

Istraživanje mogućnosti primjene luminiscentnog senzora otopljenog kisika

Cvetković, Antonio

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:407830>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ



Antonio Cvetković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Antonio Cvetković

Predao je izrađen završni rad dana: 19. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

mr. sc. Marinko Markić, viši predavač, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ



Antonio Cvetković

ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE LUMINESCENTNOG SENZORA OTOPLJENOG KISIKA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Lidija Furač, v. pred. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva: dr. sc. Lidija Furač,

mr. sc. Marinko Markić

doc. dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan 2023.

ZAHVALA

Želim iskazati iskrene zahvale dr. sc. Lidiji Furač na neizmjerne podršci i strpljenju tijekom mog cjelokupnog studiranja. Vaša stručnost i mentorstvo nisu samo obogatili moje znanje, već su me i potaknuli na osobni i profesionalni rast. Također, zahvalio bih mr. sc. Marinku Markiću na nevjerojatnom entuzijazmu i podršci koju je prenio na mene tijekom izrade ovog završnog rada. Bez Vašeg prihvaćanja teme i stručne pomoći, ovaj rad ne bi bio moguć te sam Vam neizmjereno zahvalan na vođenju i inspiraciji. Osim toga, zahvalio bih i svojoj obitelji, čija su nesebična podrška i razumijevanje bili neophodni tijekom ovoga puta. Hvala vam što ste uvijek bili uz mene, podržavali me i vjerovali u moje sposobnosti. Bez vas, ovo putovanje ne bi bilo isto.

Ovo nisu samo riječi zahvale, već odražavaju iskrenu zahvalnost prema svim osobama koje su me podržale i pomogle mi u ostvarenju ovoga cilja. Hvala Vam svima na neizmjernom doprinosu mom obrazovanju i osobnom razvoju.

SAŽETAK

Mjerenje otopljenog kisika u vodenim ekosustavima je ključno za ekološku ravnotežu i kvalitetu voda, a njegove karakteristike bit će prikazane kroz pregled iz kemijske, fizikalne i ekološke perspektive. Senzori su uređaji koji mjere fizikalne veličine i pretvaraju ih u električne signale za daljnju obradu, te se sve više koriste u različitim ljudskim aktivnostima te industrijskim sektorima, uključujući obradu vode. U ovome radu analizirani i sažeti principi, primjene, prednosti i nedostaci najčešće korištenih metoda detekcije otopljenog kisika s naglaskom na optičke senzore luminiscentnog tipa čija tehnologija je sve učestalija u različitim aspektima obrade voda. Svrha ovoga rada je objediniti postojeće znanje na sveobuhvatan i sažet način, pritom dajući sve potrebne informacije za razumijevanje luminiscentnog senzora s otopljenim kisikom.

Ključne riječi: senzor, otopljeni kisik, obrade voda, luminiscencija, optički senzor, luminiscentni senzor, gašenje fluorescencije, luminofor

ABSTRACT

Measuring dissolved oxygen in aquatic ecosystems is crucial for ecological balance and water quality, and its characteristics will be presented through an overview from chemical, physical, and ecological perspectives. Sensors are devices that measure physical quantities and convert them into electrical signals for further processing, and they are increasingly being utilized in various human activities and industrial sectors, including water treatment. This paper systematically analyzes and summarizes the principles, applications, advantages, and disadvantages of the most commonly used dissolved oxygen detection methods, with a focus on optical sensors of the luminescent type, whose technology is becoming more prevalent in various aspects of water treatment. The purpose of this paper is to consolidate existing knowledge in a comprehensive and concise manner, providing all the necessary information for understanding luminescent dissolved oxygen sensors.

Keywords: sensor, dissolved oxygen, water treatment, luminescence, optical sensor, luminescent sensor, fluorescence quenching, luminophore

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI (TEORIJSKI) DIO	3
2.1. OTOPLJENI KISIK (DO)	3
2.1.1. Otopljeni kisik i njegova važnost u vodenim ekosustavima	3
2.1.2. Fizikalno-biokemijska svojstva otopljenog kisika (DO)	6
2.2. PRIHVAĆENE METODE MJERENJA DO U VODI	15
2.2.1. Jodometrijska metoda i njezina poboljšanja	17
2.2.2. Elektrokemijska metoda.....	20
2.2.3. Optička metoda.....	24
3. PREGLEDNI DIO	46
3.1. LUMINISCENTNI SENZOR S OTOPLJENIM KISIKOM (LDO) U VODI	46
3.1.1. Teorijske osnove i princip rada LDO senzora	46
3.1.2. Konstrukcija LDO senzora.....	51
3.1.3. Umjeravanje LDO senzora.....	58
3.2. PRIMJENA LDO SENZORA	60
3.2.1. Trenutna komercijalna dostupnost LDO senzora	60
3.2.2. Budućnost tehnologije i perspektiva senzora s DO	62
4. RASPRAVA	63
5. ZAKLJUČAK	66
6. POPIS SIMBOLA	67
7. LITERATURA	69

1. UVOD

Senzor ili pretvornik (njem. *Sensor*, engl. *sensor*, prema lat. *sensus*: osjećanje; osjećaj; osjetilo) je uređaj koji mjeri neku fizikalnu veličinu te je pretvara u signal pogodan za daljnju obradu. Svakim danom, u korak s razvojem znanosti i potrebama ljudi, primjena senzora je sve veća te su senzori danas prisutni u različitim sektorima industrije i drugih ljudskih djelatnosti. Senzori prisutni u raznim uređajima omogućuju ljudima lakše snalaženje u svakodnevnim situacijama, ali i omogućavaju sigurnije praćenje i korištenje uz mnoge druge pogodnosti. Tako se senzori npr. nalaze u svakodnevnim predmetima (osjetilni senzor kod tipki lifta ili lampe), no postoje i mnoge druge aplikacije koje su općeprihvaćene i o kojima se razmišlja (u automobilima, letjelicama, medicini, proizvodnim procesima, robotici, pročišćavanju otpadnih voda itd.). [1]

Među značajnim primjenama senzora, ističe se primjena povezana s vodom, čija je važnost neupitna za egzistenciju života na Zemlji. Nakon druge polovice dvadesetog stoljeća ubrzanim razvojem industrije te istovremenim zanemarivanjem okoliša, kvaliteta potrebna za čovjeka i život vodenih ekosustava bila je narušena. Tek početkom 21. stoljeća dolazi se do razloga navedenih problema i većeg zalaganja ljudi oko rješavanja problema onečišćenja voda koji se pokušao svesti na minimum. Stoga, posljednjih godina uz rastući interes za očuvanje okoliša i potrebu za održivim upravljanjem vodnim resursima, tehnologija ima ključnu ulogu u praćenju i optimizaciji različitih vodenih procesa. Mjerenje otopljenog kisika, kao jednog od parametara kvalitete vode, od presudne je važnosti u procjeni ekološkog stanja i kvalitete vodenih ekosustava, a precizno mjerenje i praćenje razine otopljenog kisika ima utjecaj na pravilno upravljanje procesima obrade voda u komunalnim i industrijskim postrojenjima. Isto tako, velik utjecaj je prisutan i kod osnovnih ljudskih djelatnosti poput poljoprivrede i akvakulture u kojoj je preduvjet odgovarajući sadržaj otopljenog kisika za zdrav rast vodenih organizama. [2,3,4,5]

Postoje različite metode za mjerenje otopljenog kisika, među kojima su tradicionalne metode, Winklerove metode i metode elektrokemijskih senzora, dokazale svoju korisnost u određenim primjenama tijekom prošlosti pa čak i danas. Međutim, suočene s različitim ograničenjima poput potrebe za redovitim održavanjem i kalibracijom samih senzora, brzini, mjernom opsegu ili pak dugotrajnoj pripremi uzoraka, potaknuli su potragu za inovativnijim i naprednijim rješenjem. Daljnjim razvojem već postojećih metoda, došlo je i do razvoja novih metoda i senzora poput luminiscentnih senzora otopljenog kisika (engl. *luminescent dissolved oxygen*, LDO). Njihova poboljšanja koja omogućavaju brže, preciznije i pouzdanije mjerenje u odnosu na svoje prethodnike tako je još više produbila primjenu senzora. Unatoč raznim prednostima, još uvijek postoje određeni

nedostatci koji se nastoje poboljšati, no s obzirom na stalno napredovanje tehnologije, očekuje se da će i budući LDO senzori napredovati. [6]

U ovome završnom radu, uz pregled različitih senzora za mjerenje otopljenog kisika, bit će prikazana detaljna analiza luminiscentnog senzora koja će omogućiti bolje razumijevanje njegovih prednosti i nedostataka vezanih za rad, konstrukciju te korisnost takvog oblika senzora u različitim implikacijama, uz naglasak na optimizaciju u procesima obrade voda.

2. OPĆI (TEORIJSKI) DIO

2.1. OTOPLJENI KISIK (DO)

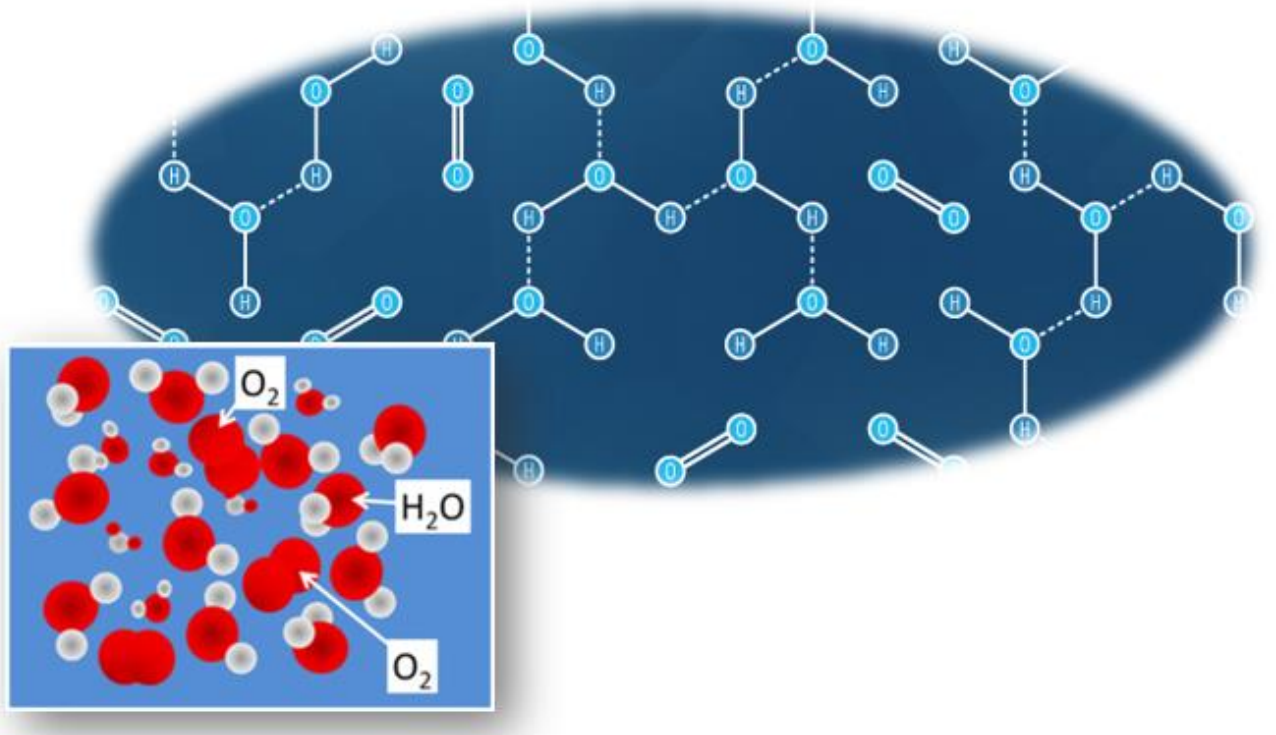
2.1.1. Otopljeni kisik i njegova važnost u vodenim ekosustavima

Opće je poznato kako bez vode na Zemlji ne bi bilo života te kako najrasprostranjenija molekula koja se sastoji od dva atoma vodika i jednog atoma kisika ima niz svojstava koja su najvažnija za cijelu biosferu¹. Osim navedenog, polarno je otapalo koje ima odlične sposobnosti otapanja različitih tvari, od kapljevinama i krutina, sve do plinova. [2,7]

Od 1950-ih dolazi do porasta urbanizacije, razvoja industrije uz daljnju prisutnost poljoprivrede u svijetu, ali i istovremenog zapostavljanja okoliša pa i samih vodenih ekosustava. Ljudske aktivnosti utječu na različite aspekte njihovih života pa tako i na vodu koja osim što utječe na zdravlje flore i faune na Zemlji utječe i na ekonomiju, ali i promjenu klime i vremena kao produkt zanemarivanja od strane čovjeka. Unatoč velikom razmaku od pojave problema, početkom 21. stoljeća pojavljuju se odgovori na ozbiljne globalne probleme onečišćenja voda. Više nego ikada prije, posvećuje se pažnja održivom razvoju i zaštiti okoliša među kojima je najveći interes baš sprječavanje onečišćenja voda i njihovo pročišćavanje. Posljednjih godina posebno se pridaje interes kontroli i predviđanju koncentracije otopljenog kisika kao jedan je od najaktualnijih problema. [2,3,7,9]

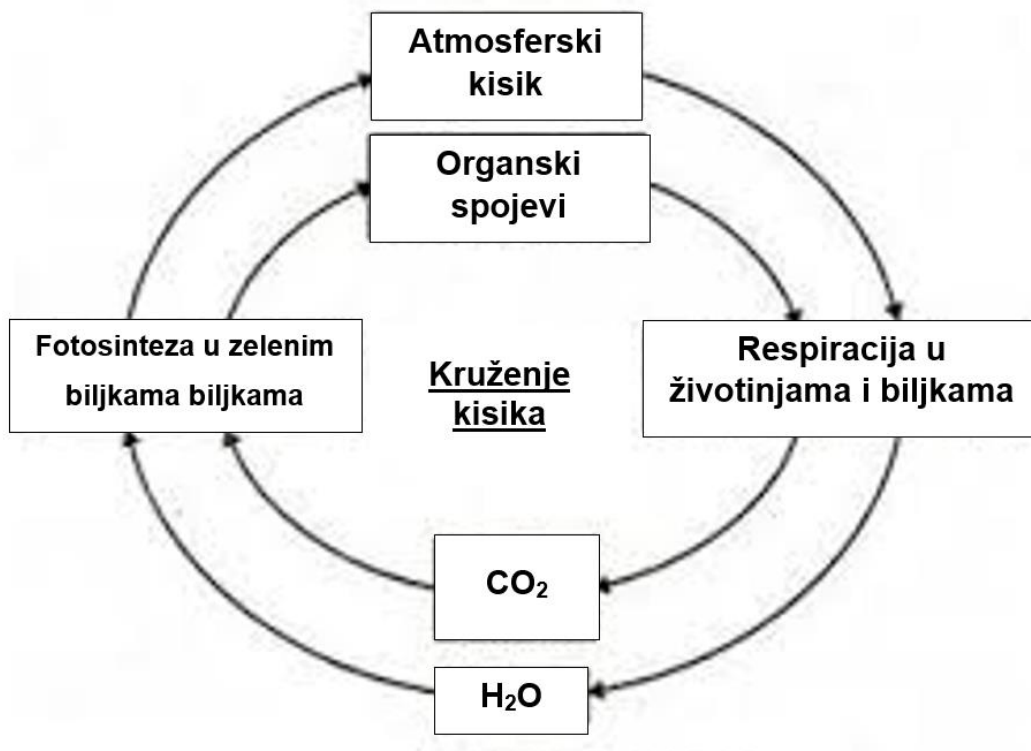
Otopljeni kisik (engl. *Dissolved Oxygen, DO*), kao što je već navedeno, ima značajnu ulogu u praćenju kvalitete vode (utjecaj na reakcije ili procese u vodi) i ekoloških čimbenika u vodenim ekosustavima (utjecaj na formiranje strukture vodenih ekosustava i neophodan za rast i reprodukciju aerobnog života u vodi) [5,9]. S obzirom na to, ima ključnu ulogu u akvakulturi i pročišćavanju otpadnih voda. DOC (engl. *Dissolved Oxygen Concentration*) je koncentracija kisika otopljenog, tj. sadržanog u vodi ili drugim kapljevinama te je uključen u različite fiziološke i biokemijske aktivnosti [4]. Atom kisika u molekuli vode (H_2O) koji je kemijski vezan dvjema kovalentnim vezama s atomima vodika, ne odnosi se na otopljeni kisik već se na njega odnosi prisutnost slobodnih molekula kisika u vodi. Na Slici 1 prikazan je otopljeni kisik u vodi. [10]

¹ Biosfera jest najobuhvatniji pojam za cijeli prostor na kojem žive organizmi našega planeta, a obuhvaća hidrosferu, sloj litosfere (pedosferu) i donji sloj atmosfere. [8]

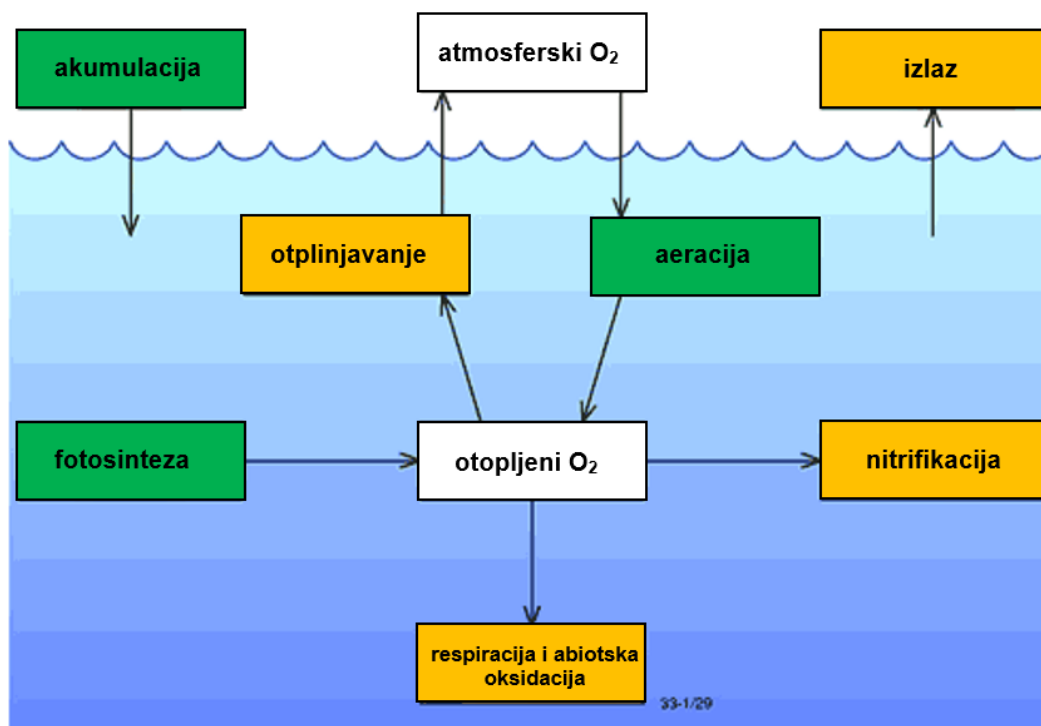


Slika 1. Molekularni prikaz zauzimanja prostora otopljenog kisika između molekula vode [6,10]

Prisutnost kisika u vodi, odnosno njegova koncentracija je niska. Većinski je produkt procesa fotosinteze vodenih biljaka i procesa fitoplanktona, a u manjoj mjeri kao rezultat procesa apsorpcije iz atmosfere, difuzije preko površine vode ili njezinim miješanjem. Ciklusi kruženja kisika i otopljenog kisika prikazani na Slici 2. i Slici 3. zajedno održavaju ravnotežu kisika i CO_2 u prirodi. Kruženje kisika u prirodi odvija se putem procesa fotosinteze i respiracije. Tijekom fotosinteze, biljke koriste sunčevu energiju za pretvaranje CO_2 i vode u kisik i glukozu, oslobađajući kisik u atmosferu. Zatim kroz proces respiracije, biljke i životinje koriste kisik za proizvodnju energije iz glukoze ponovno oslobađajući CO_2 u atmosferu. Otopljeni kisik u vodi igra ključnu ulogu u održavanju vodenih ekosustava, poticanju aeracije, te omogućava disanje vodenih organizmima poput riba. [11,12,13]



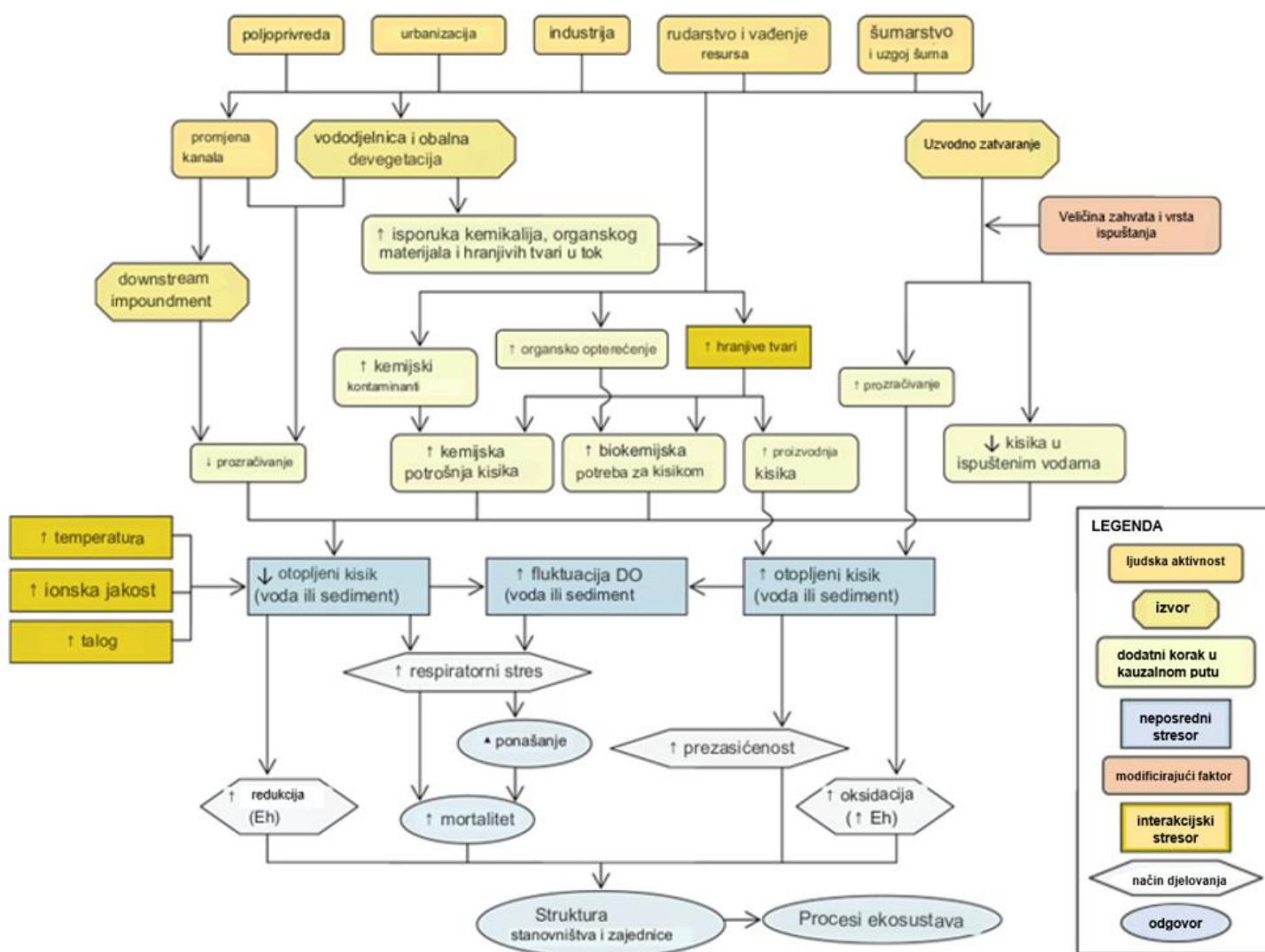
Slika 2. Prikaz procesa kruženja kisika [14]



Slika 3. Prikaz procesa kruženja otopljenog kisika [15]

2.1.2. Fizikalno-biokemijska svojstva otopljenog kisika (DO)

Fizikalna, biološka i kemijska svojstva otopljenog kisika omogućuju bolje razumijevanje problematike vezane s upravljanjem okoliša, točnije održavanjem i očuvanjem vodenih ekosustava [16]. Kako je već spomenuto, osim utjecaja i potrebe same flore i faune za kisikom, kvaliteta vode utječe i na čovjeka pa je stoga potrebno proučavati utjecaj različitih čimbenika na koncentraciju DO kako bi kakvoća vode ostala na prihvatljivoj razini. Također, brzina proizvodnje kisika odnosno dospjeća u sam vodeni ekosustav, ovisi o različitim fizikalno-kemijskim svojstvima određenog vodenog sustava. Svojstva poput temperature vode, atmosferskog tlaka, postojeće količine otopljenog kisika u vodi predstavljaju samo neke od primjera (Slika 4.). [6,9]



Slika 4. Jednostavan konceptualni dijagram različitih utjecaja povezanih s otopljenim kisikom [13]

Čimbenici koji utječu na koncentraciju otopljenog kisika u vodi mogu se svrstati u dvije skupine, biotičke i abiotičke. [17]

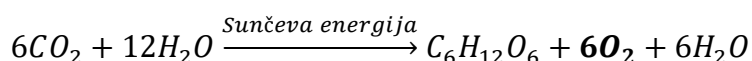
Biotički čimbenici su svi uzajamni utjecaji živog bića na drugo živo biće, populaciju i okoliš. S druge strane, **abiotički čimbenici** su svi utjecaji neživog bića na druga živa bića i okoliš. Navedeni čimbenici usko su povezani, nadopunjuju jedni druge u *preživljavanju*, a zajedno čine ekosustav. Na Slici 5. prikazani su neki od utjecajnih biotičkih i abiotičkih čimbenika pri čemu su neki od biotičkih fotosinteza, aerobno disanje, BPK i eutrofikacija, a abiotičkih temperatura, salinitet, atmosferski tlak i dr.. U ovome radu neki od primjera bit će spomenuti i sažeto obrazloženi kasnije u radu. [18]



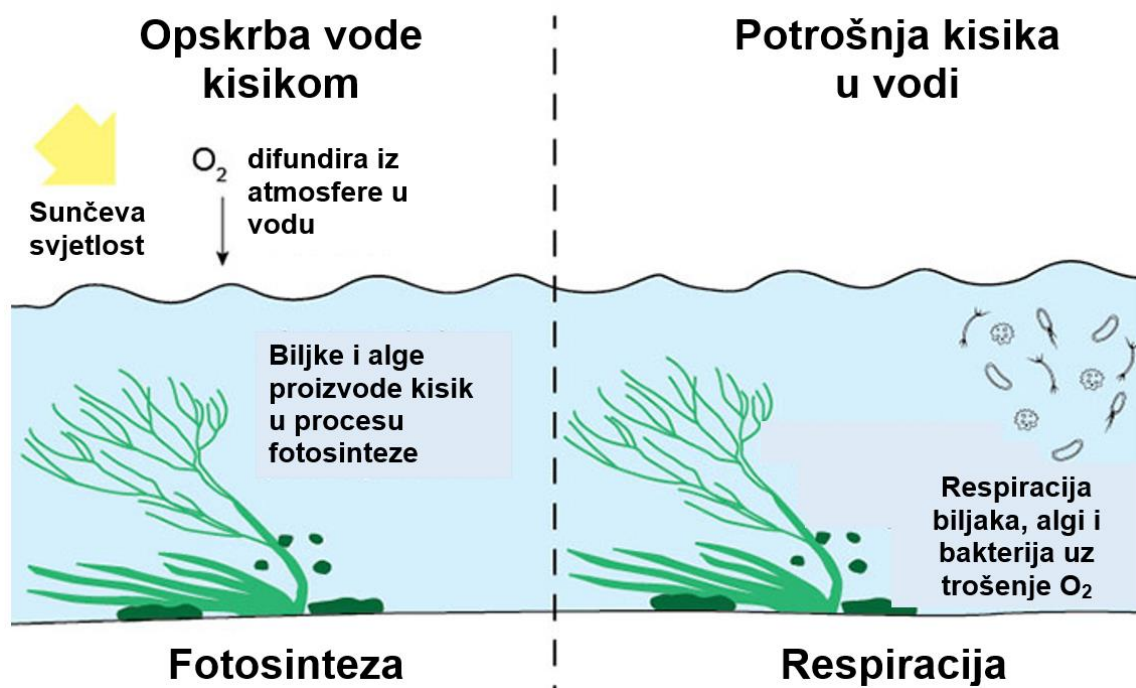
Slika 5. Prikaz biotičkih i abiotičkih čimbenika otopljenog kisika [17]

2.1.2.1. Biotički čimbenici

Optimalna kvaliteta vode sadrži potrebnu količinu kisika za normalno funkcioniranje aerobnih organizama tijekom dana pri čemu se dio toga kisika dobavlja kao rezultat procesa **fotosinteze**, odnosno njegov nusprodukt, koji provode biljke te alge u određenom vodenom ekosustavu [17]. U jednadžbi fotosinteze, O_2 predstavlja unos kisika u vodu, a odnos DO proizvedenog fotosintezom i potrošenog respiracijom organizama uglavnom je neutralan ili vrlo malenog iznosa uzimajući u obzir da se noću fotosinteza aktivno ne odvija [6]. Navedena tvrdnja može se potvrditi iz priložene opće jednadžbe fotosinteze:



Nasuprot tome, **aerobno disanje (respiracija)** s ulogom održavanja života troši kisik kako bi izdvojilo energiju iz energetski bogatih molekula ugljika oksidacijom ugljika u CO_2 kao i redukcijom kisika u H_2O . S obzirom na to, javlja se dnevni ciklus kisika. Zbog potreba za disanjem, koncentracije otopljenog kisika su najviše sredinom do kasnog poslijepodneva (stopa fotosinteze najveća), a najniže neposredno prije zore (stopa fotosinteze najniža). Oba čimbenika prikazana su na Slici 6. [17]

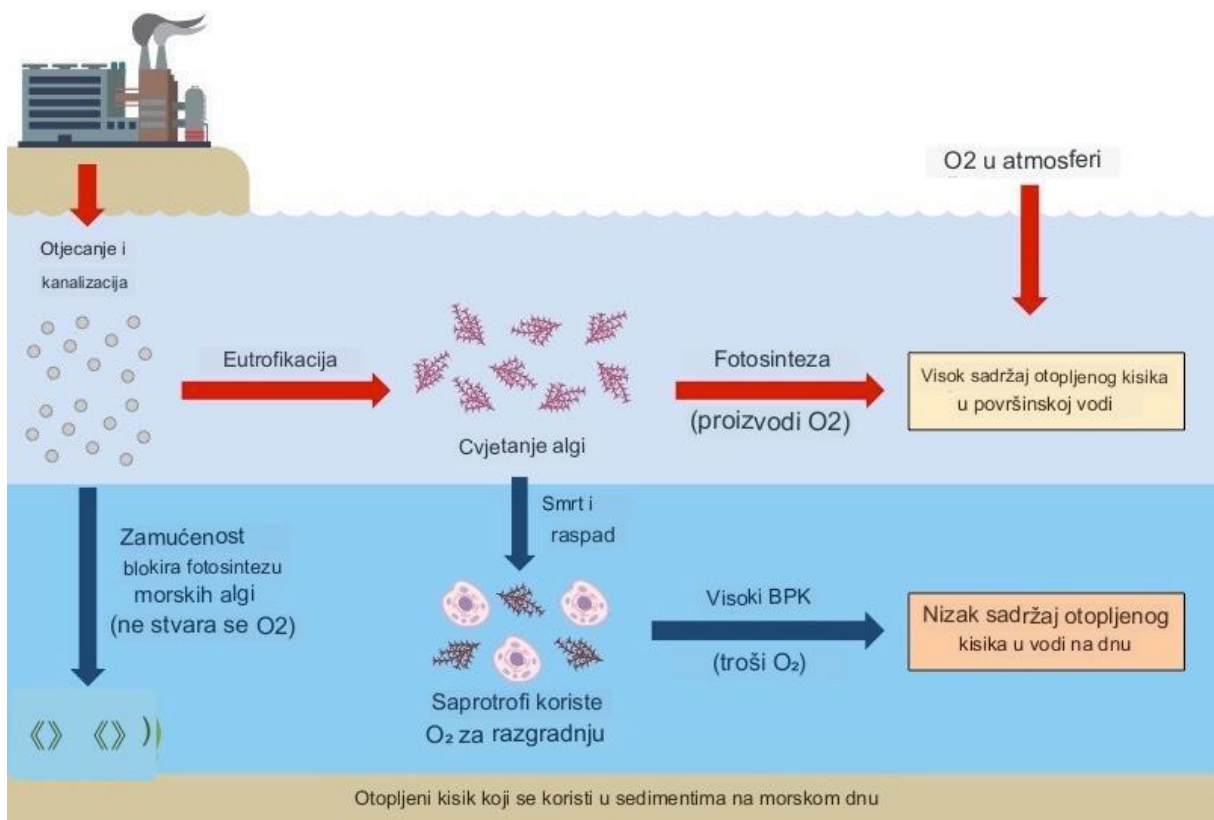


Slika 6. Princip opskrbe i potrošnje kisika u vodenim ekosustavima [19]

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) i **kemijska potrošnja kisika (KPK)** dva su značajna paramtera koji ukazuju na ukupno organsko opterećenje ispitivane otpadne vode. BPK je pokazatelj koliko je aerobnim heterotrofnim bakterijama i ostalim mikroorganizmima potrebno O_2 za biokemijsku oksidaciju organske tvari u nekom uzorku otpadne vode kod odgovarajuće temperature i u određenom vremenu. Više organske tvari otopljeno u otpadnoj vodi rezultira većom potrošnjom O_2 kojeg mikroorganizmi koriste za oksidaciju navedenih tvari do CO_2 ili H_2O . S druge strane, KPK predstavlja ekvivalentnu količinu O_2 koja je potreban za oksidaciju organske tvari u uzorku otpadne vode s jakim kemijskim oksidansom. S obzirom da je biorazgradnja organske tvari u otpadnoj vodi dugotrajan proces, najčešće se koristi BPK_5 (petodnevna biokemijska potrošnja kisika) čije je vrijeme inkubacije/ispitivanja 5 dana. Ukratko, prilikom određivanja koriste se Winkler boce koje se pune razrijeđenim uzorkom otpadne vode kako mikroorganizmi ne bi potrošili sav otopljeni O_2 ili se čak po potrebi dodaje miješana kultura mikroorganizama (cjepivo) ukoliko uzorak ne sadrži dovoljno mikroorganizama. Pritom se mogu koristiti dvije od navedenih boca pri čemu se u jednoj titrimetrijski odredi koncentracija kisika dok se druga stavlja na inkubaciju 5 dana pri $20^\circ C$. Nakon dobivenih vrijednosti, može se izračunati BPK_5 iz razlike početne i koncentracije preostale nakon 5 dana. Takva razlika izražava se u $mg O_2/dm^{-3}$, a predstavlja koncentraciju O_2 koju su mikroorganizmi potrošili za oksidaciju organske tvari tijekom 5 dana. Organske i otopljene tvari koje sami mikroorganizmi ne mogu oksidirati, ne ulaze u račun vrijednosti BPK_5 , ali se u tom slučaju koristi i analitička metoda KPK. [20]

Eutrofikacija (od riječi *eu-* + *-trofikacija*), jest starenje vodenih ekosustava koje predstavlja ozbiljni globalni problem, a uzrokovana je prekomjernim opterećenjem hranjivim tvarima (dušikom i fosforom) kao rezultat ljudskih aktivnosti i pogoršanih klimatskih promjena [21,22]. Ovaj prirodni fenomen, iako dosta sporo, smanjuje kvalitetu vode povećavajući rast algi i vodenih biljaka čime se troši odnosno smanjuje količina otopljenog kisika u vodi. Takav proces može imati ozbiljne posljedice na vodene ekosustave poput masovnog odumiranja organizama te ujedno imati i dugoročne ekološke posljedice, a sam proces prikazan je na Slici 7. [23].

Isto tako, uvođenjem **organske tvari** i odvođenjem takve vrste otpada iz različitih ljudskih aktivnosti od kućanstva do industrije te poljodjelstva dramatično se smanjuje DO u vodi. Zbog djelovanja mikroorganizama dolazi do povećane potrošnje kisika u vodi [3,4]. Otpad raznih industrija, poput organskog otpada, zahtijeva kisik koji bakterije razgrađuju. Bakterije i drugi mikroorganizmi koriste kisik za aerobno disanje, tj. oksidaciju organskih spojeva. Tijekom ovog procesa, veće organske molekule razgrađuju se na manje molekule i jednostavnije spojeve poput vode (H_2O) i ugljičnog dioksida (CO_2), a posljedično i na druge anorganske i/ili mineralne hranjivih tvari [24]. U takvom otpadu dolazi do različitih kemijskih i biokemijskih procesa oksidacije organskih, ali i anorganskih tvari (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH^+ , H_2S , CH_4 , H_2 , itd.) [9].

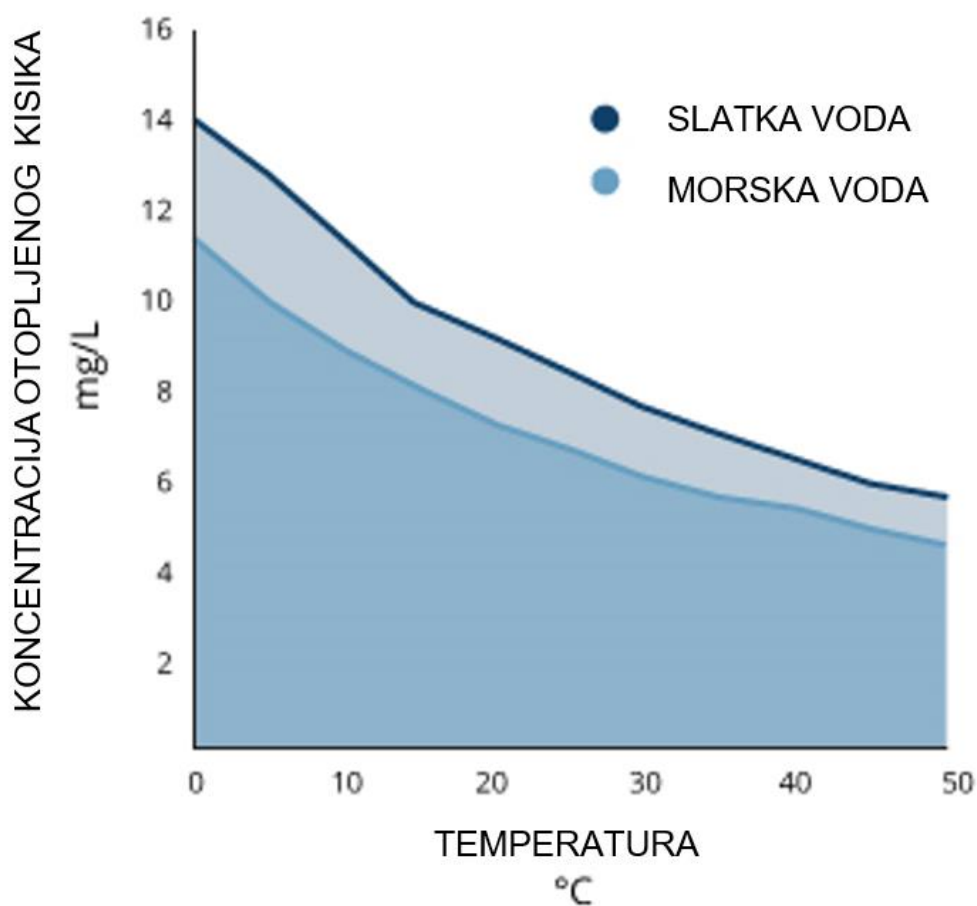


Slika 7. Eutrofikacija u vodenom ekosustavu [25]

2.1.2.1. Abiotički čimbenici

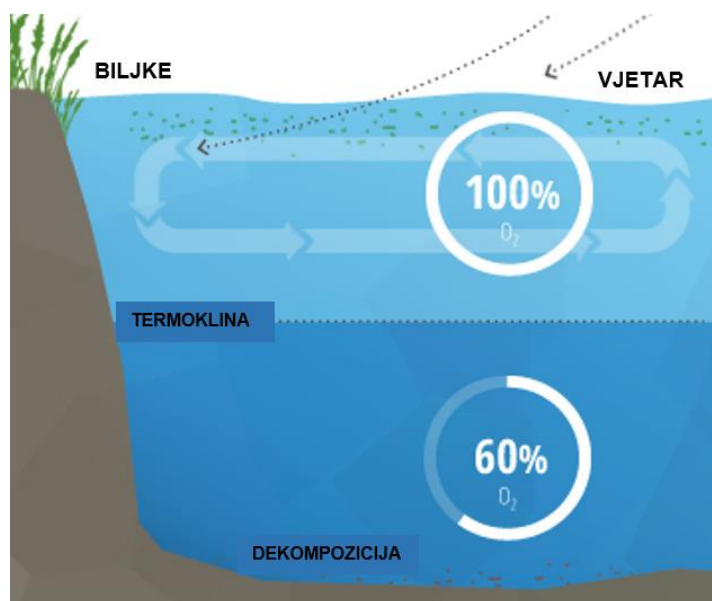
Veliki utjecaj na koncentraciju DO, osim biotičkih, imaju i abiotički čimbenici. Količina kisika koja se može otopiti u vodi ovisi o parametrima poput temperature vode, nadmorske visine, atmosferskog tlaka, saliniteta, sedimentacije i drugih (Slika 8.). [6,17]

Temperatura vode jedan je od najutjecajnijih abiotičkih čimbenika zbog velike uloge u opstanku živih organizama u vodi kao i zbog utjecaja na sadržaj otopljenog kisika i postotka razgradnje organske tvari [16]. Gledajući samo utjecaj temperature na otopljeni kisik na relativnoj razini, viša temperatura rezultira niskom količinom/topljivosti otopljenog kisika, odnosno pri nižim temperaturama većom količinom otopljenog kisika. Razlog tome je što više temperature vode rezultiraju povećanim molekularnim vibracijama te lakšim isplinjavanjem u atmosferu. [6,17]



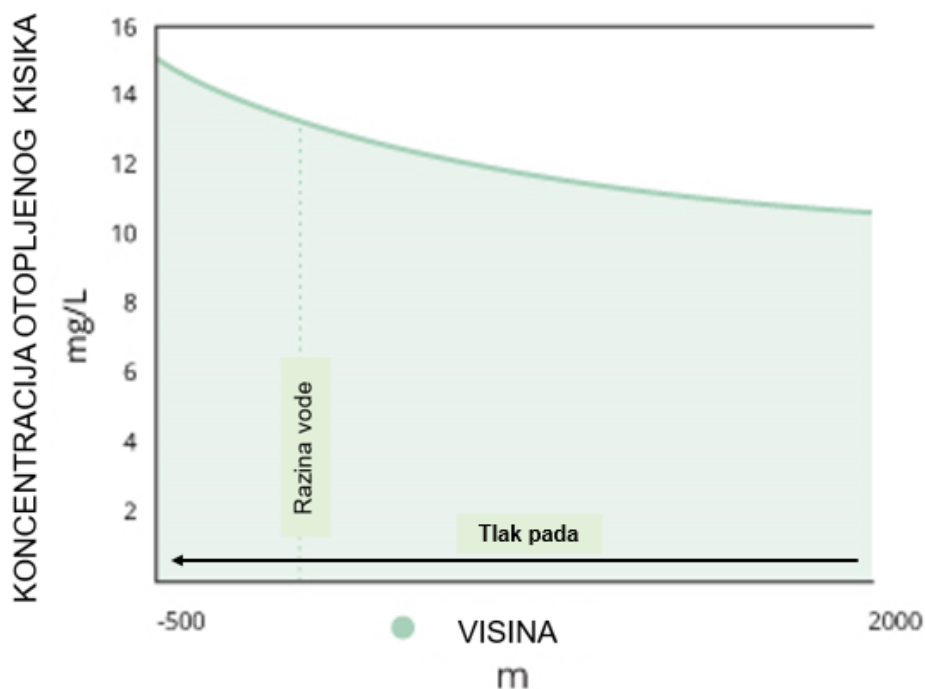
Slika 8. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije DO o temperaturi vode [26]

Nadmorska visina isto tako ima veliku ulogu u koncentraciji DO u vodi jer atmosferski O₂ manje gustoće na većim nadmorskim visinama. Voda na nižim nadmorskim visinama može sadržavati više DO nego voda na višim nadmorskim visinama. Kod tijela u vodi, tijela koja su na većoj **dubini** (dalje od površine vode) s manjom površinom imat će manju mogućnost otapanja O₂ od tijela koja su veća i bliže površini jer su *plitka* tijela većom površinom izložena atmosferi. Drugim riječima, koncentracije DO zasićenja bit će niže nego u vodi na površini mora gdje je atmosferski O₂ gušći. Također, osim toga što je voda plića, koncentracija DO je veća zbog utjecaja vjetra koji stvara valove na površini i tako povećava količinu DO. Također, vodene biljke koje žive u područjima više ispunjenim svjetlošću, tj. plićim vodama, stvaraju DO kao nusproizvod fotosinteze (Slika 9.) kako je već prijašnje spomenuto u ovome radu. [11,17]



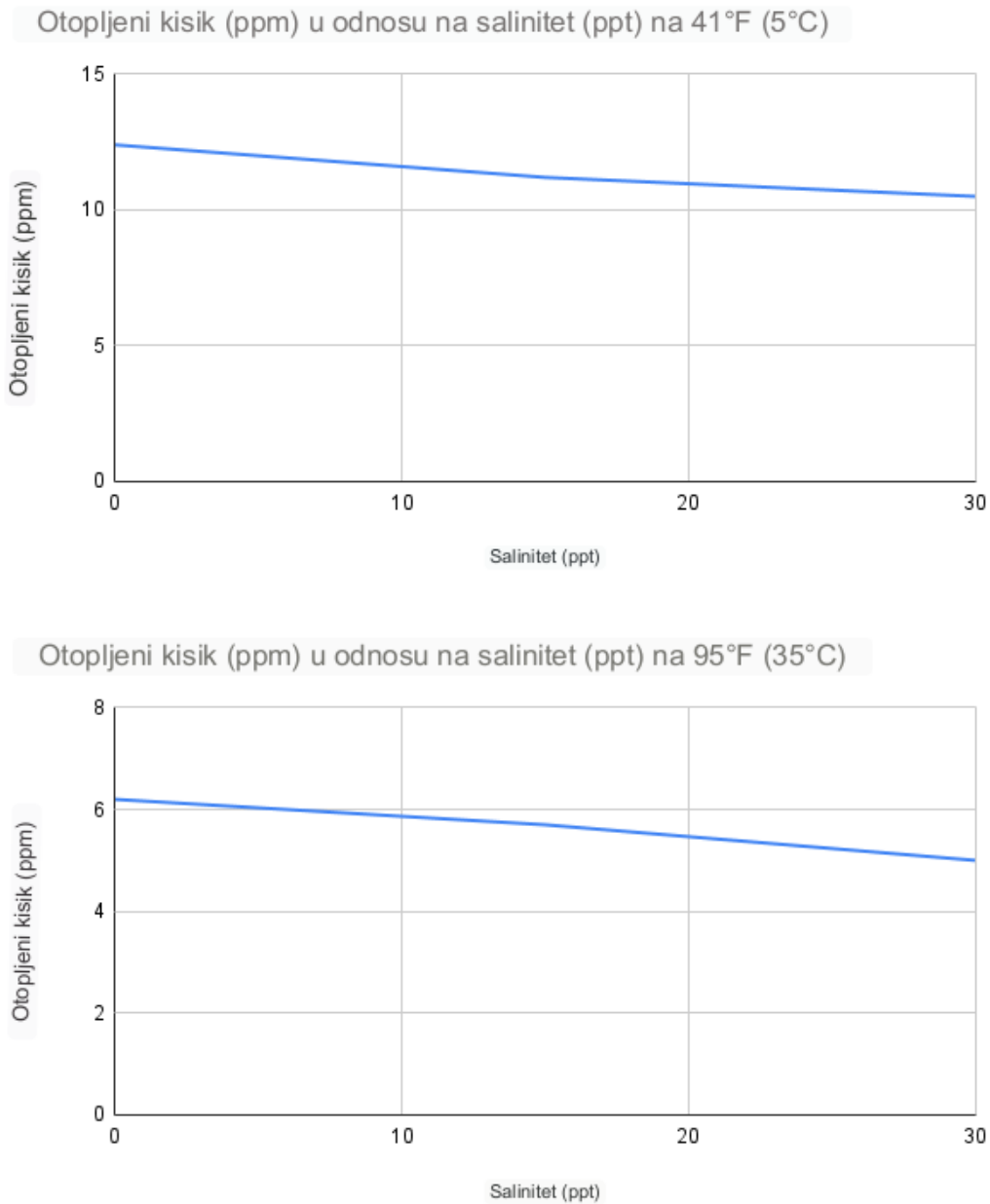
Slika 9. Prikaz utjecaja vjetra na izmiješanost i koncentraciju otopljenog kisika na različitim dubinama [26]

Na većim nadmorskim visinama, gdje je **atmosferski tlak** niži, koncentracija otopljenog kisika u vodi je manja jer voda pod nižim tlakom može zadržati manje molekula kisika kako je prikazano na Slici 10. S druge strane, na nižim nadmorskim visinama s višim atmosferskim tlakom, voda ima sposobnost zadržavanja većih količina otopljenog kisika. Navedene tvrdnje mogu se objasniti na način da niži atmosferski tlak nad vodom stvara manji pritisak na kisik da se otopi u vodi, što rezultira smanjenom koncentracijom otopljenog kisika u vodi na nižim nadmorskim visinama. Hidrostatski tlak se vodi istim pravilom pa tako viši tlak rezultira većom koncentracijom DO. Pri većim hidrostatičkim tlakovima voda, zadržava se više DO bez gubitka, a to uvjetuje nižu zasićenost otopljenim kisikom pri istoj koncentraciji. [11]



Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije DO o razini vode [26]

Razina **saliniteta** također utječe na razinu otopljenog kisika, što je ključno za život u vodenim ekosustavima. Salinitet ima značajnu ulogu u količini kisika u vodi. Povećanje saliniteta uzrokuje značajan pad razine otopljenog kisika. Na primjer, slana voda sadrži čak 20% manje otopljenog kisika u usporedbi sa slatkom vodom. Slatka voda ima sposobnost apsorbiranja više kisika od slane vode jer kada se salinitet povećava, topljivost kisika opada. Prisutnost iona soli u vodi izaziva slabiju interakciju između polarne molekule vode i nepolarnih molekula kisika što omogućuje lakše otplinjavanje kisika u atmosferu jer se veći broj molekula kisika troši u interakcijama s anionima i kationima samih soli. Ukratko, povećanje koncentracije soli smanjuje sposobnost vode da otapa plinove, uključujući kisik ili ugljični dioksid. Kada se ionske soli dodaju u vodu, privlače molekule vode, smanjujući topljivost otopljenih molekula kisika. Iako salinitet utječe na topljivost kisika, temperaturni učinak koji je prethodno objašnjen, ima veći utjecaj na njeno smanjenje, bez obzira na razinu saliniteta kao što je prikazano na Slici 11. [27]



Slika 11. Usporedbe odnosa između otopljenog kisika, saliniteta i temperature [27]

Od abiotičkih čimbenika, važan je čimbenik poput **sedimenta** koji mogu spriječiti DO da proдре u intersticijska područja² i **hranjivih tvari** kod kojih porast sadržaja može dovesti do pretjeranog rasta biljaka i istovremenim smanjenjem DO zbog disanja i razgradnje kao što je već spomenuto kod eutrofikacije. [3]

² Mali međuprostori ili praznine između čestica u tlu, sedimentima ili drugim materijalima. [14]

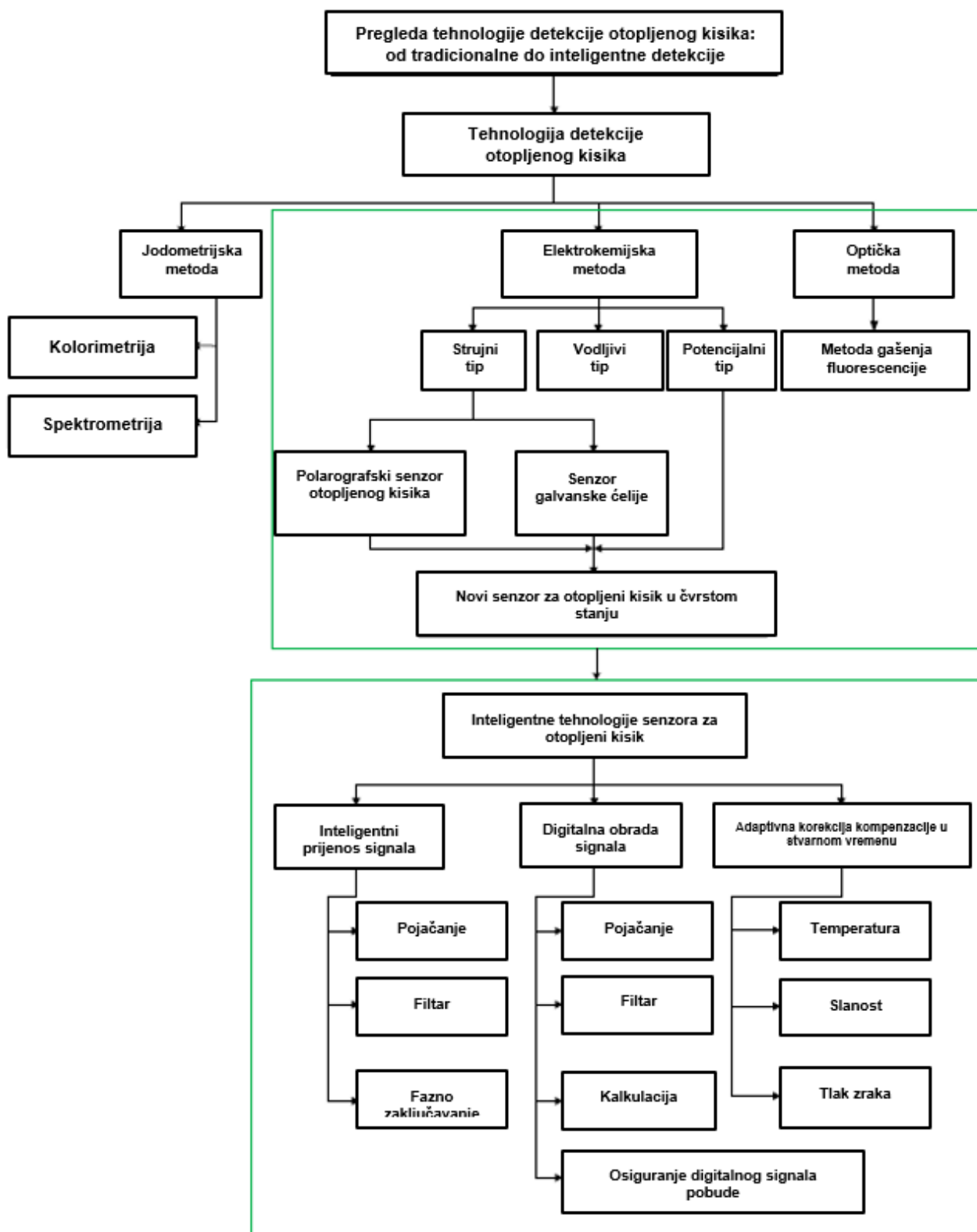
2.2. PRIHVAĆENE METODE MJERENJA DO U VODI

Mjerenje i kontrola kvalitete (Slika 12.) otopljenog kisika od velike su financijske i praktične važnosti kako bi se što učinkovitije i prediktivnije upravljalo vodenim ekosustavima zbog njegove samoregulirajuće sposobnosti održavanja okoliša. [2,4,6]

Kako je promjena DO kontinuirani dinamički proces, koncentraciju otopljenog kisika potrebno je što točnije i preciznije mjeriti u stvarnom vremenu. Naime, visoka koncentracija otopljenog kisika pogoduje razgradnji onečišćujućih tvari u vodi što ukazuje na mogućnost brzog pročišćavanja vode. Nasuprot tome, niska koncentracija otopljenog kisika dovodi do spore razgradnje onečišćujućih tvari u vodi. [5]

Koncentracija otopljenog kisika izražava se u različitim jedinicama koje sve nose iste informacije. Postoje jedinice poput gravimetrijskih jedinica ($\mu\text{mol O}_2/\text{kg}$) i volumetrijskih jedinica ($\mu\text{mol O}_2/\text{L}$, mLSTP O_2/L , mg O_2/L) te hPa ili % zasićenja O_2 . Koncentracija kisika u vodi najčešće se navodi kao koncentracija u miligram DO po litri vode (mg/L) ili postotak zasićenja iako je za Winklerovu titraciju najčešća $\mu\text{mol O}_2/\text{L}$. Gravimetrijska i volumetrijska koncentracija kisika može se pretvoriti množenjem/dijeljenjem s gustoćom otopine (masa po volumenu). [6,31]

S obzirom da vanjski čimbenici okoliša lako uzrokuju smetnje u detekciji otopljenog kisika, tradicionalne metode detekcije više ne mogu adekvatno zadovoljiti zahtjeve mjerenja poput točnosti, stabilnosti i brzine odziva, stoga je počela upotreba *inteligentnih* metoda kako bi se nadomjestili određeni nedostaci. U nastavku bit će sažet pregled tehnologije detekcija otopljenog kisika od tradicionalnih do inteligentnih metoda kao što je prikazano na Slici 12. [5]



Slika 12. Pregled metoda određivanja koncentracije otopljenog kisika [5]

2.2.1. Jodometrijska metoda i njezina poboljšanja

2.2.1.1. Osnove jodometrijske metode

Jodometrijska ili Winklerova metoda je tradicionalna laboratorijska analitičko-kemijska metoda i prva je međunarodno priznata referentna metoda za određivanje koncentracija otopljenog kisika [5]. Također, poznata je i kao volumetrijska analiza, a iako je prilično jednostavna i pouzdana za mjerenje DO može biti jedna od preciznijih i pouzdanijih metoda za tu namjenu. Osim toga to je destruktivna kemijska titracija i temelji se na reakciji DO s dvovalentnim ionima mangana (Mn^{2+}). Može se pronaći relativno jeftina u kompletima nekoliko proizvođača (Slika 13.) [6].



Slika 13. Komplet za izvođenje jodometrijske metode [11]

2.2.1.2. Postupak rada jodometrijske metode

Sažeto načelo jodimetrije sastoji se od sljedećih koraka:

1. Nakon dodavanja poznate količine otopljenih dvovalentnih iona mangana i jodida uzorka, uzorci vode poznatih volumena se tretiraju manganovim sulfatom, alkalnim kalijevim hidroksidom i kalijevim jodidom (dolazi do povećanja pH dodavanjem baze) i boca se začepi.
2. Nastaje netopljivi talog manganovog hidroksida, $Mn(OH)_2$, koji je inherentno nestabilan, s vremenom se spaja s otopljenim kisikom u proizvodnju manganske kiseline.
3. Otopljeni kisik prisutan u uzorku oksidira ekvivalentnu količinu taloga manganovog hidroksida i tvori kemijski različite hidrokside.
4. Uzorak se zakiseli koncentriranom sumpornom kiselinom, dolazi do otapanja taloga, tj. pretvaranja $MnO(OH)_2$ u mangan sulfat koji djeluje kao oksidacijsko sredstvo oslobađajući slobodni jod (I_2) izvorno potrošen u otopini.
5. Stehiometrijski ekvivalentan jod otopljenom kisiku u uzorku titrira se standardnom otopinom natrijeva tiosulfata ($Na_2S_2O_3$) ili fenilarsin oksidom te škrobnim indikatorom mjeri količina oslobođenog joda (titrira se do krajnje točke indikatora škroba).
6. Prisutna je plava boja otopine sve dok je prisutan I_2 , a kada se tiosulfatom ukloni sav I_2 iz otopine, otopina se izbistri.
7. Volumen tiosulfata upotrijebljen za bistrenje otopine iskoristi se za izračunavanje koncentracije DO u uzorku. [5,6,28]

2.2.1.3. Metode poboljšanja jodimetrije

Winklerova metoda, jednostavna, ali zamorna i dugotrajna metoda (često potreban velik broj uzoraka) u kasnijim istraživanjima dobila je različita poboljšanja, uglavnom kako bi se pojednostavio proces skraćivanjem potrebnog vremena izvođenja. Ukratko su opisana poboljšanja Winklerove metode:

a) **NOVIĆEVO POBOLJŠANJE** – postigao djelomičnu automatizaciju analitičkim pristupom ubrizgavanja protoka, KIO_3 korišten kao standard reagensa za kvantitativno određivanje koncentracije DO.

b) **HELMOVO POBOLJŠANJE** – brza metoda, s manje reagensa i dostatnom točnosti i preciznosti za svakodnevni rad pri čemu su pažljivo analizirane smetnje iz nesigurnih izvora i poboljšana gravimetrijska mjerenja svih otopina (prethodno titirao kako bi se smanjio učinak isparavanja joda i točno otkrio krajnju točku ampermetra za izračun otopljeni kisik u reagensima).

c) **SHRIWASTAVOVO POBOLJŠANJE** – uspostavio mikro-Winklerovu metodu tako da je volumen uzorka za mjerenje otopljenog kisika postavio na 7 mL te kad bi volumen bio veći, odstupanje sadržaja otopljenog kisika moglo bi se učinkovito eliminirati

d) **POBOLJŠANJE KOLORIMETRIJOM** – nekolicina znanstvenika predložila je kolorimetrijsku metodu (vizualnu kolorimetrijsku metodu) zbog brzog i stabilnog određivanja otopljenog kisika, ali kako je većinski vizualna samo je približna i dosta subjektivna metoda, umanjuje prednosti tradicionalne Winklerove metode u preciznom mjerenju. Slika 14. prikazuje aparaturu jedne takve metode.



Slika 14. Aparatura kolorimetrijske metode [11]

e) **POBOLJŠANJE SPEKTROFOTOMETRIJOM** - metoda kvantitativne ili kvalitativne analize tvari koja se temelji na mjerenju apsorpcije svjetlosti na određenoj valnoj duljini ili unutar određenog raspona valnih duljina. Otopljeni kisik u vodi potpuno je fiksiran mangan sulfatom i bazičnim kalijevim jodidom, a potpuno otopljen koncentriranom sumpornom kiselinom. [5]

2.2.2. Elektrokemijska metoda

Elektrokemijska metoda je uobičajena i često korištena metoda mjerenja otopljenog kisika zbog ostvarivanja *online in situ* mjerenja. To su mjerenja mjerenje koja koristeći tehnologije omogućavaju automatsku i neprekidnu dostupnost podataka izravno na mjestu mjerenja u stvarnom vremenu bez potrebe za ručnim prikupljanjem, analizom putem interneta ili drugih komunikacijskih mreža. Bez obzira na njihovu široku upotrebu, tradicionalni elektrokemijski senzori pokazali su se kao loš dugoročni odabir. Iako se vrijednosti podataka mogu zadržati unutar granica redovitim kalibracijama, zbog degradacije anode i potrošnje elektrolita s vremenom ne zadovoljavaju željenu točnost i preciznost izmjerenih vrijednosti nakon dužeg vremena upotrebe. Značajnim poboljšanjima poput mogućnosti kontinuiranog mjerenja u stvarnom vremenu i novim osjetljivim materijalima riješio se prije navedeni problem. [5,31]

Elektrokemijski senzori za otopljeni kisik mogu se podijeliti prema njihovim različitim izlaznim signalima na senzore amperometrijske (strujni tip), potenciometrijske (potencijalni tip) i konduktometrijske metode (vodljivi tip).

a) **Senzori vodljivog tipa** temelje se na promjeni vodljivosti otopine elektrolita nakon oksidacije ili redukcije.

b) **Senzori potenciometrijskog tipa** registriraju promjenu koncentracije otopljenog kisika kroz promjenu potencijala elektrode zbog odnosa potencijal elektrode s koncentracijom mjerene komponente. [5]

c) **Amperometrijski senzori** prekriveni membranom obično se koriste za *online in-situ* mjerenje kisika u vodama (Slika 15.). Kod mjerenja otopljenog kisika, od prije gotovo 50 godina dostupni su elektrokemijski senzori temeljeni na načelu opisanom u patentu H. A. Clarka. Tako je Clarkova ćelija, odnosno amperometrijski senzor prekriven membranom, predstavljala značajan korak naprijed u kontinuiranom praćenju otopljenog kisika iako je zbog prije spomenute nužnosti za čestim održavanjem imala velika ograničenja. Koristi uronjivu elektrodu prekrivenu membranom koja je pričvršćena na mjerač koji daje izravna očitavanja u mg/L ili postotak zasićenja. Posebno su korisni u uvjetima koji nisu pogodni za korištenje jodometrijskih metoda i za *in situ* mjerenja na terenu pa tako postoje razni komercijalno dostupni senzori koji pružaju izvrsnu metodu za mjerenje DO u jako zagađenim i/ili obojenim otpadnim vodama. [28]



Slika 15. Membranska elektroda koja se koristi za mjerenje otopljenog kisika [6]

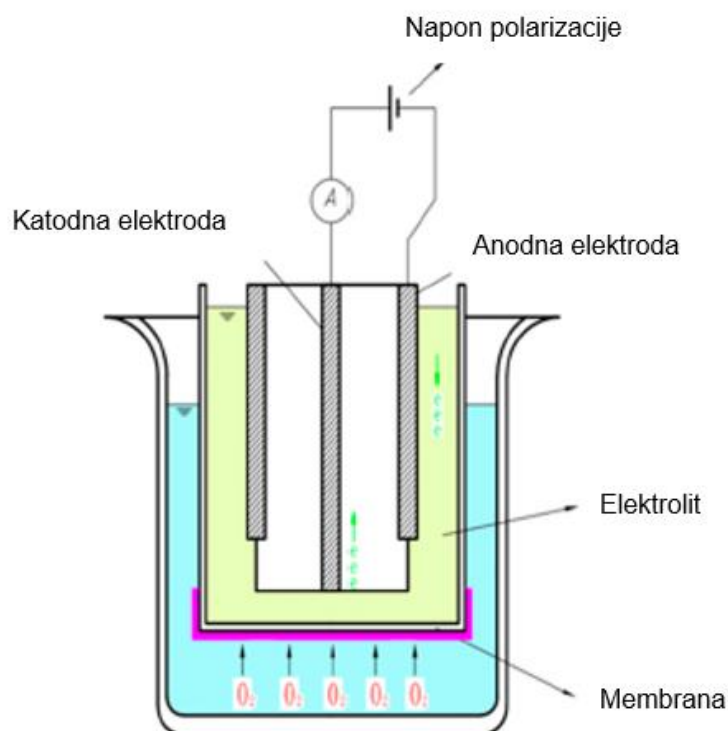
Strujni odnosno amperometrijski senzori mogu se dodatno podijeliti na polarografske s Clarkovim elektrodama i galvanske (anoda i katoda u otopini elektrolita), unutar koje je najčešća primjena polarografski senzor otopljenog kisika. [5,11]

2.2.2.1. Polarografski senzor otopljenog kisika

Polarografija je metoda za određivanje koncentracije tvari u otopini mjerenjem krivulje struja–potencijal ili potencijal–vrijeme polariziranih elektroda tijekom elektrolize.

Prvi polarografski senzori koristili su par golih elektroda za mjerenje otopljenog kisika, a elektroda je bila uronjena izravno u otopinu tako da je površina elektrode lako kontaminirana nečistoćama u otopini koja se ispituje. Također, trebalo ih je polarizirati prije upotrebe jer tradicionalni proces polarizacije traje dugo te je teško ispuniti zahtjeve u stvarnom vremenu. [5]

S obzirom na te nedostatke, Clark je predložio elektrodu presvučenu filmom omotanu polimernim plastičnim filmom i poboljšao strukturu polarografske elektrode. Sonda takvog *modernog* polarografskog senzora za otopljeni kisik uglavnom se sastoji od metalne radne i pomoćne elektrode, tankog organskog filma, tj. membrane koji propušta zrak i unutarstaničnog elektrolita koji odvaja ćeliju i otopinu elektrolita (osigurava povezanost elektroda) od ispitne otopine. Tako zadržava tanki sloj elektrolita u izravnom kontaktu s katodom. Također, između dviju žica su dodane elektrode kako bi oblikovale petlju (Slika 16). [5,28]



Slika 16. Strukture polarografske sonde senzora za otopljeni kisik [5]

Princip funkcionira tako da kada se visok napon primijeni između radne i pomoćne elektrode, molekule kisika se reduciraju na radnoj elektrodi, dopuštajući da više atoma kisika difundira kroz selektivni zrakopropusni film stvaranjem difuzijske struje. Redukcija se na površini katode odvija s dovoljno negativnim naponom, kisik se reducira uz dovoljno velik prednapon kako ne bi smanjio druge vrste. [5,28]

Unatoč mjernim ograničenjima, primjena spomenutih senzora i dalje je prisutna nakon određenih poboljšanja. Koriste se u detekciji prirodnih voda i kanalizaciji radi jednostavne strukture, dugog vijeka trajanja, širokog raspona, visoke točnosti i mogućnosti *online* mjerenja, a bitna karakteristika poboljšanja je prevladavanje problema lakog onečišćenja elektrode u ranoj fazi. [5]

2.2.2.2. Senzor tipa galvanske ćelije

Galvanska ćelija, odnosno galvanski senzori, također su često korišteni elektrokemijski senzori za otopljeni kisik. Struktura takvog tipa galvanske ćelije su slične polarografskim sensorima, a reakcija redukcije se događa kada molekule kisika u uzorku vode dođu do katode. Za razliku od polarografskih, nije potreban dodatni polarizacijski napon. Princip senzora za otopljeni kisik galvanskog tipa osmislio je Han Peng koristeći aktivnu bakrenu elektrodu kao anodu, zlatnu elektrodu kao katodu i otopinu KOH kao elektrolit. Zbog financijskih i drugih ograničenja, najčešće se koriste za mjerenje otopljenog kisika. Spomenuti senzori, uz potenciometrijske senzore, također imaju vrlo široku upotrebu zbog mogućnosti lakog *online* mjerenja i jednostavnosti konstrukcije.

Unatoč svemu navedenom, tekući elektrolit povećava poteškoće u proizvodnji senzora i smanjuje trajnost senzora. Kao rješenje na taj problem, novi elektrokemijski senzori u čvrstom stanju koriste čvrsti elektrolitski materijal (hidrogel), što omogućava lakšu minijaturizaciju (jednostavnost izrade ultratankih elektroda). Osim toga, omogućavaju bolju stabilnost i pouzdanost, veću sigurnost prilikom rukovanja, a najbitnije produljuju vijek trajanja senzora u usporedbi sa sensorima tekućeg elektrolita. [5]

Ovakva podjela može se smatrati sažetom podjelom s obzirom da postoje i ostali senzori koji se temelje na drugima pretvorničkim načelima, poput induktivnih, konduktometrijskih i magnetskih senzora, ali i senzora mase i termičkih senzora čiji detaljniji opis nije prikazan u ovome radu obzirom da nemaju veliku primjenu u mjerenju koncentracije otopljenog kisika. [29]

2.2.3. Optička metoda

2.2.3.1. Optički senzor

Razvoj poluvodiča od 1940. do 1950-ih doveo je do kompaktnih, jeftinijih i učinkovitih uređaja za osjet svjetlosti poput optičkih senzora. [33] Optički senzori su se kroz povijest pokazali kao vrlo jednostavni i isplativi uređaji, ali isto tako da dopuštaju prilično sofisticirane primjene s više senzora. Istraživanja u području navedenih senzora zahtijevaju interdisciplinarno razumijevanje principa detekcije, osjetljivog sloja, kinetike i termodinamike interakcijskih procesa i fluidike³. Jedan od najmlađih predstavnika optičkih senzora su svjetlovodni senzori, a počinju se razvijati pojavom prvih kvalitetnih komunikacijskih svjetlovoda u uvjetima nepovoljnim za klasične senzorske metode za distribuirana mjerenja temperature, vibracija i naprezanja. [16]

Optički senzor je senzor koji koristi optička vlakna ili osjetni element za pretvaranje svjetlosnih zraka u elektroničke signale. Općenito, ovaj senzor je bitan dio većeg sustava koji uključuje izvor svjetlosti, senzor i sam mjerni uređaj. Primjenjuju se za beskontaktnu detekciju, otkrivanje i mjerenje različitih fizikalnih i kemijskih veličina [33]. U području kvalitete i obrade voda, posljednjih godina prisutan je obećavajući napredak i sve veća upotreba optičkih senzora kod mjerenja različitih vrsta otopljenih sastojaka poput nitrata, organske tvari (DOM⁴) i otopljenog kisika, ali i mjere relativne bistrine vode – zamućenosti [30].

Iako postoje različite podjele optičkih senzora koje se temelje na različitim karakteristikama istih, poput podjele prema položaju senzora na unutarne ili intrinzične (interakcija s analitom odvija se unutar puta svjetlosnog snopa) i vanjske ili ekstrinzične (interakcija se odvija izvan temeljnog optičkoga snopa) ili prema načinu rada senzora (prolazne, retrofleksne i difuzne reflektivne). Najvažnija podjela, bitna za mjerenja koncentracije ili određenih vrste otopljenih ili suspendirani sastojaka u vodi smatra se ona prema kojoj se rad samog optičkog senzora temelji na korištenoj spektrometrijskoj tehnici. Općenito, u navedenim sensorima rabe se spektrometrijske tehnike pa tako postoje optički senzori temeljeni na apsorpciji, refleksiji i refrakciji, raspršivanju, luminiscenciji i kemiluminiscenciji te drugim spektrometrijskim tehnikama [3]. Valna duljina i količina apsorbirane i emitirane svjetlosti daje važne informacije o vrsti, veličini i koncentraciji sastojaka u vodi. [30,33]

³ fluidika (prema fluid), grana fizike i tehnike, koja obuhvaća proučavanje i primjenu strujanja fluida za prenošenje i preradu informacija

⁴ engl. *dissolved organic matter* - otopljena organska tvar

2.2.3.2. Teorijske osnove optičkih senzora

Optički senzori temelje se na interakcijama svjetla (odnosno elektromagnetskog zračenja) i materije (analita) ili je pak elektromagnetsko zračenje posljedica kemijske reakcije analita. Za razumijevanje rada samoga optičkog senzora potrebno je upoznati neke teorijske osnove bez kojih sam senzor ne bi mogao funkcionirati.

Prvo je potrebno spomenuti elektromagnetsko zračenje koje se kvalitativno može opisati kao val koji čini sinusno osciliranje električnoga polja i njemu okomitog magnetskoga polja u fazi. Elektromagnetski val se kreće u vakuumu, brzinom $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ koja je u međusobnom odnosu s frekvencijom osciliranja (ν) te valnom duljinom (λ), a može se iskazati jednadžbom:

$$\lambda \nu = c \quad (1).$$

Osim navedenog, EMZ je kvantizirano, tj. ima svojstvo čestice, gdje takav kvant energije predstavlja foton. Energija fotona, gdje h predstavlja Planckovu konstantu ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), može se zapisati kao:

$$E = h\nu \quad (2).$$

Energija molekule kvantizirana je kao i energija elektromagnetskog vala, stoga mogu apsorbirati fotone, tj. energiju elektromagnetskog vala, samo točno određene energije koja se pritom mijenja (povećava). Postoji nekoliko načina zbog kojih dolazi do navedene promjene, a to su: elektronska pobuda (promjena u energiji elektrona uzrokovana UV, vidljivim ili X-zračenjem), rotacijska pobuda (promjena u energiji rotacije molekule uzrokovana dalekim infracrvenim zračenjem) i vibracijska pobuda (promjena u energiji vibracije atoma u molekuli uzrokovana infracrvenim Ramanovim zračenjem). Velika energija fotona X-zraka mogu čak uzrokovati i ionizaciju molekule.

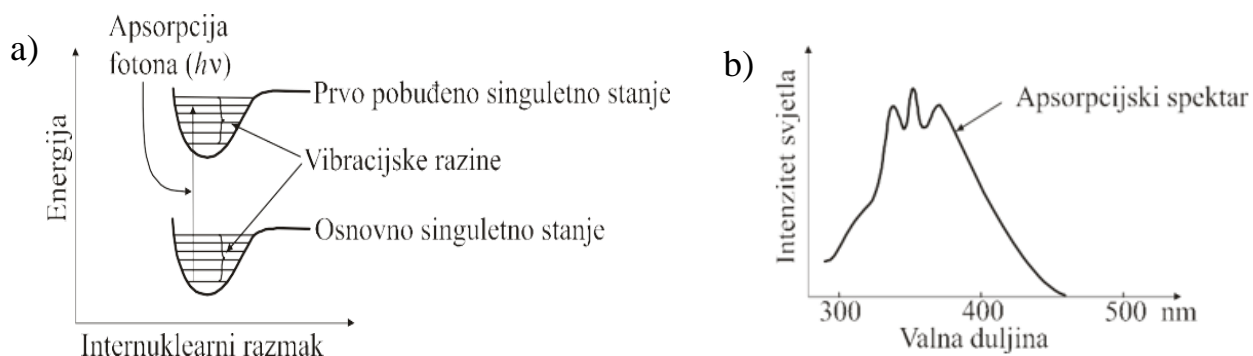
Interferencija nastaje između dviju zraka svjetlosti, a razlikujemo koherentne i nekoherentne zrake. Kod koherentnih, zrake su u fazi i interferencijom nastaje maksimalno pojačanje intenziteta svjetla dok kod nekoherentnih zrake su pomaknute u fazi i pri interferenciji nastaje pojačanje, slabljenje intenziteta ili potpuno gašenje svjetla. Tako je npr. svjetlo lasera koherentno i monokromatsko zato što sadrži zrake samo jedne valne duljine. [29]

Osim navedenih termina, prate se i apsorpcija, luminiscencija i kemiluminiscencija, raspršenje svjetla kao i refleksija te refrakcija, koji će biti ukratko objašnjeni u nastavku.

2.2.3.3. Podjele optičkih senzora za određivanje otopljenog kisika

Optički senzori temeljeni na apsorpciji

Apsorpcija elektromagnetskog zračenja, odvija se mehanizmom elektronske pobude tako da dolazi do prijelaza molekule iz elektronski osnovnog stanja u prvo pobuđeno stanje. U pobuđenom stanju molekula ostaje vrlo kratko, a pobuđena molekula gubi dio energije zbog slabih i učestalih sudara sa susjednim molekulama pri čemu se smanjuje energija vibracije. Pritom molekula prelazi iz prvoga pobuđenoga stanja u niže stanje. Mjerena je u prozirnomo mediju, uzrokovana od strane analita ili reakcijom s određenim indikatorom. Navedeni prijelazi su bezdimenzijski, odnosno energija molekule se pretvara u kinetičku energiju odnosno toplinu. Oslobođene energije vibracije su kvantizirane, a međusobno se razlikuju manje od 4 kJ/mol. Tvari uglavnom različito apsorbiraju elektromagnetske valove različite frekvencije odnosno pokazuju selektivnu apsorpciju. Apsorpcijski spektar tvari predstavlja odnos između relativne apsorpcije i valne duljine svjetla te se iz njega može očitati molekularna struktura i druga svojstva te tvari kao što je prikazano na Slici 17.



Slika 17. a) Elektronski prijelaz

b) Apsorpcijski spektar (desno) u interakciji

EM vala i materije [29]

Intenzitet elektromagnetskog zračenja I_0 (kandela, cd) smanjuje se prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Djelovanje većine optičkih senzora temelji se na apsorpciji svjetlosti, pri čemu se mjeri intenzitet svjetla pobude (I_0) prema intenzitetu propuštenoga svjetla (I). Apsorbancija (A) se definira kao veličina koja iskazuje slabljenje intenziteta svjetla pri linearnom prolazu kroz medij. Apsorpcija svjetla ovisi o svojstvima molekula koje apsorbiraju svjetlo, kao što je molarni apsorpcijski koeficijent (ϵ), koncentracija molekula koje apsorbiraju svjetlo (c) i optički put koje svjetlo prelazi putujući kroz medij (l). **Lambert-Beerov zakon** stoga povezuje navedene veličine za monokromatsko zračenje [29]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (4)$$

Interakcija EMZ i materije rezultira apsorpcijom svjetla te se odvija na razini iona atoma, tj. molekula. Mjerenje apsorpcije tako daje informaciju o broju odnosno *koncentraciji* optički aktivnih molekula (kod potenciometrijskih senzora o aktivitetu) iako ne postoji egzaktna veza aktiviteta i koncentracije analita u danom mediju. Kako međusobna interakcija molekulskih vrsta u mediju, nema utjecaja na apsorpciju, javlja se kao sekundarni učinak koji utječe na selektivnost samog senzora (npr. širenje apsorpcijskoga spektra ili učinak na trajanje luminiscencije). S obzirom na pojavu apsorpcije postoje i različiti senzori zasnovani na apsorpciji različitih snopa i/ili polja. [29]

a) Senzori temeljeni na apsorpciji prolazećeg svjetlosnog snopa

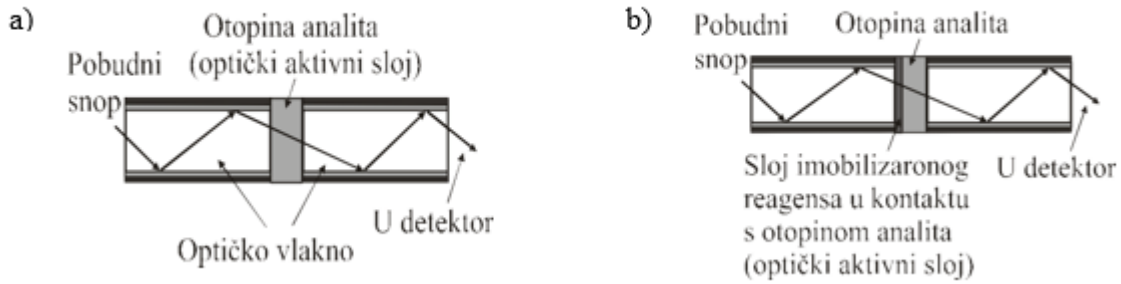
U aktivnom sloju apsorpcije prolazećega svjetlosnoga snopa odvija se apsorpcija svjetla te je u optičkim sensorima na različite načine. Na **Slici 18. a)** prikazan je najjednostavniji smještaj u prostor između dva sučeljena optička vlakna gdje kroz jedno vlakno dovodi pobudni svjetlosni signal, a kroz drugi skuplja propušteno svjetlo koje prenosi do detektora. Drugi način, **Slika 18. b)**, odnosi se kada molekule analita ne apsorbiraju svjetlo nego to čini produkt kemijske reakcije analita s odgovarajućim reagensom pa se mjerenje odvija imobiliziranjem reagensa na plastični film ili kemijskim vezanjem na optički propusni supstrat, tj. membranu u kontaktu s otopinom analita. [29]

b) Senzori temeljeni na apsorpciji prolazećeg i reflektiranoga svjetlosnoga snopa

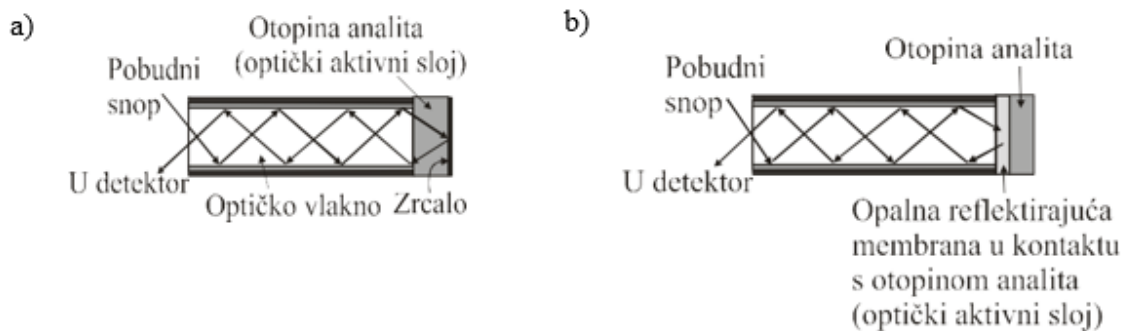
Drugi način senzora zasnovanog na apsorpciji jest mjerenje apsorpcije uz prolaz i refleksiju svjetlosne zrake pomoću jednog optičkog vlakna. Na **Slici 19. a)** prikazan je svjetlosni snop koji prolazi kroz otopinu analita, reflektira se na zrcalu i ponovno prolazi kroz otopinu analita čime se povećava osjetljivost se detekcije jer pobudni snop prolazi dvostruki optički put. Pomoću ogledala i djelitelja snopa odvajaju se pobudni i povratni svjetlosni signal i izvode iz pobudnog snopa spektrofotometra te uvode u povratni snop u spektrofotometru. Na **Slici 19. b)**, prikazan je senzor kada se molekulska vrsta analita ne apsorbira pa se reagens s kojim molekule analita daju optički aktivnu vrstu imobilizira na opalnu membranuna kojoj se svjetlo raspršuje difuznom refleksijom i dijelom vraća natrag do detektora. [29]

c) Senzori temeljeni na apsorpciji unutar utrnjujućega polja

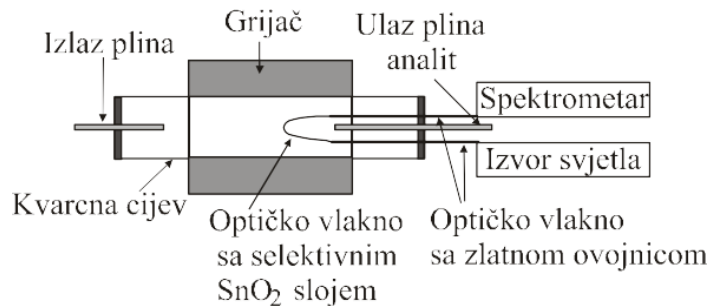
Kod senzora temeljenih na apsorpciji unutar utrnjujućega polja (**Slika 20.**) izvan srčike optičkog vlakna kojim putuje svjetlosni snop formira se utrnjujuće električno polje koje prodire do određene dubine u površinski sloj oko optičkog vlakna. Ovisno nalazi li se u površinskom sloju analit koji može apsorbirati svjetlo valne duljine utrnjujućega polja, intenzitet svjetlosnoga snopa opada zbog apsorpcije te putuje srčikom optičkog vlakna. [29]



Slika 18. Konfiguracija optičkih senzora prvog i drugog načina zasnovanih na apsorpciji prolazećega svjetlosnoga snopa [29]



Slika 19. Konfiguracija optičkih senzora zasnovanih na apsorpciji i refleksiji pobudnoga snopa prolazećeg i reflektiranoga svjetlosnoga snopa [29]

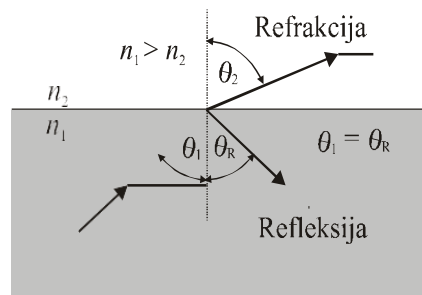


Slika 20. Primjer načela rada senzora zasnovanog na apsorpciji unutar utnjujućeg polja (protočni senzor za vodik u inertnom plinu N_2) [29]

Također, potrebno je spomenuti kako postoje i senzori zasnovani na optotermalnom efektu, koji se temelji na pojavi toplinskog učinka uzrokovanog apsorpcijom svjetla. [29]

Optički senzori temeljeni na refleksiji i refrakciji svjetla

Refleksija i refrakcija svjetla koje nastaju na graničnim površinama dviju faza s različitim indeksom loma imaju posebnu važnost u prenošenju svjetla optičkim vlaknima i plošnim vodičima valova, a može se vidjeti na Slici 21. Kada zraka svjetla koja putuje medijem većeg indeksa loma (n_1), dođe na dodirnu granicu s medijem manjeg indeksa loma (n_2), može doći do **refleksije** natrag u medij. Važno je napomenuti kako se u slučaju refleksije, mjerene u mediju nepropusnom za svjetlost, koristi imobilizirani indikator. Do **refrakcije** pak dolazi kada prelazi granicu u mediju 2, što će ovisiti o kutu kojim zrak dolazi do dodirne granice (upadni kut zrake). [29]



Slika 21. Refleksija i refrakcija svjetla na dodirnoj granici dvaju medija različitog indeksa loma [29]

U mediju većeg indeksa loma, tj. optičke gustoće, brzina svjetla je manja. Prema Maxwellovoj jednadžbi, refraktirano svjetlo (propušteno kroz granicu faza) u fazi je s upadnom zrakom i iste je frekvencije osciliranja. S obzirom da su frekvencija, valna duljina i brzina svjetla povezane jednadžbom $ln = c$, da bi se održala usklađenost u fazi, nastaje razlika loma zraka odnosno razlika u kutu upadne i refraktirane zrake što se očituje da predmet iste boje uronjen u vodu izgleda slomljeno. U refleksiji je kut refleksije jednak upadnom kutu, a odnos između indeksa loma medija upadnog kuta i kuta refrakcije iskazan je Snellovom jednadžbom koja glasi:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2. \quad (5)$$

Kritični kut (θ_k) je kut u kojem uvjet održanja usklađenosti ($\theta_2 = 90^\circ$) u fazi upadne i refraktirane zrake više nije moguć (upadni kut poraste iznad 90°) i svjetlo tada putuje uzduž granice faza za koji prema Snellovoj jednadžbi vrijedi:

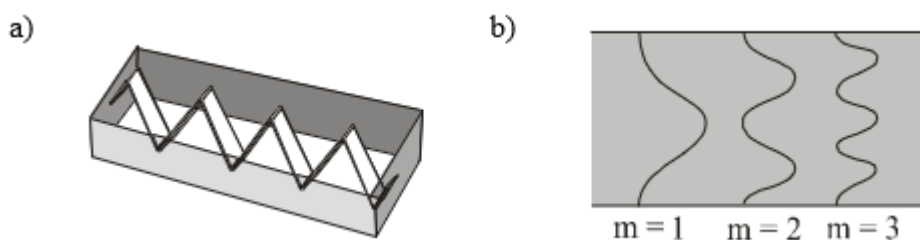
$$\sin \theta_k = \frac{n_2}{n_1}. \quad (6)$$

Ukoliko je $\theta_1 > \theta_k$, govorimo o potpunoj unutrašnjoj refleksiji jer se zraka potpuno reflektira u fazu s većim indeksom loma.

Kada su u slijedu svjetlosne zrake kojima su točke refleksije vrlo bliske na graničnoj površini, uspostavlja se kontinuirano električno polje koje penetrira u medij manje optičke gustoće, gdje mu intenzitet opada do utrnuća. To je utrnjujuće polje⁵, a na interakciji molekula analita s utrnjujućim poljem temelji se rad nekih optičkih senzora.

Kada se snop svjetla uvede u deblji plošni valovod s ovojnicom, tj. svojevrsni optički izolator, svjetlo u refleksiji odskaka od jedne do druge granične plohe (homogenog materijala manje optičke gustoće) i putuje valovodom cik-cak. Na svakoj točki refleksije nastaje utrnjujuće električno polje, a ako nema interakcije s poljem, svjetlo putuje valovodom bez gubitka intenziteta. Kod dovoljno velikog razmaka reflektirajućih ploha refleksije pojave na graničnim ploham a nemaju međusobnog utjecaja, a kod manjih razmaka između ploha reflektirajuće zrake međusobno interferiraju te se točke refleksije približe.

Rezultat toga su ograničeni i konačni brojevi kuteva refleksije pojedine valne duljine svjetla koji omogućavaju putovanje svjetla višestrukom refleksijom (Slika 22.). Takav interferencijom uspostavljeni uzorak putovanja nazivamo valovodni mod⁶. Ako djeluje u višestruko reflektirajućem načinu, svjetlo kroz plošni svjetlovod putuje kontinuirana svjetlosna vrpca, a ne kao individualna zraka. Posljedica povećanja broja višestruke refleksije, tj. preklapanja pojedinih utrnjujućih točkastih polja jest uspostavljanje kontinuiranog utrnjujućeg električnoga polja na graničnim ploham a na taj način se dobije veća aktivna površina sensoriranja. U cilindričnim optičkim nitima ista je situacija, a putovanje vala je spiralno ako je svjetlo koherentno (laser) dok kada imamo nekoherentno svjetlo, ono putuje vlaknom kontinuiranim intenzitetom. [29]



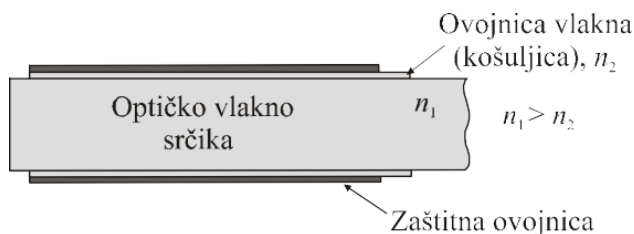
Slika 22. a) Svjetlosna vrpca u plošnom valovodu s višestrukom refleksijom (lijevo)

b) Simbolički prikaz valovodnih moda u optičkoj niti (desno) [29]

⁵ engl. *evanescent field*

⁶ engl. *guided mode*

Optičko vlakno ili srčika svjetlovoda (Slika 23.) načinjeno je od materijala koji ne apsorbira elektromagnetsko zračenje u području frekvencija koje se svjetlovodom prenose i koji ima veliki indeks loma. Za optičke senzore koji djeluju u području UV, VIS i dijela IR spektra za izradu valovoda rabe se kvarcno staklo, polistiren ili obično staklo dok je ovojnica (košuljica) vlakna učinjena od materijala manje optičke gustoće, kao što je npr. polimetil-metakrilata debljine 3 do 4 % promjera vlakna.

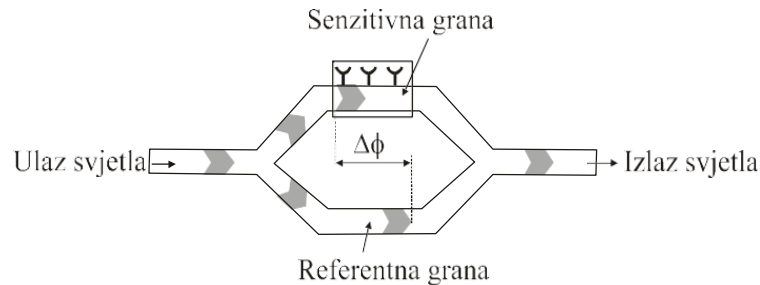


Slika 23. Presjek građe cilindričnoga svjetlovoda odnosno optičkoga kabela [29]

U **zrcalnoj refleksiji** upadni kut zraka jednak je kutu refleksije i moguća je samo na optički glatkoj dodirnoj granici medija različite optičke gustoće uz minimalno raspršenje svjetla. S druge strane, u **difuznoj refleksiji** koja se odvija na hrapavoj ili granuliranoj površini nastaje raspršenje svjetla u različitim smjerovima koje se temelji na refleksiji. Oblik raspršenja ovisi o veličini čestice i valnoj duljina svjetla te se čestica veća od valne duljine svjetla ponaša kao ravno zrcalo koje plošno reflektira zraku, a ona manja od valne duljine svjetla djeluje kao točkasti izvor i raspršuje svjetlo u svim smjerovima. Višestrukom refleksijom smanjenjuje se intenzitet neuzrokovano apsorpcijom, a povećava se optički put i apsorpcija svjetla koje dopiše do svojevrsnog detektora. Takva pojava raspršenja svjetla, koja utječe na pogrešnu interpretaciju rezultata temeljem refleksije, ključna je prilikom mjerenja u optički mutnim otopinama kao i u biljnim i životinjskim tkivima.

Kod pojave indeksa loma, koja također uključuje interakciju svjetlosti s površinom, često se koristi za mjerenje promjene sastava otopine jer je lom svjetlosti moguće je primijeniti za praćenje tijeka reakcije. Interferometrijska metoda jest jedna od vrlo osjetljivih metoda utvrđivanja promjene indeksa loma. Zato kod senzora zasnovanim na interferometrijskom načelu, na dodirnoj granici valovoda i ovojnice, stvara se utrnjujuće polje koje se proteže u okolni prostor prilikom protoka svjetla optičkim valovodom. Ako se površina valovoda modificira imobilizacijom ciljanih molekula, taj osjetljivi sloj uzrokuje promjenu indeksa loma sloja unutar utrnjujućeg električnoga polja te se tako također smanji fazna brzina vodljivog moda, osim toga što je veća razlika u indeksu loma valovoda i površinskoga sloja veći je pomak u fazi, a time je veća osjetljivost mjerenja. Izvor svjetla kod ovih senzora najčešće su laseri neona i helija. [13,29]

Primjer konfiguracije takvoga senzora je konfiguracija *Mach-Zehnder* interferometra (Slika 24.) gdje se valovod pomoću Y razdjelnice razdvoji u dvije grane, a potom Y spojnicom opet spoji u jednu. Jedna grana razdvojenog valovoda služi kao referentna grana, a druga je senzitivna, tj. grana u kojoj je pod učinkom imobilizacije ciljanih molekula smanjena fazna brzina valovodnog moda. [29]



Slika 24. Načelo rada interferometrijskoga senzora (konfiguraciji Mach-Zehnder interferometra) [29]

Optički senzori temeljeni na raspršenju svjetla

Raspršenje se temelji na učinku koji je uzrokovan određenom veličinom čestica prisutnih u uzorku. Kvantno-mehanički model ukazuje kako je najviše vjerojatna interakcija molekule samo s fotonima koji sadrže potrebnu energiju za elektronsku pobudu molekule. Što vidimo na primjeru fluorescencije i fosforescencije, gdje je raspršivanje svjetla u svim prostornim smjerovima posljedica prostorno neusmjerenih molekula koje iz pobuđenoga stanja, ostvarenog apsorpcijom točno određenih kvanta energije, prelaze u osnovno elektronsko stanje. Ipak, uz vrlo malenu vjerojatnost, vrlo mali dio svjetlosti (Φ_0 , fluks) raspršuje se u svim smjerovima u prostoru. Takva pojava naziva se **Ramanovo raspršenje**, tj. Ramanov spektar, a posljedica je interakcije u kojoj molekula prelazi u nestacionarno energetska stanje koje je svojevrsno međustanje (po energiji je između osnovnoga i prvoga pobuđenog elektronskoga stanja) iz kojeg se vraća u jednu od vibracijskih razina osnovnog elektronskoga stanja. S obzirom na malenu vjerojatnost, kako bi se uočio navedeni spektar, svjetlo pobude mora biti velikog intenziteta te monokromatsko. Zato se u Ramanovoj spektrometriji kao izvori pobude rabe laseri. Dio raspršenoga svjetla ($\approx 10^{-4} \Phi_0$) ima ishodnu frekvenciju (*Rayleighovo raspršenje*), a dio ($\approx 10^{-8} \Phi_0$) veću i manju od ishodne frekvencije (Ramanovo raspršenje). Prilikom nastanka Ramanova spektara dio pobudnog monokromatskoga zračenja rasprši se elastičnim sudarom s molekulom (*Rayleighovo raspršenje*), no neki od kvanta prilikom neelastičnog sudara predaju ili prime dio energije te se pojavljuju raspršeni s većom ili manjom valnom duljinom od one uprimaryne zrake. Ramanovo raspršenje ima važnu ulogu u optičkom sensoriranju jer optička vlakna i vodiči valova ne propuštaju potpuni spektar infracrvenih valova, a iz Ramanova spektra mogu se očitati informacije o molekuli IR-spektrometrijom, tj. interakcijom molekule s infracrvenim zračenjem. [29]

S obzirom na prijašnje tvrdnje, postoje dva načina raspršenja svjetosti

- a) **Ramanovo (Stokes) raspršenje** kada sustav prima energiju te je energija sustava nakon raspršenja veća od energije sustava prije raspršenja.
- b) **Ramanovo (anti-Stokes) raspršenje** gdje je sustav raspršenjem izgubio energiju i odlazeći foton ima veću energiju od dolazećeg

U slučaju, kada je energija upadnog i odlaznog zračenja jednaka, tj. sustav ne prima i ne otpušta energiju, tada je u pitanju **Rayleighovo raspršenje**. [29]

OPTIČKI SENZORI TEMELJENI NA LUMINISCENCIJI

O raspršenju svjetla govorimo kada nastaje interakcija promjene smjera, tj. frekvencije primarne zrake. Oblici raspršenja su *fluorescencija* i *fosforescencija* koje zajednički nazivamo **luminiscencija**.

Fluorescencija je emisija svjetlosti (veće valne duljine, tj. manje energije) iz tvari za vrijeme ozračivanja ionizirajućim zračenjem ili svjetlošću. U navedenoj pojavi, dolazi do prijelaza molekule fluora iz najnižega vibracijskog stanja, odnosno prvog pobuđenoga stanja, u osnovno stanje predajom energije prilikom snažnog sudara sa susjednim molekulama ili emisijom fotona. Zasniva se na učinku emisije koja je uzrokovana zračenjem, a fluorescentna svjetlost se emitira u svim smjerovima u prostoru jer u plinovitom i tekućem stanju molekule nemaju određenu orijentaciju prema zraci svjetla pobude. Prilikom relaksacije, elektron prelazi između istih multipliciteta pa zato ne dolazi do promjene njegova spina.

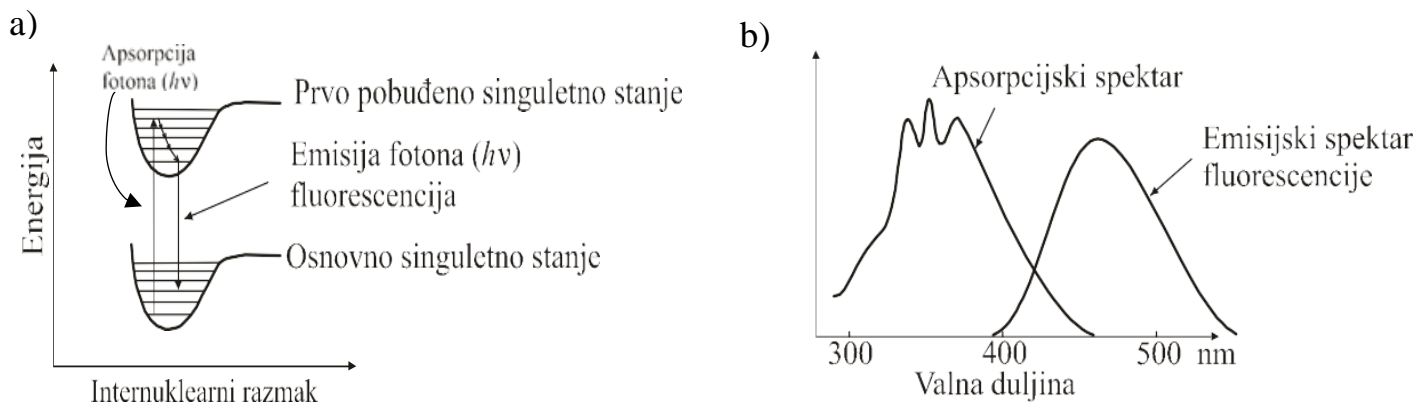
Efikasnost određuje prijelaz u osnovno stanje snažnim sudarom sa susjednim molekulama, tj. sposobnost različitih molekula da preuzimaju energiju od pobuđene molekule, kao i koncentracija i građa same molekule u odnosu na pobuđenu. Sam proces fluorescencije, tj. prijelaz iz pobuđenog stanja s najnižom energijom vibracije u osnovno stanje (nakon gašenja pobude) traje od 1 do 10^3 ns. Trajanje ovisi o koncentraciji molekule fluora i koncentraciji molekula *gasilica*⁷ - molekule koje mogu, termalnim procesom, i u malim koncentracijama, preuzeti energiju pobuđene molekule. S obzirom na to, selektivno gašenje fluorescencije može biti temelj rada optičkog kemijskog senzora (npr. optode za određivanje kisika), a karakterizira ih veća selektivnost i osjetljivost od senzora zasnovanih na procesu apsorpcije. [29]

Atom ima **linijski** apsorpcijski spektar jer u plinovitom stanju apsorbira točno određene diskretne kvante energije (fotone). Molekule imaju **kontinuirani** apsorpcijski spektar zbog promjena međunuklearnoga razmaka atoma u molekuli što se događa tijekom apsorpcije fotona, a ta širina spektra utječe na selektivnost u detekciji pojedine vrste u smjesi (Slika 25.). Intenzitet fluorescentnoga zračenja (I_F) sumarno možemo prikazati formulom:

$$I_F = g Q \varepsilon L c, \quad (3)$$

gdje je Q , kvantna efikasnosti (omjer broja fluorescencijom emitiranih fotona prema broju apsorbiranih fotona); c , koncentracija molekula fluora; ε , molarni koeficijent apsorpcije; L , duljina optičkoga puta; g , faktor efikasnosti sabiranja.

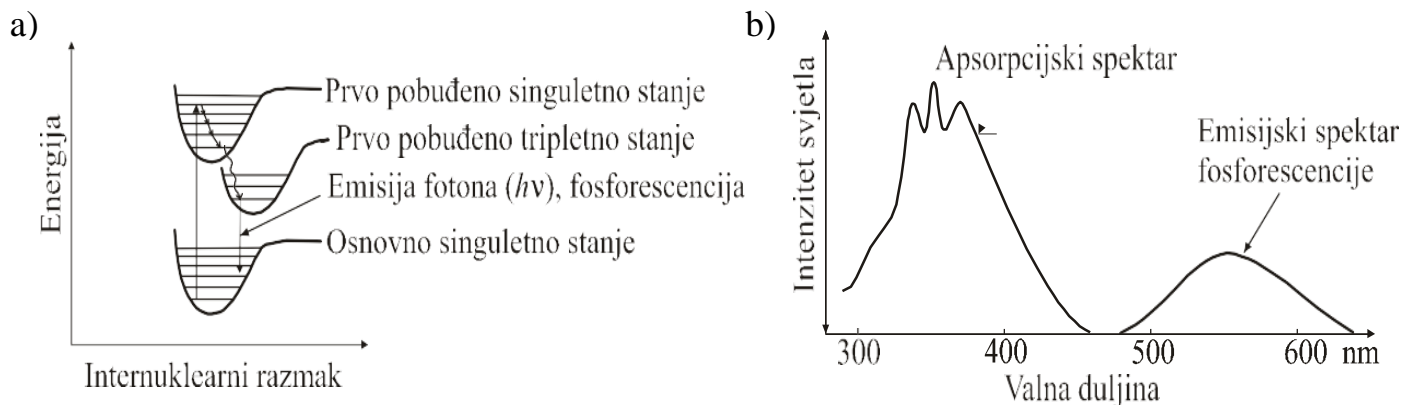
⁷ engl. *quencher* od glagola *quenching*



Slika 25. a) Elektronski prijelaz u interakciji elektromagnetskog vala i materije i

b) Pripadajući apsorpcijski spektar kod fluorescencije [29]

Fosforescencija je prijelaz iz pobuđenoga tripletnoga stanja molekula u osnovno stanje emisijom fotona, a to je također bezemisijски prijelaz koji prati promjena spina i promjena spinske multipletnosti (gdje je energijski prvo pobuđeno tripletno stanje niže energije od singuletnoga stanja). Prijelaz je vidljiv na Slici 26. Proces fosforescencije jest spinski zabranjen jer se spin elektrona mora promijeniti i zato mu je trajanje dulje od trajanja fluorescencije, tj. traje od 10^{-3} do 10 s.

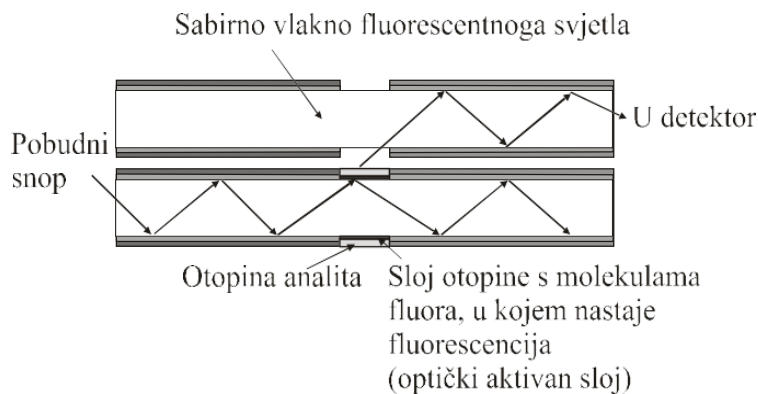


Slika 26. a) Elektronski prijelaz u interakciji elektromagnetskog vala i materije

b) Pripadajući apsorpcijski spektar kod fosforescencije [29]

U procesima fluorescencije i fosforescencija molekula može iz najnižeg vibracijskoga singuletnog ili tripletnoga pobuđenog stanja emitiranjem fotona prijeći u bilo koje vibracijsko stanje osnovnog elektronskoga stanja, što rezultira kontinuiranim emisijskim spektrima u fluorescenciji i fosforescenciji.

Senzori zasnovani na luminiscenciji, u kojima se molekule pobuđuju ulaznim pobudnim snopom. Postavljanjem molekula fluora unutar utrnjujućeg električnoga polja nastaje pobuda i slijedna fluorescencija (Slika 27.). To je tzv. vanjski senzor, koji s jednim vlaknom dovodi pobudni optički snop, a drugim se sabire i vraća do detektora emitirano luminiscentno svjetlo. Jednim vlaknom dovodi se pobudni optički snop, a drugim se sabire i vraća do detektora emitirano luminiscentno svjetlo. [29]



Slika 27. Načelo konfiguracije optičkoga senzora zasnovanog na luminiscenciji s pobudom utrnjujućim električnim poljem (vanjski senzor) [29]

OPTIČKI SENZORI TEMELJENI NA KEMILUMINISCENCIJI

Kemiluminiscencija je emisija fotona pri povratku u osnovno stanje gdje je pobuda molekule potaknuta kemijskom reakcijom, tj. emitiranom svjetlosti određenog intenziteta. Mnogo je kemijskih reakcija pri kojim se javlja luminiscencija, a mehanizam kemiluminiscencije iskazuje reakcija pri čemu reakcijom reaktanata stvara se produkt u pobuđenom stanju:



gdje reakcijom tvari A s B nastaje C^* u pobuđenom stanju uz slijednu emisiju fotona.

Osim kemijskih, postoje brojne elektrokemijske reakcije u kojih nakon primarnog elektrodnoga prijenosa elektrona nastaje emisija elektromagnetskoga zračenja – elektroluminiscencija. [29]

2.2.3.4. Tijek obrade signala optičkih senzora za određivanje otopljenog kisika

Načelo rada optičkih senzora zasniva se na odašiljanju i primanju svjetlosti u optičkom senzoru. Općenito postoje dvije komponente u optičkom senzoru: odašiljač (tj. optički izvor) i prijemnik (optički detektor). Sposobnost optičkih senzora je da s optičkim vlaknima prenose svjetlost na velike udaljenosti (od izvora pobudnog snopa natrag do detektora povratnog snopa) i tako omogućuju udaljeno sensoriranje. Kao što je prikazano na Slici 28., svjetlosni snop mijenja svoje parametre kada se bilo koji objekt nađe između odašiljača i prijemnika te zatim prijemnik šalje izlazni signal. [29]



Slika 28. Općeniti prikaz radne operacija optičkog senzora [29]

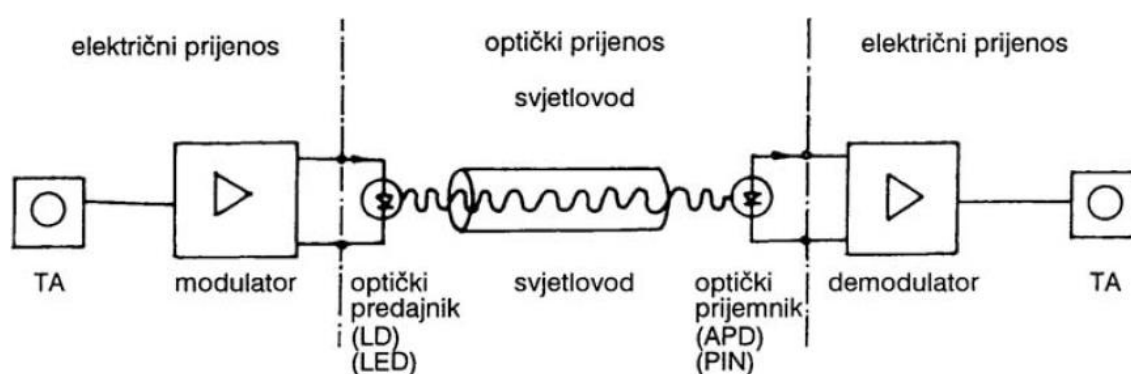
Tijekom povijesti koristili su se različiti izvori svjetlosti, a danas se najviše upotrebljavaju dvije vrste optičkih predajnika: LED (engl. *Light Emitting Diode*) i LD (engl. *Laser Diode*). LED je dioda koja emitira svjetlost, izvor nekoherentne (luminiscentne) svjetlosti, slabija, ali pouzdanija i jeftinija. To je p-n poluvodički uređaj koji emitira svjetlost kada se na njegova dva terminala primijeni vanjski napon i može se odvijati rekombinacija ili se može stimulirati kao drugi foton. S druge strane, LD pojačava svjetlost stimuliranim zračenjem, izvor je koherentne svjetlosti, jača, ali manje pouzdana i skuplja. Navedene karakteristike prikazane su u Tablica 1. [5]

Tablica 1. Tablični prikaz karakteristika LED i LD

LED	LD
emitira svjetlost	pojačava svjetlost stimuliranim zračenjem
izvor nekoherentne (luminiscentne) svjetlosti	izvor je koherentne svjetlosti
slabija	jača
pouzdana	manje pouzdana
jeftina	skuplja

Optički prijamnik, obavlja konverziju svjetlosnog signala u električni sa što osjetljivijim detektorom svjetlosti. Danas se najviše upotrebljavaju dvije vrste optičkih prijamnika: PIN fotodioda⁸ i APD fotodioda (lavinska fotodioda). PIN fotodioda ima uži propusni opseg za razliku od APD fotodiode koja ima širi propusni opseg.

Sagledavajući cjelokupni princip prijenosa signala optičkog senzora, takav tijek signala izgleda kao što je prikazano na Slici 29., a blok dijagram senzora sastoji se od optičkog izvora, optičkog vlakna, osjetnog elementa, optičkog detektora i uređaja za krajnju obradu. Stoga su za prijenos signala potrebna tri osnovna dijela navedena na sljedećoj slici:



Slika 29. Princip prijenosa signala pomoću svjetlosti [29]

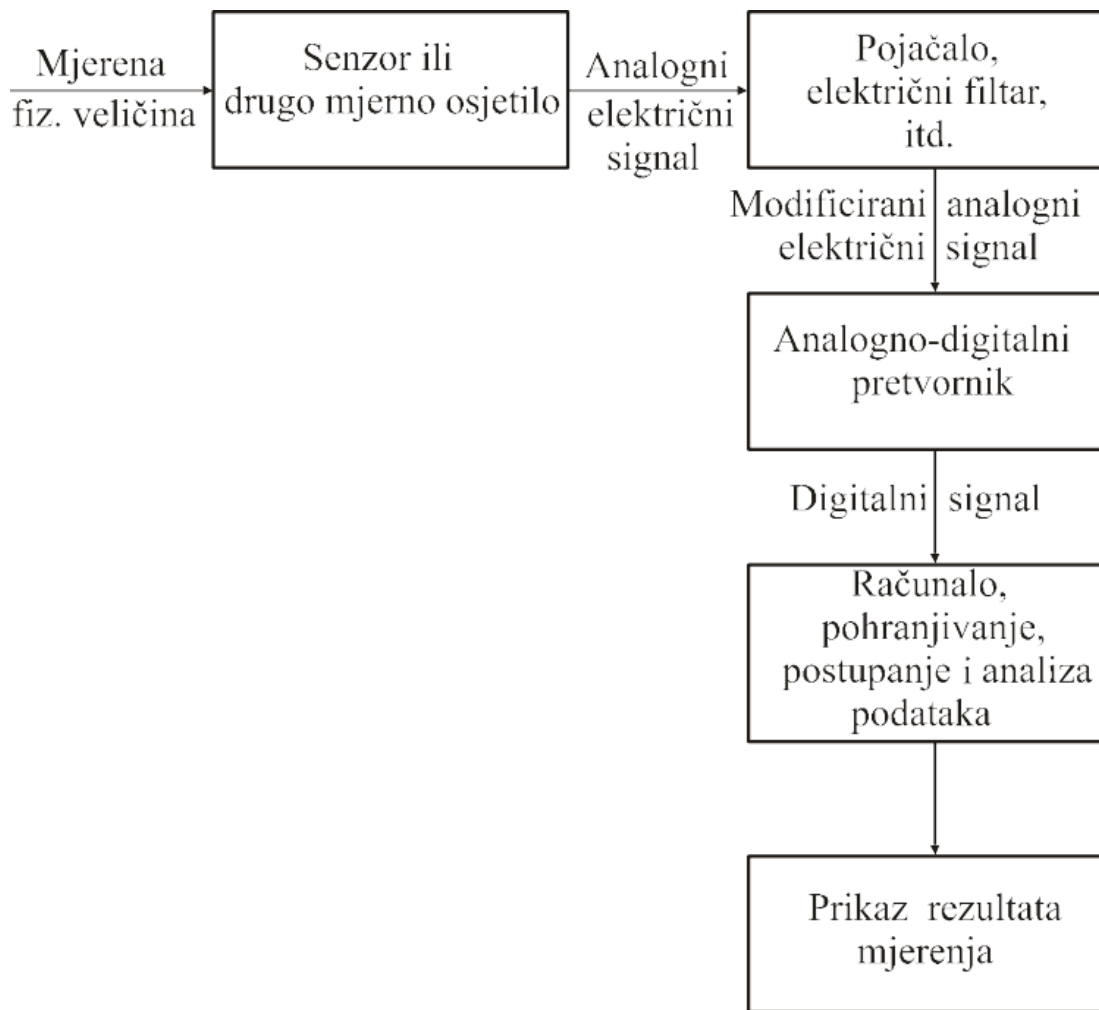
Udaljeno senziranje susrećemo npr. u kontroli koncentracije metana u rudnicima ugljena ili u nuklearnim postrojenjima prilikom velike razine nuklearnog zračenja kada optička ćelija odnosno kiveta mora biti udaljena od mjernog uređaja kao što je npr. spektrometar ili spektrofotometar. Takav uređaj pritom mora sadržavati izvor svjetla, monokromator, detektor i potrebni elektronički sklop.

⁸ P-jako dotiran poluvodič; I-nedotiran poluvodič; N-jako dotiran poluvodič

Općenito načelo mjerenja fizikalne veličine pretvorbom u električni signal može se podijeliti u pet koraka (Slika 30.):

1. Pretvorba kontinuirane ili promjenjive mjerene fizikalne veličine pomoću mjernog pretvornika ili osjetnika (senzora) u analognu električnu fizikalnu veličinu (napon ili jakost električne struje ili električni naboj). Navedena pretvorba može biti spontana (kontakt s mjerenom fizikalnom veličinom) ili prisilina (pod utjecajem druge vanjske pobude koja uzrokuje promjenu).
2. Pojačavanje signala malih vrijednosti ili uklanjanje električnih smetnji pomoću analognih električnih sklopova (pojačala i električnih filtara). Interferencijske smetnje uzrokovane interakcijom neke druge molekulske vrste sa sensorom uklanjamo s matematičkom obradom digitaliziranih analognih odzivnih signala.
3. Analogno-digitalni pretvornici (A/D pretvornici) digitaliziraju analogne električne veličine u niz digitalnih vrijednosti, koje su digitalizirani ekvivalent analogne električne veličine pri čemu se analogna električna veličina uzorkuje i digitalizira u izabranim vremenskim intervalima. Nakon toga se sprema u digitalne memorije za daljnju obradu.
4. Obrada mjenog odzivnoga signala izvodi se pomoću mikroprocesora, tj. računala s velikom brzinom i preciznošću, a često sadrže i različite matematičke rutine za obradu eksperimentalnih podataka (kemometrika). S pomoću računala i s prikladnim programima, može se upravljati cijelim procesom mjerenja, prikupljanjem podataka i obradom te prikazom.
5. Usporedba prikupljenih podataka s podacima ponovljenog istovrsnog mjerenja i razlaganje manje pouzdanih podataka od pouzdanijih uz konačni odabir podataka za krajnju računsku obradu traženog podatka mjerenja.

Na kraju, digitalno-analogni pretvornici (D/A-pretvornici) mogu prema potrebi prevesti digitalne vrijednosti, pohranjene u digitalnim memorijama, u analogni električni signal. [29]



Slika 30. Načelo mjerenja fizikalne veličine od pretvorbe u električni do prikaza rezultat mjerenja [29].

Načelo mjerenja fizikalne veličine pretvorbom u električni signal pomoću inteligentne tehnologije senzora za otopljeni kisik odnosi se na inteligentnu transformaciju signala, digitalnu obradu informacija i adaptivnu kompenzaciju i korekciju u stvarnom vremenu. Ovakvo poboljšano mjerenje rezultira većom točnošću, stabilnošću, pouzdanosti i boljom sposobnošću detekcije senzora prilikom smetnji te zadovoljava zahtjeve dugotrajnog mjerenja u stvarnom vremenu kao i kraćeg vremena odziva za razliku od tradicionalnog *in situ* mjerenja. Takav inteligentni tip senzora s mikroprocesorom ima funkcije detekcije, obrade i pohrane informacija, kao i logičkog razmišljanja i prosuđivanja. [5]

Sastoji se od tri dijela (Slika 31.):

1. Inteligentni prijenos signala

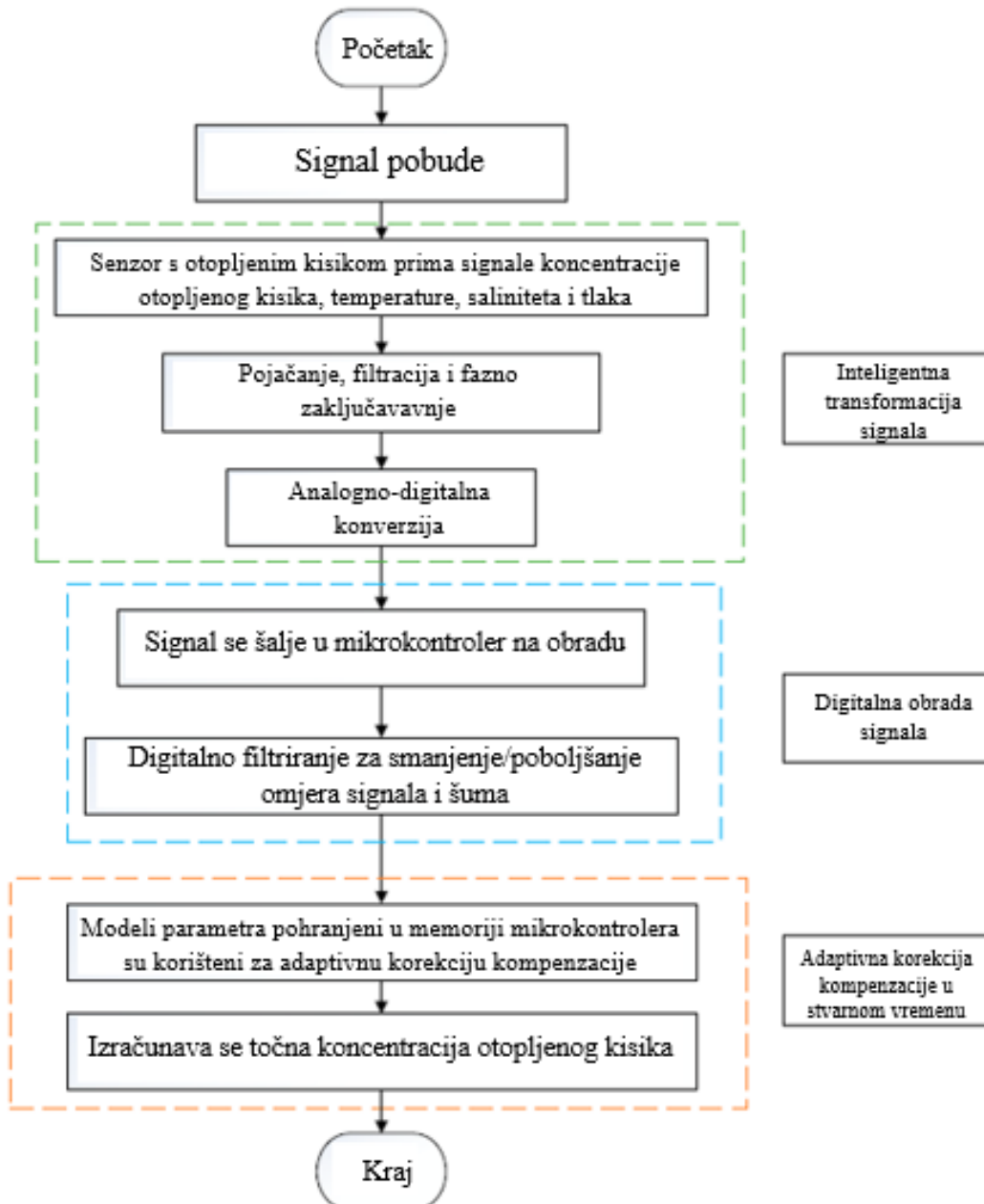
- a) Optički signali se pretvaraju u električne signale fotoelektričnim detekcijskim elementima uz prikupljanje signala temperature, tlaka, saliniteta i koncentracije otopljenog kisika.
- b) Proces pojačavanja i filtriranja analognih signala s ulogom transformiranja u signale prikladne za obradu mikroprocesorima. Krug filtera za pojačanje osim što učinkovito pojačava signal, također pojačava izvorno slab signal u signal s relativno visokom amplitudom i boljom snagom signala, što poboljšava točnost i sposobnost sprječavanja smetnji senzora.
- c) Izravno dobiveni optički signali i pretvoreni električni signali ne mogu se izravno poslati mikroprocesoru na obradu jer su signali slabi, stoga je još uvijek potrebna analogna obrada signala prije analogno-digitalne pretvorbe. [5]

2. Digitalna obrada signala

- a) Nakon predprocesiranja inteligentnog prijenosa signala, signal može ući u mikroprocesor za daljnju obradu putem analogno-digitalne pretvorbe.
- b) Digitalni signali imaju visoku sposobnost zaštite od smetnji, nemaju nakupljanje šuma i pogodni su za pohranu i razmjenu te pogoduje minijaturizaciji opreme i poboljšava performanse inteligentnog senzora u cjelini. [5]

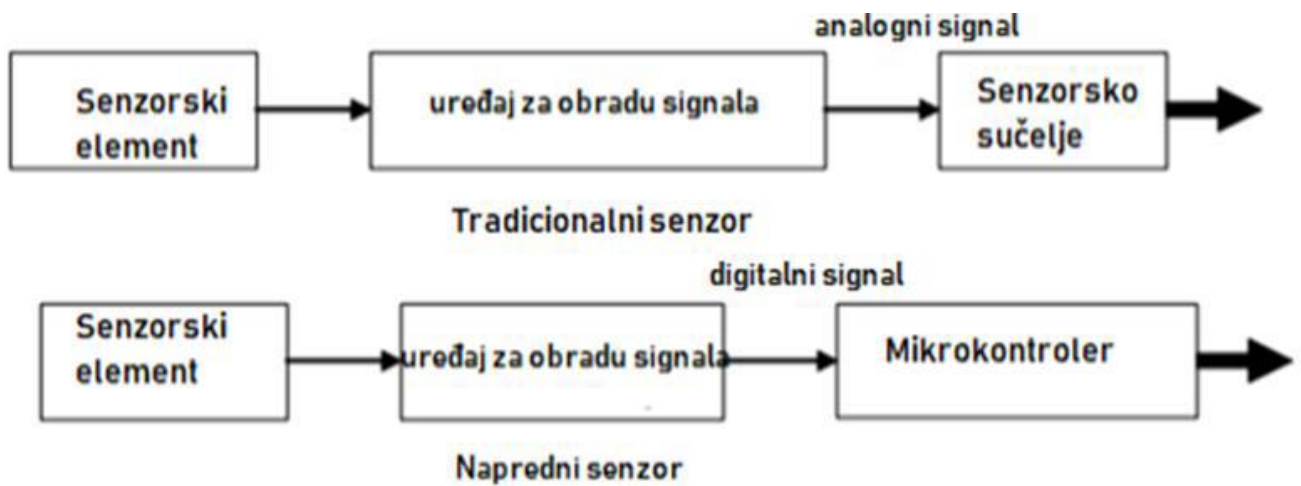
3. Adaptivna korekcija u stvarnom vremenu

- a) Prikupljeni signali dinamički se kompenziraju i ispravljaju pomoću unaprijed pohranjenih parametara modela, a u kombinaciji s odgovarajućom metodom detekcije otopljenog kisika omogućava točno i učinkovito dugoročno *online in situ* mjerenje
- b) Odgovarajuća vrijednost otopljenog kisika izračunava se tehnologijom digitalne obrade signala. [5]



Slika 31. Tijek obrade signala inteligentnog senzora za otopljeni kisik [5]

Na Slici 32. prikazana je usporedba tijeka signala tradicionalnog i inteligentnog senzora.



Slika 32. Tijek signala tradicionalnog i inteligentnog senzora [34]

2.2.3.5. Općenite karakteristike optičkih senzora

Univerzalne karakteristike, koje se prate kod ostalih vrsta senzora, prate se i kod optičkih senzora koji služe za mjerenje koncentracije otopljenog kisika u vodi. Karakteristike poput osjetljivosti, točnosti, preciznosti, selektivnosti, mjernog područja i granice detekcije, ali i trajnosti i veličine (čije su definicije razumljive same po sebi pa neće biti potrebno dodatno objašnjenje) određuju i karakteriziraju pouzdanost analitičkog signala koji daje senzor, a i naposljetku na njegovu komercijalnu isplativost. [35]

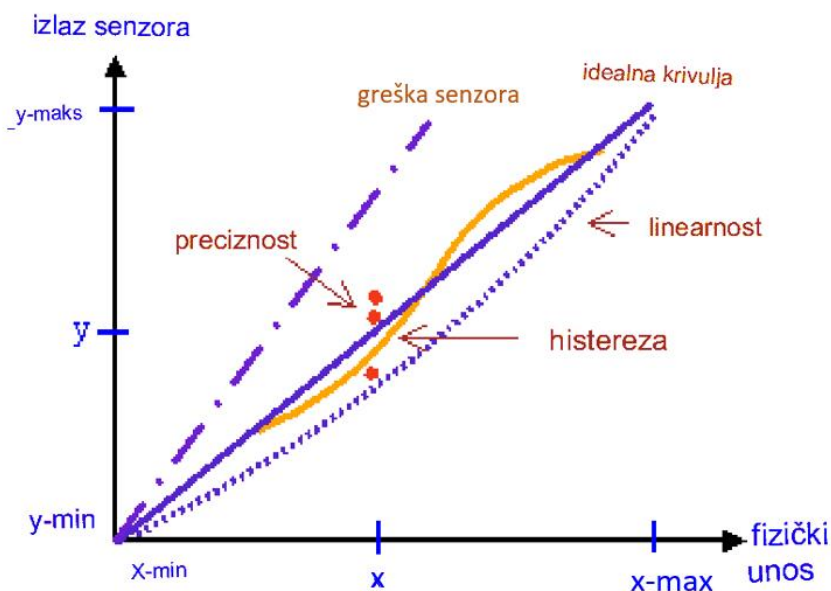
U nastavku bit će objašnjenje najčešće karakteristike koje služe radi bolje međusobne usporedbe senzora, a detaljnija usporedba metoda i senzora bit će prikazana na kraju rada. Stoga, važne karakteristike senzora su (Slika 33. i Slika 34.):

1. **Točnost** - sukladnost izmjerene vrijednosti pravoj vrijednosti mjerene varijable
2. **Preciznost** - podudarnost ponovljenih mjerenja, mjera veličine slučajne pogreške
3. **Ponovljivost** - sposobnost pretvornika da ponovi izlaz kad se ista mjerna vrijednost mjeri veći broj puta uzastopno, pod istim uvjetima okoline
4. **Osjetljivost** - omjer promjene vrijednosti izmjerenog/izlaznog signala senzora po jedinici promjene mjerene veličine (koncentracije analita)
5. **Stabilnost** - sposobnost senzora da očuva funkcionalnost tijekom vremena, uz istaknute probleme poput fotokemijske degradacije prisutnog indikatora i ispiranja pojedinih komponenti iz osjetilnog dijela
6. **Linearnost** - maksimalno uočeno odstupanje pojedinih mjerenja od pravca koji predstavlja statičku karakteristiku⁹
7. **Histereza** - razlika u vrijednostima izlazne veličine za istu vrijednost mjerene varijable kad se mjerena varijabla mijenja tako da najprije raste, a zatim se smanjuje (mrtvi pojas)
8. **Selektivnost** - mogućnost određivanja koncentracije analita u prisustvu interferirajućih kemijskih vrsta u realnom uzorku, jedna od najvažnijih karakteristika određivanja primjene
9. **Mjerno područje** - područje koncentracije analita unutar kojeg se odvija promjena signala senzora u ovisnosti o koncentraciji analita, a određeno je intervalom između maksimalne i minimalne vrijednosti koncentracije analita unutar kojeg se analit može odrediti s određenom točnošću i preciznošću

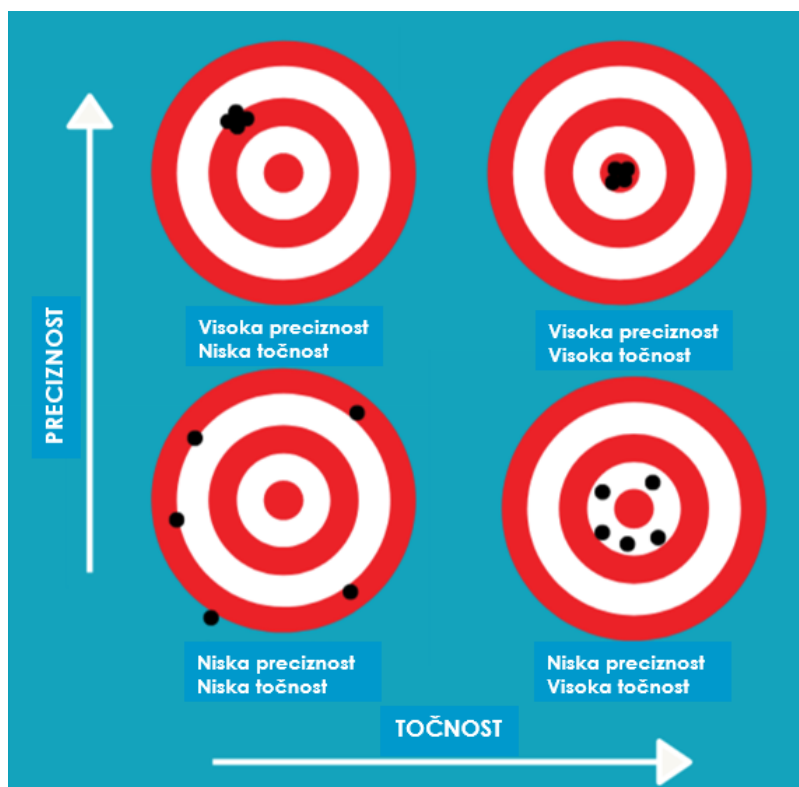
⁹Zavisnost mjernog signala o mjernoj varijabli, odnosno izlaza o ulazu

10. **Granica detekcije** - predstavlja najmanji iznos koncentracije ispitivane tvari koji se može pouzdano izmjeriti danim sensorom

11. **Vrijeme odziva** - vrijeme koje je potrebno da se postigne 95% maksimalne vrijednosti koju će senzor pokazati u otopini određene koncentracije ispitivane tvari. [35, 36]



Slika 33. Grafički prikaz karakteristika senzora [37]



Slika 34. Točnost i preciznost [38]

3. PREGLEDNI DIO

3.1. LUMINISCENTNI SENZOR S OTOPLJENIM KISIKOM (LDO) U VODI

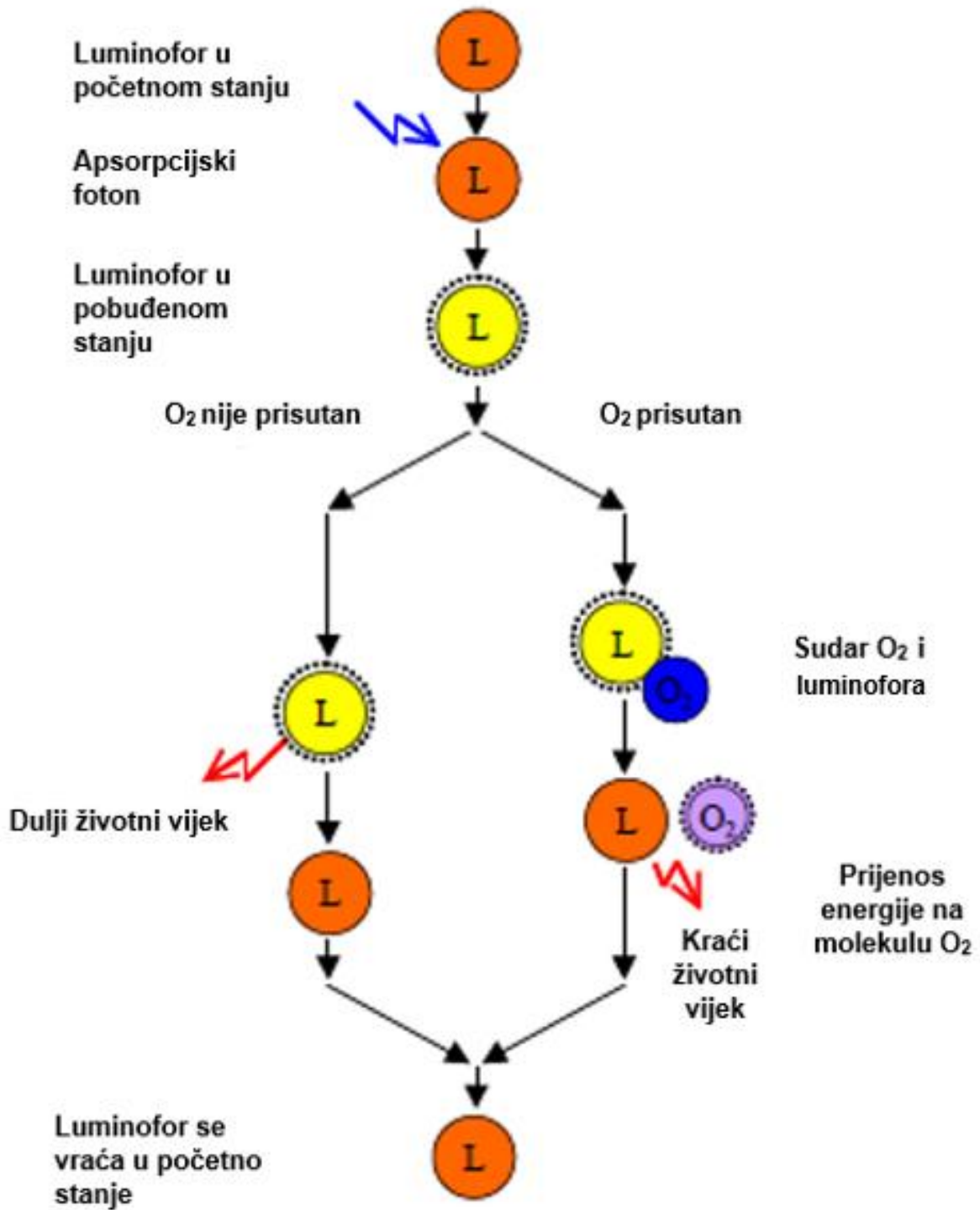
Prethodna poglavlja bila su uvod u složenu problematiku korištenja optičkih senzora za određivanje otopljenog kisika u vodama. Jedan od takvih senzora su senzori temeljeni na luminiscenciji otopljenog kisika (LDO), točnije principu gašenja luminiscencije (odnosno fluorescencije) kisikom, kao jednim od najčešće korištenih optički senzora u primjeni obrade i kontrole kvalitete vodenih sustava. Detekcija otopljenog kisika gašenjem fluorescencije prvi je put potvrđena 1939. godine, a senzor za otopljeni kisik koji se temelji na principu gašenja fluorescencije danas je učestalo korišten i široko komercijalno dostupan [5].

Sljedeća poglavlja završnog rada bazirat će se na sveobuhvatnoj analizi navedene vrste senzora, pokrivši ključne aspekte poput njegovih karakteristika, konstrukcije, principa rada i umjeravanja kao i njegove mogućnosti primjene.

3.1.1. Teorijske osnove i princip rada LDO senzora

Tehnologija LDO senzora za mjerenje otopljenog kisika temelji se na fenomenu luminiscencije odnosno dinamičkog gašenja fluorescencije. Kako je navedeno u teorijskom dijelu, fluorescencija je sposobnost molekule da apsorbira svjetlost određene energije i kasnije emitira svjetlost niže energije (veće valne duljine). Takvu tehnologiju karakterizira visoka preciznost, dug životni vijek i minimalni troškovi održavanja koje su joj omogućile da istisne konvencionalne i dugo korištene elektrokemijske metode. [5,32,39]

Tijekom rada sonda je uronjena u vodu, a za određivanje koncentracije kisika mjeri se fazno odnosno vremensko kašnjenje (vrijeme gašenja luminiscencije) između plavog LED signala i detektirane crvene emisije iz luminofora. Princip rada dinamičkog gašenja fluorescencije temelji se na koracima prikazanim na Slici 35. [28,39]



Slika 35. Dinamičko gašenje luminiscencije [39]

Dinamičko gašenje fluorescencije može se podijeliti u tri koraka:

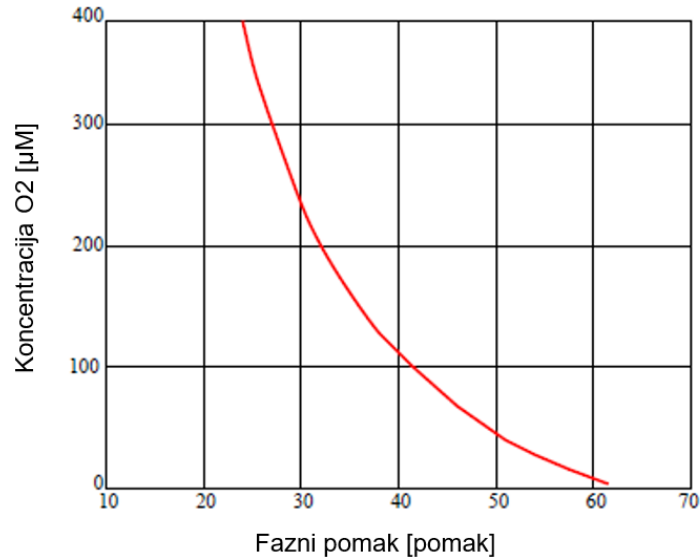
1) Pobuđivanje luminofora u početnom stanju s apsorpcijskim fotonom

Svjetlosni impuls bogato energijom koji daje plava LED koja prolazi kroz prozirni materijal nosača luminofora i u trenutku kada pogađa luminofor, reagira emitiranjem crvenog svjetla. Istovremeno dolazi do apsorpcije fotona dovoljno visoke energije i pobuđivanja fluorescentne tvari (luminofora). [32,39]

2) Reakcija O₂ i luminofora

Ako nema prisutnog otopljenog kisika u mjerenom mediju, u roku od nekoliko mikrosekundi, dolazi do koraka pod brojem 3). [32]

Ako je prisutan otopljeni kisik, molekule kisika djeluju kao *gasilice*. Molekule kisika na vanjskoj strani senzora mogu apsorbirati energiju elektrona više razine, inače dostupne za emitiranje svjetlosti iz luminofora, te im omogućiti da se vrate na svoju osnovnu energetska razinu bez emitiranja svjetlosti. Kada koncentracija kisika raste, interakcija između kisika i luminiscentnih materijala dovodi do smanjenja intenziteta emitirane crvene svjetlosti koja se ne događa istovremeno s promjenom koncentracije kisika. Postoji vrijeme pomaka faze (*kašnjenje*) koje se odnosi na vremenski interval potreban da se promjena u koncentraciji kisika odrazi na promjenu u intenzitetu emitirane crvene svjetlosti. Stoga, povećanjem koncentracije smanjuje se intenzitet emitirane svjetlosti i produžuje vrijeme pomaka faze ili slabljenja luminiscencije. Drugim riječima, senzor sporije reagira na promjene u koncentraciji kisika odnosno veći fazni pomak rezultira sporijom promjenom intenziteta emitirane svjetlosti (Slika 36.). Također, ako je koncentracija previsoka, samogašenje bi isto tako moglo smanjiti intenzitet emisije. [32] [40]



Slika 36. Grafički prikaz odnosa između koncentracije O₂ i pomaka faze u LDO senzoru [39]

Nadalje, luminofor će prenijeti dijelove svoje pobuđene energije na molekulu kisika s kojom se sudara, što će rezultirati emitiranjem manje fotona (crvene svjetlosti) iz luminofora pritom dajući kraći životni vijek [39]. Princip gašenja fluorescencije slijedi Stern-Volmerovu jednadžbu [5]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = 1 + K_{SV}[O_2], \text{ odnosno } [O_2] = \frac{1}{K_{SV}} \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right) \text{ gdje su:}$$

I_0 i τ_0 - intenzitet i životni vijek fluorescencije u odsutnosti kisika u otopini (anaerobnim uvjetima)

I i τ - proizvoljni intenzitet različite koncentracije otopljenog kisika i životni vijek fluorescencije

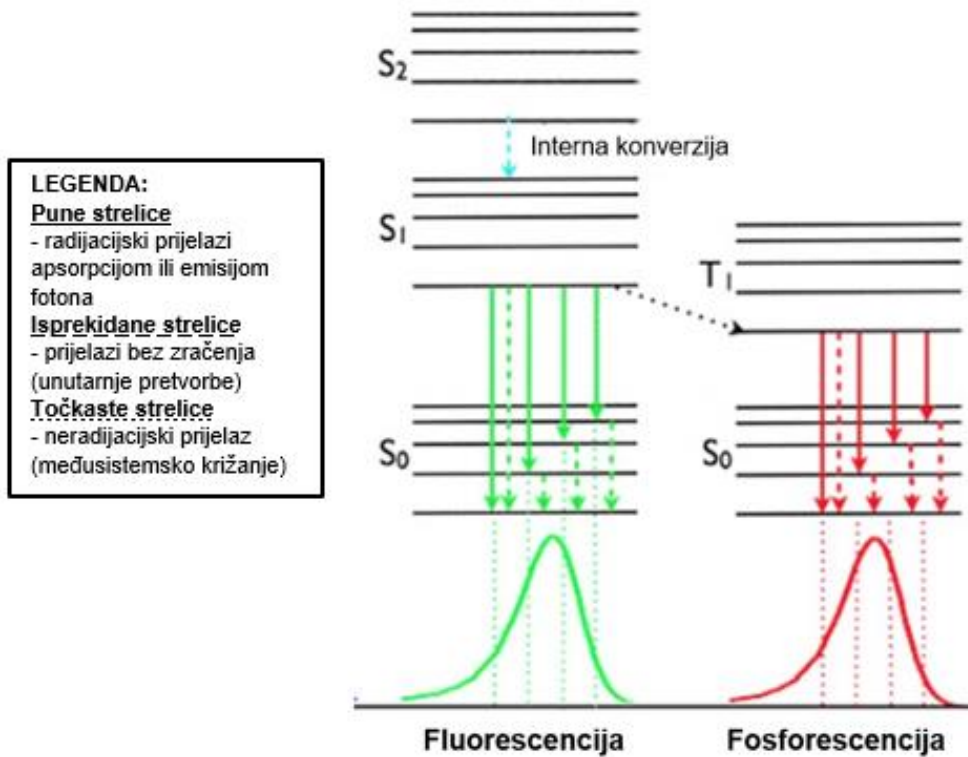
K_{SV} - Stern-Volmerova konstanta (učinkovitost gašenja)

$[O_2]$ - izmjerena koncentracija kisika (molekule gasilice)

Iz Stern-Volmerove jednadžbe je vidljivo kako je koncentracija otopljenog kisika u linearnoj korelaciji s intenzitetom i trajanjem fluorescencije. Pri računu intenziteta fluorescencije, mjeri se intenzitet fluorescencije praćenjem intenziteta emisije materijala pri različitim koncentracijama kisika. [5]

3) Luminofor se vraća u početno stanje

U posljednjem koraku dolazi do emitiranja *vraćanja* elektrona luminofora na svoju početnu energetska razinu preko niza međurazina. Pritom dolazi do emitiranja energije koja je vidljiva u obliku crvenog svjetla uz duži životni vijek (Slika 37.). [32]

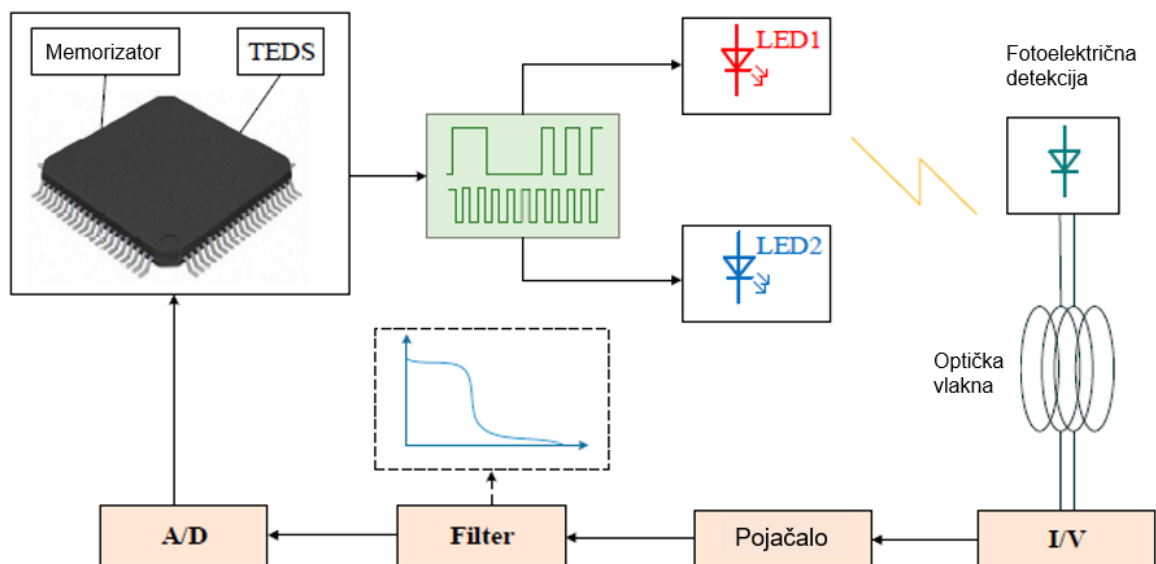


Slika 37. Grafički prikaz emitiranja energije s višeg energetskog stanja u niže u procesima fluorescencije i fosforescencije (Jablonski dijagram) [41]

3.1.2. Konstrukcija LDO senzora

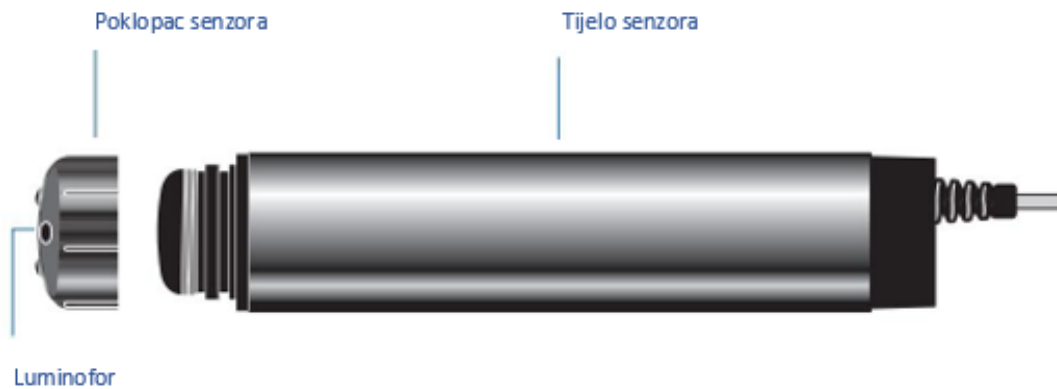
Općenita građa senzora sastoji se od dvije osnovne funkcionalne jedinice, osjetila i mjernog pretvornika. Prva funkcionalna jedinica, osjetilni je dio koji je odgovoran za selektivno i osjetljivo prepoznavanje analita te pretvara kemijsku informaciju u oblik energije koji prepoznaje pretvornički dio senzora. Druga funkcionalna jedinica je pretvornički dio u kojem se prevodi energija oslobođena uslijed interakcije analita i osjetila u oblik energije pogodan za mjerenje. Neki senzori mogu sadržavati treću funkcionalnu jedinicu zvanu separator koji predstavlja membrana. [40]

Elektronički dizajn odnosi se na elektronički krug (Slika 38.) kroz koji prolaze signali za određivanje otopljenog kisika te je izrazito važan kako bi se dobila dobra mjerenja kisika [39]. Dio električnog dizajna senzora su i optička vlakna koja su sastavni dio optode te se pomoću njih vrši prijenos signala svjetlosti [29]. Izrađena su od materijala koji ne apsorbiraju elektromagnetsko zračenje poput kvarcnog stakla, polistirena ili običnog stakla. U metodi detekcije otopljenog kisika, optičko vlakno je vrlo pogodno za prijenos i detekciju fluorescencije pa zato većina senzora otopljenog kisika za gašenje fluorescencije koristi optičko vlakno za prijenos fluorescentnih signala. Također široka primjena je rezultat prednosti male veličine i težine, dobre električne izolacije uz sposobnosti zaštite od elektromagnetskih smetnji i visoke osjetljivosti. [32]



Slika 38. Modul za obradu signala senzora otopljenog kisika za gašenje fluorescencije u kombinaciji s analognom tehnologijom obrade signala i tehnologijom digitalne obrade signala

Mehanički dizajn sastoji se od cilindričnog kućišta i poklopca (Slika 39.) koji štiti električni dio od okolne vode i visokog tlaka te sigurnosnog prozorčića koji osigurava optičku vezu između optike unutar optode i senzorske folije izvana. Kako bi se spriječilo potencijalno curenje u unutrašnjost mjernog sustava senzora, posuda je dodatno oblikovana unutar kućišta posude. Prikaz konstrukcije jedne takve optode za mjerenje kisika prikazana je na Slici 40. i Slici 41. [39]



Slika 39. Pojednostavljeni ilustrativni vanjski prikaz LDO senzora [39]



Slika 40. Ilustracija Aanderaa Oxygen Optode 4835 [39]

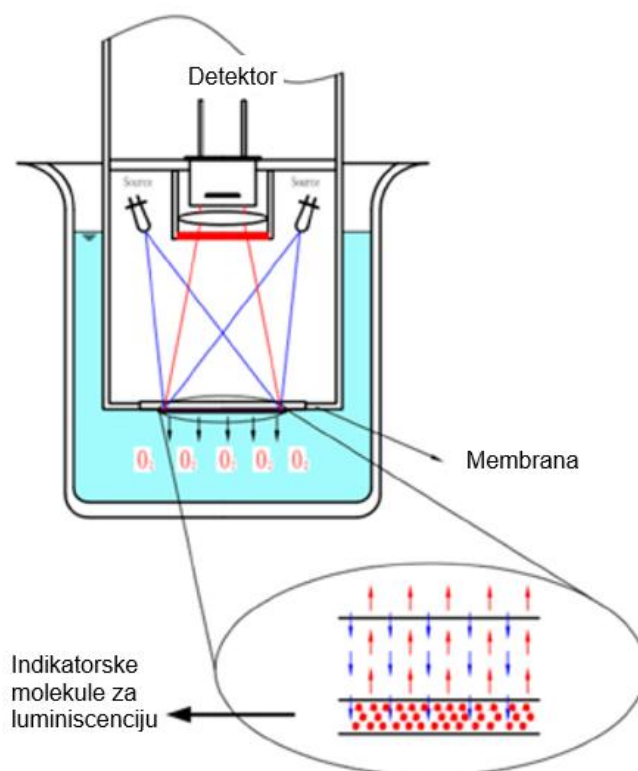


Slika 41. Ilustracija unutrašnjosti *Aanderaa Oxygen Optode 4835* [38]

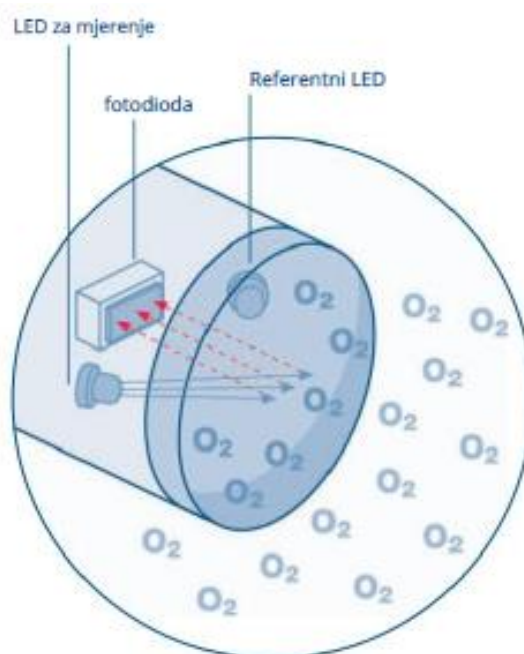
Optički dizajn uključuje osjetilni dio optičkog senzora te je najvidljivija razlika dizajna luminiscentnog senzora od drugih senzora s istom ulogom [39]. Na njemu se odvija optička promjena koju se detektira te pretvara u električni signal [40].

Kod optičkog dizajna, najbitnije je spomenuti **optode**, kao jedan od najvažnijih dijelova samoga optičkog senzora. Optoda je pojednostavljeno rečeno aktivni dio optičkih senzora. Njihova primjena, kao i kod samih optičkih senzora, doista je velika. Stoga, mogu se susresti optode za sensoriranje iona kao što su optode za detekciju pH, metalnih iona i plinova koji su potencijalne kiseline ili baze. [29]

U ovome radu bit će analizirana funkcija luminiscentnog senzora odnosno optoda za određivanje otopljenog kisika. Njezina primjena je najveća u mjerenju koncentracije kisika u vodama okoline, kliničkoj biokemiji i u kontroli proizvodnih procesa. Optoda za kisik temelji se na gašenju (engl. *quenching*) fluorescencije imobiliziranog indikatora (fluora) i svojstvu molekule kisika što je prikazano na Slici 42. i Slici 43. Mjerenje se odvija na temelju sudara molekula fluora s molekulama *gasilicama* pri čemu učinak tog gašenja direktno ovisi o koncentraciji molekule kisika [29]. Kada se aktivni dio optode dovede u kontakt s molekularnim kisikom intenzitet fluorescencije se smanjuje, a razlika u intenzitetu fluorescencije proporcionalna je koncentraciji kisika [40]. Dinamičko gašenje fluorescencije imobiliziranog indikatora (luminofora) može se opisati Stern-Volmerovom jednačinom [29].



Slika 42. Prikaz odvijanja gašenja fluorescencije kod uronjenog senzora za određivanje otopljenog kisika [5]

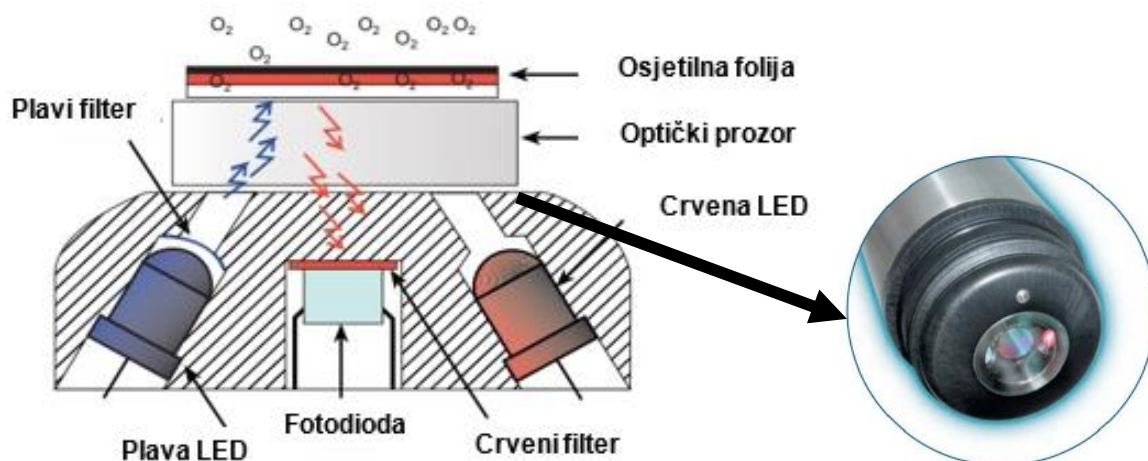


Slika 43. Princip rada LDO [32]

Ispod poklopca senzora, odnosno u njegovoj unutrašnjosti, također se nalaze aktivne optičke komponente luminiscentnog senzora za otopljeni kisik. Sastoje se od para plave i crvene svjetleće **diode** (LED) i **fotodetektora** (uglavnom na bazi silicija, tj. SiO₂) prikazane na Slici 44. [28]

Plava LED je sinusoidno modulirana na frekvenciji koja je povezana s životnim vijekom luminiscencije luminofora te opremljena filtrom koji zaustavlja svjetlo drugih valnih duljina. Navedena dioda emitira svjetlost pulsirajućim plavim svjetlom koje pokreće luminiscenciju. Crvena LED služi za kompenzaciju potencijalnog pomaka u elektronici kruga odašiljača i prijemnika te se naziva referentnom diodom. Fotodioda je opremljena filtrom koji filtrira svjetlost kraćih valnih duljina koje nastaju kao posljedica refleksije. [28,39]

Mjerenje se odvija naizmjeničnim prebacivanjem između ciklusa pobuđivanja luminiscentnih materijala emitiranjem svjetlost određene valne duljine (plava LED) i mjerenja intenziteta emitirane crvene svjetlosti (crvena LED). Ova tehnika osigurava da mjerenja koncentracije kisika budu pouzdana i precizna čak i u promjenjivim uvjetima, čime se povećava korisnost luminiscentnih senzora s otopljenim kisikom u različitim aplikacijama. Stoga, mjeri se fazno odnosno vremensko kašnjenje između plavog LED signala i detektirane crvene emisije iz luminofora te se koristi za mjerenje vijeka trajanja gašenja luminiscencije ovisno o kisiku. [28]

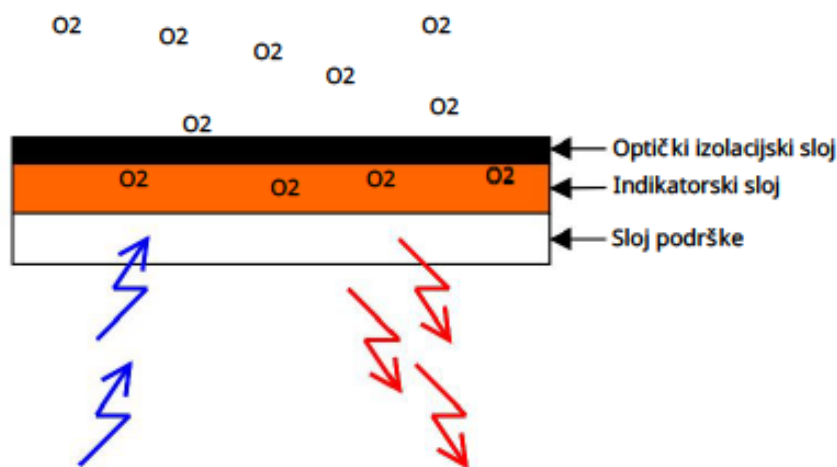


Slika 44. Optoda za kisik s prikazanim crvenim i plavim LED te fotodiodom [32,43]

Luminofor (luminiscentni indikator)

U optičkim sensorima indikator je u pravilu fiksiran na nosivoj površini ćelije poklopca, a njegov položaj ovisi od proizvođača i serije senzora pa tako neki senzori imaju luminiscentni materijal na kraj senzora, a neki sa strane senzora. Kao fluorescentni indikator optode kisika koriste se kumarin 102 ili kompleks dvovalentnog rutenija, tris (4,7-difenil-1,10-fenantrolin) rutenijev diklorid, piren, fluoranten i drugi policiklički aromatski spojevi te platina fosfor porfirini. [5,44]

Najčešće poklopac senzora ima premaz od luminofora koji se pobuđuje svjetlošću plave LED, a fluorescentni indikator emitira zračenje pod utjecajem svjetla. Indikatorski sloj predstavljaju luminofori na bazi platine koji su ugrađeni u polimerni sloj plinopropusne *folije*. Folija prikazana na slici Slici 45., odnosno crni izolacijski sloj ili premaz, predstavlja tanki film presvučen poliesterskom podlogom propusnom za plin. Njena funkcija je izbjegavanje foto izbjeljivanja uzrokovano vanjskim izvorima svjetlosti ili potencijalnih utjecaja fluorescentnog materijala koji okružuje senzor. Zbog svog fluorescentnog ponašanja senzorska folija će vratiti crvenu svjetlost kada je pobuđena plavo-zelenom svjetlošću (505 nm), dok ako je prisutan O₂, dolazi do gašenja fluorescentnog učinka. Postoje senzori i bez zaštitnog optičkog izolacijskog sloja što im omogućava brži odziv, no ako su takvi senzori izloženi izravnoj sunčevoj svjetlosti, izbljedit će i smanjiti odziv. Svi slojevi su fiksirani na mjestu pomoću plastične ploče pričvršćene vijcima. Kombinacija ovih dijelova senzora omogućuju mu izuzetnu osjetljivost, stabilnost i robusnost. [28,39]



Slika 45. Osjetna *folija* luminiscentnog senzora [39]

U nastavku su navedeni neki od savjeta za čuvanje LDO senzora za mjerenje otopljenog kisika [39]:

- senzorski dijelovi i folije trebaju se čuvati na tamnom mjestu
- treba namakati senzor u vodi najmanje 24 sata prije kalibracije ili postavljanja
- treba koristiti crnu gumenu zaštitnu kapu za višekratnu upotrebu
- tijekom skladištenja preporuča se dodati mokri komad prirodne spužve kako bi senzorska folija bila mokra cijelo vrijeme

3.1.3. Umjeravanje LDO senzora

U ovome poglavlju bit će pojednostavljeno prikazana metoda umjeravanja i jedan od jednostavniji pristupa gdje se umjeravanje provodi u više točaka, no takav pristup nije dostupan za sve vrste optoda. Osim navedene postoje i šaržna ili serijska umjeravanja s odabranim referentnima točkama koje su standard u industriji. U suštini, umjeravanje se obično koristi za opisivanje šireg procesa postavljanja senzora kako bi se osigurala njegova točnost, a provodi se uglavnom tvornički ili u ovlaštenom servisu. S druge strane, kalibracija se odnosi na konkretni postupak utvrđivanja i korekciju odstupanja senzora od stvarnih vrijednosti pri čemu aktivnu ulogu u održavanju uređaja i svakodnevnom praćenju njihove točnosti ima sam korisnik. Kod LDO senzora proces kalibracije se provodi dosta rijetko. [39,45,46]

Umjeravanje senzora i kisikovih optoda je potrebna kako bi se dobili kvalitetniji podatci, treba ih kalibrirati korištenjem podataka o kisiku iz *in situ* uzoraka vode [45]. Potreba za njenim izvođenjem ovisi od proizvođača do proizvođača, a u dokumentaciji proizvođača *Aandera* navodi se kako je preporučeno kalibriranje jednom godišnje iako je njihova stabilnost prihvatljiva tijekom puno dužih vremenskih razdoblja pa do čak 6 godina. Navedeni podatak govori o ekonomskoj isplativosti ovakvih oblika mjernih pretvornika za dugotrajnije korištenje s čime se i revolucioniralo mjerenje kisika. Ako sama folija nije mehanički oštećena ili pomaknuta, obično nisu potrebna ponovna umjeravanja. Prilikom umjeravanja potrebno je i uklanjanje kisika iz vode u čiju svrhu se koriste kemijske tvari poput natrijeva ditionita ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), N_2 i argona ili natrijeva sulfita. Od navedenih najčešće je korišten natrijev sulfit zbog njegove brzine uklanjanja, ekonomske isplativosti i niske razine toksičnosti, a manje skuplji i toksičniji natrijev ditionit ili preostali od navedenih zbog potrebe za velikim volumenom vode i sporog uklanjanja O_2 . [39]

Optode se stavljaju u kadu s reguliranom temperaturom (optičko gašenje luminofora jako ovisi o temperaturi) gdje se mijenja zasićenost kisika difuzijom različitih mješavina O_2 i N_2 u vodi. Prilikom umjeravanja instrumenta, ključno je da poklopac senzora luminofora bude u toplinskoj ravnoteži s vodom i temperaturnom sondom koja mjeri temperaturu vode, odnosno potrebno mu je osigurati stabilno temperaturno okruženje kako bi se izbjeglo moguće oštećenje [28]. Voda se snažno miješa kako bi se postigla homogenost, a koncentracija kisika mjeri se s referentnim sensorima koji su kalibrirani u skladu s Winklerovom titracijom.

Nakon niza umjeravanja, rad svih senzora se provjerava u 20 točaka koje pokrivaju cijeli raspon umjeravanja. Na temelju tih podataka izračunava se 7 koeficijenata (c_0 do c_6) u modificiranoj Stern-Volmerovoj jednadžbi [39]:

$$[O_2]' = \frac{\left(\frac{P_0}{P_C} - 1\right)}{K_{Sv}}$$

$$K_{Sv} = c_0 + c_1 t + c_2 t \quad P_0 = c_3 + c_4 t \quad P_C = c_5 + c_6 P_r$$

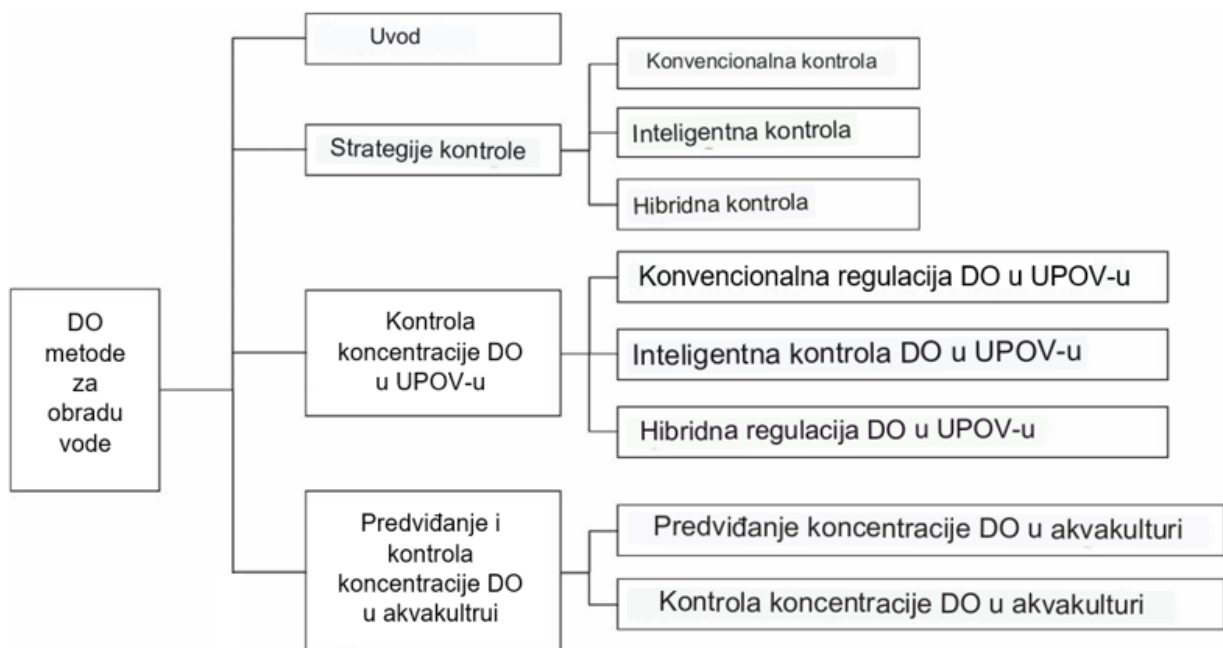
Navedena formula za izračunavanje koncentracije kisika iz podataka faznog pomaka optodnog senzora temelji se na teorijskom odnosu između koncentracije kisika O_2 i vremena slabljenja luminiscencije. U formuli K_{sv} predstavlja Stern–Volmerovu konstantu, P_0/P_c omjer faznog pomaka, P_c ispravljeni fazni pomak, P_0 fazni pomak u odsutnosti O_2 , t temperatura ($^{\circ}C$), P_r je neobrađeni fazni pomak u stupnjevima, a c_x ($x=0,1,\dots,6$) koeficijent umjeravanja [28]. Važno je napomenuti kako iako gore opisana metoda umjeravanja daje dovoljno točne rezultate, jednadžba umjeravanja nije teorijska već empirijska, a može se i smatrati *umjetnom* odnosno namještenom jer je prilagođeno samo 7 od 20 koeficijenata. [28,45]

Neki od vanjskih faktora koji utječu odnosno ne utječu na optodu i ovakav tip umjeravanja su tlak i salinitet. Stoga kako je senzorska folija optode propusna samo za plin (ne za vodu), optoda ne može osjetiti učinak soli otopljene u vodi pa optodni senzor uvijek mjeri kao da je uronjen u slatku vodu. S negativne strane, povećanjem tlaka okoline, smanjuje se odziv senzorske folije zbog mehaničkog stresa ili promjene indeksa loma, tj. brzine svjetlosti. [45]

3.2. PRIMJENA LDO SENZORA

3.2.1. Trenutna komercijalna dostupnost LDO senzora

Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda suočavaju se sa stalnim izazovima u održavanju optimalne razine otopljenog kisika (DO). Održavanje koncentracije DO na željenoj razini od velike je važnosti u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV). Na takvim postrojenjima cilj je poboljšanje točnosti upravljanja, ušteda energije uslijed prozračivanja s krajnjim ciljem poboljšanja kvalitete otpadnih voda. Istovremeno imaju iznimnu ulogu u globalnom očuvanju okoliša i vodenih ekosustava jer poboljšavaju kvalitetu vode u urbanim sredinama i čuvaju izvore vode, a isto tako smanjuju kemijsku potrošnju kisika (KPK) i moguće emisije dušika u amonijaku. S obzirom na navedene razloge, želi se optimirati proces prozračivanja za točno i pouzdano praćenje te postići što bolja kontrola otopljenog kisika (DO) uz što veću mogućnost održavanja aktivnosti biomase u procesu aeracije. Stoga se usvojila napredna luminiscentna tehnologija s online praćenjem DO. Strategije kontrole otopljenog kisika za obradu vode prikazane su na Slici 46. [28,47]



Slika 46. Strategije kontrole otopljenog kisika za obradu vode [3]

Kod kontrole aeracije u obradi otpadnih voda, pri ulazu u pogon influent ima nisku koncentraciju DO što može potaknuti mikroorganizme na razgradnju organske tvari. Ako su prisutne premalene koncentracije DO sprječava se uspješna razgradnja organske tvari i dolazi do stvaranja uvjete za množenje specifičnih vrsta cijanobakterija. S druge strane, previsoke koncentracije DO uzalud troše energiju [11,47]. Temelj za poboljšanu energetska učinkovitost bilo kojeg procesa s aktivnim muljem je mogućnost praćenja DO u aeracijskim bazenima. Senzori se najčešće postavljaju 40 do 60 cm ispod razine vode te su priključeni na kontrolere što im omogućava kontinuirano mjerenje i istovremeno prilagođavanje dovoljne razine otopljenog kisika za mikroorganizme i uštedu energije smanjenjem aeracije. Svaki kontroler zapisuje i pohranjuje podatke koje je prikupio mjerenjem u odabranim intervalima i ostalim postavkama poput alarmiranja pri čemu se putem SCADA sustava mogu sustavno provjeravati očitavanja sonde i prilagoditi izlazi rada puhalo za dotok kisika.

Danas mnoga postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda uspješno koriste procesna LDO mjerenja za automatsku prilagodbu puhalo na temelju trenutnih očitavanja. Luminiscentni senzor s otopljenim kisikom ostvaruje dulji životni vijek u odnosu na tradicionalne senzorske tehnologije zahvaljujući sustavu samokalibriranja ili kratkotrajnog kalibriranja, što u konačnici dovodi do smanjenja potrebe za čestim čišćenjem i zamjenom komponenata kao što su otopine elektrolita ili membrane. Također, otporan je na teške uvjete čak i s organskim naslagama na senzoru. Jedina potreba senzora je povremeno brisanje senzora te je preporučljiva godišnja zamjena senzorske kapice koje su jeftine. [47]

U konačnici, sustav samokalibriranja i smanjena potreba za održavanjem i zamjenom komponenata čine LDO senzore izuzetno praktičnima za dugotrajne primjene gdje se želi minimalizirati intervencija i troškovi održavanja.

Osim u obradi pitke vode, LDO senzor ima svoju primjenu u biološkoj obradi vode za piće, gdje se koriste biološki procesi (poput biofiltracije) za uklanjanje tvari poput željeza (Fe), amonijaka (NH_4) i mangana (Mn). LDO senzori imaju ključnu ulogu u optimizaciji i neprekidnom praćenju bioloških procesa, tj. koncentracije kisika u obradi vode za piće, čime se osigurava sigurna i učinkovita obrada vode te funkcioniranje bioloških procesa uz minimalne ekonomske troškove. Upravljanje kisikom u navedenoj primjeni također osiguravaju smanjenu potrebu za različitim kemikalijama što ima pozitivan utjecaj na okoliš. Ostala upotreba LDO senzora spominje se u akvakulturi (DO kritičan za aerobnu biološku aktivnost odnosno za zdrav rast vodenih organizama), biomedicini, poljoprivredi, prehrambenoj industriji, tj. industriji pića (standardi koncentracije DO utječe na okus i miris). [11,47,48]

3.2.2. Budućnost tehnologije i perspektiva senzora s DO

Luminiscentni senzori su područje detekcije s brzim napretkom tehnologije, materijala i sve šire primjene posljednjih godina. Stoga, susreće se njihova primjena u medicinskoj dijagnostici, sigurnosti hrane, znanostima o okolišu itd. Njihova svestranost proteže se u mnogim znanstvenim granama od kemije, biologije i fizike. Cijelo područje napretka bi bilo gotovo nemoguće sažeti te će zbog toga u ovome radu biti spomenut najsuvremeniji napredak, a to je korištenje umjetne inteligencije (engl. *Artificial Intelligence*, AI). Kao samo jedan od primjera kako bi umjetna inteligencija mogla napraviti iskorak u ovome polju je aktivno učenje uz maksimiziranje dostupnosti i pronalaženje odgovarajućih podataka. To bi moglo dovesti do razvoja novih materijala i veće robusnosti senzora zasnovanih na luminiscenciji. Izrada platforme ili baza podataka za sustavnu organizaciju luminiscentnih podataka znatno bi povećala dostupnost podataka što bi poslužilo istraživačima za istraživanje novih luminiscentnih materijala. Podatci danas, iako ih ima puno, uglavnom su općeniti i pružaju samo osnovno znanje o spojevima, npr. strukture ili temeljna fizikalna i kemijska svojstva. Zbog prisutnosti umjetne inteligencije i luminiscentnih senzora kao modernih i prilagodljivih mjernih pretvornika za buduće ambicije, otvara se perspektiva svijetle tehnološke budućnosti. [49,50]

4. RASPRAVA

U nastavku, u obliku tablica, sažeto je prikazan općeniti pregled prednosti i mane svih komercijalno izvedivih metoda za mjerenje koncentracije otopljenog kisika.

Tablica 2. prikazuje prednosti i nedostatke jodometrijske metode za određivanje otopljenog kisika analizirane u ovome radu.

Tablica 2. Prednosti i nedostaci jodometrijske metode za određivanje otopljenog kisika [5]
[6,11,28,29]

Jodometrijska (Winklerova) metoda	
PREDNOSTI	NEDOSTATCI
<ol style="list-style-type: none">1. Vrlo točna i precizna detekcija koncentracije kisika (koriste se kao referentna metoda)2. Relativno jeftina u kompletima nekoliko proizvođača (potrebne samo birete za titraciju, boce za uzorke i kemikalije)3. Nije potrebno održavanje	<ol style="list-style-type: none">1. Korištenje samo u laboratorijskom okruženju zbog najdužeg trajanja uz čestu potrebu za većim brojem uzoraka (složen i naporan proces titracije)2. Podložna ljudskim pogreškama i brojnim smetnjama (mutnoća vode, nitriti, ioni željeza, vodikov peroksid, slobodni klor, suspendirane krute i organske tvari te boja i zamućenost uzoraka vode)3. Ne može pratiti DO trenutačno ili <i>in situ</i> kontinuirano (Napomena: moguće je izvršiti izmjene metode kako bi se uklonile te smetnje)4. Nije lako postići daljinsko mjerenje i ne postoje mrežni instrumenti zbog složenog operativnog problema (nije riješeno niti metodama poboljšanja)5. Ima ograničenja glomaznih postupaka detekcije6. Tijekom procesa procesa titracije troši se kisik u vodi, a titracijski reagens zagađuje okoliš7. Metoda je sklona pretjeranom prijavljivanju koncentracija DO u anoksičnim i premalom prijavljivanju koncentracija DO u hiperoksičnim okruženjima jer su uzorci daleko od ravnoteže

Tablica 3. prikazuje prednosti i nedostatke elektrokemijskih senzora za određivanje otopljenog kisika analizirane u ovome radu.

Tablica 3. Prednosti i nedostaci elektrokemijske metode (senzora) za određivanje otopljenog kisika [5,6,11,28,29]

Elektrokemijska metoda (Clarkova metoda)	
PREDNOSTI	NEDOSTATCI
<ol style="list-style-type: none"> 1. Dobra preciznost i točnost detekcije 2. Jednostavan za kalibraciju i korištenje 3. Relativno velika brzina detekcije 4. Niski investicijski troškovi 5. Trenutačno i kontinuirano praćenje koncentracije DO 6. Terenski prijenosna 7. Nije potrebna oprema za uzorkovanje, boce ili prostori za skladištenje 8. Široka primjena 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Visoki operativni troškovi (troškovi tipičnih DO mjerača kreću se od 600 do 1500 USD) 2. Vrlo dugo vrijeme odziva 3. Nije optimalna za daljinsku detekciju, jer je potreban fizički kontakt s mjernom veličinom 4. Proces detekcije, tj. redoks reakcija na elektrodi troši kisik te je potreban stalan tok/izmjena vode oko elektrode 5. Na preciznost utječu različite smetnje poput kvalitete vode, elektromagnetskih smetnji, H₂S, SO₂, pH, itd. (Napomena: plinovi sumporovodika imaju tendenciju smanjenja osjetljivosti) 6. Zahtijevaju često održavanje elektroda i zamjene membrana kao i servisiranje 7. Potrebna redovita kalibracija zbog degradacije anode i potrošnje elektrolita s vremenom kako bi se vrijednosti podataka zadržati unutar željenih granica

Tablica 4. prikazuje prednosti i nedostatke svakog od tipova elektrokemijskih senzora.

Tablica 4. Detaljni prikaz karakteristika svakog od podtipova elektrokemijskih senzora [5]

	Polarografski senzor	Senzor galvanske ćelije
Preciznost	Visoka	Niska
Tehnologija	Više razvijena od galvanske ćelije	Razvijena
Vrijeme odziva	Dugo vrijeme polarizacije (oko 5 do 15 min)	Kratko vrijeme polarizacije
Vanjski krug	Zahtijeva vanjske strujne krugove	Ne zahtijeva vanjske strujne krugove
Intenzitet izlaza	Jača struja od senzora galvanskog tipa	Struja je niska (obično na razini μA)
Primjena	Polarografske senzore je problematično koristiti na otvorenom	Galvanski senzor prikladan je za vanjsku upotrebu bez vanjskog kruga
Uobičajeni problemi	Svi ovi senzori imaju interferencije od klora, sumpornog dioksida, joda, broma, elektromagnetskih smetnji itd.	

Tablica 5. prikazuje prednosti i nedostatke luminiscentnih senzora za određivanje otopljenog kisika temeljenih na gašenju fluorescencije.

Tablica 5. Prednosti i nedostaci luminiscentnog senzora za određivanje otopljenog kisika [5,6,11,28,29]

LDO senzor (optička metoda)	
PREDNOSTI	NEDOSTATCI
<ol style="list-style-type: none"> 1. Izuzetna točnost, ponovljivost i osjetljivost s brzim vremenima odziva (do 1 ms) 2. Stabilne i precizne izmjerene vrijednosti tijekom dugih vremenskih razdoblja 3. Robustan i iznimno pouzdan 4. Ne troši kisik 5. Ne zahtijeva stalno održavanje i korisnik ne treba kalibrirati senzor (prevladani glavni nedostaci elektrokemijskih senzora) 6. Mogućnost primjene u okruženjima jakih elektromagnetskih smetnji i drugih teških okruženja (ne utječe sumporovodik ili drugi otopljeni plinovi), a kvaliteta vode gotovo ne utječe na metodu gašenja fluorescencije 7. Sposobnost podnošenja visokih temperatura, nizak i potpuno reverzibilan učinak tlaka i minimalni učinci ciklusa mokro-sušo 8. Između senzorskog dijela i mjernog pretvornika koristi optička vlakna za prijenos signala uz mali gubitak signala, veliku udaljenost prijenosa i mogućnost kontinuirane daljinske detekcije (optička vlakna mogu biti do 20 m duljine) 9. Prikladno realizira online mjerenje u stvarnom vremenu 10. Pogodan za realizaciju minijaturizacije senzora, tj. može se lako minijaturizirati 11. Veliki tržišni udio i velika potražnja 12. Široka primjena (obrada voda, poljoprivreda, šumarstvo i ribarstvo itd.) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sklon pogreškama pod utjecajem Cl₂ 2. Visoki investicijski troškovi za kratkotrajno korištenje

5. ZAKLJUČAK

Otopljeni kisik u vodama predstavlja ključni parametar ne samo za očuvanje biološke raznolikosti, već i za održavanje ekološke ravnoteže u vodenim ekosustavima. Nedostatak otopljenog kisika može dovesti do ozbiljnih problema kao što su eutrofikacija, masovni pomor riba i gubitak života u vodenim ekosustavima. S obzirom na ekološku važnost otopljenog kisika, precizno mjerenje njegove koncentracije postaje imperativ u obradi voda i zaštiti okoliša.

Luminiscentna metoda mjerenja otopljenog kisika dobiva posebnu važnost. Precizno ispitivanje i analiza te široka mogućnost primjene luminiscentnog senzora za mjerenje otopljenog kisika ukazuju na njegovu iznimnu korisnost i prednosti u kontekstu obrade voda. Luminiscentna metoda mjerenja otopljenog kisika otvara nove perspektive za precizno praćenje i upravljanje procesima obrade voda, uz istovremeno smanjenje potencijalnih nedostataka drugih tradicionalnih metoda kao što su jodometrijska i elektrokemijska metoda. Luminiscentni senzor otopljenog kisika, zbog svoje visoke osjetljivosti i brzine odziva, pruža mogućnost trenutnog praćenja koncentracije kisika u vodi. Osim toga, njegova niska potrošnja energije čini ga ekonomičnim rješenjem za dugotrajno praćenje. Također, važno je napomenuti da se luminiscentni senzor može koristiti u različitim uvjetima i okruženjima, što ga čini fleksibilnim alatom u obradi voda.

Usporedba s tradicionalnim metodama, poput jodometrijske i dugi niz korištenih elektrokemijskih senzora, jasno pokazuje da ih luminiscentni senzor nadmašuje u mnogim aspektima. Dok jodometrijska metoda može biti osjetljiva na prisutnost drugih spojeva i zahtijeva dodatne kemikalije, elektrokemijska metoda može biti skupa za održavanje i zahtijeva kalibraciju. Luminiscentni senzor, s druge strane, nudi jednostavnost u upotrebi i pouzdanost u rezultatima mjerenja. Korisna primjena luminiscentnog senzora otopljenog kisika u obradi voda proteže se na različite sektore, uključujući vodoopskrbu, pročišćavanje otpadnih voda i akvakulturu. Precizno mjerenje otopljenog kisika omogućava bolje upravljanje procesima, optimizaciju resursa i smanjenje utjecaja na okoliš.

Luminiscentni senzor otopljenog kisika predstavlja izvanredan alat za napredno praćenje i upravljanje procesima obrade voda te ima potencijal za igranje ključne uloge u poboljšanju učinkovitosti i održivosti vodenih ekosustava.

6. POPIS SIMBOLA

DO – engl. *Dissolved Oxygen*, otopljeni kisik

LDO senzor – luminiscencetni senzor s otopljenim kisikom

DOC - engl *Dissolved Oxygen Concentration*

BPK – biokemijska potrošnja kisika

KPK – kemijska potrošnja kisika

DOM – engl. *dissolved organic matter*, otopljena organska tvar

EMZ – elektromagnetsko zračenje

n – frekvencija osciliranja

λ – valna duljina

h – Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)

I_0 – intenzitet elektromagnetskog zračenja [kandela, cd]

A – apsorbancija

ε – molarni apsorpcijski koeficijent

l – optički put koji svjetlo prelazi putujući kroz medij

n – indeksa loma

θ_k – kritični kut

UV – ultraljubičasto zračenje

VIS – vidljivi spektar zračenja

IR – infracrveno zračenje

Φ_o – fluks

I_F – intenzitet fluorescentnoga zračenja

Q – kvantna efikasnosti

c – koncentracija molekula fluora

ε – molarni koeficijent apsorpcije

L – duljina optičkoga puta

G – faktor efikasnosti sabiranja.

LED – engl. *Light Emitting Diode*

LD – engl. *Laser Diode*

PIN fotodioda – P-jako dotiran poluvodič, I-nedotiran poluvodič, N-jako dotiran poluvodič

APD fotodioda – lavinska fotodioda

A/D pretvornici – analogno/digitalni pretvornik

D/A-pretvornici – digitalno/analogni pretvornik

I_0 – intenzitet fluorescencije u odsutnosti kisika u otopini (anaerobnim uvjetima)

τ_0 – životni vijek fluorescencije u odsutnosti kisika u otopini (anaerobnim uvjetima)

I – proizvoljni intenzitet fluorescencije različite koncentracije otopljenog kisika

τ – životni vijek fluorescencije

K_{SV} – Stern-Volmerova konstanta

[O₂] – izmjerena koncentracija kisika

P_0/P_c – omjer faznog pomaka

P_c – ispravljeni fazni pomak

P_0 – fazni pomak u odsutnosti O₂

t – temperatura (°C)

P_r – neobrađeni fazni pomak u stupnjevima

c_x – koeficijent umjeravanja

AI – engl. *Artificial Intelligence*, umjetna inteligencija

7. LITERATURA

- [1] URL: <https://enciklopedija.cc/index.php?title=Senzori> (pristup: 10. kolovoza 2023.)
- [2] Yang, J., Storm-event Dynamics of Nitrogen and Dissolved Oxygen in Urban River: The Upper Tame, *Science, Engineering and Technology*, **48**(2023)218-219.,228.
- [3] Li, D., Zou, M., & Jiang, L., Dissolved oxygen control strategies for water treatment: a review, *Water Science and Technology* **86**(2022)1444–1466.
- [4] URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/dissolved-oxygen> (pristup: 11. kolovoza 2023.)
- [5] Wei, Y., Jiao, Y., An, D., Li, D., Li, W., & Wei, Q., Review of dissolved oxygen detection technology: From laboratory analysis to online intelligent detection, *Sensors* **19**(2019)1-28.
- [6] URL: <https://edis.ifas.ufl.edu/publication/SS525> (pristup: 11. kolovoza 2023.)
- [7] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Water> (pristup: 10. kolovoza 2023.)
- [8] URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=67790> (pristup: 10. kolovoza 2023.)
- [9] Krivoguz, D., Semenova, A., Malko, S., (2023), Performance of Machine Learning Algorithms in Predicting Dissolved Oxygen Concentration, *Networks and Systems* **574**(2022)1137–1144.
- [10] URL: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/dissolved-oxygen/> (pristup: 10. rujna 2023.)
- [11] URL: <https://hr.hach.com/parameters/dissolved-oxygen> (pristup 10. kolovoza 2023.)
- [12] URL: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/dissolved-oxygen/>
- [13] URL: <https://www.epa.gov/caddis-vol2/dissolved-oxygen> (pristup 11. kolovoz 2023.)
- [14] URL: <https://unacademy.com/content/mppsc/study-material/geography/biochemical-cycle/> (pristup: 10. kolovoza 2023.)

- [15] URL: https://ozcoasts.org.au/indicators/biophysical-indicators/dissolved_oxygen/ (pristup: 10. kolovoza 2023.)
- [16] Rabi A., Model predviđanja otopljenog kisika za različite scenarije - Drava kod Donjeg Miholjca, *Common Foundations 2018 - uniSTem: 6th Congress of Young Researchers in the Field of Civil Engineering and Related Sciences*, (2018)200-207.
- [17] Bulbul A., Anushka, A. M., Effects of dissolved oxygen concentration on freshwater fish: A review, *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, **10**(2022)113-127.
- [18] URL: <https://biologydictionary.net/biotic-abiotic-factors/> (pristup: 15. kolovoz 2023.)
- [19] URL: <https://www.qmul.ac.uk/chesswatch/water-quality-sensors/dissolved-oxygen/> (pristup: 8. rujna 2023.)
- [20] Briški, F., Zaštita okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016, 70-73.
- [21] URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=18675> (pristup: 10. kolovoza 2023.)
- [22] Suresh, K., Tang, T., van Vliet, M. T. H., Bierkens, M. F. P., Strokal, M., Sorger-Domenigg, F., Wada, Y., Recent advancement in water quality indicators for eutrophication in global freshwater lakes, *Environmental Research Letters*, **18**(2023)
- [23] Hanjaniamin, A. E., Tabrizi, M. S., & Babazadeh, H. Dissolved oxygen concentration and eutrophication evaluation in Yamchi dam reservoir, *Applied Water Science*, **13**(2023)
- [24] Kirchman, D. L., Degradation of organic material, *Processes in Microbial Ecology*, **5**(2010)
- [25] URL: <https://ib.bioninja.com.au/options/option-c-ecology-and-conser/c6-nitrogen-and-phosphorus/eutrophication.html> (pristup: 8. rujna 2023.)
- [26] URL: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/dissolved-oxygen/> (pristup: 8. rujna 2023.)
- [27] URL: <https://atlas-scientific.com/blog/dissolved-oxygen-and-salinity/> (pristup: 8. rujna 2023.)

- [28] URL: <https://www.ott.com/download/ldo-white-paper/> (pristup: 20. kolovoza 2023.)
- [29] Piljac I., Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, (2010)593-625.
- [30] Pellerin, B. A., & Bergamaschi, B. A, Continuous Monitoring Optical Sensors for Water Quality, *LakeLine*, (2013)
- [31] Bittig, H. C., Körtzinger, A., Neill, C., van Ooijen, E., Plant, J. N., Hahn, J., Johnson, K. S., Yang, B., & Emerson, S. R., Oxygen optode sensors: Principle, characterization, calibration, and application in the ocean, *Marine Science*, **4**(2018)
- [32] URL: <https://cz.hach.com/cms/documents/parameter-4-downloads-1.pdf> (pristup: 20. kolovoza 2023.)
- [33] URL: <https://www.watelectronics.com/optical-sensor/> (pristup: 5. rujna 2023.)
- [34] R.Frank, Understanding Smart Sensors, Third Edition, Artech House, USA, 2013.
- [35] Wencel, D., Abel, T., McDonagh, C., Optical Chemical pH Sensors, *Analytical Chemistry*, **86**(2014)15–29
- [36] Bolf, N., Mjerna i regulacijska tehnika, *Kem. Ind.*, **67**(2018)370–373.
- [37] URL:
https://www.researchgate.net/publication/220592860_Towards_a_typology_of_integrated_functional_Early_Warning_Systems/figures?lo=1&utm_source=google&utm_medium=organic
(pristup: 10. rujna 2023.)
- [38] URL: <https://learn.kaiterra.com/en/resources/accuracy-precision-resolution-what-do-they-mean-for-iaq-sensors> (pristup: 10. rujna 2023.)
- [39] URL: <https://www.aanderaa.com/media/pdfs/oxygen-optode-4330-4835-and-4831.pdf>
(pristup: 1. rujna 2023.)
- [40] Elosua, C., de Acha, N., Lopez-Torres, D., Matias, I. R., & Arregui, F. J. Luminescent optical fiber oxygen sensor following layer-by-layer method., *Procedia Engineering*, **87**(2014)987–990.

- [41] URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/optical-sensor> (pristup: 10. rujna 2023.)
- [42] Matzeu, G., Larisa Floreaa, L., Diamond, D., Advances in wearable chemical sensor design for monitoring biological fluids, **211**(2015)
- [43] URL: <https://portal.geomar.de/web/mysciencecruise/oxygen-optode> (pristup: 12. rujna 2023.)
- [44] T. O. Mitchell (HACH COMPANY), U.S. Pat. Appl. 2007/0141695 A1, 21 Jun. 2007
- [45] Uchida, H., Kawano, T., Kaneko, I., & Fukasawa, M., In situ calibration of optode-based oxygen sensors, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* **25**(2008)2271–2281
- [46] URL: <https://www.svijet-kvalitete.com/index.php/umjeravanje/3740-muke-po-umjeravanju-ili-kalibraciji> (pristup: 12. rujna 2023.)
- [47] URL: <https://www.waterworld.com/home/article/16194009/new-sensor-technology-optimizes-do-control-at-wwtp> (pristup: 12. rujna 2023.)
- [48] URL: <https://www.kolektorwater.com/hr/priprema-pitke-vode> (pristup: 13. rujna 2023.)
- [49] Gorris, H. H., Farka, Z., Hildebrandt, N., A Primer on Luminescence Sensing, *Anal. Sens.* **3** e202200113 (2023)
- [50] Zhuo, Y., & Brgoch, J., Opportunities for Next-Generation Luminescent Materials through Artificial Intelligence, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**(2021)764–772