

# Spektrofotometrijsko i kromatografsko određivanje aniona i kationa u uzorcima konzumne vode

---

**Bekić, Antonija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:046875>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij kemije

Antonija Bekić

**Spektrofotometrijsko i kromatografsko određivanje aniona i  
kationa u uzorcima konzumne vode**

Diplomski rad

Mentorica: doc.dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović

Neposredne voditeljice: dr.sc. Željka Romić

Jelena Vešligaj Turkalj

Osijek, 2019.

*Ovaj rad prezentiran je na 5. Simpoziju studenata kemičara u Zagrebu i na 8th International conference Water for all.*

## **Zahvala**

*Prije svega se zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Martini Medvidović-Kosanović na velikom strpljenju, svim savjetima, pomoći i podršci tijekom izrade diplomskog rada.*

*Hvala dr. sc. Željki Romić i Jeleni Vešligaj Turkalj na iznimnoj pomoći, susretljivosti i savjetima pri izradi diplomskog rada.*

*Najveća zahvalnost ipak ide mojim roditeljima koji su omogućili da dođem do tu gdje jesam i na tome sam neizmjereno zahvalna. Hvala na podršci i ljubavi.*

*Hvala mojim sestrama i najboljoj prijateljici Martini, koje su uvijek bile uz mene, pa i kad sam bila nemoguća.*

*Hvala mojoj vječnoj kolegici Žani, s njom je svaki posao, a i druženje bio užitak.*

*Hvala mojoj dragoj profesorici Meliti na velikoj podršci.*

*Hvala svim mojim prijateljicama i prijateljima na podršci i ohrabrenju.*

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski studij kemije**

**Znanstveno područje: Prirodne znanosti**

**Znanstveno polje: Kemija**

**SPEKTROFOTOMETRIJSKO I KROMATOGRAFSKO ODREĐIVANJE ANIONA I  
KATIONA U UZORCIMA KONZUMNE VODE**

**Antonija Bekić**

**Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju

**Mentor:** Doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

**Sažetak**

U ovom su radu spektrofotometrijski i kromatografski proučavani pojedini kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode koji uključuju praćenje koncentracije kalcija, magnezija, kalija, natrija, željeza, mangana, fosfora, klora i fluora u uzorcima konzumne vode iz vodovodne mreže u Osijeku. Promatrana voda uzorkovana je na 6 različitih lokacija (tri blizu Vodovoda i tri udaljene od Vodovoda). Spektrofotometrijskom analizom određivane su koncentracija iona mangana i željeza. Drugi dio rada obuhvaćao je analizu konzumne vode ionskom kromatografijom. Određivale su se i uspoređivale koncentracije pojedinih aniona i kationa. Cilj istraživanja bio je praćenje koncentracije ispitivanih kationa i aniona u određenom vremenskom periodu te uspoređivanje dobivenih vrijednosti sa zakonskim regulativama. Kako bi se upotpunilo istraživanje, određivana je i pH vrijednost navedenih uzoraka. Dobiveni rezultati ispitivanih parametara nisu pokazali značajnija odstupanja od zakonom propisanih vrijednosti. Rezultati pokazuju veće koncentracije aniona i kationa kod udaljenih lokaliteta zbog starih vodovodnih cijevi kojima se distribuira voda.

**Diplomski rad obuhvaća:** 71 stranica, 36 slika, 12 tablica, 30 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** konzumna voda/ anioni i kationi u konzumnoj vodi/ ionska kromatografija/ spektrofotometrija/ pitka voda

**Rad je prihvaćen:**

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. Doc. dr. sc. Olivera Galović
2. Doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović
3. Doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

**Rad je pohranjen:** u Knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Department of Chemistry**  
**Graduate Study of Chemistry**  
**Scientific Area: Natural Sciences**  
**Scientific Field: Chemistry**

**SPECTROPHOTOMETRIC AND CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF  
ANIONS AND CATIONS IN THE DRINKING WATER SAMPLES**

**Antonija Bekić**

**Thesis completed at:** Department of Chemistry  
**Supervisor:** Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović

**Abstract**

In this paper, certain chemical parameters of water quality which include monitoring of calcium, magnesium, potassium, sodium, iron, manganese, phosphorous, chlorine and fluorine concentration, were studied in the drinking water samples from the water supply network in Osijek by spectrophotometric and chromatographic analysis. The observed water was sampled in 6 different locations (three near the Water utility company and three away from the Water utility company). Spectrophotometric analysis was used to determine the concentration of manganese and iron ions. The second part of the work included analysis of drinking water with ionic chromatography. The concentrations of certain anions and cations were determined and compared. The aim of this research was to monitor the concentration of the investigated cations and anions in a given time period and compare the obtained values with the legal regulations. In order to complete the study, the pH value of the samples was also determined. The obtained results of the examined parameters did not show significant deviations from the statutory values. The results showed higher concentrations of anions and cations at locations far away from Water utility company because of the old water pipes used in water distribution.

**Thesis includes:** 71 pages, 36 figures, 12 tables, 30 references

**Original in:** Croatian

**Keywords:** drinking water / anions and cations in drinking water / ion chromatography / spectrophotometry

**Thesis accepted:**

**Reviewers:**

1. Assist. Prof. Olivera Galović
2. Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović
3. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić

**Thesis deposited:** at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, Osije

## Sadržaj

1.UVOD .....	1
2.LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1.VODA .....	2
2.1.1.Rasprostranjenost i osobine vode .....	2
2.1.2.Tipovi vode u prirodi.....	4
2.1.3.Konzumna (pitka) voda .....	5
2.2.KONTROLA I PROČIŠĆAVANJE KONZUMNE VODE .....	6
2.3.IONI U KONZUMNOJ VODI.....	7
2.3.1.Kationi .....	8
2.3.1.1.Natrij.....	8
2.3.1.2.Kalij.....	9
2.3.1.3.Kalcij .....	9
2.3.1.4.Magnezij.....	10
2.3.1.5.Mangan.....	11
2.3.1.6.Željezo.....	13
2.3.2.Anioni.....	14
2.3.2.1.Fluoridi .....	14
2.3.2.2.Kloridi .....	16
2.3.2.3.Bromidi.....	17
2.3.2.4.Fosfati.....	18
2.4.METODE ANALIZE IONA U KONZUMNOJ VODI .....	19

2.4.1.pH-metrija .....	20
2.4.1.1.pH-metar.....	20
2.4.2.Spektrofotometrija.....	22
2.4.2.1.Dijelovi spektrofotometra.....	23
2.4.3.Ionska kromatografija .....	25
2.4.3.1.Ionski kromatografski sustav .....	26
2.4.4.Ostale metode analize konzumne vode .....	34
2.4.4.1.Električna provodnost .....	34
2.4.4.2.Plamena fotometrija .....	34
2.4.4.3.Uspoređivanje boje vode .....	34
2.4.4.4.Turbidimetrija.....	35
2.4.4.5.Fotometrijska titracija .....	35
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	36
3.1.UZORKOVANJE.....	36
3.2.KEMIKALIJE I PRIPREMA OTOPINA .....	38
3.3.EKSPERIMENTALNE TEHNIKE I UVJETI MJERENJA .....	39
3.3.1.pH metar.....	39
3.3.2.Spektrofotometar .....	39
3.3.3.Ionski kromatograf .....	40
4.REZULTATI I RASPRAVA .....	44
4.1.Vrijednosti pH konzumne vode za 6 promatranih točaka .....	44



4.2.Vrijednosti koncentracija natrija .....	46
4.3.Vrijednosti koncentracija kalija.....	47
4.4.Vrijednosti koncentracija kalcija.....	48
4.5.Vrijednosti koncentracija magnezija .....	50
4.6.Vrijednosti koncentracija mangana .....	51
4.7.Vrijednosti koncentracija željeza .....	53
4.7.Vrijednosti koncentracija fluorida.....	54
4.8.Vrijednosti koncentracija fosfata.....	56
4.9.Vrijednosti koncentracija klorida .....	57
4.10.Vrijednosti koncentracija bromida .....	58
5.METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE „ MJERA KISELOSTI OTOPINA“ .	61
6.ZAKLJUČAK .....	69
7.LITERATURA.....	70

## 1.UVOD

Predmet ovog istraživanja bila je konzumna voda osječke vodovodne mreže, točnije određivanje koncentracije pojedinih aniona i kationa (kalcija, magnezija, kalija, natrija, željeza, mangana, fosfora, klora i fluora) u vodi za piće. Analiza je provedena unutar 5 tjedana, na način da su se uzimali uzorci konzumne vode na 6 različitih lokacija mreže, 3 blizu i 3 udaljene točke od Vodovoda Osijek. Zatim je konzumna voda analizirana u laboratoriju Vodovoda Osijek, odnosno određivane su koncentracije natrija, kalija, kalcija, magnezija, mangana, željeza, fluorida, klorida, bromida i fosfata. Cilj istraživanja bio je praćenje koncentracije ispitivanih kationa i aniona u određenom vremenskom periodu te uspoređivanje dobivenih vrijednosti sa zakonskim regulativama.

U prvom dijelu rada naglašena je važnost vode za čovječanstvo i neke opće karakteristike vode te je dan pregled proučavanih iona i njihov utjecaj na vodu i zdravlje ljudi. Također su opisane i korištene metode za analizu aniona i kationa. U drugom dijelu rada su navedene korištene kemikalije te materijali i metode. Također su dani uvjeti pri kojima su se izvodila mjerenja. Navedeni su i rezultati u obliku grafičkog prikaza te su dana njihova objašnjenja. Na samom kraju rada slijedi metodički dio gdje se nalaze priprema i radni listić za ponavljanje, za nastavnu jedinicu pod nazivom „Mjera kiselosti otopina“.

## **2.LITERATURNI PREGLED**

### **2.1.VODA**

Voda je kemijski spoj koji se sastoji od dva atoma vodika i jednog atoma kisika. Tu definiciju dokazao je londonski znanstvenik Henry Cavendish 1781. godine. Kemijska formula joj je  $H_2O$  i jedan je od osnovnih uvjeta za život. Čista voda je tekućina bez boje okusa i mirisa, te se nalazi se u tri agregacijska stanja: čvrstom, tekućem i plinovitom. Kvalitetna voda se sastoji od uravnoteženog sastava minerala i elemenata u tragovima. Živi organizmi sadrže do 90% masenog udjela vode, a i planet Zemlja prekriven je s oko 70% vodenih površina [1].

Voda je najrasprostranjenija tekućina na Zemlji i najvažnije polarno otapalo koje otapa velik broj čvrstih tvari, tekućina i plinova. Iz toga se zaključuje da voda zbog svoje polarosti ima svojstvo otapanja različitih vrsta tvari [1].

Kruženje vode u prirodi jedan je od najpoznatijih procesa u kojem sudjeluje voda. Zagrijavanjem pomoću Sunčeva zračenja površinska voda isparava u atmosferu, tamo se kondenzira stvarajući oblake i u obliku oborina se vraća natrag na Zemlju. U troposferi, voda kao vodena para je u funkciji stakleničkog plina, gdje zadržava toplinu i zaslužna je za porast temperature zraka [1].

#### **2.1.1.Rasprostranjenost i osobine vode**

Početak 21. stoljeća postalo je jasno kako Zemlja ima ograničene resurse te da će takvi resursi imati bitan utjecaj u budućem razvoju ljudskog društva. Izvorišta konzumne ili pitke vode u svijetu su ograničena, a samo mali dio je zapravo pristupačan i iskoristiv za čovjekovu upotrebu. Iskorištavanje vode za ljudske potrebe se stalno povećava. Teško je procjenjivati skladištenje vode na Zemlji, jer je voda vrlo dinamična. Stoga postoje neke činjenice koje su dokazane i koje možda mogu pomoći očuvanju vode [2].

Pri atmosferskom tlaku i temperaturi između  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (273,15 K) i  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (373,15 K) čista voda je bezbojna tekućina bez mirisa i okusa, te pokazuje amfoternost [1].

Najjednostavnija podjela voda u prirodi je ona na slatke i slane. Većina voda na Zemlji je slana u obliku mora i oceana. Dijeli se i na tekućice i stajaćice, a poseban oblik su i ledenjaci. Kada bi to sve bilo prikazano volumnim udjelima vodenih područja naše Zemlje, morske vode je 96,6 %, zatim slijedi voda u obliku leda u vrijednosti od 1,7 %, podzemne vode 1,6 % te površinske vode odnosno rijeka i jezera samo 0,013 %. Još nešto vode ima u tlu i atmosferi, ukupno 0,002 % [1].

Gustoća vode u čvrstom stanju manja je od gustoće u tekućem stanju, odnosno gustoća vode je najveća pri 3,98 °C što je poznato pod nazivom, anomalija vode. Upravo radi toga, led pliva na vodi [1].

Voda ima specifična fizikalna i kemijska svojstva, što rezultira karakterističnom prostornom i kemijskom građom njenih molekula. Vodikovi atomi tako su povezani kovalentnom vezom s elektronegativnijim atomom kisika te su upravo zato dipolne molekule koje imaju asimetričan raspored elektrona. Zbog značajne razlike u elektronegativnosti atoma vodika i kisika, zbog dva slobodna, nepodijeljena elektronska para na kisikovu atomu, te činjenice da dvije kovalentne veze između kisikova i vodikovih atoma zatvaraju kut od 104,5°, molekula vode je relativno jak dipol. Upravo zbog toga molekule vode i u tekućem i u čvrstom stanju grade nakupine molekula povezane vodikovim vezama. U tekućoj vodi su te nakupine nestabilne i nasumične, a u ledu one tvore pravilnu tetraedarsku strukturu. Taljenjem leda tetraedarska struktura se uništava pa se broj molekula vode smanjuje po jedinici volumena. Od 0 °C do 3,98 °C prevladava proces kidanja tetraedarske strukture i gustoća vode raste, dok iznad 3,98 °C prevladava proces udaljavanja molekula, odnosno gustoća vode se daljnjim porastom temperature smanjuje, kao kod većine ostalih tvari. Prirodne se vode smrzavaju od površine prema unutrašnjosti, a led na površini je toplinski izolator koji usporava daljnje smrzavanje i štiti žive organizme u vodi tako što zadržava dovoljno visoku temperaturu za njihovo preživljavanje [1].

Voda se koristi za piće, pripremu hrane i pranje, ali i za navodnjavanje tla. Ona opskrbljuje biljke mineralnim tvarima i reaktant je u procesu fotosinteze. Nije potrebno naglašavati važnost vode za ljudski organizam, no važno je napomenuti da je ona glavni sastojak svih tjelesnih tekućina te tako opskrbljuje sve organe hranjivim tvarima i uklanja otpadne tvari iz organizma. Biološke makromolekule sadrže čvrsto vezanu vodu, koja je nužna za njihovu biološki aktivnost. Voda nije samo otapalo u kojem funkcioniraju enzimi

nego i izravni metabolit, tako je supstrat u svim hidrolitičkim, a nusprodukt u velikom broju biosintetskih reakcija. Svim živim organizmima ona je neophodna za život [1].

### **2.1.2. Tipovi vode u prirodi**

U nastavku će biti objašnjena podjela vode na: atmosferske, površinske i podzemne vode. No prije toga važno je spomenuti još jednu podjelu vode. Prema količini otopljenih tvari prirodne vode dijele se na tvrde i meke. Tvrde vode sadrže otopljene minerale uglavnom, soli kalcija i magnezija, ali i natrija te hidrogenkarbonatne, kloridne i sulfatne ione. Vrenjem tvrde vode nastaju netopljivi produkti (najčešće kalcijev karbonat,  $\text{CaCO}_3$ ). Meke vode u prirodi sadrže male količine otopljenih kalcijevih i magnezijevih soli, a osim toga i otopljene plinove. Primjer najmekše vode je kišnica koja ima samo malo otopljenih plinova i ne sadrži nimalo otopljenih soli [3,4].

Oborinska ili atmosferska voda je kompleksna otopina koja sadrži padaline u obliku snijega, kiše i leda. Pripada skupini mekih voda odnosno sadrži jako malo soli kalcija i magnezija. Također je agresivna otopina jer ima pH između 4 i 5 što ukazuje na to da je slaba kiselina koja može reagirati i s metalnim predmetima. Može se koristiti za piće, ali je prije toga potrebno provesti postupak pročišćavanja, točnije filtraciju i dezinfekciju [3,4].

Površinske vode su rijeke, potoci, jezera i močvare, odnosno stajačice i tekućice. One su u stalnom kontaktu sa zemljom pri čemu sadrže određenu količinu otopljenih minerala, te su zbog toga tvrde od oborinskih voda. Unutar njih je razvijen živi svijet, a zbog stalnog kontakta sa zemljom mogu biti i zagađene [3,4].

Zadnje, ali ne i manje važne su podzemne vode, one ispod površine zemlje. Nastaju iz padalina, kondenzacijom vodene pare u zemlji. One ispunjavaju šupljine u Zemljinoj kori i kreću se isključivo pomoću gravitacije. Dije se na stare i mlade vode, kao što i sam naziv kaže, stare su vode temeljnice koje se kreću sporo, postaju sve tvrde i imaju stalnu temperaturu, a mlade su kratko u podzemlju, još nedovoljno prirodno pročišćene pa nisu sigurne za piće [3,4]. Podzemne vode izravno za piće koriste domaćinstva koja imaju bunare. U prijašnjem vremenu bunarska voda je bila bezopasnija za upotrebu, danas zbog blizine stambenih zgrada, septičkih jama, industrijskih objekata, poljoprivrednih zemljišta i slično, nije preporučljivo piti tu vodu, prije prethodne analize.

### **2.1.3.Konzumna (pitka) voda**

Konzumna voda je bistra i potpuno prozirna tekućina, bez boje i mirisa, a kako bi imala „dobar“ okus, treba sadržavati otopljen kisik, ugljikov dioksid i topljive soli. Ona može biti podzemna, bunarska i površinska. Ako konzumna voda sadrži patogene bakterije, nitrata, nitrite, amonijak, organske tvari, željezne i manganove soli ili neke druge štetne tvari, potrebno ju je prvo pročistiti. Voda za piće je najčešće izvorska voda koja je preventivno pročišćena od mogućih nečistoća. Kupovna voda za piće se zato mehanički i biološki čisti kako ne bi došlo do zdravstvenih problema [1].

U svijetu postoje veliki problemi s pitkom vodom. Ona znači život za sve ljude, ali i biljni i životinjski svijet. Veliki problem je neravnomjerna raspodijeljenost vode, čiji nedostatak najviše osjete zemlje Trećega svijeta. Brojni su uzročnici, a neki od njih su štetne tvari iz industrija (plinovi, otpad), uporaba pesticida i drugih štetnih tvari za okoliš. Također se podrazumijevaju i nepročišćene otpadne vode iz kućanstava, asfaltiranje krajolika zbog izgradnje cesta, sječa šuma, kisele kiše i slično [4].

Osim ljudskog faktora i prirodne katastrofe su uzrok zagađenja voda. Velike katastrofe kao što su oluje, potresi i poplave, te vulkanske erupcije mogu narušiti ekološki sustav i zagađiti vode [4].

Statistički podaci su poražavajući i trebaju podići svijest o važnosti očuvanja voda. U svijetu, 2,1 milijardi ljudi žive bez zdravstveno ispravne vode. Svaki dan zbog sanitarnih uvjeta i zdravstveno neispravne vode umire više od 700 djece mlađe od 5 godina. Svaka četvrta osnovna škola je bez pitke vode. Do 2030. godine 700 milijuna ljudi diljem svijeta bit će prisiljeni na raseljavanje zbog nedostatka vode [5].

Važno je naglasiti da se u Republici Hrvatskoj još uvijek pije voda iz slavine, uz prethodnu kontrolu kvalitete pitke vode različitim kemijskim i mikrobiološkim analizama. U vodoopskrbnim sustavima pitke vode, voda se kontinuirano kontrolira [5]. Prema količinama vlastitih voda Hrvatska se ubraja među bogatije europske zemlje i pripada skupini zemalja svijeta koje imaju iznadprosječne zalihe pitke vode. No to naravno ne znači da nije potrebno brinuti o vodenim resursima. Zalihe konzumne vode postaju sve više

ugrožene zbog nepropisnog odlaganja otpada, industrijskog onečišćenja i mnogih drugih čimbenika, stoga je iznimno važno kontrolirati kvalitetu vode koju konzumiramo.

## **2.2.Kontrola i pročišćavanje konzumne vode**

Za vodoopskrbu potrošača pitkom vodom u Republici Hrvatskoj odgovorni su lokalni Vodovodi. Glavne smjernice poslovanja se temelje na razvoju tehnologije proizvodnje vode te njenog transporta do potrošača s ciljem osiguranja dovoljnih količina pitke vode za opskrbu stanovništva [6].

Cijeli sustav kontrole kvalitete sastoji se od kontrole kvalitete vode, pročišćavanja i održavanja vodoopskrbne mreže. Svakodnevno je potrebno provoditi analize u laboratoriju kako ne bi došlo do odlaska štetnih tvari u vodoopskrbnu mrežu. Većina voda koje se koriste za piće ne zadovoljavaju standarde zdravstvene ispravnosti te se moraju preraditi prije korištenja [6].

U preradi vode provodi se zahtjevan tehnološki postupak. Na primjeru Osječkog vodovoda bit će detaljno predstavljen u sljedećim odlomcima [6]. Proces obrade vode je proces kojim se postižu najbolja svojstva vode, odnosno koncentracije tvari u konzumnoj vodi moraju biti ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti propisanih Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće [8].

Voda iz crpilišta prvo dolazi u bazen aeracije gdje se voda obogaćuje kisikom iz zraka. Taj proces za cilj ima uklanjanje Fe i Mn, ali i plinova koji su otopljeni u vodi (uglavnom sumporovodik, H<sub>2</sub>S). Količina željeza i mangana u konzumnoj vodi je regulirana Pravilnikom (dopuštene količine su 200 µg/L željeza, odnosno 50 µg/l mangana)[8]. Upravo ova dva elementa u vodi nisu poželjni jer se mogu taložiti u cjevovodima i pri promjeni hidrauličkih uvjeta pri pokretanju taloga dati vodi žutu do tamnu boju, a osim toga takva voda ima i tzv. „metalni“ okus. Još su neke posljedice prisustva mangana i željeza, jedna od tih je razvoj mikroorganizama (*Crenothrix*, *Leptotrix*, i dr...) koji za svoj metabolizam troše spojeve mangana i željeza, te oni mogu dovesti do smanjenja profila razvodne mreže. Osim mangana i željeza, velik problem u vodi stvara arsen, koji je toksičan i kancerogen te se i on mora ukloniti. I za njega se koristi oksidacija aeriranjem. Takva voda zatim odlazi u

taložnike sustavom cijevi. U tom dijelu voda postaje bistrija, a sav talog u obliku mulja ostaje u taložnicima [6].

Na kraju procesa proizvodnje konzumne vode, tzv. flokule željezovog hidroksida, manganovog oksida, oksidiranog arsena i ostalih elemenata moraju se ukloniti filtracijom. Istodobno, biološkim putem uz pomoć mikroorganizama, procesom nitrifikacije uklanja se amonijak. Podzemna voda sadrži amonijak u količini od 1,8 do 3,0 mg/L. Nužno ga je ukloniti jer u samom tehnološkom procesu obrade vode služi kao izvor nitrita [6].

Nakon filtracije voda odlazi u sabirne bazene u kojima se odvija dezinfekcija. Proces dezinfekcije zadnji je u nizu procesa. Dezinfekcijom se broj mikroorganizama svodi na prihvatljivu razinu za konzumaciju, za razliku od sterilizacije gdje se uklanjaju svi mikroorganizmi. Cilj ovog procesa je uklanjanje infektivnih mikroorganizama kao što su fekalne vrste bakterija. Najčešće se vrši dezinfekcija klorom i njegovim derivatima, ozonom ili ultraljubičastim zrakama [6].

Kako je već i spomenuto, cijeli proces proizvodnje vode pod stalnim je nadzorom laboratorija. Tamo se svakodnevno analizira neprerađena voda s crpilišta, kontrolira tijek tehnološkog procesa i kvaliteta prerađene vode. Sve u cilju utvrđivanja ispunjava li voda sve zahtjeve koje propisuje Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju [6].

### **2.3.IONI U KONZUMNOJ VODI**

Konzumna voda sadrži brojne otopljene ione. Ioni su nabijene čestice koje izgrađuju kemijske spojeve, a dijele se na negativno nabijene anione i pozitivno nabijene katione. Količina iona u konzumnoj vodi određuje se mjerenjem koncentracije istih, tako su neki od njih prisutni u većim količinama, a neki samo u tragovima. U nastavku teksta bit će opisani neki anioni i kationi koji se nalaze u konzumnoj vodi, njihov utjecaj na kvalitetu vode i zdravlje ljudi.



## 2.3.1.Kationi

### 2.3.1.1.Natrij

Natrij je alkalijski metal i ubraja se u najčešće elemente u prirodi. U Zemljinoj kori njegov maseni udio iznosi 2,83 %, ali toliko je rasprostranjen da je jako teško naći uzorak materije bez tragova natrija. Nalazi se ponajviše u obliku alumosilikata, u natrijevom kloridu (NaCl), čileanskoj salitri (NaNO<sub>3</sub>) i kriolitu (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Velike količine NaCl-a su otopljene u moru. Zbog redukcijskog potencijala koji je negativan, natrij se ne dobiva elektrolizom iz vodenih otopina, te je onda jasno da se dobiva elektrolizom taline neke natrijeve soli. Spojevi koji se koriste u elektrolizi taline za dobivanje metalnog natrija su natrijev hidroksid i natrijev klorid. Prije su se koristila oba postupka, a danas se najčešće koristi dobivanje iz natrijeva klorida. Sam proces dobivanja elementarnog natrija jedan je od najdelikatnijih elektrometalurških procesa, osobito u odnosu na veliku reaktivnost produkata na temperaturama pri kojima oni nastaju [1].

Milijardama godina natrij se ispire iz stijena i tla, tako završava u oceanima gdje može ostati mnogo godina (i do  $50 \cdot 10^6$  godina). Morska voda sadrži 11 mg/L natrija, a rijeke samo oko 9 mg/L. Pitka voda obično sadrži oko 50 mg/L natrija. U topivom obliku natrij uvijek dolazi u obliku Na<sup>+</sup> iona [7]. Natrijevi spojevi prirodno završavaju u vodi. Kao što je ranije spomenuto, natrij potječe od stijena i iz tla. Ne samo more, nego i rijeke i jezera sadrže značajne količine natrija. Međutim, koncentracije su znatno niže, ovisno o geološkim uvjetima i onečišćenju otpadnih voda [1].

Velike količine natrija u vodi opasne su za zdravlje. Natrij je prehrambeni mineral za životinje, a u biljkama jedva da ga ima. Natrij je prisutan u ljudskom tijelu u količini od oko 100 g. To je dijetetski mineral, djelomično odgovoran za funkcije živaca. Krvni serum sadrži 3,3 g/L natrija. Regulira izvanstanične tekućine, kiselinsko-baznu ravnotežu i membranski potencijal, djelomično zajedno s kalijem [7]. Maksimalna dozvoljena koncentracija (dalje: MDK) u konzumnoj vodi za natrij je 200 mg/L [8].

Moguće je predoziranje natrijem iz kuhinjske soli. To uzrokuje povišeni krvni tlak, arterosklerozu, edem, hiperosmolarnost, zbunjenost i povećani rizik od infekcije prekomjernim unosom Na<sup>+</sup> iona. Dok pak nedostatak natrija može dovesti do dehidracije, konvulzija, paralize mišića, smanjenog rasta i opće obamrlosti. Općenito, ljudima je

potrebno oko 300 mg natrijevog klorida na dan, što jamči uravnoteženu razinu natrija. Osobe koje imaju proljev ili druge zdravstvene posljedice koje povećavaju potrebe za soli trebaju veću količinu natrija u hrani nego inače [7].

### **2.3.1.2. Kalij**

Kalij pripada IA skupini periodnog skupina elemenata, odnosno alkalijskim metalima. U spojevima se pojavljuje u oksidacijskom stanju +1. Zbog svoje reaktivnosti čuva se u petroleju ili inertnom plinu. Upravo zbog spomenutog svojstva kalij u prirodi nikad ne dolazi u elementarnom obliku. Kalijevi oksidi s vodom tvore jake lužine. Svi spojevi kalija mogu se dobiti iz prirodnih nalazišta u obliku soli: karnalit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), silvin ( $\text{KCl}$ ), kainit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) i polihalit ( $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Iz svih navedenih soli najčešće se dobiva kalijev klorid koji služi kao sirovina za dobivanje svih ostalih kalijevih spojeva [1].

Velika nalazišta kalijevih soli nalaze se na samo nekoliko mjesta Zemljine kore zato što biljke upotrebljavaju soli ovog elementa za svoju prehranu. Kalija još ima u gotovo svim prehrambenim namirnicama, a najviše u voću i povrću. Lako je topljiv u vodi, pa se nalazi u morskim, slatkim, podzemnim vodama ali i u vodi za piće. Istraživanja pokazuju da odrasla osoba (17 – 70 godina) dnevno unosi 4,7 grama kalija u organizam što je znatno ispod koncentracije kalija koja je štetna za ljudsko zdravlje. Zdravstvene probleme uzrokovane unošenjem kalija u organizam zadobiti će osobe s bubrežnom disfunkcijom ili nekim drugim bolestima kao što su bolesti srca, hipertenzije, dijabetesa itd. Zadržavanje prekomjerne količine kalija u organizmu može dovesti do poremećaja rada srca i mišića, te izazvati zastoj srca, čak i smrt, dok smanjena koncentracija kalija u organizmu uzrokuje aritmiju srca [9].

Maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) u konzumnoj vodi za kalij je 12 mg/L [8].

### **2.3.1.3. Kalcij**

Kalcij je najpoznatiji predstavnik IIA skupine periodnog sustava elemenata, odnosno zemnoalkalijskih metala. Osim toga je i jedan od najrasprostranjenijih elemenata u prirodi (ima ga 3,63 % u Zemljinoj kori). Pojavljuje se u mineralima, silikatima, karbonatima, sulfatima, fosfatima i fluoridima. Kalcijev karbonat,  $\text{CaCO}_3$  je najpoznatiji spoj, a u obliku vapnenca gradi planinske lance. Osim njega, gips ili sadra ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) je vrlo poznat

mineral. U većini slučajeva sadra je nastala od vapnenca na koji je djelovala sulfatna kiselina dobivena oksidacijom sulfidnih minerala. Kalcij se upotrebljava za legiranje olova, točnije kod izrade kabela olovo se skrućuje dodatkom kalcija te za dezoksidaciju bakra i nekih specijalnih legura [1].

Više od 99% ukupnog kalcija u tijelu nalazi se u kostima i zubima, gdje je ključni strukturni element. Preostali kalcij u tijelu je zaslužan za neke funkcije metabolizma, kao što je signal za životne fiziološke procese, uključujući vaskularnu kontrakciju, zgrušavanje krvi, kontrakciju mišića i prijenos živaca. Neodgovarajući unos kalcija povezan je s povećanim rizikom od osteoporoze, pojavom bubrežnog kamenca, hipertenzije i moždanog udara, koronarne arterijske bolesti, otpornost na inzulin i pretilost. Većina tih poremećaja ima posebne tretmane liječenja, ali ne i lijekove. Kalcij je jedinstven među hranjivim tvarima, funkcionira i kao tjelesna rezerva: rast koštane mase je linearno povezan sa smanjenjem rizika od prijeloma [10].

Kalcij se prirodno javlja u vodi. Morska voda prirodno sadrži približno 400 mg/L kalcija. Jedan od glavnih razloga za obilje kalcija u vodi je njegova prirodna pojava u Zemljinoj kori. Rijeke tako općenito imaju kalcija, ali u područjima vapnenačkih stijena mogu sadržavati koncentracije i do 100 mg/L. Kalcij je važan element pitkih voda, funkcionira kao stabilizator pH, zbog svojih puferirajućih svojstava, te također daje vodi bolji okus [10]. Za kalcij nije definirana maksimalna dopuštena koncentracija u vodi jer ne pokazuje toksične učinke [8].

#### **2.3.1.4. Magnezij**

Magnezij je također vrlo rasprostranjen u prirodi. Taj zemnoalkalijski metal prisutan je u Zemljinoj kori u masenom udjelu 2,1%. Pojavljuje se u spojevima od kojih su najpoznatiji dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ) i karnalit ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Upravo ispiranje tih stijena koje sadrže spomenute minerale, jedan je od načina dospijevanja magnezija u vodu. Velike količine magnezija se nalaze u morskoj vodi te je nakon natrija najčešći kation u oceanima, isto tako se pronalazi vezan s raznim silikatima. Elementarni magnezij dobiva se uglavnom elektrolizom taline bezvodnog magnezijeva klorida. Rijeke sadrže oko 4 mg/L magnezija, morske alge od 6000 mg/L do 20 000 mg/L, a kamenice 1

200 mg/L. Kao što je i poznato, magnezij je osim kalcija i alkalijskih metala, odgovoran za tvrdoću vode [1].

Magnezij ima mnogo različitih primjena i stoga može završiti u vodi na mnogo različitih načina. Kemijska industrija dodaje magnezij plastici i drugim materijalima kao protupožarnu mjeru ili kao punilo. Također završava u okolišu od gnojidbe i stočne hrane. Magnezijev sulfat se primjenjuje u proizvodnji piva, a magnezijev hidroksid se koristi kao flokulant u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Magnezij je poznat i kao blagi laksativ. Magnezijske legure primjenjuju se i u automobilskim tijelima [1].

Ljudsko tijelo sadrži oko 25 g magnezija, od čega je 60 % prisutno u kostima, a 40 % je prisutno u mišićima i drugim tkivima. Važan je mineral za prehranu ljudi, odgovoran za funkciju stanične membrane, prijenos živčanih stimulansa, kontrakcije mišića, izgradnju proteina i replikaciju DNA. Magnezij i kalcij često obavljaju iste funkcije unutar ljudskog tijela i djeluju antagonistički. Nisu poznati slučajevi trovanja magnezijem. No kod velikih doza magnezija uzetog u obliku dodataka prehrani ili medicinske svrhe, može doći do proljeva i povraćanja, te slabljenja mišića, problema sa živcima, čak depresije i promjene osobnosti [9]. Kao za kalcij ni za magnezij nije definirana maksimalna dopuštena koncentracija u vodi jer ne pokazuje toksične učinke [8].

### **2.3.1.5.Mangan**

Iako se ne smatra čestim elementom, mangan je po rasprostranjenosti u Zemljinoj kori deseti element i ima ga više nego drugih teških metala, osim željeza. Najčešće se pojavljuje u obliku  $MnO_2$  (piroluzit ili suri kamen),  $Mn_3O_4$  (hausmanit) i  $Mn_2O_3$  (braunit). Dosta često se pojavljuje kao primjesa željeznih ruda, a ima ga i u raznim silikatima. Metalni mangan može se dobiti redukcijom jednog od gore spomenutih oksida pomoću aluminija ili elektrolizom otopine manganova(II) sulfata [1].

Metalni mangan se dobiva rijetko, te se najveće količine manganovih ruda prerađuju u legure mangana sa željezom: feromangan (maseni udio 80 %) i zrcalno željezo (maseni udio mangana 25 %). Spomenute legure dobivaju se redukcijom ruda mangana i željeza koksom u električnim pećima (feromangan), odnosno u visokim pećima (zrcalno željezo), te se koriste u metalurgiji čelika. Dodatkom male količine mangana rastaljenom čeliku, on

djeluje kao dezoksidacijsko sredstvo koje uklanja sumpor i kisik. Mangan u većim količinama izvrsno povećava tvrdoću čelika kao i njegovu otpornost na trošenje. Upravo zbog tih svojstava manganski čelik koristi se za izradu vijaka, kugli za mlinove, čeljusti za drobilice, a posebno za željezničke tračnice [1].

Važno je napomenuti postojanje sličnosti u izgledu mangana sa željezom. No mangan je ipak tvrdi, te se javlja u maksimalno tri kristalne modifikacije. Jedinična ćelija alfa modifikacije (stabilne na 700 °C) sadrži 58 atoma koji su povezani metalnim vezama različite jakosti. Na temelju nekih istraživanja se čini da je u metalnim vezama kod mangana angažirano manje elektrona, zbog čega je talište mangana niže od tališta željeza [1].

Mangan se prirodno pojavljuje u mnogim izvorima površinskih i podzemnih voda, kao i u tlu koje može erodirati u tim vodama. Međutim, odgovorne su i ljudske aktivnosti za većinu onečišćenja manganom u nekim područjima. Razni istraživači su utvrdili da je povećanje koncentracije mangana povezano s gustoćom prometa [11]. Maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) u konzumnoj vodi za mangan je 50 µg/L [8].

Mangan je prisutan u svim tjelesnim tkivima, a najčešće se najviše razine pojavljuju u jetri, bubregu, gušterači i nadbubrežnoj žlijezdi. Mangan se u ljudski organizam unosi vodom ali i pićem i hranom. Od prehrambenih namirnica najviše ga ima u orasima, zatim u voću, pa i povrću. Mangan se najčešće pojavljuje s oksidacijskim brojem +2 u našem organizmu, no ne pokazuje toksična svojstva, za razliku od mangana s oksidacijskim brojem +7 u obliku permanganatnog iona  $MnO_4^-$ . Iako je  $Mn^{2+}$  ion najčešći oblik mangana u organizmu, biološki aktivan oblik je  $Mn^{3+}$ , koji je najmanje stabilan oblik opisanog elementa [11].

Izlaganje parama ili prašini mangana može biti opasno po zdravlje. Radnici koji su izloženi parama vrućeg mangana pate od groznice. Takva izloženost uzrokuje pojavu simptoma poznatih pod nazivom „manganovo ludilo“, koje se javlja kao nekontrolirano plakanje ili smijanje, agresija, priviđanje i halucinacija. Spomenute posljedice prvi su put zabilježene u Francuskoj 1837. godine, a simptomi su slični Parkinsonovoj bolesti. U današnje vrijeme „manganovo ludilo“ se ne pojavljuje često [11].

### 2.3.1.6. Željezo

Željezo je tehnički najvažniji metal te je u prirodi vrlo rasprostranjen. Maseni udio željeza u Zemljinoj kori je oko 5 %. Uglavnom se pojavljuje u oksidnim, karbonatnim, sulfidnim i silikatnim rudama, no za dobivanje željeza se koriste oksidne i karbonatne rude. Karbonatna ruda željeza je siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) a oksidne su magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i limonit ( $\alpha$ - i  $\gamma\text{-FeOOH}$ ) [1].

Većina eruptivnih mineralnih stijena sadrže visoke koncentracije željeza. Voda koja prolazi kroz spomenute stijene, oslobađa i otapa minerale željeza. Morska voda sadrži do oko 3  $\mu\text{g/L}$  željeza. Količina jako varira, a razlikuje se primjerice, u Atlantiku i Tihom oceanu. Rijeke sadrže oko 0,5 do 1,0  $\text{mg/L}$  željeza, a podzemne vode sadrže 100  $\text{mg/L}$ . Pitka voda ne smije sadržavati više od 200  $\text{mg/L}$  željeza. Otopljeno željezo je uglavnom prisutno kao  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$ . Željezo je dio mnogih organskih i anorganskih helacijskih kompleksa koji su općenito topljivi u vodi [12].

Ukupna količina željeza u ljudskom organizmu iznosi oko 4 g, od čega je 70 % u crvenim krvnim zrnima. Željezo je tako središnja komponenta hemoglobina. Veže kisik i prenosi ga iz pluća u druge dijelove tijela. On zatim prenosi  $\text{CO}_2$  natrag u pluća, gdje se  $\text{CO}_2$  izdiše. Željezo je i dio nekoliko esencijalnih enzima i uključen je u sintezu DNA. Normalne funkcije mozga su ovisne o željezu. U tijelu je željezo snažno vezano za transferin, što omogućuje razmjenu metala između stanica. Spoj je snažan antibiotik i sprječava rast bakterija, tako kada je osoba zaražena bakterijama, tijelo proizvodi velike količine transferina. Kada željezo premaši potrebnu količinu, pohranjuje se u jetri. Koštana srž također sadrži velike količine željeza, jer proizvodi hemoglobin. Deficit željeza dovodi do anemije, uzrokujući umor, glavobolje i gubitak koncentracije, a imunološki sustav je tada pogođen. Kod male djece ta pojava negativno utječe na mentalni razvoj, dovodi do razdražljivosti i uzrokuje poremećaj koncentracije. Mala djeca, trudnice i žene često se liječe solima željeza(II) nakon otkrivanja manjka željeza. Nasuprot tome, kada se apsorbiraju visoke koncentracije željeza, primjerice pacijenti s hemokromatozom<sup>1</sup>, željezo se pohranjuje u gušterači, jetri, slezeni i srcu. To može oštetiti te vitalne organe. Zdravi ljudi obično nisu

---

<sup>1</sup> Nasljedna bolest obilježena pretjeranim nakupljanjem željeza s oštećenjem tkiva.

pod utjecajem predoziranja željezom jer se radi o rijetkoj pojavi do koje može doći kada se pije voda s koncentracijom željeza preko 200 mg/L [12].

Spojevi željeza mogu imati ozbiljniji učinak na zdravlje od samog relativno bezopasnog elementa. Binarni spojevi topljivi u vodi kao što su  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{FeSO}_4$  mogu izazvati toksične učinke pri koncentracijama koje prelaze 200 mg, a smrtonosne su za odrasle osobe pri dozama od 10 do 50 g. Željezni kelati mogu biti toksični, a živčani toksin željezo pentakarbonil je poznat po svom jakom toksičnom mehanizmu. Željezna prašina može uzrokovati bolest pluća [12].

Željezo je važan element u ljudskoj prehrani. Procjene minimalne dnevne potrebe za željezom ovise o dobi, spolu, fiziološkom statusu i biološkoj pristupačnosti željeza te se kreću od oko 10 mg/dan do 50 mg/dan. Kao mjeru opreza kod skladištenja prekomjerne količine željeza u tijelu, Povjerenstvo za prehrambene aditive, *eng. Committee on Food Additives* (CFA) je 1983. utvrdilo maksimalni dnevni unos od 0,8 mg/kg tjelesne težine [8]. Važno je naglasiti da se odnosi na željezo iz svih izvora, osim željeznih oksida koji se koriste kao dodaci za boje, te željezo koje se uzima tijekom trudnoće i dojenja ili na specifične kliničke zahtjeve. Raspodjela od 10% od ove gore spomenute vrijednosti, na vodu za piće daje vrijednost od otprilike 2 mg/L, što ne predstavlja opasnost za zdravlje. Okus i izgled vode za piće obično su pod utjecajem željeza i ispod te razine, iako koncentracija željeza od 1 do 3 mg/L može biti prihvatljiva za piće anaerobnih podzemnih voda [9]. Maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) u konzumnoj vodi za željezo je 200  $\mu\text{g/L}$  [8].

## **2.3.2. Anioni**

### **2.3.2.1. Fluoridi**

Fluor je prvi od halogenih elemenata u periodnom sustavu. Kao elementarna tvar on je plin svijetložute boje, izrazito otrovan. Isto tako i fluoridni ion pokazuje se vrlo otrovnim. Zbog njegove izvanredne kemijske aktivnosti poznato je da u prirodi dolazi samo u spojevima s negativnim stupnjem oksidacije. Najpoznatiji spojevi fluora su  $\text{CaF}_2$  – fluorit,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – kriolit i  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – fluorapatit. Važno je spomenuti da fluor nije rijedak element, a njegova količina u prirodi iznosi otprilike pola količine klora. No bez obzira na to, njegove spojeve dosta rijetko pronalaze. Fluor se prije nije često upotrebljavao zbog izrazito teškog postupka sinteze, dok danas to nije slučaj [1].

Znanstvenici su u prošlosti uzaludno pokušavali dobiti elementarni fluor, ništa nije polazilo za rukom jer niti jedno oksidacijsko sredstvo nije uspjelo oksidirati fluoridni ion. Kasnije je problem riješen kada je kao elektrolit tijekom elektrolize upotrijebljen kalijev fluorid u bezvodnom fluorovodiku. Elektroliza je tada izvedena jer se kalijev fluorid ionizira, a nastali fluoridni ion se vodikovom vezom veže na molekulu HF. Gore spomenuta „izvanredna kemijska aktivnost“ označava činjenicu da fluor napada gotovo sve metale. Ipak postoje neki metali na čijoj površini tijekom djelovanja fluora nastaje fluoridni sloj koji onemogućava daljnju reakciju. Ti metali su magnezij, bakar i nikal [1].

Fluorovi derivati metana i etana su relativno malo otrovni, te se iz tog razloga često koriste umjesto amonijaka u rashladnim uređajima. Mala otrovnost tih spojeva proizlazi iz njihove kemijske inertnosti. No nisu svi organski fluoridi tako bezazleni. Neke od najotrovnijih organskih tvari sadrže fluor. Još primjene vidi se u polimerizaciji tetrafluoretilena čijom reakcijom nastaje politetrafluoretilen. Spomenuti spoj poznatiji je pod nazivom teflon i zapravo je plastična masa izrazito dobrih karakteristika kao što su kemijska inertnost i odlično podnošenje najtežih uvjeta korozije [1].

Svjetska zdravstvena organizacija je odredila maksimalne dozvoljene koncentracije fluorida u vodi za piće od 1,5 mg/L. Prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju* u RH, dozvoljena koncentracija također iznosi 1,5 mg/L [8].

Procijenjeni dnevni unos fluorida preko vode za piće je između 0,03 mg/dan do 0,68 mg/dan te pastom za zube od 0,2 do 0,3 mg/dan [13].

Povećane koncentracije fluora i njegovih spojeva mogu se naći u podzemnim i površinskim vodama kao posljedica otpuštanja industrijskog otpada u prirodne vode. Fluor u konzumnoj vodi je obično posljedica fluoriranja vode u svrhu prevencije karijesa i jačanja odnosno smanjenja demineralizacije zubne cakline [13]. Fluoriranje vode je postupak dodavanja fluorida, uglavnom natrijevog fluorida u sustave javne vodoopskrbe u nekim zemljama, no Hrvatska nema praksu dodavanja fluora u vodu [14].

Fluor u organizmu djeluje kao kumulativni otrov. Oko 50 % unešenog fluora u organizam izlučuje se bubrezima, a druga polovica se akumulira u tijelu, uglavnom u



kostima, epifizi i još nekim tkivima. Zbog nekoliko puta spomenute, visoke reaktivnosti, fluor stvara komplekse s ostalim elementima u organizmu, kalcijem i magnezijem zbog čega može utjecati na neke enzime koji u sebi sadrže magnezij. Provedena su mnoga istraživanja o mogućim negativnim posljedicama dugotrajnog uzimanja fluora putem konzumne vode. Utvrđeno je da fluor prvenstveno djeluje na skeletna tkiva (kosti i zubi), a u malim koncentracijama djeluje protektivno u smislu prevencije zubnog karijesa, osobito kod djece. Povećan unos fluorida može dovesti do štetnih učinaka na skeletna tkiva. Skeletna fluoroza (nepovoljne promjene u strukturi kostiju, ukočenost zglobova, bolovi u kostima, slabljenje kostiju i veća učestalost prijeloma) može se razviti pri koncentracijama između 3 mg/L i 6 mg/L. Također, Svjetska zdravstvena organizacija navodi kako je provedeno nekoliko epidemioloških istraživanja o mogućoj povezanosti fluorida u konzumnoj vodi i pojave osteosarkoma<sup>2</sup> kod ljudi. No smatra se kako nisu dobili dovoljno pouzdanih podataka o ovoj povezanosti i ne može se sa sigurnošću reći kako povećan unos fluorida može uzrokovati karcinom kod ljudi [13].

### **2.3.2.2.Kloridi**

Kao i fluor, klor je halogeni element kojega u prirodi nalazimo samo u spojevima. Zbog dosta jakog pozitivnog redoks potencijala i velike elektronegativnosti pojavljuje se isključivo u obliku klorida, oksidacijskog broja -1. Klor je najrasprostranjeniji halogeni element. U morskoj vodi nalazi se u velikim količinama u obliku kloridnog iona, kao i u naslagama Zemljine kore povezan s ionima Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup> [1].

Laboratorijski se dobiva oksidacijom kloridnog iona prikladnim oksidacijskim sredstvima, poput manganovog(IV) oksida, MnO<sub>2</sub> i kalijevog permanganata, KMnO<sub>4</sub>. Izvor kloridnih iona predstavlja koncentrirana kloridna kiselina. Dok se nasuprot ovome, industrijski klor dobiva isključivo elektrolizom čiste koncentrirane otopine natrijevog klorida. Klor se dobiva kao nusprodukt uz natrijevu lužinu i vodik. Spomenuta NaOH i klor su jedni od najvažnijih sirovina kemijske industrije te je ovaj postupak izrazito koristan. Iako je poznato na temelju osnovnih znanja kemije da na katodi treba biti izlučen vodik, upotrebom žive kao katode, izlučuje se natrij [1].

---

<sup>2</sup> Tumor kostiju.

Klor je prisutan u većini konzumnih voda kao dezinficijens, koncentracija od 0,2 mg/L do 1 mg/L. Maksimalna dozvoljena koncentracija klorida u konzumnoj vodi je 250 mg/L [8]. Izlaganje kloru, hipokloritnoj kiselini i hipokloritnim ionima događa se i u kućanstvu, jer se nalazi u izbjeljivačima. Rezultira iritacijom jednjaka, peckanjem i spontanom povraćanjem, no nije potpuno jasno jesu li simptomi posljedica natrijeva hipoklorita ili iznimno snažne prirode izbjeljivača [15].

Postoje i istraživanja koja prikazuju utjecaj jako klorirane vode na ljude, no više su anegdotalnog karaktera. Pojedini slučajevi pokazuju da astma može biti izazvana izloženosti kloriranoj vodi [16]. Epizode dermatitisa također su bile uzrokovane izlaganjem kloru i hipokloritu [17].

U istraživanju u kojem je sudjelovalo 46 zajednica, u središnjem Wisconsinu, gdje se razina klora u vodi kretala od 0,2 mg/L do 1 mg/L, serumski kolesterol i lipoproteini niske gustoće bili su viši kod zajednica koje su koristile kloriranu vodu. Razine lipoproteina visoke gustoće (HDL) i omjer kolesterola i HDL-a značajno su povišeni u odnosu na razinu kalcija u konzumnoj vodi, ali samo u zajednicama koje koriste kloriranu vodu. Autori su došli do ideje da klor i kalcij u vodi za piće mogu na neki način utjecati na razinu lipida [18]. Još neka istraživanja govore da je upotrebom klorirane vode povećan rizik od raka mjehura. Proučavane su studije slučaja odraslih osoba koje konzumiraju i koje ne konzumiraju kloriranu vodu pola svog životnog vijeka [19].

### **2.3.2.3. Bromidi**

Kao i prethodno navedeni halogeni elementi i brom se pojavljuje samo u spojevima, uglavnom s klorom, ali i do sto puta rjeđe od njega. Pri sobnoj temperaturi brom je tekućina, što objašnjava to da su molekule povezane slabim van der Waalovim silama. Neugodnog je mirisa i tamnosmeđe boje. Dosta je opasan jer oštećuje kožu i uzrokuje teško zacjeljivanje rana [1].

Veće količine broma prisutne su u slanim jezerima, a u morima mu je maseni udio 0,007 %.

Osnovna reakcija za laboratorijsko i industrijsko dobivanje broma je oksidacija bromida klorom. Najpoznatija upotreba mu je u farmaceutskoj i organskoj sintetskoj industriji. Velike količine broma koriste se za proizvodnju dibrometana ( $C_2H_4Br_2$ ). Taj spoj se koristi kao dodatak benzinu koji sadrži tetraetil olovo,  $Pb(C_2H_5)_4$ . Tetraetil olovo se u benzinu koristi kao antidetonator te se na visokim temperaturama razlaže stvarajući naslage olova u cilindru benzinskog motora. Dibrometan ovdje sprječava nagomilavanje naslaga olova [1].

Bromidi su se prije koristili kao antikonvulzivi i sedativi u dozama većim od 6 g/dan. Nakon dužeg korištenja prijavljeni su razni klinički simptomi trovanja bromidima. Simptomi su mučnina, povraćanje, bol u trbuhu, koma i paraliza. Doza bromida od 12 mmol/L (u 96 mg/L plazme) u plazmi rezultira bromizmom, odnosno kroničnim stanjem trovanja bromidima. Poznati su slučajevi trovanja s dozom od 40 mmol/L u 320 mg/L plazme koji su bili fatalni. Simptomi bromioze se odnose na živčani sustav, kožu, žlijezde za izlučivanje i gastrointestinalni trakt. Na temelju dva slična istraživanja provedena na zdravim dobrovoljcima koji su uzimali bromide, nisu uočene značajne promjene u općem stanju osobe, niti u krvnim, hormonalnim i urinarnim nalazima, isto kao ni u nalazima središnjeg živčanog sustava [20]. Upravo iz spomenutih razloga, ne postoji vrijednost MDK za bromide.

#### **2.3.2.4.Fosfati**

Odmah ispod dušika u periodnom sustavu smjestio se fosfor. Elementarni fosfor je u plinovitom stanju u obliku molekule  $P_4$ . Čuva se ispod vode. Zbog svoje velike reaktivnosti, fosfor nalazimo samo u spojevima. Najvažniji prirodni spoj fosfora je fosforit, koji se sastoji od kalcijeva fosfata,  $Ca_3(PO_4)_2$  i različitih vrsta apatita koji sadrže kalcijev fluorid fosfat,  $Ca_5(PO_4)_3F$ , kalcijev klorid fosfat,  $Ca_5(PO_4)_3Cl$  ili kalcijev hidroksid fosfat,  $Ca_5(PO_4)_3OH$ . Fosfor je u sastavu životinjskih i biljnih tvari, te je tako u kostima maseni udio kalcijeva fosfata oko 60%. Osim toga, značajne količine fosfora nalaze se u izmetu ptica [1].

Fosfor se dobiva isključivo žarenjem kalcijeva fosfata sa silicijevim dioksidom i ugljikom u električnim pećima na temperaturi do 1300 °C. Ugljik predstavlja redukcijsko sredstvo, a  $SiO_2$  sprječava reakciju između fosfora i kalcija tvoreći kalcijev silikat [1].

Jedan od najpoznatijih je bijeli fosfor, nestabilna modifikacija koja nastaje tijekom postupka dobivanja elementarnog fosfora. Izrazito je otrovan i reaktivan, pa se čuva pod vodom. Letalna doza za čovjeka je 0,1 g, a u doticaju s kožom stvara bolne rane koje teško zacjeljuju. Protuotrov bijelom fosforu je  $\text{CuSO}_4$ . Druga, stabilnija modifikacija je crveni fosfor koji nije otrovan. Dobiva se zagrijavanjem bijelog fosfora na  $260^\circ\text{C}$ . Postoji i crni fosfor, najstabilniji od spomenutih, ali se on sintetizira samo u posebnim okolnostima te je zapravo važan samo teorijski [1].

Fosfor se koristi u industriji šibica i za izradu fosfornih bronci, ali najviše u spojevima koji služe kao umjetno gnojivo [1].

Fosfor se prirodno javlja u stijenama i drugim mineralnim naslagama. Tijekom prirodnog procesa trošenja, stijene postupno oslobađaju fosfor kao fosfatne ione koji su topljivi u vodi [21]. Javni vodovodni sustavi diljem svijeta dodaju fosfate u vodu za piće kao inhibitor korozije, kako bi se spriječilo ispiranje olova i bakra iz cijevi. Anorganski fosfati (npr. fosforna kiselina, cinkov fosfat i natrijev fosfat) dodaju se u vodu da se dobije ortofosfat, koji tvori zaštitni sloj netopljive mineralne ravnoteže na unutrašnjoj strani servisnih linija i kućnih vodovodnih instalacija. Prevlaka služi kao obloga koja zadržava korozijske elemente u vodi od otapanja metala u konzumnoj vodi. Utjecaj fosfata na ljudsko zdravlje nije poznat [22]. Uprava za hranu i lijekove (eng. *Food and drug administration*, FDA) objavila je izvješće o toksikologiji anorganskih fosfata kao sastojaka hrane. FDA smatra da je fosfat kao dodatak hrani "općenito priznat kao siguran" [23]. Prema Pravilniku o ispravnosti konzumne vode zadane su maksimalne dozvoljene vrijednosti koncentracije fosfata, a to je 0,3 mg/L [8].

## **2.4.METODE ANALIZE IONA U KONZUMNOJ VODI**

Tehnike kojima se u praksi analizira voda su gravimetrijska, volumetrijska, spektrofotometrijska i plameno-fotometrijska. U nastavku će biti prikazane najčešće korištene metode za analizu iona konzumne vode, te neke specifične korištene metode za pojedine ione [24].

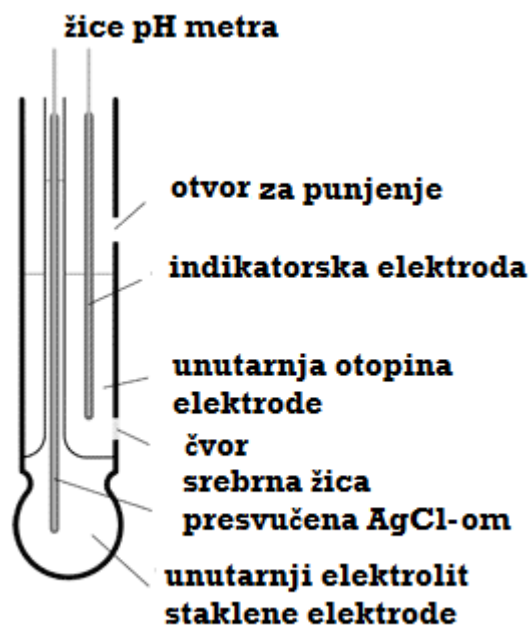
### 2.4.1.pH-metrija

Važan parametar kod određivanja kvalitete vode je i njen pH. Kiselost ili pH konzumne vode trebala bi biti u parametrima od 6,5 do 9,5 na pH skali [8]. Kiselost vode mjeri se pH metrima na način da se elektroda uranja u ispitivani uzorak vode i nakon kratkog vremena uređaj pokaže rezultat. Mjerenje pH vode najbolje je obaviti odmah nakon uzimanja uzorka vode. Prirodne vode vrlo rijetko imaju neutralnu reakciju zbog prisutnosti elektrolita kiselog i bazičnog karaktera koji narušavaju ravnotežnu izmjenu  $H^+$  i  $OH^-$  iona. Kako je poznato, u kiselim sredinama je veća koncentracija vodikovih iona ( $pH < 7$ ), dok je u bazičnim manja ( $pH > 7$ ). Iznos pH vrijednosti u konzumnoj vodi ovisi o fizikalno-kemijskim i biološkim čimbenicima. Od kemijskih čimbenika najveći utjecaj imaju ugljikov dioksid i soli ugljične kiseline. Otapanjem slobodnog  $CO_2$  u vodi nastaje ugljična kiselina, koja disocira na  $H^+$  i  $HCO_3^-$  ione. Vodikovi ioni povećavaju kiselost vode, a karbonati i bikarbonati disociraju u vodi i stvaraju hidroksidne ione, te kao rezultat dobivamo povećanje alkalnosti vode [25].

Sve kopnene vode se prema pH vrijednosti mogu podijeliti na dva osnovna tipa: vode s kiselom reakcijom i vode s neutralno-bazičnom reakcijom. U prvu skupinu ubrajaju se vode s pH manjim od 5,0, a u drugu skupinu one kojima pH rijetko pada na manje od 6 pa i neki slučajevi gdje se povisi i do 10. Vrijednost pH prirodnih voda nije postojana veličina, nego se tijekom godine znatno mijenja. Stoga je važno kontrolirati pH vrijednost konzumne vode kako bi ona bila u optimalnim granicama [25].

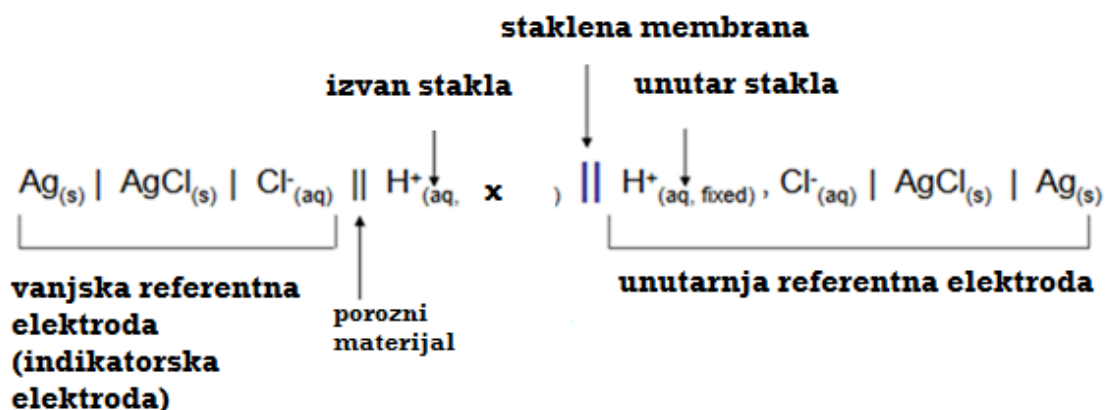
#### 2.4.1.1.pH-metar

Pomoću pH-metara s pH elektrodom (Slika 1) mjeri se razlika elektrodnog potencijala između dvije elektrode uronjene u otopinu koja se ispituje. Referentna elektroda ima konstantan potencijal, dok se potencijal indikatorske elektrode mijenja ovisno o pH otopine. Potencijal elektrode predstavlja razliku potencijala između elektrode i otopine u koju je uronjena. Veza s uzorkom postiže se kroz porozno vlakno zapečaćeno u uronjenom kraju. Staklena elektroda se uglavnom koristi kao indikatorska elektroda. Ona ima nekoliko važnih značajki koje se preporučuju za mjerenje pH. Među najvažnijima su da na nju ne djeluju oksidirajuće ili reducirajuće tvari i da se može koristiti u mutnoj i (ili) koloidnoj suspenziji. Osnovni dizajn čine srebro-srebrov klorid ili živa-živin klorid elektrode uronjene u otopinu poznate pH vrijednosti i cijela elektroda je potpuno zapečaćena u staklu.



**Slika 1.** Prikaz pH elektrode [25].

Mehanizam kojim staklena membrana reagira na  $H^+$  ione nije detaljno proučen, ali vjerojatno uključuje apsorpciju vodikovih iona na obje strane membrane proporcionalno s aktivnosti vodikovih iona u otopini [25]. Čelija za mjerenje pH otopine prikazana je na slici 2:



**Slika 2.** Prikaz ćelije za mjerenje pH otopine [25].

Napon staklene elektrode je logaritamska funkcija razlike u aktivnosti vodikovih iona otopina na obje strane staklene membrane. Primjenom Nernstova zakona objašnjava se ponašanje staklene elektrode. Vrijednost pH unutar elektrode ima konstantnu vrijednost te je uvrštena u Nernstov izraz (jednadžba 1) u  $E^{\circ}$ , odnosno standardni elektrodni potencijal:

$$E = E^{\circ} + 0,0591 \text{ pH(izvan)} \quad (1)$$

gdje je  $E$  elektrodni potencijal;  $0,0591 = RT/F$  pri  $25^{\circ}\text{C}$ , a  $\text{pH}(\text{izvan}) = a(\text{Oks})/a(\text{Red})$  odnosno omjer aktiviteta oksidirane i reducirane specije te predstavlja pH vrijednost ispitivane otopine.

Također se koristi za mjerenje napona elektronske cijevi jer je otpornost staklene membrane jako velika. pH-metri se razlikuju po svojoj izvedbi, konstrukciji i primjenjivosti na sve faze analize vode u kojima se instrument koristi. Željene značajke u pH-metru s linijskim upravljanjem su ugrađene regulatorom napona, točnost je  $\pm 0,05$  pH, kalibriran je za široki raspon pH vrijednosti s puferskim otopinama što rezultira izrazitom stabilnošću kalibracije. Ugrađen je i mehanizam za kompenzaciju temperature, elektrode su vrlo izdržljive a moguće je umetanje elektroda, mješalica i bireta u odgovarajuću posudu za titraciju što olakšava rad s navedenim pH-metrom [25].

#### **2.4.2. Spektrofotometrija**

Spektrofotometrija je primarno grana znanosti koja se bavi vidljivim zračenjem koje je rastavljeno na komponente te stvara spektar različitih valnih duljina. Kasnije se ta grana proširila na ultraljubičasto, vidljivo i infracrveno zračenje, a koristi se za identifikaciju i određivanje koncentracije ogromnog broja anorganskih i organskih vrsta. Primjenu nalazi i u kvantitativnoj i kvalitativnoj analitičkoj kemiji. Kvalitativna metoda se temelji na ovisnosti apsorpcije o valnoj duljini, dok je na temelju vrijednosti apsorpcije pri određenoj valnoj duljini moguće identificirati apsorberajuću tvar. Isto tako, spektrofotometrija je i apsorpcijska metoda koja se temelji na praćenju ovisnosti apsorpcije o valnoj duljini zračenja koje je prošlo kroz analiziranu tvar. Apsorpciju je moguće pratiti u ultraljubičastom (200 nm do 400 nm), vidljivom (400 nm do 760 nm) i infracrvenom dijelu spektra (iznad 750 nm) te u mikrovalnom i radiovalnom području [25].

Kvantitativna spektrofotometrijska analiza zasniva se na Lambert - Beerovom zakonu koji prikazuje odnos između apsorpcije i koncentracije (jednadžba 2):

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (2)$$

gdje je  $A$ .....apsorbancija (bezdimenzionalna veličina),

$b$ .....duljina puta zrake kroz uzorak (izražena u cm),

$c$ .....koncentracija (izražena u mol dm<sup>-3</sup>),

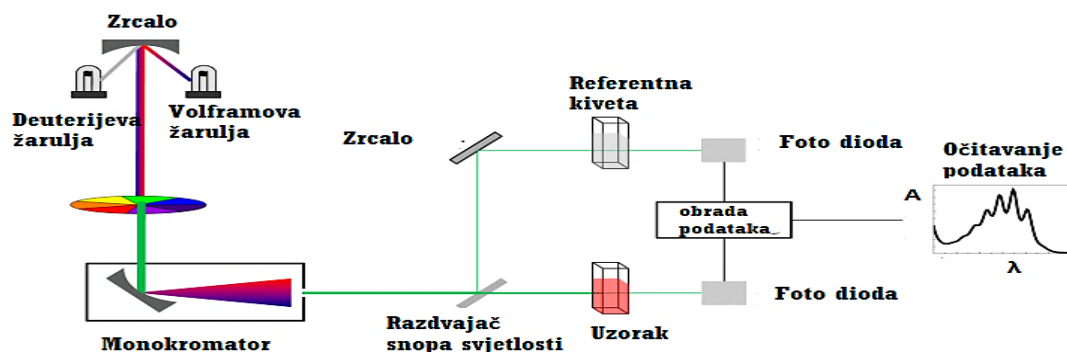
$a$ .....konstanta mjernog sustava, apsorptivnost (izražena u dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

Kod spektrofotometra je vrijednost  $b$  konstantna, te stoga apsorbcija ovisi samo o koncentraciji i apsorptivnosti.

Kako bi se osigurala točnost i osjetljivost apsorbcije ključan je dobar odabir valne duljine mjerenja. Odabrana valna duljina mora zadovoljiti takve uvjete da se mjerenjem postiže maksimalna osjetljivost, te da male promjene valne duljine ne utječu na reproducibilnost i naravno, da vrijedi Lambert - Beerov zakon [25].

#### 2.4.2.1. Dijelovi spektrofotometra

Većina spektrofotometara se sastoji od pet osnovnih dijelova: 1. stabilan izvor zračenja, 2. selektor valnih duljina, 3. jedan ili više spremnika uzoraka, 4. detektor zračenja ili pretvornik energije zračenja u mjerljiv signal i 5. procesor signala i uređaj za očitavanje istog [25]. Slijedi opis svakog od dijelova, te prikaz istoga na slici 3.



Slika 3. Shema spektrofotometra [25].



Najčešće korišten izvor vidljivog zračenja i zračenja u bliskom infracrvenom području je žarulja s volframovom niti. Kontinuirani spektar u ultraljubičastom području zračenja emitiraju deuterijeva i vodikova žarulja [25].

1. Svaki spektroskopski instrument sadrži uređaj koji izabire valnu duljinu ili točnije, sužava mjerno zračenje na uske vrpce, koje uzorak apsorbira ili emitira. Upravo o tome ovisi selektivnost i osjetljivost cijelog instrumenta. To mogu biti optički filteri i monokromatori. Optički filteri su obojena stakla visoke spektralne čistoće u kojima te boje apsorbiraju određena zračenja, a druga emitiraju, dok su monokromatori prizme ili difrakcijske rešetke. Važno je naglasiti da ne postoji selektor valnih duljina koji bi mogao izdvojiti samo jednu valnu duljinu, nego se događa sljedeće, simetrično oko središnje, nominalne valne duljine, izdvaja se skupina susjednih valnih duljina koja se naziva vrpcom. Različiti selektori daju vrpce različite širine [25].
2. Spremnici za uzorke, poznatiji kao kivete ili ćelije, moraju biti izrađene od prozirnog materijala u određenom spektralnom području. Kvarc se tako koristi za rad u ultraljubičastom području, no može se koristiti za vidljivo, pa čak i infracrveno područje valnih duljina ali do 3000 nm. Najčešće se koriste kivete od silikatnog stakla zbog pristupačne cijene, u području između 375 nm i 2000 nm. Postoje i plastične kivete koje se koriste samo u vidljivom spektru. Kako bi se smanjili gubici zbog refleksije, najpoželjnije su kivete koje imaju bočne stjenke okomite na smjer snopa zračenja. Važno je naglasiti još da je najčešća debljina kiveta koje se koriste kod UV i VIS spektra 1 cm, te da se uvijek koriste međusobno sparene i kalibrirane kivete bez ikakvih oštećenja ili nečistoća [25].
3. Detektor zračenja je uređaj koji prikazuje postojanje nekakve pojave u sustavu, a pretvornik je posebna vrsta detektora koji pretvara sve signale u električne koji se zatim mogu prilagođavati i na kraju pretvoriti u broj koji označava veličinu početnog signala [25].
4. Procesor signala je uglavnom elektronički uređaj koji pojačava električni signal iz detektora, ali isto tako može mijenjati signal od izmjeničnog u istosmjerni ili obrnuto, te mijenjati fazu signala i filtrirati kako bi se uklonile neželjene komponentne. Zanimljivo je da procesor signala može diferencirati, integrirati ili logaritmirati signal [25].

Kao što je poznato, na tržištu su prisutni mnogobrojni različiti modeli spektrofotometara za UV i VIS zračenje. Spektrofotometri za vidljivo područje zračenja uglavnom su instrumenti s jednim snopom zračenja i rešetkom, relativno niskih cijena, robusni i lako prenosivi. Postoje instrumenti na baterijski pogon koji se najčešće primjenjuju za kvantitativnu analizu pri jednoj valnoj duljini. A spektrofotometri za ultraljubičasto i vidljivo područje imaju optički sustav s dva snopa zračenja (deuterijski i volframov) koji se bira prema potrebi, refleksijsku rešetku kao monokromator i fotomultiplikator kao detektor [25].

### **2.4.3. Ionska kromatografija**

Kromatografija je fizikalno - kemijska metoda razdvajanja odnosno separacije u kojoj se sastojci razdjeljuju između dviju faza, jedna je nepokretna, a druga se kreće u određenom smjeru i naziva se pokretna faza [26,27]. Nepokretna faza može biti čvrsta i tekuća, a tekuća može biti raspoređena na čvrstoj fazi, koja ne sudjeluje nužno u separacijskom procesu. Tekuća faza može biti kemijski vezana na čvrstu fazu kovalentnom vezom ili imobilizirana na nju.

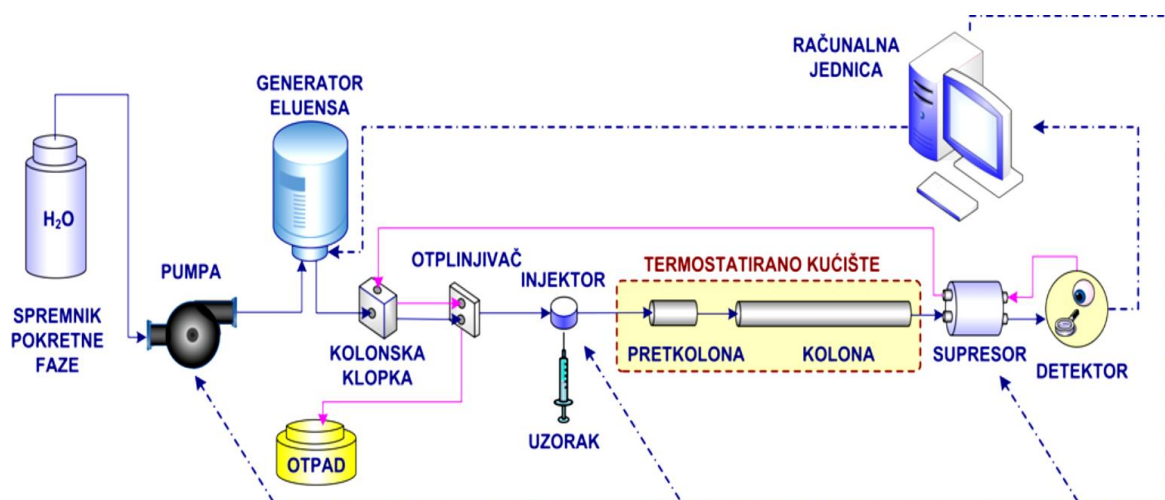
Brojne su podjele unutar same metode, a glavne su: frontalna kromatografija, kromatografija istisnućem i kromatografija ispiranjem. Frontalna kromatografija je postupak u kojemu se uzorak, najčešće tekućina ili plin, kontinuirano unosi u kromatografsku podlogu te se u njoj ne koristi dodatna pokretna faza. Kod kromatografija istisnućem i ispiranjem uzorak se unosi u sustav u ograničenoj količini. Ukoliko pokretna faza sadrži spoj koji se na nepokretnoj fazi zadržava jače nego sastojak uzorka koji se ispituje, dolazi do istiskivanja spomenutog uzorka, odnosno kromatografije istisnućem. U kromatografiji ispiranjem pokretna faza, koja se ovdje naziva eluens, neprekidno prolazi kroz ili uzduž kromatografske podloge. Eluens sadržava tvari koje se ravnomjerno natječu s ispitivanim uzorkom za aktivna mjesta u kromatografskoj podlozi. Još jedna podjela je prema obliku kromatografske podloge za kromatografiju i može biti kolonska, gdje se nepokretna faza nalazi unutar cijevi, odnosno kolone i plošna, gdje je nepokretna faza ploha ili se nanosi na plohu. Prema fizikalnom stanju obje faze dijeli se na plinsko-tekućinsku kromatografiju, plinsko-čvrstu kromatografiju, tekućinsko-tekućinsku kromatografiju, tekućinsko-čvrstu kromatografiju, a prema fizikalnom stanju pokretne faze dijeli se na plinsku, tekućinsku i fluidnu kromatografiju pri superkritičnim uvjetima. Mehanizmi separacije u kromatografiji su

različiti i dovest će do definicije ključnog dijela za ovo poglavlje. Prema prevladavajućem mehanizmu kromatografija se dijeli na adsorpcijsku kromatografiju (različiti afiniteti sastojaka uzorka prema adsorpciji na površini aktivne čvrste tvari), razdjelnu kromatografiju (kod plinske - razlike topljivosti sastojaka uzorka u nepokretnoj fazi, a kod tekućinske - razlike topljivosti u pokretnoj i nepokretnoj fazi), kromatografiju isključenjem (isključenja zbog razlika u veličini, obliku ili naboju čestica), afinitetnu kromatografiju (jedinствена biološka interakcija analita i liganda) te ionsku izmjenjivačku kromatografiju gdje su karakteristični različiti afiniteti sastojaka uzorka prema ionskoj izmjeni [27].

#### **2.4.3.1. Ionski kromatografski sustav**

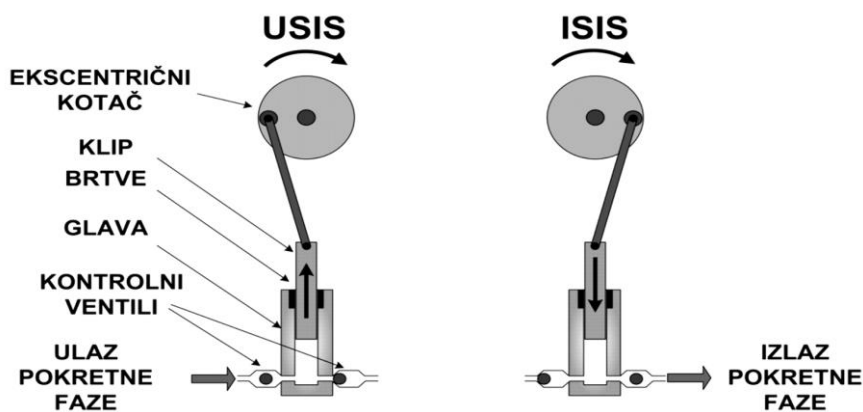
Pokretna faza, voda, crpi se iz spremnika visokotlačnom pumpom s prigušivačem pulsova i potiskuje dalje kroz sustav. Eluens željene koncentracije nastaje u računalno kontroliranoj jedinici, električnim putem, te nastavlja dalje kroz sustav. Ukoliko sustav sadrži jedinicu za generiranje eluensa, odmah nakon nje mora se nalaziti kolonska klopka, koja uklanja pojedine neželjene ionske vrste i smanjuje trend povećanja pozadinskog šuma s porastom koncentracijskog gradijenta eluensa. Nakon klopke iz eluensa se uklanjaju potencijalno prisutni plinovi. Na injektorskoj jedinici dolazi do uvođenja uzorka u tok eluensa, koji dalje ide nošen strujom pokretne faze kroz kromatografsku pretkolonu i kolonu unutar kojih dolazi do razdvajanja sastojaka uzorka. Spomenute, pretkolona i kolona uglavnom se nalaze u termostatiranom kućištu. Na izlasku iz kolone nalazi se elektrokemijski supresor koji smanjuje pozadinski šum i pojačava sam signal analita, te detektor za mjerenje odziva. Signal detektora sakuplja se i obrađuje u računalnoj jedinici. Cijeli uređaj mora biti dosta čvrst, iako se ne koriste izrazit visoki tlakovi, pa su dijelovi koji dolaze u dodir s mobilnom fazom izrađeni od polietereeterketona (PEEK) i drugih vrsta plastike te nekih drugih materijala poput safira, rubina ili čak keramike koji se koriste u glavama pumpi, sigurnosnim ventilima i injektoru [28,29].

U sljedećim odlomcima bit će detaljno opisan svaki dio ionskog kromatografa koji se može vidjeti na Slici 4.



Slika 4. Shema modernog ionskog kromatografskog sustava [28].

Pokretna faza ovog uređaja je u rezervoarima te uz pomoć sustava *peristaltičkih pumpi* ulazi u ionski kromatograf, pa opis postupka počinje s pumpama koje su dizajnirane uz pomoć ekscentričnog kotača koji je spojen na klip (Slika 5). Rotacija motora se pretvara u linearno gibanje klipa. Par kontrolnih ventila upravlja smjerom toka kroz glavnu pumpu, a brtvljenje pumpe okružuje tijelo klipa i tako sprječava prokapljanje pokretne faze iz glavne pumpe [28, 29].

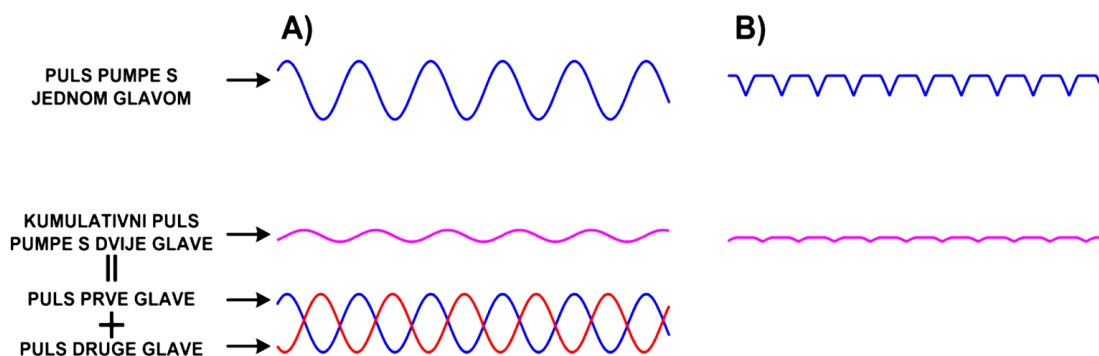


Slika 5. Shematski princip radnog ciklusa pumpe s jednom glavom [28].

Jako je važno osigurati konstantan protok eluensa kroz ionski kromatografski sustav. Iz tog razloga ugrađuju se *prigušivači pulsova*, koji ublažavaju visoku razinu tlaka na vrhu crpnog ciklusa i osiguravaju tok eluensa kada se pumpa puni. Korištenje pumpi s dvije glave dodatno smanjuje pulsacije u sustavu protoka eluensa, jer glave rade 180° izvan faze jedna s drugom, točnije jedna glava pumpe pumpa, a druga puni i obrnuto. Na slici 4 je prikazan

osnovni princip rada pumpi. Tijekom usisnog hoda, klip se izvlači iz glave pumpe, dovodeći do toga da se izlazni kontrolni ventil smjesti na svoje ležište, a u isto vrijeme ulazni kontrolni ventil izlazi iz svog ležišta. Na taj način eluens ispuni glavu pumpe. Sada klip putuje natrag u glavu pumpe pri isisnom hodu. Nastali povećani tlak u glavi pumpe tjera pokretnu fazu da teče od nje, dalje u sustav [28,29].

**Prigušivač pulsova**, kako je već spomenuto, ugrađuje se iza pumpi radi pulsova koji se manifestiraju kao šum na baznoj liniji kromatograma te stvaraju smetnje tijekom analize tragova nekih elemenata. Oni su u obliku zavojnice i u trenutku kada puls pokretne faze dođe u zavojnicu, zavojnica se savine i na taj način elastično preuzme višak energije, omogućujući ravnomjerniji protok (Slika 6) [28,29].

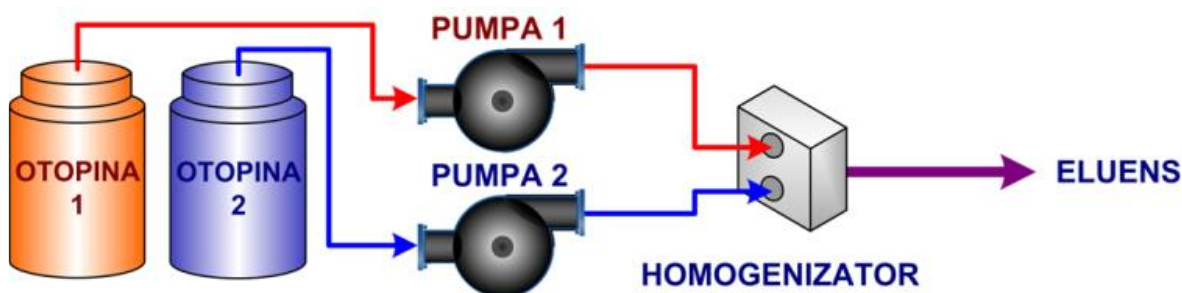


**Slika 6.** Oblik pulsova uz korištenje pumpi s jednom i dvije glave: A) bez prigušivača i B) s prigušivačem [28].

Kromatografska elucija pri kojoj sastav eluensa ostaje nepromijenjen tijekom analize naziva se izokratna elucijom i predstavlja iskonski pristup kromatografskoj problematici. Međutim, pri ionskim kromatografskim analizama često je potrebno razdvojiti tvari čiji se afiniteti prema aktivnim mjestima nepokretne faze znatno razlikuju. Sva problematika kod ovog dijela instrumenta riješena je **gradijentnom elucijom**. Stoga gradijentna elucija uglavnom započinje ispiranje eluensom niske moći ispiranja da bi se omogućilo kvalitetno razdjeljivanje slabo zadržanih komponenti. Zatim se koncentracija kompeticijskih iona u eluensu vremenski ravnomjerno ili neravnomjerno povećava radi bržeg ispiranja jače vezanih komponenti. Gradijentna elucija zahtijeva promjenu sastava eluensa tijekom kromatografske analize. Postoje dva osnovna načina na koji se mogu prirediti eluensi za gradijentnu eluciju: miješanje eluensa pri visokom tlaku i miješanje eluensa pri niskom tlaku [28,29].

## Miješanje eluensa pri visokom tlaku

Sustavi miješanja eluensa pri niskom tlaku sastoje se od dvije zasebne pumpe koje pumpaju eluens iz različitih rezervoara, nakon čega slijedi homogeniziranje (Slika 7). Gradijent se dobiva različitim brzinama pumpanja, pri čemu ukupna brzina protoka eluensa mora odgovarati željenoj brzini nakon miješanja [28,29].

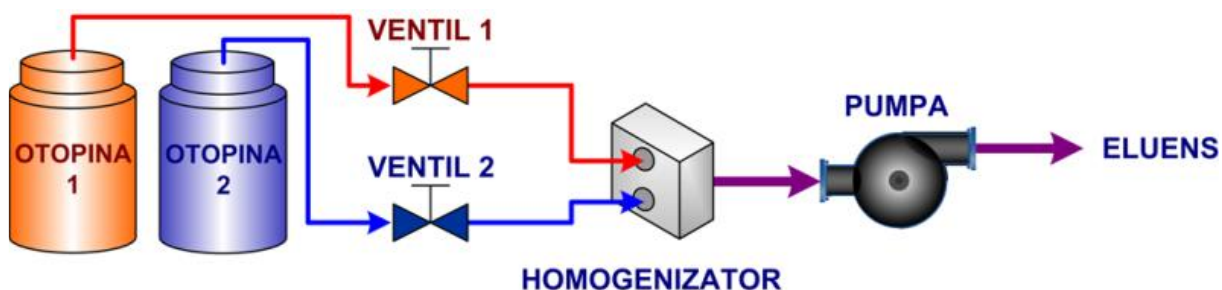


Slika 7. Sustav miješanja eluensa pri visokom tlaku [28].

Prednosti korištenja sustava miješanja eluensa pri visokom tlaku su visoka ponovljivost i obnovljivost pripreme pokretne faze, te vrlo brz odziv promjena koncentracija. Nedostaci korištenja ovog pristupa su nepotpuno miješanje, manja preciznost miješanja omjera manjih od 10% i najvažnije visoka cijena spomenute konfiguracije uređaja [28,29].

## Miješanje eluensa pri niskom tlaku

U sustavima miješanja eluensa pri niskom tlaku (Slika 8), miješanje se odvija prije dolaska pokretne faze u pumpu. Zapravo to znači da je ukupna brzina protoka kontrolirana samo jednom pumpom [28,29].

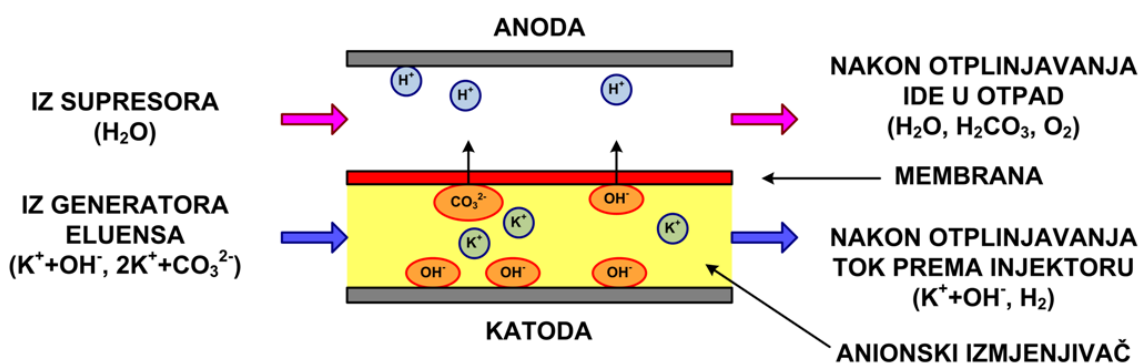


Slika 8. Sustav miješanja eluensa pri niskom tlaku [28].

Omjere sastojaka eluensa određuje otvorenost ili zatvorenost ventila smještenih između rezervoara i pumpe. Glavna prednost sustava je mogućnost miješanja dva ili više sastojaka mobilne faze bez značajnijih finansijskih investicija i troškova održavanja. To je i razlog najčešćeg korištenja upravo ovih sustava unatoč činjenici da miješanje eluensa pri visokom tlaku daje bolju preciznost u područjima iznad 10 % omjera sastojaka [28,29].

**Kolonske klopke** (engl. *trap column*, TC), služe za uklanjanje nepoželjnih ionskih vrsta iz pokretne faze. S obzirom da se sastoje od ionskih izmjenjivača zahtijevaju regeneraciju aktivnih mjesta. TC kolone danas se regeneriraju kontinuirano, elektrolitičkim putem. U sustav se smještaju iza generatora eluensa [28,29].

**Anionska kolonska klopka** služi za uklanjanje anionskih nečistoća, primarno karbonata, koji su prisutni zbog otapanja CO<sub>2</sub> iz zraka u vodi. Klopka se sastoji od komore u kojoj se nalaze anoda i katoda (Slika 9).

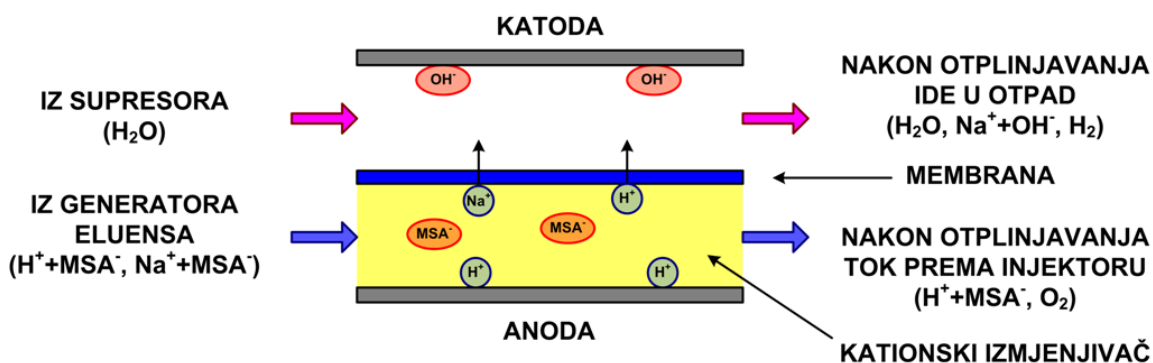


**Slika 9.** Princip djelovanja anionske kolonske klopke [28].

Polupropusna membrana dijeli komoru na dva dijela: katodni dio, ispunjen anionskim izmjenjivačem i kroz koji protječe eluens i anodni dio kroz kojim teče čista voda kao povrat iz supresora. Polupropusna membrana isključivo propušta anione iz eluensa prema anodi. Prolaskom eluensa preko izmjenjivača, na njemu se zadržavaju anionske nečistoće. Ako se na elektrodama uspostavi napon doći će do elektrolize vode. Pod utjecajem električnog polja anionske nečistoće počinju se gibati kroz polupropusnu membranu u anodno područje. Njihovo mjesto na izmjenjivaču zauzet će hidroksidni ioni nastali elektrolizom. Upravo ovo je kontinuirana regeneracija anionskog izmjenjivača. Reakcijom anionskih nečistoća s

vodikovim ionima, nastalih elektrolizom vode, nastaju slabo disocirane vrste  $\text{H}_2\text{CO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$  [28,29].

Princip rada **kationske kolonske klopke** vrlo je sličan opisanom u prethodnom odlomku. Komora je i ovdje odijeljena polupropusnom membranom na dva dijela, no sada je to membrana koja propušta samo kationske nečistoće iz anodnog u katodni dio. U slučaju kationske kolonske klopke koristi se kationski izmjenjivač koji se nalazi u anodnom dijelu komore (Slika 10). Eluens prolazi anodnim dijelom komore gdje kationske nečistoće zaostaju na izmjenjivaču. Utjecajem električnog polja na elektrodama dolazi do elektrolize, a kationske nečistoće putuju kroz polupropusnu membranu u katodni dio. Izlaskom iz TC kolone pročišćeni eluens nastavlja prema injektorskom dijelu sustava, a otopina s nečistoćama odlazi u otpad. Kontinuirana regeneracija kationskog izmjenjivača ostvaruje se pomoću vodikovih iona koji nastaju ponovno, kao produkt anodne reakcije elektrolize vode [28,29].

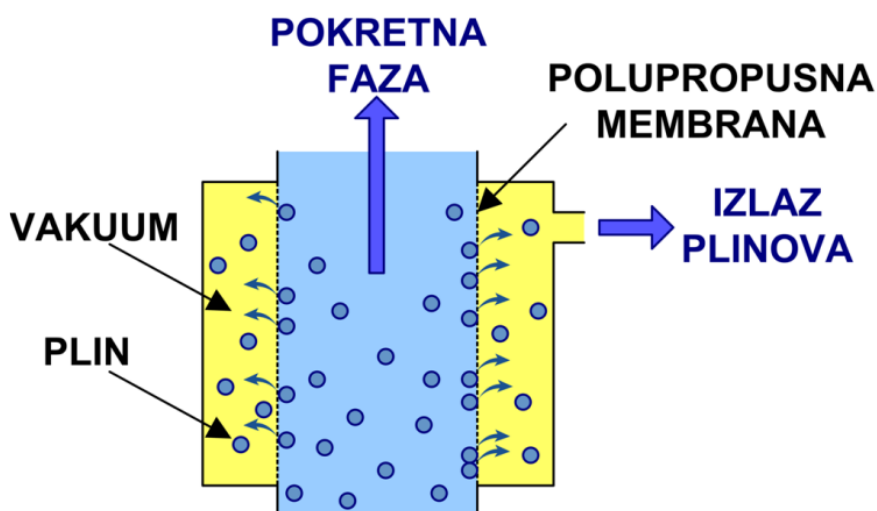


**Slika 10.** Princip djelovanja kationske kolonske klopke [28].

Prisutnost plinova u pokretnoj fazi utječe na konstantnost protoka, efektivnu koncentraciju eluensa, tj. nastanak karbonata otapanjem  $\text{CO}_2$  iz zraka, a ima utjecaj i na detektor uzrokujući neravnu baznu liniju. Zbog toga je poželjno da svaki ionski kromatograf ima ugrađen *otplinjivač pokretne faze*, neovisno o tome je li je pokretna faza već otplinjena prije dovođenja u kromatografski sustav. Pojava mjehurića plina uočljiva je kod miješanja nedostatno otplinjenih eluensa pri niskim tlakovim, u sustavima koji upotrebljavaju karbonatne eluense ili u sustavima s *on-line* generacijom eluensa, gdje plinovi nastaju kao nusprodukt elektrokemijskih reakcija [28,29].

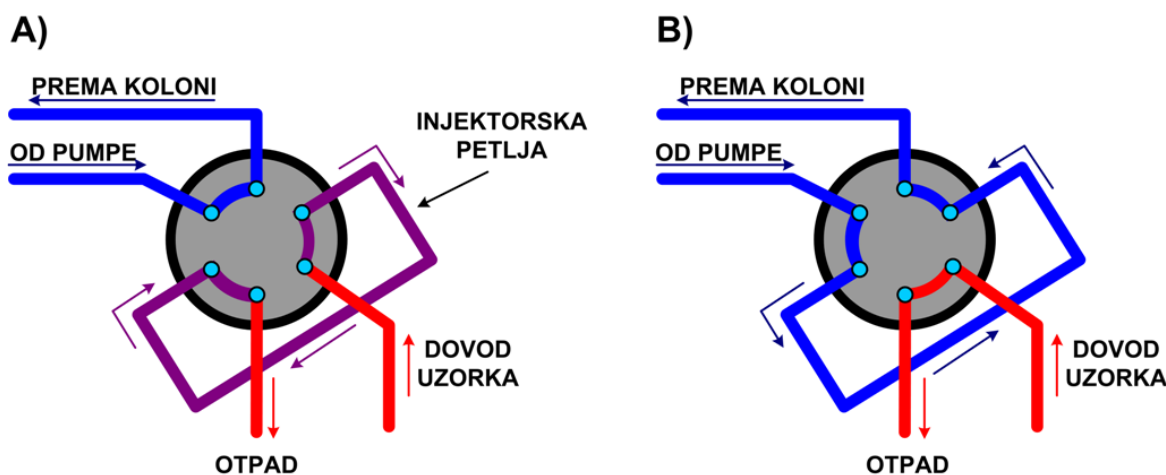


Otplinjavanje se izvodi koristeći razliku u tlakovima. Pokretna faza provodi se kroz komore u kojima je polupropusnim membranama odijeljena od područja znatno nižeg tlaka (Slika 11). Zbog razlike tlakova dolazi do dekompresije plinovitih komponenti koje kroz polupropusnu membranu prelaze u vakuum, a za to vrijeme otplinjena pokretna faza nastavlja dalje kroz sustav [28,29].



Slika 11. Shematski prikaz otplinjivača [28].

Unošenje uzorka u sustav odvija se pomoću *injektora*. Injektor je ventil koji se u svojem osnovnom sastavu sastoji od 6 mjesta za priključak. U prvom dijelu procesa (Slika 12A) uzorak kontinuiranim protokom u petlju ulazi točno definiranog volumena (injektorska petlja). U isto vrijeme eluens kontinuirano prolazi kroz kolonu, bez kontakta s injekcijskom petljom (plava linija). Zakretanjem ventila (Slika 12B) tok eluensa usmjerava se na injektorsku petlju tjerajući sadržaj injektorske petlje, odnosno uzorak dalje kroz sustav prema kromatografskoj koloni (plava linija) [29].



**Slika 12.** Unošenje uzorka u ionski kromatografski sustav [29].

Od svih dijelova ionskog kromatografskog sustava najvažniji dio je **nepokretna (stacionarna) faza**. Ona određuje mehanizme separacije komponenata, što određuje izbor i sastav pokretne (mobilne) faze. Stoga je za što potpunije razumijevanje kromatografskog procesa iznimno važno poznavati sastav nepokretne faze [30].

Ionski izmjenjivači su najčešće korištena nepokretna faza u ionskoj kromatografiji. Svaki ionski izmjenjivač sastoji se od netopivog kostura koji može biti organske ili anorganske prirode, fiksnih ionskih mjesta dodanih na kostur (funkcionalnim skupinama) ili su njegov sastavni dio te ekvivalentne količine protuiona (naboja suprotnog naboju ionskog mjesta) vezanih na ionska mjesta zbog neutralizacije naboja izmjenjivača. Protuioni imaju sposobnost izmjene s ionima sličnog naboja ako su takvi ioni prisutni u otopini. Upravo iz navedenog razloga dolazi i naziv ionski izmjenjivači [30].

Svaki ionski izmjenjivač da bi bio primjenjiv u ionskoj kromatografiji mora imati određene karakteristike. To su sposobnost brze izmjene iona, kemijska postojanost unutar velikog raspona pH vrijednosti, dobra mehanička čvrstoća i otpornost prema osmotskom šoku, otpornost prema deformacijama pri punjenju u kolone i podređenost protoku pokretne faze. Svojstva ionskih izmjenjivača temelje se na svojstvima izmjenjivih iona i svojstvima netopljivog kostura [30].

## **2.4.4.Ostale metode analize konzumne vode**

### **2.4.4.1.Električna provodnost**

Električna provodnost je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo tvari da provodi električnu struju. Određuje se mjerenjem električne vodljivosti ili provodnosti, a mjerna jedinica je S/m. Najveću električnu provodnost imaju supravodiči, a odmah za njima dolaze vodiči, poluvodiči pa na kraju izolatori. Provodnost ovisi o vrsti tvari, temperaturi, strukturi, različitim dodacima tvari. Tako za vodu, provodnost ovisi o koncentraciji otopljenih tvari [24].

### **2.4.4.2.Plamena fotometrija**

Plamena fotometrija je emisijska analiza koja kao sredstvo pobuđivanja koristi plamen dobiven oksidacijom nekog gorivog plina (butana, acetilena,...) kisikom ili zrakom. U plamenu se mogu pobuditi atomi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, In, Cr, Mn, Co, Cu, Ag i drugi elementi čija je energija pobuđivanja mala [24].

Tvari unutar ispitivane otopine određuju se raspršivanjem u plamenu pomoću posebnog sustava raspršivača u obliku aerosola. Od trenutka raspršivanja do emitiranja elektromagnetskog zračenja uzorka događa se niz procesa. Isparavanjem otopine zaostaje fini prah čvrste tvari koja prelazi u plinovito stanje. Slijedi proces disocijacije, gdje nastaju neutralni atomi koji apsorpcijom zračenja odgovarajuće valne duljine prelaze u pobuđeno stanje. Vraćanjem u osnovno stanje emitira se zračenje karakteristično za određeni atom [24].

### **2.4.4.3.Uspoređivanje boje vode**

Boja konzumne vode je fizikalno svojstvo vode koje se određuje u laboratorijskim analizama kvalitete vode. Ona se može odrediti vizualnim promatranjem ili spektrofotometrijski, odnosno kolorimetrijski. Kako je već poznato, spektrofotometrijska analiza se temelji na činjenici da određeni kemijski spojevi na određen način apsorbiraju svjetlosno zračenje. Vizualno se boja određuje prema unaprijed određenim standardnim skalama, a opisno se određuje intenzitet obojenja. Upravo na temelju toga, boja otopine može biti slabo žućkasta, žućkasta, žuta, žućkastosmeđa, smeđa, žućkastozelena ili zelena. Boja može biti „prava“, od

otopljenih tvari ili „prividna“ od trenutnih suspenzija koje se mogu otkloniti filtriranjem. Sve spomenuto određuje se u čistoj staklenoj boci tako da se promatrani uzorak drži ispred očiju osobe okrenute leđima izvoru svjetlosti [24].

#### **2.4.4.4.Turbidimetrija**

Turbidimetrija je optička analitička metoda koja služi za mjerenje mutnoće suspenzija, odnosno za određivanje koncentracije tvari koje su suspendirane u nekoj tekućini u obliku sitnih čestica. Provodi se fotoelektričnim mjerenjem intenziteta svjetlosti propuštene kroz suspenziju. Važno je naglasiti da intenzitet propuštene svjetlosti ovisi o koncentraciji čestica u suspenziji, o veličini i obliku čestica, o omjeru indeksa loma čestica i okolnog medija. Osim za određivanje kakvoće konzumne vode, koristi se za određivanje mutnoće otpadnih voda, mutnoće nekih proizvoda, za utvrđivanje pokretljivosti čestica i ima još mnogo drugih primjena [24].

#### **2.4.4.5.Fotometrijska titracija**

Titracija je volumetrijski postupak kojim se određuje količina neke otopljene tvari mjerenjem volumena dodanog reagensa. Koristi se kao kvantitativna kemijska analiza pri određivanju nepoznate koncentracije analita. Specifično za ovu metodu, radi se o titriranju u kojem titrant i otopina uzrokuju stvaranje kompleksa metala praćeno vidljivom promjenom apsorpcije svjetlosti pomoću titrirane otopine [24].

### 3.EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1.UZORKOVANJE

Tijekom rujna i listopada 2018. godine, točnije u razdoblju od 20. rujna do 19. listopada, uzeti su uzorci konzumne vode na 6 različitih točaka osječke vodoopskrbne mreže u skladu s planom uzorkovanja mreže Vodovoda Osijek. Uzorci su analizirani pet tjedana, tako što se svaki od tih tjedana proučavala konzumna voda sakupljena na 3 točke blizu i 3 točke udaljene od Vodovoda.

Samo uzorkovanje (Slika 13) se odvija tako da se slavina iz koje se uzima voda prvo polije etanolom te zapali, kako bi se uklonile sve nečistoće koje ne smiju doći u uzorak za analizu. Voda zatim teče kroz slavinu, pa slijedi mjerenje slobodnog klora na mjestu uzimanja uzorka pomoću prenosivog uređaja HACH CHLORINE (POCKET COLORIMETAR). U kivetu se ulije voda i najprije se očita slijepa proba, a zatim se u 10 mL uzorka doda DPD Free Chlorine reagens, promućka te se očita vrijednost slobodnog klora. Dok voda još teče niz slavinu, termometrom se mjeri temperatura konzumne vode na svakoj točki mreže.



Slika 13. Uzorkovanje konzumne vode.

Na kraju se uzme uzorak u potpuno čistu plastičnu bocu (prije punjenja se boca par puta ispere vodom koja se uzorkuje) s naznačenim brojem unaprijed određenim točkama gradske mreže koje su u sustavu stalne analize konzumne vode, prikazane u Tablici 1. Daljnja analiza konzumne vode odvija se u laboratoriju Vodovoda Osijek.

**Tablica 1.** Mjesta osječke Vodovodne mreže s kojih se uzimaju uzorci konzumne vode za analizu.

	<b>PONEDJELJAK</b>		<b>UTORAK</b>		<b>SRIJEDA</b>		<b>ČETVRTAK</b>		<b>PETAK</b>
<b>1</b>	CPO Drinska	<b>1</b>	Trpimirova „Capry“	<b>1</b>	Tržnica	<b>1</b>	Brijest-Caffe bar	<b>1</b>	Tenja-osnovna škola
<b>2</b>	„Crodux“-Kneza Trpimira	<b>2</b>	Vijenac Petrove Gore „Piramida“	<b>2</b>	Dalj	<b>2</b>	<b>Antunovac-NTL</b>	<b>2</b>	Frankopanska „Sloboda“-Caffe bar
<b>3</b>	Gradski Vrt- „Saloon“	<b>3</b>	Kozjačka „Mlinar“	<b>3</b>	Erdut-osnovna škola	<b>3</b>	<b>Ivanovac-NTL</b>	<b>3</b>	M.Gupca-Caffe bar „Greenfield“
<b>4</b>	Sjenjak „Mlinar“	<b>4</b>	Svilajska – Emezzeta	<b>4</b>	Aljmaš	<b>4</b>	<b>Ernestinovo-trgovački obrt</b>	<b>4</b>	Svačićeva-studentski dom (Coffee House-Portanova)
<b>5</b>	Bračka „Mlinar“	<b>5</b>	Višnjevac „Vindija“	<b>5</b>	Bijelo Brdo NTL	<b>5</b>	Laslovo-osnovna škola	<b>5</b>	Podravlje-dj.vrtić „Bamby“
<b>6</b>	Šećerana-porta	<b>6</b>	Josipovac-OŠ Osječka 77A	<b>6</b>	Sarvaš- OŠ „Ljudevit Gaj“	<b>6</b>	Palača trgovina	<b>6</b>	Tvrđavica NTL
<b>7</b>	Divalentova tvornica „Kruna“	<b>7</b>	Briješće „Toman“	<b>7</b>	Klisa-trgovina	<b>7</b>	Silaš-osnovna škola	<b>7</b>	Tvrđa
<b>8</b>	Vukovarska-Tehnološka škola	<b>8</b>	Čepin-šaht	<b>8</b>	Kaufland-Caffe bar	<b>8</b>	Tenja-pekarar HIT	<b>8</b>	<b>OŠ „Sv. Ane“</b>
<b>9</b>	Vukovarska- „Carmen“	<b>9</b>	Vuka-NTL, Osječka 72	<b>9</b>	Donjogradska obala-„Kod Javora“	<b>9</b>	Plodine-Caffe bar	<b>9</b>	<b>Mercator-Caffe bar</b>
<b>10</b>	Industrijska „Mlinar“	<b>10</b>	Vladislavci-osnovna škola	<b>10</b>	H-kuhinja	<b>10</b>	Srijemska-Caffe bar „Jug 2“	<b>10</b>	<b>Vinkovačka „Šangaj“</b>

### 3.2.KEMIKALIJE I PRIPREMA OTOPINA

U analizi konzumne vode korištene su sljedeće kemikalije (proizvođač):

- Standardni puferi (pH =4,7 i 9) za kalibraciju pH metra („Mettler Toledo“)
- kalijev klorid, KCl („Kemika“)
- kalijev hidroksid, KOH („Kemika“)
- askorbinska kiselina, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> („Kemika“)
- Alkaline Cyanide reagens („Hach“)
- PAN reagens, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O („Hach“)
- Ferrover Iron reagens (sadrži 1,10-fenantrolin), reagens za željezo, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> („Hach“)
- destilirana voda („NIRVO VV 100-LAB“-uređaj za proizvodnju destilirane vode)
- deionizirana voda („NIRVO-VV-TKA-UV-UF“-uređaj za proizvodnju deionizirane vode)

Sve otopine su priređene u deioniziranoj vodi otapanjem odgovarajuće količine reagensa.

### 3.3.EKSPERIMENTALNE TEHNIKE I UVJETI MJERENJA

#### 3.3.1.pH metar

Uz pomoć pH metra određivana je koncentracija  $H^+$  iona, odnosno pH ( $pH = -\log c(H^+)$ ) uzorka konzumne vode na 6 različitih točaka gradske mreže Osijeka (Slika 14).



**Slika 14.** pH metar, Mettler Toledo.

Očitavanje pH provodi se nakon kalibracije uređaja sa standardnim puferima, prema naputku za rad s pH metrom. Važno je prije mjerenja elektrode isprati s destiliranom vodom, a zatim uzorkom. Sustav je prije mjerenja potrebno stabilizirati, odnosno mjeriti u uzorku koji miruje kako ne bi došlo do gubitka (isparavanja) sastojaka koji mogu utjecati na pH vrijednost. Nakon mjerenja elektroda se ispiru destiliranom vodom i čuva se u otopini KCl ( $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

#### 3.3.2.Spektrofotometar

Analiza iona željeza i mangana u konzumnoj vodi provedena je pomoću spektrofotometra, HACH Spektrofotometrom DR/2000 Handbook uz uporabu točno propisanih postupaka (Slika 15). Mjerenja su se izvodila pri valnoj duljini od 510 nm.





**Slika 15.** Uređaji za spektrofotometrijska mjerenja: a) DR/2000 spektrofotometar, Hach i b) UV-2006 spektrofotometar, Mettler Toledo.

Koncentracija iona željeza određena je na sljedeći način. Na uređaju se odabere program za analizu željeza (265), te se podesi valna duljina na 510 nm. U kivetu se ulije 25 mL uzorka te se doda točno definirana pripremljena količina Ferrover Iron reagensa i sadržaj kivete se promućka. Zatim se napuni druga kiveta s 25 mL deionizirane vode (slijepa proba) i stavi u spektrofotometar. Očitava se 0,00 mg/L Fe odnosno slijepa proba. Pripremljeni uzorak se nakon toga stavi u uređaj i nakon kratkog vremena očita se apsorbancija uzorka te se odredi koncentracija ukupnog željeza u ispitivanom uzorku iz kalibracijskog dijagrama.

Koncentracija iona mangana provodi se na istom uređaju s drugim reagensima. Na uređaju se odabere program analize za mangan (290) i podesi valna duljina na 560 nm. U jednu kivetu se priredi 25 mL deionizirane vode (slijepa proba), a u drugu 25 mL uzorka. U kivetu s uzorkom dodaje se 1 mL askorbinske kiseline, 1 mL Alkaline Cyanide reagensa i 1 mL 0,1% PAN reagensa, te se sve promućka. Prvo se u spektrofotometru očita slijepa proba pa se nakon toga mjeri apsorbancija uzorka. Nakon toga se odredi koncentracija mangana u mg/L iz kalibracijskog dijagrama.

### **3.3.3. Ionski kromatograf**

Koncentracija većine aniona i kationa u konzumnoj vodi određena je pomoću ionskog kromatografa ICS 3000 Dionex (Slika 16). Na ovaj su način određene koncentracije iona kalcija, magnezija, kalija, natrija, fosfora, klora, fluora i broma u ispitivanim uzorcima.

Uzorak vode se injektira u uređaj pomoću injekcijske šprice te odvajanjem ionskom izmjenom i cijelim popratnim procesom dolazi do pojave kromatograma koji prikazuje odziv ovisnosti koncentracije ispitivanih iona o vremenu. Mjerenje traje 30 minuta za jedan uzorak. Cijelim procesom može se upravljati pomoću računala koji prikazuje tijek analize. Prethodno su određeni kalibracijski pravci za svaki od proučavanih iona. Koncentracije svih prisutnih iona mogu se očitati na kromatogramu koji se pojavi na računalu.

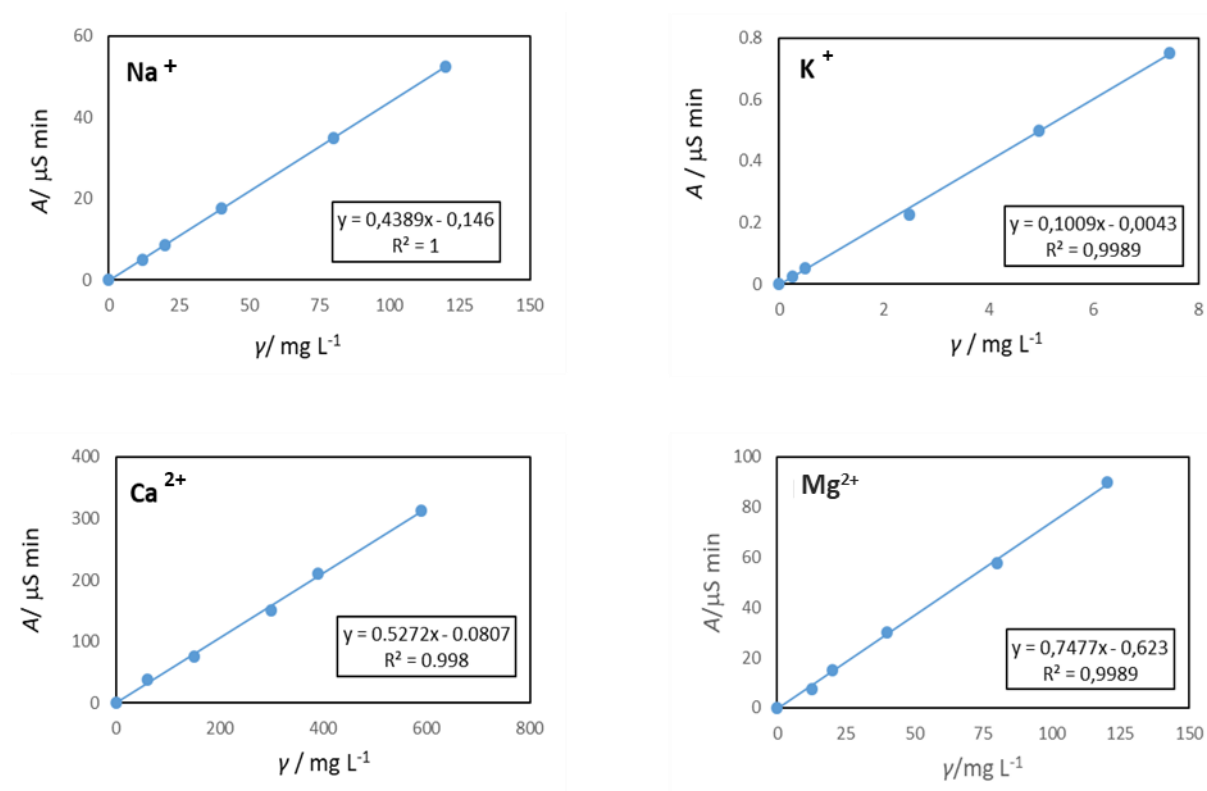


**Slika 16.** Ionski kromatograf, ICS 3000 Dionex.

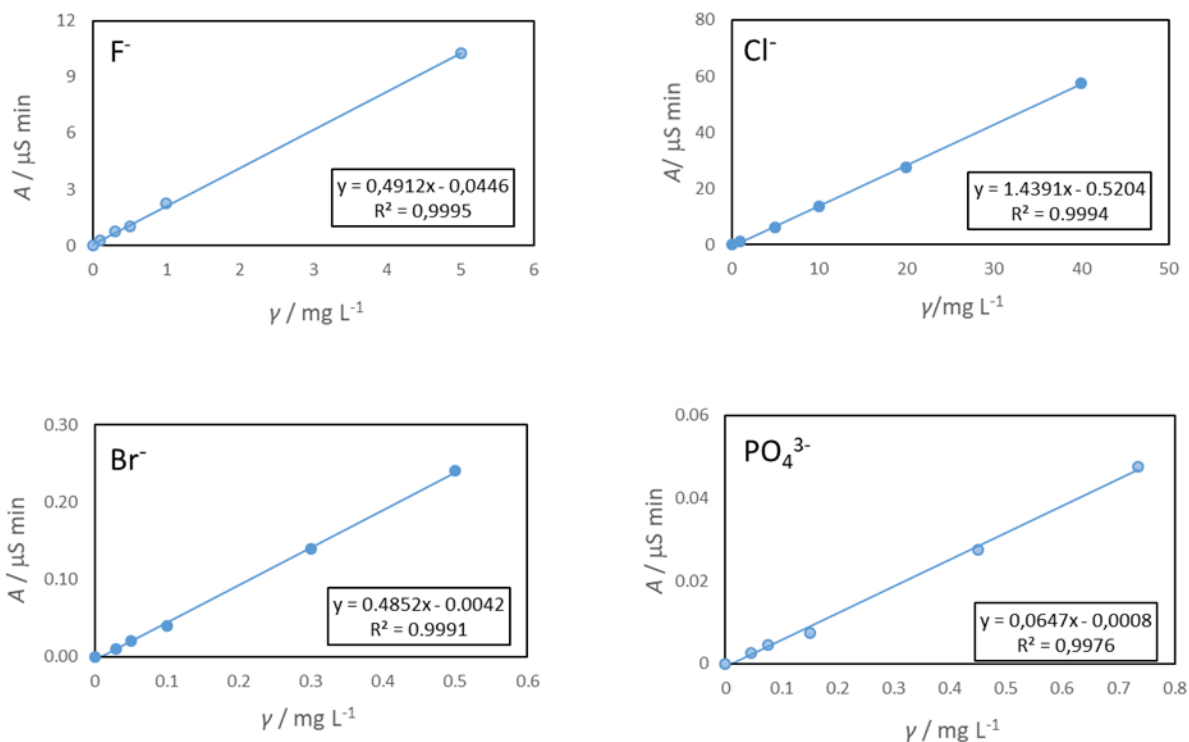
Kao pokretna faza korištena je otopina kalijevog hidroksida. Protok za anione iznosio je 0,25 mL/min, a za katione 1 mL/min. Radna temperatura kolone iznosila je 30 °C a temperatura detektora od 35 °C se održavala konstantnom. Volumen injekcijske petlje iznosio je 25 µL. Kao nepokretna faza korištena je kolona visokog kapaciteta izmjene (AS11 HC) s pretkolonom (AG11 HC) (proizvođač „Hach“). Detekcija analita provodila se konduktometrijskim detektorom. Kao inertni plin za sprječavanje stvaranja podtlaka u spremnicima pokretne faze korišten je helij čistoće 5,0. Za prigušenje signala mobilne faze korišten je elektrokemijski supresor.

Prije početka analize potrebno je provesti kalibraciju uređaja. Kalibracija se izvodi s posebno propisanim standardima za ionski kromatogram ICS 3000 Dionex i prati se na

temelju očekivanih retencijskih vremena za pojedini ion. Slijedi prikaz kalibracijskih dijagrama za proučavane ione na ionskom kromatogramu (Slika 17 i Slika 18).



Slika 17. Prikaz kalibracijskih dijagrama kationa proučavanih ionskom kromatografijom.



**Slika 18.** Prikaz kalibracijskih dijagrama aniona proučavanih ionskom kromatografijom.

Kalibracijski dijagrami prethodno pokazani prikazuju ovisnost  $A$  o  $\gamma$ . Tako je  $A$  zapravo površina ispod pika koja je definirana preko relacije 3:

$$A = \int_a^b G(t) dt \quad (3)$$

gdje su  $a$  i  $b$  početna i konačna točka intervala  $dt$  u kojem se određuje površina ispod pika,  $G$  je električna vodljivost koja je funkcija vremena,  $t$  je vrijeme, dok je  $\gamma$  masena koncentracija ispitivanog iona.

## **4.REZULTATI I RASPRAVA**

Mjerenja, odnosno određivanje koncentracije aniona i kationa konzumne vode, te pH vrijednosti istih uzoraka provedena su kromatografski, spektrofotometrijski i pH-metrom. Cilj je bio praćenje koncentracije ispitivanih kationa i aniona konzumne vode u određenom vremenskom periodu te uspoređivanje dobivenih vrijednosti sa zakonskim regulativama.

Uzorci su sakupljani na 3 lokacije u blizini Vodovoda (OŠ Sv. Ane, Mercator, Vinkovačka ulica - Caffè bar 'Šangaj') i 3 lokacije udaljene od Vodovoda (Antunovac, Ivanovac, Ernestinovo) u trajanju od 5 tjedana. Vodoopskrbni sustav Osijeka obuhvaća 550 km vodovodne mreže i više od 37 000 mjernih mjesta za očitavanje potrošnje vode. Stalno širenje sustava vodoopskrbe uvjetovano je potrebama grada koji se neprekidno širi i razvija. Sustav broji oko 55.000 korisnika kojima se ispostavljaju računi za vodnu uslugu. Izgradnja modernog vodoopskrbnog sustava usklađena je s interesima lokalne zajednice i očuvanjem okoliša. Nakon uzorkovanja na spomenutim mjestima, analiza je nastavljena u Vodovodu Osijek kako je već spomenuto u odlomku 3.3.

Vodoopskrbni sustav Osijek, kojim upravlja isporučitelj vodne usluge Vodovod-Osijek d.o.o., obuhvaća grad Osijek i prigradska naselja Brijest, Briješće, Višnjevac, Josipovac, Tenja, Nemetin, Sarvaš, Tvrđavica, Podravlje i Klisa, cijelu Općinu Antunovac (naselja Antunovac i Ivanovac), cijelu Općinu Ernestinovo (naselja Ernestinovo, Divoš i Laslovo) te Općinu Čepin i kasnije priključene, Općine Vladislavci i Vuka. Proučavanje udaljenih i bližih točaka uzoraka konzumne vode za cilj ima odrediti ima li razlike u kvaliteti vode udaljavanjem od Vodovoda.

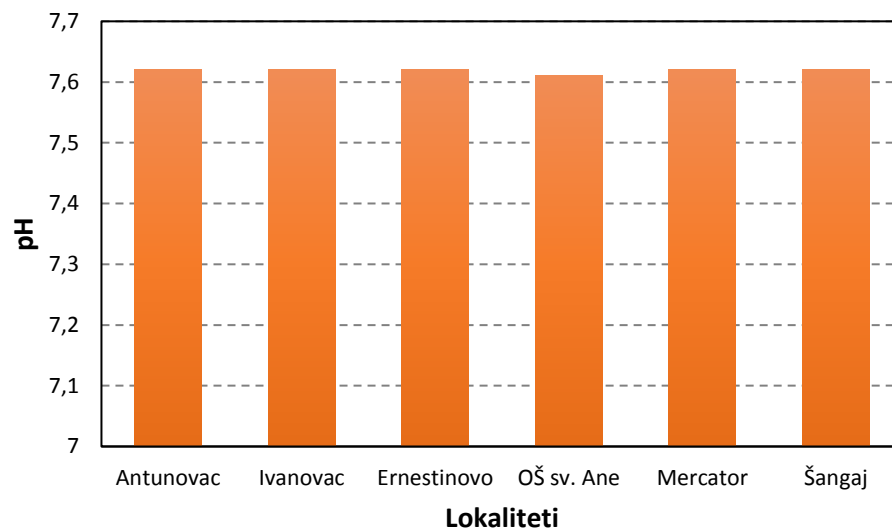
### **4.1.Vrijednosti pH konzumne vode za 6 promatranih točaka**

Prvi od proučavanih parametara bila je pH vrijednost konzumne vode. U Tablici 2 prikazane su određene pH vrijednosti za 6 promatranih lokaliteta.

**Tablica 2.** Prikaz pH vrijednosti za 6 lokaliteta osječke vodovodne mreže proučavanih kroz vremenski period od 5 tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	pH vrijednost					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	OŠ Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	7,61	7,61	7,66	7,58	7,63	7,6
2. tjedan	7,62	7,62	7,64	7,6	7,62	7,63
3. tjedan	7,63	7,63	7,61	7,62	7,6	7,64
4. tjedan	7,64	7,64	7,61	7,62	7,63	7,65
5. tjedan	7,62	7,62	7,6	7,62	7,6	7,59
srednja vrijednost	7,62	7,62	7,62	7,61	7,62	7,62

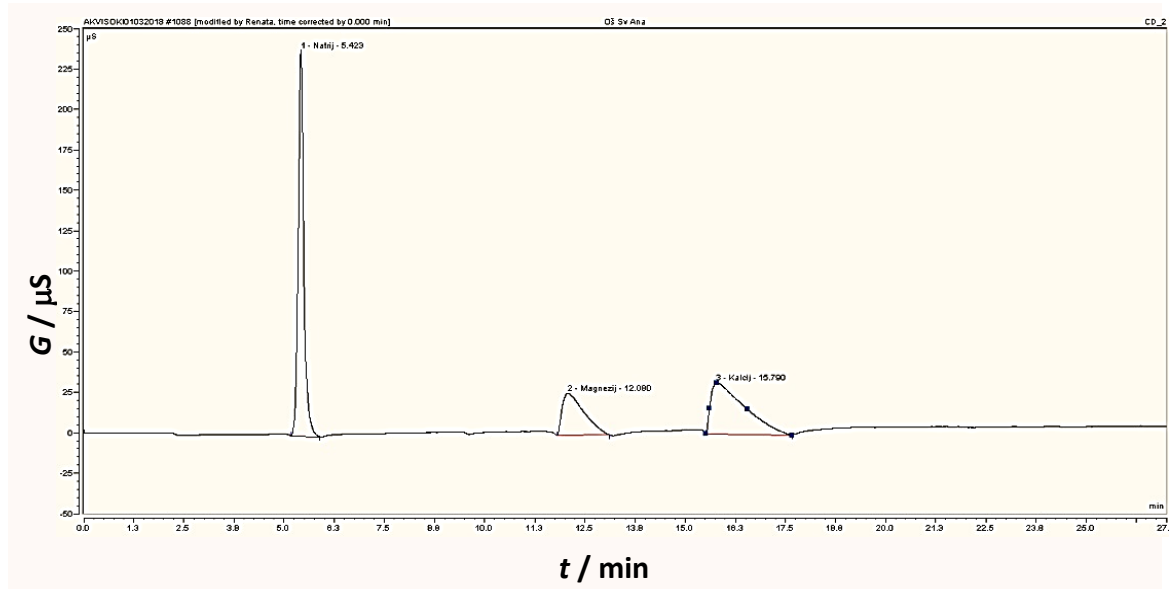
Iz tablice se jasno vidi da su pH vrijednosti svih ispitivanih uzoraka približno jednake, te isto tako da su u dozvoljenim granicama koje se kreću od 6,5 do 9,5 na pH skali. Slika 19 prikazuje srednje vrijednosti dobivenih rezultata i kako je već spomenuto, samo uzorak vode iz OŠ Sv. Ane ima neznatno manju pH vrijednost.



**Slika 19.** Srednje vrijednosti pH dobivene analizom osječke konzumne vode na 6 lokaliteta.

## 4.2. Vrijednosti koncentracija natrija

Natrijevi kationi su također proučavani u osječkoj konzumnoj vodi. Analizirani su ionskim kromatografom te Slika 20 prikazuje ionski kromatogram za natrij iz kojega su kasnije određene koncentracije natrija u ispitivanim uzorcima prikazane u Tablici 3.

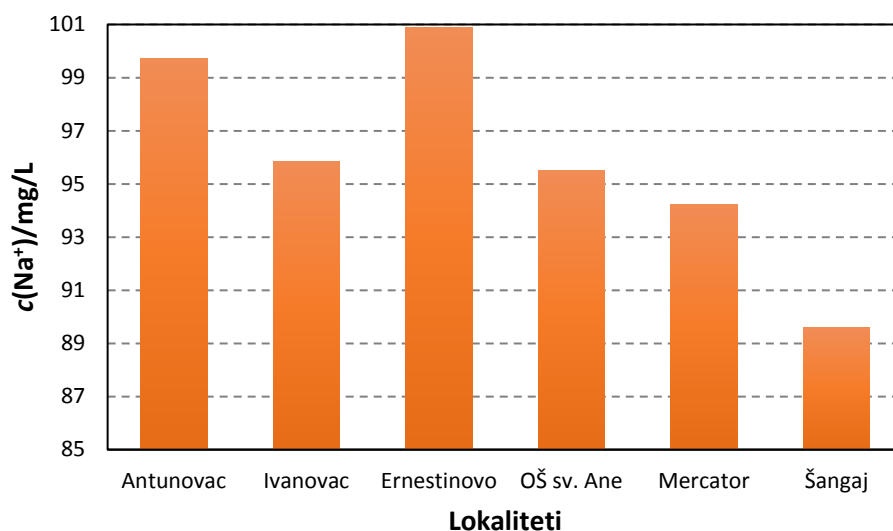


Slika 20. Ionski kromatogram natrija.

Tablica 3. Prikaz određenih koncentracija natrija na 6 lokaliteta promatranih u 5 tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	c (Na <sup>+</sup> ) / mg/L					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	OŠ sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	99,54	92,82	91,53	104,4	101,7	87,21
2. tjedan	95,47	71,34	93,6	88,18	91,24	96,2
3. tjedan	101,47	102,6	101,6	82,9	83,75	83,6
4. tjedan	100,49	103,9	107,7	101,1	100,4	86,1
5. tjedan	101,7	108,5	109,9	100,9	94,1	94,8
<b>srednja vrijednost</b>	<b>99,73</b>	<b>95,83</b>	<b>100,87</b>	<b>95,5</b>	<b>94,24</b>	<b>89,58</b>

Maksimalna dozvoljena koncentracija natrija u konzumnoj vodi je 200 mg/L. Iz podataka u Tablici 3 se može vidjeti da su koncentracije natrija, vode osječke vodovodne mreže, duplo manje od maksimalno dozvoljenih. Slika 21 prikazuje srednje vrijednosti koncentracije natrija za sve ispitivane lokalitete te su najveće vrijednosti koncentracije zabilježene u Ernestinovu, a najmanje u Caffe baru „Šangaj“. Razlog toj razlici pronalazimo u činjenici da je Ernestinovo puno udaljeniji od Vodovoda, te voda prolaskom kroz stare vodovodne cijevi gubi na kvaliteti. No važno je naglasiti da to nisu zabrinjavajuće visoke vrijednosti, te je sve unutar zakonskih regulativa.



**Slika 21.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija natrija na 6 proučavanih lokaliteta.

### 4.3. Vrijednosti koncentracija kalija

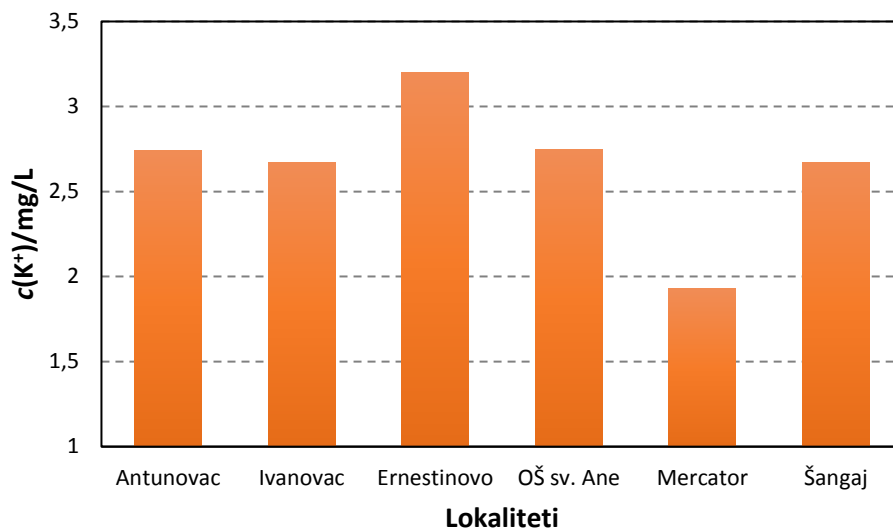
Maksimalna dopuštena vrijednost za kalij u konzumnoj vodi je 12 mg/L. Vrijednosti u Tablici 4 prikazuju izmjerene koncentracije kalija tijekom ovog istraživanja.

**Tablica 4.** Prikaz koncentracija kalija na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	c (K <sup>+</sup> ) /mg/L					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	OŠ Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	2,187	3,064	3,005	3,23	1,203	2,953
2. tjedan	3,961	2,817	3,956	2,357	1,221	2,913
3. tjedan	2,77	1,692	2,861	2,412	2,916	2,362
4. tjedan	2,256	2,957	2,969	3,123	2,321	2,246
5. tjedan	2,521	2,826	3,203	2,612	1,983	2,874
<b>srednja vrijednost</b>	<b>2,74</b>	<b>2,67</b>	<b>3,2</b>	<b>2,75</b>	<b>1,93</b>	<b>2,67</b>

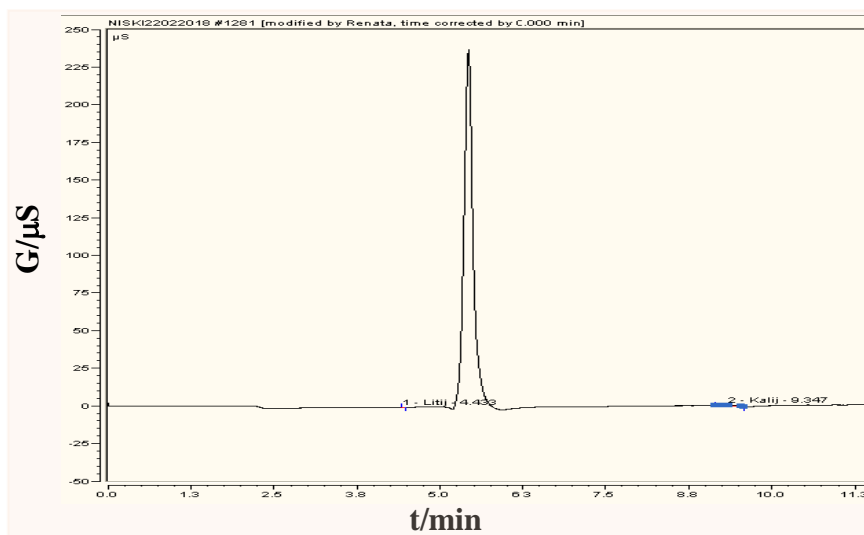
Na temelju podataka prikazanih na Slici 22 najmanju vrijednost koncentracije kalija pokazuje Mercator centar, a najveću Ernestinovo. Kako je prethodno spomenuto, udaljene točke imaju nešto više koncentracije iona radi starosti cijevi te dužeg putovanja vode do tih mjesta, a iz dobivenih podataka se vidi da su značajnije manji od maksimalno dopuštene vrijednosti od 12 mg/L.





**Slika 22.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija kalija na 6 proučavanih lokaliteta.

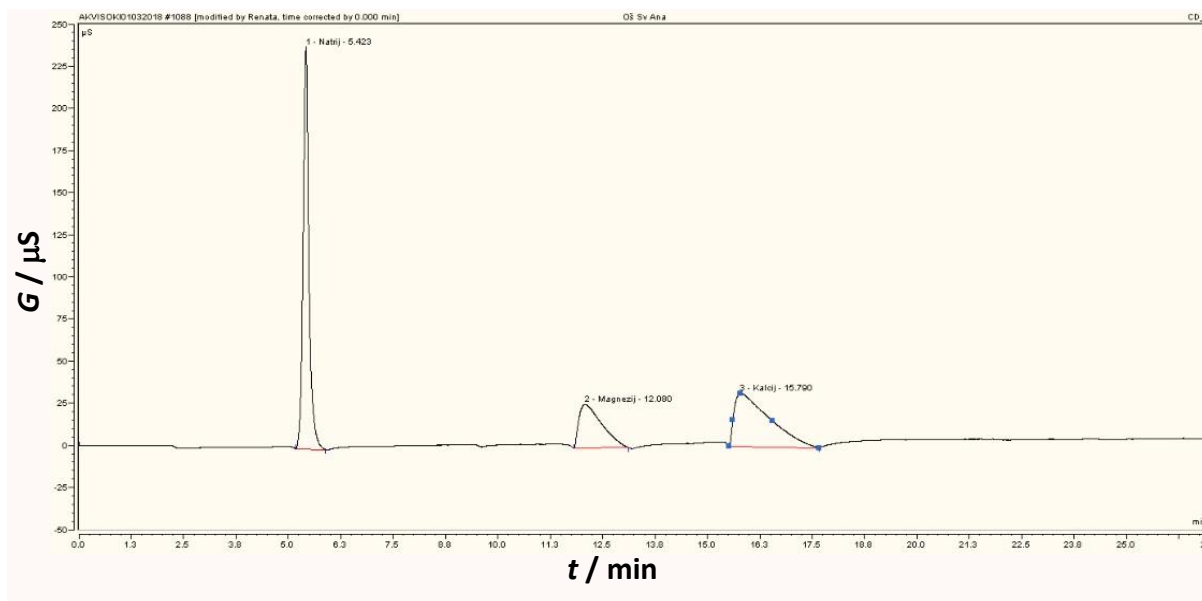
Prikaz ionskog kromatograma kalija (Slika 23) koji predstavlja ovisnost provodnosti ( $G$ ) u  $\mu S$  o vremenu ( $t$ ) u min korišten je za određivanje koncentracije kalija u ispitivanim uzorcima. Površina ispod pika u ionskom kromatogramu uspoređuje se s podacima u kalibracijskom dijagramu kalija i na taj način se određuje točna koncentracija kalija u ispitivanom uzorku.



**Slika 23.** Ionski kromatogram kalija.

#### 4.4. Vrijednosti koncentracija kalcija

Kalcij je jedan od najvažnijih iona metala u vodi, čija MDK vrijednost nije definirana jer ne pokazuje toksične učinke u većim količinama. U ovome radu je određena i njegova koncentracija uporabom ionskog kromatografa, odnosno iz ionskog kromatograma (Slika 24).



**Slika 24.** Ionski kromatogram kalcija.

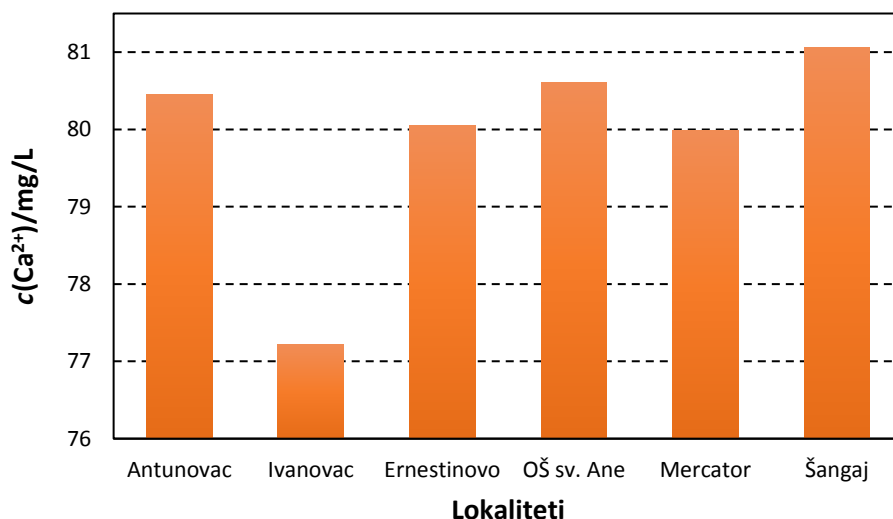
Dobivene koncentracije kalcija u ispitivanom periodu od 5 tjedana prikazane su u Tablici 5.

**Tablica 5.** Prikaz koncentracija kalcija na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	c(Ca <sup>2+</sup> )/mg/L					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	OŠ Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	79,39	77,38	78,58	80,59	81,79	81,39
2. tjedan	82,56	69,28	81,67	78,96	74,65	78,39
3. tjedan	81,92	80,48	77,39	81,63	78,96	83,59
4. tjedan	82,8	82,11	82,56	80,99	80,98	79,66
5. tjedan	75,58	76,87	80,07	80,86	83,59	82,26
srednja vrijednost	80,45	77,22	80,05	80,61	79,99	81,06

Dobiveni rezultati ne uspoređuju se sa zakonskim regulativama, jer kalcij nije definiran kao toksičan, samo je u sastavu tvrdih voda. Prikazom srednjih vrijednosti koncentracija kalcija u ovisnosti o ispitivanim lokalitetima (Slika 25), uočavaju se razlike u

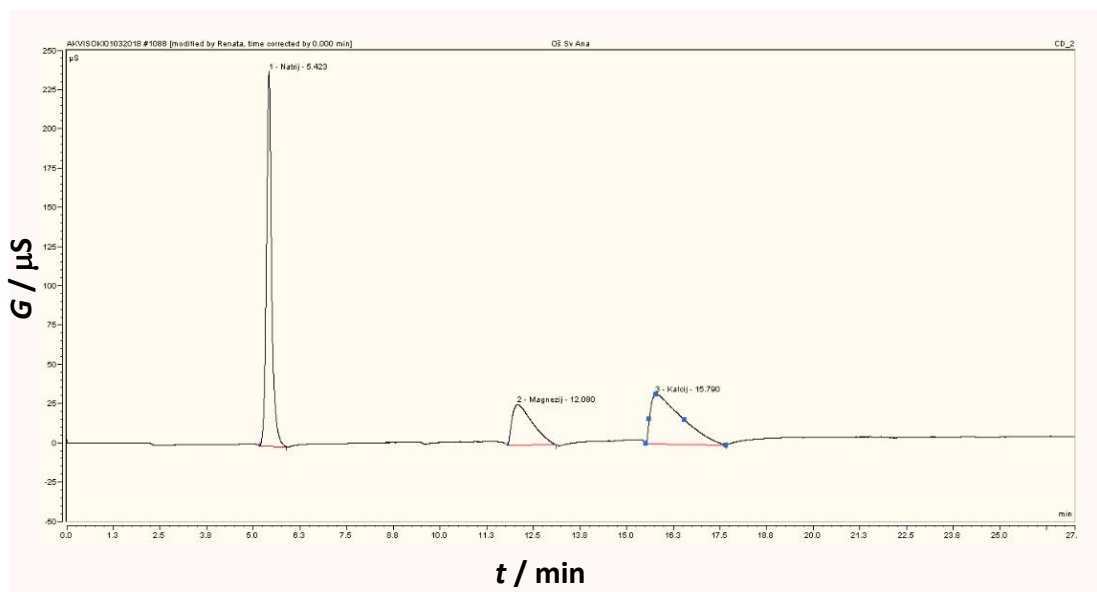
vrijednostima za pojedina mjerna mjesta. Primjećuje se nešto veća vrijednost na lokaciji Caffè bara „Šangaj“, a najniža u Ivanovcu, no vidljivo je da se ne radi o velikom rasponu koncentracija ( $c(\text{Ca}^{2+}) = 77 - 81 \text{ mg/L}$ ).



**Slika 25.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija za kalcij na 6 proučavanih lokaliteta.

#### 4.5. Vrijednosti koncentracija magnezija

Slijedi prikaz rezultata još jednog netoksičnog elementa u konzumnoj vodi, magnezija. Vrijednosti koncentracija magnezija određene na 6 različitih lokaliteta u periodu od pet tjedana, određene prikazane u Tablici 5 predstavljaju koncentracije ovog iona u osječkoj vodovodnoj mreži, dobivene analizom ionskim kromatografom (Slika 26).

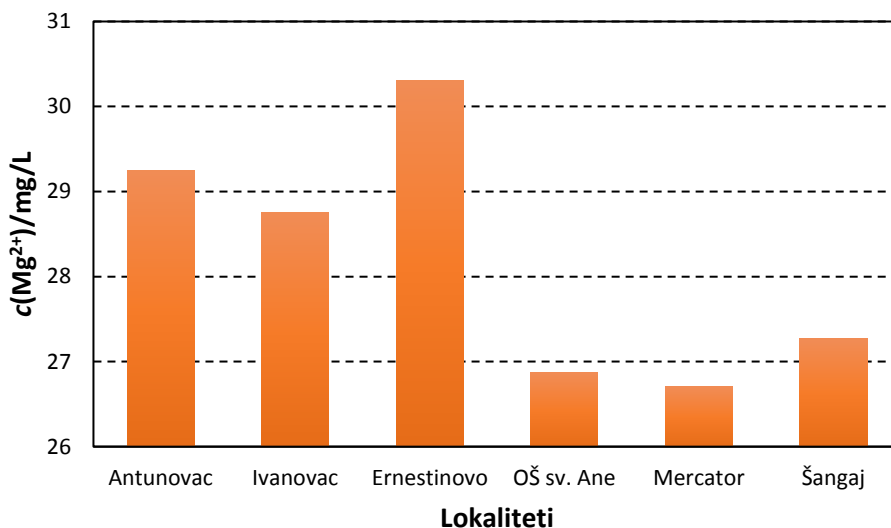


**Slika 26.** Ionski kromatogram magnezija.

**Tablica 6.** Prikaz koncentracija magnezija na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	c (Mg <sup>2+</sup> ) / mg/L					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	Oš Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	26,76	26,76	25,78	26,27	26,26	27,49
2. tjedan	31,14	25,75	32,85	30,31	26,25	28,84
3. tjedan	32,58	32,11	31,28	28,47	28,24	26,76
4. tjedan	28,21	30,51	31,14	26,26	26,02	27,24
5. tjedan	27,57	28,64	30,52	23,04	26,76	26,04
<b>srednja vrijednost</b>	<b>29,25</b>	<b>28,75</b>	<b>30,31</b>	<b>26,87</b>	<b>26,71</b>	<b>27,27</b>

Kako je i spomenuto, ni za magnezij nema zakonski propisane maksimalne vrijednosti koncentracije te je stoga moguće samo pratiti njenu promjenu na ispitivanim lokalitetima. Na Slici 27. vide se razlike između udaljenih (Antunovac, Ivanovac, Ernestinovo) i bližih (Oš. Sv. Ane, Mercator, Caffe bar „Šangaj“) točaka do čega dolazi zbog nešto slabije kvalitete vode uzrokovane prolaskom vode kroz stare vodovodne cijevi. Niti u ovom slučaju se ne radi o nekoj velikoj promjeni jer se koncentracija magnezija kreće u rasponu od 26,7 do 29,3 mg/L.



**Slika 27.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija magnezija na 6 proučavanih lokaliteta.

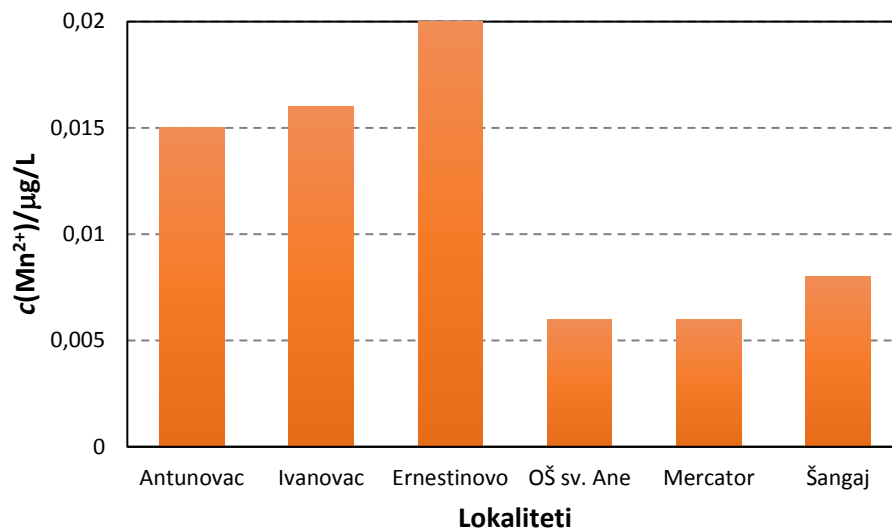
#### 4.6. Vrijednosti koncentracija mangana

Mangan je metal koji se detektira spektrofotometrijski i njegove koncentracije na promatranih 6 lokacija prikazane su u Tablici 7.

**Tablica 7.** Prikaz koncentracija mangana na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	c (Mn <sup>2+</sup> ) / µg/L					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	OŠ Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	0,012	0,011	0,017	0,004	0,006	0,005
2. tjedan	0,015	0,013	0,017	0,006	0,007	0,008
3. tjedan	0,024	0,027	0,034	0,007	0,005	0,012
4. tjedan	0,012	0,017	0,015	0,007	0,004	0,006
5. tjedan	0,012	0,014	0,016	0,005	0,009	0,007
<b>srednja vrijednost</b>	<b>0,015</b>	<b>0,016</b>	<b>0,02</b>	<b>0,006</b>	<b>0,006</b>	<b>0,008</b>

Srednje vrijednosti koncentracija mangana na 6 ispitivanih lokaliteta prikazane su na slici 28. Iz slike se može vidjeti da su koncentracije mangana u uzorcima s lokaliteta udaljenih od Vodovoda nešto veće od uzoraka s lokaliteta bliže Vodovodu, no nisu više od MDK za mangan koja iznosi 50 µg/L odnosno 0,05 mg/L. Udaljene točke imaju nešto više koncentracije mangana radi starosti cijevi i dužeg putovanja vode do tih mjesta.



**Slika 28.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija mangana na 6 proučavanih lokaliteta.

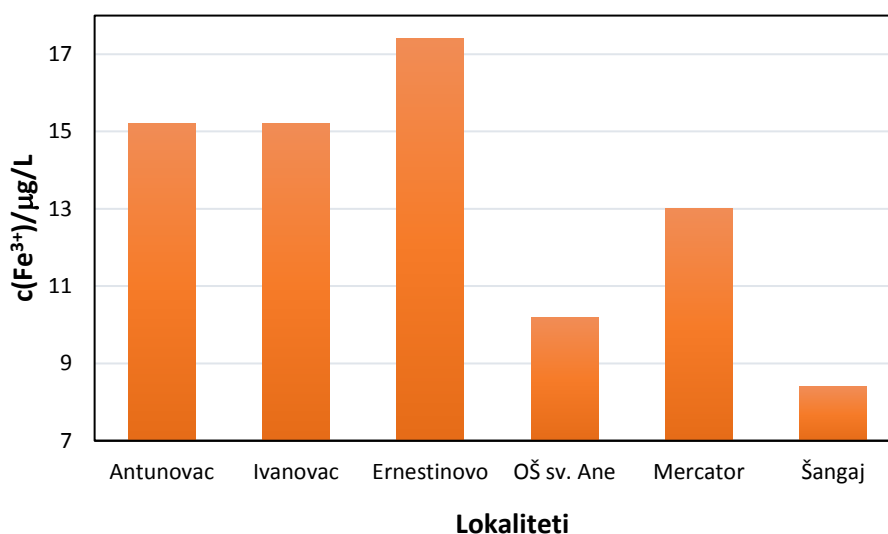
## 4.7. Vrijednosti koncentracija željeza

Posljednji kation, ima maksimalnu dozvoljenu koncentraciju od 200  $\mu\text{g/L}$ , u promatranoj konzumnoj vodi također je određivan spektrofotometrijski. Određene koncentracije željeza na zadanim lokacijama u periodu od 5 tjedana prikazane su u Tablici 8.

**Tablica 8.** Prikaz koncentracija željeza na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	$c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{g/L}$					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	OŠ Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	0	0	7	17	12	5
2. tjedan	30	30	12	8	9	5
3. tjedan	25	25	29	10	21	9
4. tjedan	6	6	14	7	6	5
5. tjedan	15	15	25	9	17	18
<b>srednja vrijednost</b>	<b>15,2</b>	<b>15,2</b>	<b>17,4</b>	<b>10,2</b>	<b>13</b>	<b>8,4</b>

Iz tablice se vidi da su određene vrijednosti koncentracija u rasponu od 10,2 do 17,4  $\mu\text{g/L}$  što je daleko niže od maksimalne dozvoljene vrijednosti. I ovdje je vidljiv trend da su nešto više vrijednosti koncentracije željeza detektirane na točkama udaljenijima od Vodovoda (Antunovac, Ivanovac, Ernestinovo) (Slika 29), zbog same udaljenosti navedenih lokaliteta i starosti cijevi.



**Slika 29.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija željeza na 6 proučavanih lokaliteta.

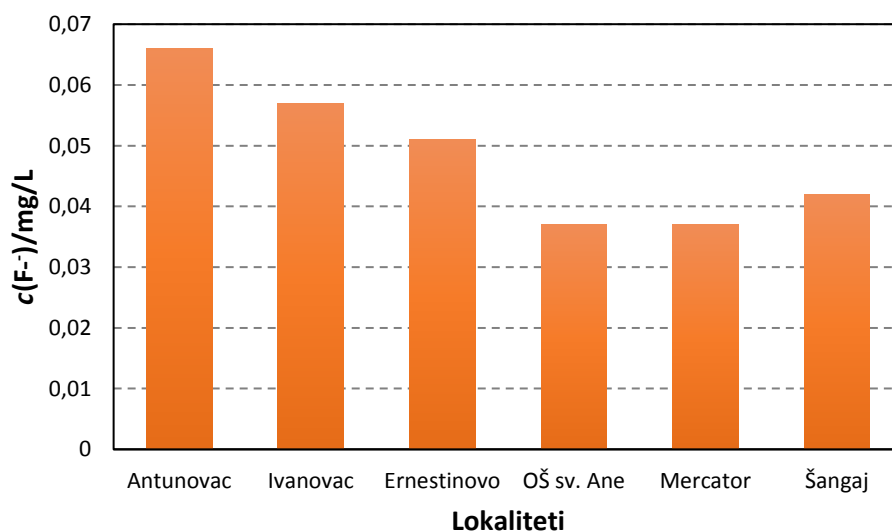
## 4.7. Vrijednosti koncentracija fluorida

Fluoridi su toksični anioni koji nisu poželjni u velikim koncentracijama u konzumnoj vodi, te je i sam MDK za fluoride 1,5 mg/L. U Tablici 9 vidljivi su rezultati koncentracija fluorida određeni u ispitivanim uzorcima, koji su znatno manji od MDK.

**Tablica 9.** Prikaz koncentracija fluorida na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

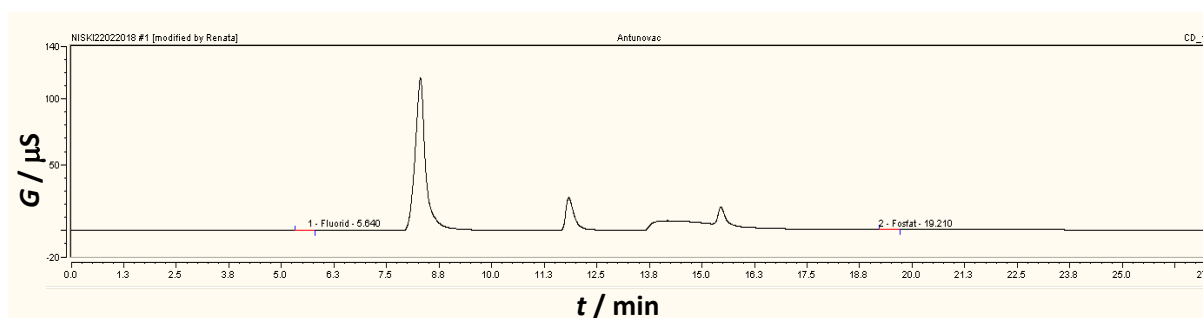
Vrijeme/Lokaliteti	c (F <sup>-</sup> )/ mg/L					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	OŠ sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	0,069	0,082	0,04	0,026	0,038	0,037
2. tjedan	0,066	0,07	0,055	0,027	0,042	0,039
3. tjedan	0,067	0,04	0,055	0,047	0,032	0,049
4. tjedan	0,069	0,044	0,054	0,039	0,036	0,041
5. tjedan	0,059	0,048	0,053	0,045	0,039	0,044
<b>srednja vrijednost</b>	<b>0,066</b>	<b>0,057</b>	<b>0,051</b>	<b>0,037</b>	<b>0,037</b>	<b>0,042</b>

Srednje vrijednosti koncentracije fluorida u ispitivanim uzorcima prikazane su na Slici 30. Iz slike je vidljivo da je najveća koncentracija fluorida detektirana u Antunovcu, a najmanja u OŠ Sv. Ane i Mercator centru, što opet dovodi do zaključka da su koncentracije fluorida nešto veće na udaljenijim lokalitetima.



**Slika 30.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija fluorida na 6 proučavanih lokaliteta.

Koncentracija fluorida i fosfata dobivena je pomoću ionskog kromatografa i određivana je površina ispod pika u ionskom kromatogramu (Slika 31) te uspoređivana s podacima u kalibracijskom dijagramu.



**Slika 31.** Ionski kromatogram fluorida i fosfata.

#### 4.8. Vrijednosti koncentracija fosfata

Ionskom kromatografijom određene su koncentracije fosfata, odnosno iz površine ispod pika ionskog kromatograma sa Slike 31. Maksimalna dozvoljena koncentracija fosfata u konzumnoj vodi iznosi 0,3 mg/L, odnosno 300  $\mu$ g/L. Usporedbom s vrijednostima iz Tablice 10, vidljivo je da su koncentracije fosfata određene u ispitivanim uzorcima puno niže od MDK. Važno je naglasiti da su vrijednosti za koncentraciju fosfata, odnosno 14,706  $\mu$ g/L  $\text{PO}_4^{3-}$  minimalna vrijednost koja se može očitati ovom metodom jer je to minimalna vrijednost određena kalibracijom. U pravilu bi tu trebalo pisati manje od (<) 14,706  $\mu$ g/L  $\text{PO}_4^{3-}$ , jer vrijednosti ispod te nisu kalibrirane stoga nisu ni pouzdane.

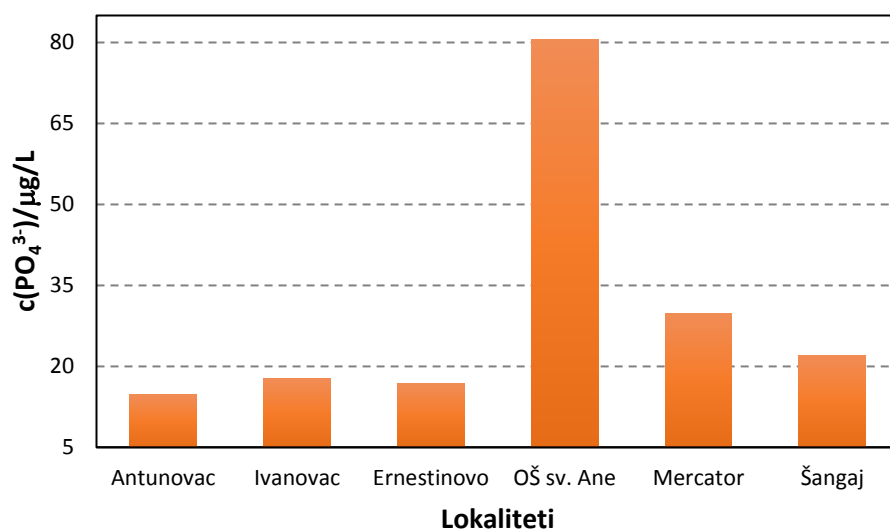
**Tablica 10.** Prikaz koncentracija fosfata na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	$c(\text{PO}_4^{3-})/\mu\text{g/L}$					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	Oš Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	14,706	14,706	21,421	73,301	14,7126	51,62
2. tjedan	14,706	14,706	14,706	51,307	14,706	14,706
3. tjedan	14,706	14,706	14,706	126,01	90,146	14,706
4. tjedan	14,706	14,706	14,706	63,128	14,706	14,706
5. tjedan	15,299	14,706	18,72	89,421	14,706	14,706
<b>srednja vrijednost</b>	<b>14,82</b>	<b>17,71</b>	<b>16,85</b>	<b>80,63</b>	<b>29,79</b>	<b>22,09</b>



Na Slici 32 prikazane su srednje vrijednosti koncentracije fosfata u ispitivanim uzorcima. Iz slike je vidljivo da je najveća koncentracija fosfata na lokalitetu OŠ Sv. Ane, za razliku od svih prethodnih. Ovime se dokazuje da je u starim osječkim vodovodnim

cijevima, osobito u području oko Osnovne škole „Sv. Ane“, povećana koncentracija fosfatnih iona. No i dalje ta koncentracija ne prelazi maksimalno dozvoljenu, te je stoga prihvatljiva.



**Slika 32.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija fosfata na 6 proučavanih lokaliteta.

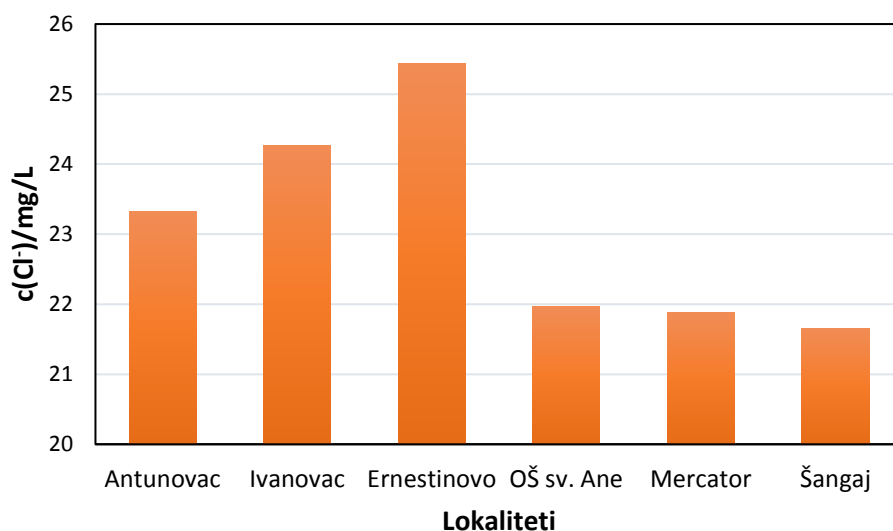
#### 4.9. Vrijednosti koncentracija klorida

**Tablica 11.** Prikaz koncentracija klorida na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

Vrijeme/Lokaliteti	c(Cl <sup>-</sup> ) / mg/L					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	OŠ Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	30,72	29,56	31,78	31,28	30,45	21,8
2. tjedan	30,72	29,56	31,78	17,46	17,93	21,9
3. tjedan	16,82	16,32	18,78	18	17	19,7
4. tjedan	21	29	26	21	23	22,3
5. tjedan	17,33	16,92	18,81	22,1	21	22,6
<b>srednja vrijednost</b>	<b>23,32</b>	<b>24,27</b>	<b>25,43</b>	<b>21,97</b>	<b>21,88</b>	<b>21,66</b>

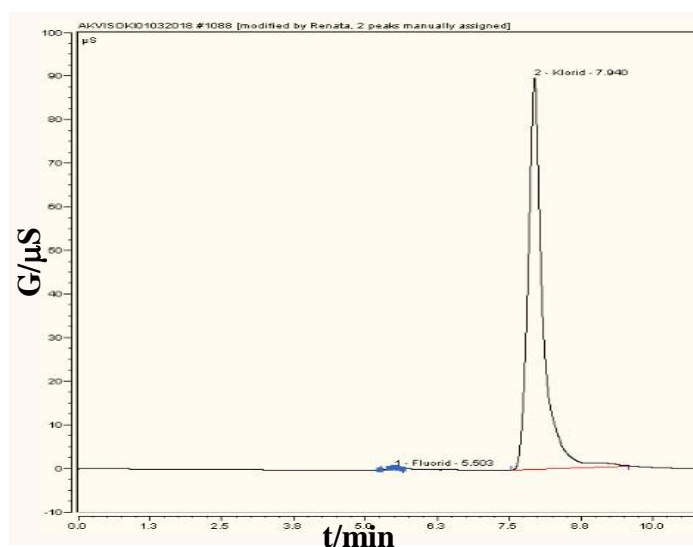
Maksimalna dozvoljena koncentracija klorida u konzumnoj vodi je 250 mg/L, a u Tablici 11 je vidljivo da su određene koncentracije klorida u ispitivanim uzorcima puno niže

od navedene vrijednosti. I u ovom slučaju su koncentracije bromidnih iona nešto više kod lokaliteta udaljenijih od Vodovoda (Antunovac, Ivanovac, Ernestinovo) (Slika 33), zbog zbog same udaljenosti navedenih lokaliteta i starosti cijevi.



**Slika 33.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija klorida na 6 proučavanih lokaliteta.

Kao i za sve prethodne ione proučavane ionskom kromatografijom, koncentracije klorida dobivene su iz površine ispod pika ionskom kromatograma (Slika 34).



**Slika 34.** Ionski kromatogram klorida.

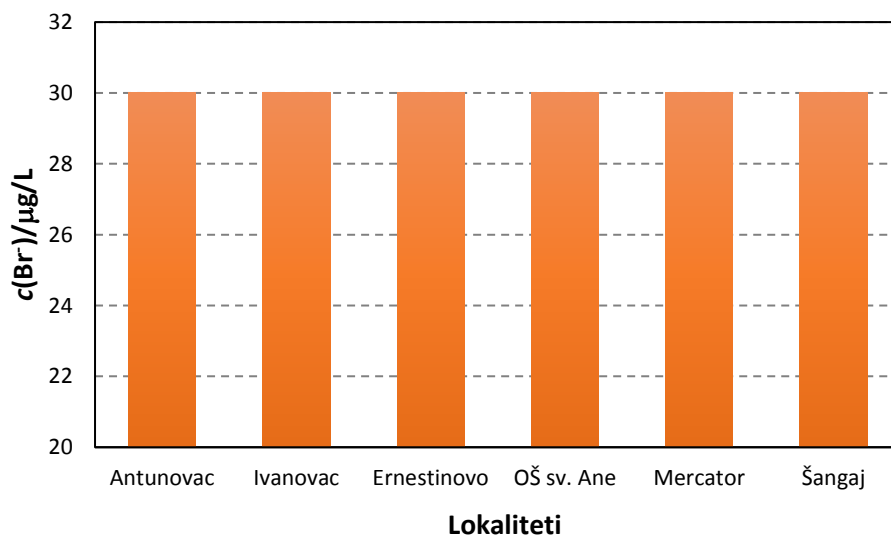
#### 4.10. Vrijednosti koncentracija bromida

Bromidi su posljednji od analiziranih aniona ionskom kromatografijom. MDK za bromide također nije definiran. Važno je napomenuti da su vrijednosti za koncentraciju bromida, odnosno  $30 \mu\text{g/L Br}^-$  minimalna vrijednost koja se može očitati ovom metodom jer je to minimalna vrijednost određena kalibracijom. U pravilu bi tu trebalo pisati manje od ( $<$ )  $30 \mu\text{g/L Br}^-$ , jer vrijednosti ispod te nisu kalibrirane stoga nisu ni pouzdane. U Tablici 12 prikazane su određene koncentracije bromidnih iona u ispitivanim uzorcima vode.

**Tablica 12.** Prikaz koncentracija bromida na 6 lokaliteta promatranih u pet tjedana.

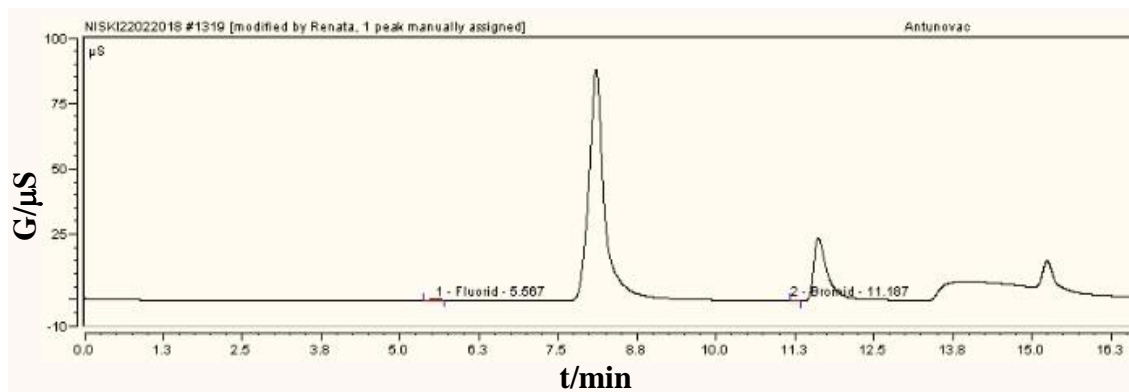
Vrijeme/Lokaliteti	$c(\text{Br}^-) / \mu\text{g/L}$					
	Antunovac	Ivanovac	Ernestinovo	Oš Sv. Ane	Mercator	Šangaj
1. tjedan	30	30	30	30	30	30
2. tjedan	30	30	30	30	30	30
3. tjedan	30	30	30	30	30	30
4. tjedan	30	30	30	30	30	30
5. tjedan	30	30	30	30	30	30
<b>srednja vrijednost</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>30</b>

Sve određene koncentracije bromidnih iona iznose  $30 \mu\text{g/L}$  ili manje, što se još zornije vidi na Slici 35. Iz toga se može zaključiti da je koncentracija bromidnih iona odnosno na doljnoj granici detekcije.



**Slika 35.** Prikaz srednjih vrijednosti koncentracija bromida na 6 proučavanih lokaliteta.

Isto kao i za sve prethodne anione i katione proučavane ionskom kromatografijom, koncentracije bromida određene su iz površine ispod pika ionskom kromatograma (Slika 36) te su uspoređene s podacima u kalibracijskom dijagramu.



**Slika 36.** Ionski kromatogram bromida.

## 5.METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE „ MJERA KISELOSTI OTOPINA“

Za obradu ove nastavne jedinice predviđen je jedan školski sat. Obrada i tijekom nastavnog sata navedeni su u pripremi.

<b>NASTAVNI PREDMET:</b>	Kemija
<b>RAZRED:</b>	Drugi razred gimnazije
<b>BROJ NASTAVNOG SATA:</b>	
<b>NASTAVNA CJELINA:</b>	Kiseline, baze i soli
<b>NASTAVNA JEDINICA:</b>	Mjera kiselosti otopina
<b>CILJ NASTAVNE JEDINICE:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. objasniti ravnotežnu konstantu ionizacije vode, <math>K_w</math>, i njenu važnost u svakodnevnom životu</li> <li>2. izračunati pH i pOH-vrijednosti otopina</li> <li>3. odabrati indikatore za kiseline i lužine</li> </ol>
<b>KLJUČNI POJMOVI:</b>	Kiselost, lužnatost, disocijacija vode, konstanta ravnoteže, ionski produkt vode, pH vrijednost
<b>POTREBNO PREDZNAJJE:</b>	Ravnotežna koncentracijska konstanta za neku reakciju i kako voda disocira.
<b>OBLIK RADA:</b>	Frontalni, individualni, razgovor
<b>NASTAVNA SREDSTVA I POMAGALA:</b>	PowerPoint prezentacija, udžbenik, laptop i projektor, radni listić
<b>NASTAVNE METODE:</b>	Predavanje, razgovor
<b>KORELACIJA GRADIVA:</b>	Fizika, biologija, matematika
<b>LITERATURA:</b>	A. Habuš, S. Liber, D. Stričević, Opća kemija 2, Profil, Zagreb, 2014.

## OČEKIVANA POSTIGNUĆA

- povezati ionski produkt vode s ravnotežnom reakcijom ionizacije vode
- izračunati pH-vrijednost čiste vode iz ravnotežne konstante ionizacije vode
- izračunati pH-vrijednosti i pOH-vrijednosti vodenih otopina na temelju zadanih koncentracija oksonijevih ili hidroksidnih iona
- predvidjeti pH-vrijednost vodenih otopina različitih tvari
- procijeniti pH-vrijednost vodene otopine na temelju promjene boje različitih indikatora ili obrnuto na temelju pH-vrijednosti vodene otopine procijeniti boju indikatora

ETAPE  
NASTAVNOG  
SATA

Aktivnosti  
učitelja/nastavnika

Aktivnosti učenika

Sociološki  
oblici rada

<p><b>Uvodni dio</b> (5min)</p>	<p><i>- Ponoviti s učenicima stečeno znanje o ravnotežnim koncentracijskim konstantama za neku reakciju i disocijaciju vode.</i></p> <p>1. Napiši koncentracijsku konstantu ravnoteže za reakciju:  <math display="block">3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})</math></p> <p>Očekivani odgovor:</p> $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]}$ <p>2. Prikaži reakciju disocijacije vode.</p> <p>Očekivani odgovor:</p> $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ <p>U razgovoru navesti učenike na razmišljanje o</p>	<p><b>-prisjećanje</b></p> <p><b>-govorenje</b></p> <p><b>-pisanje na ploču</b></p> <p><b>-odgovaranje na pitanja</b></p>	<p><b>-frontalni rad</b></p> <p><b>-razgovor</b></p>
-------------------------------------	--	---	--

	koncentracijskoj konstanti ravnoteže za vodu.		
<b>Središnji dio</b> (30min)	<p><i>-povezati ionski produkt vode s ravnotežnom reakcijom ionizacije vode</i></p> $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ <p>-navedena konstanta predstavlja <b>IONSKI PRODUKT VODE</b> pri 25°C, a iznosi <math>1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}</math>.</p> <p><i>-riješiti primjer: izračunati koncentraciju OH<sup>-</sup> iona ako je koncentracija H<sup>+</sup> 0,5M.</i></p> <p><i>-definirati pH i pOH vrijednost otopina</i></p> $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] ; \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ <p>=negativni logaritam koncentracije H<sup>+</sup> ili OH<sup>-</sup> iona</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- razgovor</li> <li>- uočavanje</li> <li>- slušanje</li> <li>- govorenje</li> <li>- računanje</li> <li>- zaključivanje</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- frontalni i individualni rad</li> <li>- razgovor</li> <li>- pisanje</li> </ul>

*-navesti sve najvažnije  
formule koje se koriste pri  
računanju pH otopine*

$$pK_a = -\log K_a; pK_b = -\log K_b$$

*-prikazati najpoznatije  
primjere pojedinih  
vrijednosti pH*

-kiselo do 7, lužnato do 14  
na pH skali

-npr. limunov sok, mlijeko,  
čista voda, sredstva za  
čišćenje, krv, vinski ocat...

*-uočiti odnos pH  
vrijednosti i koncentracija  
vodikovih iona u  
otopinama*

-na temelju osnovne  
kemijske formule određuje  
se odnos koncentracije  
oksonijevih iona i pH

$$[H^+] = 10^{-pH} \text{ M}; [OH^-] = 10^{-pOH} \text{ M}$$

*- odrediti računski pH i  
pOH čiste vode*

$$pH = -\log([H^+] / \text{M}) = -\log(10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} / \text{M}) = 7$$

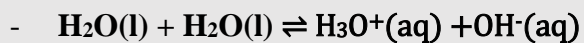


<p><math>pOH = -\log([OH^-]/M) = -\log(10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}/M) = 7</math></p> <p><i>-navesti najvažnije indikatore za kiselobazne reakcije</i></p> <p>-metiloranž: crven u kiselom mediju</p> <p>-fenolftalein: purpuran u lužnatom mediju</p> <p><i>- na temelju navedene teorije učenici uz pomoć nastavnika rješavaju zadatke</i></p> <p><i>1. Izračunati pH vrijednost otopine ako je koncentracija oksonijevih iona <math>5,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}</math>.</i></p> <p><i>2. Ako je pH vrijednost otopine 5,8, izračunaj: a) <math>c(H^+)</math>, b) <math>c(OH^-)</math>, c) pOH.</i></p>		
<p><i>Završni dio (10min)</i></p> <p><i>- svaki učenik dobije listić kojim se provjerava usvojenost sadržaja, te spaja novo gradivo s prije naučenim (listić se nalazi iza pripreme)</i></p>	<p><b>- pisanje</b></p> <p><b>- zaključivanje</b></p>	<p><b>-individualni rad</b></p> <p><b>-pisanje</b></p>

<p><i>- ako nešto ne stignu riješiti, zadati za domaću zadaću</i></p> <p><i>- mini projekt: zadati dvoje učenika slučajnim odabirom ili dobrovoljnim javljanjem, da izrade indikator od crvenog kupusa, te na sljedećem satu isprobati jesu li to dobro odradili</i></p>	<p><b>- samostalno istraživanje i izrađivanje indikatora</b></p>	<p><b>- individualni praktični rad kod kuće</b></p>
--	--	---

## PLAN UČENIČKOG ZAPISA

### MJERA KISELOSTI OTOPINA



$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  ionski produkt vode

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

-  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] ; \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

-  $\text{p}K_a = -\log K_a ; \text{p}K_b = -\log K_b$

-  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ M} ; [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \text{ M}$

-  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = -\log([\text{H}^+]/\text{M}) = -\log(10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}/\text{M}) = 7$

-  $\text{pOH}(\text{H}_2\text{O}) = -\log([\text{OH}^-]/\text{M}) = -\log(10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}/\text{M}) = 7$

- **indikatori:**

-metiloranž: crven u kiselom mediju

-fenolftalein: purpuran u lužnatom mediju

## RADNI LISTIĆ - Mjera kiselosti otopina



1. U vodenoj otopini u kojoj je  $\text{pH} = 4$ , koncentracija hidroksidnih iona je:

- a)  $4\text{mol/L}$    b)  $10\text{mol/L}$    c)  $10^{-4}\text{mol/L}$    d)  $10^{-10}\text{mol/L}$ .

2. Ako je u otopini  $c(\text{H}^+) = 10^{-4}\text{mol/dm}^3$ , onda je:

- a)  $\text{pH} = -4$    b)  $\text{pH} = -10$    c)  $\text{pH} = 10$    d)  $\text{pOH} = 10$    e)  $\text{pOH} = 4$ .

3. Kolika je koncentracija  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona (u  $\text{mol/dm}^3$ ) u otopini kojoj je  $\text{pH} = 6,35$ :

- a)  $2,3 \times 10^{-4}$    b)  $4,5 \times 10^{-7}$    c)  $6,4 \times 10^{-4}$    d)  $7,4 \times 10^{-7}$    e)  $8,3 \times 10^{-7}$ ?

4. U Coca-Coli je izmjerena  $\text{pH}$  vrijednost 2,86 pri  $25^\circ\text{C}$ .

a) Kolika je  $\text{pOH}$  vrijednost ?

b) Kolika je koncentracija hidroksidnih iona ?

c) Kolika je koncentracija oksonijskih iona ?

d) Kakvu reakciju pokazuje Coca-Cola ?

5. Koncentracija oksonijskih iona u vinskome octu je  $1,6 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ . Koliki je  $\text{pH}$  vinskog octa?



RJEŠENJA: 1. d), 2. d), 3. b), 4. a)  $\text{pOH} = 11,14$ , b)  $c(\text{OH}^-) = 7,24 \times 10^{-12}\text{M}$ , c)  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,38 \times 10^{-3}\text{M}$ , d) kiselu, 5.  $\text{pH} = 2,8$ .

## 6.ZAKLJUČAK

U ovom su radu ispitivani uzorci konzumne vode osječke vodovodne mreže na 6 različitih lokaliteta u trajanju od pet tjedana. Tri lokaliteta su bila bliže Vodovodu (Oš. Sv. Ane, Mercator, Caffè bar „Šangaj“) a tri su bila udaljenija od Vodovoda (Antunovac, Ivanovac, Ernestinovo). Analizirane su koncentracije aniona ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  i  $PO_4^{3-}$ ) i kationa ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) pomoću ionske kromatografije i spektrofotometrije te su dobiveni rezultati uspoređeni sa zakonskim regulativama. Također je određena i pH vrijednost ispitivanih uzoraka konzumne vode.

Dobiveni rezultati jasno pokazuju da su svi ispitivani uzorci konzumne vode ispravni te da su ispitivani parametri u skladu sa zakonski propisanim vrijednostima. Vrijednost pH na svim lokalitetima je 7,6, a zakonske regulative dozvoljavaju pH vrijednost od 6,5 do 9,5 na pH skali. Natrijevi ioni prisutni su u koncentracijama od 89,58 mg/L do 100,87 mg/L, što je duplo manje od MDK koji je 200 mg/L. Ioni kalija imaju vrijednost MDK od 12 mg/L, a dobivene koncentracije su od 1,93 mg/L do 3,20 mg/L. Kalcijevi i magnezijevi ioni nemaju definiran MDK te se stoga prikazuje samo dobivena vrijednost,  $c(Ca^{2+}) = 77,22-81,06$  mg/L i  $c(Mg^{2+}) = 26,70 - 29,30$  mg/L. Ioni mangana i željeza koji su proučavani spektrofotometrijski, također imaju puno niže vrijednosti koncentracija od MDK, koji su za manganove ione 50  $\mu$ g/L, a za ione željeza 200  $\mu$ g/L. Dobivene vrijednosti koncentracija manganovih iona su od 0,006  $\mu$ g/L do 0,02  $\mu$ g/L, a za ione željeza od 10,2  $\mu$ g/L do 17,4  $\mu$ g/L. Vrijednosti MDK iona fluorida je 1,5 mg/L, a dobivene vrijednosti koncentracija su od 0,037 mg/L do 0,066 mg/L. Fosfatni ioni također pokazuju dosta niže koncentracije od MDK koja je 300  $\mu$ g/L. Dobivene vrijednosti koncentracija fosfata su od 14,82  $\mu$ g/L do 90,63  $\mu$ g/L, a dobivene vrijednosti koncentracija klorida su od 21,66 mg/L do 25,43 mg/L. MDK za kloridne ione je 250 mg/L. Koncentracija bromida pokazuje manje vrijednosti od minimalno kalibriranih vrijednosti na ionskom kromatografu, a one su manje od 30  $\mu$ g/L.

Uočeno je da su koncentracije ispitivanih iona nešto više kod lokalita udaljenijih od Vodovoda (Antunovac, Ivanovac, Ernestinovo) u odnosu na lokalitete bliže Vodovodu (Oš. Sv. Ane, Mercator, Caffè bar „Šangaj“) uzrok može biti duže putovanje vode kroz stare vodovodne cijevi pri čemu voda malo gubi na svojoj kvaliteti. No važno je naglasiti da se ne radi o zabrinjavajuće visokim vrijednostima jer su sve detektirane koncentracije iona unutar zakonom propisanih vrijednosti

## 7.LITERATURA

- [1] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
- [2]<http://catdir.loc.gov/catdir/samples/cam034/2002031201.pdf> (preuzeto 18.4.2019.)
- [3]<https://vodaizvorzivota.weebly.com/vrste-voda.html> (preuzeto 24.3.2019.)
- [4]<https://scdhec.gov/environment/your-home/drinking-water-concerns/problems-drinking-water> (preuzeto 24.3.2019.)
- [5] Z. Đuroković, S. Širac, Stanje vodoopskrbe u Republici Hrvatskoj, Plenarno predavanje, 8. međunarodna konferencija Voda za sve 2019., 21.-22.3.2019., Osijek
- [6]<https://vodovod.com/> (pristupila 18.4.2019.)
- [7]<https://www.lenntech.com/periodic/water/sodium/sodium-and-water.htm> (preuzeto 1. 4. 2019.)
- [8][https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_10\\_125\\_2694.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_10_125_2694.html) (preuzeto 16. 5. 2019.)
- [9]<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf?sequence=1> (preuzeto 18. 4. 2019.)
- [10]<https://www.lenntech.com/periodic/water/calcium/calcium-and-water.htm> (preuzeto 18. 4. 2019.)
- [11] [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/manganese.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/manganese.pdf) (preuzeto 18.4.2019.)
- [12]<https://www.lenntech.com/periodic/water/iron/iron-and-water.htm>(preuzeto18.4.2019.)

- [13][https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf)(preuzeto 15.5. 2019.)
- [14] D. Puntarić, M. Miškulin, J. Bošnjir, Zdravstvena ekologija, Medicinska naklada, Zagreb, 2012.
- [15][https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chlorine.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chlorine.pdf) (preuzeto 15.5.2019.)
- [16] S. H. Watson,C.S. Kibler, Drinking water as a cause of asthma, Journal of allergies 5 (1965), 197-198.
- [17] H. C. Eun, A. Y. Lee, Y. S. Lee, Sodium hypochlorite dermatitis, Contact dermatitis 45 (1984)
- [18] E. A. Zeighami, A. P. Watson, G. F. Craun, Serum lipid levels in neighboring communities with chlorinated and nonchlorinated drinking water, Fundamental and applied toxicology 6 (1990), 421-432
- [19] K. Cantor et al., Bladder cancer, drinking water source and tap water consumption: a casecontrol study, Journal of the National Cancer Institute, 79 (1987), 1269-1279
- [20][https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/Fourth Edition Bromide Final January 2010.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/Fourth_Edition_Bromide_Final_January_2010.pdf) (preuzeto 16.5.2019.)
- [21] <https://www.water-research.net/index.php/phosphate-in-water> (preuzeto 16.5.2019.)
- [22]<https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/articles/211406008-Why-do-water-systems-add-phosphate-to-drinking-water-What-are-the-health-effects-of-drinking-water-containing-phosphates-> (preuzeto 16.5.2019.)
- [23]<https://www.journals.elsevier.com/food-and-chemical-toxicology> (preuzeto 16.5.2019.)
- [24] W. L. Chambers, Methods for Collection and Analysis of Water Samples, U.S. Department of the Interior, Washington, 1960.

- [25] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [26] L.S. Ettre, Pure & Appl. Chem. 65 (1993), 819-872
- [27] Š. Cerjan-Stefanović, V. Drevenkar, B. Jurišić, M. Medić-Šarić, M. Petrović, N. Šegudović, V. Švob, S. Turina, Kromatografsko nazivlje: IUPAC preporuke 1993. i 1998., HINUS i Sekcija za kromatografiju HDKI, Zagreb, 1999.
- [28] J. S. Fritz, D. T. Gjerde, Ion Chromatography, Wiley-VCH, Weinheim, 2000., 3. izd.
- [29] J. Weiss, Handbook of Ion Chromatography, Wiley-VCH, Weinheim, 2004., 3. izd.
- [30] H. Small, Ion Chromatography, Plenum Press, New York, 1989.