomovou absorpční spektrometrií. Metoda je použitelná zejména v případech, kdy jsou koncentrace analyzovaného prvku relativně vysoké a nepůsobí žádné rušivé vlivy. Nikl lze stanovit v rozmezí od 0,1 mg/l do 10 mg/l. Jsou-li koncentrace vyšší než horní mez stanovitelnosti, vzorek se musí před analýzou naředit.⁸⁷

Zkoušený objem okyseleného, zfiltrovaného nebo zředěného vzorku se zmlžuje v plameni atomového spektrometru. Koncentrace niklu se stanoví přímo ze specifické absorbance za použití spektrometru, který je vybaven korektorem pozadí se spojeným zdrojem záření. Pokud není k dispozici takový korektor, provede korekce na nespécifickou absorbanci.⁸⁷

Všechny chemikálie musí být zaručeně analyticky čisté, aby jejich použití neovlivnilo správnost stanovení. Pro měření se připravují (ředěním ze standardního roztoku) nejméně čtyři kalibrační roztoky pokrývající rozsah stanovovaných koncentrací. Nikl se stanovuje při vlnové délce 232 nm v oxidačním plameni (acetylén-vzduch). Stanovení ruší přítomnost těžkých kovů včetně železa při koncentraci vyšší než 20 mg/l a také huminové kyseliny⁸⁷

2 Praktická část

V této části jsou podrobně vypsány využitě chemikálie a přístroje k analýzám vzorků odpadních vod. Dále je uveden odběr vzorků a konkrétní odběrová místa. Detailněji jsou popsány všechny sledované parametry s postupem stanovení a vyhodnocení.

2.1 Použité chemikálie

$C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$ – kyselina šťavelová dihydrát p.a., Penta s.r.o.

$KMnO_4$ – manganistan draselný p.a., Lach-Ner, s.r.o.

H_2SO_4 – kyselina sírová 96% p.a., Lach-Ner, s.r.o.

$AgNO_3$ – dusičnan stříbrný p.a., $\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich[®]

K_2CrO_4 – chroman draselný p.a., Lachema N.P. Brno

$NaCl$ – chlorid sodný p.a., Penta s.r.o.

NH_4Cl – chlorid amonný p.a., Lach-Ner, s.r.o.

$C_5H_5NaO_3$ – salicylan sodný p.a., Lach-Ner, s.r.o.

$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2 H_2O$ – citronan sodný dihydrát, p.a., Lach-Ner, s.r.o.

$NaOH$ – hydroxid sodný perly p.a., Lach-Ner, s.r.o.

$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$ - nitropussid sodný dihydrát p.a., Penta s.r.o.

$C_3Cl_2N_3NaO_3$ – dichloroisokyanurát sodný, 96%, Aldrich[®]

KNO_3 – dusičnan draselný p.a., Lach-Ner s.r.o.

H_3PO_4 – kyselina fosforečná 85% p.a., Lach-Ner s.r.o.

4-(H_2N) $C_6H_4SO_2NH_2$ – amid kyseliny sulfanilové – Sulfanilamid, 98%, Acros organics

$C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2ClH$; N-(1-naftyl)ethylendiamindihydrochlorid – NED dihydrochlorid, $\geq 98\%$, Aldrich[®]

práškový zinek

Na_2SO_4 – síran sodný bezvodý p.a., Lach-Ner s.r.o.

$NaNO_2$ – dusitan sodný p.a., Lach-Ner s.r.o.

H_3PO_4 – kyselina fosforečná, 85%, Lach-Ner s.r.o.

destilovaná voda

2.2 Použité přístroje

V Tabulce 7 jsou uvedeny všechny přístroje použité k měření vzorků odpadní vody.

Tabulka 7 - Přehled použitých přístrojů

Metoda	Přístroj
potenciometrie	Eutech instruments pH 2700
konduktometrie	Orion, Model 162
UV-VIS spektrofotometrie	UV-VIS dvoupaprskový spektrofotometr Specord S 600, analytikjena
atomová absorpční spektrometrie	atomový plamenový absorpční spektrometr countrAA 300, analytikjena

2.3 Odběr vzorků

Vzorky odpadních vod byly odebírány do plastových lahví (vzorkovnic) o objemu 1000 ml v nepravidelných intervalech. Odběr vzorků byl zajištěn obsluhou neutralizační stanice.

2.4 Odběrová místa

K odběru vzorků bylo určeno pět míst (oplachové vany a recipient) s předpokládaným výskytem sledovaných ukazatelů jakosti odpadní průmyslové vody. Je nutné dodat, že obsah van se měnil podle potřeby firmy v nepravidelných intervalech. V Tabulce 8 jsou shrnuty oplachové vany a je definována předchozí lázeň.

Tabulka 8 - Odběrová místa vzorků odpadních vod

Oplachová vana	Předchozí lázeň
REC*	voda z neutralizační stanice
117	HNO ₃ + HCl 1:3 (lučavka královská)
69	CrO ₃ , H ₃ PO ₄
109	NiSO ₄
119	HNO ₃

*nejedná se o oplach

2.5 Sledované parametry

Sledované parametry jsou přehledně shrnuty v Tabulce 9. Vždy je uvedena příslušná vana, sledované parametry a konkrétní pokyny k stanovení.

Tabulka 9 - Přehled sledovaných parametrů odpadních vod a předpokládaný výskyt

Oplachová vana	pH	Konduktivita	CHSK	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cr	Fe	Ni
REC*	ano 100 %	ano 100 %	ano 100 %	ano 100 %	ano 100 %	ano 100 %	ano 100 %	ano 100 %	ano 100 %	ano 100 %
117	ano 100 %	ano 100 %	*1	ano 100 %	*1 *2	ano 100 %	ano 100 %	*1*3	*1*3	*1*3
69	ano 100 %	ano 100 %	*1	ano 100 %	-	-	-	-	-	-
109	ano 100 %	ano 100 %	*1	ano 100 %	*1 *4	*1 *4	*1 *4	-	-	ano 100 %
119	ano 100 %	ano 100 %	*1	ano 100 %	*1 *2	*1 *2	*1 *2	-	ano 100 %	-

* nejedná se o oplach

*1 minimálně jednou stanovit

*2 nepředpokládá se výskyt (standardní množství jako v pitné vodě)

*3 částečný výskyt v zavitosti na slitině, která přišla do styku s předchozí lázní

*4 může docházet k pravidelné kontaminaci (bezproudé niklování)

100 % předchozí lázeň obsahuje tyto látky již v roztoku (u recipientu se nejedná o kontaminaci předchozí lázní, ale o kontaminaci celou výrobou)

2.5.1 pH

pH odpadních vod bylo měřeno skleněnou elektrodou po předchozí trojbodové kalibraci (pufr o pH 4, 7 a 10) před každou sérií měření.

2.5.2 Konduktivita

Konduktivita odpadních vod byla měřena pomocí předem kalibrovaného konduktometru. U měření je vždy měřena i teplota ve °C.

2.5.3 Chemická spotřeba kyslíku dle Kubela

Příprava činidel

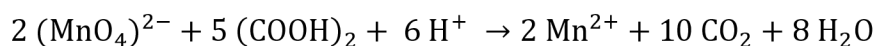
Kyselina šťavelová – odměrný roztok (0,005 mol/l): Bylo naváženo přesně 0,3252 g dihydrátu kyseliny šťavelové a rozpuštěno v 500 ml destilované vodě.

Manganistan draselný (0,002 mol/l): Bylo naváženo přesně 0,15805 g a rozpuštěno v 500 ml destilované vody.

Kyselina sírová (1:2): Bylo připraveno 100 ml roztoku kyseliny sírové zředěním 33,3 ml H₂SO₄ s 66,7 ml destilované vody.

Standardizace KMnO₄

Přesná koncentrace titračního činidla byla stanovena titrací okyseleného roztoku základní látky, tj. kyseliny šťavelové. Přesně 20 ml roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci 0,0005 mol/l bylo okyseleno 5 ml kyseliny sírové (1:2). Roztok se nechal vařit a za horka se titroval.



$$n_{(\text{COOH})_2} = \frac{5}{2} n_{(\text{MnO}_4)^{2-}}$$

$$c_{(\text{COOH})_2} \cdot V_{(\text{COOH})_2} = \frac{5}{2} \cdot c_{(\text{MnO}_4)^{2-}} \cdot V_{(\text{MnO}_4)^{2-}}$$

$$c_{(\text{MnO}_4)^{2-}} = \frac{2}{5} \cdot \frac{c_{(\text{COOH})_2} \cdot V_{(\text{COOH})_2}}{V_{(\text{MnO}_4)^{2-}}}$$

Za $V_{(\text{MnO}_4)^{2-}}$ dosazována průměrná spotřeba ze třech titrací (ml)

Postup stanovení

Do varné baňky se odměřilo 50 ml vzorku vody a vložily se varné kamínky. Dále se do baňky přidalo 5 ml kyseliny sírové (1:2), 20 ml manganistanu draselného (0,002 mol/l). Vše se promíchalo. Varná baňka se překryla hodinovým sklem a roztok se nechal vařit (5 minut do varu a pak ještě 10 min). K horkému roztoku se poté přidalo 20 ml roztoku kyseliny šťavelové (0,005 mol/l). Odbarvený roztok se ihned titrovat odměrným roztokem manganistanu draselného (0,002 mol/l) do slabě růžového zbarvení. Teplota roztoku nesměla klesnout pod 90 °C. Spotřebovaný objem odměrného roztoku byl zapsán do laboratorního deníku.

Poté bylo do stejné titrační baňky přidáno 100 ml destilované vody, 5 ml kyseliny sírové (1:2) a 20 ml manganistanu draselného (0,002 mol/l). Vše se řádně promíchalo, varná baňka se překryla hodinovým sklem a roztok se přivedl k varu (pak se ještě 10 minut nechal vařit). K horkému roztoku bylo přidáno 20 ml kyseliny šťavelové (0,005 mol/l). Takto odbarvený roztok byl ihned titrován odměrným roztokem manganistanu draselného (0,002 mol/l) do slabě růžového zbarvení. Teplota roztoku opět nesměla klesnout pod 90 °C. Byla opět odečtena spotřeba odměrného roztoku.

Vyhodnocení naměřených dat

$$CHSK_{Mn} = \frac{f_t \cdot c_t \cdot (V_t - V_s) \cdot M(O) \cdot 10^3}{V_v}$$

f_t	titrační faktor
c_t	koncentrace odměrného roztoku KMnO_4 pro oxidaci vzorku vody ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
V_t	průměrná spotřeba odměrného roztoku KMnO_4 pro oxidaci vzorku odpadní vody ze dvou titrací (ml)
V_s	průměrná spotřeba téhož při slepém stanovení ze 2 titrací (ml)
$M(O)$	molární hmotnost kyslíku ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_v	použitý objem vzorku (ml)

2.5.4 Chloridy – Argentometricky dle Mohra

Příprava činidel:

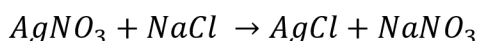
Odměrný roztok dusičnanu stříbrného (0,02 mol/l): Bylo naváženo přesně 3,3975 g AgNO₃. Navážka AgNO₃ se nechala vysušit při 105 °C a následně se rozpustila v destilované vodě a objem byl doplněn do jednoho litru. Přesná koncentrace se zjistila titrací s 5 ml odměrného roztoku 0,02 M NaCl zředěného asi na 100 ml destilovanou vodou.

Indikátorový roztok chromanu draselného 5 %: 5 g K₂CrO₄ se rozpustilo v destilované vodě a doplnilo se do 100 ml po rysku odměrné baňky.

Standardní roztok chloridu sodného (0,02 mol/l): 1,1689 g NaCl vysušeného při 105 °C se rozpustilo a doplnilo destilovanou vodou do 1000 ml.

Standardizace AgNO₃

\bar{V}_{AgNO_3} ze tří titrací (ml)



$$\frac{n_{AgNO_3}}{n_{NaCl}} = \frac{1}{1}$$

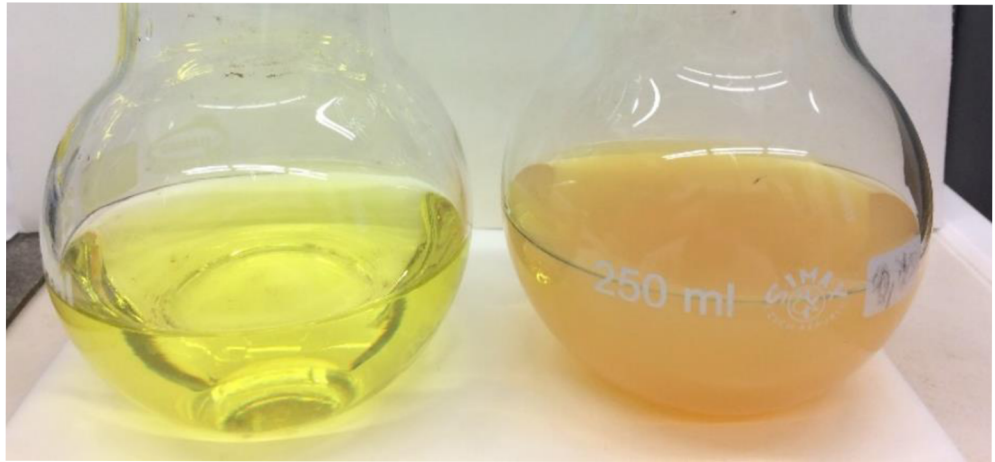
$$n_{AgNO_3} = n_{NaCl}$$

$$c_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} = c_{NaCl} \cdot V_{NaCl}$$

$$c_{AgNO_3} = \frac{c_{NaCl} \cdot V_{NaCl}}{V_{AgNO_3}} \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)}$$

Postup stanovení

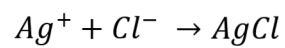
Nejprve se odměřilo se 100 ml vzorku odpadní vody do titrační baňky. Následně se ke vzorku přidal 1 ml 5% roztoku chromanu draselného. Takto připravený vzorek se titroval dusičnanem stříbrným do oranžovohnědého zbarvení (Obrázek 14). U vzorku bylo nutné dodržet pH 5-10. Pokud byl vzorek kyselější, pH se upravilo přidávkem uhličitanu sodného.



Obrázek 14 - Vzorek před titrací (vlevo) a v bodě ekvivalence (vpravo)

Vyhodnocení naměřených dat

\bar{V}_{AgNO_3} ze dvou titrací (ml)



$$\frac{n_{Ag^+}}{n_{Cl^-}} = \frac{1}{1}$$

$$n_{Cl^-} = n_{Ag^+}$$

$$c_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} = c_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}$$

$$c_{Cl^-} = \frac{c_{Ag^+} \cdot V_{Ag^+}}{V_{Cl^-}}$$

$$c_{Cl^-} = \frac{n_{Cl^-}}{V_{Cl^-}}$$

$$c_{Cl^-} = \frac{m_{Cl^-}}{M_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-}}$$

$$m_{Cl^-} = c_{Cl^-} \cdot M_{Cl^-} \text{ (g/l)}$$

UV-VIS spektrofotometrie

2.5.5 Amonné ionty (NH_4^+)

Příprava činidel:

Chlorid amonný (NH_4Cl): V odměrné baňce o objemu 25 ml bylo rozpuštěno 0,0931 g vysušeného chloridu amonného (2 h při 105 °C) a doplněno destilovanou vodou po rysku. Takto připravený roztok bylo nutné uchovávat v tmavé lahvi. Pro měření bylo nutné tento roztok zředit 50krát.

Činidlo I.: V 50ml kádince bylo rozpuštěno 10 g salicylanu, 10 g citronanu a 2,5 g NaOH. Následně doplněno do 50 ml destilovanou vodou.

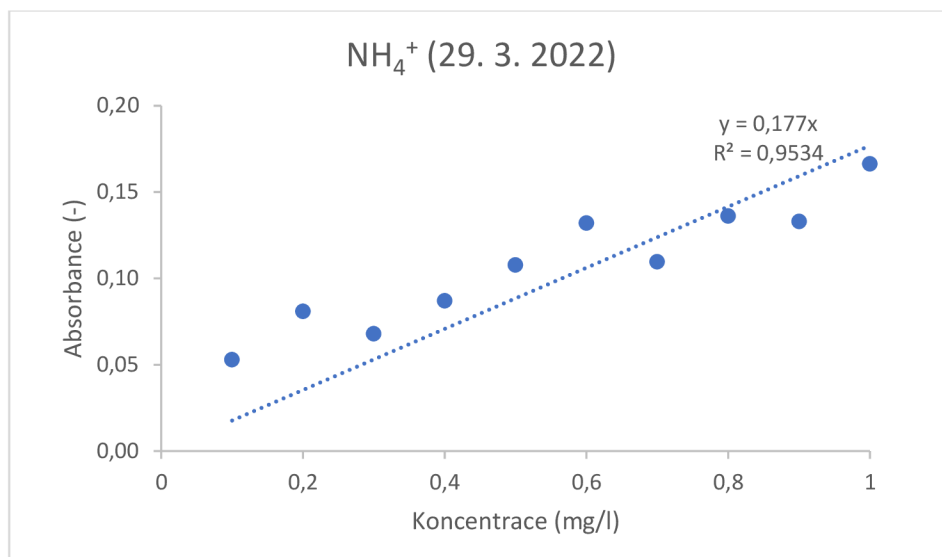
Činidlo II.: V třecí misce bylo rozetřeno 0,05 g nitroprusidu sodného, 0,1 g dichlorisokyanuratanu a 5 g citronanu

Postup stanovení

Postupně bylo připraveno deset 25ml odměrných baněk. Následně byl pipetován 50krát zředěný roztok chloridu amonného od 0,1 ml do 1,0 ml. Dále bylo do každé odměrné baňky i se vzorky odpadní vody přidáno 10 kapek činidla I., malá lžička činidla II. Vše bylo důkladně promícháno a doplněno destilovanou vodou po rysku (Obrázek 14). Takto připravené roztoky se proměřily po 10 minutách při vlnové délce 660 nm (měřeno v rozsahu 500-800 nm) v kyvetě o tloušťce 1 cm. Stejným způsobem byly proměřeny i vzorky odpadních vod. Naměřená data byla vyhodnocena metodou kalibrační křivky (Obrázek 15).



Obrázek 15 - Kalibrační roztoky pro amonné ionty



Obrázek 16 - Příklad grafu pro kalibrační roztoky amonných iontů

2.5.6 Dusičnany (NO_3^-)

Příprava činidel:

Dusičnan draselný (KNO_3): V 50ml odměrné baňce bylo rozpuštěno 0,2038 g dusičnanu draselného a doplněno destilovanou vodou po rysku. Pro měření byl tento roztok zředěn 10krát.

Vybarvovací činidlo: Do 25ml odměrné baňky s destilovanou vodou bylo pipetováno 10 ml kyseliny fosforečné. Dále byl do odměrné baňky přidán 1 g amidu kyseliny sulfanilové a 0,05 g NED dihydrochloridu. Odměrná baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku.

Redukční činidlo: Zinek se síranem sodným byl v poměru 1:20 rozetřen na jemný prášek v třecí misce s tloučkem.

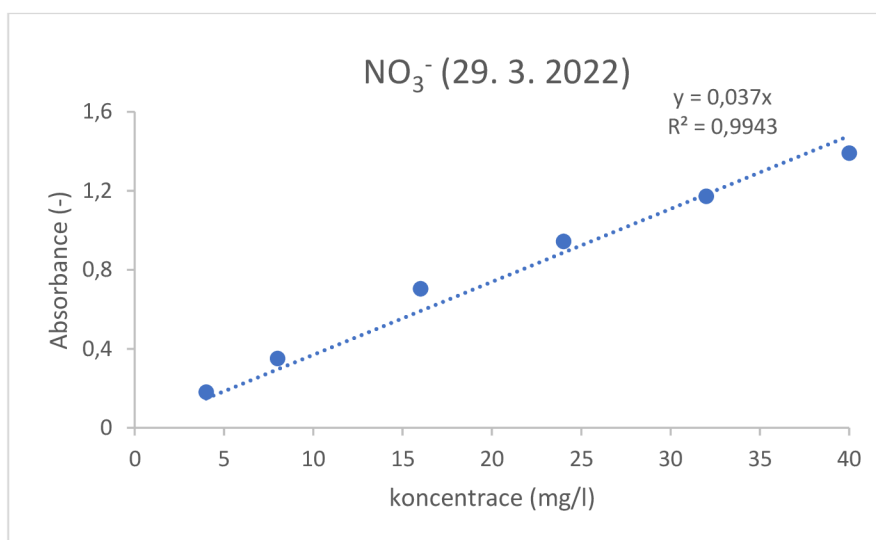
Postup stanovení:

Bylo připraveno šest 25ml odměrných baněk. Postupně byl pipetován 10krát zředěný roztok dusičnanu draselného a to 0,5; 1, 2, 3; 4 a 5 ml. Do každé odměrné baňky včetně vzorků odpadní vody bylo přidáno 0,5 ml kyseliny fosforečné, 0,5 ml vybarvovacího činidla a malá lžička práškového zinku se síranem sodným. Odměrné baňky byly doplněny destilovanou vodou po rysku (Obrázek 17). Po 10 minutách byly takto připravené roztoky proměřeny při 540 nm (měřeno v rozsahu 400-700 nm) v kyvetě proti slepému vzorku. Stejným způsobem byly proměřeny i vzorky odpadních vod.



Obrázek 17 – Kalibrační roztoky pro dusičnany

Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny metodou kalibrační přímky (Obrázek 18).



Obrázek 18 - Příklad grafu pro kalibrační roztoky dusičnanů

2.5.7 Dusitany (NO₂⁻)

Příprava činidel:

Dusitan sodný (0,013588 mol/l): Ve 25ml odměrné baňce bylo rozpuštěno 0,09375 g dusitanu sodného. Baňka byla destilovanou vodou doplněna po rysku. Takto připravený roztok bylo nutné uchovávat v chladu a v tmavé skleněné lahvi. Pro měření bylo nutné zředit roztok 100krát.

Vybarvovací činidlo: V 50ml odměrné baňce s destilovanou vodou bylo napipetováno 5 ml kyseliny fosforečné. Dále byly přidány 2 g amidu kyseliny sulfanilové, 0,1 g NED dihydrochloridu a doplněno destilovanou vodou po rysku.

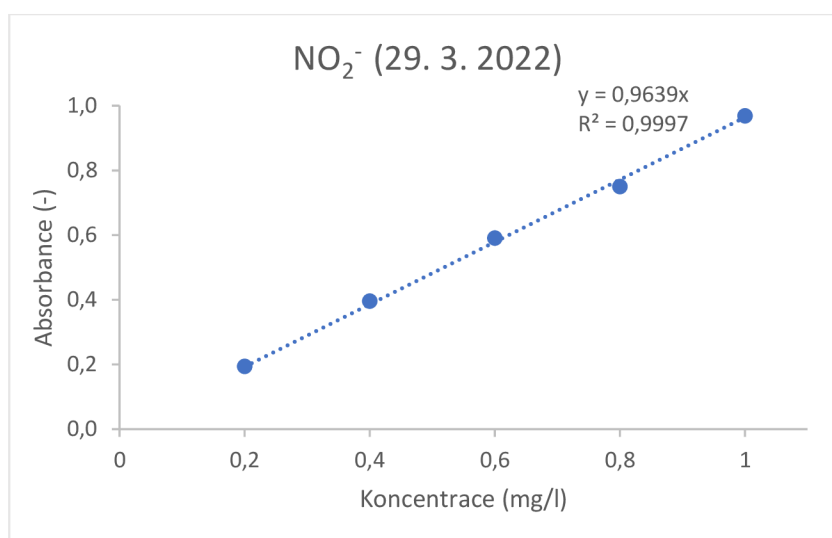
Postup stanovení:

Bylo připraveno pět 25ml odměrných baněk. Postupně se pipetoval 100krát zředěný zásobní roztok dusitanu sodného a to od 0,2 až 1,0 ml po přidavku 0,2 ml. Do každé odměrné baňky včetně odpadní vody bylo přidáno 0,5 ml vybarvovacího činidla. Všechny odměrné baňky byly doplněny destilovanou vodou po rysku (Obrázek 19). Takto připravené roztoky byly proměřeny po 10 minutách při vlnové délce 540 nm (měřeno v rozsahu 400-700 nm) v kyvetě o tloušťce 1 cm. Stejným způsobem byly proměřeny i vzorky odpadní vody.



Obrázek 19 - Kalibrační řada pro dusitany

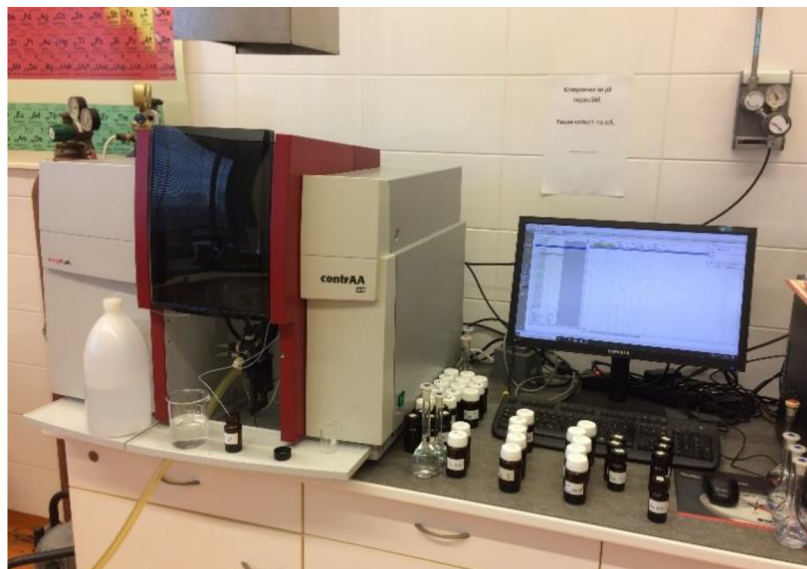
Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny metodou kalibrační přímky (Obrázek 20).



Obrázek 20 - Příklad grafu pro kalibrační roztoky dusitanů

Atomová absorpční spektrometrie

Měření vzorků odpadních vod probíhalo na atomovém plamenové absorpčním spektrometru countrAA 300 firmy Analytikjena.



Obrázek 21 - Atomový absorpční spektrometr

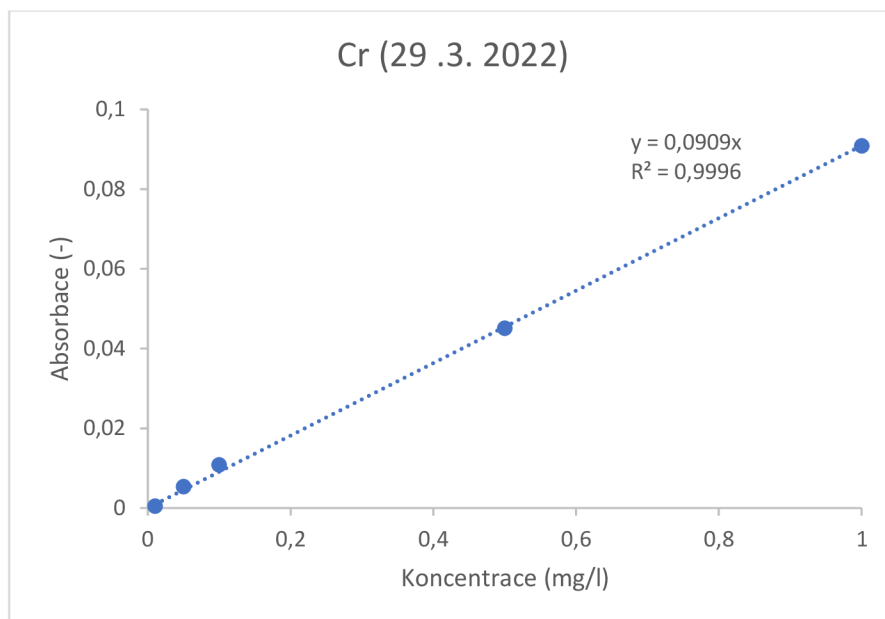
2.5.8 Chrom

Standard pro stanovení: 1000 mg/l Cr Standard for AAS

Kalibrační roztoky pro chrom byly připravovány do skleněných lahvíček o objemu 25 ml podle Tabulky 10. Absorbance pro chrom byly měřeny při vlnové délce 357,9 nm. Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny metodou kalibrační přímky (Obrázek 22).

Tabulka 10 - Kalibrační roztoky chromu pro AAS

Koncentrace (mg/l)	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Pipetovaný objem	250 μ l ze standardu 1000 mg/l	1,25 ml z kalibračního roztoku 1 mg/l	2,5 ml z kalibračního roztoku 1 mg/l	15,5 ml z kalibračního roztoku 1 mg/l	25 μ l z kalibračního roztoku 1 mg/l



Obrázek 22 - Příklad grafu naměřených hodnot kalibračních roztoků pro chrom

2.5.9 Železo

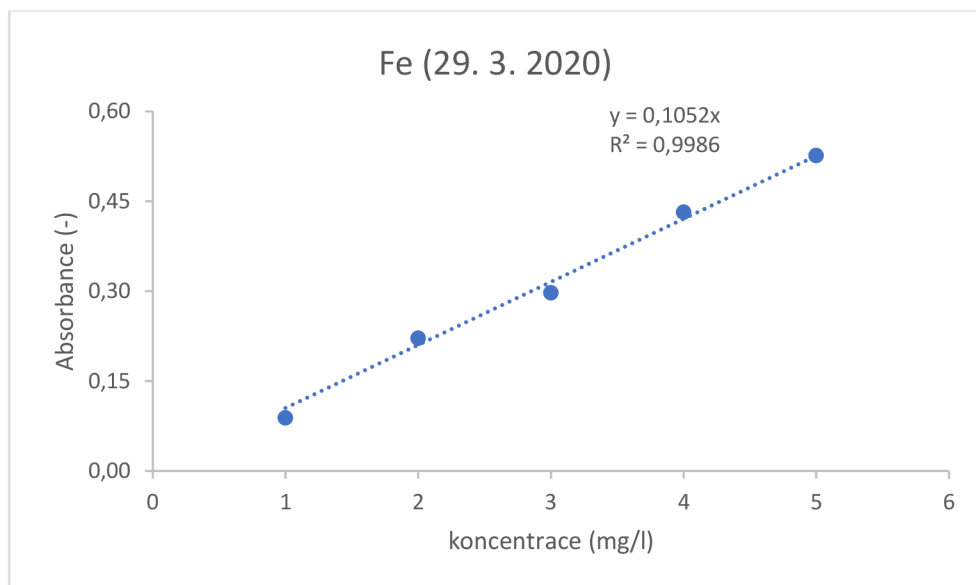
Standard: Iron Standard for AAS, 250 ml, 1000 mg/l \pm 4 mg/l, Fluka TraceCERT[®]

Kalibrační roztoky pro železo byly připravovány do skleněných lahvíček o objemu 25 ml podle Tabulky 11. Absorbance pro železo byly měřeny při vlnové délce 248,3 nm. Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny metodou kalibrační přímky (Obrázek 23).

Kalibrační roztoky byly připravovány do skleněných lahvíček o objemu 25 ml.

Tabulka 11 - Kalibrační roztoky železa pro AAS

Koncentrace (mg/l)	1	2	3	4	5
Pipetovaný objem	5 ml z kalibračního roztoku 5 mg/l	10 ml z kalibračního roztoku 5 mg/l	15 ml z kalibračního roztoku 5 mg/l	100 μ l ze standardu 1000 mg/l	125 μ l ze standardu 1000 mg/l



Obrázek 23 - Příklad grafu naměřených hodnot kalibračních roztoků pro železo

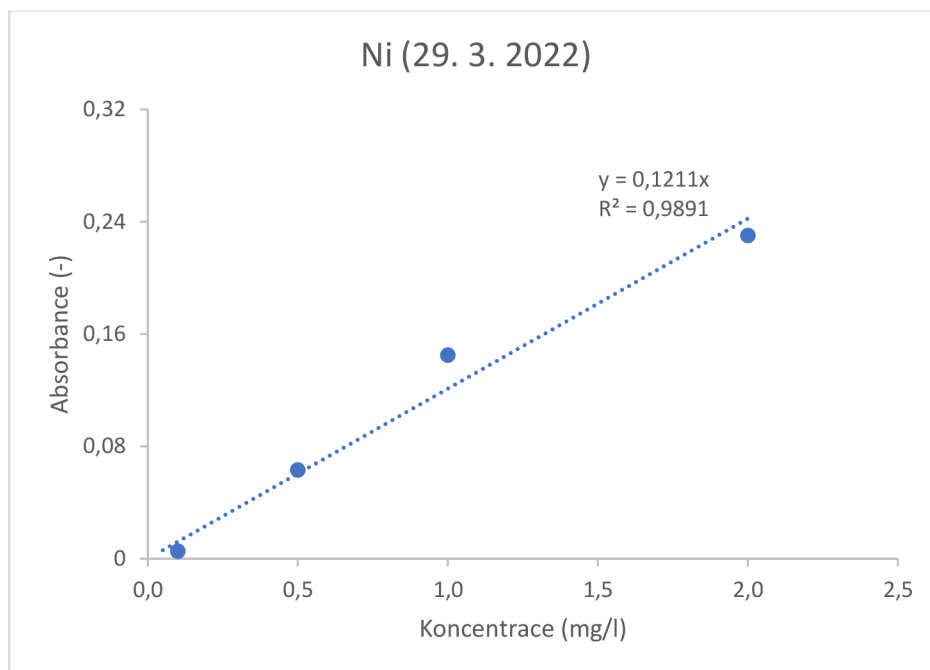
2.5.10 Nikl

Standard: Nickel Standard for AAS, 250 ml, 1000 mg/l \pm 4 mg/l, Fluka TraceCERT[®]

Kalibrační roztoky pro nikl byly připravovány do skleněných lahvíček o objemu 25 ml podle Tabulky 12. Absorbance pro nikl byly měřeny při vlnové délce 232 nm. Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny metodou kalibrační přímky (Obrázek 24).

Tabulka 12 - Kalibrační roztoky niklu pro AAS

Koncentrace (mg/l)	0,05	0,1	0,5	1	2
Pipetovaný objem	625 μ l z kalibračního roztoku 2 mg/l	1,25 ml z kalibračního roztoku 2 mg/l	6,25 ml z kalibračního roztoku 2 mg/l	25 μ l ze standardu 1000 mg/l	50 μ l ze standardu 1000 mg/l



Obrázek 24 - Příklad grafu naměřených hodnot kalibračních roztoků pro nikel

* Naměřená absorbance kalibračního roztoku o koncentraci 0,1 mg/l nebyla zahrnuta do grafu a k proložení kalibrační přímky kvůli velké odchylce od ostatních hodnot

3 Výsledky práce a diskuse

Všechny tabulky a grafy jsou pro přehlednost uvedeny příloze od strany 101 do strany 127. Naměřené koncentrace sledovaných ukazatelů jakosti odpadní průmyslové vody byly porovnávány s limitními hodnotami pro vypouštění do řeky Bystřice (příloha C) stanovené krajským úřadem Olomouckého kraje ve spolupráci s Povodím Moravy. Zároveň jsou hodnoty porovnávány s normami ČSN příslušných ukazatelů pro průmyslové odpadní vody a pro pitnou vodu. Pro analýzu odpadních vod bylo vybráno pět míst uvedených v Tabulce 8 k odběru vzorků.

Tabulka 8 - Odběrová místa vzorků a příslušný oplach

Oplachová vana	Předchozí lázeň
REC*	voda z neutralizační stanice
117	HNO ₃ + HCl 1:3 (lučavka královská)
69	CrO ₃ , H ₃ PO ₄
109	NiSO ₄
119	HNO ₃

*výpusť z neutralizační stanice

Kovový díl je v lázni oplachován příslušným roztokem. Poté se díl přesune do oplachové vany, která je naplněna pitnou nebo demineralizovanou vodou. Díl je v oplachové vaně čištěn vodou od předchozí lázně. Oplachované dílce neprochází všemi vanami, ale záleží na konkrétním výrobním procesu a druhu dílce. Hodnoty sledovaných parametrů v této bakalářské práci se mění podle aktuálního využití vany.

Četnost analýzy pro konkrétní oplachovou vanu můžeme nalézt v Tabulce 13, kde je uveden hlavní sledovaný parametr, tj. vodivost s konkrétním limitním rozsahem.

Pokud náplň oplachové vany (složka 1) nevyhovuje limitnímu rozsahu pro vodivost, zředí se náplň s demineralizovanou vodou (složka 2) v určeném poměru. Pokud ani po zředění nevyhovuje limitu, celý obsah oplachové vany je nutné vyměnit.

Tabulka 13 - Informace o sledovaných oplachových vanách

Oplachová vana č.	Náplň oplachové vany		Množství složky 2 (demin. voda)	Parametr	Rozsah ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Četnost analýzy
	složka 1 voda	složka 2 voda				
117	demin.	demin.	¼ objemu	konduktivita	400-600	1x týdně
69	pitná	demin.	¼ objemu	konduktivita	800-1000	1x týdně
109	pitná	demin.	¼ objemu	konduktivita	800-1000	3x týdně
119	demin.	demin.	¼ objemu	konduktivita	600-800	1x týdně

3.1 pH

Limit stanovený krajským úřadem Olomouckého kraje (Příloha C) pro vypouštění do povrchové vody je v rozmezí pH od 6 do 9. Zároveň je pro pitnou vodu stanoven limit podle vyhlášky 70/2018 Sb. v rozsahu pH od 6,5 do 9,5. Postup stanovení je normalizován podle ČSN ISO 10523 (75 7365). Všechny naměřené hodnoty pH jsou uvedeny v Tabulce 14 a v grafu na Obrázku 25 v přílohách.^{68,93}

U recipientu je možné sledovat trend hodnot v mírně kyselém nebo téměř neutrálním prostředí. Čtyři z celkem osmnácti naměřených hodnot jsou nižší, než je limit stanovený firmou (Příloha C). Nejnižší naměřená hodnota dne 22. 3. 2022 (4,42) se pohybuje v kyselé oblasti a zřejmě souvisí se změnou dalších měřených parametrů (např. vyšší vodivost, nikl, chloridy).

U oplachové vany 117, která následuje po lázni s lučavkou královskou, lze očekávat kyselé pH. Z naměřených dat lze usoudit možnou souvislost nižších nebo vyšších hodnot pH s ostatními parametry (např. vyšší vodivost, chloridy, dusičnany).

Naopak u oplachových van 69 a 109 lze sledovat téměř konstantní naměřené hodnoty v neutrálním rozsahu pH.

U oplachové vany 119 lze očekávat pH v kyselé oblasti z důvodu návaznosti oplachové vany na lázeň s HNO_3 . Avšak v období od 8. 3. 2021 do 18. 10. 2021 bylo naměřeno téměř neutrální pH přibližně od 6,8 do 7,3. Pravděpodobně je to způsobeno nevyužitím vany k oplachu hliníkových slitin. Zřejmě se ze slitin odstranilo málo kovových složek a nemusel

se proto přidat nadbytek síranu železitého k vysrážení a snížení pH.⁴ Také může záležet na konkrétním výrobním procesu nebo změně obsahu oplachové vany.

Žádná z oplachových van, ani recipient nesplňovali limit pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb. v rozmezí od 6,5 – 9,5.⁹³

3.2 Konduktivita

Firma nemá stanovenou maximální přípustnou hodnotu pro konduktivitu, avšak je možné pro zajímavost uvést limit pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb. maximálně 125 mS/m při 25 °C. Postup stanovení je normalizován podle ČSN ISO 27 888 (75 7344), kde je také uveden limit pro stanovení všech typů vod do 2000 mS/m při 25 °C.^{71,93}

Naměřené hodnoty konduktivity můžeme nalézt v Tabulce 15 a také na Obrázku 26 v přílohách.

U recipientu lze sledovat ustálené hodnoty konduktivity v průměru kolem 330 µS/cm až do dne 31. 3. 2021, kdy následně dochází k výraznému nárůstu konduktivity s hodnotami od zhruba 1500 µS/cm do 1900 µS/cm. Tento nárůst je pravděpodobně důsledkem zhoršení kvality pitné vody v předchozích oplachových vanách ve stejném období. Recipient z těchto důvodů nevyhovuje limitu pro pitnou vodu.

Oplachové vany 69, 109 a 119 mají vyšší hodnoty konduktivity ve stejném období, konkrétně od 18. 10. 2021 do 29. 3. 2022 jako recipient pravděpodobně ze stejných důvodů.

U oplachové vany 117 lze sledovat v období od 27. 1. 2021 do 22. 2. 2021 s vysokými hodnotami konduktivity v průměru nad 1000 µS/cm pravděpodobně způsobené horší kvalitou pitné vody v oplachové lázni⁵ (nižší pH, vyšší železo, chrom, nikl) avšak od 25. 10. 2021 do dne 29. 3. 2021 je naměřená konduktivita velice nízká (přibližně kolem 70 µS/cm), je zde možná souvislost se změnou dalších měřených parametrů (např. nízké pH, vyšší chloridy).

Pouze oplachové vany 109, 119 a 69 (kromě jedné hodnoty 1290 µS/cm naměřené dne 29. 3. 2022) splňují maximální stanovený limit (1250 µS/cm) pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb.⁹³⁷¹

^{4,5} informace od technologa firmy

3.3 Chemická spotřeba kyslíku s manganistanem draselným

Pro chemickou spotřebu kyslíku (CHSK_{Mn}) není stanoven ve firmě žádný limit pro vypouštění do povrchové vody, avšak lze alespoň pro srovnání uvést maximální přípustný limit pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb., který je stanoven do 3 mg/l. Postup stanovení je normalizován podle ČSN EN ISO 8467 (75 7519).^{72,93}

V Tabulce 16 a na Obrázku 27 jsou uvedeny hodnoty jen pro recipient, jelikož měření všech oplachových van nemělo po předchozí konzultaci s technologem firmy pro výrobu smysl. V Tabulce 17 a na Obrázku 28 v přílohách jsou shrnuty dvě experimentální měření všech oplachových van.

U recipientu převyšovalo limit pro pitnou vodu (3 mg/l) celkem devět naměřených hodnot pravděpodobně kvůli nevhodnosti použité metody zmíněné v normě ČSN EN ISO 8467 (75 7519) konkrétně pro analýzu odpadní vody. Z tohoto důvodu u naměřených hodnot nemůžeme posoudit, zda splňovaly limit. Měření dichromanovou metodou nebylo záměrně zvoleno z důvodu použití toxických chemikálií k měření.⁷²

U ostatních analyzovaných oplachových van se chemická spotřeba kyslíku ve dvou datech výrazně lišila, oproti tomu u recipientu byly obě naměřené koncentrace téměř stejné. Je zde možná souvislost se změnou některých měřených parametrů (např. pH, vodivost, dusičnany atd.).

3.4 Chloridy

Stanovený limit pro obsah chloridů pro vypouštění do povrchové vody je krajským úřadem Olomouckého kraje stanoven od 300 mg/l do 450 mg/l (Příloha C). U pitné vody je stanoven koncentrační limit pro chloridy podle vyhlášky 70/2018 Sb. do 100 mg/l. Postup stanovení je normalizován podle ČSN ISO 9297 (75 7420).^{79,93}

Naměřené koncentrace chloridů pro jednotlivé vany lze nalézt v Tabulce 18 v přílohách. Z Obrázku 29 jsou zřejmé obsahy chloridů konkrétních van.

U recipientu jsou naměřeny téměř konstantní hodnoty obsahu chloridů přibližně kolem 80 mg/l s výjimkou většího poklesu v období od 22. 1. 2021 do 27. 1. 2021 s hodnotami přibližně 37 mg/l. Recipient tudíž splňuje koncentrační limit (100 mg/l) pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb. a zároveň splňuje limit (max. 450 mg/l chloridů) stanovený krajským úřadem Olomouckého kraje.

Oplachová vana 117, následující za lázní s lučavkou královskou, vykazuje vyšší obsah chloridů (označeno v Tabulce 18 symbolem „-“) ve dvou ucelených obdobích, a to přesně ve dnech od 27. 1. 2021 do 22. 2. 2021 a zároveň od 25. 10. 2021 do 29. 3. 2022. Pravděpodobně se jedná o souvislost s údržbou oplachové vany, kdy vana nemusela být v uvedeném období využívána pro výrobu. Obsah vany se pravděpodobně dlouhodobě neměnil, a proto mohlo dojít k sledovanému nárůstu koncentrace chloridů.⁶ Z praktického hlediska byl takto velmi vysoký obsah chloridů v tomto období neměřitelný, jelikož při titraci nevznikala sraženina Ag_2CrO_4 ani přes přídavek velkého nadbytku titračního činidla.

U oplachové vany 69 jsou pouze pozorovány vyšší koncentrace chloridů během měsíce března 2022. Je zde také možná souvislost se změnou některých sledovaných parametrů (např. chloridy, pH, vodivost, dusitany).

Oplachová vana 109 má téměř konstantní hodnoty koncentrace chloridů.

U oplachové vany 119 jsou čtyři naměřené hodnoty chloridů nepatrně vyšší z důvodu pravděpodobné změny některého ze sledovaných parametrů.

Pouze oplachové vany 109, 119 a recipient splňují maximální přípustný limit chloridů pro pitnou vodu (100 mg/l) podle vyhlášky 70/2018 Sb.⁹³

3.5 Amonné ionty

Limit pro amoniakální dusík (N-NH_4^+) je stanoven krajským úřadem Olomouckého kraje v rozsahu od 1 mg/l do 2 mg/l (Příloha C), v přepočtu na amonné ionty je tento limit v rozmezí od 1,3 mg/l do 2,6 mg/l amonných iontů pro vypouštění odpadní vody do povrchové vody. Pro pitnou vodu je stanovena maximální přípustná koncentrace amonných iontů do 0,5 mg/l podle vyhlášky 70/2018 Sb. Postup stanovení je normalizován podle ČSN ISO 7150-1 (75 7451).^{92,93}

Naměřené hodnoty v této práci jsou uvedeny pro koncentrace amonných iontů (NH_4^+) v Tabulce 19 a v grafu na Obrázku 31 pro všechny vany. Pro recipient ještě zvlášť zpracován graf na Obrázku 30.

U recipientu se jedná o kontaminaci výrobou, jelikož předchozí lázně obsahují amonné ionty již v roztoku. Dne 22. 1. 2021 byla naměřena vyšší koncentrace amonných iontů (0,6298 mg/l) bez nějaké bližší zřejmé souvislosti s ostatními parametry. Kromě této naměřené hodnoty

⁶ informace od technologa firmy

všechna měření splňují limit pro pitnou vodu (0,5 mg/l) podle vyhlášky 70/2018 Sb. a zároveň všechny naměřené hodnoty recipientu splňují firemní limit pro vypouštění do povrchové vody.

U oplachové vany 117 a 119 se pouze očekávalo standardní množství amonných iontů jako v pitné vodě, což u oplachové vany 117 splňovaly všechny naměřené hodnoty kromě jedné hodnoty (0,5121 mg/l) ze dne 22. 3. 2022, která jen nepatrně překračovala limit 0,5 mg/l amonných iontů. Oplachová vana 119 u pěti měření překročila limit pro pitnou vodu s nejvyšší naměřenou hodnotou 0,8317 mg/l amonných iontů.

U oplachové vany 69 byly naměřeny nepatrně vyšší hodnoty koncentrace amonných iontů v období od 31. 3. 2021 do 29. 3. 2022 pravděpodobně v souvislosti se změnou ostatních měřených parametrů (např. dusičnany, vodivost, chloridy)

U oplachové vany 109 dochází k pravidelné kontaminaci v důsledku bezproudého niklování. Naměřené hodnoty se přibližně pohybovaly v rozsahu koncentrací od 0,2 mg/l do 0,7 mg/l amonných iontů.

Pouze oplachová vana 117 až na jedno měření splňovala limit pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb.⁹³

3.6 Dusičnany

Dusičnanový dusík (N-NO₃⁻) je krajským úřadem Olomouckého kraje pro vypouštění do povrchové vody limitován v rozmezí 20-25 mg/l (Příloha C). Koncentrační rozsah od 88,6 mg/l do 110,7 mg/l jsou přepočítané limitní koncentrace pro dusičnany (NO₃⁻). Podle vyhlášky č. 70/2018 Sb. je pro pitnou vodu nejvyšší přípustná koncentrace dusičnanů 50 mg/l. Postup stanovení je normalizován podle ČSN EN 26 777 (75 7452).^{9385,93}

Z Tabulky 20 a z Obrázku 33 v přílohách jsou zřejmé naměřené hodnoty pro všechny oplachové vany i s recipientem. Pro recipient je ještě zvlášť zpracován graf zřejmý z Obrázku 32 v přílohách.

U recipientu byl problém se vzorkem konkrétně dne 26. 3. 2021 z důvodu odběru vzorku pracovníkem firmy do již kontaminované vzorkovnice. Naměřená hodnota dusičnanů 109,2850 mg/l jen těsně nepřekročila přepočítaný firemní limit 110,7 mg/l dusičnanů pro vypouštění do povrchových vod. Avšak kvůli chybnému odběru nebyla naměřená hodnota zahrnuta do výsledné tabulky.

Dále byly naměřeny dvě vyšší hodnoty, tj. ve dnech 25. 10. 2021 (26,7932 mg/l) a 29. 3. 2022 (29,0281 mg/l), které však nepřekračují koncentrační limit 50 mg/l dusičnanů

pro pitnou vodu a zároveň splňují firemní limit pro vypouštění do povrchové vody. Obecně je recipient kontaminován výrobou, jelikož předchozí lázně obsahují dusičnany již v roztoku.

U oplachové vany 117, která následuje po lázni s lučavkou královskou, sledujeme dvě naměřené hodnoty nad 60 mg/l dusičnanů konkrétně naměřené dne 3. 2. 2021, a také dne 29. 3. 2021. Vyšší hodnoty mohou být důsledkem změny některého ze sledovaných parametrů (např. nízké pH, chloridy, železo, chrom atd.) nebo výměnou náplně oplachové vany.

U oplachové vany 69 a 119 bylo naměřeno několik hodnot nad 20 mg/l dusičnanů, které zřejmě souvisely se změnou některých měřených parametrů (např. dusitany, chrom, vodivost atd.)

U oplachové vany 109 dochází k pravidelné kontaminaci procesem bezproudého níklování. Vyšší naměřená hodnota dne 15. 2. 2021 (20,8863 mg/l) může být důsledkem této kontaminace.

Recipient a všechny oplachové vany kromě vany 117 splňují koncentrační limit 50 mg/l dusičnanů pro pitnou vodu podle vyhlášky č. 70/2018 Sb.⁹³

3.7 Dusitany

Norma pro dusitanový dusík (N-NO_2^-) je stanovena krajským úřadem Olomouckého kraje v rozmezí od 1 mg/l do 1,2 mg/l (Příloha C), přepočtu na dusitany (NO_2^-) je dán koncentrační rozsah od 1,4 do 6,6 mg/l dusitanů pro vypouštění do povrchových vod. V porovnání s pitnou vodou podle vyhlášky č. 70/2018 Sb. jsou dusitany přísněji limitovány do 0,5 mg/l. Postup stanovení je normalizován podle ČSN EN 26 777 (75 7452).^{86,93}

V Tabulce 21 jsou přehledně shrnuty naměřené hodnoty pro koncentraci dusitanů (NO_2^-) v jednotkách mg/l. Na Obrázku 34 je graf naměřených hodnot dusitanů jen pro recipient, pro ostatní oplachové vany je uveden graf na Obrázku 35.

U recipientu dochází ke kontaminaci celou výrobou, jelikož předchozí lázně obsahují dusitany již v roztoku. Obdobně jako u dusičnanů došlo dne 26. 3. 2021 opět ke kontaminaci vzorkovnice při odběru vzorku pracovníkem firmy, a proto se naměřená hodnota 2,8181 mg/l nezařadila do výsledků. Dále byly naměřeny dvě vyšší hodnoty konkrétně ve dnech 31. 3. 2021 (0,3812 mg/l) a 8. 11. 2021 (0,6132 mg/l) které sice nepřekračují firemní limit, ale jsou násobně vyšší oproti ostatním měřeným hodnotám pravděpodobně v souvislosti s ostatními měřenými parametry (např. nikl, dusičnany, vodivost atd.) Hodnota 0,6132 mg/l dusitanů překračuje limit 0,5 mg/l pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb.

Oplachová vana 117, které předchází lázeň s lučavkou královskou, vykazuje vyšší naměřené hodnoty akorát po většinu měsíce března 2021. Zvýšené hodnoty mohou souviset s změnou ostatních měřených parametrů (např. pH, vodivost, nikl, atd).

U oplachové vany 69 byla naměřena nejvyšší hodnota koncentrace pro dusitany v této vaně 8,3993 mg/l naměřená dne 8. 3. 2022. Tato několikanásobně vyšší hodnota mohla souviset i s vysokou hodnotou u dusičnanů.

U oplachové vany 109 dochází k pravidelné kontaminaci z procesu bezproudého niklování.

U oplachové vany 119, které předchází oplach s HNO₃, se pouze očekávalo standardní množství dusitanů jako v pitné vodě. I přes dvě zvýšené hodnoty ve dnech 15. 2. 2021 (0,2068 mg/l) a 29. 3. 2022 (0,2968 mg/l) všechny naměřené hodnoty splňují limit 0,5 mg/l dusitanů pro pitnou vodu.

Pouze oplachové vany 117, 109 a 119 splňují limit 0,5 mg/l dusitanů pro pitnou vodu podle vyhlášky č. 70/2018 Sb.⁹³

3.8 Chrom

Limit chromu pro vypouštění do povrchové vody je stanoven krajským úřadem Olomouckého kraje (Příloha C) v koncentračním rozsahu od 0,1 mg/l do 0,15 mg/l. Pro pitnou vodu je podle vyhlášky č. 70/2018 Sb. je nejvyšší přípustná koncentrace 0,05 mg/l chromu. Postup stanovení je normalizován podle ČSN EN 1233 (75 7425).^{89,93}

Pro chrom je v příloze uvedena Tabulka 22, dále Obrázek 37, ze kterého jsou zřejmá naměřená data všech oplachových van i s recipientem. Obrázek 36 je ještě zvlášť zpracován pro recipient.

U recipientu předchozí lázně obsahují chrom již v roztoku, proto se jedná konkrétně u recipientu o kontaminaci celou výrobou. Pouze tři naměřené hodnoty tj. dne 13. 1. 2021 (0,0884 mg/l), 3. 2. 2021 (0,0836 mg/l) a 15. 3. 2021 (0,0590 mg/l) nesplňují limit 0,05 mg/l chromu pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb. Avšak všechny naměřené hodnoty splňují firemní limit 0,3 mg/l chromu pro vypouštění do povrchové vody.

U oplachové vany 117 se očekával pouze částečný výskyt chromu v závislosti na slitině, která přišla do styku s předchozí lázní, čímž si pravděpodobně můžeme vysvětlit zvýšené naměřené hodnoty. Současně vana 69, které předchází lázeň se směsí oxidu chromového s kyselinou fosforečnou, vykazuje zvýšené koncentrace chromu téměř v totožném období,

především v měsíci březnu 2022. Tato skutečnost nespíše souvisí se změnami ostatních parametrů v oplachových vanách.

Oplachová vana 109 vykazuje téměř konstantní hodnoty koncentrací až na den 18. 3. 2021 s naměřenou hodnotou 0,6545 mg/l související zřejmě se změnami sledovaných parametrů.

U oplachové vany 119 jsou pozorovány téměř konstantní hodnoty koncentrace chromu a také jako jediná oplachová vana splňuje limit 0,05 mg/l chromu pro pitnou vodu podle vyhlášky č. 70/2018 Sb.⁹³

3.9 Železo

Železo lze podle normy stanovené krajským úřadem Olomouckého kraje (Příloha C) vypouštět v odpadní vodě do povrchové vody v koncentracích od 1 mg/l do 1,5 mg/l železa. U pitné vody je nejvyšší povolená koncentrace železa 0,2 mg/l konkrétně podle vyhlášky č. 70/2018 Sb. Postup stanovení je normalizován podle ČSN 75 7385 (757385).^{91,93}

Informace o obsahu železa ve všech oplachových vanách jsou shrnuty v Tabulce 23 a na Obrázku 39 v přílohách. Obrázek 38 je zvláště zpracován pro obsah železa v recipientu.

Z obrázku 32 lze u recipientu sledovat několikrát nárůst a pokles koncentrace železa. Železo se ve formě $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ přidává do jedné z posledních částí neutralizačně srážecího procesu (reakční nádrž RN4) pro vysrážení nadbytku H_2S a jeho následné odstranění. Přídavek $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se odvíjí od množství H_2S , které je třeba vysrážet. Železo jako prvek není škodlivý pro životní prostředí, proto se může takto upravená odpadní voda vypustit do povrchové vody. Všechny naměřené koncentrace splňují firemní limit 1,5 mg/l železa pro vypouštění do povrchové vody, avšak už nesplňují limit pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb. do 0,2 mg/l železa.

V oplachové vaně 117 jsou naměřeny některé nepatrně vyšší koncentrace železa související s částečným výskytem železa v závislosti na slitině, která přišla do styku s předchozí lázní.

U oplachové vany 69 jsou pozorovány téměř nulové naměřené hodnoty koncentrace železa.

Oplachová vana 109 následující po bezproudém nízkování vykazuje rovněž téměř nulové koncentrace železa.

U oplachové vany 119, u které již předchozí lázeň obsahuje železo již v roztoku, pozorujeme vyšší hodnoty v ucelených obdobích. Možná souvislost je s oplachem hliníkových slitin od kovových složek. Množství železa záleží na počtu oplachovaných dílů.

Pouze oplachové vany 109 a 69 splňují limit 0,2 mg/l železa pro pitnou vodu podle vyhlášky č. 70/2018 Sb.⁹³

3.10 Nikl

Krajský úřad Olomouckého kraje stanovil limit (Příloha C) pro vypouštění niklu obsaženého v odpadní vodě do povrchové vody v rozsahu od 0,3 mg/l od 0,5 mg/l. Pro srovnání lze ještě uvést limit pro pitnou vodu s daleko přísnějším omezením pro nikl, a to přesně do 0,02 mg/l podle vyhlášky č. 70/2018 Sb. Postup stanovení je normalizován podle ČSN ISO 8288 (75 7382).^{87,93}

V Tabulce 24 lze nalézt naměřené hodnoty pro všechny oplachové vany i s recipientem, které jsou také zpracovány do grafu na Obrázku 41. Pro recipient je zpracován graf na Obrázku 40.

U recipientu předchozí lázně obsahují nikl již v roztoku, proto se v rámci recipientu jedná o kontaminaci výrobou. Z Tabulky 24 lze sledovat tři zvýšené koncentrace niklu, které však vyhovují limitu stanoveného firmou pro vypouštění do povrchové vody. Pravděpodobně takto zvýšené hodnoty souvisí se změnou některých sledovaných parametrů. Recipient v téměř žádném měření nesplňuje koncentrační limit 0,02 mg/l niklu pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb.

U oplachové vany 117 je pozorován částečný výskyt niklu v závislosti na slitině, která přišla do styku s předchozí lázní. Vše se odvíjí od konkrétního výrobního procesu. S tím zřejmě souvisí i vyšší zvýrazněné hodnoty, které jsou několikanásobně vyšší oproti ostatním naměřeným hodnotám.

U oplachové vany 69 sledujeme téměř konstantní naměřené hodnoty.

Oplachová vana 109, které předchází lázeň se síranem nikelnatým, obsahuje různé chemikálie kvůli oplachu dílců z procesu bezproudého niklování. Jedná se konkrétně o víceřadovou operaci, kde každá část obsahuje příslušné chemikálie podle výrobního procesu. Zvýrazněné hodnoty pravděpodobně souvisí s tímto procesem.

U oplachové vany 119 už předchozí lázeň obsahuje nikl v roztoku. Žádná z oplachových van nesplňuje limit 0,02 mg/l niklu pro pitnou vodu podle vyhlášky č. 70/2018 Sb.⁹³

4 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo sledování vybraných ukazatelů odpadních vod z kovožpracujícího průmyslu. Ve firmě Honeywell Aerospace Olomouc, jejíž vzorky odpadní vody jsem analyzovala, bylo technologem firmy vybráno konkrétně pět odběrných míst (oplachových van), kde jsem u každého z nich sledovala celkem deset ukazatelů. Odběr vzorků byl zajištěn firmou a následná analýza probíhala v laboratořích Katedry fyzikální chemie Přf UP v Olomouci. Všechny potřebné chemikálie a činidla jsem připravovala před každou sérií měření. Analýza vzorků probíhala v nepravidelných intervalech od ledna 2021 až do března 2022. Celkem bylo provedeno 18. měření, které byly měřeny nepravidelně z důvodu pandemie (infekční onemocnění Covid-19) a také ze zdravotních důvodů. Všechny výsledky měření jsou přehledně uvedeny v tabulkách a grafech v přílohách konkrétně na stránkách 102–128.

Naměřená data byla srovnávána s maximálními přípustnými hodnotami stanovené krajským úřadem Olomouckého kraje (Příloha C) pro vypouštění odpadních vod do povrchových vod a zároveň také s limity pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb.

V průběhu všech měření u recipientu nedošlo k překročení maximálních přípustných limitů stanovených krajským úřadem Olomouckého kraje u žádného ze sledovaných parametrů. Pouze v jednom případě (26. 3. 2021) byl vzorek odpadní vody pracovníkem firmy chybně odebrán do kontaminované vzorkovnice, což se následně prokázalo zvýšenými hodnotami dvou sledovaných ukazatelů (dusičnany a dusitany) při analýze. Hodnoty tohoto měření proto nebyly zahrnuty do výsledků.

U recipientu splňují limit pro pitnou vodu podle vyhlášky 70/2018 Sb. pouze chloridy a dusičnany.

Pro parametr pH žádná z naměřených hodnot recipientu nepřekračovala maximální přípustnou hodnotu pro pitnou vodu, naopak bylo naměřeno několik hodnot nepatrně nižších, než je vyhláškou stanoveno. Zároveň jako jediný parametr tímto nesplňuje u čtyř měření limit stanovený krajským úřadem Olomouckého kraje. Je zde zřejmá souvislost se změnou dalších sledovaných parametrů (např. vyšší vodivost, nikl, chloridy).

V případě konduktivity byly naměřeny vyšší hodnoty ve všech sledovaných oplachových vanách včetně recipientu v totožném období, související především se zhoršením kvality vody v oplachových vanách.

Dále u chemické spotřeby kyslíku ($CHSK_{Mn}$) kvůli nevhodnému použití metody pro odpadní vody nelze posoudit, zda naměřené hodnoty limit splňovaly.

U dusitanů a amonných iontů bylo v obou případech pouze jedno měření mimo limit pro pitnou vodu, ostatní hodnoty byly daleko nižší a stanovený limit splňovaly.

Obsah železa v recipientu byl naměřen ve vyšších koncentracích, neboť se v jedné z posledních fází neutralizačně-srážecího postupu přidává síran železitý. Je to právě kvůli účinnějšímu vysrážení ostatních nežádoucích látek. Množství přidávaného síranu železitého závisí na obsahu nežádoucích látek, které je nutné vysrážet. Konkrétní výrobní procesy produkují odlišný obsah těchto polutantů. Je nutné podotknout, že železo není toxické pro životní prostředí.

Chrom s niklem sice nesplňují limit pro pitnou vodu, ale podle normy pro odpadní vody jsou naměřené koncentrace daleko nižší, než je stanovený limit. V neutralizační stanici je účinně eliminován vysrážením obsah těchto polutantů (chrom, nikl) pomocí vhodných činidel.

Práce dále přináší informace týkající se obsahu polutantů pro všechny sledované oplachové vany s celkem deseti sledovanými parametry pro každou z nich. Jelikož se ve firmě sleduje hlavně recipient, který je nejdůležitější z hlediska vypouštění do povrchové vody, u oplachových van se často sledují jen parametry důležité pro výrobní procesy např. vodivost pro výměnu oplachové vany. Pro lepší porozumění výsledků analýz by bylo určitě přínosnější mít přehled o všech výrobních procesech ve firmě, složení kovových dílců a o umístění analyzovaných van ve výrobě. Je však zřejmé, že tyto informace jsou chráněny výrobním tajemstvím firmy, tudíž nelze detailněji posoudit výsledky analýz.

Pracovník firmy ústně potvrdil, že výsledky týkající se recipientu v této bakalářské práci jsou v souladu s výsledky laboratorních rozborů provedené firmou.

5 Summary

The aim of this bachelor thesis was to monitor selected indicators of wastewater from the metalworking industry. In the company Honeywell Aerospace Olomouc, whose wastewater samples I analysed, five sampling points (rinsing baths) were selected by the company's technologist, where I monitored a total of ten indicators for each of them. The sampling was provided by the company and the subsequent analysis was carried out in the laboratories of the Department of Physical Chemistry of the Faculty of Physical Chemistry of the University of Olomouc. I prepared all necessary chemicals and reagents before each series of measurements. The analysis of the samples was carried out at irregular intervals from January 2021 to March 2022. In total, 18 measurements were made, which were measured irregularly due to the pandemic (infectious disease Covid-19) and also for health reasons. All measurement results are clearly presented in tables and graphs in the annexes, specifically on pages 102-128.

The measured data were compared with the maximum permissible values set by the Olomouc Regional Authority (Annex C) for the discharge of wastewater into surface waters and also with the limits for drinking water according to Decree 70/2018 Coll.

In the course of all measurements at the receiving water body, none of the monitored parameters exceeded the maximum permissible limits set by the Olomouc Regional Authority. Only in one case (26 March 2021) a wastewater sample was mistakenly taken by a company employee into a contaminated sampler, which was subsequently demonstrated by elevated values of two monitored parameters (nitrates and nitrites) in the analysis. The values of this measurement were therefore not included in the results.

For the receiving water, only chlorides and nitrates meet the limit for drinking water according to Decree 70/2018 Coll.

For the parameter pH, none of the measured values of the receiving water exceeded the maximum permissible value for drinking water, on the contrary, several values were measured slightly lower than the values set by the decree. At the same time, this is the only parameter that does not meet the limit set by the Olomouc Regional Authority for four measurements. There is an obvious correlation with changes in other monitored parameters (e.g. higher conductivity, nickel, chlorides).

In the case of conductivity, higher values were measured in all monitored rinsing baths including the recipient in the same period, mainly related to the deterioration of water quality in the rinsing baths.

Furthermore, for chemical oxygen demand (CODMn), due to the inappropriate use of the method for wastewater, it cannot be assessed whether the measured values met the limit.

For nitrite and ammonium ions, only one measurement was outside the drinking water limit in both cases, the other values were much lower and met the limit.

The iron content of the receiving water was measured at higher concentrations because ferrous sulphate is added in one of the last stages of the neutralisation and precipitation process. This is precisely because of the more efficient precipitation of other undesirable substances. The amount of ferrous sulphate added depends on the content of the undesirable substances to be precipitated. Specific production processes produce different levels of these pollutants. It should be noted that iron is not toxic to the environment.

Although chromium and nickel do not meet the drinking water limit, the measured concentrations are far below the limit according to the waste water standard. In the neutralisation station, the content of these pollutants (chromium, nickel) is effectively eliminated by precipitation with suitable reagents.

The paper also presents information regarding the pollutant content for all the rinsing baths monitored, with a total of ten parameters monitored for each of them. As the company mainly monitors the receiving water, which is the most important in terms of discharge to surface water, for rinse baths often only parameters important for production processes are monitored, e.g. conductivity for rinse bath exchange. To better understand the results of the analyses, it would certainly be more beneficial to have an overview of all production processes in the company, the composition of the metal parts and the location of the analysed baths in the production. However, it is clear that this information is protected by the company's manufacturing secrets, so it is not possible to assess the results of the analyses in detail.

A company official has verbally confirmed that the results concerning the recipient in this bachelor thesis are consistent with the results of the laboratory analyses carried out by the company.

6 Seznam použitých zkratek a symbolů

A	absorbance
<i>a</i>	aktivita
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AKU	akumulační nádrž pro surovou oplachovou odp. vodu
ANA	akumulační nádrž pro surovou oplachovou odp. vodu
ANK	akumulační nádrž pro surovou oplachovou odp. vodu
ANOV _{Cr}	akumulační nádrž pro surovou oplachovou odp. vodu s obsahem Cr ^{VI}
aq	roztok
BSK	biochemická spotřeba kyslíku
<i>c</i>	molární látková koncentrace
<i>c</i>	rychlost světla
CR	odporová konstanta vodivostní nádoby
ČSN	československá státní norma
<i>E</i>	elektroodový potenciál
E	energie
<i>E</i> ⁰	standardní elektroodový potenciál
<i>E</i> _{ref}	potenciál referentní elektrody
F	Faradayova konstanta
<i>f</i> _{<i>t</i>}	titrační faktor
G	vodivost
G _{<i>t</i>}	vodivost při teplotě <i>t</i>
G _{<i>t</i>,kal}	vodivost při kalibrační teplotě
GZ	gravitační zahušťovač kalu
<i>h</i>	Planckova konstanta
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
<i>I</i>	intenzita záření
K	konstanta
<i>k</i>	teoretická hodnoty konstanty
KNK	kyselá neutralizační kapacita
<i>l</i>	vzdálenost
LUN	lamelová usazovací nádrž

m	hmotnost
M	molární hmotnost
MN	měrná nádrž
n	látkové množství
p.a.	pro analýzu
PN	přečerpávání nádrží
PVC	polyvinylchlorid
R	odpor vodivostní cely
R	univerzální plynová konstanta
REC	recipient
RN	reakční nádrž
S	plocha elektrod
T	termodynamická teplota
t	teplota
T	transmitance
TOC	celkový organický uhlík
U_e	elektromotorické napětí
UV	ultrafialová oblast
V	objem
VIS	viditelná oblast
ZNK	zásaditá neutralizační kapacita
α	teplotní vodivostní koeficient
ε_λ	molární absorpční koeficient při dané vlnové délce
κ	měrná vodivost
Λ_0	limitní molární vodivost
Λ	molární vodivost
λ	vlnová délka
ρ	měrný odpor elektrolytu
Φ	tok záření

7 Seznam použité literatury

- 1 NOVÁKOVÁ, Zuzana. Bor - indikátor antropogenního znečištění. *Chemické listy* [online]. 2020, (114), 623–628 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <http://blog.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3695/3628>
- 2 DIÁKOVÁ, Kateřina, Jan ŠÍMA, Carlos A. ARIAS a Hans BRIX. Analytická chemie v hodnocení alternativních systémů pro čištění odpadních vod. *Chemické listy* [online]. 2010, (104), 10-12 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_13_s10-s12.pdf
- 3 PECHÁČEK, Jiří. Čištění odpadních vod. In: *Operační program: Vzdělávání pro konkurenceschopnost: Inovace odborného vzdělávání na středních školách zaměřené na využití energetických zdrojů pro 21. století a jejich dopad na životní prostředí* [online]. Ostrava [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://projekty.fs.vsb.cz/010/downloads/prednasky/Cistení_odpadnich_vod-Pechacek.pdf
- 4 Lokhande, R. S., Singare, P. U. & Pimple, D. S. Toxicity Study of Heavy Metals Pollutants in Waste Water Effluent Samples Collected from Talaja Industrial Estate of Mumbai, India. *Resour. Environ.* (2011).
- 5 KARAS, Martin. *Návrh nakládání s odpadními vodami v Krásných loučkách* [online]. Ostrava, 2019 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/137417/KAR0134_HGF_N2102_2102T006_2019.pdf?sequence=1. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava.
- 6 Rafiquel, I. *et al.* Pollution assessment and heavy metal determination by AAS in waste water collected from Kushtia industrial zone in Bangladesh. *African J. Environ. Sci. Technol.* (2016) doi:10.5897/ajest2014.1994.; Qin, J. J., Wai, M. N., Oo, M. H. & Wong, F. S. A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating. *J. Memb. Sci.* (2002) doi:10.1016/S0376-7388(02)00263-6.
- 7 Qin, J. J., Wai, M. N., Oo, M. H. & Wong, F. S. A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating. *J. Memb. Sci.* (2002) doi:10.1016/S0376-7388(02)00263-6.; Murić, A., Petrinić, I. & Christensen, M. L. Comparison of ceramic and polymeric ultrafiltration membranes for treating wastewater from metalworking industry. *Chem. Eng. J.* (2014) doi:10.1016/j.cej.2014.06.009.
- 8 FUKSA, Josef. Dopady odpadních vod na jakost povrchových vod v době sucha. In: *Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, veřejná výzkumná instituce* [online]. Praha, 2016 [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: https://www.suchovkrajine.cz/sites/default/files/vystup/e7_modernizace_cov.pdf
- 9 *Technologie čištění na konci potrubí – Čištění odpadních vod: Kapitola 4* [online]. In: . Praha: ČVUT [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: [users.fs.cvut.cz > covp > brefpotrav_prumysl8](https://users.fs.cvut.cz/covp/brefpotrav_prumysl8)
- 10 Carreres-Prieto, D., García, J. T., Cerdán-Cartagena, F. & Suardiaz-Muro, J. Wastewater quality estimation through spectrophotometry-based statistical models. *Sensors (Switzerland)* (2020) doi:10.3390/s20195631.
- 11 PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.

- 12 HERKOMMEROVÁ, Klára a Iva PICHOVÁ. Biodegradace textilních barviv v odpadních vodách pomocí lakas. *Chemické listy* [online]. 2017, (111), 798-803 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2823/2810>
- 13 Odpadní vody: Specifikace odpadních vod. *Vodohospodářská zařízení II* [online]. Ostrava: VŠB-TUO, 2014 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: http://hgf10.vsb.cz/546/VHZ2/3_odpadni_vody.html
- 14 GRODA, Bořivoj, Tomáš VÍTĚZ, Martin MACHALA, Jan FOLLER, David SURÝNEK a Jaromír MUSIL. *Čištění odpadních vod jako nástroj k ochraně životního prostředí v zemědělské praxi* [online]. Brno, 2007 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://eagri.cz/public/web/file/26962/cistení_odpadnich_vod.pdf. Metodika. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně.
- 15 Odstavec předpisu 254/2001 Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) § 38: Odpadní vody. *EAGRI zemědělství* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://eagri.cz/public/web/mze/zemedelstvi/legislativa/hnojiva/legislativa-cr/100053094.html>
- 17 Odpadní vody. In: *Všcht* [online]. Praha: Pavla Šmejkalová, 2011 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~pichaa/04-Odpadni%20vody/04-Odpadni%20vody-S6.pdf>
- 18 SÁKRA, Tomáš a Vojtěch DIRNER. *Ochrana vod: Environmentální vzdělávání* [online]. In: . Ostrava: VŠB-TU [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/546/.content/galerie-souboru/Studijni-materialy/EV-modul4.pdf>
- 19 Munter, R. Industrial wastewater characteristics. *Water Use Manag.* (2000).
- 20 Lokhande, R. S., Singare, P. U. & Pimple, D. S. Toxicity Study of Heavy Metals Pollutants in Waste Water Effluent Samples Collected from Taloja Industrial Estate of Mumbai, India. *Resour. Environ.* (2011).
- 21 Akram, S., Najam, R., Rizwani, G. H. & Abbas, S. A. Determination of heavy metal contents by atomic absorption spectroscopy (AAS) in some medicinal plants from Pakistani and Malaysian origin. *Pak. J. Pharm. Sci.* (2015).
- 22 Gunatilake, S. K. Methods of Removing Heavy Metals from. *J. Multidiscip. Eng. Sci. Stud. Ind. Wastewater* (2015).
- 23 *Odpadní vody* [online]. Brno, 2008 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/jn17k/diplomova_prace.pdf. Diplomová práce. Masarykova univerzita Brno, Právnická fakulta, Katedra práva životního prostředí a pozemkového práva.
- 24 Novinky k novele vodního zákona. *Tzbinfo* [online]. Ing. Petr Polák, 2011 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/normy-a-pravni-predpisy-voda-kanalizace/7657-novinky-k-novele-vodniho-zakona>
- 25 Předpis 23/2011 Sb.
- 26 Rozbory a analýzy technologických a důlních vod. *Labtech* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://www.labtech.eu/laboratore/technologicke-a-dulni-vody>
- 27 Slovník kanalizace: Používané termíny v oblasti kanalizace. *ABC kanalizace* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://abc-kanalizace.cz/slovník-kanalizace/>
- 28 *Základy kanalizace pro veřejnou potřebu* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <http://fast10.vsb.cz/studijni-materialy/tzb-1/8.html>

- 29 Honeywell, s. r. o.: *Olomouc* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://honeywell.jobs.cz/olomouc/>
- 30 JOŘENKOVÁ, Lenka. *Finanční analýza vybrané firmy* [online]. Ostrava, 2011 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/86025/JOR039_EKF_B6202_6202R010_00_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Vysoká škola Báňská - Technická univerzita Ostrava, Ekonomická fakulta, Katedra financí. Vedoucí práce Ing. Tomáš Tichý, Ph.D.
- 31 Honeywell. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Honeywell>
- 32 AVL Czech Republic: *Honeywell aerospace Olomouc s. r. o.* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <http://www.alv-cr.cz/Default.aspx?l=cz&sp=md&mid=54>
- 33 *Honeywell: Fire and PA/VA solutions* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://www.hls-czech.com/cs-cz/about-us/honeywell>
- 34 Největší pobočku v Evropě umístil Honeywell na Olomoucko. *České noviny* [online]. 2018 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://www.ceskenoviny.cz/zpravy/nejvetsi-pobočku-v-evrope-umistil-honeywell-na-olomoucko/1701759>
- 35 Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. *Zlaté stránky* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://www.zlatestranky.cz/profil/H671988>
- 36 Provozní řád neutralizační stanice, Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o., Ing. Ladislav Pachta, 2013, IMPEA s.r.o.
- 37 Studie proveditelnosti pro racionalizaci vodního hospodářství s následným využitím vody a minimalizovanou emisí znečištění, Honeywell Aerospace Olomouc, s.r.o., Techneco Praha, s.r.o. Ing. Tomáš Fuka, CSc., MBA Ing. Tomáš Fuka Ing. Lukáš Fuka DUFONEV R.C., a.s. Ing. Martin Vajdík
- 38 *Ústav analýzy potravin a výživy: Elektroanalytické metody* [online]. Praha: Prof. Dr. Ing. Richard Kopík [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~koplikr/%c4%8c%c3%a1stA5.pdf>
- 39 *Potenciometrie* [online]. In: . [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: [http://vyuka-data.lf3.cuni.cz/CVSE1M0001/potenciometrie\(4f9a89599efa9\).pdf](http://vyuka-data.lf3.cuni.cz/CVSE1M0001/potenciometrie(4f9a89599efa9).pdf)
- 40 *Potenciometrie* [online]. In: . Brno: Mendělova Univerzita v Brně [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: https://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/files/145/9991.pdf
- 41 *Potenciometrie* [online]. In: . Ústí nad Labem: Fakulta životního prostředí, Katedra environmentální chemie a technologie FŽP UJEP [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/1IAME/11%20IAME-Pot%20Kond.pdf
- 42 KOWALSKI, Liuz. *Elektrody* [online]. In: . 2014 [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://www.slideserve.com/liuz/elektrody>
- 43 *Potenciometrie* [online]. In: . Praha: Univerzita Karlova [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: [http://vyuka-data.lf3.cuni.cz/CVSE1M0001/potenciometrie\(4f9a89599efa9\).pdf](http://vyuka-data.lf3.cuni.cz/CVSE1M0001/potenciometrie(4f9a89599efa9).pdf)
- 44 BARTOŠ, Martin, Jitka ŠRÁMKOVÁ a Václav STANĚK. *Analytická chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2011. ISBN 978-80-7395-408.
- 45 *Konduktometrie a potenciometrie: Biofyzika, KBF/PZLM, Laboratorní cvičení 3* [online]. In: . Olomouc: UPOL [cit. 2022-04-11]. Dostupné z:

- http://biofyzika.upol.cz/userfiles/file/3_Konduktometrie%20a%20m%C4%9B%C5%99en%C3%AD%20pH.pdf
- 46 NÁPLAVOVÁ, Alice. *Potenciometrie a konduktometrie ve výuce analytické chemi* [online]. Brno, 2009 [cit. 2022-04-11]. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta, Katedra chemie. Vedoucí práce Doc. RNDr. Luděk Jančář, CSc.,.
 - 47 *Konduktometrie: teorie* [online]. In: . Brno: Masarykova univerzita, Biofyzikální ústav [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://www.med.muni.cz/biofyz/>
 - 48 *Konduktometrie: Analýza léčiv. Vyšší odborná škola zdravotnická a Střední zdravotnická škola* [online]. Hradec Králové [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://anl.zshk.cz/vyuka/konduktometrie.aspx>
 - 49 *Elektroanalytické metody: Základy analýzy potravin, Přednáška 5* [online]. In: . Praha: VŠCHT [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~koplikr/%c4%8c%c3%a1stA5.pdf>
 - 50 URBAN, Jiří. *Konduktometrie* [online]. In: . Brno: Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/sci/jaro2019/C6160/um/03-Konduktometrie.pdf>
 - 51 *Konduktometrie* [online]. In: . Brno: Veterinární univerzita [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://cit.vfu.cz/biochemie/biofyz12/konduktometrie.html>
 - 52 *Konduktometrie. Web o chemii, elektronice a programování* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/fyzikalne-chemicke-metody/konduktometrie/>
 - 53 MORAVCOVÁ, Hana. *Analytická chemie*. Ostrava: Pavko, 2011. ISBN 978-80-86369-14-3.
 - 54 Oddělení rybářství a hydrobiologie: Hydrochemie. *Ústav zoologie, rybářství, hydrologie a včelařství* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://web2.mendelu.cz/af_224_rybari/dok%20rybari/skripta.pdf
 - 55 BARTOŠ, Martin, Jitka ŠRÁMKOVÁ a Václav STANĚK. *Analytická chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2011. ISBN 978-80-7395-408-6.
 - 56 Thomas, O., El Khorassani, H., Touraud, E. & Bitar, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. in *Talanta* (1999). doi:10.1016/S0039-9140(99)00202-7.
 - 57 Carreres-Prieto, D., García, J. T., Cerdán-Cartagena, F. & Suardiaz-Muro, J. Wastewater quality estimation through spectrophotometry-based statistical models. *Sensors (Switzerland)* (2020) doi:10.3390/s20195631.
 - 58 *UV/VIS spektrometrie: Potravinářská chemie II - přednáška* [online]. In: . Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1411/jaro2014/BVCP0222p/um/2-06_UV_Vis_spektrometrie.pdf
 - 59 HOLČAPEK, Michal. *Molekulová spektrometrie* [online]. In: . Pardubice [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: https://holcapek.upce.cz/teaching/Mol_spek/Mol_spek_prednaska1_UVVIS.pdf
 - 60 *Stanovení koncentrace proteinů: UV-VIS spektrofotometrie* [online]. In: . Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2020/C4221/um/Uloha7_KoncentraceProteinu_rozsireni_ver02.pdf?lang=c
 - 61 HEJSKOVÁ, Veronika. *UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie* [online]. Praha, 2016 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://dSPACE.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/75582/DPTX_2014_1_11410_0_455

- 802_0_161449.pdf?sequence=1. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie. Vedoucí práce Ing. Hana Kotoučová, Ph.D.
- 62 MATĚJKA, Pavel. *Metody spektrální: Metody molekulové spektroskopie* [online]. In: . Praha: VŠCHT, 2012 [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/matejka/2012-ACH1-9-spektra-molekuly-UV-vis.pdf>
- 63 PAZNOCHT, Luboš. *Spektrofotometrie (UV/VIS): Speciální analytická chemie* [online]. In: . Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: https://home.czu.cz/storage/1177/121996_Spektrofotometrie.pdf
- 64 KAŇA, Antonín a Oto MESTEK. *Atomová absorpční spektrometrie* [online]. Praha [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>
- 65 *Atomová absorpční spektrometrie (AAS)* [online]. In: . Ústí nad Labem: Fakulta životního prostředí, Katedra environmentální chemie a technologie FŽP UJEP [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/1IAME/3%20IAME-AAS.pdf
- 66 García, R. & Báez, a P. Atomic Absorption Spectrometry (AAS). *At. Absorpt. Spectrom.* (2012), Lokhande, R. S., Singare, P. U. & Pimple, D. S. Toxicity Study of Heavy Metals Pollutants in Waste Water Effluent Samples Collected from Talaja Industrial Estate of Mumbai, India. *Resour. Environ.* (2011).
- 67 Lokhande, R. S., Singare, P. U. & Pimple, D. S. Toxicity Study of Heavy Metals Pollutants in Waste Water Effluent Samples Collected from Talaja Industrial Estate of Mumbai, India. *Resour. Environ.* (2011), García, R. & Báez, a P. Atomic Absorption Spectrometry (AAS). *At. Absorpt. Spectrom.* (2012).
- 68 ČSN ISO 10523 (757365). *Jakost vod - Stanovení pH*. 2. Praha: Hydroprojekt, 2010.
- 69 Nízké a vysoké pH vody. In: *Úprava vody pro průmysl a domácnosti* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://euroclean.cz/problemy-vody/ph/>
- 70 Konduktivita (vodivost) vody. In: *Úprava vody pro průmysl a domácnosti* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://euroclean.cz/problemy-vody/konduktivita>
- 71 ČSN EN 27888 (757344). *Jakost vod. Stanovení elektrické konduktivity*. Praha: Hydroprojekt, 1996.
- 72 ČSN EN ISO 8467 (757519). *Jakost vod. Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem (CHSKMn)*. Praha: Hydroprojekt, 1997.
- 73 Chemická spotřeba kyslíku vody (CHSK). In: *Úprava vody pro průmysl a domácnosti* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://euroclean.cz/problemy-vody/chsk/>
- 74 PIKONOVSKÝ, Martin. *Hydrochemie: 7* [online]. In: . Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: [74 www.pivokonsky.wz.cz/HCh/Hydrochemie7.pdf](http://www.pivokonsky.wz.cz/HCh/Hydrochemie7.pdf)
- 75 Odstraňování koloidních látek. In: *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~parschoh/CHEO/3.%20CHEO%20Odstra%C5%88ov%C3%A1n%C3%AD%20koloidn%C3%ADch%20l%C3%A1tek%20-%20web.pdf>
- 76 KLEGER, Ladislav a Petr VÁLEK. Chloridy. In: *Arnika* [online]. 8.8.2017 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://arnika.org/chloridy>
- 77 Chloridy ve vodě. In: *Úprava vody pro průmysl a domácnosti* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://euroclean.cz/problemy-vody/chloridy/>

- 78 Astuti, D. W., Fatimah, S. & Fikriyyah, R. Penetapan Kadar Klorida pada Air Sumur di STIKes Guna Bangsa Yogyakarta Tahun 2013. J. Heal. (2014) doi:10.30590/vol1-no1-p32-35.
- 79 ČSN ISO 9297 (757420). *Jakost vod. Stanovení chloridů. Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra)*. Praha: Hydroprojekt, 1996.
- 80 Amonné ionty, amoniak ve vodě. In: Úprava vody pro průmysl a domácnosti [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://euroclean.cz/problemy-vody/amonne-ionty/>
- 81 Skripta k rybářství. In: Oddělení rybářství a hydrologie, Mendelova univerzita v Brně [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <http://www.rybarstvi.eu/dok%20rybari/skripta.pdf>
- 82 HERKA, Milan. Monitoring obsahu fosforu a dusíku v odpadních vodách [online]. Brno, 2014 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=81728. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Milada Vávrová.
- 83 MIRANDA, Katrina M., Michael G. ESPEY a David A. WINK. A Rapid, Simple Spectrophotometric Method for Simultaneous Detection of Nitrate and Nitrite. Nitric Oxide [online]. 2001, 5(1), 62-71 [cit. 2022-04-10]. ISSN 10898603. Dostupné z: doi:10.1006/niox.2000.0319
- 84 BORŮVKOVÁ, Radka. Jednoduché kolorimetrické stanovení iontů v přírodních vodách [online]. Olomouc, 2009 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/aji72l/869334>. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce Libor Kvítek.
- 85 MARTÍNKOVÁ, Eva. Stanovení dusitanů a dusičnanů v pitné vodě pomocí kapilární elektroforézy [online]. Mělník, 2011 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://socv2.nidv.cz/archiv34/getWork/hash/4576f356-4de2-11e1-b22a42d9646e156a>. Středoškolská odborná činnost. Gymnázium Jana Palacha Mělník. Vedoucí práce Tomáš Křížek.
- 86 ČSN EN 26777 (757452). *Jakost vod. Stanovení dusitanů. Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda*. Praha: Hydroprojekt, 1995.
- 87 ČSN ISO 8288 (757382) JAKOST VOD. STANOVENÍ KOBALTU, NIKLU, MĚDI, ZINKU, KAD. *Jakost vod. Stanovení kobaltu, niklu, mědi, zinku, kadmia a olova. Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie*. Praha: Hydroprojekt, 1997.
- 88 KLEGER, Ladislav, Petr VÁLEK a Jindřich PETRLÍK. Nikl. In: Arnika [online]. 30.10.2020 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/nikl>
- 89 ČSN EN 1233 (757425). *Jakost vod - Stanovení chromu - Metody atomové absorpční spektrometrie*. Praha: Hydroprojekt, 1997.
- 90 Železo a mangan ve vodě. EuroClean [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://euroclean.cz/problemy-vody/zelezo-mangan/>
- 91 ČSN 75 7385 (757385). *Jakost vod - Stanovení železa a manganu - Metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie*. Praha: Hydroprojekt, 2010.
- 92 ČSN ISO 7150-1 (7451). *Jakost vod - Stanovení amonných iontů - Část 1: Manuální spektrometrická metoda*. Praha: Hydroprojekt, 1994.
- 93 Vyhláška č. 70/2018 Sb.

8 Seznam obrázků

Obrázek 1 - Schéma skleněné elektrody pro měření pH ^{43,45}	26
Obrázek 2 - Konduktometrická cela (převzato) ⁴⁵	29
Obrázek 3 – Průchod záření vzorkem, absorpce záření atomy nebo molekulami ve vzorku a následné zeslabení intenzity záření ⁵⁷	35
Obrázek 4 - Příklad absorpčního spektra pro UV-VIS spektrofotometrii (vlastní zpracování)	36
Obrázek 5 - Příklad absorpčního spektra v UV-VIS spektrofotometrii pro více koncentrací (vlastní zpracování)	36
Obrázek 6 - Obecné schéma UV-VIS spektrofotometru (převzato a upraveno) ⁶²	37
Obrázek 7 - Princip rozptylu světla na hranolu a mřížce ⁶³	38
Obrázek 8 – Jednopaprskové uspořádání UV-VIS spektrofotometru (upraveno) ⁶²	39
Obrázek 9 - Dvoupaprskové uspořádání UV-VIS spektrofotometru (upraveno) ⁶²	39
Obrázek 10 - Červený a modrý posun ⁵⁸	40
Obrázek 11 - Princip atomové absorpční spektrometrie ⁶⁴	41
Obrázek 12 - Přejchod elektronů mezi energetickými hladinami v atomu prvku – absorpce a emise fotonu (upraveno) ⁶⁴	43
Obrázek 13 - Reakce dusitanů s kyselinou sulfanilovou a NED-dihydrochloridem ⁸⁵	55
Obrázek 14 - Vzorek před titrací (vlevo) a v bodě ekvivalence (vpravo)	65
Obrázek 15 - Kalibrační roztoky pro amonné ionty	66
Obrázek 16 - Příklad grafu pro kalibrační roztoky amonných iontů	67
Obrázek 17 – Kalibrační roztoky pro dusičnany	68
Obrázek 18 - Příklad grafu pro kalibrační roztoky dusičnanů	68
Obrázek 19 - Kalibrační řada pro dusitany	69
Obrázek 20 - Příklad grafu pro kalibrační roztoky dusitanů	69
Obrázek 21 - Atomový absorpční spektrometr	70
Obrázek 22 - Příklad grafu naměřených hodnot kalibračních roztoků pro chrom	71
Obrázek 23 - Příklad grafu naměřených hodnot kalibračních roztoků pro železo	72
Obrázek 24 - Příklad grafu naměřených hodnot kalibračních roztoků pro nikl	73
Obrázek 25 - Graf naměřených hodnot pro pH	112
Obrázek 26 - Graf naměřených dat pro konduktivitu	113
Obrázek 27 - Graf naměřených hodnot chemické spotřeby kyslíku pro recipient	114

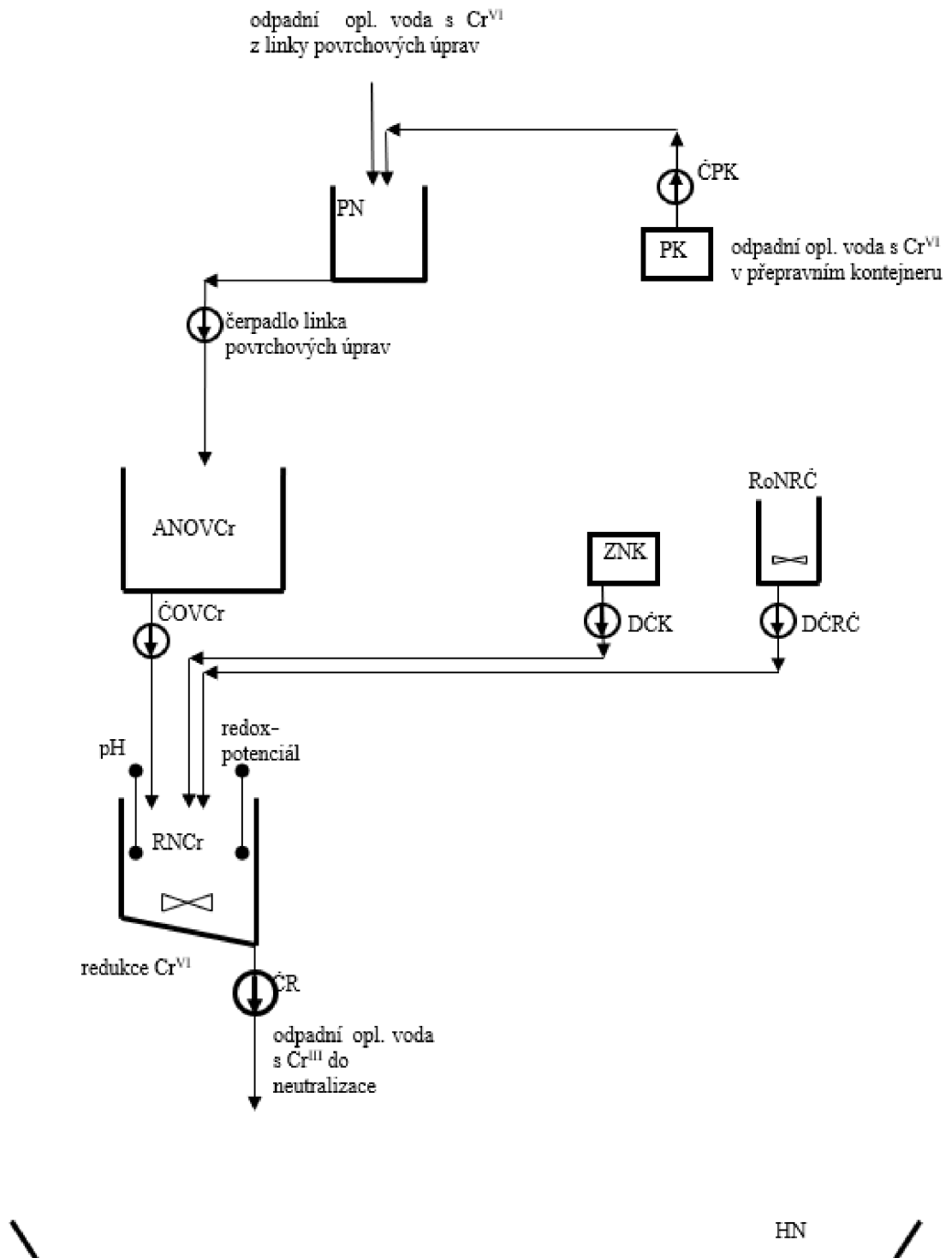
Obrázek 28 - <i>Graf naměřených hodnot chemické spotřeby kyslíku pro všechny vzorky</i>	115
Obrázek 29 - <i>Graf naměřených hodnot pro chloridy</i>	116
Obrázek 30 - <i>Graf naměřených hodnot amonných iontů pro recipient</i>	117
Obrázek 31 - <i>Graf naměřených hodnot amonných iontů</i>	118
Obrázek 32 - <i>Graf naměřených hodnot dusičnanů pro vzorek recipient</i>	119
Obrázek 33 - <i>Graf naměřených hodnot pro dusičnany</i>	120
Obrázek 34 - <i>Graf naměřených hodnot dusitanů pro vzorek recipient</i>	121
Obrázek 35 - <i>Graf naměřených hodnot pro dusitany</i>	122
Obrázek 36 - <i>Graf naměřených dat chromu pro recipient</i>	123
Obrázek 37 - <i>Graf naměřených dat pro chrom</i>	124
Obrázek 38 - <i>Graf naměřených hodnot železa pro recipient</i>	125
Obrázek 39 - <i>Graf naměřených hodnot pro železo</i>	126
Obrázek 40 - <i>Graf naměřených dat niklu pro recipient</i>	127
Obrázek 41 - <i>Graf naměřených dat pro nikl</i>	128

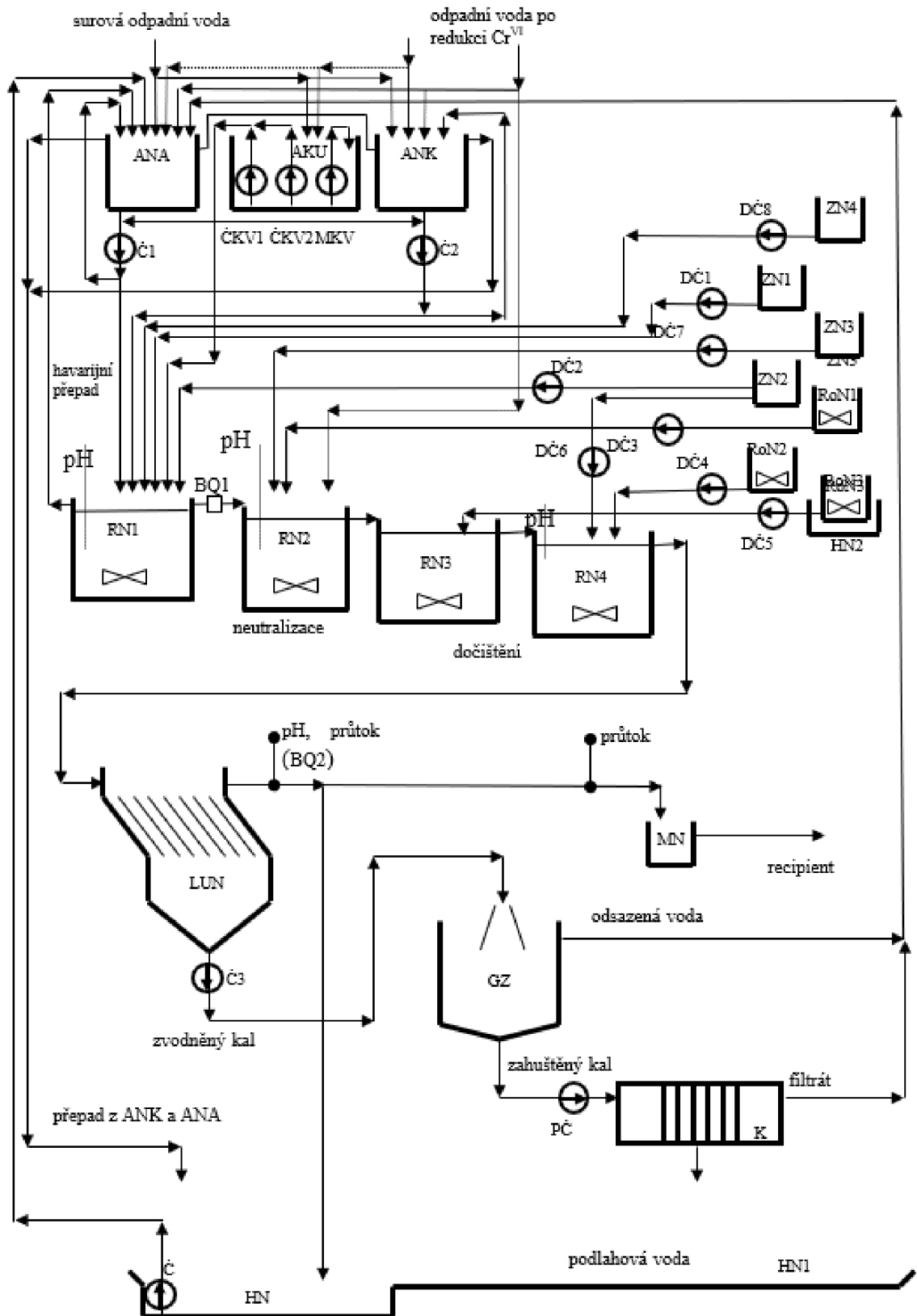
9 Seznam tabulek

Tabulka 1 - <i>Anorganické a organické složky odpadní vody</i> ¹⁷	12
Tabulka 2 - <i>Těžké kovy vypouštěné průmyslem do životního prostředí</i> ¹⁹	14
Tabulka 3 - <i>Orientační složení splaškové odpadní vody</i> ¹³	16
Tabulka 4 - <i>Místa odběru kontrolních vzorků, účel odběru pro provozní kontroly</i> ^{36,37}	22
Tabulka 5 - <i>Přehled norem, rozsahy použití pro stanovení sledovaných ukazatelů a metody stanovení</i>	46
Tabulka 6 - <i>Rušivé látky stanovení chloridů a koncentrace</i> ⁷⁹	51
Tabulka 7 - <i>Přehled použitých přístrojů</i>	60
Tabulka 8 - <i>Odběrová místa vzorků odpadních vod</i>	60
Tabulka 9 - <i>Přehled sledovaných parametrů odpadních vod a předpokládaný výskyt</i>	61
Tabulka 10 - <i>Kalibrační roztoky chromu pro AAS</i>	70
Tabulka 11 - <i>Kalibrační roztoky železa pro AAS</i>	71
Tabulka 12 - <i>Kalibrační roztoky niklu pro AAS</i>	72
Tabulka 13 - <i>Informace o sledovaných oplachových vanách</i>	75
Tabulka 14 - <i>Naměřené hodnoty pH</i>	102
Tabulka 15 - <i>Naměřené hodnoty pro konduktivitu</i>	103
Tabulka 16 - <i>Naměřené hodnoty chemické spotřeby kyslíky pro recipient</i>	104
Tabulka 17 - <i>Naměřené hodnoty chemické spotřeby kyslíku pro všechny vzorky</i>	104
Tabulka 18 - <i>Naměřené hodnoty pro chloridy</i>	105
Tabulka 19 - <i>Naměřené hodnoty pro amonné ionty</i>	106
Tabulka 20 - <i>Naměřené hodnoty pro dusičnany</i>	107
Tabulka 21 - <i>Naměřené hodnoty pro dusitany</i>	108
Tabulka 22 - <i>Naměřené hodnoty pro chrom</i>	109
Tabulka 23 - <i>Naměřené hodnoty železa</i>	110
Tabulka 24 - <i>Naměřené hodnoty pro nikl</i>	111

10 Přílohy

Příloha A – Blokové schéma neutralizační stanice, odstavná část – redukce (Cr^{VI})³⁶





Příloha C – Maximální přípustné hodnoty kontaminantů pro vypouštění odpadních vod do recipientu Bystřice stanovené krajským úřadem Olomouckého kraje ³⁶

Ukazatel	Koncentrace (mg/l)	
	min.	max.
pH	6	9
CHSK _{Cr}	80	150
RL	2800	3500
NL	20	30
RAS	2500	3000
SO ₄ ²⁻	1500	2000
F ⁻	6	8
Cl ⁻	300	450
N-NH ₄ ⁺	1	2
N-NO ₂ ⁻	1,2	2
N-NO ₃ ⁻	20	25
Železo	1	1,5
Měď	0,1	0,2
Nikl	0,3	0,5
Zinek	0,1	0,3
Cr celkový	0,1	0,15
Cr ^{VI}	0,05	0,1
Olovo	0,1	0,2
Kadmium	0,005	0,01
Rtuť	0,01	0,015
AOX	0,15	0,25
C10 – C40	0,5	1
Pc	0,5	1
Sulfidy	1	1,5

Tabulky

pH (Limit firmy stanovený krajským úřadem Olomouckého kraje pro vypouštění do recipientu Bystřice je v rozmezí pH 6-9)

Tabulka 14 - Naměřené hodnoty pH

Č. měření	Datum	REC (-)	Vana 117 (-)	Vana 69 (-)	Vana 109 (-)	Vana 119 (-)
1	13.01.21	6,37	7,28	7,43	7,50	3,54
2	22.01.21	6,28	7,09	7,78	7,50	3,27
3	27.01.21	6,70	2,05	6,51	7,20	3,21
4	03.02.21	6,33	1,85	6,75	7,21	3,14
5	15.02.21	6,05	2,39	6,63	6,79	2,99
6	22.02.21	5,65	2,10	6,82	7,17	3,31
7	08.03.21	6,08	6,74	7,47	7,44	7,18
8	15.03.21	6,29	6,64	7,29	7,20	3,37
9	18.03.21	5,12	6,31	7,16	7,07	7,17
10	26.03.21	5,74	6,44	6,80	6,78	6,86
11	31.03.21	6,41	6,34	6,95	7,41	6,86
12	18.10.21	7,36	7,19	7,40	7,57	7,29
13	25.10.21	6,12	2,59	5,21	5,57	3,32
14	08.11.21	6,16	1,98	5,42	5,70	3,19
15	08.03.22	6,76	1,95	6,10	6,44	4,37
16	15.03.22	6,54	1,91	6,00	6,61	3,44
17	22.03.22	4,42	1,93	5,74	7,25	3,71
18	29.03.22	6,67	1,95	5,96	6,38	3,32

Konduktivita (Limit pro vypouštění do recipientu Bystřice není pro vodivost stanoven)**Tabulka 15 - Naměřené hodnoty pro konduktivitu**

Č. měření	Datum	Vana REC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Vana 117 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Vana 69 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Vana 109 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Vana 119 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Teplota ($^{\circ}\text{C}$)
1	13.01.21	342,0	156,0	74,8	148,7	87,2	22,9
2	22.01.21	340,0	143,7	73,7	144,2	83,0	23,4
3	27.01.21	345,0	1387,0	77,4	158,9	90,4	23,5
4	03.02.21	341,0	1294,0	78,1	150,6	93,4	23,4
5	15.02.21	347,0	630,0	88,7	149,2	141,1	24,3
6	22.02.21	336,0	1085,0	91,3	153,8	70,5	23,6
7	08.03.21	310,0	135,9	96,9	161,9	71,3	23,1
8	15.03.21	321,0	147,5	105,1	95,5	64,4	23,2
9	18.03.21	293,0	142,6	109,1	102,0	49,8	22,7
10	26.03.21	295,0	145,6	118,3	79,5	68,6	25,1
11	31.03.21	308,0	158,3	122,5	140,5	109,2	24,7
12	18.10.21	1466,0	674,0	840,0	556,0	132,8	23,7
13	25.10.21	1681,0	22,3	458,0	579,0	524,0	23,8
14	08.11.21	1526,0	64,0	480,0	804,0	534,0	23,5
15	08.03.22	1747,0	75,7	1051,0	581,0	288,0	22,6
16	15.03.22	1531,0	75,2	1108,0	656,0	395,0	21,5
17	22.03.22	1942,0	76,6	1165,0	735,0	430,0	22,0
18	29.03.22	1789,0	73,7	1295,0	660,0	519,0	23,1

CHSK_{Mn}**Tabulka 16 - Naměřené hodnoty chemické spotřeby kyslíky pro recipient**

Č. měření	Datum	REC (mg/l)
1	13.01.21	1,4523
2	22.01.21	0,7904
3	27.01.21	3,5872
4	03.02.21	3,3264
5	15.02.21	1,8726
6	22.02.21	2,6083
7	08.03.21	1,3376
8	15.03.21	3,8013
9	18.03.21	3,2870
10	26.03.21	3,9194
11	31.03.21	2,6785
12	18.10.21	3,5660
13	25.10.21	3,2870
14	08.11.21	2,8954
15	08.03.22	3,2035
16	15.03.22	3,3113
17	22.03.22	2,3486
18	29.03.22	2,7684

Tabulka 17 - Naměřené hodnoty chemické spotřeby kyslíku pro všechny vzorky

č. měření	datum	REC (mg/l)	Vana 117 (mg/l)	Vana 69 (mg/l)	Vana 109 (mg/l)	Vana 119 (mg/l)
3	27.01.21	3,5872	4,1952	1,3376	0,1216	1,0944
4	03.02.21	3,3264	9,0289	3,8016	0,8316	0,2376

Chloridy (Limit pro vypouštění chloridů do recipientu Bystřice je krajským úřadem Olomouckého kraje stanoven v rozsahu 300-450 mg/l)

Tabulka 18 - Naměřené hodnoty pro chloridy

č. měření	datum	REC (mg/l)	Vana 117 (mg/l)	Vana 69 (mg/l)	Vana 109 (mg/l)	Vana 119 (mg/l)
1	13.01.21	87,60	81,30	34,80	40,00	14,03
2	22.01.21	37,10	50,36	25,10	48,30	14,70
3	27.01.21	36,90	-	26,90	50,03	8,50
4	03.02.21	71,30	-	28,30	49,20	10,80
5	15.02.21	73,80	-	29,30	51,00	11,10
6	22.02.21	90,80	-	33,40	45,10	6,20
7	08.03.21	70,00	67,90	31,90	46,10	18,00
8	15.03.21	70,10	93,70	35,70	25,30	6,50
9	18.03.21	68,60	68,40	36,90	26,70	16,00
10	26.03.21	63,60	87,50	42,20	22,50	13,50
11	31.03.21	70,30	119,80	45,60	42,80	4,80
12	18.10.21	72,11	61,86	61,21	32,37	3,85
13	25.10.21	83,28	-	35,00	42,80	4,80
14	08.11.21	80,65	-	39,51	56,49	4,60
15	08.03.22	91,70	-	95,27	41,15	4,21
16	15.03.22	74,53	-	112,74	53,47	3,56
17	22.03.22	94,62	-	108,23	59,30	2,92
18	29.03.22	87,17	-	126,98	44,23	2,92

Amonné ionty (Limit pro vypouštění amonných iontů do recipientu Bystřice je krajským úřadem Olomouckého kraje stanoven v rozsahu od 1,3 mg/l do 2,6 mg/l, v souhrnné tabulce s limity uvedeno jako N-NH₄⁺ v rozsahu koncentrací od 1 mg/l do 2 mg/l)

Tabulka 19 - Naměřené hodnoty pro amonné ionty

Č. měření	Datum	REC (mg/l)	Vana 117 (mg/l)	Vana 69 (mg/l)	Vana 109 (mg/l)	Vana 119 (mg/l)
1	13.01.21	0,1458	0,3068	0,2600	0,1862	0,2400
2	22.01.21	0,6298	0,2875	0,2827	0,4768	0,5312
3	27.01.21	0,1864	0,3412	0,2890	0,4098	0,4997
4	03.02.21	0,3103	0,2610	0,2170	0,4981	0,7314
5	15.02.21	0,2134	0,1664	0,1003	0,5293	0,1514
6	22.02.21	0,2012	0,1286	0,0761	0,5426	0,1493
7	08.03.21	0,1744	0,1887	0,1751	0,3107	0,2382
8	15.03.21	0,2316	0,1979	0,3027	0,3450	0,2464
9	18.03.21	0,2165	0,2122	0,1964	0,3787	0,2436
10	26.03.21	0,4092	0,2718	0,3265	0,5691	0,5414
11	31.03.21	0,4126	0,3448	0,5405	0,4530	0,3971
12	18.10.21	0,2603	0,2939	0,5752	0,3063	0,3106
13	25.10.21	0,4330	0,3652	0,4590	0,6993	0,7062
14	08.11.21	0,2857	0,3632	0,3165	0,0642	0,4880
15	08.03.22	0,3375	0,3431	0,2793	0,1502	0,2717
16	15.03.22	0,2441	0,2914	0,4232	0,3230	0,3142
17	22.03.22	0,4647	0,5121	0,3160	0,4924	0,4172
18	29.03.22	0,4617	0,3697	0,4062	0,5826	0,8317

Dusičnany (Limit pro vypouštění dusičnanů do recipientu Bystřice je krajským úřadem Olomouckého kraje stanoven v rozsahu 88,7-110,7 mg/l, v souhrnné tabulce s limity uvedeno jako N-NO₃⁻ v rozsahu koncentrací od 20 mg/l do 25 mg/l)

Tabulka 20 - Naměřené hodnoty pro dusičnany

Č. měření	Datum	REC (mg/l)	Vana 117 (mg/l)	Vana 69 (mg/l)	Vana 109 (mg/l)	Vana 119 (mg/l)
1	13.01.21	8,4844	15,5109	13,4712	7,9264	2,7848
2	22.01.21	11,7604	5,7427	3,2128	8,0995	5,4147
3	27.01.21	15,8421	45,1256	4,7823	6,7288	6,0229
4	03.02.21	13,1324	60,8367	5,6954	5,4875	8,6397
5	15.02.21	13,2597	26,1166	5,8789	20,8863	12,1927
6	22.02.21	21,9487	44,9768	7,8226	10,8456	5,2928
7	08.03.21	11,8380	10,7057	4,3088	6,5725	23,0146
8	15.03.21	16,8364	16,3381	11,9618	16,8217	3,3295
9	18.03.21	10,9108	16,3817	22,2621	15,7704	5,0071
10	26.03.21	*	24,1850	13,6712	5,5311	8,7690
11	31.03.21	23,6546	33,1193	26,1840	6,8904	3,3548
12	18.10.21	12,9736	9,0602	6,9769	8,9072	3,4102
13	25.10.21	26,7932	47,9577	9,4652	7,5320	5,8582
14	08.11.21	11,7604	5,7427	3,2128	8,0995	5,4147
15	08.03.22	17,8453	40,6601	24,3335	7,0313	3,1845
16	15.03.22	4,1853	29,8577	20,5464	3,7493	3,4240
17	22.03.22	17,5801	34,9992	11,5491	3,9575	3,9024
18	29.03.22	29,0281	60,4504	21,6094	6,4744	5,4622

*kontaminace vzorkovnice při odběru

Dusitany (Limit pro vypouštění dusitanů do recipientu Bystřice je krajským úřadem Olomouckého kraje stanoven v rozsahu 1,4-6,6 mg/l, v souhrnné tabulce s limity uvedeno jako N-NO₂⁻ v rozsahu koncentrací od 1,2 mg/l do 2 mg/l)

Tabulka 21 – Naměřené hodnoty pro dusitany

Č. měření	Datum	REC (mg/l)	Vana 117 (mg/l)	Vana 69 (mg/l)	Vana 109 (mg/l)	Vana 119 (mg/l)
1	13.01.21	0,0480	0,0792	0,0991	0,0215	0,0132
2	22.01.21	0,0687	0,0388	0,0323	0,0226	0,0222
3	27.01.21	0,0686	0,1018	0,0666	0,0394	0,0485
4	03.02.21	0,0576	0,0836	0,0658	0,0250	0,0370
5	15.02.21	0,0656	0,0061	0,0860	0,0643	0,2068
6	22.02.21	0,0580	0,0342	0,2129	0,0546	0,0141
7	08.03.21	0,0708	0,1065	0,0810	0,0521	0,0328
8	15.03.21	0,0581	0,1917	0,3182	0,0160	0,0439
9	18.03.21	0,0450	0,2240	0,1789	0,0735	0,0192
10	26.03.21	*	0,2995	0,2112	0,0647	0,0310
11	31.03.21	0,3812	0,2177	0,2482	0,0660	0,0599
12	18.10.21	0,0920	0,0337	0,0893	0,0292	0,0650
13	25.10.21	0,0507	0,0510	0,0562	0,0511	0,0784
14	08.11.21	0,6132	0,1557	0,0490	0,0636	0,0718
15	08.03.22	0,0924	0,0461	8,3993	0,0443	0,0518
16	15.03.22	0,0373	0,0480	0,3706	0,1037	0,0348
17	22.03.22	0,0884	0,1118	0,1051	0,0596	0,0663
18	29.03.22	0,1272	0,1830	0,0911	0,0894	0,2968

*kontaminace vzorkovnice při odběru

Chrom (Limit pro vypouštění chromu do recipientu Bystřice je krajským úřadem Olomouckého kraje stanoven v rozsahu 0,1-0,3 mg/l)

Tabulka 22 - Naměřené hodnoty pro chrom

Č. měření	Datum	REC (mg/l)	vana 117 (mg/l)	Vana 69 (mg/l)	Vana 109 (mg/l)	Vana 119 (mg/l)
1	13.01.21	0,0884	0,0823	12,3763	0,1092	0,0109
2	22.01.21	0,0335	0,9604	0,5740	0,0081	0,0036
3	27.01.21	0,0507	1,2460	0,6315	0,0000	0,0088
4	03.02.21	0,0836	1,6194	0,6146	0,0040	0,0112
5	15.02.21	0,0170	0,7788	0,6495	0,0017	0,0115
6	22.02.21	0,0335	0,9604	0,5740	0,0081	0,0036
7	08.03.21	0,0345	0,0093	0,0930	0,0014	0,0020
8	15.03.21	0,0590	0,0029	0,5625	0,0018	0,0320
9	18.03.21	0,0057	0,0039	0,0390	0,6545	0,0006
10	26.03.21	0,0042	0,0019	3,7249	0,0028	0,0007
11	31.03.21	0,0077	0,0826	9,3809	0,0055	0,0009
12	18.10.21	0,0326	0,8913	0,6373	0,0076	0,0079
13	25.10.21	0,0494	1,1624	0,6231	0,0886	0,0127
14	08.11.21	0,0166	0,7758	0,7044	0,0034	0,0223
15	08.03.22	0,0172	3,0423	2,3217	0,0080	0,0211
16	15.03.22	0,0112	2,1404	2,3684	0,0517	0,0254
17	22.03.22	0,0158	2,7900	1,5207	0,0000	0,0174
18	29.03.22	0,0091	2,7910	2,2196	0,0000	0,0123

Železo (Limit pro vypouštění železa do recipientu Bystřice je krajským úřadem Olomouckého kraje stanoven v rozsahu 1-1,5 mg/l)

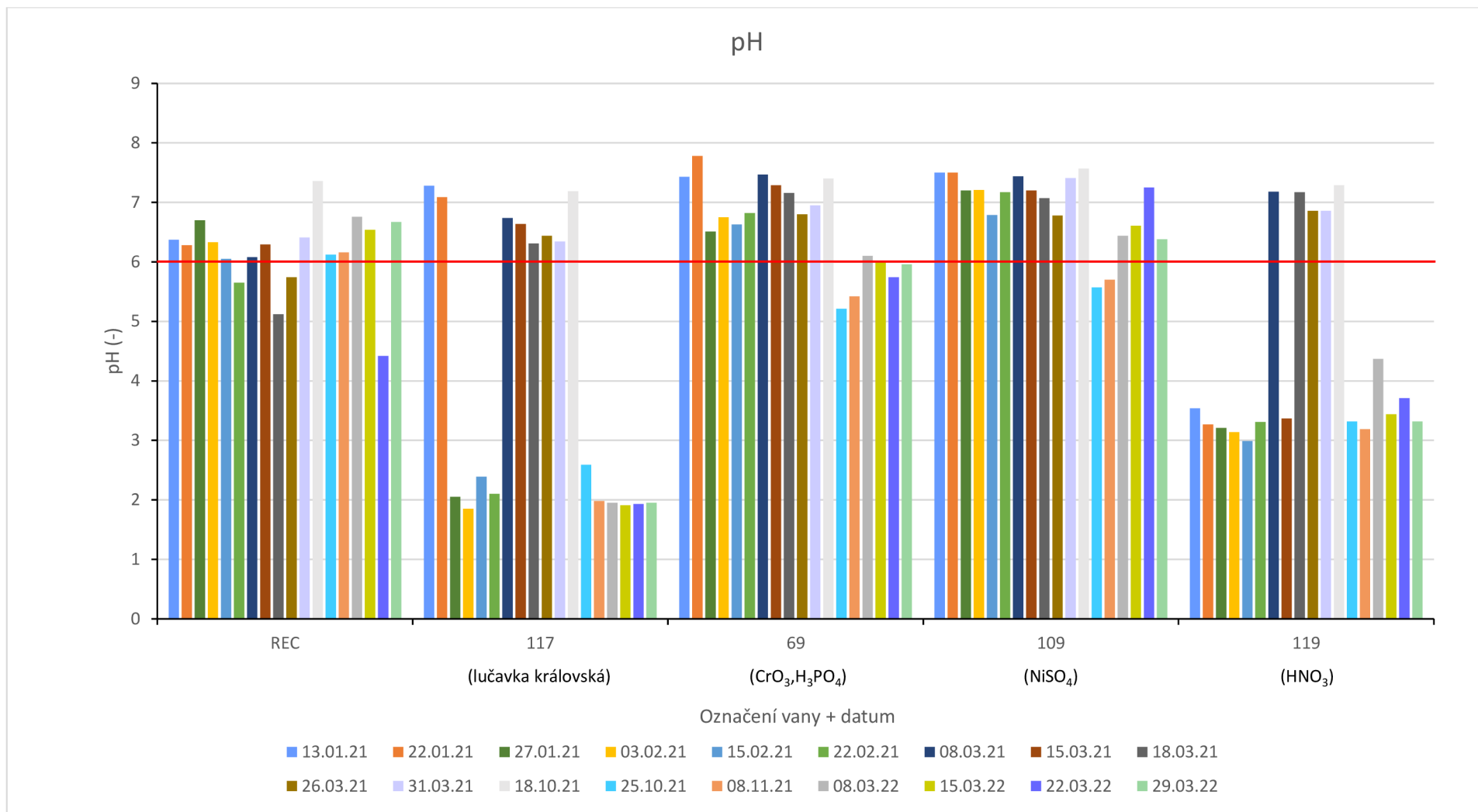
Tabulka 23 - Naměřené hodnoty železa

Č. měření	Datum	REC (mg/l)	Vana 117 (mg/l)	Vana 69 (mg/l)	Vana 109 (mg/l)	Vana 119 (mg/l)
1	13.01.21	0,4250	0,0000	0,0000	0,0000	4,2431
2	22.01.21	0,6753	0,0099	0,0143	0,0133	4,5878
3	27.01.21	0,4153	0,3226	0,0000	0,0068	5,0414
4	03.02.21	0,4760	0,6877	0,0000	0,0000	6,0415
5	15.02.21	0,2789	0,3362	0,0000	0,0000	4,3588
6	22.02.21	0,0672	0,3706	0,0012	0,0000	2,6388
7	08.03.21	0,0170	0,0071	0,0049	0,0044	0,7236
8	15.03.21	0,0427	0,0002	0,0002	0,0000	2,2664
9	18.03.21	0,6348	0,0243	0,0005	0,0086	0,0968
10	26.03.21	0,1168	0,0000	0,0015	0,0000	0,0700
11	31.03.21	0,1877	0,0178	0,0022	0,0000	1,5984
12	18.10.21	0,4659	0,6747	0,0000	0,0311	5,1528
13	25.10.21	0,4713	0,5624	0,0000	0,0000	3,8306
14	08.11.21	0,4124	0,3811	0,0000	0,0847	4,6392
15	08.03.22	0,0718	0,8861	0,0000	0,0000	1,5450
16	15.03.22	0,0449	0,6445	0,0000	0,0000	2,0989
17	22.03.22	0,2590	0,7518	0,0000	0,0008	3,1082
18	29.03.22	0,1289	0,6580	0,0000	0,0000	5,9079

Nikl (Limit pro vypouštění niklu do recipientu Bystřice je krajským úřadem Olomouckého kraje stanoven v rozsahu 0,3-0,5 mg/l)

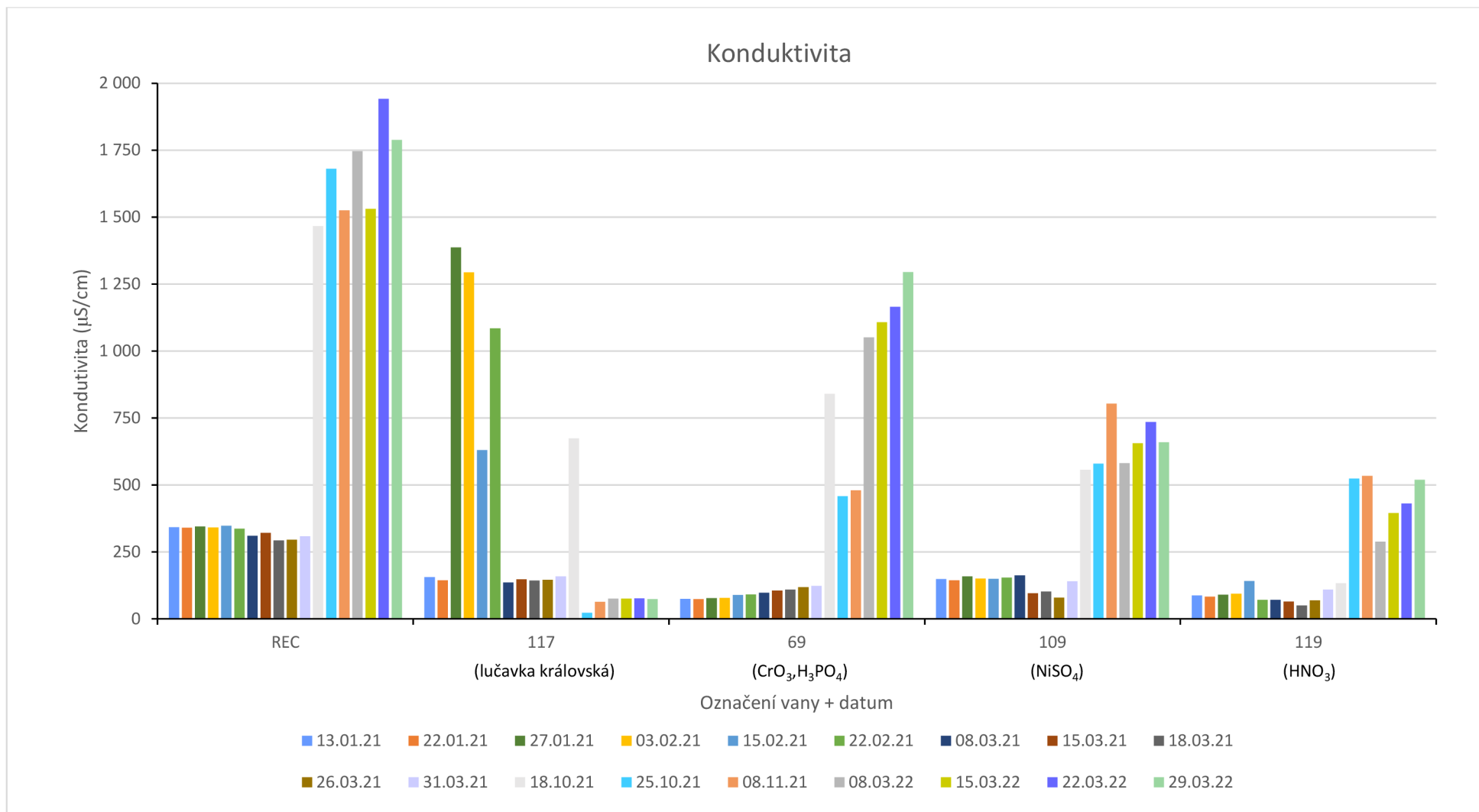
Tabulka 24 - Naměřené hodnoty pro nikl

Č. měření	Datum	REC (mg/l)	Vana 117 (mg/l)	Vana 69 (mg/l)	Vana 109 (mg/l)	Vana 119 (mg/l)
1	13.01.21	0,1631	1,6486	0,0554	8,811	2,1301
2	22.01.21	0,0336	0,0602	0,0000	7,2331	0,5461
3	27.01.21	0,0646	6,6094	0,1020	9,5106	2,1237
4	03.02.21	0,0341	7,6374	0,1987	9,5998	2,1677
5	15.02.21	0,0476	4,7674	0,0088	12,2355	0,4330
6	22.02.21	0,0190	5,6192	0,0149	10,3046	0,7427
7	08.03.21	0,0355	0,9866	0,0260	11,7209	0,7006
8	15.03.21	0,0788	8,3789	0,0493	6,6002	2,1733
9	18.03.21	0,0754	8,2394	0,0655	0,4810	1,7071
10	26.03.21	0,0157	0,9995	0,0165	6,1555	0,3205
11	31.03.21	0,1262	2,8630	0,0720	8,9121	0,5593
12	18.10.21	0,0223	1,3807	0,1447	10,0347	0,5352
13	25.10.21	0,0172	1,0950	0,1313	8,3665	0,4643
14	08.11.21	0,0239	1,1470	0,1126	7,0386	0,6019
15	08.03.22	0,0520	8,2693	0,0339	6,7046	1,8181
16	15.03.22	0,1013	8,4011	0,0592	0,4090	0,8792
17	22.03.22	0,0301	9,5962	0,0262	9,1253	1,4020
18	29.03.22	0,0000	10,1726	0,0000	12,0050	1,3370



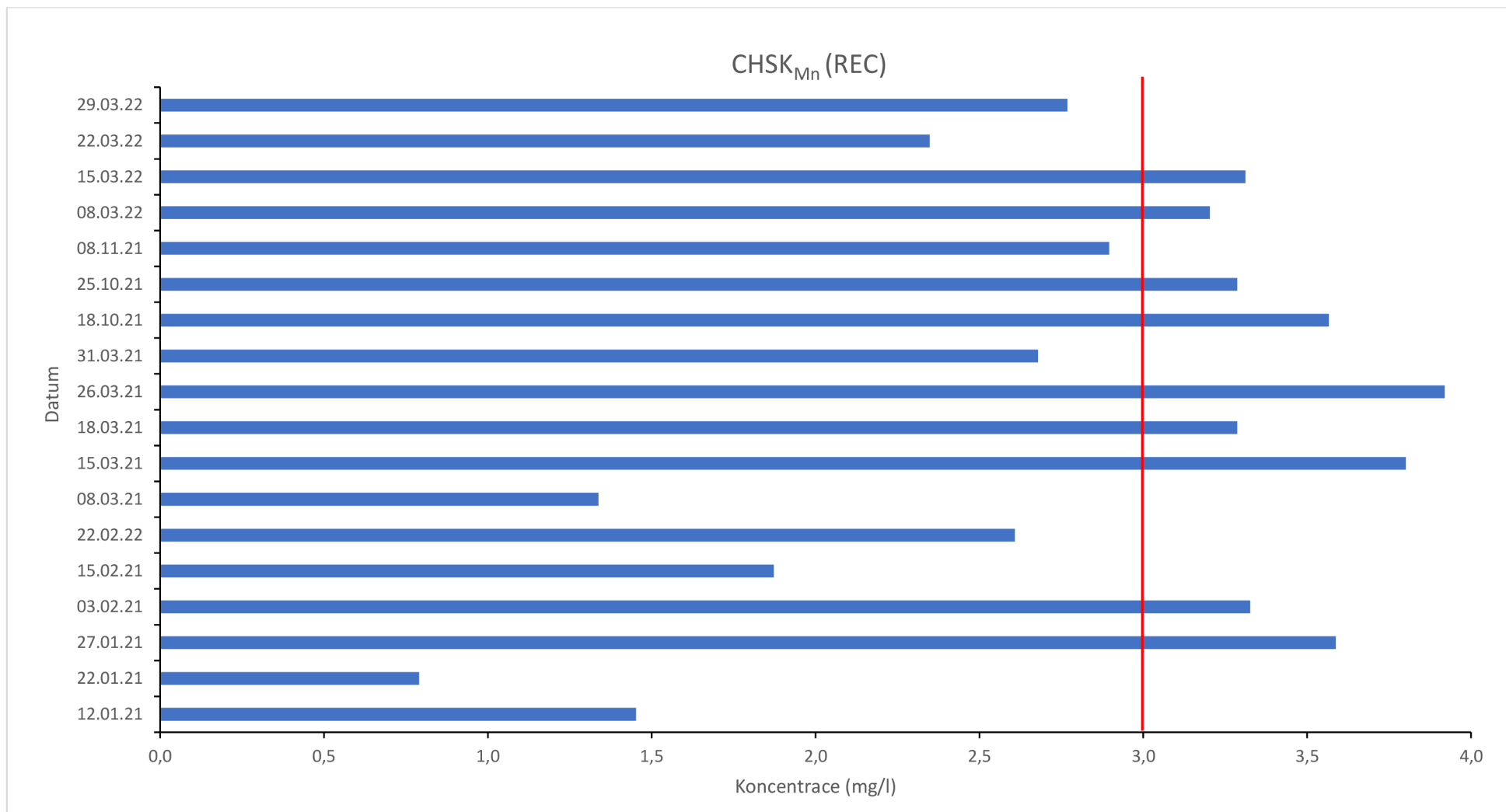
Obrázek 25 - Graf naměřených hodnot pro pH

*limit pH pro recipient je v rozmezí pH 6-9



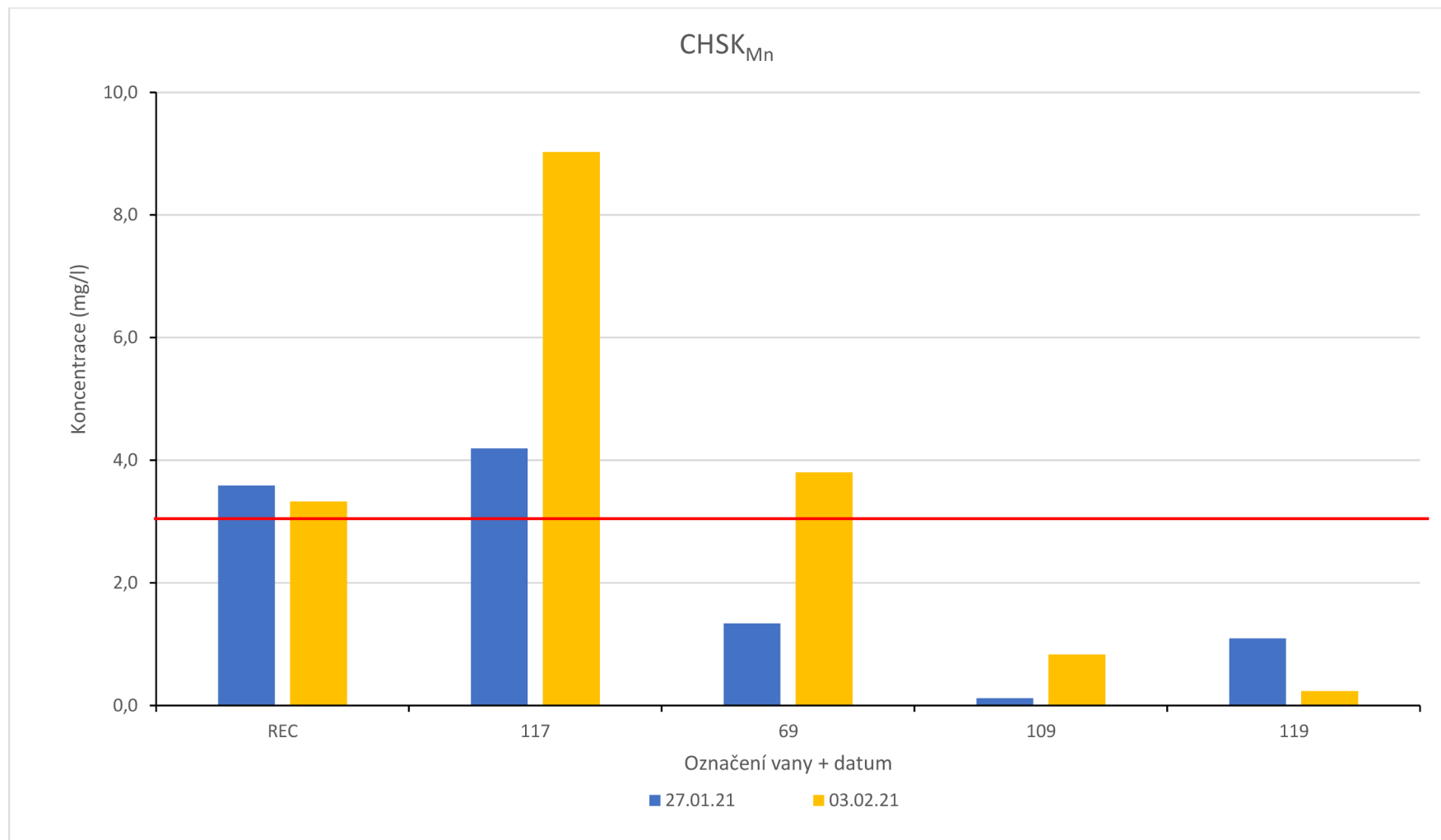
Obrázek 26 - Graf naměřených dat pro konduktivitu

*limit konduktivity pro recipient není stanoven



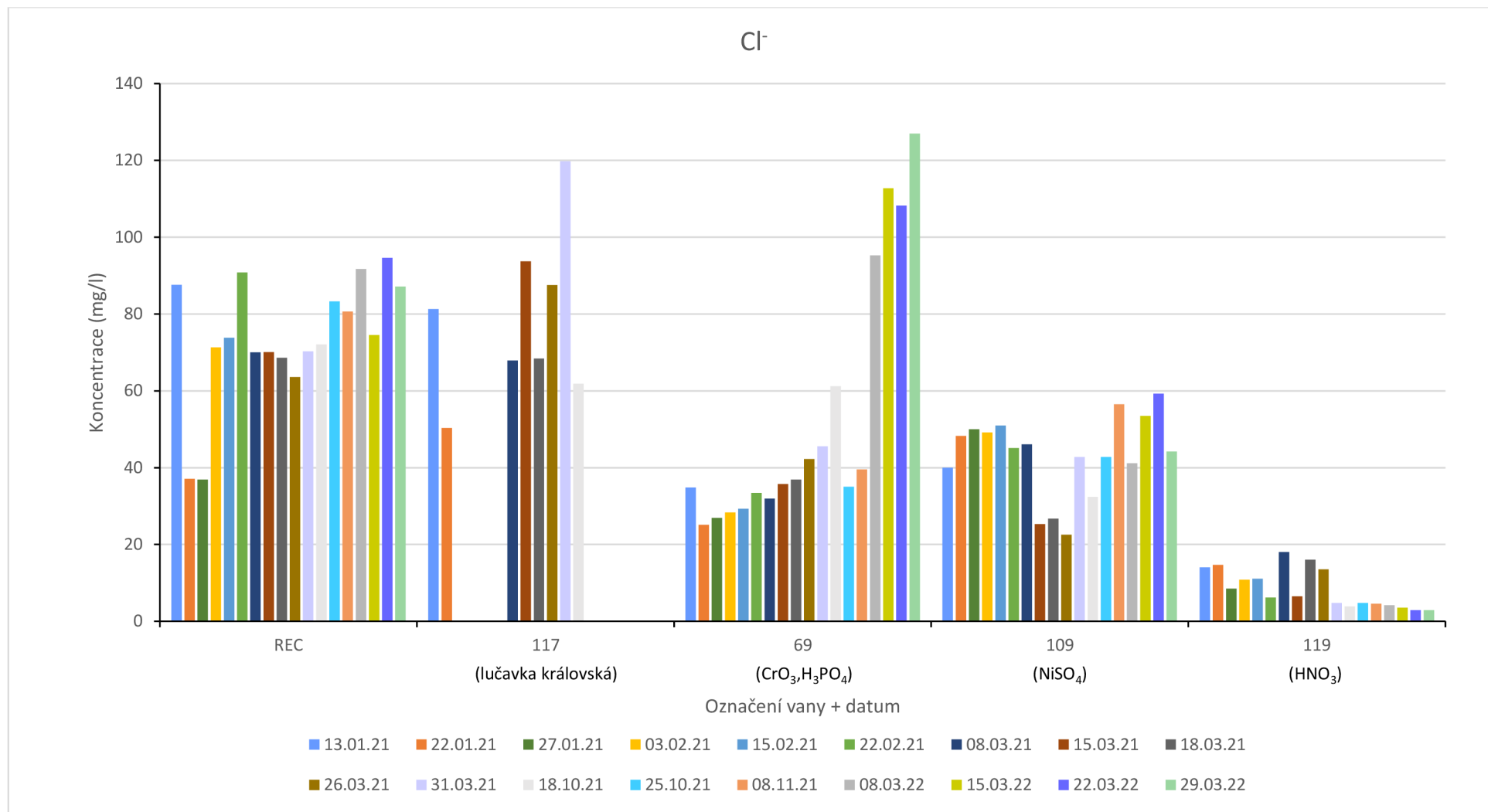
Obrázek 27 - Graf naměřených hodnot chemické spotřeby kyslíku pro recipient

*limit chemické spotřeby kyslíku pro pitnou vodu jsou 3 mg/l



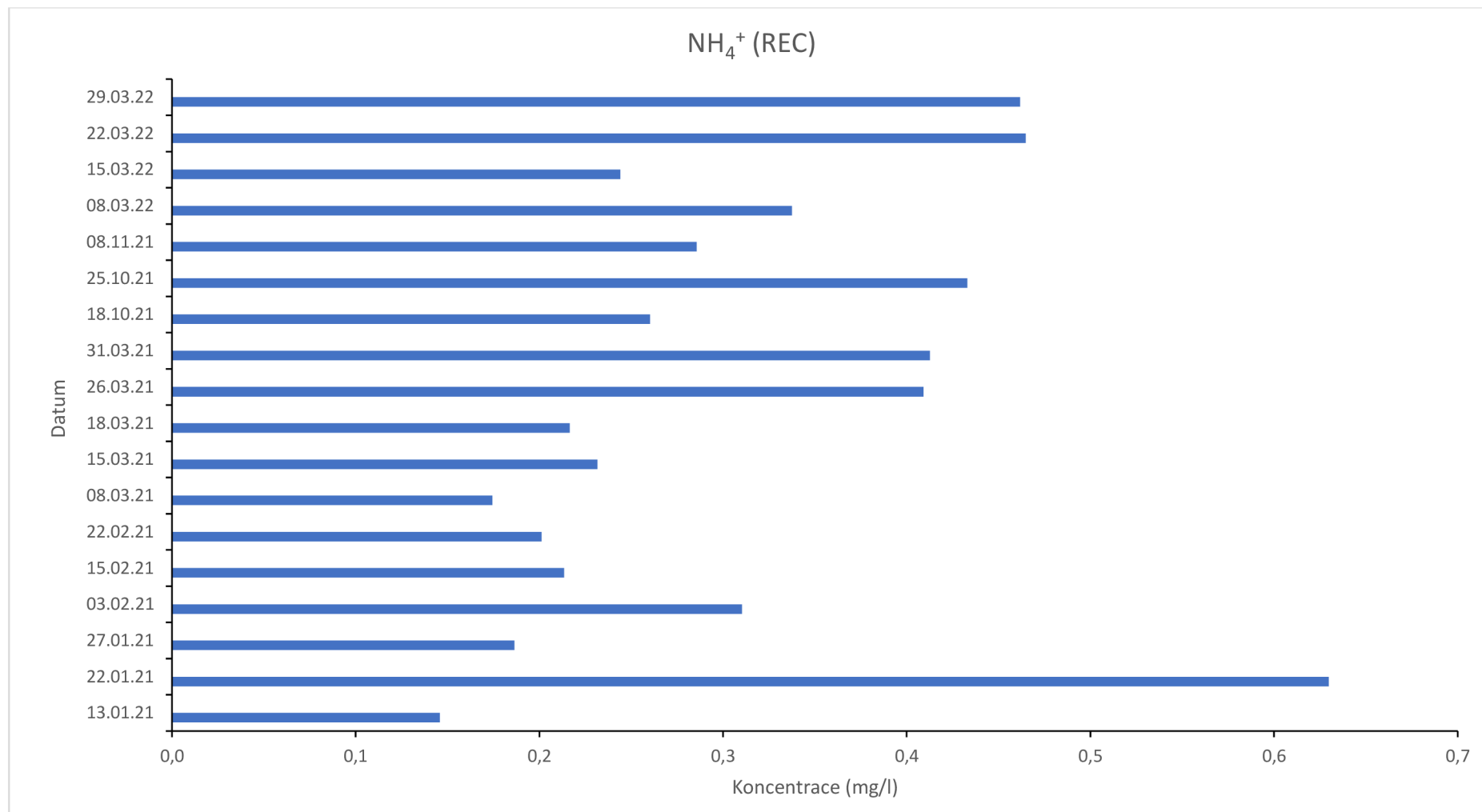
Obrázek 28 - Graf naměřených hodnot chemické spotřeby kyslíku pro všechny vzorky

*limit chemické spotřeby kyslíku pro pitnou vodu jsou 3 mg/l



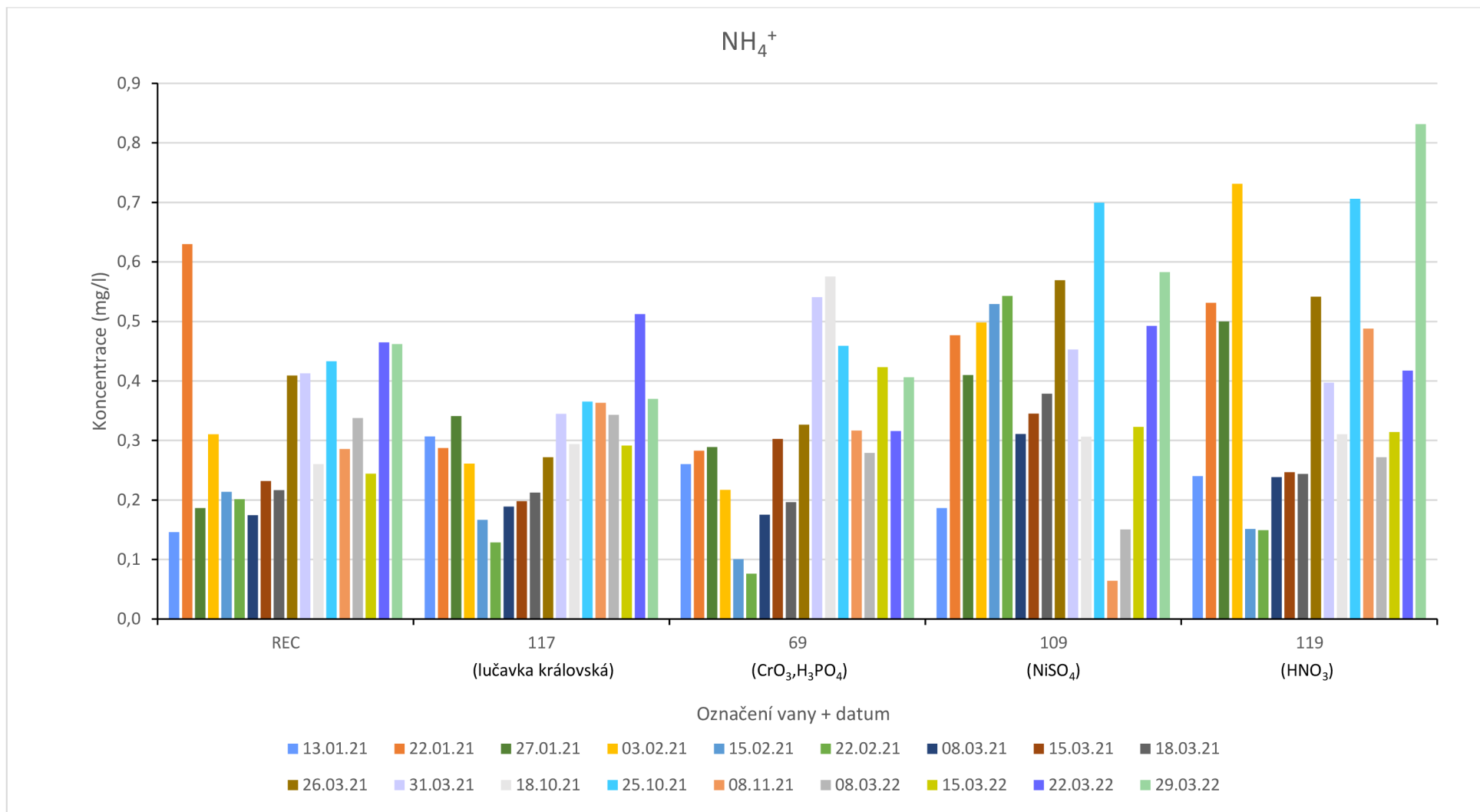
Obrázek 29 - Graf naměřených hodnot pro chloridy

*limit chloridů pro recipient je v rozsahu 300-450 mg/l



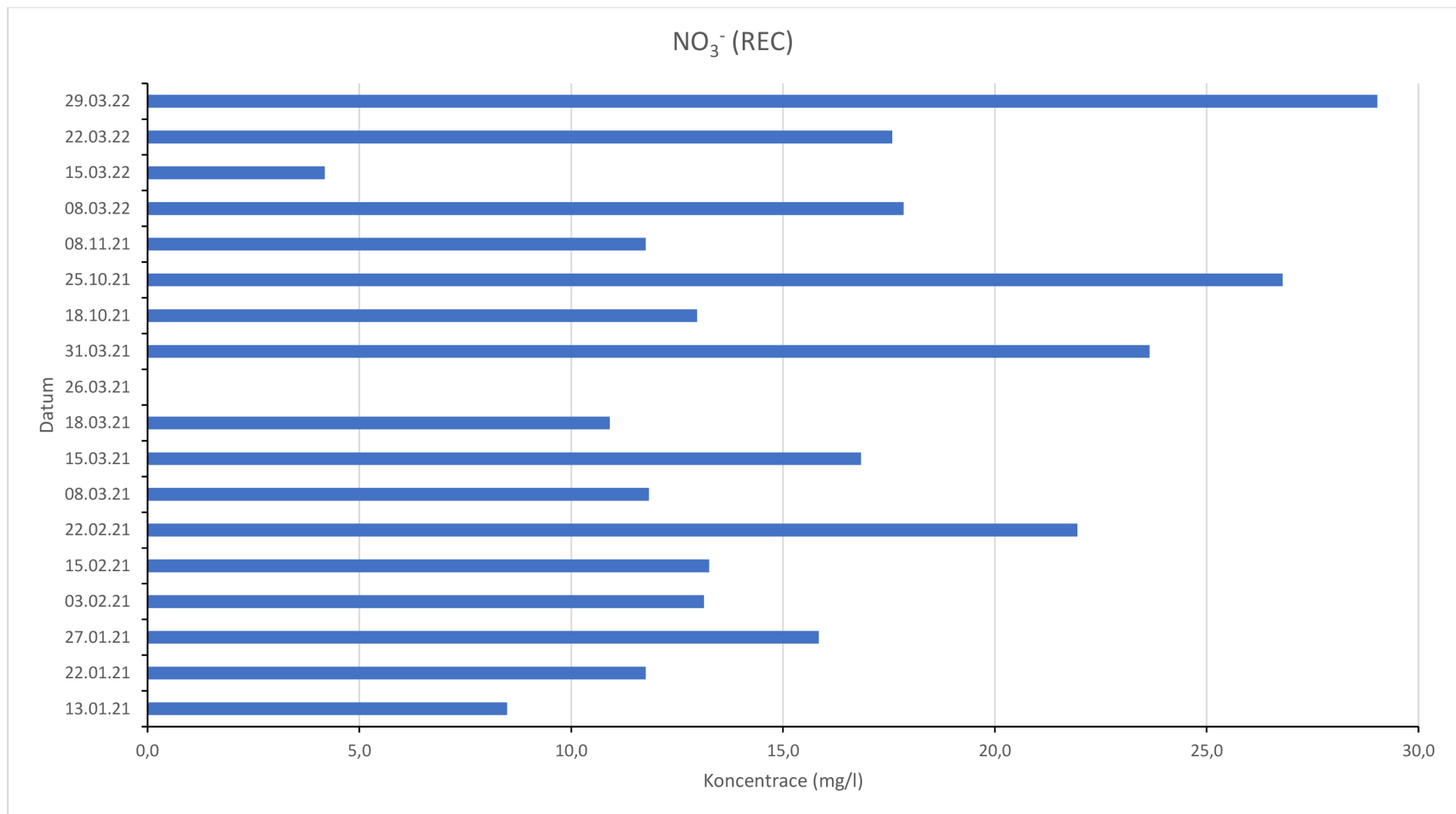
Obrázek 30 - Graf naměřených hodnot amonných iontů pro recipient

*limit amonných iontů pro recipient je v rozsahu 1,3-2,6 mg/l (N-NH₄⁺ v rozsahu 1-2 mg/l)



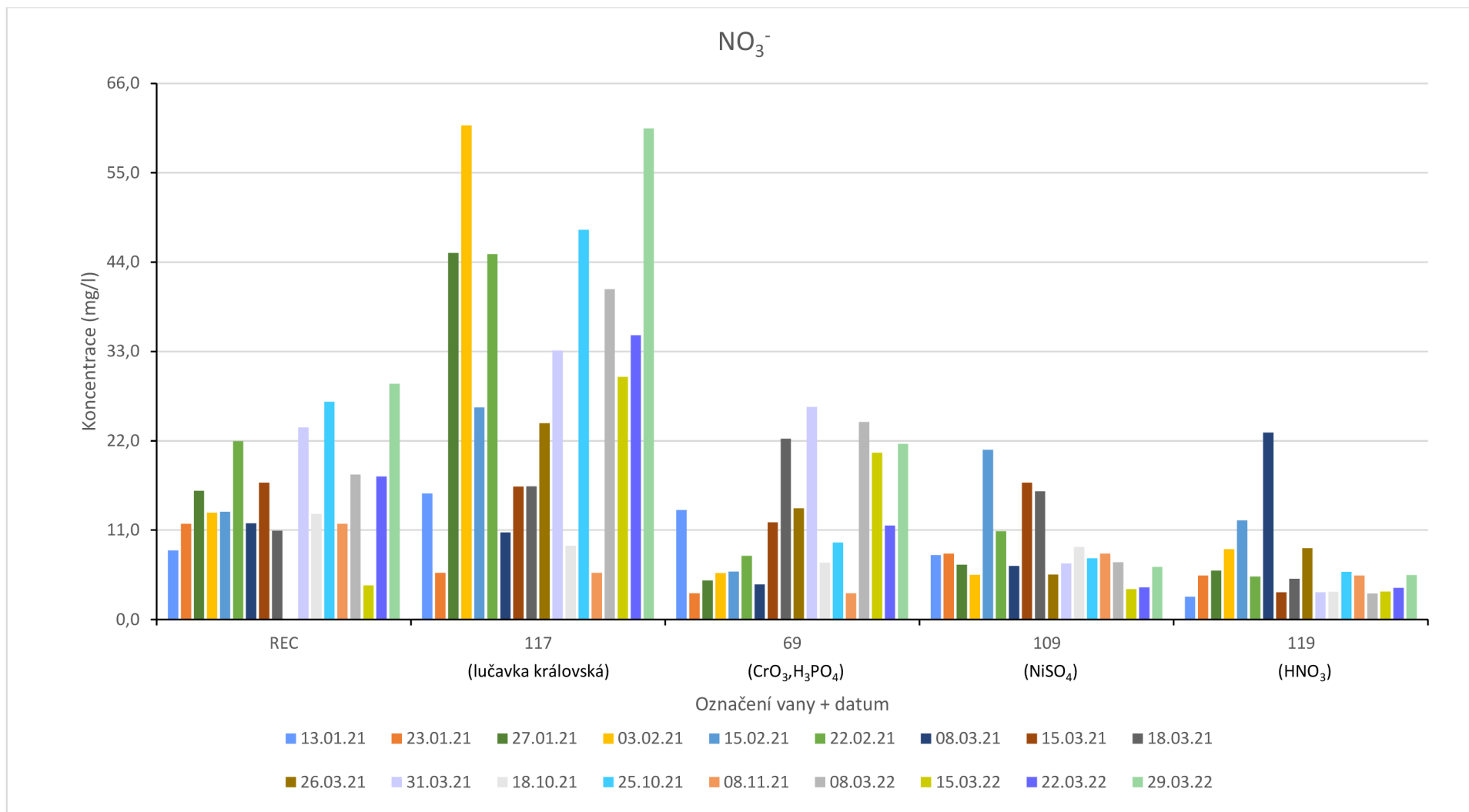
Obrázek 31 - Graf naměřených hodnot amonných iontů

*limit amonných iontů pro recipient je v rozsahu 1,3-2,6 mg/l (N-NH_4^+ v rozsahu 1-2 mg/l)



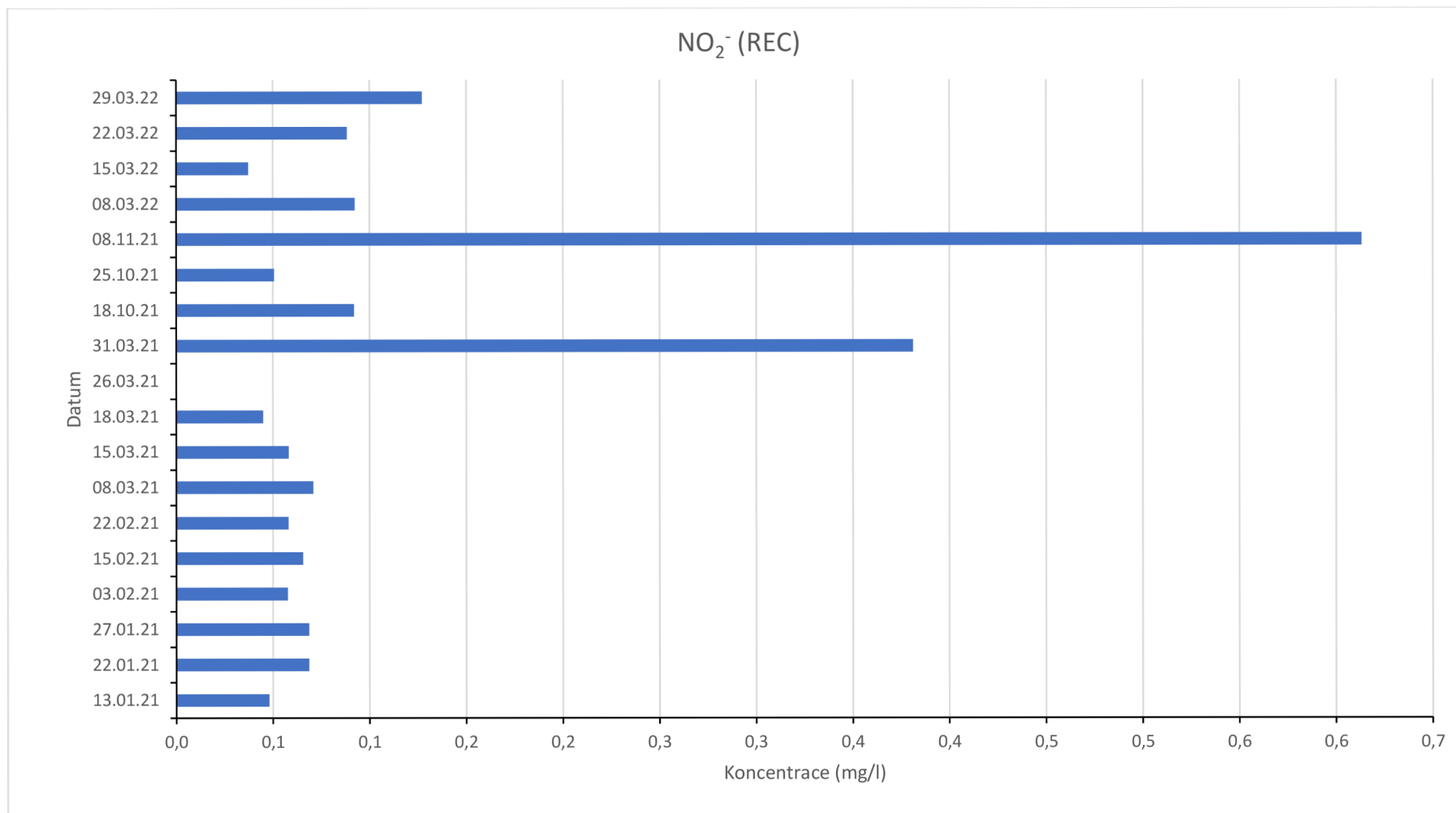
Obrázek 32 - Graf naměřených hodnot dusičnanů pro vzorek recipient

*limit dusičnanů pro recipient je v rozsahu 88,6-110,7 mg/l (N- NO_3^- v rozsahu 20-25 mg/l)



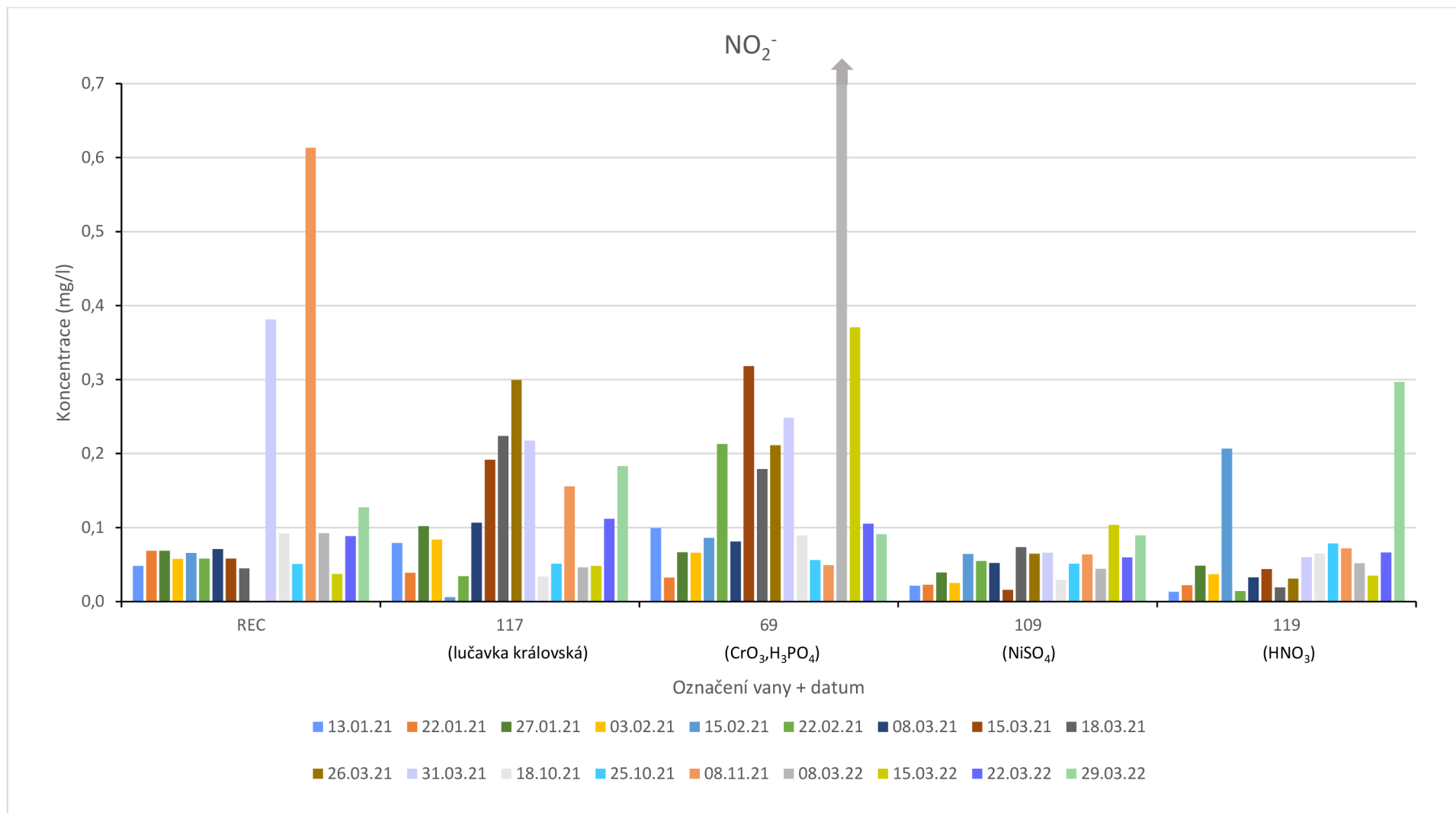
Obrázek 33 - Graf naměřených hodnot pro dusičnany

*limit dusičnanů pro recipient je v rozsahu 88,6-110,7 mg/l (N-NO_3^- v rozsahu 20-25 mg/l)



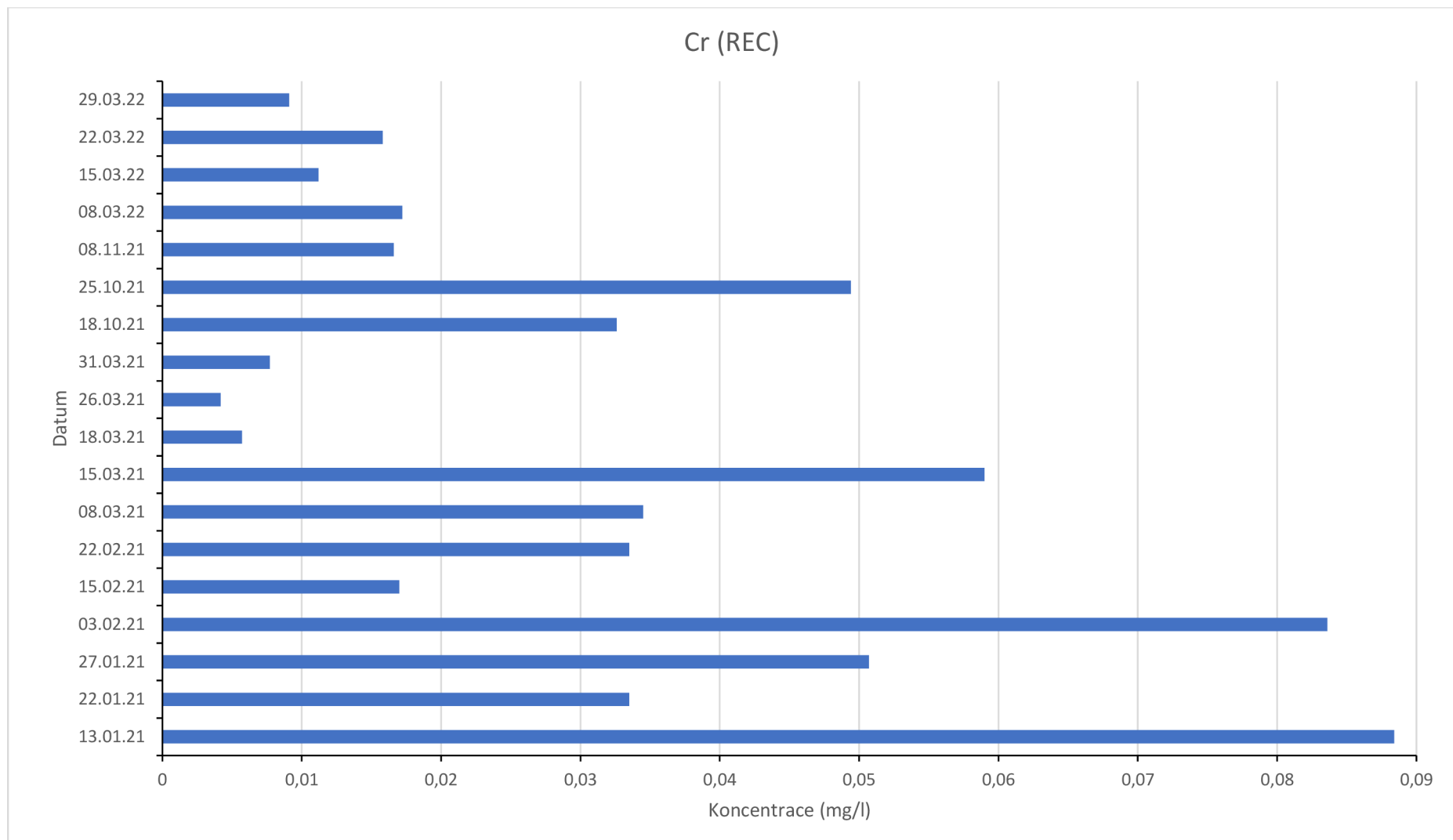
Obrázek 34 - Graf naměřených hodnot dusitanů pro vzorek recipient

*limit dusitanů pro recipient je v rozsahu 1,4-6,6 mg/l (N-NO_2^- v rozsahu 1,2-2 mg/l)



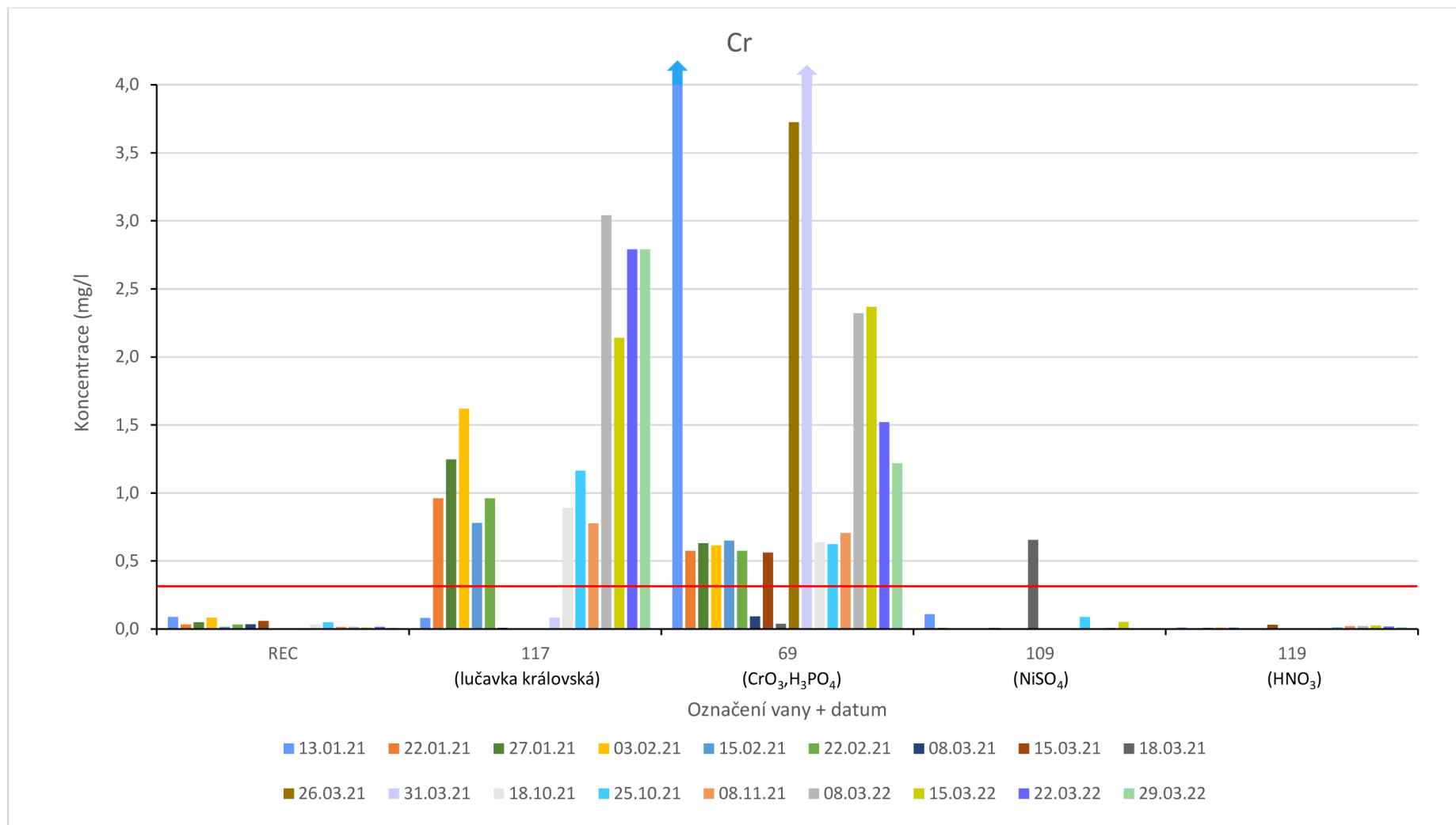
Obrázek 35 - Graf naměřených hodnot pro dusitany

*limit dusitanů pro recipient je v rozsahu 1,4-6,6 mg/l (N-NO_2^- v rozsahu 1,2-2 mg/l)



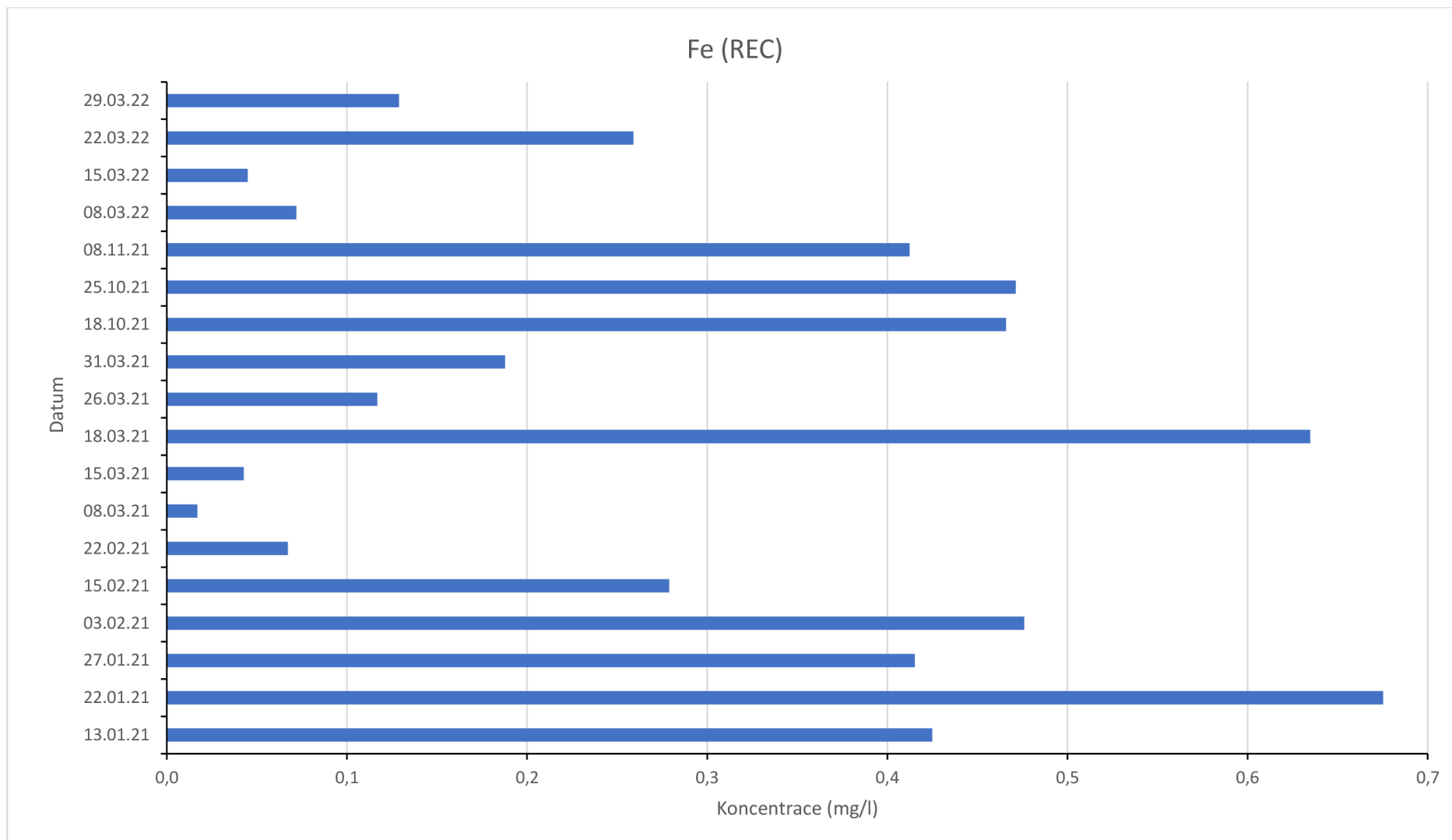
Obrázek 36 - Graf naměřených dat chromu pro recipient

*limit celkového chromu pro recipient je v rozsahu 0,1-0,3 mg/l



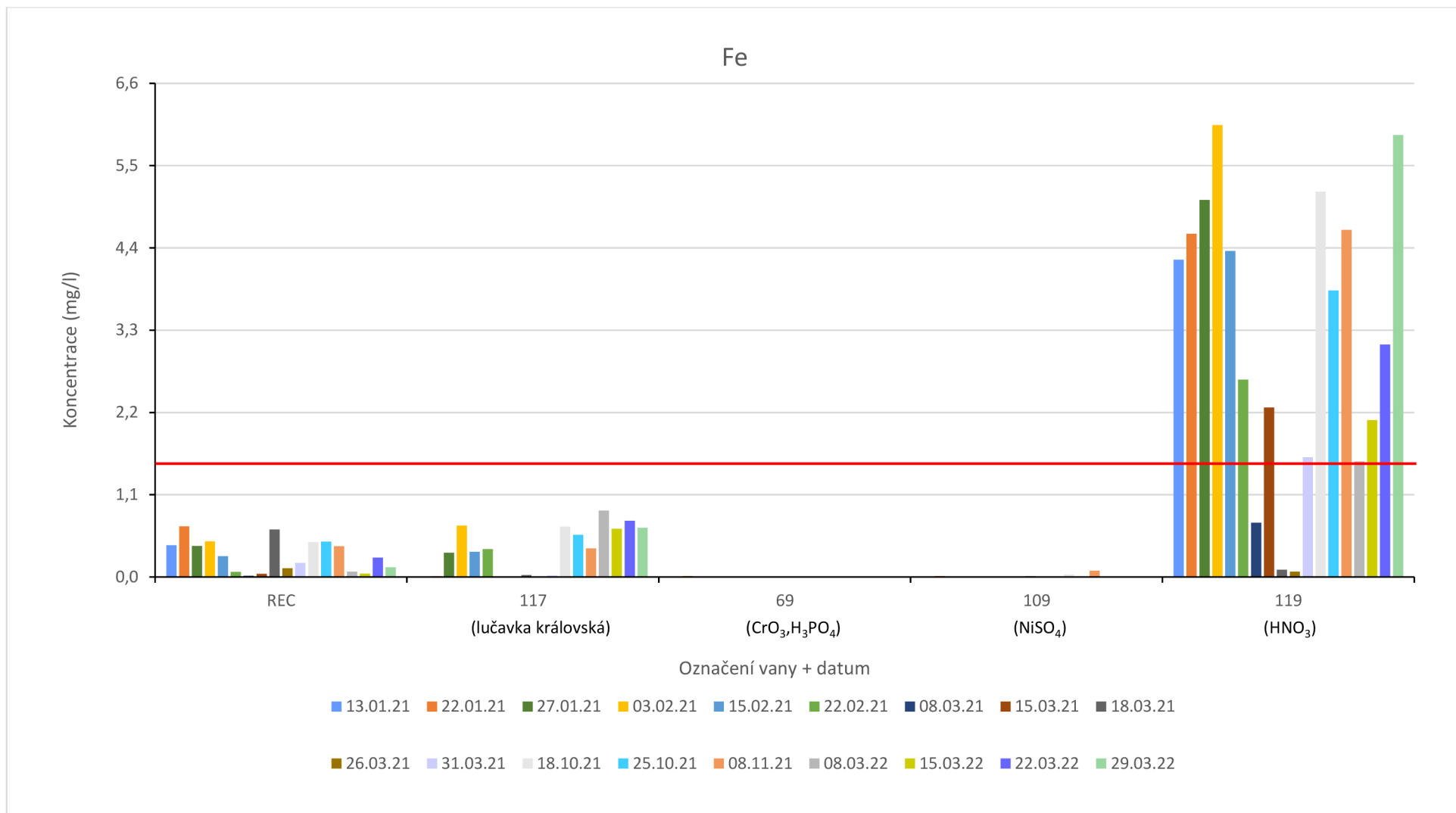
Obrázek 37 - Graf naměřených dat pro chrom

*limit celkového chromu pro recipient je v rozsahu 0,1-0,3 mg/l



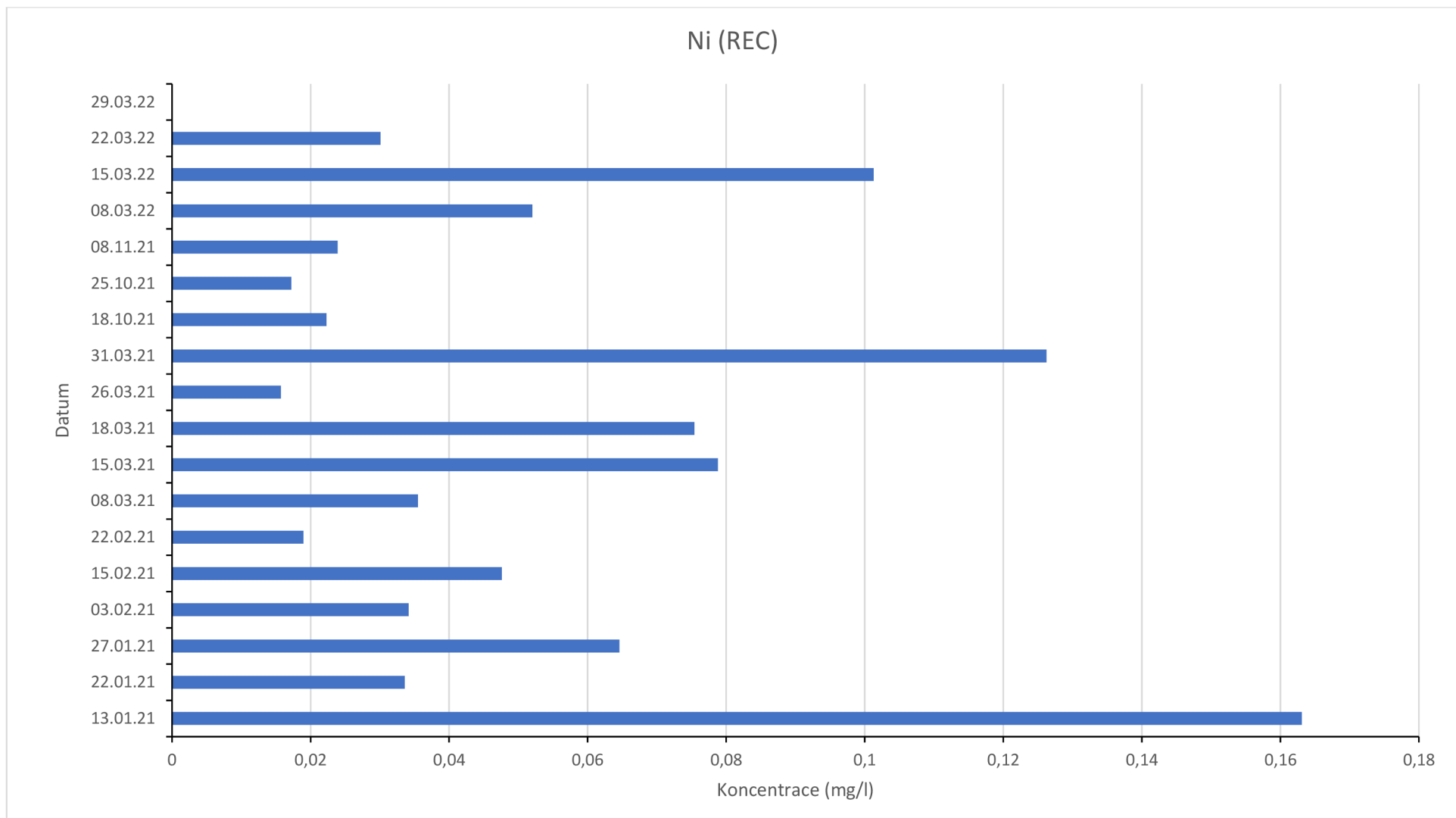
Obrázek 38 - Graf naměřených hodnot železa pro recipient

*limit železa pro recipient je v rozsahu 1-1,5 mg/l



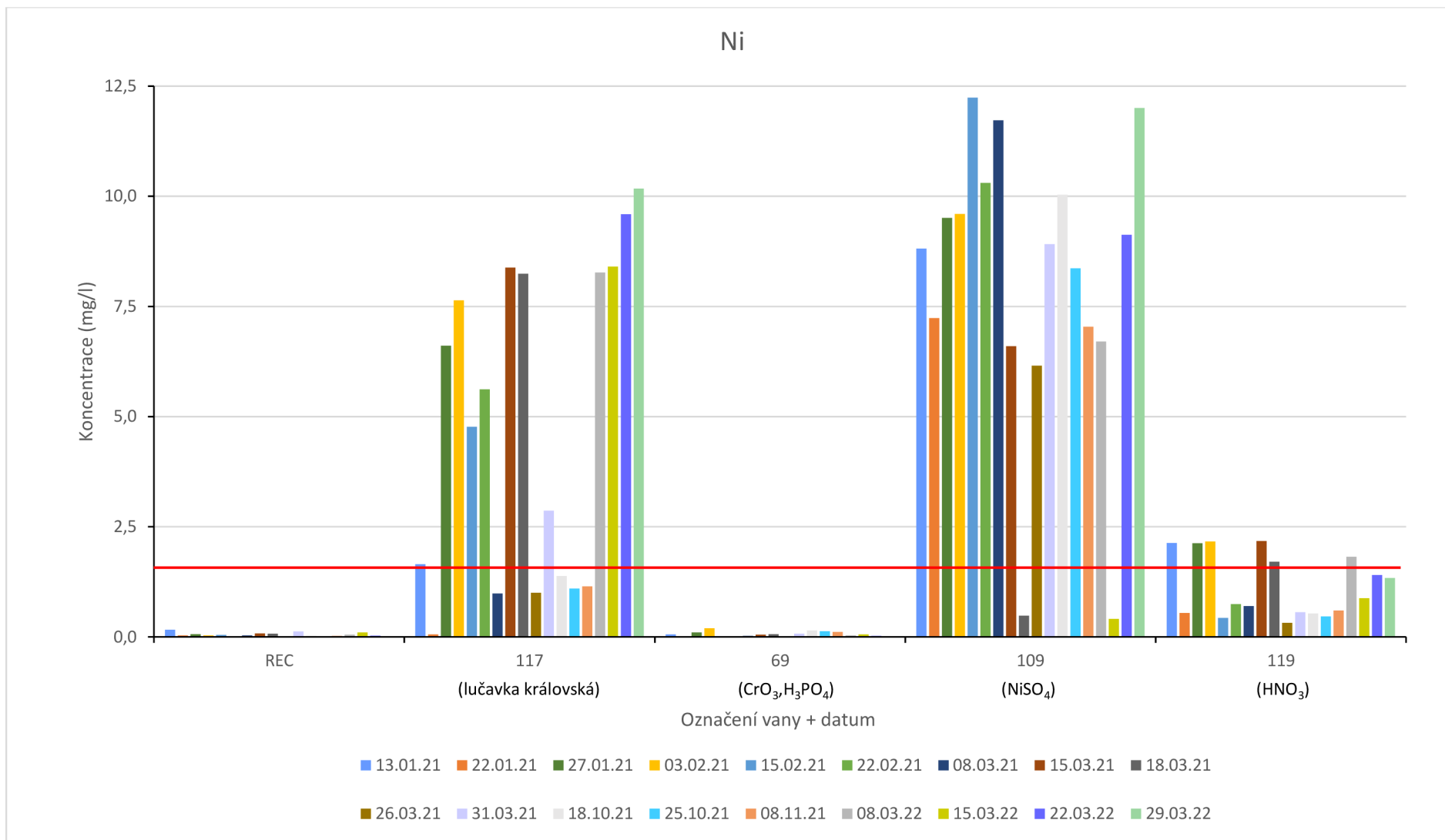
Obrázek 39 - Graf naměřených hodnot pro železo

*limit železa pro recipient je v rozsahu 1-1,5 mg/l



Obrázek 40 - Graf naměřených dat niklu pro recipient

*limit niklu pro recipient je v rozsahu 1-1,5 mg/l



Obrázek 41 - Graf naměřených dat pro nikel

*limit niklu pro recipient je v rozsahu 1-1,5 mg/l