

# Određivanje PBK i KPK parametara te anionskih tenzida MBAS metodom u industrijskim otpadnim vodama

---

Dobrić, Matej

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:182:657639>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-31**

Repository / Repozitorij:

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



**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski studij kemije**

Matej Dobrić

**Određivanje BPK i KPK parametara te anionskih tenzida MBAS metodom u  
industrijskim otpadnim vodama**

Diplomski rad

Mentor:

doc. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj:

Lana Horvat, dipl. ing. biotech.

Osijek, 2016.

## ZAHVALA

Ovim putem želio bih se zahvaliti mentorici doc. dr. sc. Mireli Samardžić te neposrednoj voditeljici Lani Horvat, dipl. ing. bioteh., direktorici službe Ekologija u prehrambenoj industriji Podravka d.d na svoj pomoći koju su mi pružile tijekom izrade ovog diplomskog rada. Isto tako, htio bih se zahvaliti svojim roditeljima na svemu što su mi omogućili tijekom studija i podupirali me svih ovih godina. Hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su bili uz mene i s kojima sam zajedno proživljavao sve svoje studentske dane.

„Sedam je stvari koje će nas uništiti:

bogatstvo bez rada,

zadovoljstvo bez savjesti,

znanje bez karaktera,

religija bez žrtvovanja,

politika bez principa,

nauka bez ljudskosti,

posao bez etike.“

Mahatma Gandhi

## Sadržaj

Temeljna dokumentacijska kartica

Basic documentation card

|  |    |
|--|----|
| 1. Uvod.....   | 1  |
| 1.1. Otpadne vode .....  | 1  |
| 1.2. Pokazatelji onečišćenja otpadnih voda.....  | 5  |
| 1.2.1. Biokemijska potrošnja kisika (BPK <sub>5</sub> ).....   | 5  |
| 1.2.2. Kemijska potrošnja kisika (KPK).....  | 8  |
| 1.2.3. Anionski tenzidi u industriji .....   | 10 |
| 1.3. Obrada otpadnih voda .....  | 13 |
| 1.3.1. Aerobni bioreaktor .....  | 17 |
| 1.4. Analitičke metode .....   | 20 |
| 1.4.1. Određivanje biokemijske potrošnje kisika .....  | 20 |
| 1.4.2. Određivanje kemijske potrošnje kisika .....   | 21 |
| 1.4.3. Određivanje anionskih tenzida .....   | 23 |
| 1.5. Zakonska regulativa .....   | 26 |
| 2. Eksperimentalno analiziranje industrijskih otpadnih voda .....  | 28 |
| 2.1. Uzorak industrijske otpadne vode .....  | 28 |
| 2.2. Kemikalije .....  | 29 |
| 2.3. Uređaji i instrumenti.....  | 30 |
| 2.4. Postupak eksperimenta.....  | 32 |
| 2.4.1. Postupak određivanja BPK <sub>5</sub> vrijednosti respirometrijskim mjernim sustavom OxiTop ..... | 32 |
| 2.4.2. Postupak određivanja KPK vrijednosti spektrofotometrijskom metodom .....                          | 33 |
| 2.4.3. Postupak određivanja anionskih tenzida MBAS metodom (ISO 7875/1 : 1984).....                      | 38 |
| 3. Rezultati i diskusija .....   | 43 |
| 4. Metodički dio nastavne jedinice „Voda“ .....  | 50 |
| 4.1. Priprema .....  | 50 |
| 4.2. Radni listić .....  | 55 |
| 4.3. Upute za izradu pokusa .....  | 56 |
| 5. Zaključak.....  | 57 |
| 6. Literatura .....  | 58 |

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

### Određivanje BPK i KPK parametara te anionskih tenzida MBAS metodom u industrijskim otpadnim vodama

Matej Dobrić

**Rad je izrađen u:** prehrambenoj industriji Podravka d.d., Istraživanje i razvoj, Ekologija

**Mentor:** doc. dr. sc. Mirela Samardžić

**Neposredni voditelj:** Lana Horvat, dipl. ing. biotech.

**Sažetak:** Otpadne vode pročišćuju se na mnoge načine, a u ovom radu bit će opisan aerobni bioreaktor. Bioreaktor se nalazi u sklopu industrijske zone u Koprivnici, a izgrađen je 1975. godine. Pokazatelji ukupnog onečišćenja otpadnih voda su biokemijska potrošnja kisika (BPK) i kemijska potrošnja kisika (KPK). Određivanje  $BPK_5$  provodi se pomoću OxiTop senzora koji rade na principu mjerenja pritiska unutar zatvorenog sustava. KPK određuje se spektrofotometrijskom metodom, korištenjem dikromata u sumpornoj kiselini kao oksidacijskog sredstva uz srebrov sulfat kao katalizator. U sastav otpadnih voda ulaze i anionski tenzidi, a njihova svrha je pranje i čišćenje postrojenja. Ispitivanje anionskih tenzida provodi se MBAS (engl. *methylene blue active substances*) spektrofotometrijskom metodom. Pomoću OxiTop senzora dobivena  $BPK_5$  na ulazu u uređaj za pročišćavanje iznosi 650 mg  $O_2/L$ , a na izlazu uređaja 10 mg  $O_2/L$ . Spektrofotometrijskim određivanjem KPK, dobivene su vrijednosti koje na ulazu uređaja iznosi 1175 mg  $O_2/L$ , a na izlazu uređaja 119 mg  $O_2/L$ . MBAS metodom dobivene su koncentracije anionskih tenzida koje na ulazu u uređaj iznose 0,92 mg/L, a na izlazu uređaja 0,14 mg/L.

U metodičkom dijelu obrađena je nastavna jedinica „Voda“. Obradom nastavne jedinice za 7. razred osnovne škole učenici su naučili o važnosti vode, upoznali se s tipovima vode te s njenim svojstvima kao i potrebom obrade otpadnih voda. Priprema obuhvaća detaljnu razradu sata te se u njenom prilogu nalazi radni listić i upute učeniku za izvođenje pokusa. Provođenjem pokusa, učenici su vježbali korištenje i rukovanje laboratorijskim priborom.

**Diplomski rad obuhvaća:** 60 stranica, 33 slika, 39 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Ključne riječi:** otpadne vode, industrijske otpadne vode, onečišćenje voda, aerobni bioreaktor, biokemijska potrošnja kisika, kemijska potrošnja kisika, anionski tenzidi

**Rad prihvaćen:** 12. srpnja 2016.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. doc. dr. sc. Mirela Samardžić
2. prof. dr. sc. Milan Sak Bosnar
3. prof. dr. sc. Ivan Vicković
4. doc. dr. sc. Berislav Marković, zamjenski član povjerenstva

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

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

**Determination of BOD and COD parameters and anionic surfactants using MBAS  
method in industrial wastewaters**

**Matej Dobrić**

**Thesis completed at:** Podravka food processing industry Inc, R&D, Ecology

**Supervisor:** Mirela Samardžić, Ph.D., assistant prof.

**Principal investigator:** Lana Horvat, dipl. ing. biotech.

**Abstract:** Wastewater can be purified in many ways, and in this thesis aerobic bioreactor was described. The bioreactor was located in the industrial zone in Koprivnica, and had been built in 1975. Indicators of total pollution in wastewater are biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD). Determination of BOD<sub>5</sub> was carried out using OxiTop sensor that operate on the principle of measuring the pressure within the closed system. COD was determined by spectrophotometric method, using dichromate in sulfuric acid as an oxidizing agent with silver sulphate as a catalyst. Wastewater was also comprised of anionic surfactants used as production facility cleansers. Determination of anionic surfactant was carried out by using Methylene Blue Active Substances (MBAS) spectrophotometric method. At the entrance to the wastewater treatment plant the amount of BOD<sub>5</sub> was 650 mg O<sub>2</sub>/L, and at the output of device 10 mg O<sub>2</sub>/L. Spectrofotometric determination of COD value gave the following results: at the entrance of the device measured value was 1175 mg O<sub>2</sub>/L and at the output of the device 119 mg O<sub>2</sub>/L. Concentration of anionic surfactants measured by MBAS method showed at the entrance of the device a value of 0,92 mg/L, but at the output of the device it was found 0,14 mg/L.

In the teaching methodology part, lesson unit 'Water' has been processed. It was shown that students of grade 7 learned the importance of water, types of water, its properties and elements of wastewater treatment Teacher's lesson plan consists of detailed elaboration of the lesson including specific exercises and description of class experiment. By conducting experiments, students practiced the use and handling of laboratory equipment.

**Thesis includes:** 60 pages, 33 figures, 39 references

**Original in:** Croatian

**Keywords:** wastewater, industrial wastewater, water pollution, aerobic bioreactor, biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand, anionic surfactants

**Thesis accepted:** 12 July 2016.

**Reviewers:**

1. Mirela Samardžić Ph.D., assistant prof.
2. Milan Sak Bosnar Ph.D., prof.
3. Ivan Vicković Ph.D., prof.
4. Berislav Marković Ph.D., assistant prof., alternate member of the committee

Thesis deposited in: *Library Department of Chemistry, 8/A cara Hadrijana, Osijek*

## 1. Uvod

U ovom diplomskom radu bit će opisan aerobni postupak obrade industrijskih otpadnih voda te postupci određivanja biokemijske potrošnje kisika – BPK (*biochemical oxygen demand – BOD*), kemijske potrošnje kisika – KPK (*chemical oxygen demand – COD*) i anionskih tenzida pomoću standardne metilen plavo metode – MBAS (*methylene blue active substances*). U metodičkom dijelu obrađena je nastavna jedinica „Voda“ koja je osmišljena kao obrada novog nastavnog sadržaja unutar kojeg učenici uče o svojstvima vode, tipovima vode te o važnosti pročišćavanja industrijskih otpadnih voda.

### 1.1. Otpadne vode

Vodu se u današnje vrijeme smatra izuzetno vrijednim prirodnim resursom. Razvojem urbanizacije i gospodarskim razvojem potreba za vodom se povećava, a prirodni resursi pitke vode sve su manji. Svježja voda je sve manje dostupna za ljudske potrebe kao što su osnovne higijenske potrebe, industrija, poljoprivreda i mnoge druge. U zemljama trećeg svijeta pitke vode ima izrazito malo ili je uopće nema osim ako ona ne dolazi u bocama.

S obzirom na globalnu nestašicu vode, gospodarenje otpadnim vodama iz industrije je izuzetno bitno. Neadekvatno obrađena otpadna voda može izazvati zagađenje prirodnih vodotokova ili kroz zemlju zagađiti podzemne vode, a samim time i izvore pitke vode.

Otpadne vode možemo podijeliti na kućanske otpadne vode, industrijske otpadne vode, otpadne vode stočnih uzgajališta, otpadne vode odlagališta smeća, oborinske vode i rashladne vode. Kućanske otpadne vode (komunalne) nastaju u gradskim i seoskim naseljima, a često se miješaju s otpadnim vodama malih obrta, oborinskim vodama i podzemnim vodama. Sastav takvih voda ovisi o načinu življenja, opskrbnim sustavima i sustavima odvodnje. Otpadne vode stočnih uzgajališta najčešće sadrže biorazgradive elemente, dok je suprotna situacija kod otpadnih voda odlagališta smeća (deponija) u čiji sastav ulazi veliki broj teško biorazgradivih elemenata. Oborinske vode i rashladne vode bi se moglo uvjetno nazvati otpadnim vodama. Razlog tome je njihov sastav u koji ne ulaze značajne količine kemijskih onečišćivača. Oborinske vode s obzirom na atmosferu mogu imati nižu pH vrijednost pa takve vode nazivamo kiselim kišama. Kisele kiše iz zemlje ispiru velike količine dušika i fosfora. Rashladne vode koje se koriste u industriji za rashlađivanje postrojenja sa sobom nose toplinsko zagađenje budući da im je temperatura viša od temperature prirodnih voda [1].

### 1.1.1. Industrijske otpadne vode

Industrijske otpadne vode produkt su industrijske proizvodnje, te održavanja sustava i pogona. Količina potrošene vode u industriji je uglavnom nepromijenjena, a povećava se u slučaju pranja i održavanja pogona. Sastav takvih voda ovisi o kemijskim procesima karakterističnim za pojedine industrije, a sustav za obradu otpadnih voda mora biti takav da može primiti promjenjive količine otpadnih voda i postići ujednačenu kakvoću pročišćene vode.

Industrijske otpadne vode može se podijeliti na:

- vode u kojima su prisutni biološki lako razgradljivi sastojci;
- vode u kojima su prisutni biološki teško razgradljivi sastojci.

#### Industrijske otpadne vode u kojima su prisutni biološki lako razgradljivi sastojci

Ovamo ubrajamo otpadne vode iz prehrambene industrije kao što su industrije za preradu mlijeka, šećerne repe, mesa ili proizvodnju piva. Takve vode sadrže biološki lako razgradljive tvari kao što su šećeri, bjelančevine, hlapljive kiseline i alkoholi, a njihova razgradnja ovisi o različitim vrstama mikroorganizama. Kakvoća ovakvih otpadnih voda uvelike ovisi o tipu prehrambene industrije, a ona je prikazana u tablici 1.1. [1].

U danoj tablici može se vidjeti ispitane parametre i njihove vrijednosti koje su, s obzirom na kemijske procese, karakteristične za pojedinu prehrambenu industriju. KPK i BPK<sub>5</sub> opisuju ukupnu zagađenost vode i u ovom diplomskom radu o njima će biti više govora kasnije. Dušik se određuje po Kjeldahlu i tom se metodom može odrediti samo organski dušik, dušik iz amonijaka, amonijevih soli i azida. Ne može se odrediti dušik u obliku nitrita, nitrata, oksima, nitro i nitrozo spojeva. Dušik iz takvih spojeva može se odrediti ion-selektivnim elektrodama, ionskom kromatografijom ili kolorimetrijskim kitovima. Fosfor u otpadnim vodama dolazi u obliku ortofosfata i polifosfata. Polifosfate se prvo prevede u ortofosfate. Fosfat se iz ortofosfata određuje kolorimetrijskim metodama. Povećane količine fosfora u otpadnim vodama pridonose razvoju i aktivnosti mikroorganizama. Općenito se dušik i fosfor nazivaju hranjivima u vodi. Povećanjem njihove koncentracije dolazi do eutrofikacije, a time i pojave „cvjetanja algi“ (Sl. 1.1. i 1.2.). Eutrofikacija je proces prihranjivanja nekog vodenog sustava, čime se pospješuje rast i razvoj autotrofnih organizama. Plivajuće čestice kao što su ulja i suspendirane čestice utječu



na izgled vode, bistroću te otapanje kisika u vodi. Otpadne vode s povećanim udjelom plivajućih čestica su mutne te imaju izrazito niske koncentracije otopljenog kisika [1].

Tablica 1.1. Prikaz i usporedba koncentracije parametara te pH u otpadnim vodama s obzirom na industriju

| Sastojci                    | Koncentracija navedenih sastojaka u određenom tipu prehrambene industrije (mg/L) |                                    |                            |                                |
|-----------------------------|--|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
|                             | Industrija za preradu mlijeka  | Industrija za preradu šećerne repe | Industrija za preradu mesa | Industrija za proizvodnju piva |
| <b>Ukupna suha tvar</b>     | 3 000 – 30 000   | 5 950 – 8 770                      | 8 000 – 24 000             | 3 500 – 5 000                  |
| <b>KPK</b>                  | 2 500 – 25 000   | 4 500 – 6 500                      | 5 000 – 20 000             | 2 600 – 3 000                  |
| <b>BPK<sub>5</sub></b>      | 2 000 – 18 500   | 3 000 – 5 000                      | 2 500 – 20 000             | 2 000 – 2 500                  |
| <b>Ukupni dušik</b>         | 20 – 120   | 70 – 98                            | 20 – 80                    | 30 – 50                        |
| <b>Ukupni fosfor</b>        | 5 – 15   | 1 – 13                             | 3 – 20                     | 5 – 10                         |
| <b>Laktoza</b>              | 1 000 – 2 200  | -                                  | -                          | -                              |
| <b>Bjelančevine</b>         | 80 – 450   | 210 – 350                          | 80 – 320                   |                                |
| <b>Suspendirane čestice</b> | 120 – 450  | 4 000 – 7 000                      | 50 – 300                   | 500 – 700                      |
| <b>Hlapljive kiseline</b>   | -  | 220 – 550                          | -                          | 300 – 500                      |
| <b>Masti</b>                | -  | -                                  | 2 000 – 8 000              | -                              |
| <b>Plivajuće čestice</b>    | -  | -                                  | 120 – 250                  | -                              |
| <b>pH-vrijednost</b>        | 6,8 – 7,2  | 6,8 – 8,5                          | 7,2 – 8,5                  | 6,9 – 7,5                      |

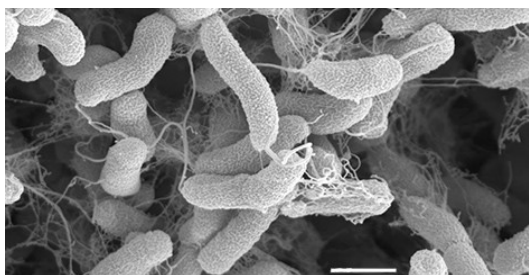


Slika 1.1. Eutrofikacija [2]

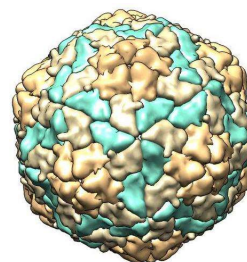


Slika 1.2. Cvjetanje algi u žutom moru [3]

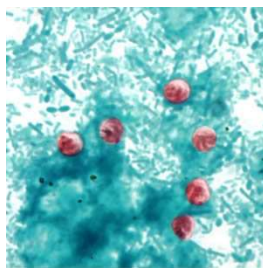
U svim otpadnim vodama, pa tako i industrijskim, nalaze se i mikroorganizmi. Mikroorganizmi su zaslužni za biološku obradu otpadnih voda, a zajedno s patogenim mikroorganizmima pridonose biološkom onečišćenju otpadnih voda. Nije potrebno naglašavati važnost pročišćavanja otpadnih voda kada govorimo o patogenim mikroorganizmima, koji lako mogu dovesti u opasnost zdravlje ljudi i životinja. Najčešći patogeni mikroorganizmi su: *Vibrio cholerae* (Sl. 1.3.), virus Hepatitis A (Sl. 1.4.), protozoa *Cryptosporidium sp.* (Sl.1.5.) i plosnati crv (lat. *Platyhelminthes*) [4].



Slika 1.3. *Vibrio cholerae* [5]

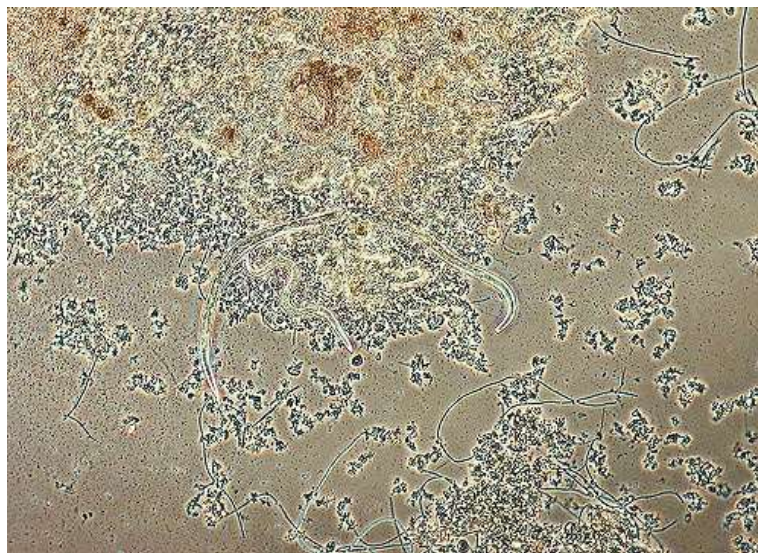


Slika 1.4. virus Hepatitis A [6]



Slika 1.5. *Cryptosporidium sp.* [7]

Organizmi koji su zaslužni za biološku razgradnju sastojaka otpadnih voda sadržani su u aktivnom mulju. Aktivni mulj s obzirom na način obrade otpadnih voda može biti aerobni ili anaerobni ovisno o procesima koji se događaju unutar pročišćivača. Anaerobne bakterije dovode do stvaranja mnogih plinova kao što su  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$ . Aerobne bakterije koje za svoj život trebaju kisik dovode do stvaranja velikih količina  $\text{CO}_2$ , a za što su im potrebni fosfor i dušik kao hrana. Aerobni aktivni mulj nastaje povezivanjem gljiva, bakterija, algi, metazoa i protozoa, što se može vidjeti i na slici 1.6. koja pokazuje kompleksnu građu aerobnog aktivnog mulja. Mogućnost povezivanja navedenih mikroorganizama omogućuju čestice različitih naboja i suspendirane čestice zaostale nakon primarne obrade kao i sluz koju luče bakterije. Sluz ima polimernu građu zbog koje se pospješuju flokulacija i taloženje [8].



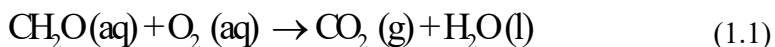
Slika 1.6. Mikroskopska slika aerobnog aktivnog mulja (P=400x) [9]

## 1.2. Pokazatelji onečišćenja otpadnih voda

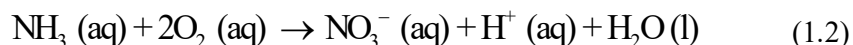
Uz navedene parametre koje se mora kontrolirati, u industrijskim otpadnim vodama potrebno je učestalo kontrolirati KPK i BPK<sub>5</sub> vrijednosti kao i koncentracije anionskih tenzida. KPK i BPK<sub>5</sub> vrijednosti općenito govore o zagađenosti vode, a prema koncentraciji otopljenog kisika možemo znati kakvoću vode te samim time i kontrolirati rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

### 1.2.1. Biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>)

U otpadnim vodama dolazi do oksidacijsko – redukcijских reakcija kao što je oksidacija organskih molekula biološkog porijekla. Ukoliko pretpostavimo da su te organske molekule polimerizirani ugljikohidrati i da imaju opću empirijsku formulu CH<sub>2</sub>O, proces oksidacije bi izgledao ovako:



Otopljeni kisik se troši i za razgradnju amonijaka i amonijevih iona pri čemu nastaje nitratni ion, kao što je prikazano jednadžbom 1.2.



Kapacitet potrošnje kisika za razgradnju organskih i bioloških tvari u otpadnim vodama, uz djelovanje bakterija naziva se biokemijska potrošnja kisika (BPK). Test je uveden krajem 19. stoljeća u Velikoj Britaniji. Tamošnji znanstvenici su primijetili da je vodi potrebno približno pet dana da dođe od izvora do ušća te da se temperatura vode ne podiže iznad 20°C. Kao rezultat tog zapažanja definirani su čimbenici za određivanje BPK vrijednosti, a to su vrijeme od pet dana i temperatura od 20°C. Veći dio svijeta koristi ove dane čimbenike, no oni se mijenjaju ovisno o klimatskim uvjetima i geografskom položaju pojedine zemlje. U Hrvatskoj se provodi BPK<sub>5</sub> test koji odgovara spomenutim čimbenicima [4].

BPK test se može provoditi na više načina [1]:

- Winkler-ovom metodom i upotrebom kisikove elektrode;
- Određivanjem koncentracije kisika pomoću manometra sa živom;
- Određivanjem BPK<sub>5</sub> vrijednosti pomoću mikroprocesora.

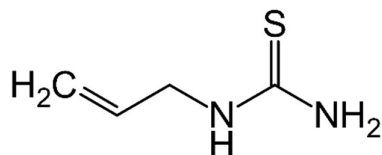
U ovom diplomskom radu korišten je postupak određivanja BPK<sub>5</sub> vrijednosti uz pomoć mikroprocesora koji su prikazani na slici 1.7.



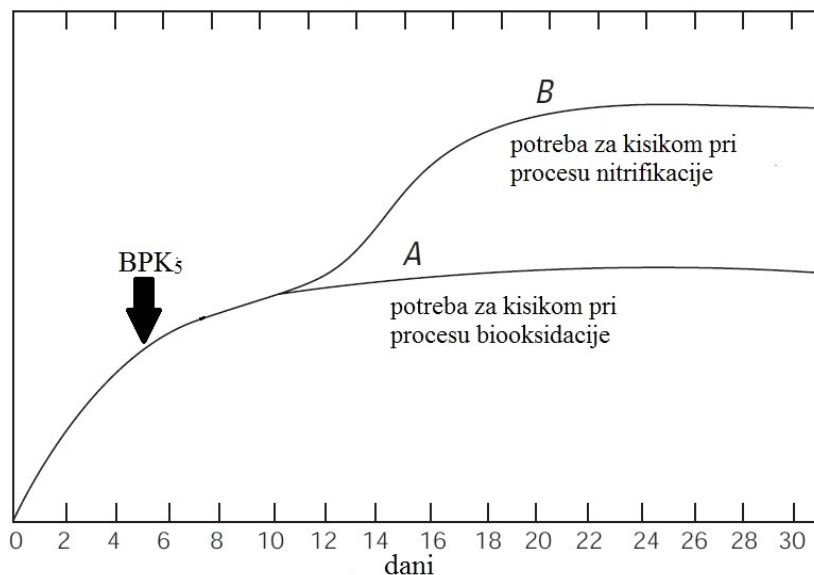
Slika 1.7. OxiTop BPK mikroprocesori

BPK<sub>5</sub> vrijednost zapravo označava razliku između koncentracije kisika na početku i nakon pet dana inkubacije. Tijekom inkubacije prvo dolazi do razgradnje organskog i biljnog materijala (biooksidacija), a zatim se preostali kisik troši na razgradnju amonijaka i amonijevih iona u otpadnim vodama kao što je prikazano jednadžbom 1.2. i slikom 1.9. Taj postupak naziva se nitrifikacija i za određivanje BPK<sub>5</sub> vrijednosti je nepovoljan. Proces

nitrifikacije se zaustavlja dodatkom aliltiouree prikazane na slici 1.8. U koncentraciji od 0,5 mg/L inhibira se rast mikroorganizama koji su zaslužni za biorazgradnju tvari s dušikom [1].



Slika 1.8. Aliltiourea [10]



Slika 1.9. Prikaz procesa biooksidacije u odnosu na nitrifikaciju s obzirom na dan pri provođenju BPK testa [11]

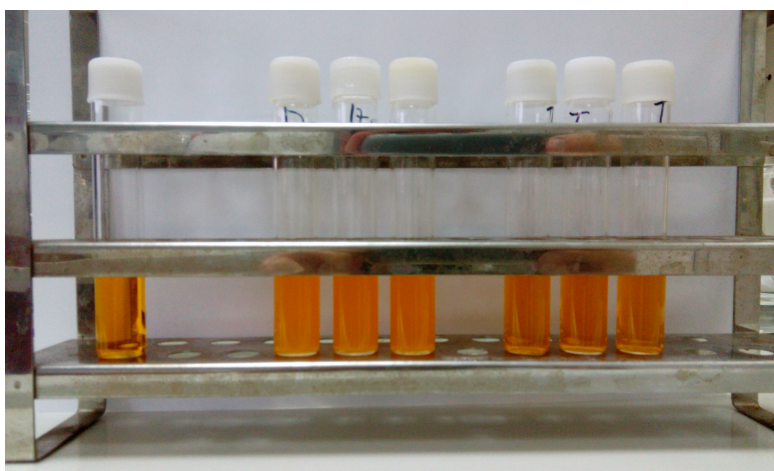
BPK<sub>5</sub> vrijednosti, odnosno koncentracija kisika, na ulazima uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kreću se između 600 i 18 000 mg O<sub>2</sub>/L – ovisno o industriji, dok su na izlazu iz uređaja niže i ne bi smjele prelaziti vrijednosti od 25 mg O<sub>2</sub>/L [12].

Što se tiče razlike između pojedinih metoda, ona je prilično velika, a sami postupci mjerenja tlaka (manometarske metode) zahtijevaju upotrebu manje količine kemikalija i samim time su ekološki prihvatljiviji.

### 1.2.2. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

U oksidacijsko redukcijske procese u otpadnim vodama ulazi i oksidacija organskih i anorganskih tvari. U svrhu određivanja koncentracije takvih molekula radi se KPK test. KPK je metoda kojom se indirektno određuje ukupnu koncentraciju oksidabilnih sastojaka u otpadnim vodama. Prema tome, KPK je koristan način praćenja kakvoće vode. Vrijednost se označava u mg O<sub>2</sub>/L što upućuje na masu utrošenog kisika za razgradnju tvari po litri otpadne vode [4].

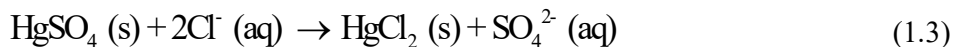
Metoda ovisi o mnogo čimbenika kao što su sastav uzorka, oksidacijsko sredstvo, temperatura i vrijeme kroz koje se provodi oksidaciju. Kao oksidacijsko sredstvo koristi se jaki oksidans kao što je kalijev dikromat u otopini koncentrirane sumporne kiseline uz AgSO<sub>4</sub> kao katalizator. Tako pripremljeno oksidacijsko sredstvo, prikazano na slici 1.10. je izrazito jako i ponekad dovodi do neželjenih oksidacija koje zatim dovode do greške u rezultatu [13].



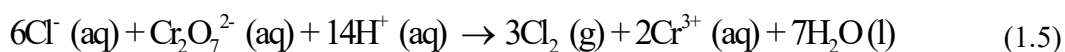
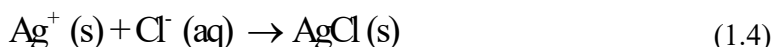
Slika 1.10. Pripremljene otopine dikromata u sumpornoj kiselini uz katalizator

Jedan od takvih primjera su kloridi. Ukoliko se za vodu zna da sadrži velike količine klorida, potrebno ih je izdvojiti iz otopine. Postupak izdvajanja je jednostavan, a provodi se dodavanjem živinog(II) sulfata koji zatim taloži postojeće kloride kao što je prikazano u jednadžbi 1.3. Ovakav postupak odvajanja klorida iz otopine može izdvojiti 8 g/L klorida dodatkom 0,5 g HgSO<sub>4</sub>, ali u pravilu se više ne koristi zbog toksičnosti žive. Umjesto toga,

otopinu koja sadrži koncentraciju klorida veću od 8 g/L potrebno je razrijediti kako bi se interferencije klorida smanjile.



Kad bi se reakcija provela bez izdvajanja klorida došlo bi do reakcije između klorida i katalizatora prema jednadžbi 1.4. Tom reakcijom inhibirao bi se katalizator i došlo bi do oksidacije klorida prema jednadžbi 1.5 čime bi nastao plinoviti klor, nikako poželjan u radnoj atmosferi [13].



Dobivena se otopina oksidacijskog sredstva i uzorka otpadne vode refluksira određeno vrijeme na određenoj temperaturi, a nakon toga se mjeri absorbanca ili izravno očitava koncentracija kisika. Koncentraciju kisika nakon refleksa moguće je očitati ukoliko je na raspolaganju spektrofotometar serije HACH DR koji je prikazan na slici 1.11. Uređaj u svojoj memoriji ima kalibracijske podatke za standardne otopine, a ima i mogućnost unošenja vlastite kalibracije što uvelike ubrzava postupak određivanja KPK vrijednosti [14].



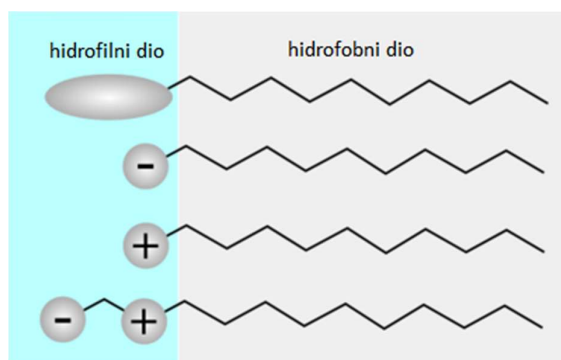
Slika 1.11. HACH DR 2500 spektrofotometar [15]

KPK vrijednost je u pravilu za 2,5 puta veća od BPK<sub>5</sub> vrijednosti i budući da pokazuje oksidaciju svih tvari, a ne samo oksidaciju tvari biološkog porijekla praktičnija je za određivanje. U prilog ide i to što KPK test traje svega 2 sata dok određivanje BPK<sub>5</sub> vrijednosti traje 5 dana. Omjer BPK<sub>5</sub> i KPK vrijednosti nam pokazuje biološku razgradivost sastojaka otpadne vode. Za kućanstva taj omjer iznosi 0,4 do 0,8 što ukazuje na visoku biološku razgradivost, dok omjer za industrije varira ovisno o kemijskim procesima u industriji [1].

### 1.2.3. Anionski tenzidi u industriji

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su organske molekule koje se sastoje od dva dijela: repa i glave. Rep je dugačak ugljikovodični lanac, nepolaran i orijentira se od vode. Glava je polarna, nabijena ili nenabijena skupina koja se orijentira prema vodi pri slaganju tenzida u specifične strukture.

Građa molekula tenzida ukazuje na njihovo ponašanje u vodenim otopinama. Ovisno o okruženju u kojem se nalaze, tenzidi se mogu adsorbirati na površine između dviju faza (polarno/nepolarno) ili se mogu samostalno udruživati u specifične strukture.



Slika 1.12. Shematski prikaz molekule tenzida

Prema elektrokemijskom ponašanju hidrofilnih skupina u molekuli tenzida, tenzide možemo podijeliti na:

- kationske tenzide - disocijacijom u vodi daju pozitivno nabijene organske ione;
- anionske tenzide - disocijacijom u vodi daju negativno nabijene organske ione;
- neionske tenzide - u vodi ne disociraju, a topljivost im potječe od skupina koje imaju visoki afinitet prema vodi;



- amfolitske tenzide - mogu sadržavati jednu ili više funkcionalnih skupina koje ovisno o pH vrijednosti vodene otopine mogu disocirati tako da pokazuju osobine anionskih ili kationskih tenzida.

Anonski tenzidi disocijacijom u vodenoj otopini daju organske anione koji djeluju kao površinski aktivne tvari, smanjujući napetost površine. Anionski tenzidi imaju široku primjenu u kućanstvu, sastavni su dio praškastih i tekućih deterdženata. Najzastupljenija skupina anionskih tenzida su alkilbenzensulfonati (ABS) koje se najčešće koristi u praškastim deterdžentima. ABS je karakteriziran razgranatim ugljikovodičnim lancem. Njihova je primjena u razvijenim zemljama ograničena jer se teško razgrađuju.

Za razliku od ABS, linearni alkilbenzensulfonati (LAS), kao što je natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS), su dopušteni za upotrebu jer se lako i brzo razgrađuju te ne čine toliku opasnost za prirodne vodotoke. LAS imaju lanac od 10 - 13 C-atoma, a dobivaju se sulfoniranjem linearnih alkil-benzena (najčešće je to dodecilbenzen, DB). Na tržištu se LAS pojavljuju kao natrijeve soli ( $-SO_3Na$ ). U upotrebi su od šezdesetih godina prošlog stoljeća, a uvedeni su kao zamjena za ABS koji su uzrokovali pjenjenje rijeka zbog svoje slabe razgradivosti.

Postoji nekoliko razvijenih metoda za određivanje anionskih tenzida:

- Titracijske metode
  - Vizualne titracije
  - Potenciometrijske titracije
  - Turbidimetrijske metode
- Spektrofotometrijske metode
- Kromatografske metode
- Analiza s injektiranjem u protok (engl. *Flow injection analysis*)
- Sekvencijska injekcijska analiza (engl. *Sequential injection analysis*).

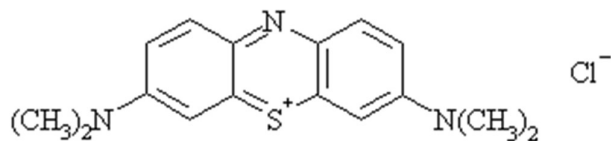
Sve metode za određivanje tenzida (osobito u komercijalnim proizvodima) koristimo za kvantitativno određivanje udjela anionskih tenzida.

Titracijske metode bazirane se na stvaranju ionskog asocijata između anionskog tenzida i kationskog titranta. Kod vizualnih titracija završnu točku utvrđujemo vizualno, promjenom boje indikatora. Titracija u dvije faze [16] je standardna metoda za određivanje anionskih tenzida, pri kojoj koristimo miješani indikator, a završna točka je dobro uočljiva.

Nedostatci ove metode su korištenje kancerogenog otapala, kloroforma što povećava trošak metode zbog njegovog zbrinjavanja, nemogućnost automatizacije i minijaturizacije, subjektivnost analitičara koji izvodi postupak, itd. Ova metoda nije dobra za obojene i mutne tekućine, jer je završna točka u tom slučaju teško uočljiva [17].

Kod potencijometrijskih titracija, reakciju anionskog tenzida i kationskog titranta (kao što je cetilpiridinijev klorid, CPC) prati se promjenom potencijala elektrode [18].

Spektrofotometrijske metode bazirane su na reakciji anionskog tenzida i kationske boje kao što je metilensko plavo (engl. *Methylene blue*, MB) čija je struktura prikazana na slici 1.13. Tako je razvijena MBAS (engl. *methylene blue active substances*) spektrofotometrijska metoda [19]. MBAS je standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama. Analiza se provodi u UV/VIS području elektromagnetskog zračenja pri valnoj duljini od 650 nm. Mjerno područje za ovu metodu je od 0,1 – 5,0 mg anionskih tenzida po litri uzorka otpadnih voda. Metoda ima svoje nedostatke, a to su korištenje kancerogenog kloroforma kao otapala, interferencije s jakim anionskim skupinama koje tvore „lažne“ ionske asocijate s kationskom bojom što rezultira lažno povećanim vrijednostima koncentracije anionskih tenzida. Isto tako ukoliko otopina sadrži kvarterne amonijeve spojeve i proteine koji imaju sposobnost tvoriti komplekse s anionskim tenzidima, mogu se javiti prividno niske vrijednosti koncentracije anionskih tenzida. Spojevima koji reagiraju s metilenskim plavilom pripadaju organski sulfati, sulfonati, karboksilati, fenoli i anorganski anioni kao što su nitrati, cijanati, tiocijanati i sulfidi. Prije same provedbe određivanja koncentracije anionskih tenzida potrebno je „očistiti“ uzorak od navedenih spojeva što dodatno otežava ovu metodu. U praksi je nemoguće eliminirati sve interferente. Jedan primjer izdvajanja tenzida iz takvih otopina je ekstrakcija u etil acetatu.



Slika 1.13. Metilensko plavo [20]

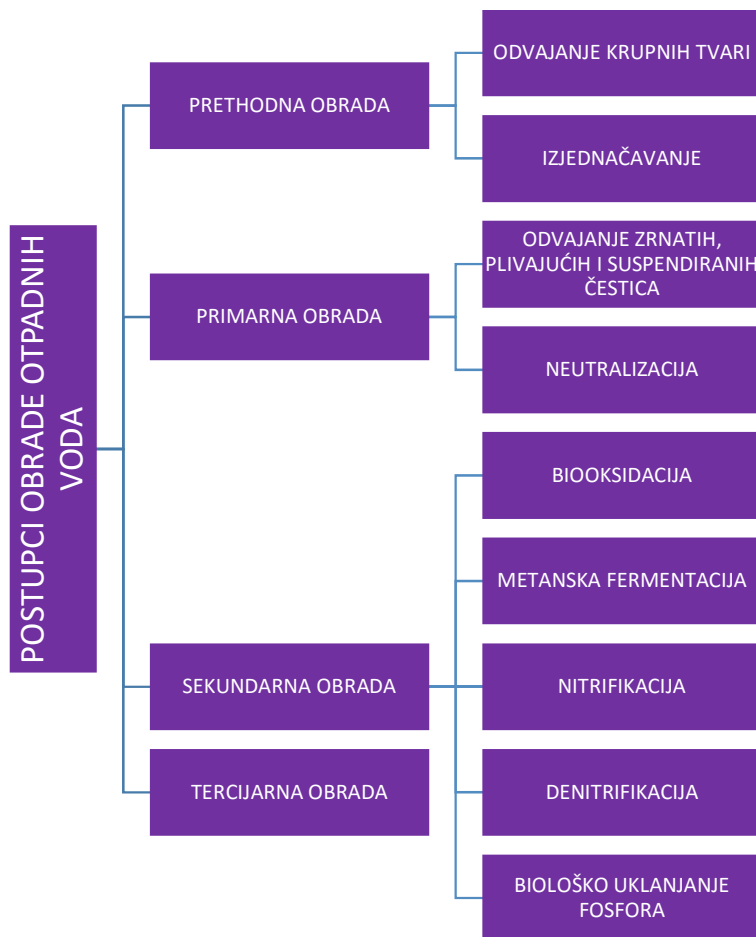
U otpadnim vodama prehrambene industrije prisutnost anionskih tenzida posljedica je pranja i održavanja sustava. Upotreba anionskih tenzida se smanjuje u industrijama kao što je prehrambena, a problem imaju industrije koje proizvode tenzide, kod kojih su otpadne vode izuzetno zagađene tenzidima općenito pa tako i anionskim. Iako su njihove

koncentracije u prehrambenim industrijama sve manje jer ih se polako zamjenjuje neionskim tenzidima, potrebna je njihova stalna kontrola zbog utjecaja na kakvoću vode, a time i na okolni biljni i životinjski svijet [21].

### 1.3. Obrada otpadnih voda

Kvalitetna obrada otpadnih voda obuhvaća provedbu sljedećih postupaka:

- Prethodna obrada;
- Primarna obrada;
- Sekundarna obrada;
- Tercijarna obrada.



Slika 1.14. Podjela postupaka obrade industrijskih otpadnih voda

U prethodne obrade može se uključiti i aeracijsko odvajanje masnoća. Masnoće koje isplivaju na površinu flotacijom, površinskim se skupljačem uklanjaju. Aeracijsko odvajanje masnoća obavlja aerirani mastolov [8].

Kod prethodne obrade otpadnih voda postoje rešetke koje služe za uklanjanje krutih tvari kao što su komadi drva, lišće, plastične vrećice, krpe i sl. Takav kruti otpad češći je kod kućanskih otpadnih voda, a ukoliko dospije u sustav obrade otpadnih voda može uzrokovati poteškoće kao što su začepljenje cjevovoda ili ometanje rada pumpi unutar sustava. Nakupljeni otpad na rešetkama može se odstraniti ručno ili ako sustav zaprima veće količine otpadnih voda moguće je ugraditi automatsku rešetku kod koje se kruti otpad s rešetki automatski čisti. Takva automatska rešetka prikazana je na slici 1.15. [1].



Slika 1.15. Automatska rešetka [22]

Slika 1.16. prikazuje automatsku rešetku na koju se nadovezuje sustav za izjednačavanje i sustav za dobavu vode u obliku ciklona. Ciklon za dobavu otpadne vode prikazan je zasebno na slici 1.17.



Slika 1.16. Uređaj za pročišćavanje industrijskih odpadnih voda; automatska rešetka zaokružena crveno



Slika 1.17. Ciklon za dobavu otpadne vode

Količina i sastav otpadnih voda se tijekom dana može mijenjati. Prije uvođenja u uređaj za pročišćavanje, otpadnu vodu se skuplja u spremnik u kojem se odvija proces izjednačavanja sastava. Spremnik za izjednačavanje nalazi se između rešetke i ciklona za obradu otpadne vode. Takav spremnik najčešće sadrži miješalicu, a može imati ugrađen i sustav za površinsku aeraciju vode [1].

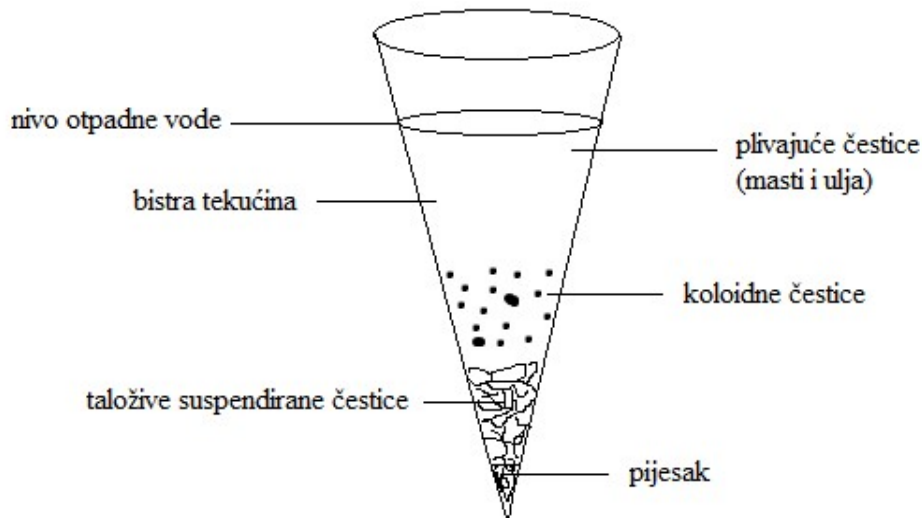
Nakon prethodne obrade slijedi primarna obrada otpadnih voda. U ovom dijelu pročišćavanja, izdvajane su čestice veće gustoće (zrnate, pahuljaste i plivajuće čestice), a shematski je postupak prikazan na slici 1.18.

Taložive čestice se može taložiti sljedećim postupcima:

- Neometano taloženje (pijesak i šljunak);
- Neometano taloženje flokulirajućih čestica (suspendirane čestice);
- Slojevito taloženje (suspendirane čestice u koncentraciji većoj od 500 mg/L);
- Taloženje dodatkom sredstva za koagulaciju.

Čestice s manjom gustoćom odvaja se sljedećim postupcima:

- Prirodnim isplivavanjem na površinu;
- Umjetno potaknutim isplivavanjem.



Slika 1.18. Shematski prikaz odvajanja zrnatih, pahuljastih i plivajućih čestica u Imhoff-ovoj ljevkastoj čaši tijekom primarne obrade

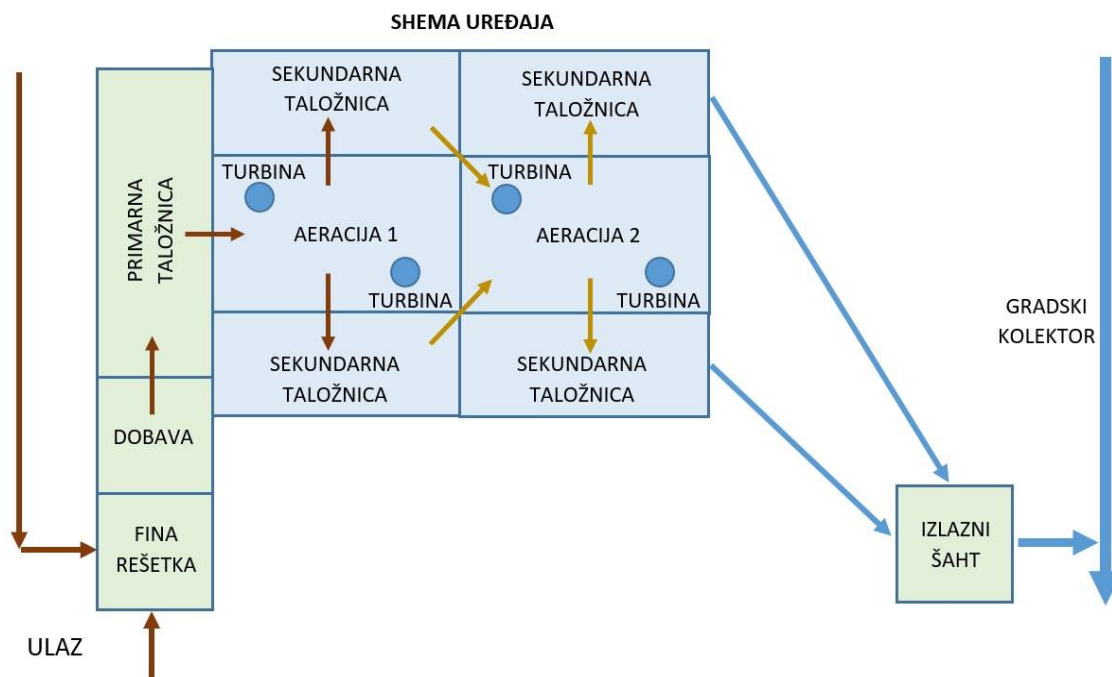
Sekundarna obrada slijedi nakon prethodnih i primarnih postupaka. Sekundarna obrada temelji se na biološkim procesima za koje su zaslužni mikroorganizmi iz aktivnog mulja i stoga se naziva biološka obrada. Biološkom obradom iz otpadnih voda pomoću mikroorganizama uklanja se organske sastojke, anorganske sastojke kao što su tvari s dušikom i fosforom te suspendirane čestice zaostale nakon primarnih postupaka obrade.

U ovoj fazi, ovisno o sastavu otpadnih voda i njihovom porijeklu odvijaju se aerobni odnosno anaerobni procesi biološke obrade. Mikroorganizmi su sadržani u aktivnom mulju pa s obzirom na kulturu mikroorganizama mulj može biti aeroban, odnosno anaeroban. Aerobni mikroorganizmi kao izvor energije koriste otopljene sastojke iz otpadnih voda i prevode ih u  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4^+$ . Anaerobni mikroorganizmi nemaju potrebu za kisikom i otopljene sastojke otpadnih voda prevode u  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{H}_2$ . Navedeni produkti dobivaju se procesima biooksidacije, nitrifikacije, denitrifikacije, metanske fermentacije i biološkim uklanjanjem fosfora [8].

### 1.3.1. Aerobni bioreaktor

Svaki uređaj za pročišćavanje otpadnih voda za svoju primarnu ulogu ima pročišćavanje otpadne vode do ekološki prihvatljive čistoće. Kemijski gledano, pročišćivač treba smanjiti vrijednosti KPK,  $\text{BPK}_5$ , suspendiranih čestica i patogenih organizama do zakonski propisanih količina.

Uređaj koji je obrađen u ovom diplomskom radu u pogonu je od 1975. godine, a rekonstrukcija je na njemu izvršena 2002. godine. Radi se o aerobnom bioreктору koji koristi aerobni aktivni mulj za biološku obradu. Shema uređaja prikazana je na slici 1.19.



Slika 1.19. Shema aerobnog bioreaktora

Uređaj se sastoji od dijela za mehaničku obradu u čijem sastavu se nalazi dio za prethodnu obradu otpadnih voda, te dio za biološku obradu u kojem dolazi do pročišćavanja otpadnih voda uz pomoć aktivnog mulja.

Prije samog ulaza u uređaj voda prolazi kroz aerirani mastolov gdje se pomoću flotacije odvajaju masnoće. Voda odvojena od masnoća prolazi zatim kroz primarnu rešetku te kroz finu rešetku s automatskim čišćenjem prikazanu na slikama 1.15. i 1.16. Tako pročišćena voda zatim se pomoću ciklona dovodi u primarnu taložnicu gdje dolazi do izdvajanja suspendiranih čestica i u kojoj se nalazi još jedan manji mastolov za uklanjanje zaostalih masnoća. Iz primarne taložnice se istaloženi mulj pumpama dovodi do ugušćivača mulja koji zatim ide u daljnju obradu. U primarnoj taložnici dolazi do uklanjanja većeg organskog onečišćenja, uklanjanjem suspendiranih čestica. Suspendirane čestice se odvajaju kako kasnije ne bi uzrokovale štetu pri biološkoj obradi. Suspendirane čestice mogu uzrokovati smanjeno otapanje kisika u vodi što bi dovelo do gušenja aerobnog mulja i samim time uginuća mikroorganizama unutar mulja te slabe ili nikakve biološke (sekundarne) obrade.



Nakon primarne obrade slijedi biološka tj. sekundarna obrada. Sekundarna obrada na danom uređaju sastoji se od dva serijski vezana aeracijska bazena s pripadajućim sekundarnim taložnicama. U procesu biološke obrade potrebno je osigurati dovoljnu koncentraciju kisika za biokemijske procese. To se postiže pomoću dubinskih aeratora koji su pričvršćeni na metalni nosač, prikazano na slici 1.20.



Slika 1.20. Aeracijski bazen s aeratorom pričvršćenim za metalni nosač

Nakon što se otpadnu vodu biološki obradi, pumpama se šalje u sekundarnu taložnicu kao što je prikazano na shemi 1.19. te tako pročišćena voda prolazi kroz mjerni uređaj i ispušta se u gradsku kanalizaciju čime se odvodi na gradski pročišćivač.

Višak mulja iz primarne (primarni mulj) i sekundarne taložnice (sekundarni mulj) pumpama se odvodi na obradu pri čemu se prvo njegova aktivnost djelomično gasi i povećava se udio suhe tvari s 1,5 % pri ulazu na 15 % pri izlazu. Mulj se iz primarne i sekundarne taložnice pumpama odvodi u primarno i sekundarno trulište preko ugušćivača i maceratora. Postotak suhe tvari se zatim povećava flokulacijom uz polielektrolite (poliakrilamide) i centrifugom. Flokulacija je izrazito bitan proces jer ubrzava postupak taloženja suspendiranih čestica za nekoliko puta. Nakon povećanog udjela suhe tvari, muljevi se transportiraju pomoću pužnih transportera u kontejnere za ugušćeni mulj. S obzirom da mulj iz danog pročišćivača zadovoljava zakonski propisane uvjete, preko ovlaštene tvrtke odvozi se na kompostiranje i služi kao kompost u poljoprivredi [14].

## 1.4. Analitičke metode

Postoje razne metode razvijene za ispitivanje KPK, BPK<sub>5</sub> i anionskih tenzida. U ovom diplomskom radu bit će spomenute neke od njih i opisane one korištene.

Analitičke metode za određivanje BPK<sub>5</sub> vrijednosti već su spomenute u poglavlju 1.2.1. Winkler-ovu metodu se ne mora provoditi s kisikovom elektrodom već se koncentraciju kisika može odrediti titracijskom metodom. Kemijsku potrošnju kisika umjesto spektrofotometrijom moguće je odrediti i titracijskom metodom, a neke od metoda za određivanje anionskih tenzida opisane su u poglavlju 1.2.3. Najbolja alternativa standardnoj MBAS metodi je potenciometrijska titracija koja u relativno kratkom vremenu daje točne rezultate [1].

### 1.4.1. Određivanje biokemijske potrošnje kisika

#### Titracijska metoda

Princip:

Winkler-ovu bocu puni se uzorkom te se titracijskom metodom određuje koncentraciju otopljenog kisika prije i poslije pet dana inkubacije na 20 °C. Uzorak se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz otopinu škroba kao indikatora, što je klasična oksidacijsko – redukcijaska titracija. BPK<sub>5</sub> vrijednost se dobiva razlikom tih dviju koncentracija. Metoda zahtijeva pripremu velikog broja kemikalija te je zbog toga zamijenjena drugim postupcima kao što su određivanje koncentracije kisika kisikovom elektrodom, manometarske metode ili korištenje mikroprocesora [23].

#### Određivanje koncentracije kisika pomoću OxiTop BPK mikroprocesora

Princip:

Sustav se sastoji od mikroprocesora koji se stavlja na bocu u koju se stavlja potrebna količina uzorka. U tako zatvorenom sustavu mikroorganizmi iz vode troše kisik koji se nadomješta s kisikom iz posude. Pri tom procesu bakterije oslobađaju ugljikov dioksid koji se uklanja iz sustava dodatkom granula NaOH i alitiouree za sprječavanje nitrifikacije. Mikroprocesor u takvom sustavu mjeri pad tlaka unutar boce i izražava ga u mg O<sub>2</sub>/L.

Bitna stavka u određivanju  $BPK_5$  vrijednosti je temperatura uzorka koja bi prije samog mjerenja trebala biti  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kako ne bi došlo do pogreške u mjerenju. Ukoliko se temperatura uzorka mijenja unutar zatvorenog sustava, OxiTop senzor će odgoditi mjerenje do stabilizacije tlaka odnosno temperature. Promjena temperature za  $1 - 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  može uzrokovati grešku od 5 do 10 %.

Uređaj se pali istovremenim pritiskom tipki S i M prilikom čega se na ekranu pokazuju dvije crtice (--), a držanjem tipki dvije sekunde brišu se prethodna mjerenja i započinje novo mjerenje pri čemu se na ekranu trebaju pokazati dvije nule (00). Mjerenje započinje kada temperatura postane konstantna i odvija se uz stalno miješanje u termostatiranom ormariću (slika 1.21.) [14].



Slika 1.21. OxiTop senzori na bocama s uzorcima za određivanje  $BPK_5$  vrijednosti na magnetskom postolju unutar termostatiranog ormarića

#### 1.4.2. Određivanje kemijske potrošnje kisika

##### Titracijska metoda

##### Princip:

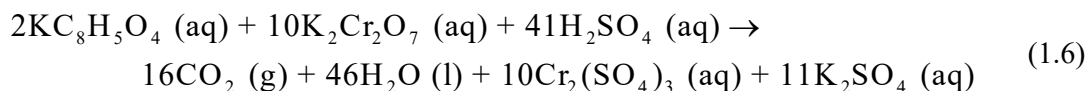
Organske tvari prisutne u otpadnoj vodi oksidiraju se u potpunosti primjenom kalijevog dikromata otopljenog u koncentriranoj sumpornoj kiselini. Tako pripremljen dikromat je izuzetno jak oksidans koji dodatkom srebrova sulfata organske tvari oksidira do ugljikovog dioksida i vode. Uzorku se dodaje otopina dikromata i sve se refluksira 2 sata, a preostali dikromat se određuje titracijski. Kao titrant se koristi amonijev željezo(II) sulfat uz

feroin kao indikator. Dikromat potreban za oksidaciju organskih tvari u uzorku ekvivalentan je količini kisika potrebnog za njihovu oksidaciju [24].

### Spektrofotometrijska metoda

#### Princip:

Princip reakcije je isti kao i kod titracijske metode – oksidacija organskih tvari uz pomoć dikromata otopljenog u koncentriranoj sumpornoj kiselini uz srebrov sulfat kao katalizator. Refluks se odvija u zatvorenoj ampuli u KPK reaktoru (slika 1.22.), a količinu nastalog  $\text{Cr}^{3+}$  iona, zelene boje koji nastaje prema jednadžbi 1.6., određuje se spektrofotometrijski na valnoj duljini od 600 do 620 nm. Koncentraciju nepoznatog uzorka određuje se preko baždarnog pravca. Baždarni pravac radi se pomoću otopine kalijevog hidrogenftalata kao standarda, koncentracije 10 000 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  [25].



Slika 1.22. KPK reaktor

Prema opisanim principima može se zaključiti da je spektrofotometrijska metoda jednostavnija ili barem da zahtijeva manju količinu kemikalija i kraću pripremu od titracijske metode. Kod titracijskih metoda dobiveni rezultati i njihova točnost ovise o analitičaru koji provodi titraciju, o njegovom raspoznavanju boja, spretnosti i uvježbanosti. Kod spektrofotometrijskih metoda mjerenje odrađuje uređaj – spektrofotometar.

### 1.4.3. Određivanje anionskih tenzida

#### MBAS spektrofotometrijska metoda

Princip:

Ova je metoda opisana ISO standardom (ISO 7875). Metoda se zasniva na povezivanju anionske tvari (tenzida) s kationskom bojom kao što je metilensko modrilo. Ionske asocijate (MB – AS) ekstrahira se kiselinskim tretmanom i pomoću kloroforma. Interferencije, koje su česte, eliminiraju se ekstrakcijom ionskog asocijata iz alkalne otopine i miješanjem s kiselom otopinom metilenskog modrila (slika 1.23.). Tako dobiveni uzorak se dopunjuje s kloroformom i snima spektrofotometrijski na valnoj duljini od 650 nm. Prema dobivenim podacima absorbancije, vrijednost koncentracije anionskih tenzida očita se iz baždarnog pravca.



Slika 1.23. Ekstrakcija ionskog asocijata iz alkalne otopine uz miješanje s kiselom otopinom metilenskog modrila

Za pripremu baždarnog pravca koristi se otopina NaDBS koncentracije 10 mg/L od koje se pripremaju standardi sljedećih koncentracija: 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 i 1,0 mg/L. Za standarde se provodi postupak ekstrakcije kao i za uzorak, a dobivene uzorke za mjerenje se mjeri na spektrofotometru pri valnoj duljini od 650 nm. Koncentraciju anionskih tenzida iz uzorka otpadnih voda zatim se očita s baždarnog pravca. Metoda je razvijena u svrhu određivanja niskih koncentracija anionskih tenzida u otpadnim vodama od 0,1 – 5,0 mg/L. Za veće koncentracije anionskih tenzida primjenjuje se titracija u dvije faze [14].

### Potenciometrijska titracija

Princip:

Za razliku od vizualnih titracija kod kojih se za određivanje završnih točki koristi promjena boje indikatora, kod potenciometrijskih se titracija koristi potenciometrijske senzore. U počecima razvoja ove metode primijećeno je da dobre rezultate daju kalcijeva i nitratna ion-selektivna elektroda. Primijećeni rezultati na kalcijevoj i nitratnoj ion selektivnoj elektrodi doveli su do razvoja tenzidnih ion-selektivnih elektroda – potenciometrijskih senzora. Glavni dio tenzidnih potenciometrijskih senzora je membrana. Membrana se sastoji od ionskog asocijata (ionofora), plastifikatora i PVC matrice. Ionofor je odgovoran za elektroaktivnost odnosno promjenu potencijala u otopini analita prema jednadžbi 1.7, gdje je  $E$  elektrodni potencijal,  $E^0$  standardni elektroni potencijal,  $S$  nagib senzora,  $a$  ( $An^-$ ) aktivitet anionskog tenzida.

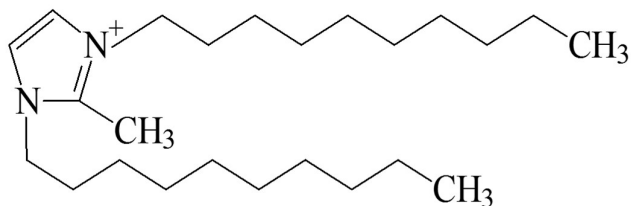
$$E = E^0 - S \times \log a(An^-) \quad (1.7)$$

Promjena potencijala vezana je uz jednadžbu nastajanja ionskog asocijata 1.8, a kod određivanja anionskih tenzida veličina promjene potencijala ovisna je o koncentraciji anionskog tenzida (analita) i produktu topljivosti nastalog ionskog asocijata. Ukoliko je koncentracija analita veća bit će i veća promjena potencijala, a isto vrijedi i za produkt topljivosti koji je izražen prema jednadžbi 1.9.



$$K_{sp} = a(Kat^+) \times a(An^-) \quad (1.9)$$

Kao titranti za određivanje anionskih tenzida koriste se kationski tenzidi koji moraju stvarati ionske asocijate sa što većom vrijednosti produkta topljivosti. Jedan od takvih je 1,3-didecil-2-metil-imidazolijev klorid (DMIC) prikazan na slici 1.24.



Slika 1.24. 1,3-didecil-2-metil-imidazolijev klorid (DMIC) [26]

Prema opisanim principima za MBAS metodu i potenciometrijsku titraciju možemo zaključiti da je potenciometrijska titracija prihvatljivija. S obzirom da se određivanje završne točke može automatizirati, skraćuje se vrijeme određivanja, a i izbjegavaju subjektivne pogreške analitičara. Još jednu prednost koju pokazuje potenciometrijska titracija je izostanak kloroforma u postupku, a čija upotreba u MBAS metodi povećava opasnost od nastanka karcinoma te troškove zbrinjavanja otpada [16].

Postoji još mnogo priznatih metoda za određivanje BPK<sub>5</sub>, KPK i anionskih tenzida, a u ovom su radu opisane one najčešće korištene te prikazane njihove prednosti i nedostaci.

## 1.5. Zakonska regulativa

Na temelju članka 60. stavka 3. Zakona o vodama [27 – 30] Ministarstvo poljoprivrede je donijelo Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [31 – 34]. U Pravilniku su opisani uvjeti ispuštanja otpadnih voda u sustave javne odvodnje i površinske vode kao i granične vrijednosti za BPK<sub>5</sub>, KPK, tenzide svih vrsta, ukupan fosfor, ukupan dušik, sulfate, kloride i druge. U tablici 1.2. prikazane su granične vrijednosti za BPK<sub>5</sub>, KPK i anionske tenzide s obzirom na mjesto ispuštanja.

Za svako korištenje voda i ispuštanje otpadnih voda za koje se propisom iz članka 60. stavka 3. ovoga Zakona propisuju granične vrijednosti emisija, pravni subjekt je dužan ishoditi Vodopravnu dozvolu za određenu lokaciju. Vodopravnom dozvolom za ispuštanje otpadnih voda propisani su uvjeti za ispuštanje otpadnih voda, pokazatelji kakvoće otpadnih voda i dozvoljene granične vrijednosti pokazatelja, ovisno o recipijentu.

Uzorkovanje i analize otpadnih voda provodi ovlaštenu laboratorij, koji je prethodno akreditiran kod Hrvatske akreditacijske agencije sukladno normi HRN EN ISO/IEC 17025 Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i mjernih laboratorija, prema Pravilniku o posebnim uvjetima za obavljanje djelatnosti uzimanja uzoraka i ispitivanja voda [35].

Uzorkovanje pročišćenih i/ili nepročišćenih tehnoloških i ostalih otpadnih voda prije ispuštanja u sustav javne odvodnje obavlja se iz trenutačnog ili kompozitnog uzorka, ovisno o zahtjevima u vodopravnoj dozvoli za ispuštanje otpadnih voda. Uzorkovanje se obavlja tijekom trajanja radnog procesa i na obilježanom kontrolnom oknu neposredno prije ispuštanja pročišćene i/ili nepročišćene otpadne vode u sustav javne odvodnje. Kompozitno uzorkovanje obavlja se svakih sat vremena.

Postupanje u skladu s vodopravnom dozvolom nadzire državna vodopravna inspekcija [36].



*Tablica 1.2.* Granične vrijednosti BPK<sub>5</sub>, KPK i anionskih tenzida u industrijskim otpadnim vodama s obzirom na mjesto ispuštanja, izraženo u mg/L

| <b>Organski pokazatelji onečišćenja</b> | <b>Izraženi kao</b> | <b>Površinske vode</b> | <b>Sustav javne odvodnje</b> |
|---|---------------------|------------------------|------------------------------|
| <b>BPK<sub>5</sub></b>                  | O <sub>2</sub>      | 25                     | 250                          |
| <b>KPK</b>                              | O <sub>2</sub>      | 125                    | 700                          |
| <b>Anionski tenzidi</b>                 | -                   | 1                      | 10                           |

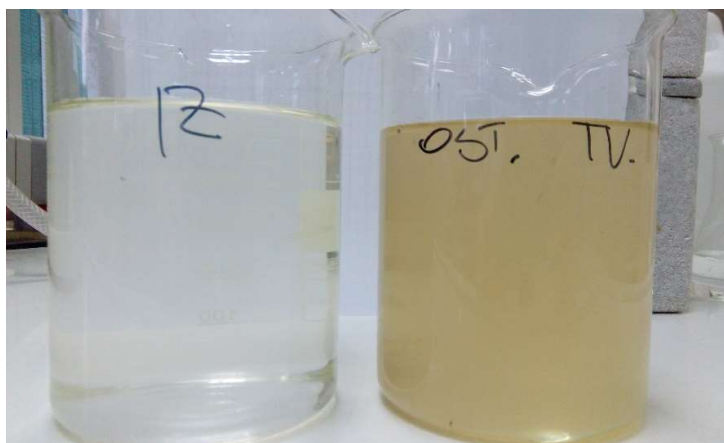
## 2. Eksperimentalno analiziranje industrijskih otpadnih voda

### 2.1. Uzorak industrijske otpadne vode

Za provedbu eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada prikupljeni su uzroci na ulazu i na izlazu pročišćivača. Uzorci su prikupljeni u karnistere i do laboratorija preneseni u termo torbi kako bi se sačuvali uvjeti unutar uzorka. Uzorak je potrebno što prije isporučiti laboratoriju u kojem se provodi analiza, a ukoliko je potrebno postoje metode za konzerviranje i čuvanje uzoraka određeno vrijeme.

Uzorak prikupljen na ulazu je skupljan unutar 24 sata i pripada kompozitnim uzorcima što znači da se kroz 24 sata na istom mjestu, na isti način i u istoj količini skupljaju uzorci otpadne vode. Postupak skupljanja kompozitnog uzorka može biti automatiziran. Uzorak prikupljen na izlazu pripada u takozvane trenutne uzorke (*grab samples*), a oni se uzimaju na jednom mjestu u trajanju od nekoliko sekundi do nekoliko minuta.

Nakon dolaska u laboratorij uzorak se ulijeva u čaše i ostavlja na sobnoj temperaturi kako bi se mogući talog istaložio. Talog je moguće odvojiti nekim postupkom separiranja kao što je filtriranje ili dekantiranje. Ukoliko neki od postupaka zahtijeva prethodnu obradu uzorka on se podvrgava obradi, a ukoliko to nije potrebno može se krenuti s provedbom eksperimenta. Prije korištenja uzorka, uzorak bi trebalo staviti na magnetski mješač kako bi se ujednačio sastav unutar uzorka. Uzorci se na prvi pogled razlikuju što se može vidjeti na slici 2.1., a preporuča se obilježavanje posuda odnosno čaša u kojima se nalaze uzorci [13].



Slika 2.1. Uzorci industrijske obrade otpadnih voda nakon (lijevo) i prije (desno) pročišćavanja

## 2.2. Kemikalije

Za određivanje BPK<sub>5</sub> vrijednosti potrebne su sljedeće kemikalije:

- Natrijev hidroksid – NaOH
- Inhibitor nitrifikacije (N – alitiourea koncentracije 5 g/L)
- 0,5 M sulfatna kiselina – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 1 M otopina natrijeva hidroksida – NaOH

Za određivanje KPK vrijednosti potrebne su sljedeće kemikalije:

- Kalijev dikromat – K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- Srebrov sulfat – AgSO<sub>4</sub>
- Živin(II) sulfat – HgSO<sub>4</sub>
- Kalijev hidrogenftalat - C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>

Za određivanje anionskih tenzida MBAS metodom potrebne su sljedeće kemikalije:

- Natrijev klorid – NaCl
- Etil acetat (svježe destiliran) – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>
- Kloroform – CHCl<sub>3</sub>
- 95 % etanol – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH
- Natrijev hidroksid – NaOH
- Metanol – CH<sub>3</sub>OH
- 0,5 M sulfatna kiselina – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Otopina neutralnog metilenskog modrila – C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S
- Otopina kiselog metilenskog modrila – C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S
- Pufer otopina, pH = 10
- 10 mg/L otopina NaDBS – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na

### 2.3. Uređaji i instrumenti

Za određivanje BPK<sub>5</sub> potrebni su sljedeći uređaji i instrumenti:

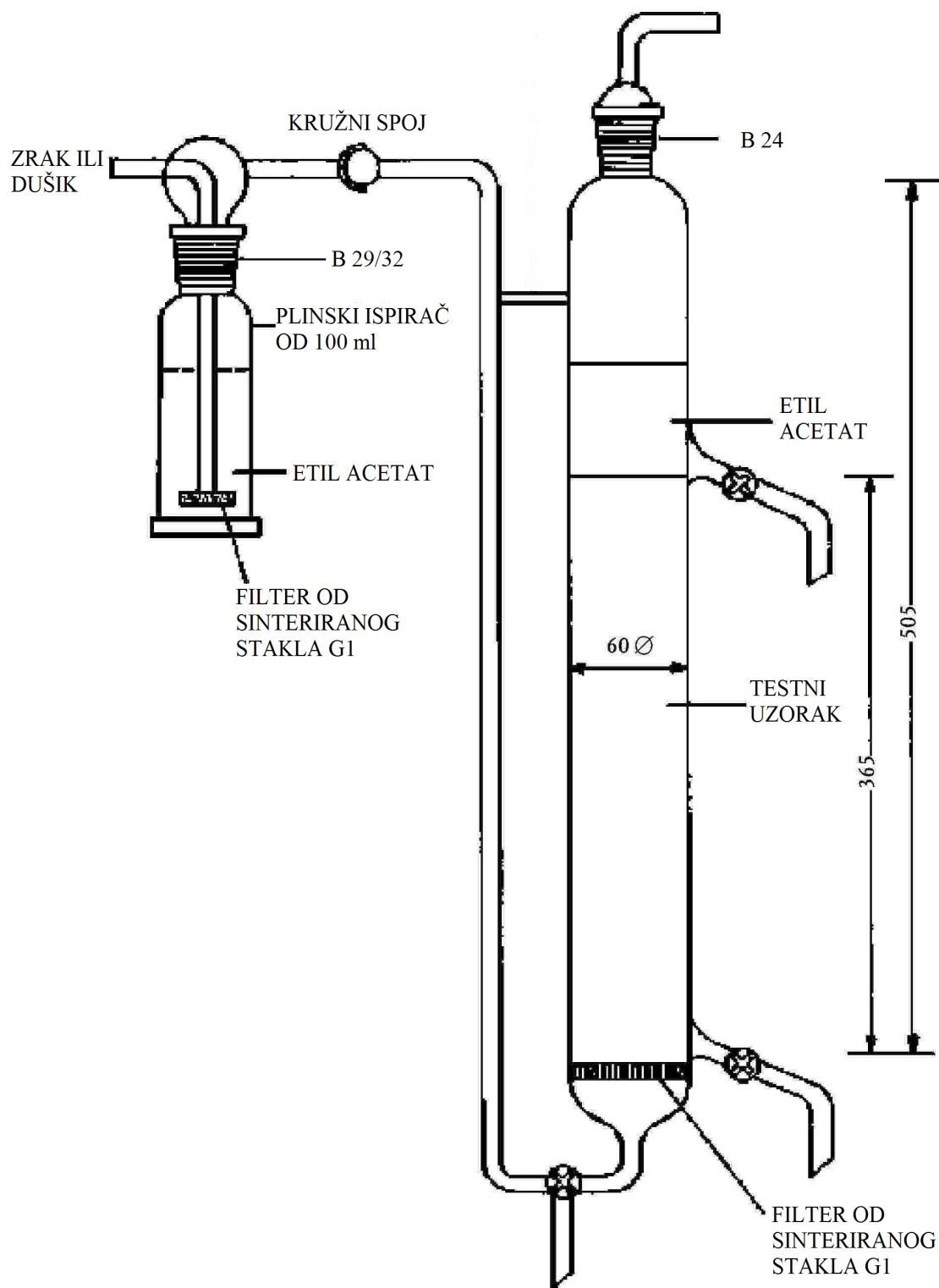
- OxiTop BPK mikroprocesori, proizvođač WTW, Njemačka
- Magnetsko postolje, proizvođač WTW, Njemačka
- Magneti za miješanje
- Gumeni nastavak, proizvođač WTW, Njemačka
- Boca za BPK
- Termostat
- Menzura
- pH metar

Za određivanje KPK vrijednosti potrebni su sljedeći uređaji i instrumenti:

- KPK ampule s plastičnim zatvaračem, proizvođač HACH, USA
- KPK reaktor, proizvođač HACH, USA
- Analitička vaga, proizvođač HACH, USA
- Spektrofotometar HACH DR 2500 (Slika 1.11.)

Za određivanje anionskih tenzida MBAS metodom potrebni su sljedeći uređaji i instrumenti:

- pH metar
- UV – Vis spektrofotometar, Shimadzu UV – 1800, proizvođač Shimadzu, Japan
- Aparatura za plinsko odvajanje (slika 2.2.)



Slika 2.2 Aparatura za plinsko odvajanje [37]

## 2.4. Postupak eksperimenta

### 2.4.1. Postupak određivanja BPK<sub>5</sub> vrijednosti respirometrijskim mjernim sustavom OxiTop

Priprema uzorka:

Priprema uzorka je minimalna, a zahtijeva kontrolu pH vrijednosti koja bi trebala iznositi između 6,5 i 7,5. Ukoliko je pH otpadne vode prenizak moguće ga je povisiti dodatkom 1 M otopine NaOH, a ukoliko je pH otopine previsok moguće ga je sniziti dodatkom 0,5 M otopinom sulfatne kiseline. Prije stavljanja uzorka u BPK bocu, nekad je potrebna filtracija ili homogenizacija uzorka. Uvijek se preporučuje dodati sredstva za inhibiciju nitrifikacije, a ukoliko se očekuju vrijednosti manje od 40 mg O<sub>2</sub>/L i kada se ispituju vode na izlazima uređaja za pročišćavanje, dodavanje ovog sredstva je obavezno.

Volumen uzorka otpadne vode određuje se promjenom volumena uzorka uz množenje dobivene vrijednosti s faktorom korekcije danim u tablici 1.5. Ovisno o kojoj se industriji radi i o kojem pročišćivaču, moguće je birati područja između 0 – 40 mg O<sub>2</sub>/L i 0 – 4 000 mg O<sub>2</sub>/L. U tablici 2.1. prikazani su volumeni uzorka za pojedina mjerna područja, broj kapi inhibitora nitrifikacije koje je potrebno dodati te korekcijski faktori za razrjeđenje preko kojeg se računski dobivaju rezultati otopljenog kisika. U svaku bocu treba dodati i po dvije granule NaOH koje absorbiraju nastali CO<sub>2</sub>.

Korištenje senzora:

Istovremenim držanjem tipki S i M na ekranu se pojavljuju dvije crtice (--). Držanjem tih tipki dvije sekunde brišu se prethodna mjerenja i vrijednosti uređaja se svode na nulu. Na ekranu se pojavljuju dvije nule (00) što znači da je uređaj spreman za nova mjerenja. Senzor se stavlja na boce s pripremljenim uzorkom i u termostat na 20 °C. Ukoliko prije toga uzorak nije termostatiran na 20 °C uređaj ne počinje mjeriti već dolazi do odgode mjerenja. Uređaj započinje mjerenje čim se temperatura, odnosno tlak unutar sustava ustabili.

Ukoliko nas zanima trenutna vrijednost, na uređaju je potrebno stisnuti tipku M i na ekranu će se pokazati trenutna vrijednost biokemijske potrošnje kisika. Ukoliko želimo vidjeti pregled vrijednosti za određene dane mjerenja tada je potrebno pritisnuti tipku S nakon čega se na ekranu pojavljuje jedna crtica (-). Ponovnim pritiskom na tipku S nakon nekoliko sekundi javlja se broj koji se odnosi na dan mjerenja. Na primjer ukoliko se prikaže broj jedan (1) tada će se nakon tog broja prikazati vrijednost biokemijske potrošnje kisika

koja odgovara prvom danu mjerenja. Na isti način je moguće vidjeti i podatke za ostale dane mjerenja. Rezultate se očitava nakon pet dana inkubacije direktno s BPK senzora [14].

Tablica 2.1. Prikaz volumena uzorka za pojedino mjerno područje, korekcijskog faktora i broja kapi inhibitora nitrifikacije (ATU)

| <b>MJERNO PODRUČJE</b><br><b>mg/L</b> | <b>VOLUMEN UZORKA</b><br><b>mL</b> | <b>FAKTOR</b> | <b>BROJ KAPI ATU</b> |
|---------------------------------------|------------------------------------|---------------|----------------------|
| <b>0 – 40</b>                         | 428                                | 1             | 10                   |
| <b>0 – 80</b>                         | 360                                | 2             | 10                   |
| <b>0 – 200</b>                        | 244                                | 5             | 5                    |
| <b>0 – 400</b>                        | 157                                | 10            | 5                    |
| <b>0 – 800</b>                        | 94                                 | 20            | 3                    |
| <b>0 – 2 000</b>                      | 56                                 | 50            | 3                    |
| <b>0 – 4 000</b>                      | 21,7                               | 100           | 1                    |

#### 2.4.2. Postupak određivanja KPK vrijednosti spektrofotometrijskom metodom

Priprema oksidacijskog sredstva:

Za pripremu 1000 mL otopine potrebno je otopiti 10,14 g srebrova sulfata u jednoj litri 98 % sumporne kiseline. Tako priređena otopina katalizatora mora stajati tri dana kako bi se osiguralo potpuno otapanje srebrova sulfata. U sljedećem koraku potrebno je odvagati 8,1726 g kalijeva dikromata prethodno sušenog dva sata na 103 °C. Kalijev dikromat se otapa u 300 mL deionizirane vode. Tako otopljeni dikromat prebacuje se u odmjernu tikvicu od 1000 mL i oprezno dopuni do oznake s pripremljenom otopinom srebrova sulfata. Otopina oksidacijskog sredstva pripremljena na ovaj način je stabilna duže vrijeme, ali ju je potrebno zaštititi od utjecaja svjetlosti kako ne bi došlo do fotolize dikromata koja bi izazvala greške u mjerenju. Preporučuje se korištenje tamne boce za čuvanje.

Priprema otopina za izradu baždarnog pravca:

Kao i kod svake spektrofotometrijske metode potrebno je izraditi baždarni pravac. Preko baždarnog pravca se zatim određuju koncentracije otopljenog kisika.

Za pripremu osnovne otopine potrebno je odvagati 0,85 g kalijevog hidrogenftalata (KHF), prethodno sušenog do konstantne mase na 120 °C. Odvagani radni standard se zatim otapa u 100 mL deionizirane vode. Tako pripremljena otopina ima KPK vrijednost od 10 000 mg O<sub>2</sub>/L. Iz osnovne otopine potrebno je prirediti 7 standardnih otopina koncentracija: 100, 200, 500, 600, 1000, 1400, 1600 mg O<sub>2</sub>/L prema podacima prikazanim u tablici 2.2. te svakoj dodati po 3 mL otopine oksidacijskog sredstva [14].

Tablica 2.2. Priprema 7 standardnih otopina od osnovne otopine koncentracije 10 000 mg O<sub>2</sub>/L

| KPK standardne otopine (mg O <sub>2</sub> /L) | mL KHF (10 000 mg O <sub>2</sub> /L) / 100 mL otopine |
|---|---|
| 100   | 1   |
| 200   | 2   |
| 500   | 5   |
| 600   | 6   |
| 1000  | 10  |
| 1400  | 14  |
| 1600  | 16  |

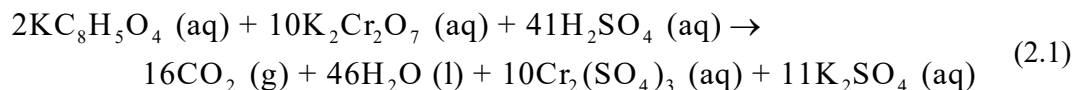
Kada su standardne otopine pripremljene potrebno je označiti KPK ampule brojevima od 1 do 7 i prvo pipetirati po tri mililitra oksidacijske otopine, a zatim po dva mililitra standardne otopine redom od 1 do 7 počevši s onom najniže koncentracije. Ukupan volumen u KPK ampuli tako iznosi 5 mL, a na slici 2.3. može se vidjeti ampule spremne za refluks. U desno odvojenoj ampuli nalazi se slijepa proba koju se priprema na isti način kao i uzorci samo što se umjesto osnovne otopine dodaje deionizirana voda.





Slika 2.3. Pripremljeni uzorci za izradu baždarne krivulje spremni za refluks

Ampule je potrebno dobro zatvoriti i promućkati prije stavljanja u KPK reaktor. Refluks se provodi 2 sata pri temperaturi od 150 °C nakon čega je ampule potrebno ostaviti da se ohlade. Redoks reakcija po kojoj se odvija ovaj postupak prikazan je jednadžbom 2.1.



Mjerenje nastalog  $\text{Cr}^{3+}$  iona (slika 2.4.) provodi se spektrofotometrom pri valnoj duljini od 600 do 620 nm. Unutar dobivenog spektra tražimo valnu duljinu maksimalne absorbancije te pri njoj očitavamo absorbanciju za sve uzorke. Na temelju dobivenih absorbancija i poznatih koncentracija uzoraka (tablica 2.3.) te uz pomoć tabličnog kalkulatora Microsoft Excel koji ima mogućnost grafičkog prikaza rezultata, računalo nacrtava baždarni pravac koji izgleda kao na slici 2.5. Program koristeći podatke mjerenja na apscisu nanosi vrijednosti koncentracija, a na ordinatu pripadajuće absorbancije. Dobivene parove točaka korigira se metodom najmanjih kvadrata. Jednadžbu pravca izvodi program Microsoft Excel koristeći metodu najmanjih kvadrata. Za neki broj  $n$  parova točaka  $x_i$  i  $y_i$ , koeficijente  $a$  i  $b$  iz jednadžbe 2.2 računa se prema formulama 2.3 i 2.4. Dobiveni koeficijenti koriste se za računanje korigiranih točaka, točnije vrijednosti varijable  $y$  iz jednadžbe 2.2.

Pomoću novodobivenih vrijednosti varijable  $y$  i pomoću poznatih vrijednosti varijable  $x$  crta se regresijski pravac odnosno baždarni pravac prikazan na slici 2.5.

$$Y = aX + b \quad (2.2)$$

$$a = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x_i^2 - n (\bar{x})^2} \quad (2.3)$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x} \quad (2.4)$$

Dobiveni parametar  $b$  označava odsječak na ordinati dok parametar  $a$  nagib pravca koji se može izračunati i prema formuli 2.5.

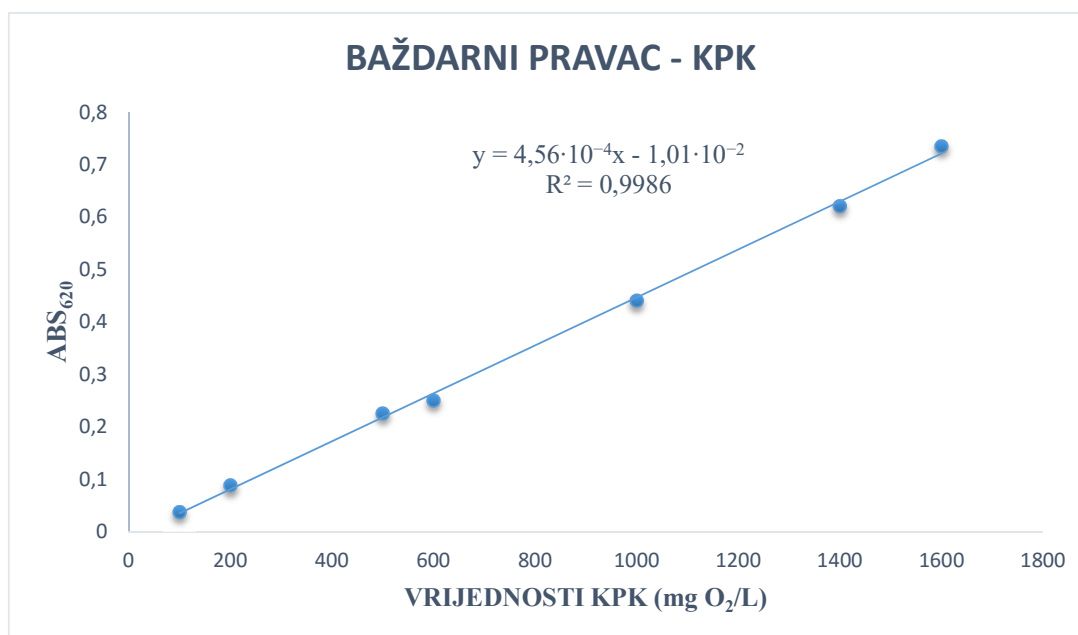
$$a = \frac{\Delta Y}{\Delta X} \quad (2.5)$$

Uz jednadžbu pravca koja je prikazana na slici 2.5., program nam daje uvid i u korelacijski koeficijent  $R^2$ . On nam pokazuje stupanj linearnosti dobivenog pravca odnosno korelaciju između dviju varijebli, a računa se prema formuli 2.6 gdje su  $a$  i  $b$  parametri,  $x_i$  i  $y_i$  parovi točaka odnosno vrijednosti na apscisi i ordinati, a  $\bar{y}$  srednja vrijednost varijable  $y$ .

$$R^2 = \frac{a \sum_{i=1}^n y_i + b \sum_{i=1}^n x_i y_i - n \cdot \bar{y}^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \cdot \bar{y}^2} \quad (2.6)$$



Slika 2.4. Ampule nakon refluksa



Slika 2.5.. Baždarni pravac za određivanje KPK vrijednosti

Tablica 2.3. Prikaz absorbancija standardnih otopina za pripremu baždarnog pravca nakon refluksa

| Broj uzorka | mL standardne otopine KHF, koncentracije 10 000 mg O <sub>2</sub> /L | Vrijednost KPK (mg O <sub>2</sub> /L) | ABS <sub>620</sub> |
|-------------|--|---------------------------------------|--------------------|
| 1.          | 1  | 100                                   | 0,037              |
| 2.          | 2  | 200                                   | 0,088              |
| 3.          | 5  | 500                                   | 0,225              |
| 4.          | 6  | 600                                   | 0,250              |
| 5.          | 10   | 1000                                  | 0,440              |
| 6.          | 14   | 1400                                  | 0,620              |
| 7.          | 16   | 1600                                  | 0,734              |

Određivanje:

Postupak određivanja jednak je pripremi 7 standardnih otopina. U kivete se dodaje 3 mL otopine oksidacijskog sredstva te po 2 mL uzorka otpadne vode. Ukoliko pri samom dodavanju narančasta otopina promijeni boju u tamnozelenu potrebno je uzorak otpadne vode razrijediti destiliranom vodom. Tako pripremljene otopine stavlja se na refluks od 2 sata pri temperaturi od 150 °C. Nakon dva sata uz pomoć spektrofotometra mjerimo absorbanciju. Uz pomoć dobivene jednadžbe pravca (2.7) računa se nepoznatu KPK

vrijednost. Uvrštavanjem izmjerene absorbancije – y u jednadžbu pravca dobivamo KPK vrijednost – x u mg O<sub>2</sub>/L [14].

$$y = 4,56 \cdot 10^{-4}x - 1,01 \cdot 10^{-2} \quad (2.7)$$

y – absorbancija

x – KPK (mg O<sub>2</sub>/L)

### 2.4.3. Postupak određivanja anionskih tenzida MBAS metodom (ISO 7875/1 : 1984)

Za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama koristi se MBAS metoda, standardna metoda prema ISO 7875/1 : 1985.

Neki od reagensa zahtijevaju prethodnu pripremu. U ovom odlomku bit će opisani postupci pripreme tih reagensa te opisan postupak pročišćavanja i određivanja anionskih tenzida.

Priprema reagensa:

#### Etanolna otopina natrijeva hidroksida; c = 0,1 mol/L

Za pripremu 1000 mL ove otopine potrebno je otopiti 4,0 g granula NaOH u 95 % etanolu.

#### Neutralno metilensko modrilo

Potrebno je naglasiti da krutina metilenskog modrila koju se koristi za pripremu otopina, mora biti najveće moguće čistoće.

Za pripremu 1000 mL otopine potrebno je odvagati 0,35 g metilenskog modrila i otopiti u deioniziranoj vodi. Tako pripremljenu otopinu preporuča se ostaviti bar 24 h prije nego li ju se upotrebi a sama otopina stabilna je bar 2 tjedna.

### Kiselo metilensko modrilo

Za pripremu 1000 mL otopine, potrebno je odvagati 0,35 g metilenskog modrila visoke čistoće te otopiti u 500 mL deionizirane vode. Takvoj otopini zatim je potrebno dodati 6,5 mL sulfatne kiseline,  $c = 0,5 \text{ mol/L}$  i dopuniti odmjernu tikvicu deioniziranom vodom do oznake.

### Pufer otopina, pH = 10

Za pripremu 1000 mL ovakve otopine potrebno je otopiti 24 g natrijeva hidrogenkarbonata i 27 g bezvodnog natrijeva karbonata u vodi.

### Standardna otopina NaDBS; $\gamma = 10 \text{ mg/L}$

Za pripremu 1000 mL ovog standarda potrebno je odvagati 0,01 g NaDBS i otopiti u deioniziranoj vodi.

### Uzorkovanje:

Za ovu metodu bitno je da uzorci ne budu skupljani preko sloja pjene. Za prenošenje uzorka preporuča se korištenje staklenih boca, prethodno opranih metanolom. Ukoliko je potrebno kraće konzerviranje uzorka, preporuča se čuvanje uzoraka na  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  dok se za čuvanje duže od 24 h savjetuje korištenje konzervansa kao što je formaldehid čiji je udio od 1 – 40 % pogodan za čuvanje do 4 dana.

### Koncentriranje i separiranje tenzida:

Ukoliko se zna sastav (matrica) otpadne vode i ukoliko uzorak ne pokazuje smetnje, postupak koncentriranja i separiranja tenzida može se preskočiti. Ukoliko se radi o nepoznatom uzorku potrebno je napraviti koncentriranje i separiranje tenzida. Otpadne vode mogu sadržavati tvari koje reagiraju s metilenskim plavilom kao i anionski tenzidi. Za uspješno određivanje anionskih tenzida potrebno je takve tvari odvojiti od anionskih tenzida. Postupak separiranja provodi se pomoću aparature za plinsko odvajanje koja je prikazana na slici 2.2. Za odvajanje anionskih tenzida od mogućih interferenata koristi se etil acetat i plin dušik ili zrak. Aparaturu je potrebno postaviti u dobro ventilirani digestor zbog para etil acetata koje su otrovne i zapaljive. Ukoliko se želi provesti bolje separiranje može se dodati natrijev klorid. Ako volumen uzorka prelazi 500 mL tada se u aparaturu može dodati 100 g krutog natrijeva klorida koji će se otopiti prolaskom zraka ili dušika kroz aparaturu. Ukoliko

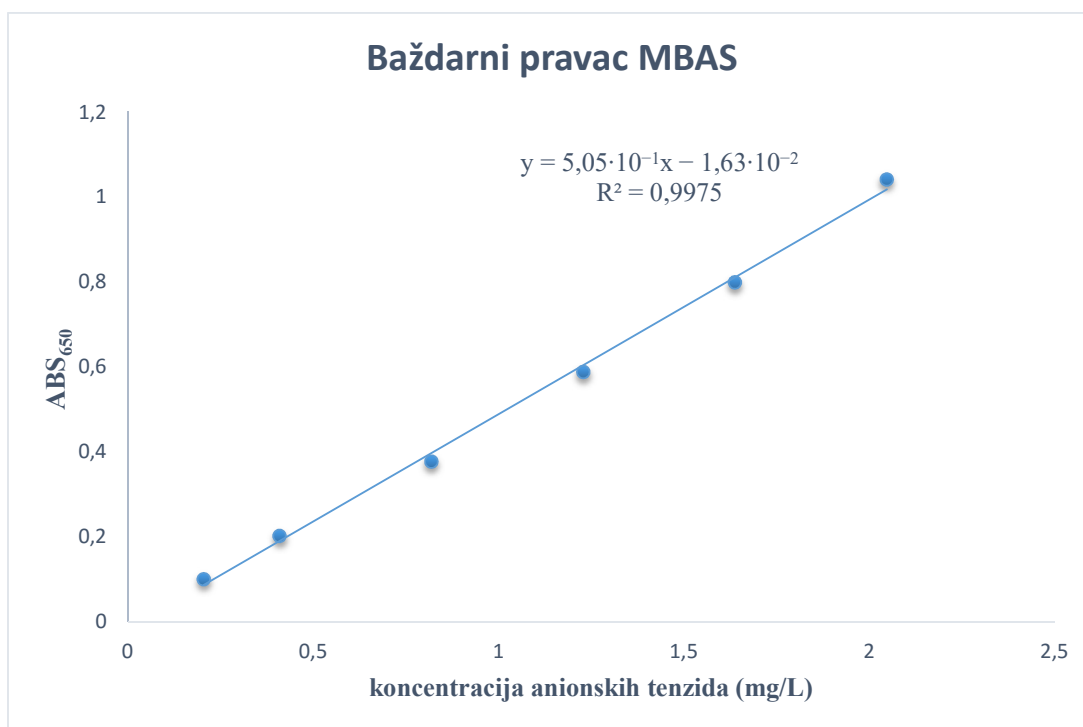
volumen uzorka iznosi manje od 500 mL tada je potrebno otopiti 100 g natrijeva klorida u 400 mL deionizirane vode i dodati u aparaturu. Ukoliko je potrebno, može se dodati još deionizirane vode kako bi tekućina došla do gornjeg čepa na aparatu za separiranje. Uzorku se dodaje još 100 mL etil acetata. U prvi dio aparature – ispiralicu, potrebno je dodati dvije trećine etil acetata i polako pustiti plin. Plin bi trebao strujati od 20 do 50 L/h, uz kontrolu rotametrom. Strujanje ne bi smjelo biti takvo da uzrokuje miješanje faza niti da na površini stvara turbulencije. Plin se propušta pet minuta, a nakon toga se organsku fazu ispušta u lijevak za odjeljivanje. Ukoliko u lijevku ima više od nekoliko mililitara vode, uzorak se vraća u aparaturu i postupak se ponavlja. Ukoliko uzorak ne sadrži vodu, on se ispušta u Erlenmeyer-ovu tikvicu i postupak separiranja se ponavlja s novih 100 mL etil acetata uz propuštanje zraka ili dušika u trajanju od 5 minuta. Organski se dijelovi spoje, a aparatura ispere etil acetatom te se sve doda u Erlenmeyer-ovu tikvicu. Sva otopina se uklanja korištenjem vodene kupelji u zatvorenom digestoru ili korištenjem rotavapora. Ostatak iz tikvice se otapa u 5 mL metanola i 50 mL vode. Tako otopljeni uzorak potrebno je zatim prenijeti u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopuniti do crte deioniziranom vodom.

Priprema slijepa probe:

Kao i kod sličnih metoda i kod ove je potrebno kod svake serije uzoraka raditi slijepu probu. Slijepu probu označava se kao nulti član niza kalibracijskih otopina i njezina koncentracija anionskih tenzida iznosi 0 mg/L.

Izrada kalibracijskog pravca:

U set lijevaka za odjeljivanje od standardne otopine NaDBS-a, koncentracije 10 mg/L redom se pipetira 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 mL te ih se razrijedi vodom na 100 mL prema tablici 2.4. u kojoj su prikazane masene koncentracije izračunate prema formuli 2.8 te izmjerene absorbancije pri valnoj duljini od 650 nm. Ostatak postupka se nastavlja prema određivanju opisanom u sljedećem odjeljku. Dobiveni uzorci se snimaju pomoću spektrofotometra na valnoj duljini od 650 nm, a rezultate se prikazuje grafički kao ovisnost absorbancije o koncentraciji kao što je prikazano na slici 2.6. Jednadžba pravca, korelacijski koeficijent i baždarni (regresijski) pravac prikazani su isto tako na slici 2.6., a dobiveni su na isti način kao i za baždarni pravac kemijske potrošnje kisika, koristeći program Microsoft Excel.



Slika 2.6. Baždarni pravac za MBAS metodu

$$\gamma = c \times M \quad (2.8)$$

Tablica 2.4. Priprema standardnih otopina za izradu baždarnog pravca za MBAS metodu koristeći standardnu otopinu NaDBS,  $M(\text{NaDBS}) = 348,48 \text{ g/mol}$  i prikaz odgovarajućih absorbancija

| Volumen standardne otopine NaDBS, $c = 10 \text{ mg/L}$ na 100 mL | Masena koncentracija tenzida (mg/L) | ABS <sub>650</sub> |
|---|-------------------------------------|--------------------|
| 1,0   | 0,2048                              | 0,100              |
| 2,0   | 0,4095                              | 0,202              |
| 4,0   | 0,8190                              | 0,377              |
| 6,0   | 1,2286                              | 0,588              |
| 8,0   | 1,6381                              | 0,799              |
| 10,0  | 2,0476                              | 1,041              |

## Određivanje:

Prije početka rada, potrebno je dobro postaviti aparaturu i potrebne reagense na dohvata ruke kao što je to prikazano na slici 2.7. U lijevak za odjeljivanje stavlja se 100 mL uzorka koji ukoliko je potrebno može biti razrijeđen vodom na 100 mL, 5 mL neutralne otopine metilenskog modrila, 10 mL pufer otopine (pH = 10) i 15 mL kloroforma. Sastojke se izmućka te se otopine pusti razdvajati dvije minute. Nakon što se slojevi razdvoje donji sloj kloroforma ispušta se u drugi lijevak za odjeljivanje u kojem se nalazi 110 mL deionizirane vode i 5 mL kisele otopine metilenskog modrila. Otopinu je potrebno jednolično mućkati jednu minutu, ali ne presnažno. Slojeve se ostavlja razdvajati dvije minute, a nakon razdvajanja donji sloj kloroforma se ispušta iz lijevka preko vate natopljene kloroformom u odmjernu tikvicu od 50 mL. Ekstrahiranje se ponavlja dva puta s 10 mL kloroforma i ispušta se iz drugog lijevka kroz istu vatu. Vatu je na kraju potrebno isprati kloroformom i odmjernu tikvicu nadopuniti do oznake. Nakon ekstrakcije svo posuđe treba oprati pomoću kromsumporne kiseline, osim lijevaka za odjeljivanje koje se pere u 10 % otopini kloridne kiseline i etanola.

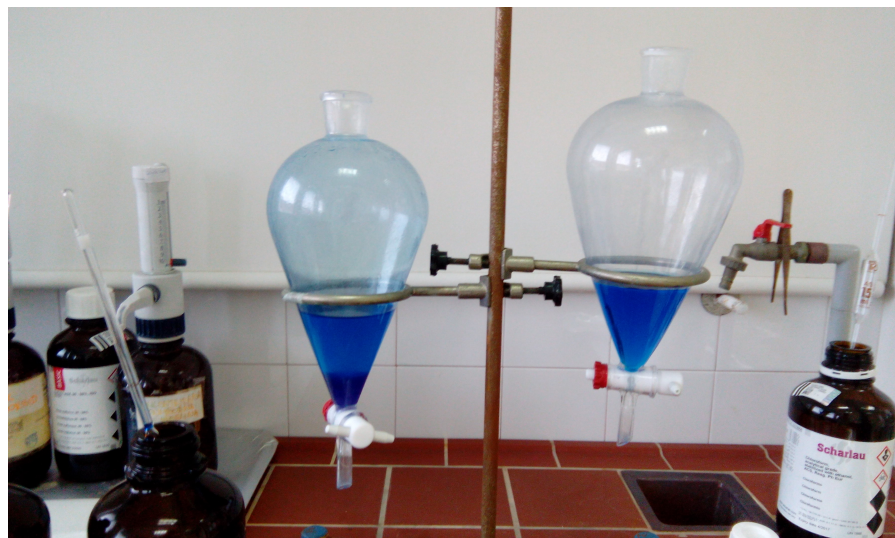
Za svaki set uzoraka priprema se i slijepu probu tako da se ekstrakcijski postupak provede sa 100 mL deionizirane vode. Mjerenje slijepa probe i uzorka nepoznate koncentracije anionskih tenzida provodi se spektrofotometrijski na valnoj duljini od 620 nm. Uvrštavanjem izmjerene absorbancije – y u jednadžbu pravca (2.9) dobivamo koncentraciju anionskih tenzida – x u mg/L. Jednadžba pravca dobivena je pomoću programa Microsoft Excel koji koristi metodu najmanjih kvadrata kako bi odredio parametre jednadžbe. Na osnovi dobivenih parametara program crta baždarni (regresijski) pravac.

$$y = 5,05 \cdot 10^{-1}x - 1,63 \cdot 10^{-2} \quad (2.9)$$

y – absorbancija

x – koncentracija anionskih tenzida (mg/L)





Slika 2.7. Set lijevaka za provedbu MBAS metode

### 3. Rezultati i diskusija

U ovom dijelu bit će prikazani rezultati dobiveni u Laboratoriju za otpadne vode, prehrambene industrije Podravka d.d. Testiranja su rađena na uzorcima prikupljenim na ulazu i izlazu uređaja za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda koji je smješten na lokaciji industrijske zone u Koprivnici.

#### Biokemijska potrošnja kisika

Ulaz uređaja:

Izmjereni pH uzorka iznosio je 6,9 te regulacija pH vrijednosti nije bila potrebna. Za pripremanje uzorka prema tablici 2.1. odabrana su dva mjerna područja: 0 do 800 mg O<sub>2</sub>/L i 0 do 400 mg O<sub>2</sub>/L. To znači da je u dva uzorka od 94 mL dodano 3 kapi inhibitora nitrifikacije (ATU), dok je u treći uzorak od 157 mL dodano 5 kapi ATU. Rezultati su prikazani u tablici 2.5.

Tablica 2.5. Prikaz dobivenih vrijednosti BPK nakon pet dana inkubacije izmjerenih na ulazu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda

| Broj uzorka | Mjerno područje (mg O <sub>2</sub> /L) | Volumen uzorka (mL) | Broj kapi ATU | Dobivena vrijednost BPK <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L) |
|-------------|--|---------------------|---------------|---|
| 1.          | 0 – 800                                | 94                  | 3             | 650   |
| 2.          | 0 – 800                                | 94                  | 3             | 650   |
| 3.          | 0 – 400                                | 157                 | 5             | 500   |

Izlaz uređaja:

Izmjereni pH prikupljenog uzorka iznosio je 7,2 te nije bilo potrebe za reguliranjem pH vrijednosti. Za izlaz je prema tablici 2.1. odabrano mjerno područje 0 do 40 mg O<sub>2</sub>/L te je uzorku od 428 mL dodano 10 kapi inhibitora nitrifikacije (ATU). Na isti način provedena su tri paralelna mjerenja u istom području s jednakim volumenom, brojem kapi ATU te je svaki put dobivena ista BPK<sub>5</sub> vrijednost koja je iznosila 10 mg O<sub>2</sub>/L.

#### Kemijska potrošnja kisika

Prije određivanja kemijske potrošnje kisika, napravljen je baždarni pravac na način opisan u poglavlju 2.4.2. Mjerenje je provedeno UV-VIS spektrofotometrom na valnoj duljini od 620 nm. Dobivene absorbancije prikazane su grafički u ovisnosti o koncentraciji standardnih otopina na slici 2.5. na kojoj se može očitati i R<sup>2</sup> vrijednost koja nam pokazuje pozitivnu i uspješnu korelaciju između absorbancije i koncentracije. Rezultate mjerenja se može vidjeti u tablici 2.3. u kojoj su prikazani brojevi uzoraka s odgovarajućim vrijednostima KPK dobivenim prema formuli 2.10.

$$\gamma_1 \times V_1 = \gamma_2 \times V_2 \quad (2.10)$$

Nakon računalno dobivene jednadžbe pravca, koncentracija otopljenog kisika nepoznatog uzorka izračunava se na način opisan u poglavlju 2.4.2. Korištena su tri paralelna uzorka za određivanje koncentracije otopljenog kisika na ulazu u uređaj za pročišćavanje i tri paralelna uzorka za određivanje koncentracije otopljenog kisika na izlazu uređaja za pročišćavanje.

Rezultati za ulaz i izlaz:

U tablicama 2.6. i 2.7. prikazane se dobivene vrijednosti KPK s pripadajućim absorbancijama za uzorke prikupljene na ulazu i izlazu uređaja za pročišćavanje. Iz dobivenih KPK vrijednosti kao konačni rezultat određena je srednja vrijednost prema formuli 2.12 te standardna devijacija ( $\sigma$ ) prema formuli 2.14 koja nam pokazuje prosječno odstupanje od srednje vrijednosti. Standardna devijacija ima relativno veliku vrijednost zbog malog broja mjerenih podataka uključenih u izračun.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n} \quad (2.11)$$

$$\overline{\text{KPK}} = \frac{\text{KPK}_1 + \text{KPK}_2 + \text{KPK}_3}{3} \quad (2.12)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.13)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(\text{KPK}_1 - \overline{\text{KPK}})^2 + (\text{KPK}_2 - \overline{\text{KPK}})^2 + (\text{KPK}_3 - \overline{\text{KPK}})^2}{3}} \quad (2.14)$$

Tablica 2.6. Vrijednosti KPK s pripadajućim absorbancijama za uzorke prikupljene na ulazu uređaja za pročišćavanje

| Broj uzorka | Absorbancija                                   | KPK (mg O <sub>2</sub> /L) |
|-------------|--|----------------------------|
| 1.          | 0,525  | 1173,46                    |
| 2.          | 0,523  | 1169,08                    |
| 3.          | 0,529  | 1182,24                    |
|             | $\overline{\text{KPK}}$ (mg O <sub>2</sub> /L) | <b>1174,93</b>             |
|             | $\sigma$ (mg O <sub>2</sub> /L)                | <b>5,44</b>                |

Tablica 2.7. Vrijednosti kemijske potrošnje kisika s pripadajućim absorbancijama za uzorke prikupljene na izlazu uređaja za pročišćavanje

| Broj uzorka | Absorbancija                                   | KPK (mg O <sub>2</sub> /L) |
|-------------|--|----------------------------|
| 1.          | 0,044  | 118,64                     |
| 2.          | 0,046  | 123,03                     |
| 3.          | 0,042  | 114,25                     |
|             | $\overline{\text{KPK}}$ (mg O <sub>2</sub> /L) | <b>118,64</b>              |
|             | $\sigma$ (mg O <sub>2</sub> /L)                | <b>3,68</b>                |

Dobiveni rezultati mogu se prikazati i na ovaj način:

$$KPK = \overline{KPK} \pm \sigma \quad (2.15)$$

S obzirom na jednadžbu 2.15 rezultati dobiveni spektrofotometrijskim određivanjem KPK vrijednosti su:

$$\text{ULAZ UREĐAJA} \quad KPK = (1175 \pm 5) \quad (2.16)$$

$$\text{IZLAZ UREĐAJA} \quad KPK = (119 \pm 4) \quad (2.17)$$

### Anionski tenzidi

Prije određivanja koncentracije anionskih tenzida u uzorku otpadne vode pomoću MBAS metode napravljena je baždarna krivulja. Postupak ekstrakcije iz standardnog uzorka jednak je kao i za nepoznati uzorak, a kao standard korištena je otopina NaDBS-a koncentracije 10 mg/L. Prema dobivenim absorbancijama i poznatim koncentracijama standardnih uzoraka pripremljena je baždarna krivulja prikazana na slici 2.6. Podatci mjerenja, koncentracije dobivene prema formuli 2.8. i volumeni radnog standarda na 100 mL otopine prikazani su u tablici 2.4.

Anionski tenzidi su određeni MBAS metodom prema ISO standardu 7875/1 : 1984. Metoda je prikladna za određivanje niskih koncentracija anionskih tenzida u površinskim i otpadnim vodama. Ispitanom uzorku poznata je matrica pa pročišćavanje i koncentracija uzorka s etil acetatom kroz aparaturu za plinsko odvajanje nije bilo potrebno. U prvom određivanju javile su se interferencije koje su uklonjene temeljitim pranjem posuđa u kromsumpornoj kiselini i pranjem lijevaka za odjeljivanje u otopini kloridne kiseline i etanola. Određivanje anionskih tenzida je ponovljeno sa svježim otopinama metilenskog modrila i svježe otvorenim kloroformom.

Ulaz uređaja:

Uzorak je zbog stvaranja emulzije između slojeva razrijeđen pet puta s destiliranom vodom, a kao krajnji rezultat uzeta je srednja vrijednost triju mjerenja izračunata prema formuli 2.19. te je prikazana standardna devijacija izračunata prema formuli 2.21. Dobiveni rezultati, apsorbancije i koncentracije prikazane su u tablici 2.8.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n} \quad (2.18)$$

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3}{3} \quad (2.19)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.20)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(\gamma_1 - \bar{\gamma})^2 + (\gamma_2 - \bar{\gamma})^2 + (\gamma_3 - \bar{\gamma})^2}{3}} \quad (2.21)$$

Tablica 2.8. Vrijednosti koncentracije anionskih tenzida s pripadajućim apsorbancijama za uzorke otpadne vode prikupljene na ulazu pročišćivača

| Redni broj   | Apsorbancija | Koncentracija<br>anionskih tenzida<br>(mg/L) | Koncentracija<br>anionskih tenzida · 5<br>(mg/L) |
|--|--------------|--|--|
| 1.   | 0,077        | 0,185  | 0,925  |
| 2.   | 0,081        | 0,193  | 0,965  |
| 3.   | 0,072        | 0,175  | 0,875  |
| $\bar{\gamma}(\text{anionskih tenzida} \cdot 5)/\text{mg/L}$ |              |  | <b>0,923</b>                                     |
| $\sigma \text{ (mg/L)}$                                      |              |  | <b>0,04</b>                                      |

S obzirom na tablični prikaz, rezultate možemo prikazati i na sljedeći način:

$$\gamma = \bar{\gamma} \pm \sigma \quad (2.22)$$

$$\gamma = (0,92 \pm 0,04) \quad (2.23)$$

Izlaz uređaja:

Ovaj uzorak nije stvarao emulziju tako da razrjeđenje nije bilo potrebno. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2.9., a kao krajnji rezultat određena je srednja vrijednost masene koncentracije anionskih tenzida u uzorku otpadne vode prema jednadžbi 2.19 te standardna devijacija prema formuli 2.21 kao pokazatelj odstupanja od srednje vrijednosti. S obzirom na standardnu devijaciju, rezultat možemo prikazati prema jednadžbi 2.24.

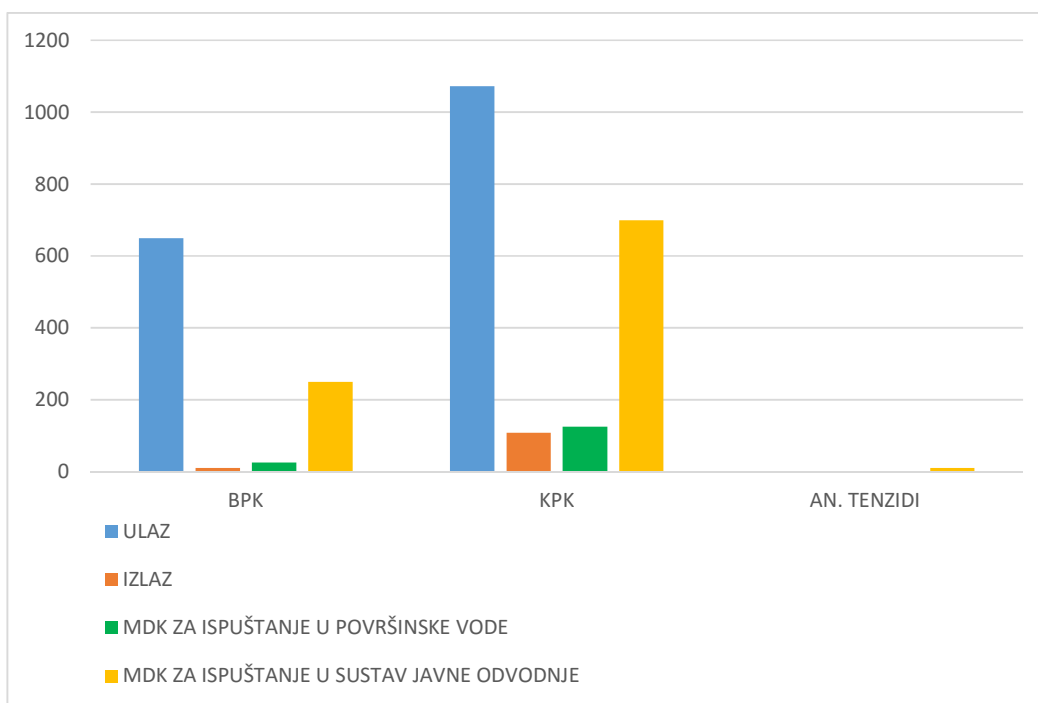
Tablica 2.9. Vrijednosti koncentracije anionskih tenzida s pripadajućim absorbancijama za uzorke otpadne vode prikupljene na izlazu pročišćivača

| Redni broj  | Absorbancija | Koncentracija<br>anionskih tenzida<br>(mg/L) |
|---|--------------|--|
| 1.  | 0,059        | 0,149  |
| 2.  | 0,049        | 0,129  |
| 3.  | 0,052        | 0,135  |
| $\bar{\gamma}(\text{anionskih tenzida} \cdot 5)/$ |              | <b>0,138</b>                                 |
| mg/L  |              | <b>0,01</b>                                  |
| $\sigma$ (mg/L)                                   |              |  |

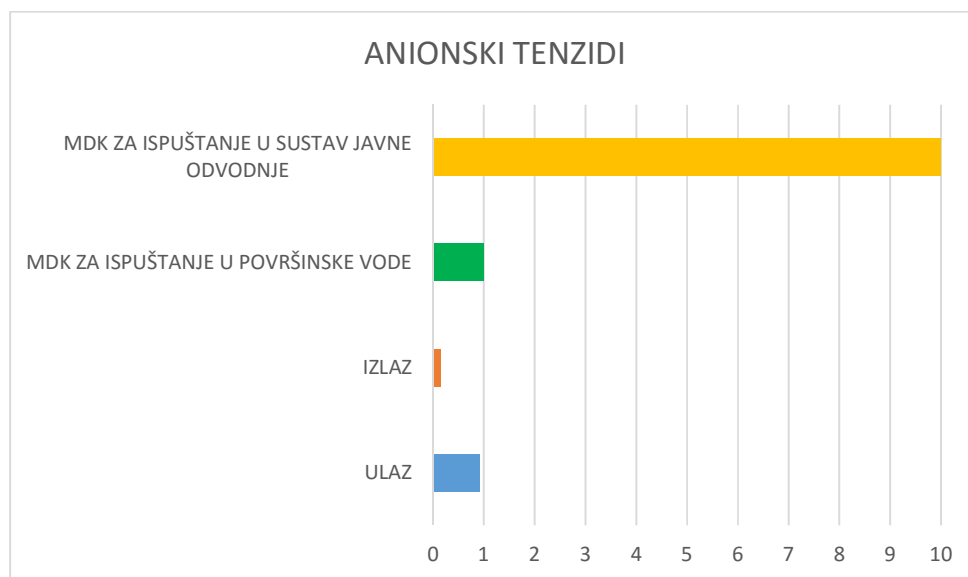
$$\gamma = (0,14 \pm 0,01) \quad (2.24)$$

Kako bi imali pregledniji prikaz dobivenih rezultata na ulazu i izlazu uređaja, rezultati su još jednom prikazani na slikama 2.8. i 2.9. Na slici 2.8. prikazana su sva tri mjerena paramtera, dok je na slici 2.9. prikazan odnos anionskih tenzida na ulazu i izlazu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Također, prikazan je i odnos dobivenih vrijednosti s maksimalno dozvoljenim koncentracijama (MDK) za prikazane parametre na obje slike.

Prema slici 2.8. možemo zaključiti da se BPK<sub>5</sub> vrijednost smanjila za 98,46 %, dok je KPK vrijednost pala za 89,90 %. Što se tiče anionskih tenzida, razgrađeno je 0,785 mg/L što odgovara postotku od 85,05 %. Svi podatci i vrijednosti sukladni su odredbama *Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* [31 – 34] i *Vodopravne dozvole* [35] te ukazuju na izvrsno stanje i dobar rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.



Slika 2.8. Odnos ispitanih parametara na ulazu i izlazu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda te usporedba dobivenih vrijednosti s MDK vrijednostima s obzirom na mjesto ispuštanja



Slika 2.9. Odnos anionskih tenzida na ulazu i izlazu pročišćivača otpadnih voda te usporedba dobivenih vrijednosti s MDK vrijednostima s obzirom na mjesto ispuštanja otpadnih voda

## 4. Metodički dio nastavne jedinice „Voda“

Cilj ove nastavne jedinice je upoznati učenike s važnosti vode za život, upoznati ih s njenim svojstvima te razviti ekološku svijest i odgovornost kao pojedinca i zajednice. Za obradu ove nastavne jedinice predviđen je jedan školski sat, a detaljna razrada sata opisana je u pripremi. Prije sata potrebno je namjestiti učionicu i pripremiti kemikalije i potreban pribor za provedbu eksperimenta koji je naveden u dodatku ove pripreme.

### 4.1. Priprema

|   |  |   |                 |
|---|--|---|-----------------|
| <b>Predmetni profesor-nastavnik: Matej Dobrić</b>   |  | Odjel   | Datum           |
| <b>Nastavni predmet:</b> Kemija   |  | 7.  | 6. srpanj 2016. |
| Veza s predmetom: biologija, fizika   |  |   |                 |
| <b>Nastavna jedinica:</b> Voda  |  |   |                 |
| <b>CILJ</b>   | Učenik će steći znanja o važnosti vode za život te razviti ekološku svijest i odgovornost.   |   |                 |
| <b>ZADATCI</b>  | <b>ODGOJNI:</b> Učenik će komunicirati, sudjelovati u kolektivu, razviti i iskazati svoje stavove, te upoznati stavove drugih.   |   |                 |
|   | <b>OBRAZOVNI:</b> Učenik će upoznati pojmove i procese vezane uz vodu u prirodi kao što su vrste voda, anomalija vode, kruženje vode u prirodi i gospodarenje otpadnim vodama (kognitivni proces). Učenik će steći i razviti interes za iznošenjem vlastitog kao i prihvaćanjem tuđeg stava vezanog uz dano gradivo (afektivni proces). Učenik će razviti sposobnosti i vještine pri izradi pokusa te na temelju pokusa dobiti produkt i iznijeti zaključak (psihomotorički proces). Po završetku pokusa učenici će zapisati svoja opažanja i zaključak, te nacrtati skicu pokusa. |   |                 |
| <b>ISHODI</b>   | Učenik će nabrojati vrste voda, opisati kruženje vode u prirodi, protumačiti anomaliju vode te usporediti svojstva tvrde i meke vode.  |   |                 |
| <b>TIP SATA:</b> Obrada novog sadržaja  |  |   |                 |
| <u>Uvod (motivacija):</u> (5 min)   |  | Metode i oblici rada (MOR), primijenjena nastavna sredstva (NS) |                 |
| <b>Napomena:</b> grupni rad, učenicima reći da formiraju grupe prema postojećem dogovoru s početka školske godine.                          |  |   |                 |
| Nakon pozdrava, upoznati učenike sa sadržajem današnjeg nastavnog sata te im reći kako će danas svi sudjelovati u grupnom izvođenju pokusa. |  |   |                 |



|   |  |
|---|--|
| <p>Učenike upoznati s važnošću vode za život i postaviti sljedeća pitanja:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Gdje se oko nas nalazi voda?<br/>Očekivani odgovor: mora, jezera, rijeke, oblaci,...</li> <li>2. Od prethodno nabrojanih, koje su stajaćice, a koje tekućice?<br/>Očekivani odgovor: stajaćice su mora i jezera, a tekućice su rijeke i potoci.</li> </ol> <p>Učenicima objasniti da postoje vode različitih sastava, kao što su mineralne vode, podzemne vode, otpadne vode, itd.</p> <p>Učenicima objasniti da vode ima u zraku te im napomenuti da je jedan od današnjih zadataka naučiti proces kruženja vode u prirodi.</p> <p>Učenicima postaviti pitanje:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>3. Što mislite, kuda odlaze upotrijebljene vode iz naših domova?<br/>Očekivani odgovor: u kanalizaciju.</li> </ol> <p>Složiti se s njihovim odgovorom, ali upozoriti ih da to nije krajnji put otpadnih voda, a što mogu zaključiti iz načina na koji je postavljeno pitanje. Prilog „Kuda“ označuje put kojim se netko ili nešto kreće.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>4. A kamo odlaze upotrijebljene vode iz domaćinstva?<br/>Očekivani odgovor: u kanalizaciju, Dravu, Dunav i konačno u Crno more.</li> </ol> | <p>MOR:<br/>Frontalni oblik</p> <p>Razgovor</p> <p>NS: Ploča i kreda</p> |
|---|--|

|   |   |
|---|---|
| <p><u>Glavni dio:</u> (30 min)</p> <p>Ponavljanje:</p> <p>Ponoviti agregacijska stanja vode (led, tekuća voda, vodena para).</p> <p>Voda:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- čini veći dio živog svijeta, a ljudski organizam sadrži 70 % vode</li> <li>- nije čista tvar, a u prirodi otapa kisik, ugljikov dioksid i minerale iz tla</li> </ul> <p>Vrste voda</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- meke vode → sadrže malo ili ništa otopljenih tvari</li> <li>- tvrde vode → sadrže puno otopljenih tvari</li> <li>- mineralne vode → sadrže otopljene minerale iz tla</li> <li>- destilirana voda → kemijski čista voda</li> <li>- redestilirana voda → dobiva se višestrukom destilacijom</li> </ul> | <p>MOR:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- frontalni oblik rada</li> <li>- rad u grupi</li> </ul> <p>NS:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- kemijsko posuđe (satno staklo, drvena hvataljka)</li> </ul> |
|---|---|

|  |   |
|--|---|
| <p>Pokus: Voda – smjesa tvari</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- upozoriti učenike na opasnosti rukovanja plamenikom</li><li>- dati im jasne upute izvođenja pokusa</li><li>- provesti pokuse jedan s destiliranom vodom i jedan s vodom iz slavine te zapisati opažanja i zaključak kao i skicirati pokus</li></ul> <p>Anomalija vode</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- najveća gustoća vode je pri 4 °C</li><li>- led pluta na vodi</li></ul> <p>Upitati učenike zašto led pluta na vodi.</p> <p>Očekivani odgovor: manje je gustoće od vode.</p> <p>Video: <a href="https://www.youtube.com/watch?v=86ChgK38EIA">https://www.youtube.com/watch?v=86ChgK38EIA</a></p> <p>Fizikalna svojstva vode</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- ledište na 0 °C</li><li>- vrelište na 100 °C</li><li>- gustoća pri 25 °C iznosi 0,9979 g/cm<sup>3</sup></li></ul> <p>Kruženje vode u prirodi</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- isparavanjem vode iz površinskih voda dolazi do nakupljanja vode u atmosferi koja se u obliku padalina vraća na zemlju</li></ul> <p>Gospodarenje otpadnim vodama</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- otpadne vode sadrže puno štetnih tvari kao i mikroorganizama</li><li>- potrebno pročišćavanje prije ispuštanja u prirodu – upozoriti na važnost i potaknuti na razmišljanje i razvijanje ekološke svijesti</li><li>- pokazati postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda (slika na prezentaciji)</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>- plamenik</li><li>- šibice</li><li>- zaštitne naočale</li><li>- kapaljka</li><li>- destilirana voda</li><li>- voda iz slavine</li><li>- ploča</li><li>- kreda</li><li>- bilježnica i pribor za pisanje</li></ul> |
|--|---|

|  |  |
|--|--|
| <p><b>Završni dio: (10 min)</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- ponoviti gradivo postavljanjem pitanja<ol style="list-style-type: none"><li>1. Što je voda?</li><li>2. Koje su vrste voda?</li><li>3. Je li voda čista tvar?</li><li>4. Na kojoj temperaturi voda ima najveću gustoću?</li><li>5. Zašto je bitno pročišćavati otpadne vode?</li></ol></li><li>- podijeliti im radni listić za domaću zadaću</li></ul> <p>Pozdravljam razred na kraju sata.</p>   | <p><b>Metode i oblici rada, primijenje na nastavna sredstva</b></p> <p>MOR:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- frontalni oblik</li><li>- razgovor</li></ul> <p>NS:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- bilježnica i pribor za pisanje</li></ul> |
| <p><b>Prikaz sadržaja na školskoj ploči</b></p> <p><i>Plan ploče:</i></p> <p style="text-align: center;"><b>VODA</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- čovjekov organizam sadrži 70 % vode</li><li>- voda u prirodi otapa kisik, ugljikov dioksid i minerale</li></ul> <p><b>POKUS</b>                      Voda – smjesa tvari</p> <p>Opažanja:</p> <p>Zaključak:</p> <p>Skica:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- ledište na 0 °C</li><li>- vrelište na 100 °C</li><li>- gustoća pri 25 °C iznosi 0,9979 g/cm<sup>3</sup></li><li>- najveća gustoća vode je pri 4 °C</li><li>- otpadne vode potrebno je pročistiti prije ispuštanja u prirodu</li></ul> |  |
| <p><b>Zadaće za učenike:</b><br/>Riješiti radni listić za domaću zadaću.</p>   |  |

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| <p>Literatura, izvori za učenika:</p> <p>[38] Sanja Lukić, Marijan Varga, Ivana Dujmović, Nataša Trenčevska, Dušanka Volarević, KEMIJA 7, Školska knjiga, Zagreb, 2014.</p> <p>[39]<br/><a href="http://www.eduvizija.hr/portal/lekcija/7-razred-kemija-voda">http://www.eduvizija.hr/portal/lekcija/7-razred-kemija-voda</a></p> | <p>Napomena:</p>                |
| <p>Literatura, izvori za nastavnika:</p> <p>Sanja Lukić, Marijan Varga, Ivana Dujmović, Nataša Trenčevska, Dušanka Volarević, KEMIJA 7, Školska knjiga, Zagreb, 2014.</p> <p>M. S. Silberberg, Chemistry, fourth edition, Mcdraw-Hill Higher Education, NY, 2006</p>  | <p>Komentari nakon nastave:</p> |



### 4.3. Upute za izradu pokusa

#### POKUS (sedmi razred osnovne škole)

#### Voda je smjesa tvari

Izradio: Matej Dobrić

Datum: 7. srpnja 2016.

Pribor:

- satno staklo, drvena hvataljka, kapalica, plamenik, šibice, zaštitne naočale

Kemikalije:

- voda iz slavine, destilirana voda

Prije početka izvođenja pokusa provjerite imate li potreban pribor i kemikalije na stolu.

**OPREZ!!!**

**RAD S PLAMENIKOM**

Postupak:

Na satno staklo kapnite nekoliko kapi destilirane vode. Stavite zaštitne naočale i oprezno zapalite plamenik te prinesite satno staklo iznad plamena držeći za drvenu hvataljku. Prilikom zagrijavanja pazite na druge učenike oko vas. Pazite da vam se drvena hvataljka ne zapali. Isto ponovite i s vodom iz slavine.

Zapišite u bilježnicu opažanja, zaključak te skicirajte pokus.

## 5. Zaključak

U današnje vrijeme voda je izuzetno cijenjen resurs pa je tako i njezina kakvoća od velike važnosti i značaja. U svijetu se količina pitke vode svakodnevno smanjuje, a ukoliko ne vodimo brigu o pročišćavanju otpadnih voda, slično bi se moglo dogoditi i kod nas. Upravo je zbog toga bitna stalna kontrola i ispitivanje otpadnih voda koje se otpušta u prirodu. Isto tako bitna je kontrola i održavanje pročišćivača otpadnih voda, a u praćenju rada i ispravnosti uređaja pomažu nam upravo dva parametra obrađena u ovom diplomskom radu –  $BPK_5$  i KPK. Omjer ove dvije vrijednosti ne bi trebao prelaziti vrijednost 1,5. Povećane vrijednosti omjera KPK/ $BPK_5$  ukazuju na dodatna opterećenja otpadnih voda.

Kako niti jedna industrija ne može bez održavanja, tako u sastav industrijskih otpadnih voda ulaze i anionski tenzidi. Industrijske otpadne vode u svom sastavu sadrže sve manje anionskih tenzida što nam pokazuju i dobiveni rezultati. Anionske tenzide postupno se zamjenjuje neionskim, biorazgradivim tenzidima. Anionski tenzidi, koje se još upotrebljava moraju isto tako biti biorazgradivi, a kolika je njihova razgradnja unutar pročišćivača otpadnih voda pokazuje nam činjenica da je razgrađeno 85 % anionskih tenzida.

Prema prikazanim rezultatima možemo zaključiti da dobivene vrijednosti ukazuju na vrlo dobar rad uređaja za pročišćavanje industrijskih otpadnih vodama. Prema vrijednostima propisanim zakonom, otpadne vode na izlazu spomenutog uređaja su dovoljno dobre kakvoće za ispuštanje u vanjske površinske vode. Bez obzira na to, u konkretnom slučaju, vode s izlaza uređaja ne ispušta se u prirodu već se ispušta u sustav javne odvodnje gdje prolaze još jedan proces pročišćavanja na gradskom uređaju za pročišćavanje.

Obradom nastavne jedinice „Voda“ učenik će steći znanja o važnosti vode za život te razviti ekološku svijest i odgovornost. Tijekom školskog sata učenik će komunicirati, sudjelovati u kolektivu, razviti i iskazati svoje stavove, te upoznati stavove drugih. Prolaskom kroz nastavnu jedinicu učenik će proći kroz kognitivni, afektivni i psihomotorički proces učenja. Provođenjem pokusa, učenici su vježbali korištenje i rukovanje laboratorijskim priborom te su zaključili da je vodovodna voda smjesa tvari, a destilirana voda čista tvar. Kao dodatni zadatak pripremljen je i radni listić koji učenika potiče na razmišljanje i korištenje prethodno stečenog znanja.

## 6. Literatura

- [1] M. Glancer-Šoljan, T. L. Dragičević, V. Šoljan, S. Ban, *Biohnologija u zaštiti okoliša – Interna skripta*, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, (n/d)
- [2] [http://www.zivotinje.rs/upload/vesti/textImagesNovi/slike\\_2/Cvetanje%20vode/BeFunky\\_39EE5E31-D7E5-4AD0-9690-98108744B1F5\\_cx0\\_cy2\\_cw0\\_mw1024\\_s\\_n\\_rl.jpg.jpg](http://www.zivotinje.rs/upload/vesti/textImagesNovi/slike_2/Cvetanje%20vode/BeFunky_39EE5E31-D7E5-4AD0-9690-98108744B1F5_cx0_cy2_cw0_mw1024_s_n_rl.jpg.jpg)  
(15.6.2016.)
- [3] <http://www.croenergo.eu/Images/im.ashx?Id=1073> (15.6.2016.)
- [4] C. Baird, M. Cann, *Environmental Chemistry 5th Edition*, W. H. Freeman and Company, New York, 2012.
- [5] [https://www.rki.de/SharedDocs/Bilder/InfAZ/Vibrio\\_cholerae/EM\\_Leo\\_7-02b\\_Vibrio\\_cholerae\\_JPG.jpg?\\_\\_blob=publicationFile&v=4](https://www.rki.de/SharedDocs/Bilder/InfAZ/Vibrio_cholerae/EM_Leo_7-02b_Vibrio_cholerae_JPG.jpg?__blob=publicationFile&v=4) (15.6.2016.)
- [6] [http://www.rcsb.org/pdb/images/4QPI\\_bio\\_r\\_500.jpg?bioNum=1](http://www.rcsb.org/pdb/images/4QPI_bio_r_500.jpg?bioNum=1) (15.6.2016.)
- [7] [http://www.cdc.gov/dpdx/images/cryptosporidiosis/Crypto\\_saf4\\_web.jpg](http://www.cdc.gov/dpdx/images/cryptosporidiosis/Crypto_saf4_web.jpg) (15.6.2016.)
- [8] NG W. Jern, *Industrial Wastewater Treatment*, Imperial College Press, London, 2006.
- [9] <http://www.aquavmv.hr/media/aktivni-mulj.jpg> (15.6.2016.)
- [10] [http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/structure9/198/mfcd00004940.eps/\\_jcr\\_content/renditions/mfcd00004940-medium.png](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/structure9/198/mfcd00004940.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00004940-medium.png) (18.6.2016.)
- [11] [http://inspectapedia.com/septic/BOD\\_Curve\\_025\\_USGS.jpg](http://inspectapedia.com/septic/BOD_Curve_025_USGS.jpg) (18.6.2016.)
- [12] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_06\\_80\\_1681.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html) (21.6.2016)
- [13] L. S. Clescerl, A. E. Greenberg, A. D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Denver, 1999.
- [14] Interni spisi Laboratorija za otpadne vode, prehrambene industrije Podravka d.d.
- [15] [http://www.balman.co.kr/CustomIMG/Product/Analysis-DR2500\(HACH\)-L.jpg](http://www.balman.co.kr/CustomIMG/Product/Analysis-DR2500(HACH)-L.jpg)  
(18.6.2016.)



- [16] International Organization for Standardization Surface active agents, Detergents, Determination of anionic-active matter by manual or mechanical direct two-phase titration procedure, ISO 2271, Geneva, Switzerland, 1989.
- [17] <http://slidegur.com/doc/1245384/odabrana-poglavlja-analiti%C4%8Dke-kemije> (18.6.2016.)
- [18] M. Dobrić, *Određivanje anionskih tenzida titracijom u dvije faze u realnom sustavu – završni rad*, Odjel za kemiju, Osijek, 2014.
- [19] International Organization for Standardization, Water quality, Determination of surfactants, Part 1: Determination of anionic surfactants by the methylene blue spectrometric method, ISO 7875/1, Geneva, Switzerland, 1984.
- [20] <http://www.paul-ehrlich.de/img/methyleneblue.gif> (18.6.2016.)
- [21] T. P. Knepper, D. Barceló, P. de Voogt, *Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment*, Elsevier, New York, 2003.
- [22] <http://mena-water.de/product/1-4belt-dxb1.jpg> (18.6.2016.)
- [23] [http://nitttrc.ac.in/four%20quadrant/eel/quadrant%20-%201/exp13\\_pdf.pdf](http://nitttrc.ac.in/four%20quadrant/eel/quadrant%20-%201/exp13_pdf.pdf) (21.5.2016)
- [24] [http://nitttrc.ac.in/Four%20quadrant/eel/Quadrant%20-%201/exp12\\_pdf.pdf](http://nitttrc.ac.in/Four%20quadrant/eel/Quadrant%20-%201/exp12_pdf.pdf)
- [25] O. Thomas, C. Burgess, *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Elsevier, New York, 2007.
- [26] <http://slidegur.com/doc/1245384/odabrana-poglavlja-analiti%C4%8Dke-kemije> (18.6.2016.)
- [27] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009\\_12\\_153\\_3744.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_153_3744.html) (22.7.2016.)
- [28] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2011\\_11\\_130\\_2612.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2011_11_130_2612.html) (22.07.2016.)
- [29] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_05\\_56\\_1139.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_05_56_1139.html) (22.07.2016.)
- [30] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014\\_02\\_14\\_279.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_02_14_279.html) (22.07.2016.)
- [31] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_06\\_80\\_1681.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html) (22.07.2016.)
- [32] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014\\_04\\_43\\_801.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_04_43_801.html) (22.07.2016.)

- [33] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015\\_03\\_27\\_579.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_03_27_579.html) (22.07.2016.)
- [34] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2016\\_01\\_3\\_22.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2016_01_3_22.html) (22.07.2016.)
- [35] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_06\\_74\\_1489.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_74_1489.html) (22.07.2016.)
- [36] [http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2010\\_06\\_78\\_2256.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2010_06_78_2256.html) (21.6.2016.)
- [37] <https://www.google.hr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwib86rUNnNAhXJ6xQKHxqyAvYQjRwIBw&url=http%3A%2F%2Feurlex.europa.eu%2Flegalcontent%2FEN%2FTXT%2F%3Furi%3DCELEX%253A02004R064820150601&bvm=bv.126130881,d.d24&psig=AFQjCNHklAZuEgXGoWco84A4CDyhbui4bA&ust=1467726291251014> (22.6.2016.)
- [38] Sanja Lukić, Marijan Varga, Ivana Dujmović, Nataša Trenčevska, Dušanka Volarević, KEMIJA 7, Školska knjiga, Zagreb, 2014.
- [39] <http://www.eduvizija.hr/portal/lekcija/7-razred-kemija-voda> (10.7.2017.)