

Određivanje aniona i kationa u uzorcima prerađene i ne prerađene vode uporabom spektrofotometrije, ionske kromatografije i voltametrije

Jaković, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:081604>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-30**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Lucija Jaković

**Određivanje aniona i kationa u uzorcima prerađene i
neprerađene vode uporabom spektrofotometrije, ionske
kromatografije i voltametrije**

Diplomski rad

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

Neposredne voditeljice: dr.sc. Anamarija Stanković

Jelena Vešligaj Turkalj

Osijek, 2019.

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

Zahvale

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Martini Medvidović-Kosanović, dr.sc. Anamariji Stanković, dr.sc Jeleni V. Turkalj i dr. sc. Željki Romić na stručnim savjetima i nesebičnoj pomoći koju su mi pružile tijekom izrade diplomskog rada.

Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje, bratu Mateju i sestri Josipi koji su uvijek vjerovali u mene i bez kojih sve ovo ne bi bilo moguće. Hvala vam na pruženoj ljubavi, podršci i vjeri u mene tijekom cijelog studiranja.

Hvala mojim prijateljicama Maji, Sandri i Anamariji koje su me uvijek motivirale i bile moja podrška.

Hvala mojoj najdražoj kolegici Musi koja je moje studentske dane učinila ljepšim i zanimljivijima, od upisa pa sve do završetka studija.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Određivanje aniona i kationa u uzorcima prerađene i neprerađene vode uporabom spektrofotometrije, ionske kromatografije i voltometrije

Lucija Jaković

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju,
Mentor: doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

Sažetak

Rad je baziran na spektrofotometrijskoj analizi prerađene i neprerađene vode u trajanju od 5 tjedana. Spektrofotometrijskom analizom određivana je koncentracija mangana, željeza i amonijaka u vodi. Drugi dio rada bazira se na kromatografskoj analizi gdje su određivane koncentracije amonijevih (NH_4^+), nitratnih (NO_3^-), nitritnih (NO_2^-) i sulfatnih (SO_4^{2-}) iona. Koncentracija ukupnog arsena (As^{3+} i As^{5+} iona) određena je anodnom „stripping“ voltametrijom dok je za određivanje arsenitnih iona (As^{3+}) korištena diferencijalna pulsna voltometrija sa modificiranom elektrodom od staklastog ugljika.

Cilj istraživanja bio je određivanje koncentracije navedenih kationa i aniona u prerađenoj i neprerađenoj vodi. Dobivene vrijednosti uspoređene su sa zakonskim regulativama. Uzimanje uzoraka vode koji su se koristili za ispitivanja mora se vršiti prema zakonom propisanim postupcima. Svrha redovitog praćenja odgovarajućih parametara je dobivanje osnovnih podataka o fizikalno-kemijskoj i mikrobiološkoj kvaliteti vode za ljudsku potrošnju te podataka o učinkovitosti rada postrojenja.

Diplomski rad obuhvaća: 71 stranicu, 54 slika, 14 tablica, 27 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: prerađena i neprerađena voda, određivanje aniona i kationa, spektrofotometrija, kromatografija, diferencijalna pulsna voltometrija

Rad je prihvaćen:

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. Doc. dr. sc. Olivera Galović
2. Doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović
3. Doc. dr. sc. Brunislav Matasović

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

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

Determination of anions and cations in the processed and unprocessed water samples by using spectrophotometry, ion chromatography and voltammetry

Lucija Jaković

Thesis completed at: Department of Chemistry, Vodovod Osijek

Supervisor: Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović

Abstract:

Our study was based on spectrophotometric analysis of processed and unprocessed water in 5 weeks' time period. Spectrophotometric analysis was used to determine concentrations of manganese, iron and ammonia in water. The second part of our work is based on chromatographic analysis where concentrations of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), sulphate (SO_4^{2-}) ions were determined. Total arsenic concentration (As^{3+} and As^{5+} ions) was detected with anodic stripping voltammetry, while arsenite ions (As^{3+}) concentration was obtained with differential pulse voltammetry by using modified glassy carbon electrode.

The aim of this study was to determine the concentrations of the listed anions and cations in processed and unprocessed water samples. Obtained values were compared with legal regulations. Sampling of water for determination of its properties must be made according to the procedures regulated by law. The purpose of regular examination is obtaining basic information about physical, chemical and microbiological quality of the water for human use, and obtaining the data about efficiency of plant operation.

Thesis includes: 71 pages, 54 figures, 14 tables, 27 references

Original in: Croatian

Keywords: processed and unprocessed water, determination of anions and cations, spectrophotometry, chromatography, differential pulse voltammetry

Thesis accepted:

Reviewers

1. Assist. Prof. Olivera Galović
2. Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović
3. Assist. Prof. Brunislav Matasović
- 4.

Thesis deposited: at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, Osijek.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Voda na Zemlji	2
2.1.1 Čovjekove potrebe za vodom.....	3
2.1.2 Unošenje vode u organizam.....	3
2.1.3. Vodoopskrba grada Osijeka i okolice	5
2.2 Ioni u prerađenoj vodi.....	7
2.2.1 Mangan	7
2.2.2. Željezo.....	8
2.2.3. Amonijak.....	10
2.2.4 Sulfati	10
2.2.5 Nitrati i nitriti	11
2.2.6 Arsen	12
2.3 Metode korištene za određivanja aniona i kationa u uzorcima prerađene i neprerađene vode	13
2.3.1 Spektroskopske metode	13
2.3.1.1 UV-VIS spektroskopija	13
2.3.2 Kromatografija	14
2.3.2.1 Ionska kromatografija	14
2.3.3 Elektroanalitičke metode	15
2.3.3.1 Voltometrija.....	15
2.3.3.2 Ciklička voltometrija	17
2.3.3.3 Diferencijalna pulsna voltometrija	18
2.3.3.4 Anodna “stripping“ voltometrija	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. Kemikalije i priprava otopina	20
3. 2. Eksperimentalne tehnike i uvjeti mjerenja	22
3.2.1 Određivanje pH vrijednosti	22
3.2.2 Određivanje mutnoće vode	23
3.2.3. Određivanje boje vode	24
3.2.4 Određivanje mirisa vode	25
3.2.5 Određivanje ukupne tvrdoće	26
3.2.5.1 Određivanje kalcijeve tvrdoće.....	27
3.2.5.2 Određivanje magnezijeve tvrdoće	27

3.2.6	Određivanje koncentracije željeza, mangana i amonijaka	28
3.2.7	Određivanje koncentracije amonijevih, nitratnih, nitritnih i sulfatnih iona.....	29
3.2.8	Određivanje arsena.....	30
3.2.8.1	Određivanje arsena u vodi sa scTRACE gold senzorom	30
3.2.8.2	Određivanje ukupnog arsena anodnom „stripping“ voltametrijom.....	30
3.3.	Elektrokemijska ćelija	32
3.3.1.	Radna elektroda	33
3.3.2.	Referentna elektroda	33
3.3.2.	Protuelektroda	34
3.4.	Ciklička voltometrija	35
3.5.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	36
3.6.	Diferencijalna pulsna voltometrija.....	36
4.	REZULTATI I RASPRAVA	37
4.1	Vrijednosti pH neprerađene i prerađene vode	37
4.2	Vrijednosti mutnoće neprerađene i prerađene vode	39
4.3	Vrijednosti boje neprerađene i prerađene vode	41
4.4	Vrijednosti mirisa neprerađene i prerađene vode	43
4.5	Vrijednosti ukupne tvrdoće neprerađene i prerađene vode	43
4.6	Vrijednosti koncentracije željeza.....	45
4.7	Vrijednosti koncentracije mangana	47
4.8	Vrijednosti koncentracije amonijaka	49
4.9	Vrijednosti koncentracije nitrata	51
4.10	Vrijednosti koncentracije nitrita	53
4.11	Vrijednosti koncentracije sulfata	54
4.12	Određivanje koncentracije arsena.....	56
4.12.1.	Anodna „stripping“ voltometrija.....	56
4.12.2.	Diferencijalna pulsna voltometrija.....	59
4.12.2.1.	Modifikacija površine elektrode od staklastog ugljika	61
4.12.2.2	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	62
4.12.2.3	Utjecaj koncentracije	63
4.12.2.4	Detekcija arsena u uzorcima neprerađene i prerađene vode	66
5.	ZAKLJUČAK	68
6.	LITERATURA.....	70

1. UVOD

Cilj ovog rada bio je odrediti mutnoću, boju, miris, tvrdoću i pH vrijednost uzoraka neprerađene i prerađene vode. Također su određivane koncentracije iona: željeza (Fe^{3+}), mangana (Mn^{2+}), amonijaka (NH_4^+), nitrata (NO_3^-), nitrita (NO_2^-), sulfata (SO_4^{2-}) te iona arsena (As^{3+} i As^{5+}) u trajanju od 5 tjedana. Na kraju istraživanja uspoređeni su rezultati dobiveni za uzorke neprerađene i prerađene vode.

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su 4 metode: spektrofotometrija, ionska kromatografija, anodna “stripping“ voltometrija i diferencijalna pulsna voltometrija sa nemodificiranom i modificiranom elektrodom od staklastog ugljika.

U prvom dijelu rada naglašena je čovjekova potreba za vodom i važnost redovitog konzumiranja vode za ljudski organizam, opisana je vodoopskrba grada Osijeka i okolice, navedeni su ioni prisutni u neprerađenoj i prerađenoj vodi te je opisan njihov utjecaj na zdravlje ljudi. Također su navedene korištene metode za detekciju pojedinih aniona i kationa. U drugom dijelu rada navedene su korištene kemikalije te metode i materijali. Završni dio rada obuhvaća dobivene rezultate mjerenja i raspravu.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Voda na Zemlji

Život na našoj planeti ovisi o količini vode kojom je moguće raspolagati. Poznato je da su još stari narodi naseljavali područja koja su bogata vodom. Pojava života na Zemlji započela je u vodi. Ona prekriva 70 % Zemljine površine i potrebna je svim organizmima na plavom planetu te ima važnu ulogu u našim životima. Osim što je nužna za život, predstavlja lokalni i globalni resurs, regulator klime te je stanište milijunima biljnih i životinjskih vrsta. Vodu koristimo u kućanstvu, proizvodnji hrane i odjeće, izgradnji različitih objekata itd, a ona služi kao prirodna prometna mreža po cijelome svijetu. Voda je stoljećima bila povoljna za višestruke namjene, ali povećanjem broja stanovnika, industrijalizacijom, povećanom potrebom za hranom i drugim industrijskim proizvodima došlo je do znatnog povećanja broja otpadnih voda, plastike i različitih onečišćivača koji se ispuštaju u vodne sustave, rijeke, mora i oceane te na taj način onečišćuju vode [1]. Budućnost našeg Plavog planeta sve se više oslanja na usluge koje pružaju morske i obalne vode. Održavanje tih usluga bazira se na unapređenje učinkovitih odluka utemeljenih na dokazima za održivi razvoj. U posljednjih 20 godina voda je postala mjesto velikih onečišćenja i otrovnih tvari koji se svakodnevno ispuštaju u okoliš. Nažalost, onečišćenje, fizičke promjene vodnih staništa, preveliko iskorištavanje te klimatske promjene, u velikoj mjeri umanjuju kvalitetu vode i njezinu dostupnost [2].

Voda koju koriste potrošači posjeduje određene fizikalno-kemijske karakteristike koje moraju biti u skladu s odredbama Zakona o hrani (NN 46/2007, 84/2008, 55/2011), Zakona o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/2013), odnosno Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013). Pravilnik definira parametre zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju (kemijske i mikrobiološke), indikatorske parametre te njihove maksimalno dopuštene koncentracije. Iako voda za ljudsku potrošnju mora udovoljavati odredbama navedenog Pravilnika, njene fizikalno-kemijske karakteristike, a naročito udio pojedinih kationa i aniona, najčešće ovise o porijeklu, načinu prerade i temperaturi vode [3].

2.1.1 Čovjekove potrebe za vodom

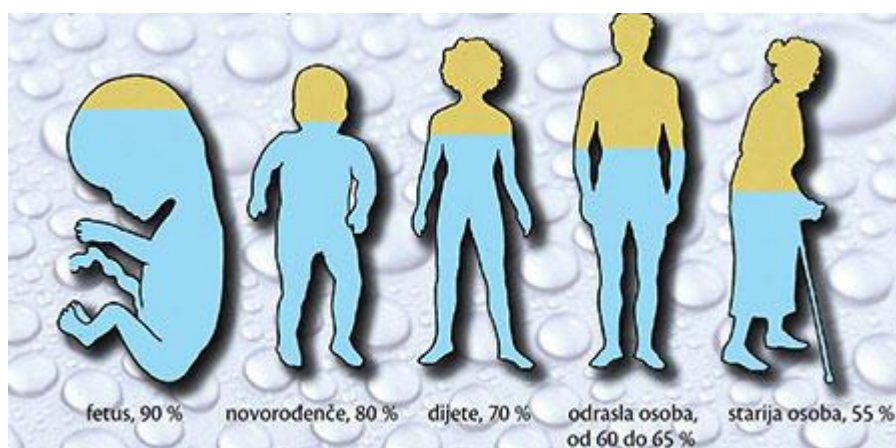
Voda je glavna komponenta našeg tijela. Stoga ju treba neprestano unositi jer čak i mala dehidracija može stvoriti glavobolju, manjak koncentracije i mnoge druge smetnje. Ljudi koji unose male količine vode mogu biti izloženi riziku od različitih bolesti bubrega, probavnog sustava, problema sa srcem i poremećajima mentalnih funkcija. Gubitak 10-20 % vode u organizmu mogu dovesti do smrti. Kada se u organizam ne unosi dovoljna količina tekućine dolazi do smanjenja volumena krvi koji pritječe u mozak, srce, mišiće i u sve bitne organe. Pri tome je smanjen dotok kisika i smanjuje se sposobnost obavljanja normalnih funkcija.

Vodu također možemo unositi preko ljetnih namirnica kao što su marelice, dinje, lubenice, krastavci, naranče, grejp, kupus, zelena salata, jagode, maline, rajčica, špinat i dr. Svi biološki procesi odvijaju se isključivo u vodenoj sredini [4].

2.1.2 Unošenje vode u organizam

Voda je ključna za sve funkcije organizma uključujući: reguliranje tjelesne temperature, izbacivanje toksina iz tijela te pomaže u funkcioniranju mozga. Voda je neprestano potrebna našem tijelu kako bi ono moglo ukloniti toksine. Jedan od glavnih pokazatelja kada se u organizam unosi dovoljna količina vode je koža koja ima zdrav izgled i sjaj jer voda također pomaže u proizvodnji kolagena. Osim toga, voda pomaže stvaranju sline i glavni je sastojak sline. Slina osim vode sadrži male količine enzima, elektrolita i sluzi. Važna je za razgradnju hrane i za održavanje usta zdravima. Voda također pomaže pri topljenju kalorija i održavanju optimalne tjelesne težine. Kada u organizam unosimo dovoljne količine vode, dolazi do ubrzanja našeg metabolizma, a samim time i veće mogućnosti apsorpiranja hranjivih tvari. Za održavanje tjelesne temperature je vrlo važna hidratiziranost. Tijelo gubi vodu znojenjem tijekom velikih vrućina i tokom različitih tjelesnih aktivnosti. Uloga znoja je da hladi tijelo i zato je vrlo važno nadoknađivati izgublenu vodu jer će u suprotnome porasti naša tjelesna temperatura. Unošenje vode također pomaže u podmazivanju hrskavice u zglobovima, tkivu i leđnoj moždini. Na taj način se smanjuje neugoda u fizičkim aktivnostima izazvana stanjima poput artritisa. Voda pomaže otapanje minerala, vitamina i drugih nutrijenata. Voda je bitna i u cirkulaciji kisika u krvi jer donosi ostalim dijelovima tijela nutrijente i kisik. Nedovoljan unos vode loše utječe na kognitivne funkcije kao što su: pažnja, budnost, pamćenje i fokus. Dovoljan unos vode u organizam može popraviti raspoloženje, smanjiti umor, zbuđenost i anksioznost.

Nedovoljni unos vode može dovesti do vrlo ozbiljnih komplikacija poput zatajenja bubrega i oticanja mozga. Dovoljnim unosom vode može se spriječiti konstipacija, astma, visoki krvni tlak te različite infekcije mokraćnih putova. Nije točno definirano koliko dugo čovjek može živjeti bez vode. Poznato je da je voda važnija organizmu od hrane, jer organizam može izdržati puno duže bez hrane u odnosu na vodu. Smatra se da dehidrirano dijete može samo nekoliko sati preživjeti bez vode, a odrasla osoba do 7 dana. Udio vode u fetusu je oko 90 %, kod novorođenčadi 80 %, kod djece 70 %, kod odraslih voda čini 60-65 % tjelesne težine, a kod starijih osoba udio vode u organizmu je 55 % (Slika 1). Preporučena dnevna doza vode za muškarce je oko 4 litre, a za žene oko 3 litre (ako je uključena neka tjelesna aktivnost, potreban je još veći unos vode) [5].



Slika 1. Udio vode u organizmu u određenim periodima života [6].

2.1.3. Vodoopskrba grada Osijeka i okolice

Poslovna jedinica Vodoopskrba je cjelina trgovačkog društva Vodovod Osijek d.o.o. Ona se sastoji od tri radne jedinice: RJ Laboratorija, RJ Vodoopskrbne mreže i proizvodnje vode. Ona ima odgovornost za neprestanu opskrbu potrošača zdravstveno ispravnom pitkom vodom. Glavne smjernice poslovanja se temelje na razvoju tehnologije proizvodnje vode i njenog transporta do potrošača. Cilj je da se na taj način osigura dovoljna količina pitke vode za stanovništvo na području grada Osijeka i njegove okolice. Vodoopskrbni sustav grada Osijeka obuhvaća 550 kilometara vodovodne mreže i oko 37 000 mjernih mjesta na kojima se očitava potrošnja vode. Potrebe za vodom se neprestano povećavaju kako u svijetu tako i u gradu Osijeku, koji se neprestano razvija i širi. Vodoopskrbni sustav je izgrađen u skladu sa zaštitom okoliša i interesima lokalne zajednice. Javna vodoopskrba u Osijeku započinje 1884. godine. Osijek je tada imao prvu crpnu stanicu na rijeci Dravi. Nova crpna stanica sagrađena je početkom 60-tih godina prošlog stoljeća na Dravi, na lokaciji Pampas. Danas je vodozahvat Pampas rezervno crpilište. Naglim razvojem grada, sedamdesetih godina, se kvaliteta dravske vode pogoršala i bilo je potrebno naći novi izvor vodoopskrbe. Tako je 1980. godine Crpilište Vinogradi stavljeno u funkciju vodoopskrbe [7].

Crpilište Vinogradi je najveće crpilište na području Hrvatske i ono zahvaća pjeskovite aluvijalne vodonosne naslage. Crpilište Vinogradi broji 18 zdenaca, dubine oko 150 metara. Crpilište Vinogradi je izrazito važno i velika je pozornost bila usmjerena na njegovu izgradnju i održavanje njegovog monitoringa. Monitoring obuhvaća objekte i postupke prikupljanja podataka o režimu rada crpilišta, stanju razina podzemne vode unutar vodonosnog sustava te o kakvoći podzemne vode. Kontinuirano se prati rad crpilišta uz pomoć sustava za upravljanje i kontrolu crpilišta. Sustav čini modularno strukturni sastav za automatsko prikupljanje podataka o crpilištu, njihovu obradu s ciljem određivanja aktualnog stanja, predviđanje budućeg ponašanja podzemnih voda u različitim uvjetima, te automatsku kontrolu i upravljanje radom crpilišta. Sustav se dijeli na informacijski i kontrolni podsustav. Informacijski podsustav obuhvaća sustav za prikupljanje podataka o podzemnim vodama (crpne količine, piezometarske razine, fizikalno-kemijske karakteristike) i sustav za obradu podataka (cilj analiza trenutnog stanja). Crpilište Vinogradi nalazi se u vodozaštitnom pojasu gdje se strogo poštuju mjere za sprječavanje onečišćenja. Dodatne osigurače predstavljaju, tzv. piezometarske bušotine koje pomažu da se na različitim dubinama oko zdenaca može provoditi kontrola kvalitete vode. U opažačku mrežu je uključeno 18 zdenaca i 57 piezometarskih bušotina, na 22 lokacije [8].

Sirova (neprerađena voda) je voda koja nije podvrgnuta postupcima prerade. Takva voda je bakteriološki ispravna, ali sadrži povišene koncentracije mangana, željeza, amonijaka, arsena i organskih tvari tipične za podzemne vode. Da bi se ispunili zahtjevi za postizanje zdravstvene ispravnosti vode za piće tu sirovu vodu je potrebno preraditi. Sirova voda se uzima iz 18 bunara, zatim se 8 kilometarskim cjevovodom isporučuje do pogona za proizvodnju. Na lokalitetu Nebo pustara na centralnoj lokaciji Vodovoda Osijek smješten je kompleks pogona za proizvodnju vode. On je s vremenom dograđivan, posebice proteklog desetljeća. Voda sa crpilišta Vinogradi dolazi u bunar aeracije. Tu se voda obogaćuje kisikom iz zraka i iz bunarske vode se zatim uklanjaju mangan, željezo i plinovi koji su otopljeni u vodi. Aerirana se voda zatim uz pomoć dozirne stanice priprema za taloženje. Proces oksidacije se završava na dva kompleksa za taloženje. Voda u ovom dijelu proizvodnje postaje bistrija i smanjuje se njezina zamućenost. Sav talog tj. mulj ostaju u taložnicama. Nakon izlaska iz taložnika vode prolazi fazu filtriranja i nitrifikacije. Nakon filtracije slijedi dezinfekcija vode i time se završava proizvodnja vode. Voda je spremna za crpljenje u vodoopskrbnu mrežu. Cjelokupni proces proizvodnje vode je neprestano pod nadzorom [7].

Prerađena voda je voda koja je nastala preradom neprerađene vode. Takva voda se sprema u četiri vodospreme. Kapacitet vodospreme je 10 000 m³ što omogućuje i osigurava 6-satnu opskrbu stanovništva vodom za piće. Voda do potrošača dolazi pomoću cjevovoda suvremene crpne stanice koji je dug oko 550 kilometara. Tehnološkim procesima se iz podzemne vode uklanjaju visoke koncentracije mangana, željeza, amonijaka i dr. Vodovod Osijek ima svoj interni laboratorij gdje se vrši kontrola vode. Glavne smjernice rada Vodovoda temelje se na samom razvoju i unaprjeđenju proizvodnje vode te njezinom transportu do potrošača. Osim laboratorija u vodovodu, kontrolu vode za piće vrši i Zavod za javno zdravstvo Osječko - baranjske županije. Godišnje se u laboratoriju Vodovoda analizira oko 4500 uzoraka. Svakidašnjom analizom dobiven je uvid u stanje i kvalitetu vode svih pregledanih lokaliteta i utvrđuje se ispravnost vode [7].

2.2 Ioni u prerađenoj vodi

Ioni su čestice, atomi ili skupine atoma koje su električki nabijene i nastaju procesom ionizacije. Ako neutralni atom izgubi jedan ili više elektrona on je pozitivno nabijen i zove se kation. Ako atom prima elektrone on postaje negativno nabijen i naziva se anion.

Vodovodna voda prije same prerade sadrži povećane koncentracije kationa i aniona. U istraživanju su praćene koncentracije iona željeza, amonijaka, mangana, sulfata, nitrata, nitrita, te koncentracije arsenitnih i arsenatnih iona. Povećane koncentracije pojedinih iona mogu loše utjecati na ljudsko zdravlje te su u nastavku navedeni neki od problema do kojih dolazi zbog povišene koncentracije pojedinih iona.

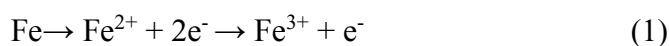
2.2.1 Mangan

Mangan je jedan od nazastupljenijih metala u Zemljinoj kori i obično se javlja sa željezom. Prirodno se ne nalazi u elementarnom obliku nego je najčešće sastavni dio minerala. Mangan je bitan element za funkcioniranje ljudi i životinja, ali i za funkcioniranje mnogih staničnih enzima (npr. mangan superoksid dismutaza, piruvat karboksilaza). Mangan se najčešće pojavljuje u obliku MnO_2 (piroluzit) ili Mn_3O_4 (hausmanit) i Mn_2O_3 (braunit). Dosta često se pojavljuje kao primjesa željeznih ruda, a ima ga i u raznim silikatima. Metalni mangan može se dobiti redukcijom spomenutih oksida pomoću aluminija ili elektrolizom otopine manganova (II) sulfata. Metalni mangan se rijetko dobiva, te se najveće količine manganovih ruda prerađuju u legure mangana sa željezom: feromangan (maseni udio mangana 80%) i zrcalno željezo (maseni udio mangana 25%) [9].

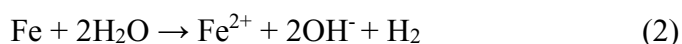
Za ljudski organizam mangan je važan u malim količinama. Maksimalna dozvoljena koncentracija u prerađenoj vodi za mangan je 50 mg/L. Kada u organizam ne unosimo mangan, to rezultira usporenim rastom i skraćenim životnim vijekom jer mangan sudjeluje u reprodukcijским procesima. Mangan se u ljudskom organizmu najčešće pojavljuje u bubrezima, jetri, gušterači i nadbubrežnoj žlijezdi. U većim količinama mangan je otrovan. Trovanje manganom nastaje udisanjem njegovih para, prašine oksida ili njegovih drugih spojeva. Znakovi trovanja manganom su: umor, klonulost mišića, iscrpljenost i drhtavica. Najugroženiji su radnici koji su izloženi parama vrućeg mangana i zbog toga pate od groznice. Oni imaju simptome koji su poznati pod nazivom manganovo ludilo (halucinacija, priviđanja, agresija, pretjerani smijeh ili plakanje). Simptomi su slični Parkinsonovoj bolesti [10].

2.2.2. Željezo

U prirodnim vodama željezo se može naći u četiri oblika: Fe(II), Fe(III), organski vezano željezo i u obliku željeznih bakterija. Divalentno željezo ne daje boju vodi, ali s kisikom iz zraka brzo oksidira u trovalentni Fe (III) hidroksid tamnocrvene boje. Željezne bakterije koje se mogu naći u podzemnoj vodi, u zemljištu i manjim dijelom u površinskim vodama su bezopasne, ali mogu vodi dati specifičnu boju i okus. Njihovo prisustvo u prerađenoj vodi nije poželjno jer mogu izazvati žute naslage na rublju i mogu začepiti vodovodne cijevi. One su obično crvene, smeđe ili bijele, sluzave tvari koje su suspendirane u vodi. Istraživanja pokazuju da podzemna voda predstavlja vrlo specifičan ekosustav gdje su željezne bakterije najznačajniji čimbenik transformacije. One omogućuju prevođenje željeza u viši oksidacijski oblik kao što su hidroksidi, oksidi i drugi složeniji spojevi. Vrlo je teško sistematizirati kemijsko-mikrobiološke reakcije koje se odnose na problem taloženja okera, tj. koroziju. Istraživači smatraju da je osnova navedenih procesa sljedeća reakcija.



Mikroorganizmi kataliziraju oksidaciju i redukciju željeza prikazanu reakcijom:



Ključnim procesima pripada reakcija taloženja željezova(III) hidroksida:



te reakcije gradnje željezovih soli:



Željezov(III) hidroksid može nastati i iz elementarnog željeza, međuprodukata ili djelovanjem bakterija, procesom depolarizacije gdje se odstranjuje vodik s površine željeza i odlazi u otopinu kao feri ion.



Istraživanja koja su se provodila u Vodovodu pokazala su da u bunarima crpilišta Vinogradi postoje bakterije roda *Gallionella* i *Crenothrix*. One su glavni uzročnici naslaga i zaslužni su za pojavu spojeva željeza koji zatvaraju perforacije na filterskim dijelovima vodozahvatnih objekata zajedno s drugim fizikalno – kemijskim, mehaničkim i hidrogeološkim čimbenicima [11].

Bakteriju roda *Crenothrix* karakteriziraju niti koje su obično povezane u čvrstu osnovu. Njihova membrana je tanka, vidljiva i bezbojna na vrhu, a prema bazi je deblja i obložena željezovim oksidom. Promjer se kreće oko 2 μm do 9 μm . Nepokretna okrugla tjelešca koja stvaraju, služe im za razmnožavanje. Bakterije roda *Crenothrix* su dominantne vrste željeznih bakterija u vodama gdje je povećana koncentracija dvovalentnog željeza i organskih tvari [11].

Bakterije roda *Gallionella* su spiralne ili ravne, nalikuju na vrpce ili red znaca. Za njih je karakteristično da se granaju u dvije niti. Niti mogu narasti do 200 μm i više. Često se nalaze u relativno čistim vodama gdje su povećane koncentracije dvovalentnog željeza, kisika i ugljikovog dioksida. Obje vrste bakterija doprinose deferizaciji vode u bunarima. Najveći problem koji željezne bakterije mogu uzrokovati je njihova pomoć za rast drugih bakterija koje mogu dovesti do bakterijskog zagađenja u cijelog vodovodnoj mreži [11].

Željezo je esencijalan element. Kako bi mogli razumjeti važnost željeza najprije trebamo navesti nekoliko činjenica. Crvene krvne stanice (eritrociti) nastaju u koštanoj srži. One nemaju jezgru nego se sastoje od membrane i citoplazme. Eritrociti su crvene boje koja dolazi od hemoglobina, proteina koji je prisutan u eritrocitima. Hemoglobin se sastoji od 4 podjedinice (svaka ima hem grupu i polipeptidni lanac). Hem grupe sadrže u svom središtu dvovalentni ion željeza koji je zadužen za reverzibilno vezivanje kisika. Osnovna funkcija hemoglobina je da se kisik u plućima veže na željezo u hemoglobinu. Cirkulacijom se odvodi do svih tkiva i stanica u organizmu. Staničnim disanjem nastaje ugljikov dioksid koji se zatim odvodi do pluća i koji se zatim disanjem izbacuje iz organizma. Ovi navedeni procesi u tijelu pokazuju važnost željeza za ljudski organizam. Jetra služi za pohranjivanje rezervnog željeza u organizmu. Deficit željeza uzrokuje umor, gubitak koncentracije, glavobolju i anemiju. Najopasnije je kod male djece, jer deficit željeza može utjecati na njihov mentalni razvoj. Kada su povećane koncentracije željeza u organizmu mogu oštetiti vitalne organe [12].

Ukupna količina željeza u ljudskom organizmu iznosi oko 4 g, od čega je 70 % u crvenim krvnim zrnima. Maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) u vodi za piće za željezo iznosi 200 mg/L [13].

2.2.3. Amonijak

Amonijak je bezbojan plin, neugodnog i oštrog mirisa koji nastaje aerobnom i anaerobnom razgradnjom fekalne tvari animalnog podrijetla. U stajskome zraku se nalazi u obliku plina i kao takav je vezan na čestice prašine. Izvori amonijaka u prirodi su najčešće staje, prostori za pohranu gnoja i velike poljoprivredne površine na koje je nanesen kruti ili tekući gnoj. U slobodnoj prirodi amonijak se nalazi u tragovima. Za žive organizme je izrazito toksičan jer troši kisik za svoju oksidaciju. U kućanskim otpadnim vodama oko 60 % dušika nalazi se u obliku amonijaka, a oko 40 % u organskom obliku. Prisutnost amonijaka u vodi pokazatelj je da je onečišćenje vode dušikovim spojevima svježje. Njegova prisutnost služi kao indikator mikrobne razgradnje organskih tvari koje sadržavaju dušik. Kada su u vodi prisutne bakterije koje služe za nitrificiranje, one amonijak prevode u nitratne ione. U takvim vodama dolazi do smanjenja sadržaja amonijaka, a povećan je sadržaj nitratnih iona. Amonijak uvelike ugrožava zdravlje radnika na farmama i zdravlje životinja koje borave u zatvorenim objektima. Zbog specifičnog nadražujućeg mirisa životinje ga jako brzo nanjuše. U većim koncentracijama nadražuje sluznice očiju i dišne putove, dolazi do kašljanja i pojave pjene u ustima. Emisija amonijaka i njegovo zagađenje sve više predstavljaju ekološki problem koji se pokušava barem djelomično riješiti smanjenjem njegove proizvodnje i prisutnosti u zraku i vodi [14].

2.2.4 Sulfati

Prirodno se javljaju u brojnim mineralima, uključujući barit (BaSO_4), epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ti otopljeni minerali doprinose sadržaju mnogih pitkih voda. Proizvodi sulfata i sumporne kiseline koriste se u proizvodnji gnojiva, stakla, kemikalija, boja, papira, sapuna, tekstila, fungicida, insekticida, adstrigensa i emetika. Također se koriste u rudarstvu, industriji drvne celuloze, metala, u preradi otpadnih voda i preradi kože. Aluminijev sulfat koristi se kao sedimentacijsko sredstvo u obradi pitke vode. Bakrov sulfat se koristio za kontrolu algi u javnom vodoopskrbnom sustavu. Sulfati se ispuštaju u vodu iz rudnika i topionica te iz mlinova za proizvodnju celuloze i papira, tekstilnih tvornica i tvornica kože. Natrijev, kalijev i magnezijev sulfat se dobro otapaju u vodi, za razliku od kalcijevog i barijevog sulfata. Atmosferski sumporov dioksid koji je nastao izgaranjem fosilnih goriva, može doprinijeti sadržaju sulfata u površinskim vodama. Sumporni trioksid kombinira se s vodenom parom u obliku razrijeđene sumporne kiseline, koja pada kao "kisela kiša".

Visoke koncentracije sulfata u konzumnoj vodi mogu stvoriti abdominalne bolove, probavne smetnje i glavobolju. Kada je koncentracija sulfata u vodi iznad 1000 mg/L može uzrokovati laksativni učinak, dok se kod dojenčadi laksativni učinak javlja pri koncentracijama od 600 mg/L.

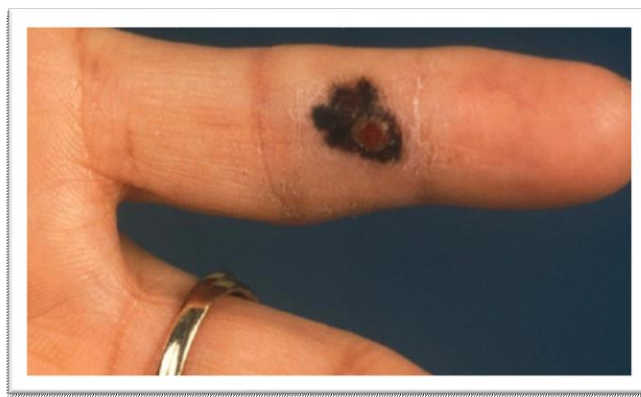
Najčešća pojava kod djece i dojenčadi je dehidracija zbog akutne dijareje. Prijašnja istraživanja su pokazala da se odrasli vrlo lako prilagode visokim koncentracijama sulfata i da nemaju velikih zdravstvenih poteškoća. Minerali sulfata također mogu uzrokovati nakupljanje kamenca u cijevima za vodu i često su povezani sa gorkim okusom vode [15].

2.2.5 Nitrati i nitriti

Nitrati su jedna od najvećih skupina aniona u vodi. Sastojci su umjetnih gnojiva koji se koriste u poljoprivredi i daju vodi gorak okus. Sami po sebi nisu toksični, no visoke koncentracije u okolišu mogu stvarati probleme kod ljudi i životinja, jer se uzimaju putem hrane i mogu stvoriti nitratnu toksikozu (nitrati se reduciraju u nitrite). Nitriti oksidiraju u hemoglobinu atome željeza i Fe^{2+} postaje Fe^{3+} koji nema mogućnost vezivanja kisika. Visoke koncentracije nitrata u vodi upućuju na veliku primjenu gnojiva na poljoprivrednim površinama. Nitrati se apsorbiraju kroz korijen u biljku dok biljka raste. Nitrati se nakon žetve razgradnjom ostatka biljke otpuštaju u tlo, a ispiranjem kišom dospjevaju u podzemne vode. Kada se poveća koncentracija nitrata u vodi, dolazi do rasta algi i fitoplanktona (proces eutrofikacije). Smatra se da odrasla osoba hranom (celer, špinat, repa, salata) unese oko 20 mg dušika. Nitrati se u tijelu reduciraju u nitrite koji imaju izrazito štetan učinak na ljudsko zdravlje kao što je indukcija methemoglobinemije i stvaranje karcinogenih nitrozamina i nitrozamida. Kod dojenčadi se sav nitrat reducira u nitrit i tada dolazi do nesposobnosti povratne reakcije prevođenja methemoglobina u hemoglobin. Ako koncentracija methemoglobina dosegne vrijednost od 5 % do 10 % može se kod dojenčadi pojaviti plavilo, otežano disanje, tromost, a velike koncentracije mogu dovesti do smrti. Prosječna koncentracija nitrata u vodi kreće se oko 0,2 mg/L i 2 mg/L, iako bunarska voda ima puno veće koncentracije. Nitrite je dosta teško uočiti u vodi jer su oni bez boje, okusa i mirisa. Maksimalna dozvoljena količina nitrata u pitkoj vodi je 50 mg/L. Nitriti nastaju kao međuprodukt u biokemijskom procesu oksidacije amonijaka u nitrate. Oni mogu biti oksidirani i reducirani, a produkt reakcije ovisi o reducensu ili oksidansu. Kada se nitriti nalaze u površinskim vodama, oni se ubrzo oksidiraju u nitratne spojeve. Kada nitrita nema u vodi, to znači da su se oni oksidirali u nitrate ili reducirali bakterijskim putem [16]. Maksimalna dozvoljena količina nitrita u pitkoj vodi iznosi 0,5 mg/L [13].

2.2.6 Arsen

Arsen je kemijski element koji se nalazi se u tlu, atmosferi, prirodnim vodama i organizmima. U prirodi se arsen može pojaviti u nekoliko oksidacijskih stanja (-3,0,+3,+5), u vodi je najčešći trovalentni (arsenitni) i peterovalentni (arsenatni) arsen. Smatra se da se arsen pojavljuje u vodi kao posljedica prirodnih procesa; otapanja, biološke i vulkanske aktivnosti. Najveći utjecaj na populaciju i ljudsko zdravlje ima arsen koji se nalazi u vodi za piće. Također se smatra da čovjek ima veliki utjecaj na industriju, emisiju plinova nastalih sagorijevanjem fosilnih goriva i na taj način i on sudjeluje u stvaranju arsena. Istraživači zadnjih godina uvelike proučavaju arsen, njegovu toksičnost i kancerogenost. Rezultati prijašnjih istraživanja provedenih u Vodovodu za područje istočne Hrvatske pokazuje da vodoopskrbni sustav istočne Hrvatske sadrži povećane koncentracije organskih tvari, a da pojedini sustavi sadrže i koncentracije arsena iznad dopuštenih. Toksičnost arsena ovisi o obliku u kojem se nalazi, a najtoksičniji su peterovalentni arsen koji je topljiv u vodi i trovalentni arsen koji se teško izolira i lako oksidira uz pomoć MnO_2 . Arsen u tijelo dolazi udisanjem i apsorpcijom kroz kožu gdje se zatim širi na sve ostale organe. Još nije poznat mehanizam djelovanja arsena u organizmu. Kronično trovanje arsenom može nastati zbog nakupljanja spojeva arsena u organizmu, preko vode koja sadrži povišene koncentracije arsena (Slika 2). Promjene u organizmu koje nastaju uslijed konzumacije vode s povišenim koncentracijama arsena su: različite kromosomske promjene, inaktivacija enzima, oštećenja jetre, dijabetes, ishemija srca, visoki krvni tlak, gangrena, različiti karcinomi kože, pluća i unutrašnjih organa. Maksimalna dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće koja je propisana Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće je $50 \mu\text{g/L}$ [13]. Za uklanjanje arsena iz vode za piće u „Vodovod-Osijek“ koristi se metoda koagulacijske-flokulacije s filtracijom [17].



Slika 2. Bolest koja se javlja konzumiranjem vode s povišenim koncentracijama arsena [18].

2.3 Metode korištene za određivanja aniona i kationa u uzorcima prerađene i neprerađene vode

Anioni i kationi u uzorcima prerađene i neprerađene vode do sada su analizirani spektrofotometrijskim metodama (UV-VIS apsorpcijskom spektroskopijom [19]), ionskom kromatografijom i elektroanalitičkim metodama (diferencijalnom pulsnom voltametrijom [21]). U nastavku će biti opisane metode koje se najčešće koriste za analizu kationa i aniona u uzorcima prerađene i neprerađene vode.

2.3.1 Spektroskopske metode

Spektroskopija je metoda koja koristi apsorpciju, emisiju, ili rasipanje elektromagnetskog zračenja od strane tvari (odnosno uzorka) u svrhu kvalitativnih i kvantitativnih ispitivanja materije ili studija fizikalnih procesa. Interakcija zračenja s tvari može izazvati prijelaze između energijskih stanja atoma ili molekula rezultirajući s tri glavna procesa: apsorpciju, emisiju i fluorescenciju. Kvantitativna spektrofotometrijska analiza zasniva se na Lambert-Beerovom zakonu (relacija 6) koji prikazuje odnos između apsorpcije i koncentracije:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (6)$$

gdje je A -apsorbancija (bezdimezionalna veličina),

ε – molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),

b – duljina puta zrake kroz uzorak (cm),

c – koncentracija (mol L^{-1}),

Kod spektrofotometra je vrijednost za b konstantna, te stoga apsorbcija ovisi samo o koncentraciji i molarnom apsorpcijskom koeficijentu uzorka [19].

2.3.1.1 UV-VIS spektroskopija

UV-VIS spektroskopija se najviše koristi za detektiranje konjugiranih sustava koji imaju snažne apsorpcije, a važni su prijelazi koji uključuju p orbitale i njihove nepopunjene ($n =$ nevezujuće) parove. Ova metoda se također koristi za kvantitativnu analizu molekula ili anorganskih kompleksa u otopinama. UV-VIS spektroskopija istražuje elektronske prijelaze molekule koji ovise o vrsti veza u molekuli. Molekula mora imati naizmjenični niz dvostrukih i jednostrukih veza (konjugirani sustav) jer molekulske orbitale predstavljaju naizmjenične dvostruke i jednostruke veze. Područje mjerenja u UV-VIS spektroskopiji je od 190 nm do 900 nm. UV-VIS odgovara pobuđivanju elektrona između energijskih nivoa koji odgovaraju

molekulskim orbitalama sustava. Analiza spektra elektromagnetskog zračenja provodi se spektrofotometrom. UV-VIS spektar nastaje bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini.

2.3.2 Kromatografija

Ruski botaničar Cvet je početkom 20. stoljeća izumio kromatografiju. Primijenio je navedenu tehniku kako bi odijelio otopine biljnih pigmenata ksantofila i klorofila prolaskom kroz kolonu koja je bila napunjena kalcijevim karbonatom. Kromatografija je metoda koja se koristi za razdvajanje smjese kojom se sastojci razdvajaju na temelju raspodjele između dviju faza: pokretne (mobilne faze) i nepokretne (stacionarne faze) [20].

Kromatografska analiza sastoji se od:

- a) Injektiranja analita (unošenje uzorka u mobilnu fazu).
- b) Razdvajanja analita u koloni (razdvajanje sastojaka iz analita u koloni na temelju različite raspodjele između stacionarne i mobilne faze).
- c) Eluacije (ispiranja) komponenti iz kolone - različiti sastojci izlaze iz kolone u različitim vremenima.
- d) Detekcije - mjerenje nekih fizikalnih svojstava eluiranih komponenti (UV apsorpcija, električna vodljivost, indeks refrakcije) [20].

2.3.2.1 Ionska kromatografija

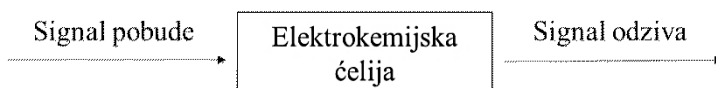
Ionsku kromatografiju (Ion Chromatography - IC) su prvi predstavili Stevens, Small i Baumann. Ionska kromatografija odvaja ione i polarne molekule na temelju njihovog afiniteta prema ionskom izmjenjivaču, a koristi se na gotovo svim vrstama nabijenih molekula (proteini, nukleotidi i aminokiseline).

Postoje dvije vrste ionske kromatografije: kromatografija kationske izmjene i kromatografija anionske izmjene. Najčešća upotreba ionske kromatografije je za analizu vode, kontrolu njezine kvalitete i za pročišćavanje proteina. Molekule koje su topljive i nabijene u vodi, kao što su aminokiseline, peptidi i proteini vežu se na dijelove koji su suprotno nabijeni stvaranjem ionskih veza na netopljivu stacionarnu fazu. Stacionarna faza koja je u ravnoteži sastoji se od ionizirane funkcionalne skupine na koju se mogu vezati ciljane molekule iz smjese koje se odvajaju i kvantificiraju. Kako bi se kationi odvojili koristi se anionska stacionarna faza, dok se za odvajanje aniona koristi kationska stacionarna faza. Kromatografija kationske izmjene se koristi

kada su ciljanje molekule koje se razdvajaju kationi, a kromatografija anionske izmjene koristi se za razdvajanje aniona. Nakon toga se molekule koje su vezane mogu eluirati i sakupljati uz korištenje eluensa koji sadrži katione i anione, promjenom pH kolone ili dodavanjem više koncentracije iona kroz kolonu [20].

2.3.3 Elektroanalitičke metode

Elektroanalitičke metode su analitičke metode koje karakteriziraju visoka točnost, preciznost i visoka osjetljivost. Sve elektroanalitičke metode su vrlo slične. Elektrokemijska reakcija se odvija na radnoj odnosno indikatorskoj elektrodi koja je smještena u elektrokemijskoj ćeliji. Signal odziva tj. analogna električna veličina je posljedica elektrokemijske reakcije u ispitivanom sustavu. Mjerenjem signala odziva dobiva se željeni analitički ili neki drugi podatak o tvari koju ispituje. Signal odziva može nastati pod utjecajem signala pobude ili nastaje kao posljedica prisutnosti neke molekulske vrste u otopini (kod indikatorske elektode). Elektroanalitički postupak se može prikazati sljedećom shemom (Slika 3) [21].



Slika 3. Shematski prikaz elektroanalitičkog postupka [21].

2.3.3.1 Voltometrija

Ime „voltometrija“ potječe od skraćenice: volt-amper-metrija. Voltometrija je skup elektroanalitičkih tehnika koje se koriste za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka u kojima je električni napon signal pobude, a električna struja je signal odziva članka. Struja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Vremenska ovisnost i oblik amplitude signala pobude mogu biti različiti.

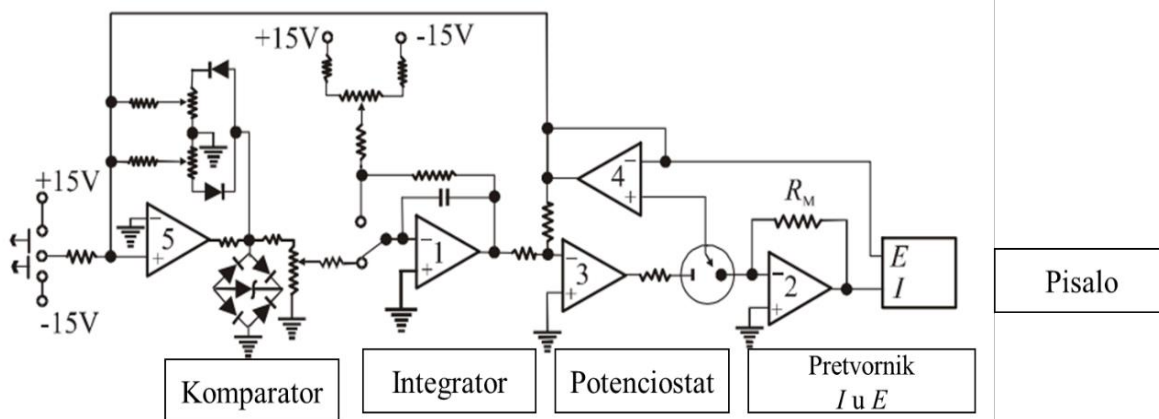
Voltometrija se počinje razvijati nakon otkrića polarografije koju je otkrio češki znanstvenik Jaroslav Heyrovsky (Nobelova nagrada 1959) [22].

Do polarizacije na elektrodi dolazi kada se na elektrodu koja je uronjena u otopinu koja sadrži elektroaktivnu tvar narine određeni potencijal. Određena elektroaktivna tvar će se reducirati ili oksidirati, kada potencijal dosegne vrijednosti na kojoj dolazi do prijelaza elektrona između elektroaktivne tvari i elektrode u otopini. Počinje teći struja koja ovisi o koncentraciji elektroaktivne tvari u otopini i koncentraciji elektroaktivne tvari u graničnom sloju uz površinu elektrode.

Voltamogram je grafički prikaz signala odziva u voltametriji. On je uvjetovan oblikom naponske pobude i brzinom promjene potencijala. Voltametrija je važna u proučavanju procesa oksidacije i redukcije u različitim sredstvima, adsorpcijskim procesima, elektrokemijskim procesima i mehanizmima prijenosa elektrona na površinama elektroda. Voltametrija ima veliku primjenu u medicini, anorganskoj i fizikalnoj kemiji i biokemiji.

Razlika između polarografije i voltametrije je u radnoj elektrodi. Kod voltametrije se kao radna elektroda koristi mikroelektroda stalne površine u otopini koja miruje, a kod polarografije se koristi kapajuća živina elektroda koja nema stalnu površinu jer se ona kontinuirano mijenja i obnavlja.

Na slici 4 može se vidjeti shematski prikaz uređaja za voltametriju koji se sastoji od: komparatora, integratora, potencijostata (nameće potencijal i mjeri jakost struje), pretvornika struje u napon, računala i voltametrijskog članka (nosač otopine analita) [22].



Slika 4. Shematski prikaz uređaja za voltametriju [22].

Voltametrijski članak se sastoji od tri elektrode uronjene u otopinu analita i osnovnog elektrolita. Te tri elektrode su:

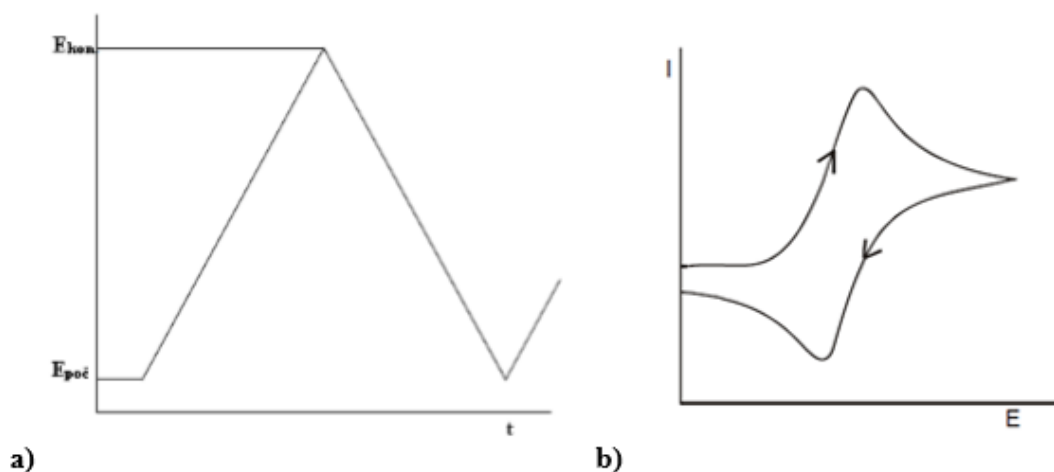
1. Radna elektroda (mikroelektroda) – potencijal se održava na poznatoj vrijednosti, vrlo je mala i sklona polarizaciji.
2. Referentna elektroda - potencijal je stalan i ne mijenja se,
3. Pomoćna elektroda (najčešće platinska žica) - omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu pa sve do mikroelektrode [19].

2.3.3.2 Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (engl. cyclic voltammetry, CV) je elektrokemijska tehnika koja se koristi kada se želi proučavati kinetika i mehanizmi elektrodnih reakcija. Potencijal radne elektrode se linearno mijenja u naprednom i povratnom smjeru i pritom se mjeri struja koja protječe kroz ćeliju.

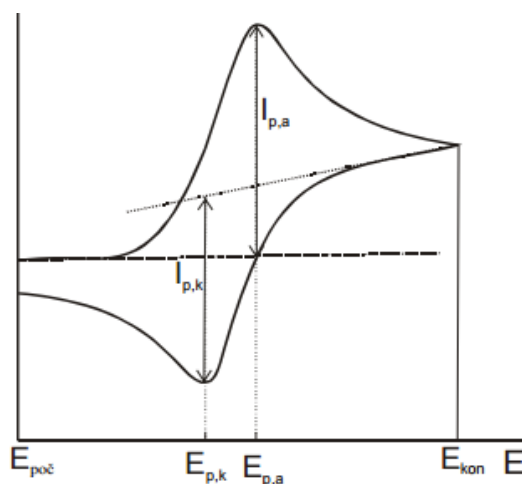
Princip cikličke voltametrije je takav da signal pobude (napon) neprestano mijenja smjer, odnosno napon kroz određeno vrijeme najprije linearno raste (Slika 5). Kada napon dosegne određenu vrijednost, promijeni se smjer posmika potencijala odnosno, potencijal radne elektrode se s vremenom linearno mijenja; od početnog potencijala ($E_{poč}$) do konačnog potencijala (E_{kon}) i opet natrag.

U povratnom posmiku potencijala odvija se oksidacija produkata elektrodne reakcije redukcije, a u signalu odziva nastaje oksidacijski (anodni) vrh [22].



Slika 5. Signal pobude (a) i (b) signal odziva kod cikličke voltametrije [23].

- Veličine koje karakteriziraju ciklički voltamogram (Slika 6) su: [24].
 1. Potencijal i struja anodnog ($E_{p,a}$; $I_{p,a}$) i katodnog ($E_{p,k}$; $I_{p,k}$) strujnog vrha
 2. Omjer struja oksidacijskog i redukcijskog strujnog vrha ($I_{p,a} / I_{p,k}$),
 3. Razlika potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha ($\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k}$)



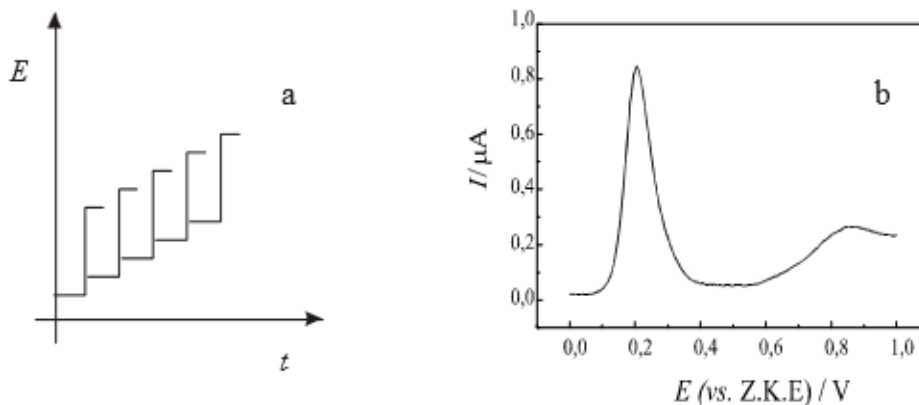
Slika 6. Ciklički voltamogram s označenim strujama i potencijalima anodnog ($E_{p,a}$; $I_{p,a}$) i katodnog ($E_{p,k}$; $I_{p,k}$) strujnog vrha [21].

2.3.3.3 Diferencijalna pulsna voltimetrija

Diferencijalna pulsna voltimetrija (eng. differential pulse voltammetry, DPV) je jedna vrsta voltametrije koja se zasniva na tome da se na radnu elektrodu primjenjuju pulsevi određene veličine, a koji su dodani na linearno rastući potencijal. Funkcija potencijala pokazuje razliku između izmjerene struje prije primjene pulsa i na kraju pulsa [21].

Diferencijalna pulsna voltimetrija se koristi za određivanje vrlo niskih koncentracija elektroaktivnih komponenata u farmaceutskim uzorcima, tkivima i biološkim tekućinama. Granice detekcije iznose otprilike 10^{-8} mol dm⁻³. Diferencijalna pulsa voltimetrija se najčešće koristi za analitička mjerenja, ali i za karakterizaciju molekularne građe elektroaktivne tvari u otopini. Pomoću ove metode se analiziraju elektroaktivne tvari vrlo niskih koncentracija. Ova metoda zahtjeva jako čiste kemikalije i otopine koje se u metodi koriste kao osnovni elektroliti. Ako se voda koristi kao otapalo ona se najprije pročišćava deionizacijom.

Nedostaci DPV-a su: dugotrajna mjerenja, nemogućnost istraživanja složenijih sustava zbog slabog razlučivanja pripadajućih signala odziva [21].



Slika 7. Signal pobude (a) i signal odziva (b) za diferencijalnu pulsnu voltametriju [24].

2.3.3.4 Anodna “stripping“ voltametrija

Sve je veća zainteresiranost za razvoj elektrokemijskih metoda kojima bi se mogao detektirati arsen. Anodna “stripping“ voltametrija (eng. *Anodic Stripping Voltametry, ASV*) je jedna od tih metoda. Oko pedeset godina se vrši detekcija arsena pomoću anodne “stripping“ voltametrije. Metoda se sastoji od 2 koraka: koncentriranje arsena na površinu putem elektrodepozicije, gdje se metalni sloj oksidira s površine pomoću anodnog linearnog potencijala. Još jedna metoda od koje se puno očekuje u elektrokemijskoj detekciji arsena je „Screen-printed“ elektroda (eng. *Screen Printed Electrode, SPE*). Tijekom mjerenja arsena većina elektrokemijskih tehnika ima probleme zbog interferencije neke druge vrste na površini elektrode. Rješenje ovog problema i povećanje selektivnosti arsena, moglo se vidjeti u korištenju enzima u pojedinim sustavima. U takvim sustavima aktivnost enzima mjeri elektroda, a to je u korelaciji s količinom arsena koja je prisutna u otopini. Postavlja se pitanje je li aktivnost prisutnog enzima prava funkcija koncentracije ukupnog arsena. Jedno od rješenja za navedene probleme s kojima se suočavaju elektrokemijske metode za detekciju arsena su tehnologija sintetski tiskane elektrode. Ova tehnologija omogućuje masovnu proizvodnju jeftinih senzora koji se koriste za jednokratnu upotrebu [25].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i priprava otopina

U analizi vodovodne vode korištene su sljedeće kemikalije:

- Standardni puferi (pH =4,7 i 9) za kalibraciju pH metra (Mettler Toledo)
- kalijev klorid, KCl (Kemika)
- kalijev hidroksid, KOH (Kemika)
- askorbinska kiselina, C₆H₈O₆ (Kemika)
- Alkaline Cyanide reagens (Hach)
- PAN reagens, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, C₁₅H₁₁N₃O (Hach)
- Ferrover Iron reagens (sadrži 1,10-fenantrolin), reagens za željezo, C₁₂H₈N₂ (Hach)
- destilirana voda („NIRVO VV 100-LAB“-uređaj za proizvodnju destilirane vode)
- deionizirana voda („NIRVO-VV-TKA-UV-UF“-uređaj za proizvodnju deionizirane vode)
- standard boje za kalibraciju
- mineralni stabilizator
- dispergirajući reagens
- Nesslerov reagens (otopina HgI₂ u KI i KOH)
- Standardna otopina za određivanje arsena (1 mg/mL As u 2 % KOH)

Za voltametrijska mjerenja:

- kalijev nitrat, KNO₃ (Kemika)
- natrijev arsenit, NaAsO₂ (VWR BDH Prolabo chemicals)
- Crystal violet, C₂₅N₃H₃₀Cl (Acros Organics)
- kalijev tetrakloraurat trihidrat, KAuCl₄ · 3 H₂O (Alfa Aesar GmbH & Co KG)
- natrijev dihidrogen fosfat, NaH₂PO₄ (VWR BDH Prolabo chemicals)
- dinatrijev hidrogen fosfat, Na₂HPO₄ (VWR BDH Prolabo chemicals)
- kalijev klorid, KCl (Kemika)
- kalijev heksacijanoferat(II) trihidrat, K₄[Fe(CN)₆] · 3 H₂O (Kemika)
- kalijev heksacijanoferat(III), K₃[Fe(CN)₆] (Kemika)
- suspenzija α-aluminijeva oksida, α-Al₂O₃

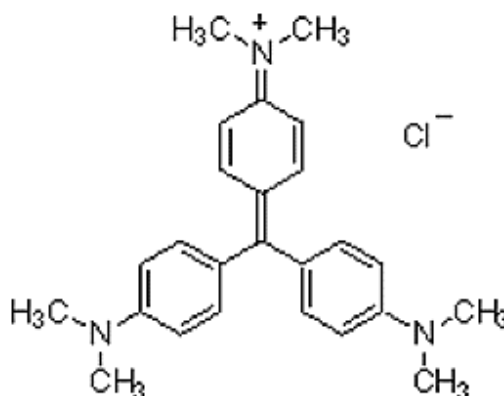
Sve otopine su priređene u deioniziranoj vodi otapanjem odgovarajuće količine reagensa.

Priprema fosfatnog pufera (pH = 7)

Fosfatni pufer se koristi za slijepu probu („blank“). Za pripremu fosfatnog pufera potrebno je odvagati 11,998 g NaH_2PO_4 ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) i 14,196 g Na_2HPO_4 ($c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$). Uzorke je potrebno kvantitativno prenijeti u volumetrijsku tikvicu od 2 L. Zatim se uzorci otope u destiliranoj vodi i nadopune vodom do oznake na tikvici te se provjeri pH vrijednost priređenog fosfatnog pufera.

Priprema otopine Crystal Violet (CRV)

Crystal Violet je organska boja koja se koristi kao pojačivač za krvave otiske prsta, a primjenjuje se i kao kromofor za boju. Kako bi se pripremila otopina Crystal Violet ($c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) potrebno je odvagati 0,101994 g CRV, kvantitativno prenijeti u volumetrijsku tikvicu od 25 mL, otopiti uzorak u maloj količini destilirane vode i na kraju nadopuniti destiliranom vodom do oznake na tikvici.



Slika 8. Prikaz strukture organske boje Crystal Violet.

Priprema otopine kalijevog tetrakloroaurata trihidrata, $\text{KAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Kako bi se pripremila otopina $\text{KAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) potrebno je odvagati 0,098974 g $\text{KAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, kvantitativno prenijeti u volumetrijsku tikvicu od 25 mL, zatim otopiti u maloj količini destilirane vode te nadopuniti destiliranom vodom do oznake na tikvici.

Priprema otopine za modifikaciju elektrode od staklastog ugljika

Kako bi se pripremila otopina za modifikaciju elektrode od staklastog ugljika (eng. *glassy carbon*, GC), u elektrokemijsku ćeliju, potrebno je pomoću mikropipete otpipetirati redom: 10,5 mL destilirane vode, 1,5 mL KNO_3 ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), 1,5 mL $\text{KAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) i 1,5 mL Crystal Violet ($c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$).

Priprema uzoraka neprerađene vode za voltametrijska mjerenja

U laboratorijsku čašicu za uzorke mikropipetom je potrebno otpipetirati 1,5 mL fosfatnog pufera ($\text{pH} = 7$) te 13,5 mL uzorka neprerađene vode prikupljenog na vodocrpilištu Vinogradi. Ukupni volumen je iznosio 15 mL. Za svaki od prikupljenih uzoraka vrijedi isti postupak. Na elektrokemijske ćelije s pripremljenim otopinama potrebno je navesti oznake uzorka te ih prekriti parafinom do upotrebe kako nečistoće iz zraka ne bi dospjele u otopinu. Nakon dva provedena mjerenja, u navedenu otopinu se dodaje $90 \mu\text{L As}^{3+}$ te se provede treće mjerenje. Isto vrijedi za svaki sljedeći uzorak neprerađene vode.

3. 2. Eksperimentalne tehnike i uvjeti mjerenja

3.2.1 Određivanje pH vrijednosti

Uređaj kojim se određuje koncentracija H^+ iona, odnosno pH ($\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$) uzorka neprerađene i prerađene vode naziva se pH metar (Slika 9). Prije početka rada potrebno je izvršiti kalibraciju uređaja sa standardnim puferima prema napatku za rad s pH metrom. Prije početka mjerenja pH uzorka koji se ispituje, elektrodu je potrebno pažljivo isprati destiliranom vodom, a zatim uzorkom.

Sistem treba biti stabiliziran prije mjerenja, a potrebno je mjeriti u uzorku koji miruje kako ne bi došlo do gubitaka sastojaka koji utječu na promjenu pH vrijednosti. Nakon mjerenja, elektrodu je potrebno isprati u destiliranoj vodi i čuvati u otopini KCl ($c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$).



Slika 9. pH metar, Mettler Toledo.

3.2.2 Određivanje mutnoće vode

Jedan od najvažnijih parametara za određivanje kvalitete vode je zamućenost. Zamućenost vode je optičko svojstvo vode koje uzrokuje apsorpciju svjetla i raspršivanje ali ne i transmisiju. Raspršivanje svjetlosti je posljedica krutih tvari koje su otopljene u vodi. Količina raspršene svjetlosti je veća što je zamućenost veća. Mutnoća vode potječe od različitih suspendiranih čestica otopljenih u vodi, čestica mulja i gline, sitnih organskih i anorganskih materija, obojenih organskih materija koje potječu od otpadnih voda, mikroskopskih organizama i planktona.

Uređaj koji se koristi za određivanje mutnoće vode naziva se turbidimetar. Prijenosni turbidimetar 2100P (Slika 10), koji je korišten u mjerenjima daje rezultate laboratorijske kvalitete u prijenosnoj jedinici u rasponu od 0 do 1000 °NTU. Odabrani način usrednjavanja signala kompenzira fluktuacije u očitanjima uzrokovanim kretanjem velikih čestica u putanji svjetla. Uređaj izravno i digitalno očitava vrijednosti. Mjerna jedinica po EPA standardu je NTU (Nephelometric Turbidity Unit).



Slika 10. Turbidimetar 2100P.

Prije početka rada potrebno je izvršiti kalibraciju turbidimetra prema naputcima za rad sa turbidimetrom. Uzorak se najprije napuni do oznake u kivetu za mjerenje mutnoće, zatim se očitava vrijednost mutnoće izražena u °NTU. Nakon provedenog mjerenja kivetu je potrebno isprati deioniziranom vodom za preostala mjerenja. Maksimalna dopuštena vrijednost mutnoće za prerađenu vodu propisana Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće je < 4 °NTU.

3.2.3. Određivanje boje vode

Boja predstavlja još jedno optičko svojstvo vode. Boja vode nastaje kao posljedica apsorpcije i refleksije svjetlosti određene valne duljine. Na boju vode utječe prisutnost različitih primjesa (otopljene tvari, soli, alge, prljavština, plastika, huminska i fulvinska kiselina, dr). Boja se određivala spektrofotometrijski (Slika 11), pomoću platino-kobaltne standardne metode.



Slika 11. HACH DR 2000 Spektrofotometar.

Prije svakog mjerenja potrebno je izvršiti kalibraciju standardom boje. U kivetu se ulije 25 mL deionizirane vode koja služi kao slijepa proba. Na spektrofotometru se odabere program za pravu boju (120), pritisne se tipka za očitavanje vrijednosti i podesi se valna duljina na 455 nm. Nakon slijepa probe u kivetu se ulijeva 25 mL uzorka vode, stavlja se u spektrofotometar gdje se ubrzo može očitati vrijednost u stupnjevima platina-kobalt skale.

3.2.4 Određivanje mirisa vode

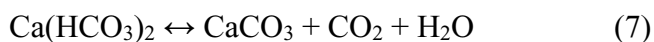
Miris i okus vode posljedica su otopljenih soli, plinova, različitih organskih i anorganskih tvari i aktivnosti vodenih organizama. Razlaganjem organskih tvari nastaju prirodni mirisi vode (mirisi truleži, plijesni, algi i dr). Umjetni mirisi nastaju kao posljedica antropogenog zagađenja vode (miris nafte, fenola i dr). Miris se određivao organoleptički na sobnoj temperaturi ($\theta = 25$ °C). Miris vode se određuje neposredno pri uzimanju uzorka, a najkasnije u roku dva sata od uzimanja uzorka. Kada se određuje miris na hladno tj. pri sobnoj temperaturi boca sa brušenim čepom se napuni vodom do polovine, dobro se začepi i snažno protrese. Nakon toga se odmah nakon otvaranja pomiriše. Potrebnoj količini klorirane vode se prethodno doda malo natrijevog-tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) i zatim se pristupa određivanju mirisa. Miris se izražava opisno: aromatičan, na baru, na travu, na zemlju, na H_2S , na klor i dr. Intenzitet mirisa se izražava u stupnjevima prikazanim u Tablici 1.

Tablica 1. Određivanje mirisa vode.

Stupanj	Intenzitet	Opisno određivanje
0	Bez mirisa	Miris se ne osjeća
1	Vrlo slab miris	Osjećaju samo iskusnije osobe u laboratoriju
2	Slab miris	Potrošači ne osjećaju sve dok im se ne skrene pažnja
3	Osjetan miris	Miris se lako osjeća
4	Upadljiv miris	Miris se jako osjeća
5	Vrlo jako miris	Miris - voda sasvim neprikladna za piće

3.2.5 Određivanje ukupne tvrdoće

Tvrdoća vode nastaje kao rezultat otopljenih soli kalcija i magnezija. Oni se nalaze u prirodnim vodama u obliku hidrogenkarbonata, klorida, sulfata ili nitrata. Štetnost soli u vodama je povezana s njihovim reakcijama sa sapunima, gdje dolazi do stvaranja netopljivih spojeva koji se talože na zagrijanim površinama cijevi ili kotlova. Zagrijavanjem vode pri temperaturi oko 100 °C može se ukloniti prolazna tvrdoća. Tada dolazi do raspadanja hidrogenkarbonata (reakcija 7) na kalcijev karbonat, ugljikov (IV) oksid i vodu.



Stalnu tvrdoću čine sulfati, kloridi i nitrati kalcija i magnezija. Nije ih moguće ukloniti zagrijavanjem. Tvrdoća vode izražava se u engleskim, njemačkim ili francuskim stupnjevima ili u mg CaCO₃ u 1 dm³ vode.

Postupak određivanja ukupne tvrdoće:

U Erlenmayerovu tikvicu se otpipetira 100 mL uzorka vode i doda se jedna Kompleksin tableta "Kemika" ili "Merck" i sve se pomiješa dok se ne otopi. Zatim se doda 1 mL 25 % otopine NH₄OH i titrira se otopinom Kompleksal 3 (otopina 0,1 mol/L "Kemika") do prijelaza boje iz crvene, preko sive do jasno zelene boje.

Formula za izračunavanja tvrdoće:

$$1 \text{ mL "Kompleksal 3" } \times 5,6 = 1^\circ \text{ dH ukupne tvrdoće}$$

$$1^\circ \text{ dH} = 10 \text{ mg CaO}$$

$$1^\circ \text{ dH} = 7,16 \text{ mg Ca/L}$$

3.2.5.1 *Određivanje kalcijeve tvrdoće*

U Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL se otpipetira 100 mL uzorka vode i 2 mL 30 % otopine NaOH. Otopine se pomiješaju i doda se 0,2 g Murexid indikatora (pomiješan s NaCl u omjeru 1: 100). Odmah se titrira otopinom Kompleksal 3 do prijelaza boje iz crvene u izrazito ljubičastu.

$$V \text{ (mL kompleksala)} \times 5,6 = \text{°dH Ca tvrdoće}$$

$$\text{°dH Ca tvrdoće} \times 7,16 = \text{mg Ca/ L}$$

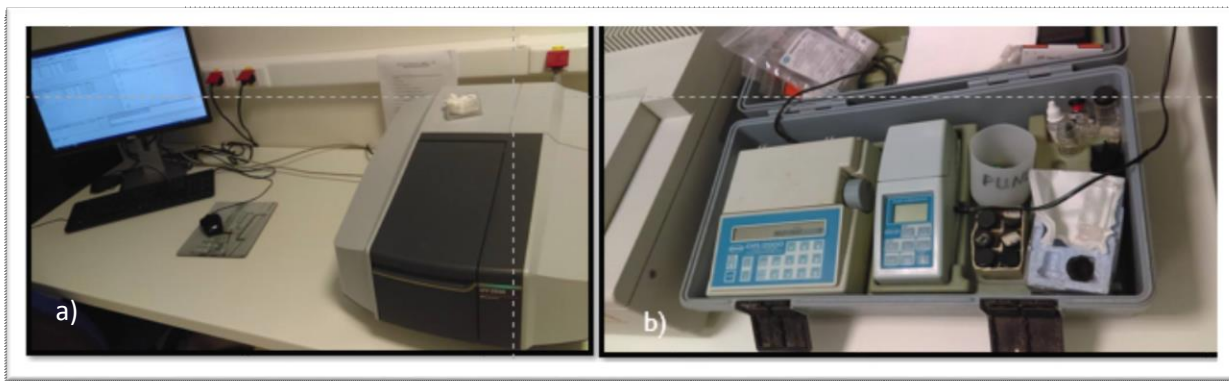
3.2.5.2 *Određivanje magnezijeve tvrdoće*

Magnezijeve tvrdoća se izračunava iz razlike ukupne i kalcijeve tvrdoće.

$$\text{Mg tvrdoća} = \text{Ukupna tvrdoća} - \text{Ca tvrdoća u ° dH}$$

3.2.6 Određivanje koncentracije željeza, mangana i amonijaka

Analiza iona željeza, mangana i amonijaka u neprerađenoj i prerađenoj vodi provedena je spektrofotometrijskom metodom. Provedena je direktnim spektrofotometrom, HACH Spektrofotometrom DR/2000 Handbook (Slika 12) pomoću točno propisanih postupaka. Postupak se provodi pri valnoj duljini od 510 nm.



Slika 12. Uređaji za spektrofotometrijska mjerenja: a) UV-2006 spektrofotometar, Mettler Toledo i b) DR/2000 spektrofotometar, Hach.

Koncentracija iona željeza određuje se tako da se na uređaju odabere program za analizu željeza (265) te podesi valna duljina na 510 nm. U kivetu se ulije 25 mL uzorka i doda se točna količina Ferrover Iron reagensa i promućka. Zatim se napuni druga kiveta s 25 mL deionizirane vode (slijepa proba) i stavi u spektrofotometar. Očita se 0,00 mg/L Fe. Pripremljeni uzorak se nakon toga stavi u uređaj i nakon kratkog vremena očita koncentraciju ukupnog željeza.

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

Koncentracija iona amonijaka provodi se na istom uređaju, odabere se program za amonijak (380). U jednoj kiveti se priredi 25 mL deionizirane vode, a u drugoj 25 mL uzorka vode. U kivetu s uzorkom dodaje se 3 kapi mineralnog stabilizatora, 3 kapi dispergirajućeg reagensa i 1 mL Nesslerovog reagensa. Tako pripremljeni uzorak se stavi u uređaj i očita se koncentracija ukupnog amonijaka.

3.2.7 Određivanje koncentracije amonijevih, nitratnih, nitritnih i sulfatnih iona

Koncentracije aniona i kationa u neprerađenoj i prerađenoj vodi određivane su pomoću ionske kromatografije, a prikazane su ionskim kromatogramima. Uređaj koji je korišten je ionski kromatograf ICS 3000 Dionex (Slika 13). Određivani su: amonijevi (NH_4^+), nitratni (NO_3^-), nitritni (NO_2^-) i sulfatni (SO_4^{2-}) ioni. Pomoću injekcijske šprice se u uređaj unosi uzorak vode. Ionskom izmjenom i popratnim procesima dolazi do pojave kromatograma koji prikazuje odziv ovisnosti koncentracije ispitivanih iona o vremenu. Za jedan uzorak mjerenje traje oko 30 minuta. Računalom se prati tijek analize. Prije svake analize su urađeni kalibracijski pravci za pojedini ion. Na kromatogramu se mogu očitati koncentracije iona prisutnih u uzorku. U analizi se kao pokretna faza koristila otopina kalijevog hidroksida. Kao nepokretna faza korištena je kolona visokog kapaciteta izmjene (AS11 HC) s pretkolonom (AG11 HC). Volumen injekcijske petlje iznosio je 25 μL . Za katione je brzina protoka mobilne faze iznosila 1 mL/min dok je za anione iznosila 0,25 mL/min. Temperature detektora i kolone se moraju održavati konstantima. Za radnu temperaturu kolone iznosila je 30 °C, a temperatura detektora oko 35 °C. Detekcija analita provodi se konduktometrijskim detektorom. Kao inertni plin za sprječavanje stvaranja podtlaka u spremnicima pokretne faze korišten je helij čistoće 5,0. Elektrokemijski supresor se koristio za prigušenje signala mobilne faze.



Slika 13 . Ionski kromatograf ICS 3000 Dionex/ HPLC Shimadzu.

3.2.8 Određivanje arsena

Uobičajene laboratorijske tehnike koje se koriste kako bi se arsen mogao detektirati su: masena i atomska spektroskopija, elektroforeza, kromatografija, potenciometrija, neutronska analiza i voltometrija. Svaka od navedenih laboratorijskih metoda ima određenu granicu detekcije unutar koje je moguće detektirati arsen, a to je najčešće 1 µg/L, tj. 1 ppb. Navedene tehnike mogu provesti visokopropusne analize uzorka s vrlo dobrom reproducibilnošću. Ove tehnike imaju i svoje nedostatke, a to su najčešće veliki troškovi održavanja, troškovi materija i visoko obučeno osoblje.

3.2.8.1 Određivanje arsena u vodi sa *scTRACE gold* senzorom

scTRACE gold senzor sadrži sve tri elektrode koje su potrebne za voltametrijsko određivanje. Zajedno sa osovinom elektrode čini kompletni sistem elektroda koji može biti korišten u bilo kojem Methrom voltametrijskom standardu mjerenja. Radna elektroda je zlatna mikroelektroda, a referentna elektroda i pomoćna elektroda „screen printed“ elektroda. Za razliku od ostalih krutih elektroda, za *scTRACE* zlatnu elektrodu nisu potrebni uvjeti pripreme prije samog korištenja. Za aktivaciju senzora potrebno je 10 minuta i onda je on spreman za svoje određivanje. Zbog svoje konstrukcije, zlatna elektroda ne treba posebne uvjete i mjere održavanja. Može biti elektrokemijski očišćena, a mehaničko čišćenje nije potrebno i nije moguće. Kao i sve ostale elektrode, i ova ima svoj vijek trajanja. Mora se zamijeniti novom kada signali odziva postanu manji i krivulje manje reproducibilne.

3.2.8.2 Određivanje ukupnog arsena anodnom „stripping“ voltametrijom

Metoda 1. koristi se za određivanje ukupnog arsena (As^{3+} i As^{5+} u uzorcima vode). As^{5+} je elektrokemijski inaktivan. Tijekom određivanja se reducira u As^{3+} . Zajedno s As^{3+} prisutnim u uzorku on je dalje reduciran elektrokemijski u As^0 . Arsen se zatim nakuplja na zlatnoj radnoj elektrodi u istom koraku. Tijekom subsekventnog reduciranja, nataloženi As^0 je reoksidiran u As^{3+} dajući analitički signal. Sa 60 sekundi za taloženje granica detekcije je 0,9 µg/L i kalibracija je linearna do koncentracije od 20 µg/L.

Pripremanje uzorka:

10 mL zakiseljenog uzorka vode pomiješano je sa 10 μL HNO_3 ($w(\text{HNO}_3) = 65\%$) i 50 μL H_2O_2 ($w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$). Tako pripremljeni uzorak ozračuje se 90 min na 90 °C.

Analiza uzorka: 10 mL uzorka se pipetira u mjernu posudu i doda se 2 mL elektrolita. Koncentracija As je kvantificirana pomoću dva dodavanja standardne otopine As. Granica detekcije određena je pomoću regresijskog pristupa. Iz kalibracijske krivulje se očitava linearni radni raspon.

Čišćenje scTRACE zlatne elektrode

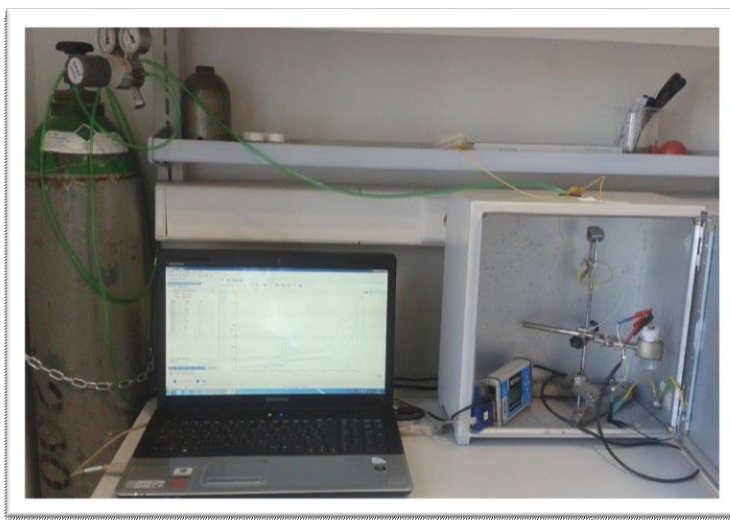
Za određivanje arsena sa scTRACE zlatnom elektrodom (Slika 14), navedena elektroda se može elektrokemijski očistiti. Čišćenje treba provoditi prije nego što se elektroda stavi u ispitivanu otopinu i kada je vraćen nazad u operaciju. Čišćenje se također može odvijati između određivanja da bi se uklonile kontaminacije [27].



Slika 14. Elektroda za anodnu “stripping“ voltametriju.

3.3. Elektrokemijska ćelija

Na slici 15. može se vidjeti Faradayev kavez u kojem su se provodila voltametrijska mjerenja. Uređaj koji se koristio je potenciostat/galvanostat PalmSens uz računalni program PSTrace 1.2. Elektrokemijska ćelija se sastoji od tri elektrode: radne elektrode od staklastog ugljika, protuelektrode platinskežice i referentne Ag/AgCl elektrode (Slika 16). Inertna atmosfera se postiže propuhivanjem sustava argonom visoke čistoće Ar 5 ($\theta_{Ar} = 99,999\%$). Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.



Slika 15. Aparatura za voltametrijska mjerenja, PalmSens potenciostat/galvanostat u Faradayevom kavezu.



Slika 16. Elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom.

3.3.1. Radna elektroda

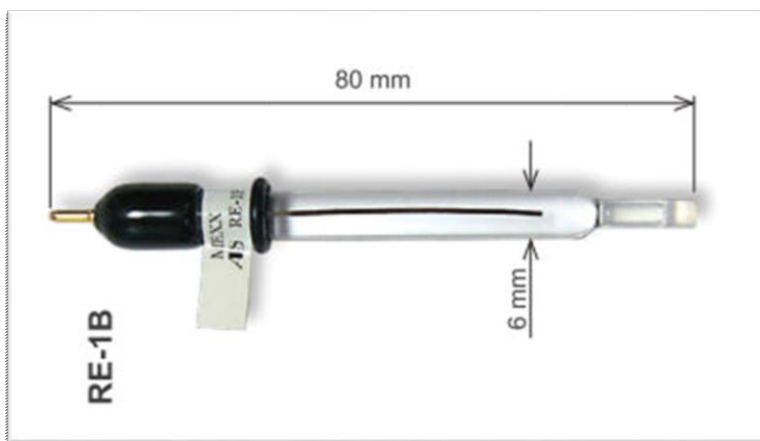
Elektroda od staklastog ugljika (eng. *glassy carbon*) korištena je kao radna elektroda (Slika 17). Prije početka mjerenja površina radne elektrode je polirana suspenzijom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, veličine čestica $0,05\ \mu\text{m}$ do zrcalnog sjaja te ispirana destiliranom vodom.



Slika 17. Elektroda od staklastog ugljika [38].

3.3.2. Referentna elektroda

Srebro/ srebrov klorid (Ag/AgCl) elektroda se koristila kao referentna elektroda (Slika 18). Referentna elektroda se priređuje na način da se komadić srebrne žice kojoj je jedan kraj savijen u uzvojnici, a površina joj je anodnom oksidacijom u kloridnoj otopini presvučena teško topljivim slojem srebrovog klorida, uroni u kloridnu otopinu zasićenu s AgCl . Aktivitet Ag^+ iona, a samim time i potencijal elektrode reguliran je koncentracijom kloridnih iona u otopini. Najčešće se koristi Ag/AgCl elektroda sa zasićenom otopinom kalijeveg klorida.



Slika 18. Ag/AgCl referentna elektroda [39].

3.3.3. Protuelektroda

Platinska žica duljine 3 cm korištena je kao protuelektroda. Protuelektroda ne sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji, ali pomaže pri ostvarenju toka električne struje kroz ćeliju odnosno zatvara strujni krug (Slika 19).



Slika 19. Protuelektroda platinska žica [32].

3.4 Ciklička voltometrija

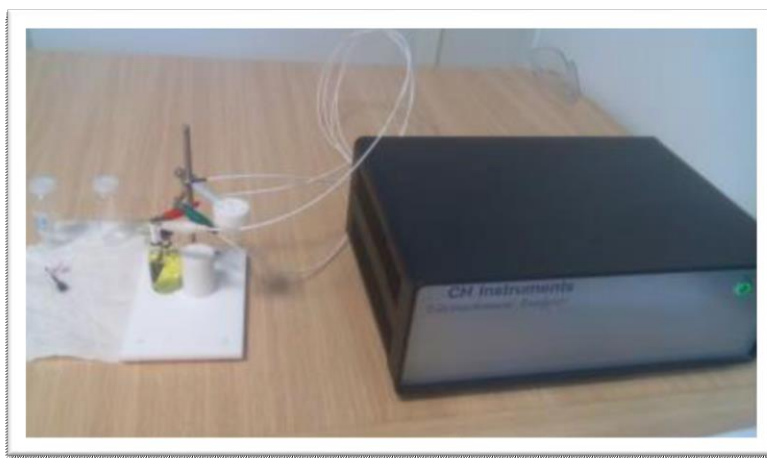
Prva elektrokemijska mjerenja su provedena sa nemodificiranom elektrodom od staklastog ugljika, nakon toga je uslijedila modifikacija elektrodne površine cikličkom voltametrijom (Slika 20). Prije modifikacije, elektrodu od staklastog ugljika je potrebno polirati suspenzijom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do zrcalnog sjaja i zatim isprati destiliranom vodom. Ako je potrebno, površinu elektrode treba dodatno čistiti u ultrazvučnoj kupelji. Modifikacija elektrode se provodi cikličkom voltametrijom uzastopnom ciklizacijom u prethodno priređenoj otopini za modifikaciju (kako bi se pripremila otopina za modifikaciju elektrode od staklastog ugljika u elektrokemijsku ćeliju, potrebno je pomoću mikropipete otpipetirati redom: 10,5 mL destilirane vode, 1,5 mL KNO_3 ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), 1,5 mL $\text{KAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) i 1,5 mL Crystal Violet ($c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) u području potencijala od -1 V do 1 V pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Rezultat je elektrokemijska depozicija kompleksa nanočestica zlata i boje Crystal violet kao tanki sloj na površini elektrode od staklastog ugljika. Nakon modifikacije elektroda se ispere destiliranom vodom, osuši na zraku te je spremna za korištenje.



Slika 20. Prikaz površine nemodificirane i modificirane elektrode od staklastog ugljika snimljene na svjetlosnom mikroskopu ELV 79852 (maksimalno uvećanje 500 puta) [26].

3.5 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Na slici 21 prikazan je uređaj CH Instruments Electrochemical Analyser (program CHI640e) koji je korišten za elektrokemijska impedancijska mjerenja. Uređaj je povezan s troelektrodnom elektrokemijskom ćelijom koja se sastoji od radne elektrode od staklastog ugljika, referentne Ag/AgCl elektrode i protuelektrode platinske žice. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi. Prilikom mjerenja primijenjen je sinusni pobudni signal amplitude 10 mV (0,01 V). Mjerenja su izvedena u području frekvencije od $5 \cdot 10^4$ Hz do $1 \cdot 10^{-2}$ Hz. Prije svakog mjerenja određen je potencijal otvorenog kruga (E_{oc}) radne elektrode.



Slika 21. CH Instruments Electrochemical Analyser povezan s troelektrodnom elektrokemijskom ćelijom.

3.6 Diferencijalna pulsna voltometrija

Diferencijalna pulsna voltometrija služi za praćenje oksidacijskih procesa u ispitivanom sustavu. Princip rada se temelji na tome da se na elektrodu od staklastog ugljika primjenjuju pulsevi određene veličine koji su dodani na linearno rastući potencijal. Diferencijalni pulsni voltamogrami su snimljeni u otopini fosfatnog pufera i uzoraka neprerađene i prerađene vode u području potencijala od -1 V do 1 V, pri brzini polarizacije elektrode od 5 mV/s. Širina pulsa iznosila je 70 s, visina pulsa 25 mV, a korak potencijala 5 mV. Mjerenja su prvo provedena s nemodificiranom elektrodom od staklastog ugljika nakon čega je uslijedila njena modifikacija.

4. REZULTATI I RASPRAVA

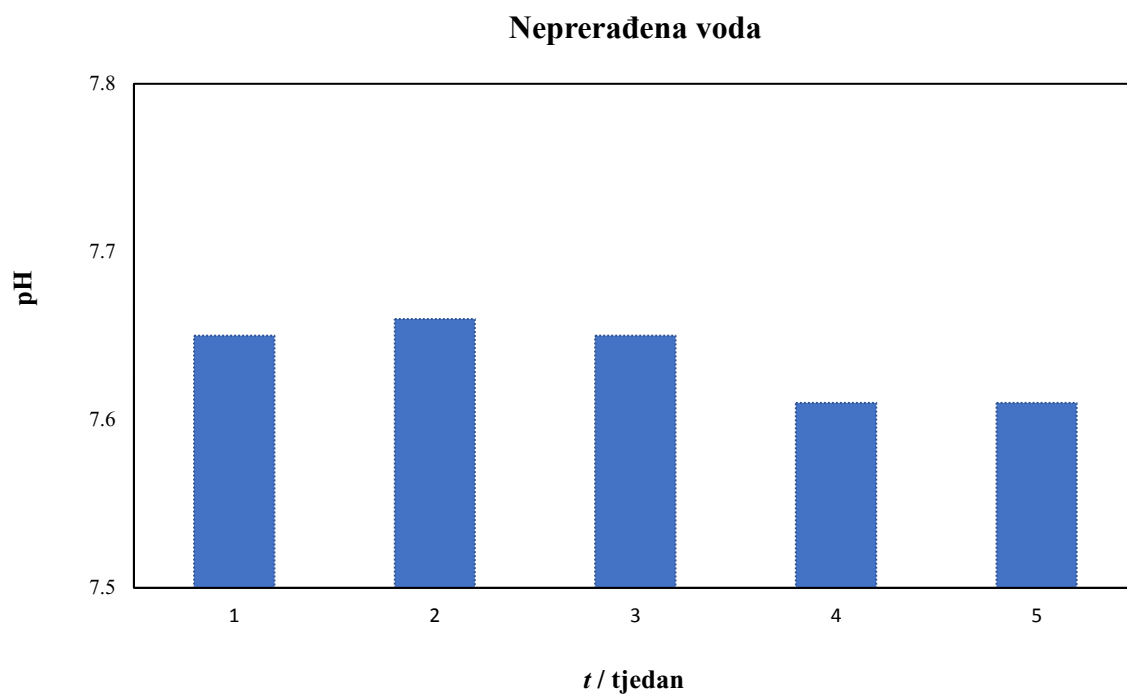
4.1 Vrijednosti pH neprerađene i prerađene vode.

pH vrijednost se određuje pomoću pH metra. Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće dopuštena vrijednost pH je od $\text{pH} = 6,5$ do $\text{pH} = 8,5$. Iz tabličnog prikaza (Tablica 2) može se vidjeti da su pH vrijednosti ispitivanih uzoraka približno jednake. Srednja vrijednost pH neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana je 7,64, dok je u prerađenoj vodi srednja vrijednost $\text{pH} = 7,59$.

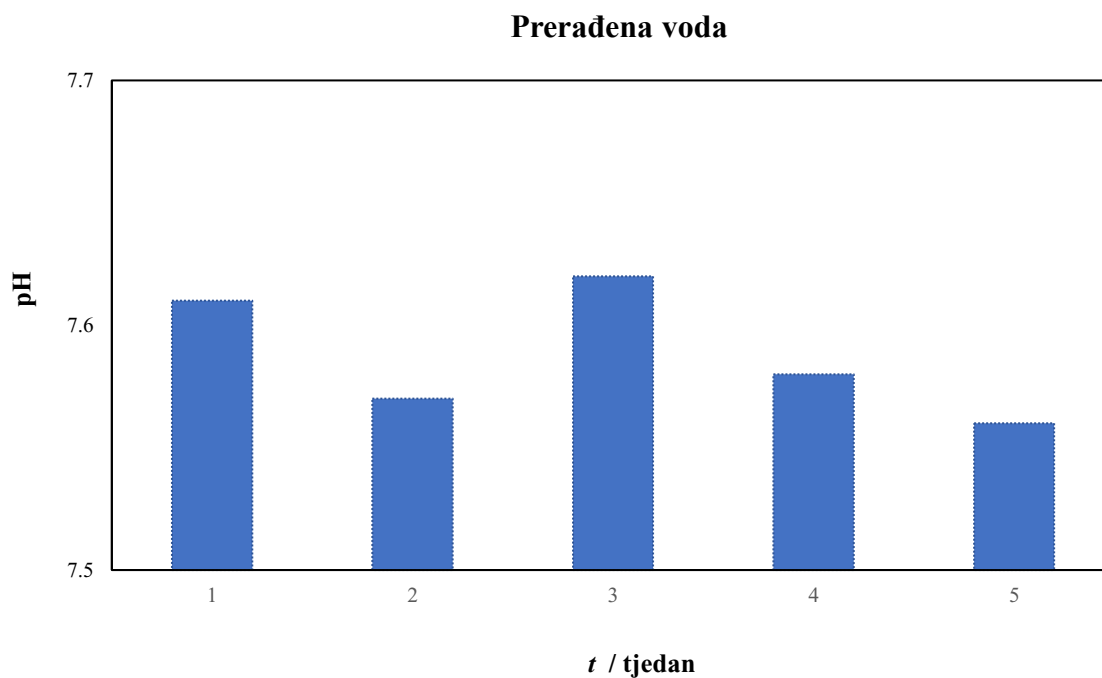
Tablica 2. Prikaz pH vrijednosti neprerađene i prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

Tjedan	pH	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	7,65	7,61
2	7,66	7,57
3	7,65	7,62
4	7,61	7,58
5	7,61	7,56
$\overline{\text{pH}}$	7,64	7,59

Slika 22. prikazuje pH vrijednosti uzoraka neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana dok slika 23. prikazuje pH vrijednosti u uzorcima prerađene vode, na kojima se može vidjeti da se pH u prerađenoj vodi malo smanjio u odnosu na pH uzoraka neprerađene vode. Prema Pravilniku određene pH vrijednosti su u dozvoljenim granicama.



Slika 22. Grafički prikaz pH vrijednosti u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.



Slika 23. Grafički prikaz pH vrijednosti u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

4.2 Vrijednosti mutnoće neprerađene i prerađene vode.

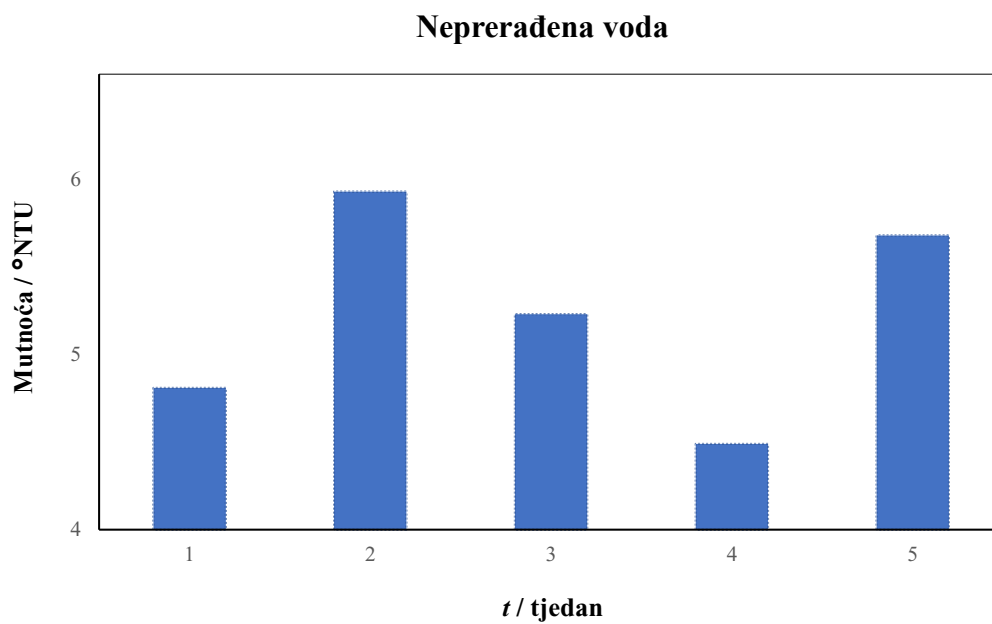
Mutnoća vode određuje se pomoću turbidimetra. Prijenosni turbidimetar 2100P koji je korišten u mjerenjima daje rezultate laboratorijske kvalitete u prijenosnoj jedinici u rasponu od 0 do 1000 °NTU.

Iz tabličnog prikaza (Tablica 3) može se uočiti da su vrijednosti mutnoće ispitivanih uzoraka neprerađene vode različite. Vrijednosti mutnoće su više u neprerađenoj vodi, a puno manje u prerađenoj vodi. U 1. i 4. tjednu je bila manja mutnoća, u odnosu na 2, 3 i 5. tjedan.

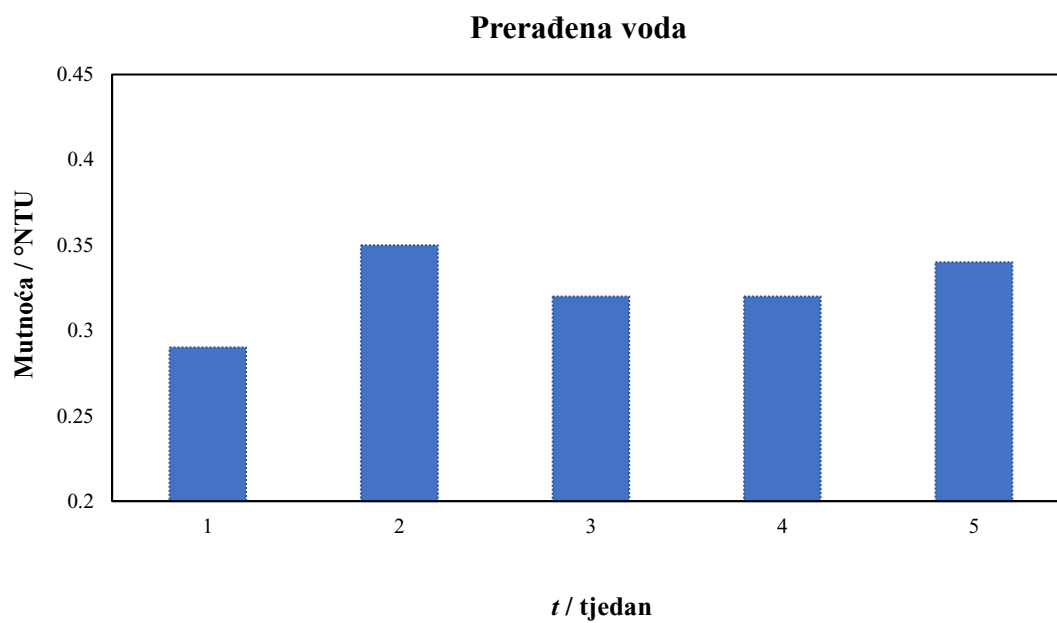
Tablica 3. Prikaz vrijednosti mutnoće neprerađene i prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

Tjedan	Mutnoća (NTU°)	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	4,81	0,29
2	5,93	0,35
3	5,23	0,32
4	4,49	0,32
5	5,68	0,34
mutnoća (NTU°)	5,23	0,32

Slike 24 i 25 prikazuju vrijednosti dobivenih rezultata iz Tablice 3. Maksimalno dozvoljena vrijednost mutnoće u prerađenoj vodi je ≤ 4 . Iz toga se može zaključiti da su vrijednosti mutnoće u ispitivanim uzorcima prerađene vode puno manje od Pravilnikom dozvoljene vrijednosti.



Slika 24. Grafički prikaz mutnoće u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.



Slika 25. Grafički prikaz mutnoće u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

4.3 Vrijednosti boje neprerađene i prerađene vode

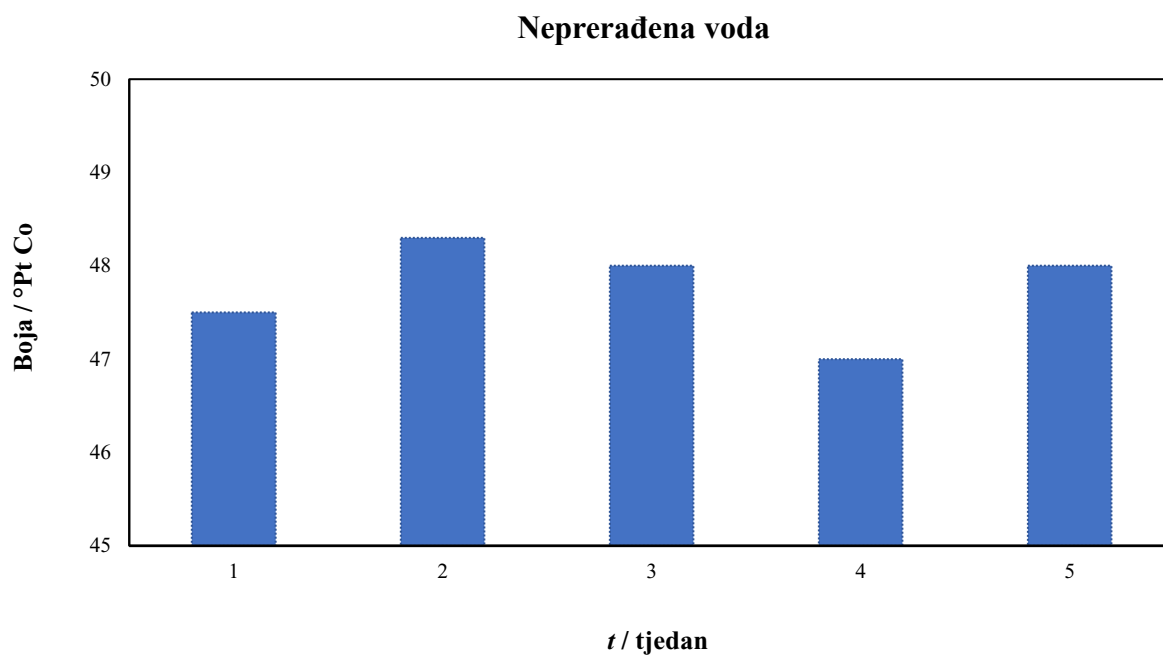
Boja se određivala spektrofotometrijski, pomoću platino-kobaltne standardne metode. Iz tabličnog se prikaza (Tablica 4) može vidjeti kako se boja vode neznatno mijenjala. Vrijednosti su više u neprerađenoj vodi, a niže u prerađenoj vodi.

Tablica 4. Prikaz boje neprerađenog i prerađenog uzorka vode u razdoblju od pet tjedana.

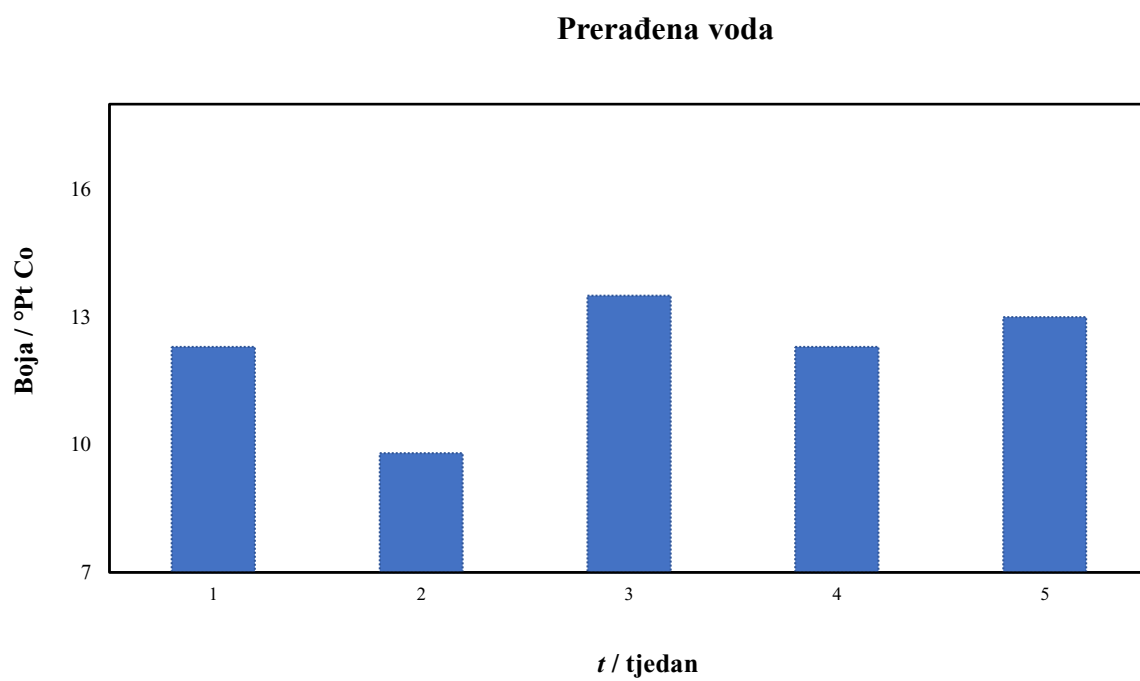
Tjedan	Boja (°Pt Co)	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	47,5	12,3
2	48,3	9,8
3	48,0	13,5
4	47,0	12,3
5	48,0	13,0
<i>\overline{boja}</i> (°Pt Co)	40,2	12,2

Iz Slike 26 može se vidjeti da je boja u uzorcima neprerađene vode bila najmanja u 4. tjednu, nešto viša u 1, 3, 5, tjednu a najviša u 2. tjednu. Slika 27. prikazuje boju u uzorcima prerađene vode i kako je već spomenuto vrijednosti su puno manje u odnosu na vrijednosti boje u uzorcima neprerađene vode. Iz grafičkog prikaza može se vidjeti da je u 2. tjednu boja imala najmanju vrijednost u odnosu na preostale tjedne.

Žutu boju voda ima zbog čestica koje mogu ući u vodovodni cjevovod prilikom izvođenja radova na sustavu javne vodoopskrbe ili internoj instalaciji korisnika. Voda dobiva bijelu boju od zraka koji ostane u vodoopskrbi, bilo javnog sustava ili interne vodovodne instalacije korisnika. Ovakva voda nije štetna za ljudsko zdravlje, ona će se nakon kraćeg stajanja razbistriti, kada zrak ishlapi, ali bijelu boju nema od klora jer se otopljeni klor ne može vidjeti. U isporuci riječne vode, točnije u postupku dezinfekcije vode ne koristi se klor, već klor dioksid. Voda također često može imati smeđo-crveno obojenje nakon dužeg mirovanja vode u pocinčano željeznim cijevima korisnika koji ima malu potrošnju vode. Cijevi oksidiraju i nastaje hrđa, čije sitne čestice vodu oboje u prljavo smeđe-crvenu boju. Voda će se izbistriti nakon što korisnik ispere vlastiti cjevovod. Svoj cjevovod korisnik može isprati puštanjem vode na slavini.



Slika 26. Grafički prikaz boje u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.



Slika 27. Grafički prikaz boje u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

4.4 Vrijednosti mirisa neprerađene i prerađene vode

Miris se izražava opisno: aromatičan, na baru, na travu, na zemlju, na H₂S, na klor i dr. Intenzitet mirisa se izražava u stupnjevima od 1 do 5. Iz tabličnog prikaza može se vidjeti kako je kroz pet tjedana neprerađena voda imala miris na H₂S. Prerađena voda je bistra, bez boje, okusa i mirisa.

Tablica 5. Prikaz mirisa neprerađenog i prerađenog uzorka vode u razdoblju od pet tjedana.

	Miris
Neprerađena voda	Na H ₂ S
Prerađena voda	Bez mirisa

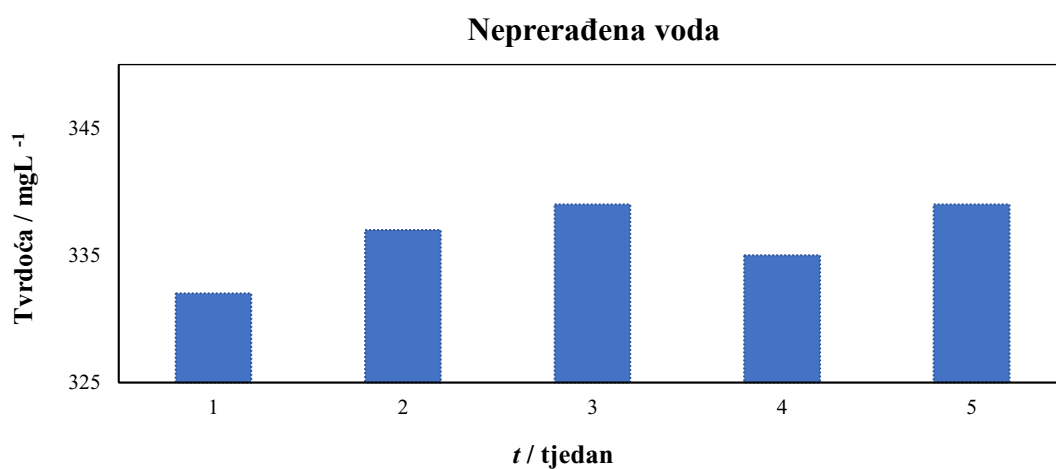
4.5 Vrijednosti ukupne tvrdoće neprerađene i prerađene vode

Za ukupnu tvrdoću vode odgovorni su kalcij i magnezij. Kalcij i magnezij nisu definirani kao toksični ni u velikim količinama. Ukupna tvrdoća dobiva se pojedinačnim računanjem koncentracije kalcijeve i magnezijeve tvrdoće. Iz tabličnog prikaza se može uočiti da je tvrdoća u neprerađenoj vodi viša u odnosu na prerađenu vodu.

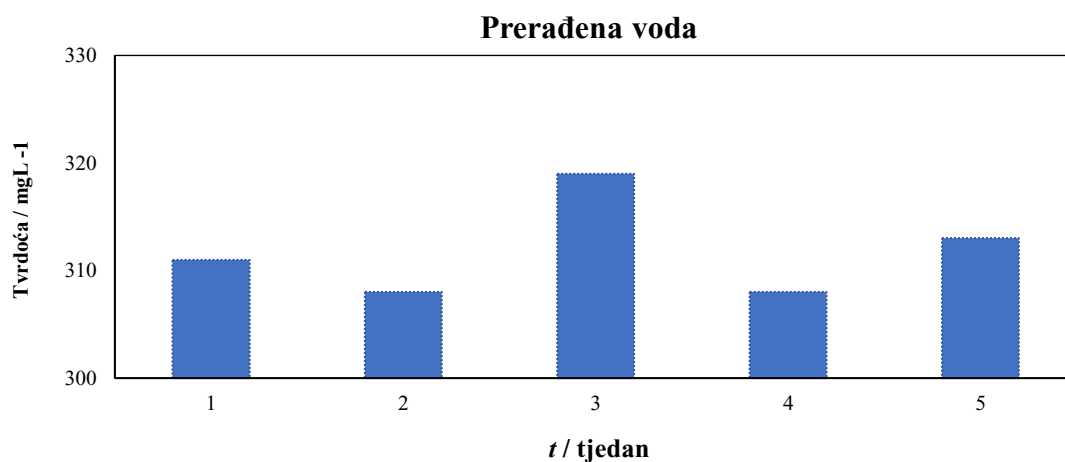
Tablica 6. Prikaz ukupne tvrdoće neprerađene i prerađene vode kroz pet tjedana.

Tjedan	Ukupna tvrdoća / mg CaCO₃ L⁻¹	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	332	311
2	337	308
3	339	319
4	335	308
5	339	313
ukupna tvrdoća / (mg CaCO₃ L⁻¹)	336,4	311,8

Tvrdoća neprerađene vode bila je nešto viša u 3 i 5. tjednu, a nešto niža u 1, 2 i 4. tjednu. Visoke vrijednosti tvrdoće u 3 i 5. tjednu (Slika 28 i 29) mogu se povezati s povećanom koncentracijom kalcija i magnezija u tim tjednima. Dok niže vrijednosti u 1, 2 i 4. tjednu možemo povezati sa smanjenom koncentracijom kalcija i magnezija. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju nije odredio maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) za kalcij i magnezij. Kako bi mogli tumačiti rezultate tvrdoće, koriste se preporuke Svjetske zdravstvene organizacije (WHO). Preporučeno je da voda za piće sadrži manje od 70 mg/L kalcija i manje od 8 mg/L magnezija.



Slika 28. Grafički prikaz ukupne tvrdoće u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.



Slika 29. Grafički prikaz ukupne tvrdoće u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

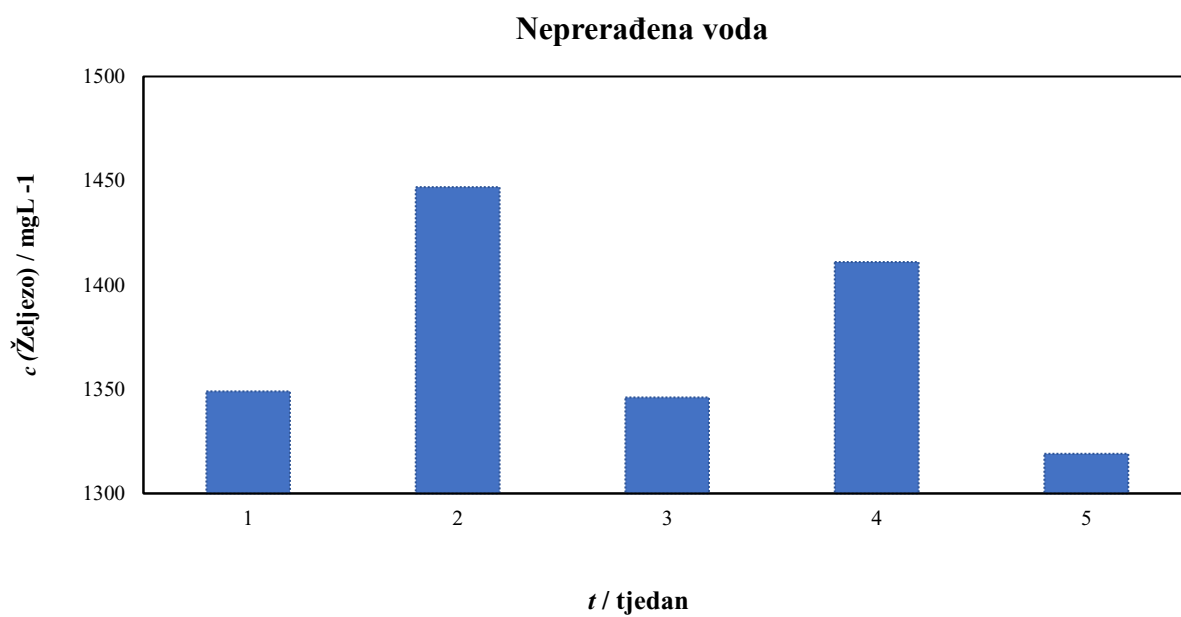
4.6 Vrijednosti koncentracije željeza

Željezo je metal koji se detektira spektrofotometrijski. Mjerene koncentracije željeza u trajanju od pet tjedana prikazane su u Tablici 7.

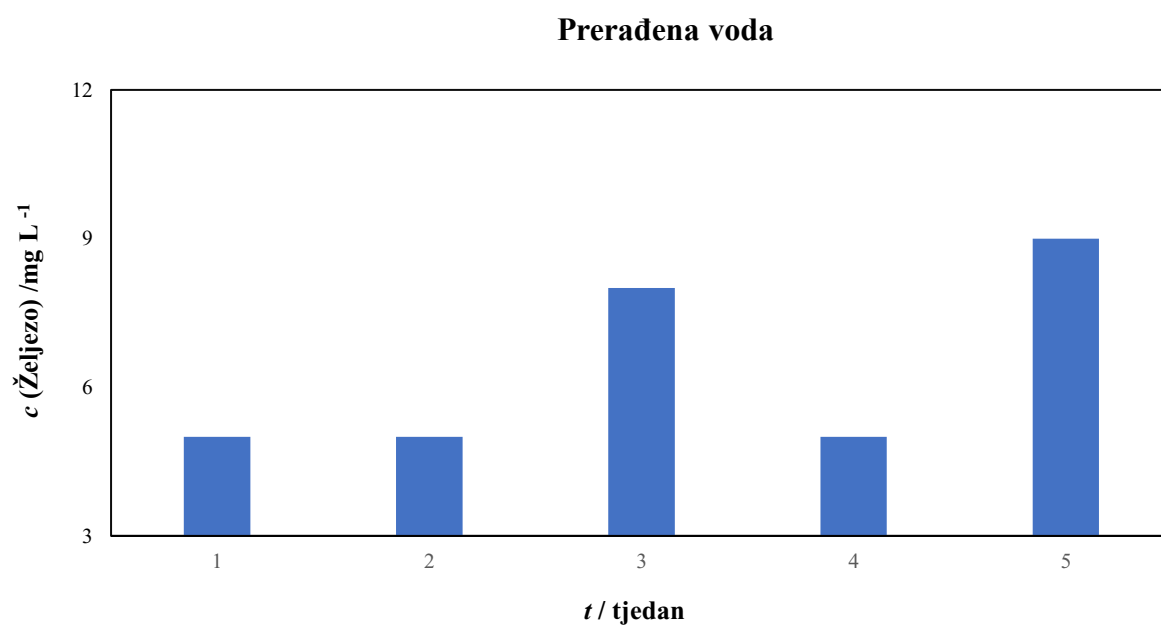
Tablica 7. Prikaz koncentracije željeza neprerađenog i prerađenog uzorka vode u trajanju od pet tjedana.

Tjedan	$c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{g L}^{-1}$	
	Nepreradena voda	Preradena voda
1	1349	5
2	1447	5
3	1346	8
4	1411	5
5	1319	9
$\bar{c}(\text{Fe}^{3+})/(\mu\text{g L}^{-1})$	1374,4	6,4

Na Slici 30 prikazane su koncentracije željeza u neprerađenoj vodi u trajanju od pet tjedana. U neprerađenoj vodi koncentracije su znatno veće u odnosu na vrijednosti prikazane na Slici 31 na kojoj su prikazane vrijednosti koncentracije željeza u prerađenoj vodi. Maksimalno dozvoljena koncentracija željeza u vodi za piće je $\leq 200 \mu\text{g/L}$. Prikazane tablične i grafičke vrijednosti koncentracije željeza u prerađenoj vodi pokazuju da su koncentracije znatno niže od maksimalno dozvoljenih koncentracija. Velika koncentracija željeza u uzorcima neprerađene vode rezultat je velike količine željeza koji se nalazi u zemlji, a tako dospijeva i u podzemnim vodama.



Slika 30. Grafički prikaz koncentracije željeza u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.



Slika 31. Grafički prikaz koncentracije željeza u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

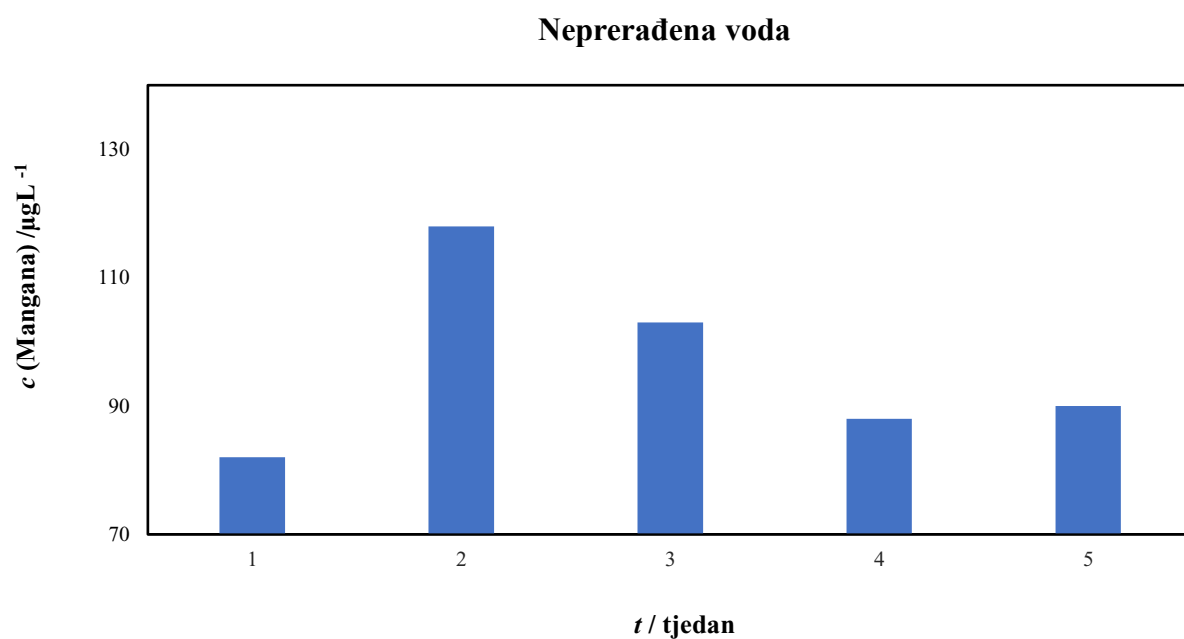
4.7 Vrijednosti koncentracije mangana

Mangan je metal detektiran spektrofotometrom i njegove koncentracije u razdoblju od pet tjedana prikazane su u Tablici 8. Iz tablice se može vidjeti da su koncentracije mangana u neprerađenoj vodi znatno više u odnosu na koncentracije mangana u prerađenoj vodi.

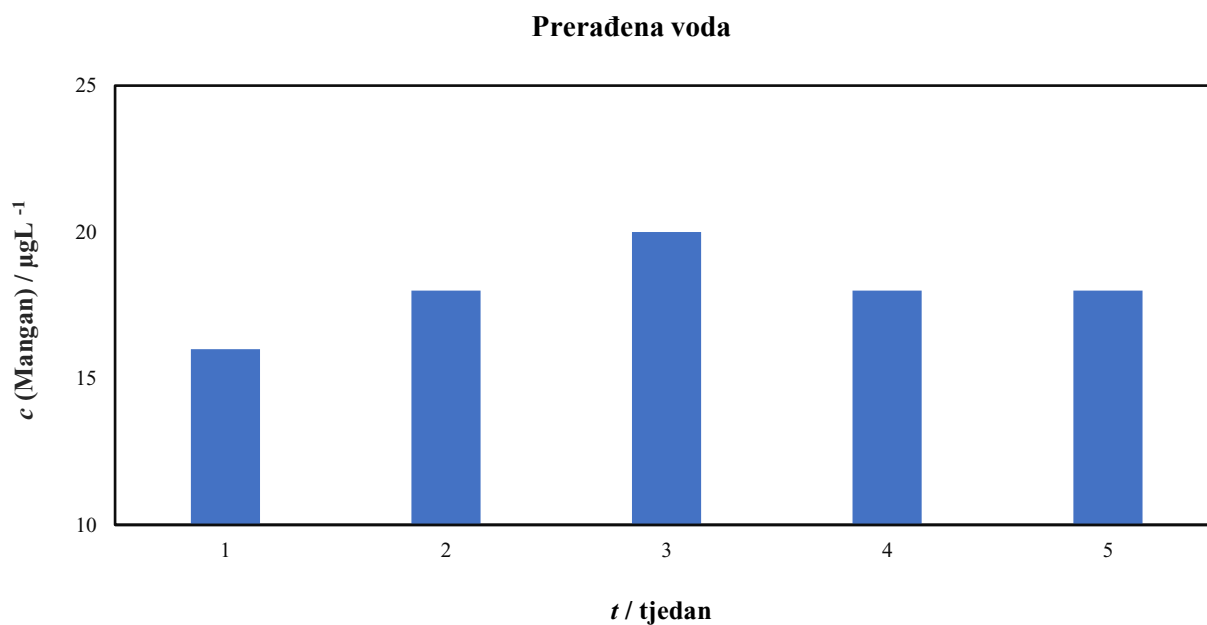
Tablica 8. Prikaz koncentracije mangana neprerađenog i prerađenog uzorka vode u razdoblju od pet tjedana.

Tjedan	$c(\text{Mn}^{2+}) / \mu\text{g L}^{-1}$	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	82	16
2	118	18
3	103	20
4	88	18
5	90	18
$\bar{c}(\text{Mn}^{2+})/(\mu\text{g L}^{-1})$	96,2	18

Na Slici 32 se uočava da je koncentracija mangana u neprerađenoj vodi bila najmanja u 1. tjednu, nešto viša u 4. i 5. tjednu a najveća u 2. i 3. tjednu. Slika 33 prikazuje vrijednosti koncentracije mangana u uzorcima prerađene vode. Nakon prerade najmanja koncentracija mangana bila je u 1. tjednu, u 2, 4. i 5. nešto viša, a najveća u 3. tjednu. Maksimalno dozvoljena koncentracija mangana je 50 $\mu\text{g/L}$. Iz toga se zaključuje da su koncentracije mangana u ispitivanim uzorcima vode duplo niže od dopuštenih koncentracija. U neprerađenoj vodi je povećana koncentracija mangana jer se on zajedno sa željezom prirodno nalazi u tlu i tako dospijeva u podzemne vode.



Slika 32. Grafički prikaz koncentracije mangana u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.



Slika 33. Grafički prikaz koncentracije mangana u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

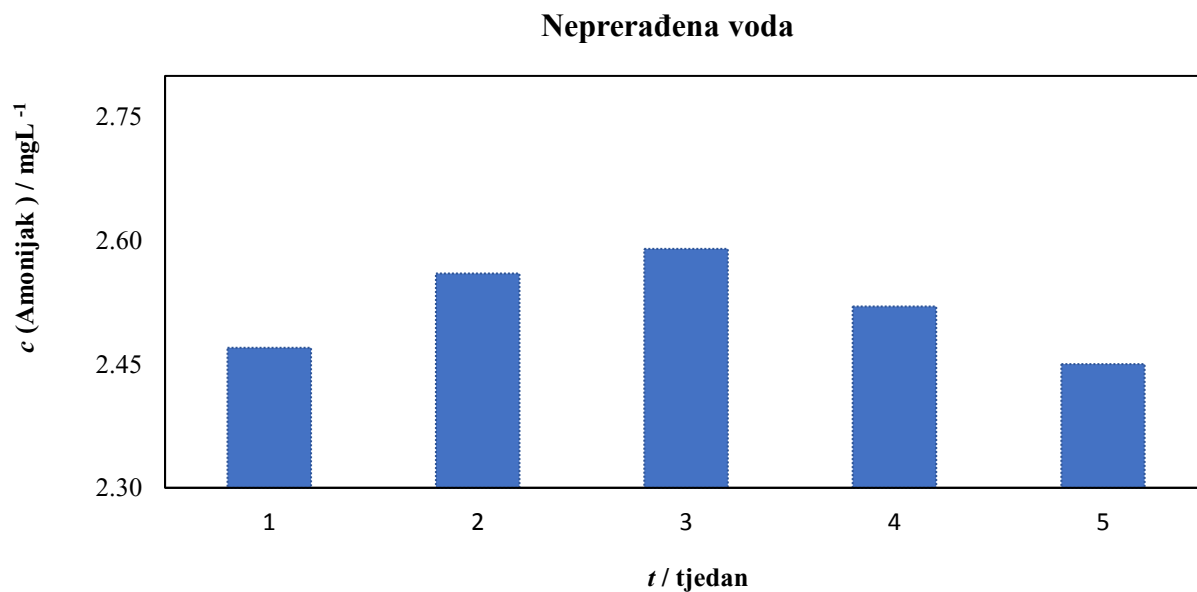
4.8 Vrijednosti koncentracije amonijaka

Koncentracija amonijaka određivala se spektrofotometrijski. Iz tabličnog prikaza (Tablica 9) može se vidjeti kako su koncentracije amonijaka u uzorcima neprerađene vode znatno više u odnosu na koncentracije amonijaka u uzorcima prerađene vode.

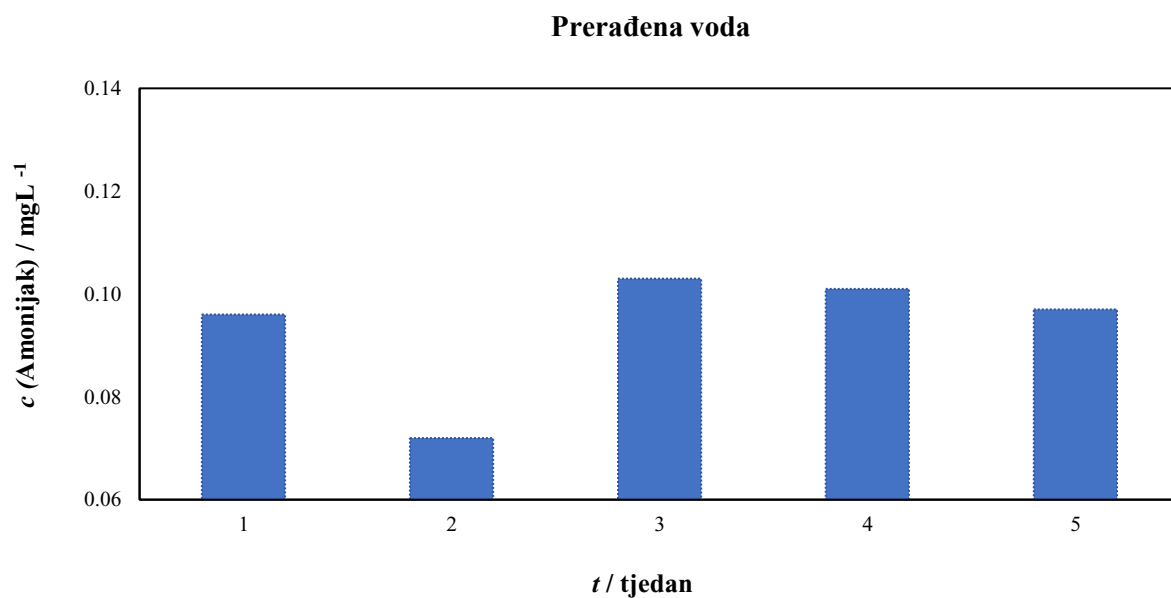
Tablica 9. Prikaz koncentracije amonijaka neprerađenog i prerađenog uzorka vode kroz pet tjedana.

Tjedan	$c(\text{NH}_4^+) / \text{mg L}^{-1}$	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	2,47	0,096
2	2,56	0,072
3	2,59	0,103
4	2,52	0,101
5	2,45	0,097
$\bar{c}(\text{NH}_4^+)/(\text{mg L}^{-1})$	2,52	0,094

Slika 34 prikazuje koncentracije amonijaka u uzorcima neprerađene vode. Koncentracija amonijaka bila je najmanja u 5. tjednu, nešto viša u 1, 2 i 4. tjednu a najviša u 3. tjednu. Nakon prerade vode, koncentracija amonijaka bila je najmanja u 2. tjednu, a najveća također u 3. tjednu što se može vidjeti na Slici 35. Maksimalna dopuštena koncentracija amonijaka u vodi za piće je $\leq 0,5 \text{ mg/L}$. Stoga se pomoću tabličnog i grafičkog prikaza može zaključiti da su koncentracije amonijaka ispitivanih uzoraka vode u pola manje od maksimalno dopuštenih koncentracija.



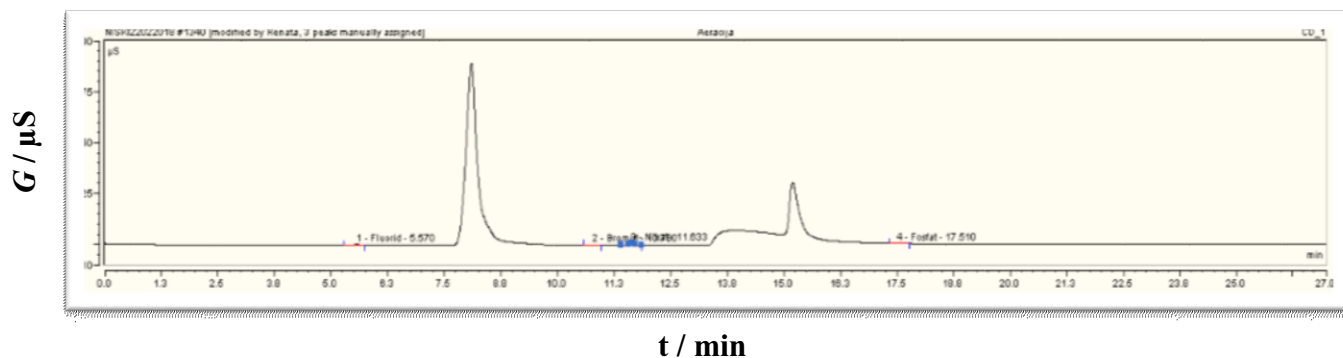
Slika 34. Grafički prikaz koncentracije amonijaka u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.



Slika 35. Grafički prikaz koncentracije amonijaka u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

4.9 Vrijednosti koncentracije nitrata

Koncentracija nitrata se određuje uporabom ionskog kromatografa, odnosno iz ionskog kromatograma (Slika 36). Dobiveni rezultati određeni u uzorcima neprerađene i prerađene vode prikazani su u tablici 10.



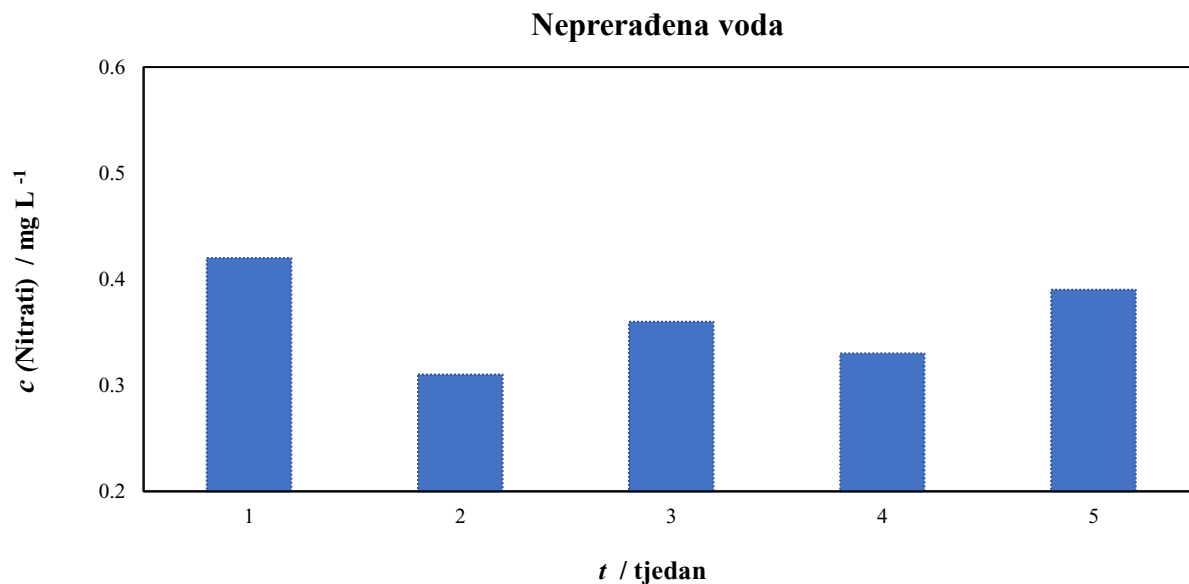
Slika 36. Ionski kromatogram nitrata.

Tablica 10. Prikaz koncentracije nitrata neprerađenog i prerađenog uzorka vode u razdoblju od pet tjedana.

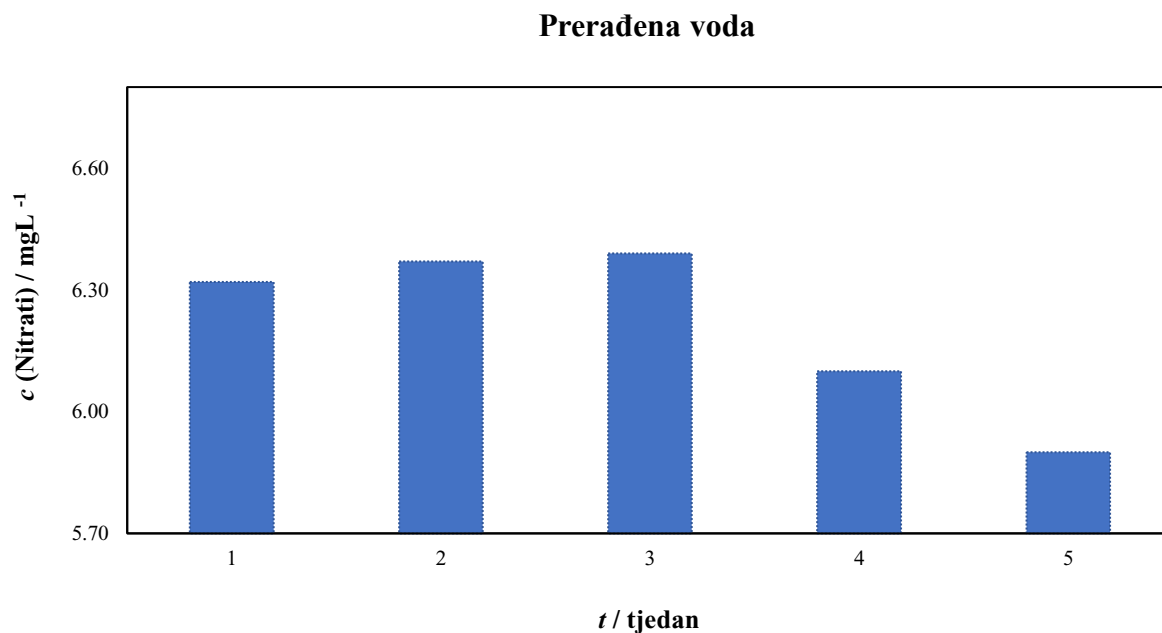
Tjedan	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mg L}^{-1}$	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	0,42	6,32
2	0,31	6,37
3	0,36	6,39
4	0,33	6,10
5	0,39	5,90
$\bar{c}(\text{NO}_3^-) / (\text{mg L}^{-1})$	0,36	6,22

Iz tabličnog prikaza može se uočiti da su po prvi put koncentracije nekog iona manje u neprerađenoj vodi, a veće u prerađenoj vodi. Na filterskom materijalu postoje bakterije koje vrše biološku oksidaciju amonijaka sa *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* bakterijama. Te reakcije su nekada bolje, a nekada lošije, što se odražava većim izlaznim koncentracijama nitrata. Slika 37 prikazuje koncentracije nitrata u uzorcima neprerađene vode. Može se uočiti da je koncentracija nitrata bila najmanja u 2. tjednu, nešto veća u 3, 4. i 5. tjednu, a najveća u 1. tjednu. Na slici 38. se može uočiti da se koncentracija nitratnih iona u prerađenoj vodi znatno povećala, zbog gore navedenih

razloga. Maksimalna dozvoljena koncentracija nitrata u vodi za piće je ≤ 50 mg/L. Određene koncentracije nitrata u neprerađenoj i prerađenoj vodi su ispod maksimalno dopuštene koncentracije.



Slika 37. Grafički prikaz koncentracije nitrata u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.



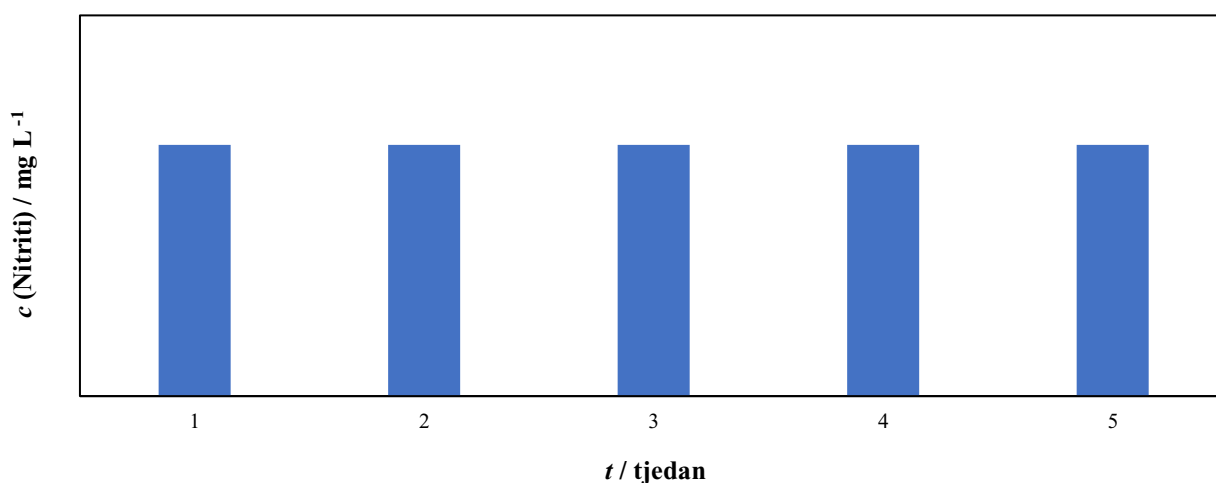
Slika 38. Grafički prikaz koncentracije nitrata u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

4.10 Vrijednosti koncentracije nitrita

Nitriti su toksični anioni koji nisu poželjni u vodi za piće. Iz tabličnog (Tablica 11) i grafičkog (Slika 39) prikaza može se uočiti da su vrijednosti koncentracije nitrita u uzorcima neprerađene i prerađene vode jednake, jer je to granica detekcije nitrita na korištenom uređaju. Također postoji mogućnost da je koncentracija nitrita u ispitivanim uzorcima vode još niža. Maksimalno dozvoljena koncentracija nitrita u vodi za piće koji su izrazito štetni za ljudsko zdravlje je $\leq 0,5$ mg/L, pa stoga nemogućnost precizne detekcije nitrita u ispitivanim uzorcima nije zabrinjavajuća jer je i izmjerena koncentracija nitrita daleko ispod maksimalne dozvoljene vrijednosti.

Tablica 11. Prikaz koncentracije nitrita neprerađenog i prerađenog uzorka vode u razdoblju od pet tjedana.

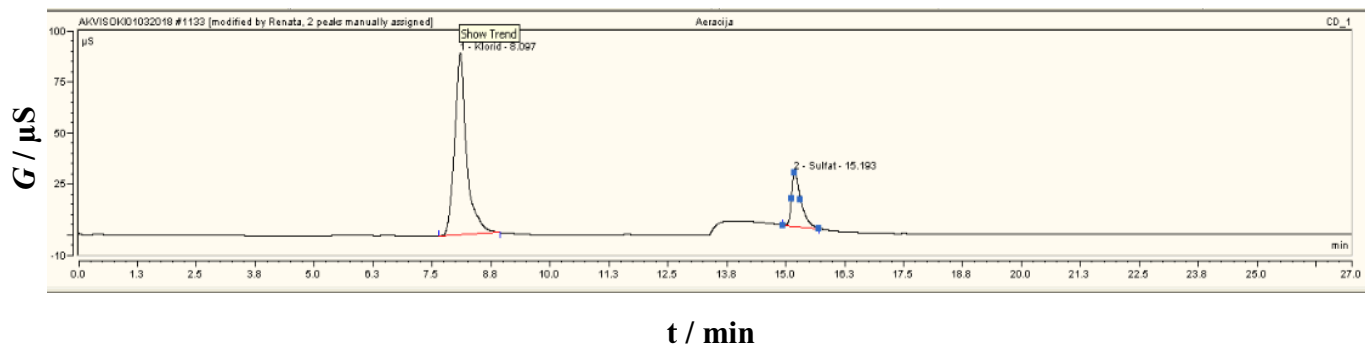
Tjedan	$c(\text{NO}_2^-) / \text{mg L}^{-1}$	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	0,033	0,033
2	0,033	0,033
3	0,033	0,033
4	0,033	0,033
5	0,033	0,033
$\bar{c}(\text{NO}_2^-) / (\text{mg L}^{-1})$	0,033	0,033



Slika 39. Grafički prikaz koncentracije nitrita u uzorcima neprerađene i prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

4.11 Vrijednosti koncentracije sulfata

Koncentracija sulfata se određuje uporabom ionskog kromatografa, odnosno iz ionskog kromatograma (Slika 40).



Slika 40. Ionski kromatogram sulfata.

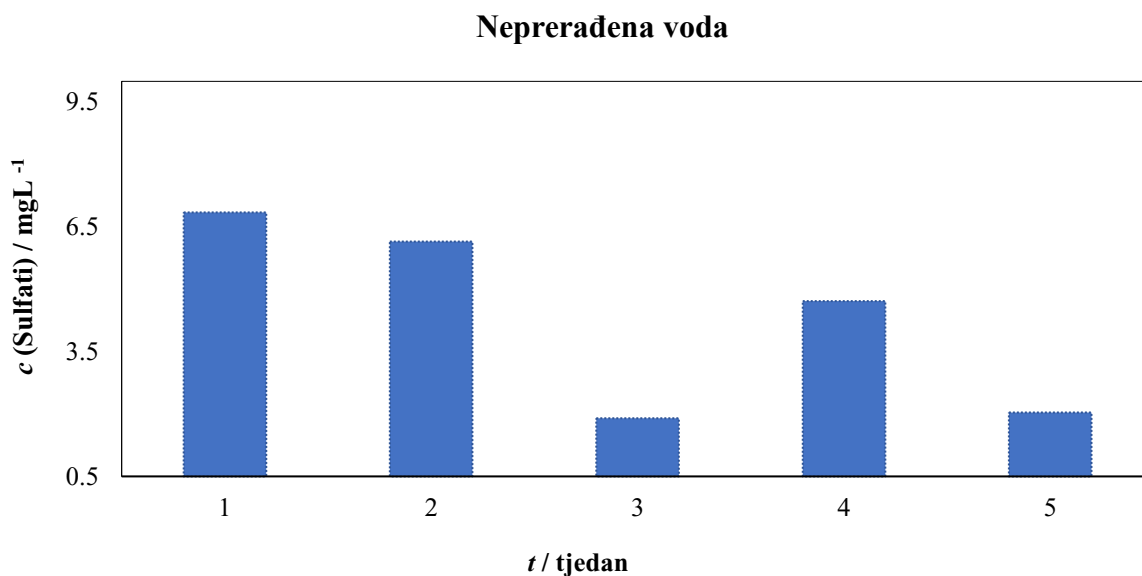
Iz tabličnog prikaza (Tablica 12) može se uočiti da su koncentracije sulfata u neprerađenoj vodi neznatno više u odnosu na koncentracije sulfata u prerađenoj vodi.

Tablica 12. Prikaz koncentracije sulfata neprerađenog i prerađenog uzorka vode kroz pet tjedana.

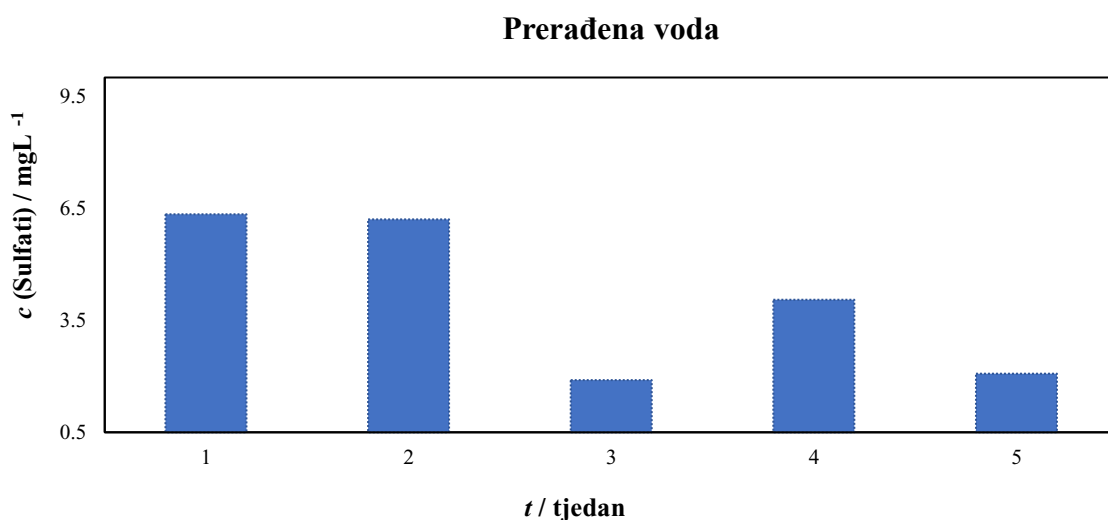
Tjedan	$c(\text{SO}_4^{2-}) / \text{mg L}^{-1}$	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	6,85	6,34
2	6,15	6,20
3	1,90	1,90
4	4,72	4,05
5	2,04	2,10
$\bar{c}(\text{SO}_4^{2-}) / (\text{mg L}^{-1})$	4,33	4,12

Slika 41 prikazuje vrijednosti koncentracije sulfata u uzorcima neprerađene vode. Najmanja koncentracija bila je u 3. i 4. tjednu. U 2. i 5. tjednu nešto veća, a najveća u 1. tjednu analize. Sulfati su uz kloride i nitrate magnezija i kalcija odgovorni za stalnu tvrdoću vode, koju je običnom termičkom obradom nemoguće ukloniti. Zbog toga se na slici 42 mogu uočiti povećane

koncentracije sulfata u prerađenoj vodi u 2. i 5. tjednu. Sulfatne bakterije također utječu na blago povećanje koncentracije sulfata u uzorcima prerađene vode. Ta nepravilnost nije toliko bitna, jer su određene koncentracije sulfata u uzorcima vode daleko ispod maksimalne dozvoljene koncentracije koja iznosi 250 mg/L.



Slika 41. Grafički prikaz koncentracije sulfata u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

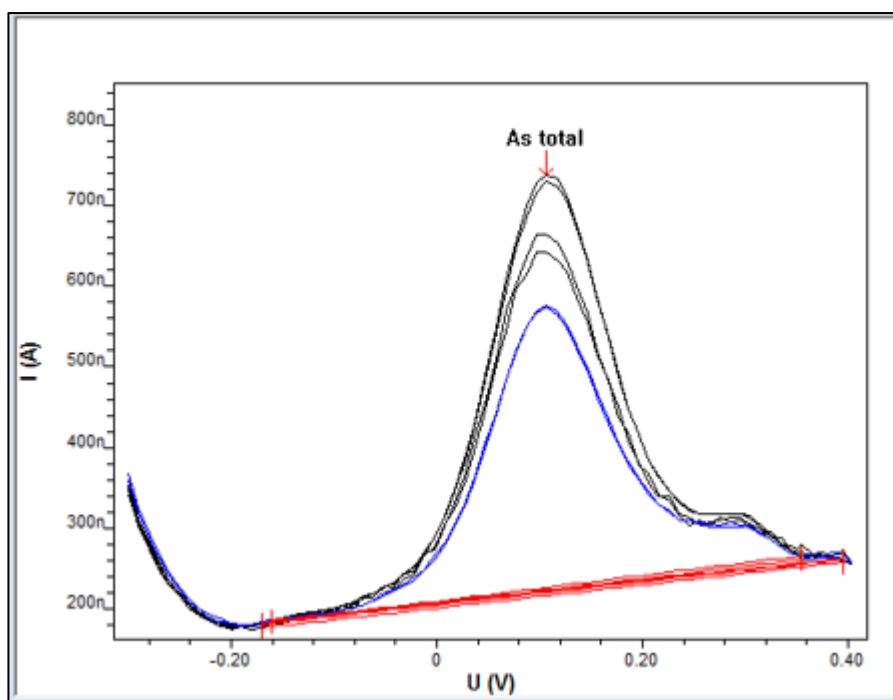


Slika 42. Grafički prikaz koncentracije sulfata u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

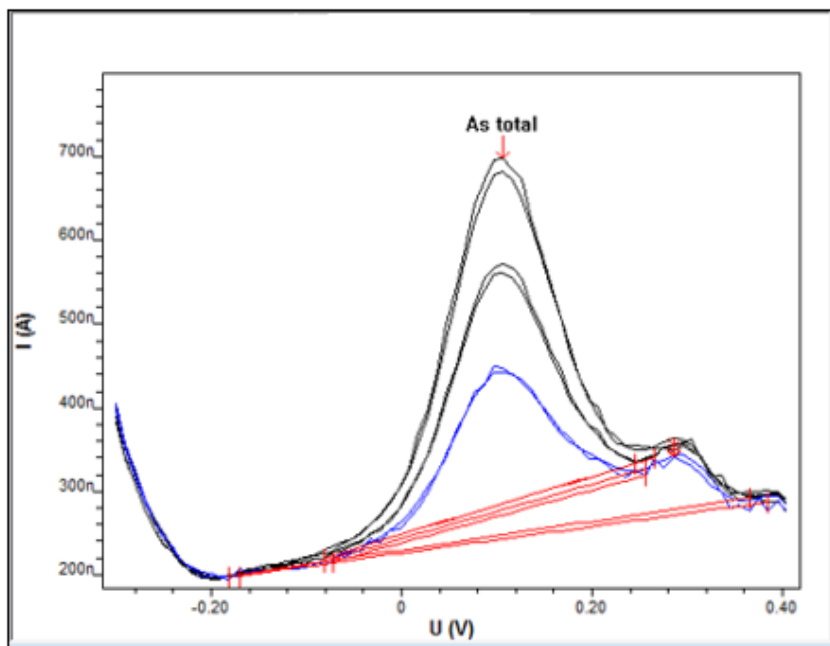
4.12 Određivanje koncentracije arsena

4.12.1. Anodna „stripping“ voltometrija

Na slici 43 prikazan je voltamogram snimljen u uzorku u neprerađene vode, a na slici 44 u uzorku prerađene vode. Na obje slike vidljiv je oksidacijski strujni vrh pri potencijalu, $E_{p,a} = 0,10$ V. Dodatkom 0,5 mL otopine iona arsena ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³) u ispitivani uzorak neprerađene odnosno prerađene vode povećala se visina oksidacijskog strujnog vrha te je određena ukupna koncentracija arsena (As³⁺ i i As⁵⁺ iona) u ispitivanim uzorcima (dobiveni podaci su prikazani u Tablici 13).



Slika 43. Voltamogram snimljen u uzorku neprerađene vode.



Slika 44. Voltamogram snimljen u uzorku prerađene vode.

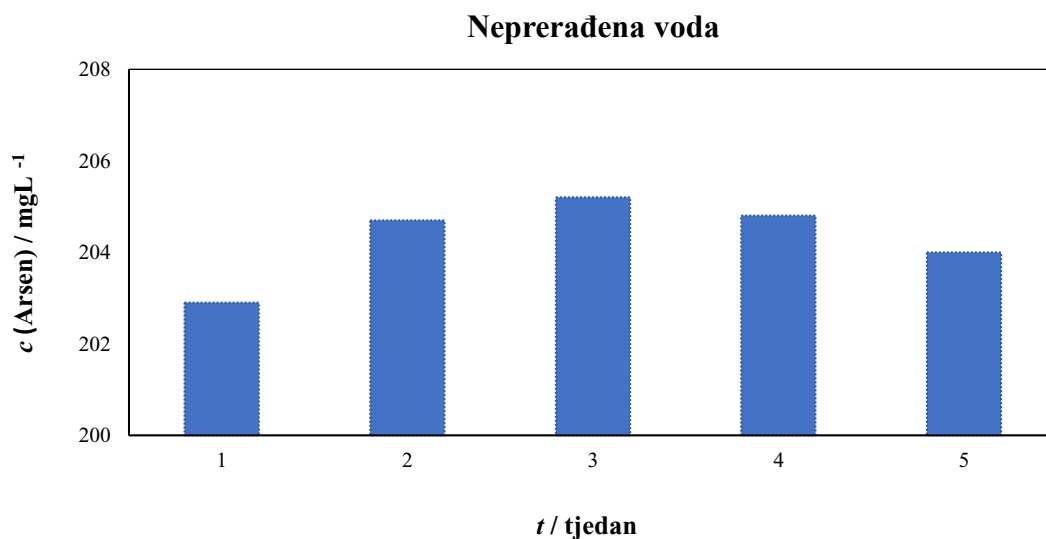
Iz tabličnog se prikaza (Tablica 13) mogu se uočiti znatno veće vrijednosti koncentracije arsena u uzorcima neprerađene vode u odnosu na vrijednosti koncentracije u uzorcima prerađene vode.

Tablica 13. Prikaz ukupne koncentracije arsena (As^{3+} i As^{5+} iona) u uzorcima neprerađene i prerađene vode određene u periodu od pet tjedana.

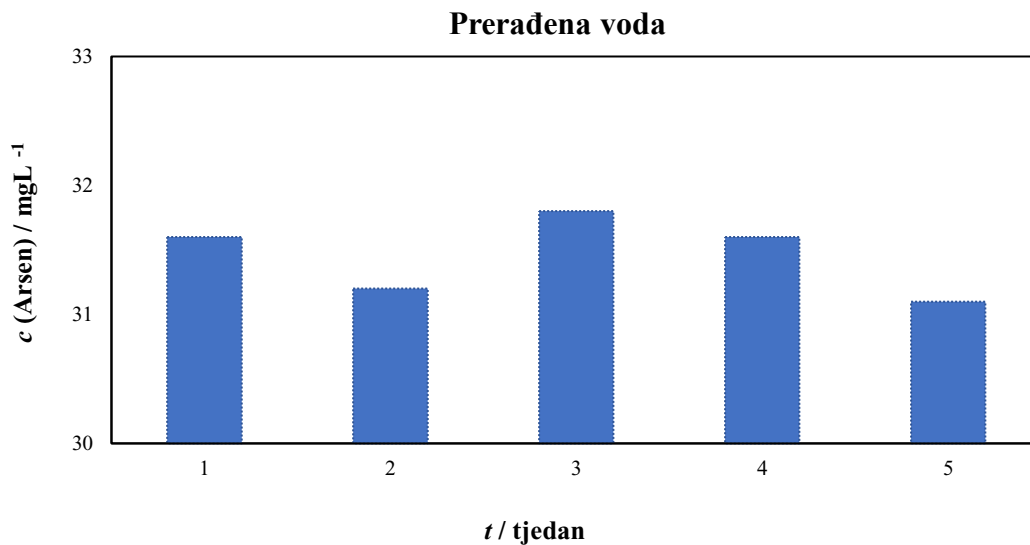
Tjedan	$c(\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}) / \mu\text{g L}^{-1}$	
	Neprerađena voda	Prerađena voda
1	202,9	31,6
2	204,7	31,2
3	205,2	31,8
4	204,8	31,6
5	204,0	31,1
$\bar{c}(\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}) / (\mu\text{g L}^{-1})$	204,3	31,5

Slika 45 prikazuje vrijednosti koncentracije ukupnog arsena u uzorcima neprerađene vode. Najmanja koncentracija arsena uočena je u 1. tjednu, a nešto veća u 2, 4. i 5. tjednu. Najveća vrijednost koncentracije arsena u uzorcima neprerađene vode određena je u 3. tjednu. Nakon prerade, koncentracija arsena se drastično smanjila.

Na slici 46 može se uočiti najmanja koncentracija ukupnog arsena u prerađenoj vodi u 2. i 5. tjednu, a veća u 1, 3 i 4. tjednu. Visoka koncentracija ukupnog arsena u uzorcima neprerađene vode uzrokovana je povećanom količinom arsena u tlu istočne Hrvatske, koji se nalazi u podzemnim vodama kao posljedica geološkog sastava tla. Prisutnost arsena u podzemnim vodama Istočne Hrvatske prvenstveno je posljedica ljudskog utjecaja i njegovo korištenja pesticida na bazi arsena. Maksimalna dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće je $\leq 50 \mu\text{g/L}$. Iz tabličnih i grafičkih prikaza može se vidjeti da koncentracije arsena u prerađenoj vodi ne prelaze maksimalno dozvoljene vrijednosti.



Slika 45. Grafički prikaz koncentracije ukupnog arsena (As^{3+} i As^{5+} iona) u uzorcima neprerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

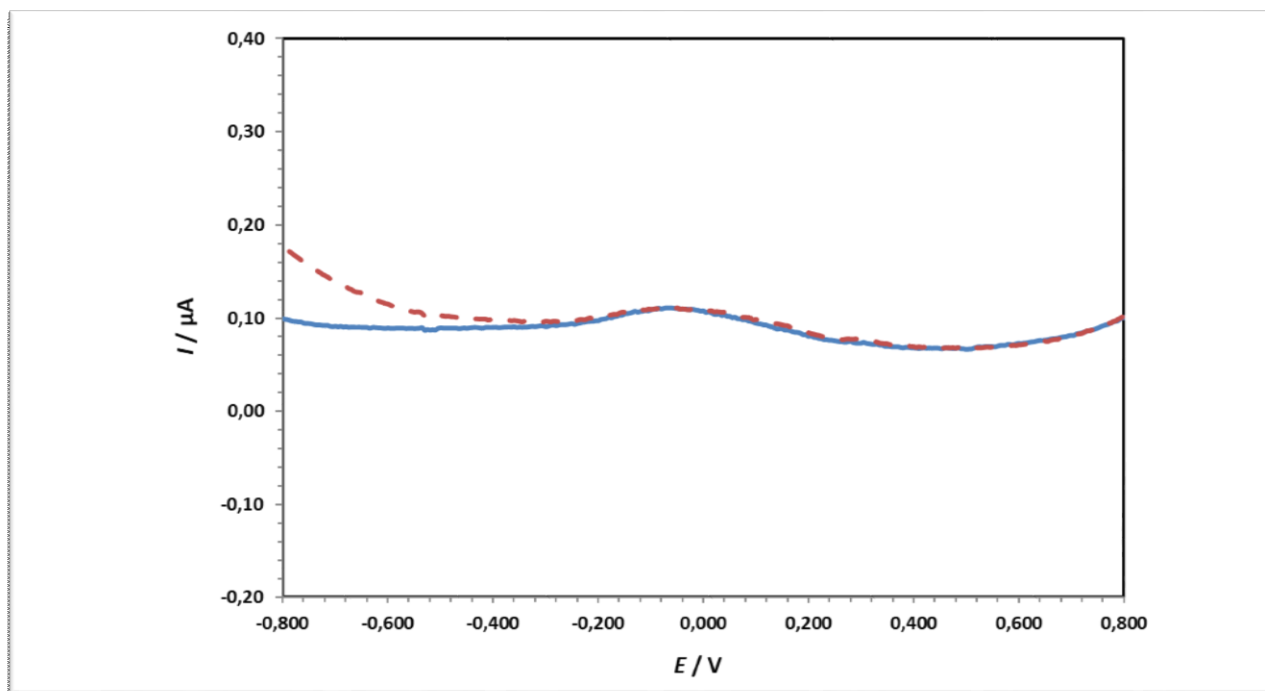


Slika 46. Grafički prikaz koncentracije ukupnog arsena (As^{3+} i As^{5+} iona) u uzorcima prerađene vode u razdoblju od pet tjedana.

4.12.2. Diferencijalna pulsna voltometrija

Diferencijalnom pulsnom voltametrijom određivana je koncentracija As^{3+} iona u ispitivanim uzorcima neprerađene i prerađene vode. Diferencijalni pulsni voltamogram snimljen na nemodificiranoj elektrodi od staklastog ugljika u otopini fosfatnog pufera $\text{pH} = 7$ uz dodatak As^{3+} iona ($c(\text{As}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), pri brzini polarizacije elektrode od 5 mV/s , prikazan je na slici 47.

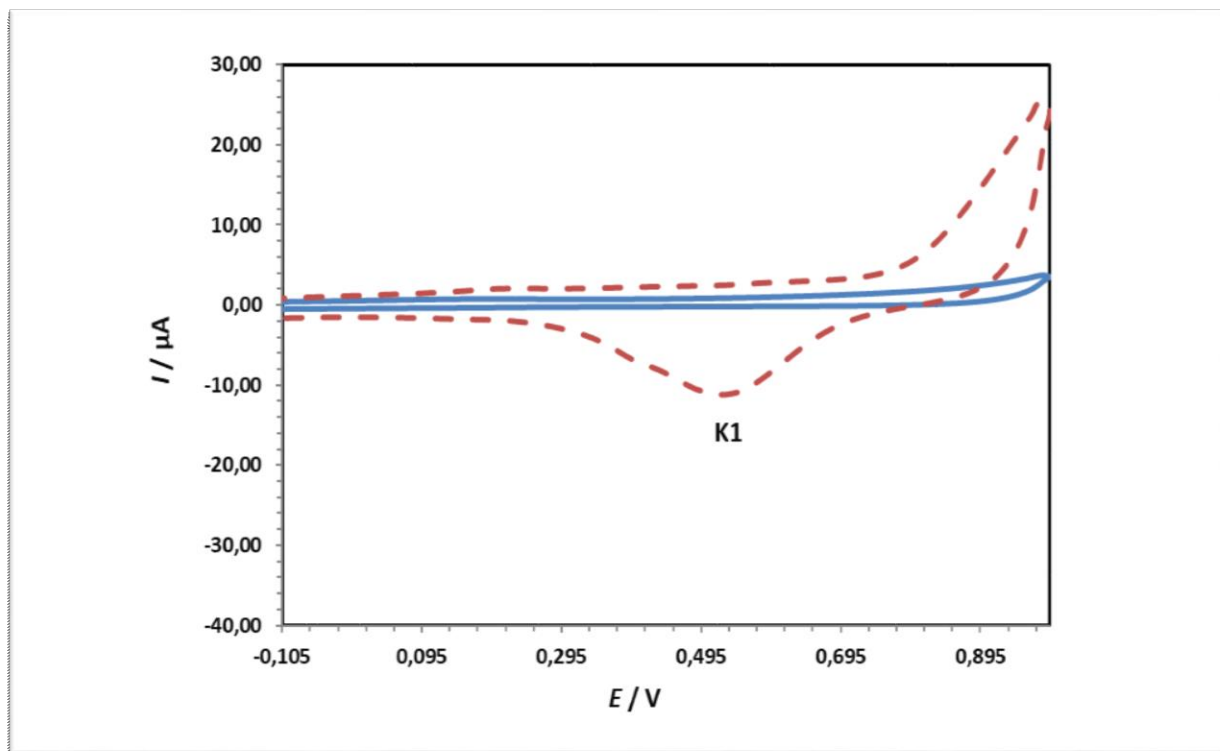
Iz diferencijalnog pulsno voltamograma se može uočiti da nema oksidacijskih strujnih vrhova i iz toga se može zaključiti da se As^{3+} ioni ne mogu detektirati pomoću nemodificirane elektrode od staklastog ugljika, zbog čega je nužna njena modifikacija.



Slika 47. Diferencijalni pulsni voltamogram snimljen u fosfatnom puferu pH = 7 (---) i u otopini As^{3+} iona ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u fosfatnom puferu pH = 7 (---) na nemođificiranoj elektrodi od staklastog ugljika. Brzina polarizacije elektrode iznosi 5mV/s.

4.12.2.1. Modifikacija površine elektrode od staklastog ugljika

Usporedba između nemodificirane i modificirane elektrode od staklastog ugljika prikazana je na slici 48. Prvo je snimljen ciklički voltamogram s nemodificiranom elektrodom od staklastog ugljika u otopini fosfatnog pufera (pH = 7). Zatim je uslijedila modifikacija elektrode elektrokemijskom depozicijom nano čestica zlata i boje Crystal violet uzastopnom ciklizacijom 60 puta u području potencijala od -1 V do 1 V. Nakon modifikacije, snimljen je ciklički voltamogram modificirane elektrode od staklastog ugljika u istoj otopini fosfatnog pufera. Ciklički voltamogram za nemodificiranu elektrodu od staklastog ugljika ne pokazuje oksido-redukcijski strujni vrh, a ciklički voltamogram snimljen na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika pokazuje jedan redukcijski strujni vrh pri potencijalu $E_{p,K1}=0,525$ V (K1) što pokazuje da je uspješno modificirana površina radne elektrode. Na površini modificirane elektrode od staklastog ugljika stvara se film nanočestica zlata i boje Crystal Violet (CRV) koji omogućava detekciju As^{3+} iona.

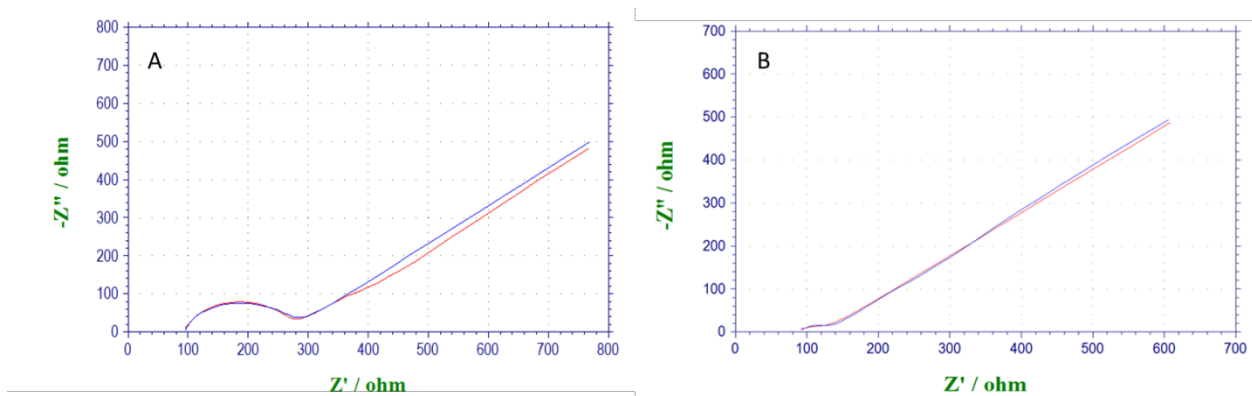


Slika 48. Usporedba cikličkih voltamograma nemodificirane i modificirane elektrode od staklastog ugljika. (---) ciklički voltamogram snimljen na nemodificiranoj elektrodi od staklastog ugljika u otopini fosfatnog pufera (pH = 7) pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s, (---) ciklički voltamogram snimljen na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika u otopini fosfatnog pufera (pH = 7), brzina polarizacije elektrode iznosi 100 mV/s.

4.12.2.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

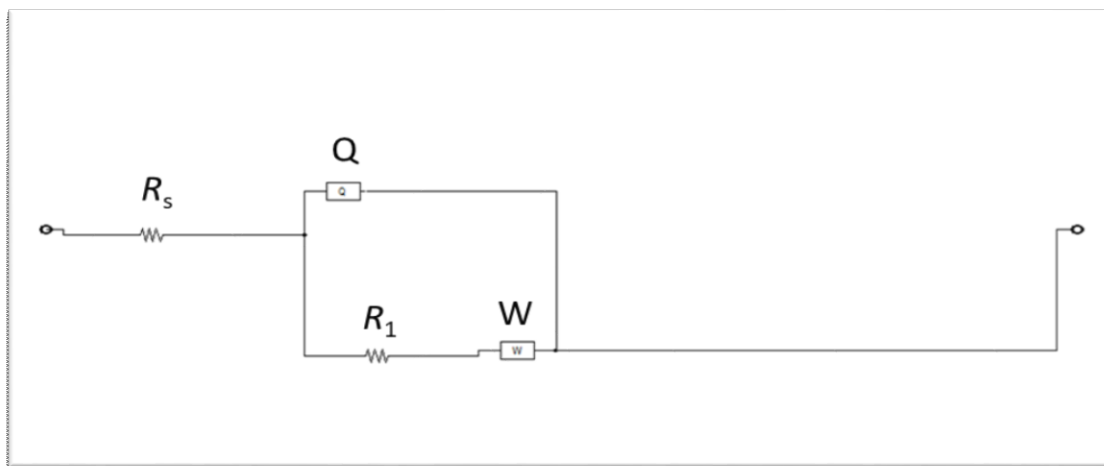
Nemoguće je detektirati As^{3+} pomoću nemođificirane elektode od staklastog ugljika. Stoga ju je potrebno modificirati. Pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije je utvrđeno da se modificirana elektroda razlikuje od nemođificirane elektode od staklastog ugljika zbog filma nanočestica zlata i boje crystal violet (Au-CRV), koji nastaju elektrodepozicijom na površini elektode.

Na slici 49 prikazani su eksperimentalno dobiveni i matematički modelirani impedancijski spektri snimljeni na nemođificiranoj (Slika 49A) i modificiranoj (Slika 49B) elektrodi od staklastog ugljika u otopini kalijevog heksacijanoferata(II) trihidrata ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) i kalijevog heksacijanoferata(III) ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u kalijevom nitratu ($I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Iz slike se može uočiti da je impedancija veća za modificiranu elektrodu od staklastog ugljika u odnosu na nemođificiranu elektrodu te da je područje polukruga nemođificirane elektode izraženije ($R = 176 \ \Omega$) u odnosu na modificiranu elektrodu ($R = 46 \ \Omega$). Iz dobivenih podataka se može zaključiti da sloj Au-CRV na elektrodi od staklastog ugljika ima niži otpor prijenosu elektrona u odnosu na nemođificiranu elektrodu od staklastog ugljika.



Slika 49. Eksperimentalno dobiveni (---) i matematički modelirani (---) impedancijski spektar u otopini kalijevog heksacijanoferata(II) trihidrata ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) i kalijevog heksacijanoferata(III) ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u kalijevom nitratu ($I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) snimljen na A) nemođificiranoj i B) modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika pri potencijalu otvorenog kruga (E_{oc}) u području frekvencije od $5 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$ do $1 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$ s amplitudom pobudnog signala 10 mV.

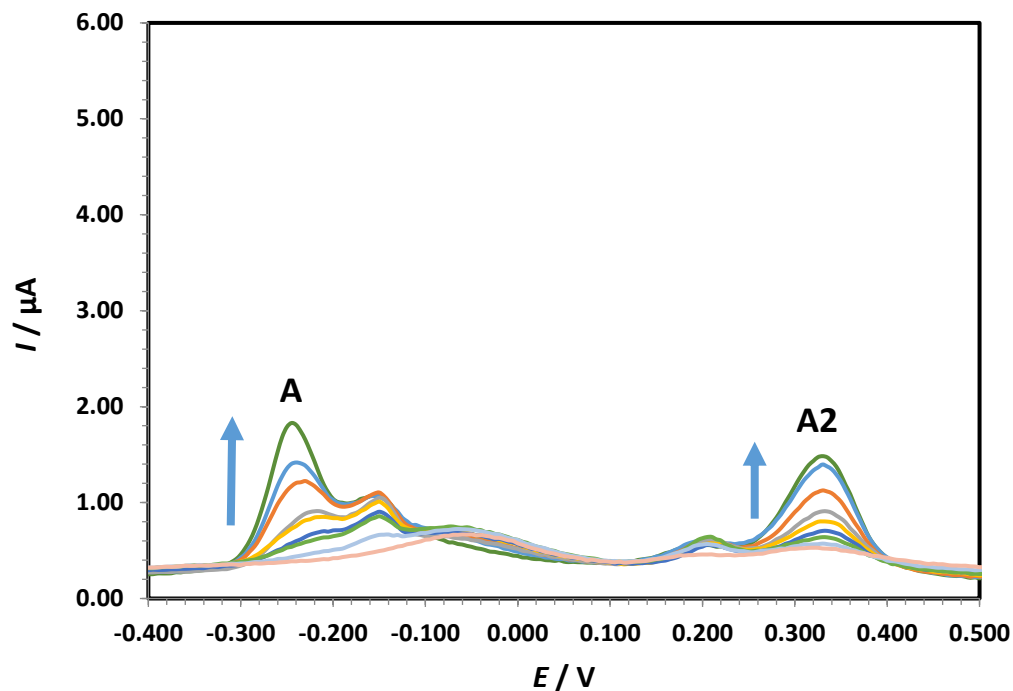
Na slici 50 se može vidjeti model električnog ekvivalentnog strujnog kruga koji je pokazao dobro slaganje sa eksperimentalno dobivenim impedancijskim spektrom nemodificirane i modificirane elektode od staklastog ugljika.



Slika 50 . Model strujnog kruga za nemodificiranu elektrodu od staklastog ugljika: R_s - otpor elektrode u otopini, R_1 - otpor prijenosu naboja; Q - kapacitet dvosloja; W -Warburgov element koji se odnosi na proces difuzije.

4.12.2.3 Utjecaj koncentracije

Diferencijalni pulsni voltamogrami otopina arsenitnih iona različitih koncentracija ($c(\text{As}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ do $22 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika u otopini fosfatnog pufera ($\text{pH} = 7$) prikazani su na slici 51. Na slici se mogu uočiti dva oksidacijska strujna vrha pri potencijalima, $E_{p,A1} = -0,240 \text{ V}$ (A1) i $E_{p,A2} = 0,329 \text{ V}$ (A2), pri čemu se drugi oksidacijski strujni vrh odnosi na oksidaciju As^{3+} iona. Iz slike se može zaključiti da s porastom koncentracije arsenitnih iona rastu struje oba oksidacijska strujna vrha.



Slika 51. Diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika za različite koncentracije As^{3+} iona; (—) pufer, ($c(\text{As}^{3+})=2$ (---), 4 (---), 6 (---), 8 (---), 10 (---), 14 (---), 18 (---), 22 (---), brzina polarizacije elektrode je 5 mV/s.

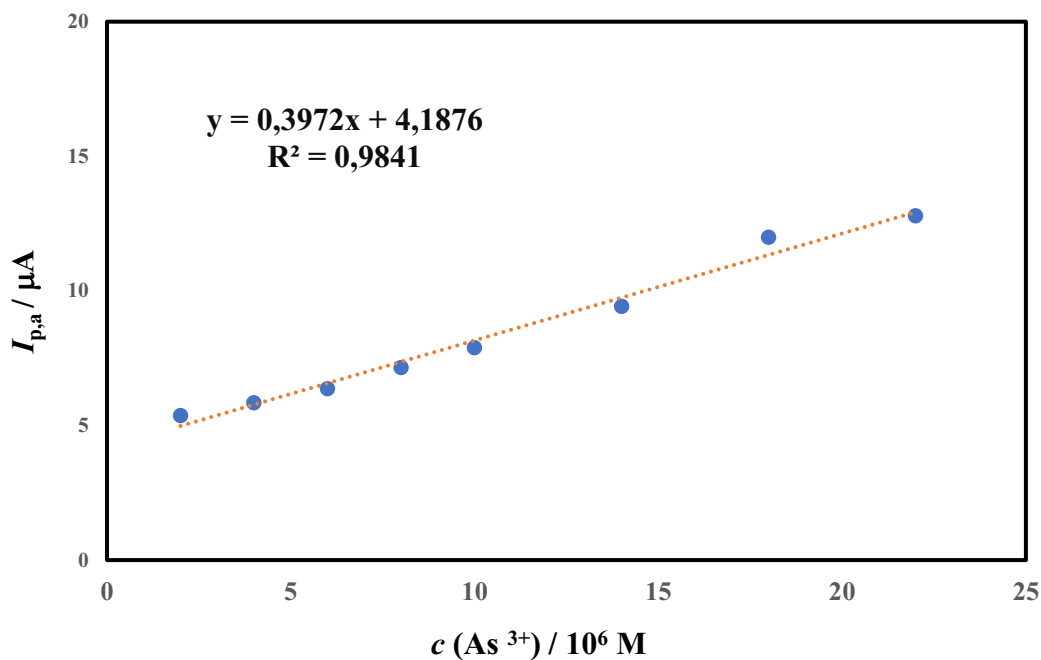
U tablici 14 prikazani su podaci za potencijal (E) i struju (I) drugog oksidacijskog strujnog vrha koji su očitani iz diferencijalnih pulsni voltamograma (Slika 51).

Tablica 14. Vrijednosti potencijala ($E_{p,A2}$) i struje ($I_{p,A2}$) drugog oksidacijskog strujnog vrha As^{3+} iona kao funkcije koncentracije otopine As^{3+} .

$c (As^{3+})$ (mol dm ⁻³)	$E_{p,A2} / V$	$I_{p,A2} / \mu A$
$2 \cdot 10^{-6}$	0,329	5,374
$4 \cdot 10^{-6}$	0,329	5,847
$6 \cdot 10^{-6}$	0,331	6,373
$8 \cdot 10^{-6}$	0,329	7,162
$10 \cdot 10^{-6}$	0,329	7,898

Iz tablice 14 se može vidjeti kako s porastom koncentracije As^{3+} iona raste i visina oksidacijskog strujnog kruga ($I_{p,A2}$), a vrijednosti oksidacijskog potencijala ($E_{p,A2}$) se gotovo ne mijenjaju i ne ovise o koncentraciji As^{3+} iona.

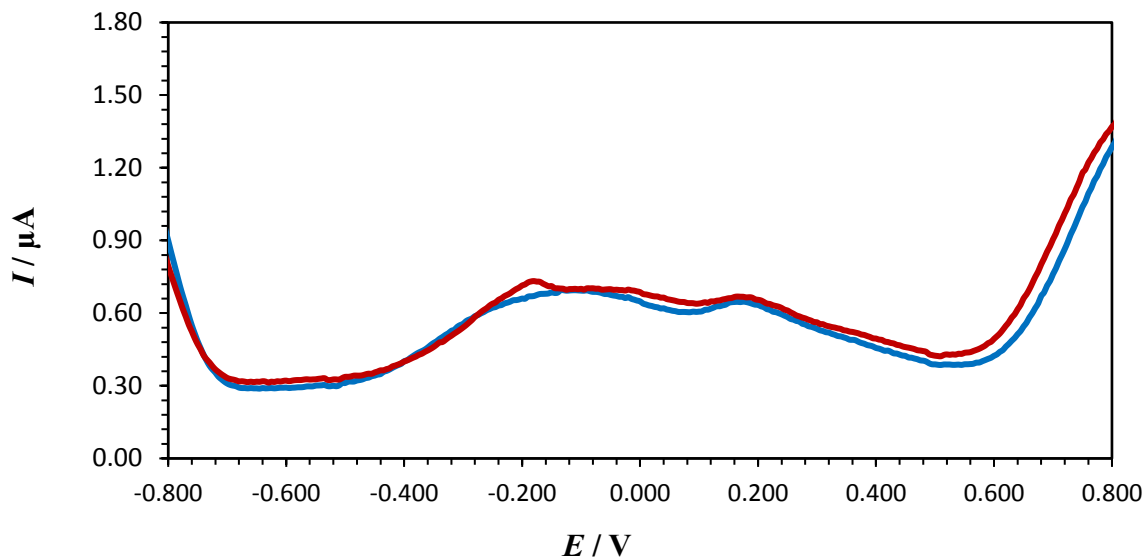
Slika 52 jasno pokazuje da visina oksidacijskog strujnog vrha (A2) linearno ovisi o promjeni koncentracije As^{3+} iona u području koncentracije od 2 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ do 22 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. Visina oksidacijskog strujnog vrha raste s povećanjem koncentracije As^{3+} iona. Dobivena je linearna regresijska jednadžba; $I_{p,a} = 0,3972 c + 4,1876$; sa koeficijentom korelacije $R^2 = 0,9841$ ($I_{p,a}$ = struja oksidacijskog strujnog vrha, c = koncentracija As^{3+} iona).



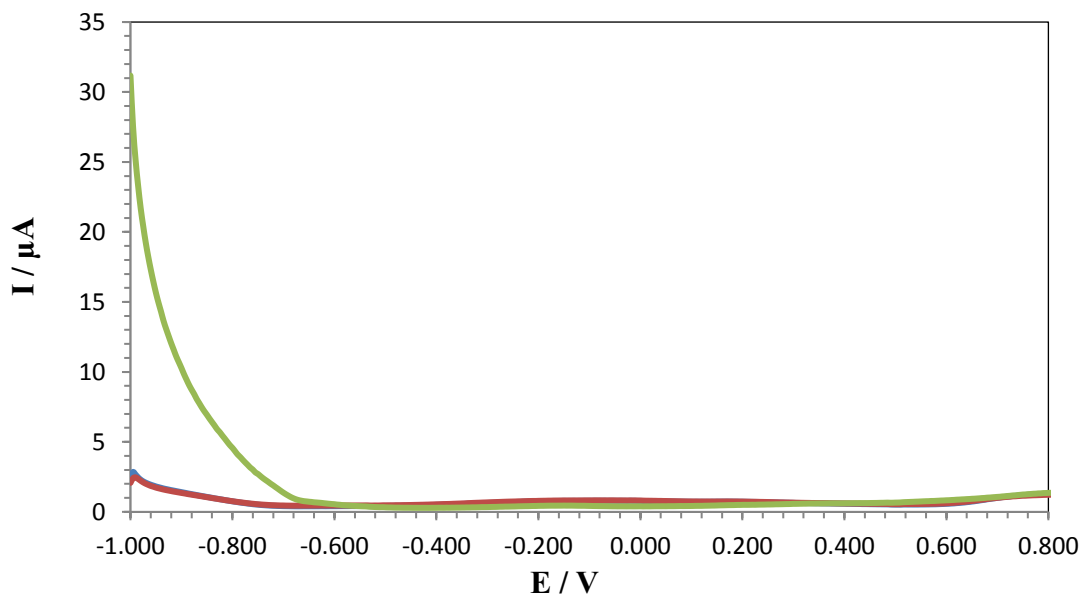
Slika 52. Prikaz ovisnosti oksidacijske struje drugog oksidacijskog strujnog vrha ($I_{p,A2}$) o koncentraciji As^{3+} iona.

4.12.2.4 Detekcija arsena u uzorcima neprerađene i prerađene vode

Na slici 53 prikazan je diferencijalni pulsni voltamogram snimljen u uzorku neprerađene vode. U diferencijalnim pulsним voltamogramima uzorka su vidljiva dva oksidacijska strujna vrha pri potencijalu $E_{p,A1} = -0,175 \text{ V}$ (A1) i potencijalu $E_{p,A2} = 0,180 \text{ V}$ (A2). Dodatkom $90 \mu\text{L}$ otopine arsenitnih iona ($c(\text{As}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u ispitivani uzorak vode, povećava se visina oba oksidacijska strujna vrha, što upućuje na prisustvo arsena u ispitivanim uzorcima. U diferencijalnom pulsnom voltamogramu uzorka prerađene vode (Slika 54) nisu uočeni oksidacijski strujni vrhovi arsena, čak ni nakon dodatka $90 \mu\text{L}$ otopine arsenitnih iona ($c(\text{As}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) u ispitivani uzorak, te je zaključeno da arsenitni ioni nisu detektirani u tim uzorcima.



Slika 53 . Diferencijalni pulsni voltamogram uzorka neprerađene vode (---) snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika u otopini fosfatnog pufera (pH = 7) i uzorka vode uz dodatak As^{3+} iona ($c(\text{As}^{3+}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) (---), brzina polarizacije elektrode iznosi 5 mV/s.



Slika 54. Diferencijalni pulsni voltamogram uzorka prerađene vode (---) snimljeni na modificiranoj elektrodi od staklastog ugljika u otopini fosfatnog pufera (pH = 7) i uzorka vode uz dodatak As^{3+} iona ($c(\text{As}^{3+}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) (---), brzina polarizacije elektrode iznosi 5 mV/s.

5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu su ispitivani uzorci neprerađene i prerađene vode osječkog vodovoda u trajanju od pet tjedana. Pomoću spektrofotometrije određivane su koncentracije mangana (Mn^{2+}), željeza (Fe^{3+}) i amonijaka (NH_4^-), a pomoću ionske kromatografije određivane su koncentracije nitratnih (NO_3^-), nitritnih (NO_2^-) i sulfatnih (SO_4^{2-}) iona. Koncentracije ukupnog arsena (As^{3+} i As^{5+} iona) određivane su anodnom „stripping“ voltametrijom, a arsenitnih iona (As^{3+}) diferencijalnom pulsnom voltametrijom. Svi rezultati su uspoređeni sa vrijednostima zadanima Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnosti javne vodoopskrbe te Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju. Analiziranim uzorcima vode određivane su i vrijednosti pH, mutnoća, boja, miris i ukupna tvrdoća. Dobiveni rezultati pokazuju da su svi analizirani uzorci prerađene vode ispravni i vrijednosti svih analiziranih parametara u skladu sa zakonskim propisanim vrijednostima.

Srednja pH vrijednost ispitivanih uzoraka prerađene vode kroz pet tjedana iznosila je 7,6, a maksimalno dozvoljena vrijednost je od pH = 6,5 do pH = 9,5. Srednja vrijednost mutnoće iznosila je 0,32 °NTU, dok MDK za mutnoću iznosi ≤ 4 . Ispitivani uzorci prerađene vode nemaju boju, okus i miris. Srednja vrijednost ukupne tvrdoće ispitivanih uzoraka prerađene vode bila je 311,8 mg $CaCO_3/L$. Nije definirana vrijednost MDK za tvrdoću. Koncentracije iona željeza određene u uzorcima prerađene vode varirale su od 5 $\mu g/L$ do 9 $\mu g/L$. MDK za željezo je $\leq 200 \mu g/L$. Koncentracije manganovih iona su se kretale u intervalu od 16 $\mu g/L$ do 20 $\mu g/L$, što je otprilike u pola manje od MDK za mangan koji iznosi 50 $\mu g/L$. Koncentracije amonijevih iona su iznosile od 0,072 mg/L do 0,101 mg/L, što je puno manje od MDK koji je $\leq 0,5$ mg/L.

Određene koncentracije nitratnih iona imaju vrijednost od 5,90 mg/L do 6,39 mg/L, dok je njihov MDK ≤ 50 mg/L. Koncentracija nitrita u vodi iznosi 0,033 mg/L, dok je MDK vrijednost puno veća i iznosi $\leq 0,5$ mg/L. Sulfatni ioni prisutni su u koncentracijama od 1,90 mg/L do 6,34 mg/L, što je znatno manje od MDK koji za sulfate iznosi 250 mg/L. Vrijednost MDK za arsen je $\leq 50 \mu g/L$, a koncentracije ispitivanih uzoraka prerađene vode imale su vrijednosti od 31,1 $\mu g/L$ do 31,8 $\mu g/L$ za ukupni arsen određen anodnom „stripping“ voltametrijom iz čega se može zaključiti da koncentracija arsena ne prelazi dozvoljene vrijednosti.

Za detekciju As^{3+} iona u ispitivanim uzorcima korištena je diferencijalna pulsna voltometrija sa modificiranom elektrodom od staklastog ugljika. Elektroda od staklastog ugljika modificirana je elektrodepozicijom nanočestica zlata i boje Crystal Violet. U svim uzorcima neprerađene vode utvrđena je prisutnost arsena, dok u uzorcima neprerađene vode arsen nije detektiran.

Kvaliteta prerađene vode je u sukladnosti s kvalitetom traženom Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Proces proizvodnje vode za piće pod stalnom je kontrolom i nadzorom. Svi građani koji koriste vodu iz osječkog vodovodnog sustava piju zdravstveno ispravnu vodu.

6. LITERATURA

- [1] S. Tedeschi, Zaštita vode, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997.
- [2]. <https://www.eea.europa.eu/hr/signals/eea-signali-2018-voda-je-zivot/clanci/uporaba-vode-u-europi-2013> (15.6.2019.)
- [3]. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_81_1723.html (15.6.2019.)
- [4]. (<http://www.zzjzpgz.hr/nzl/20/voda.htm> (15.6.2019.)
- [5]. <https://zenavrsna.com/voda-zasto-ju-je-toliko-vazno-piti/12179> (19.6.2019.)
- [6]. <https://www.skolskiportal.hr/clanak/4617-stize-ljeto-hidratirajte-se/> (19.6.2019.)
- [7]. <http://vodovod.com/usluge/vodopskrba/> (19.6.2019.)
- [8]. J. Vešligaj-Turkalj, Ž. Romić, M. Jakopec, M. Habuda-Stanić, Fizikalno kemijska kvaliteta podzemnih voda s vodocrpilišta Vinogradi, Zbornik radova, Osijek, 2016, 289-298.
- [9]. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
- [10]. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/manganese.pdf (20.6.2019.)
- [11]. Ž. Romić, Prisutnost organotrodnih i kemotrodnih bakterija u bunarima crpilišta "Vinogradi" kod Osijeka, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2000.
- [12]. M. Klepić, Termičke obrade na kemijski sastav za ljudsku potrošnju, Diplomski rad, Osijek, 2015.
- [13]. <https://www.zakon.hr/z/584/Zakon-o-vodi-za-ljudsku-potrošnju> (20.6.2019.)
- [14]. S. Hađina, M. Vučemilo, A. Tofant, K. Matković, Utjecaj amonijaka na okoliš i zdravlje ljudi, Izlaganja sa znanstvenog skupa, Zagreb, 2001, 187-193.
- [15]. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf (20.6.2019.)
- [16]. S. Jambrošić, Određivanje dušikovih spojeva u otpadnim vodama s pročištača otpadnih voda, Završni rad, Čakovec, 2016.
- [17]. M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, Arsen u vodi za piće, Kem. Ind. 51 (2002), 337-342.
- [18]. https://www.google.com/search?q=rak+koze&client=opera&hs=0Pg&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwid_bKq0JjjAhUixosKHYY4Bw0Q_AUIECgB&biw=1326&bih=626#imgsrc=qFZN3A4OHw71iM: (25.6.2019.)
- [19]. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.

- [20] https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKFwjuk-PA15jAhVilYsKHQybDQQQFjAAegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.kemija.unios.hr%2Fwp-content%2Fuploads%2F2015%2F04%2FIMAKkromatografskemetode20012016.ppt&usg=AOvVaw3v_nX9TJeJ8WioUEK1wCkj (25.6.2019.)
- [21]. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Mediaprint-Tiskara Hrastić d.o.o., Zagreb, 2010.
- [22]. I. Malenica, Nove elektrokemijske metode za određivanje ropirinola, Zagreb, 2012.
- [23]. M. Gavran, Ispitivanje oksido-redukcijskih svojstava ((1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi} butoksi) fenil] metiliden} benzen -1, 2 -diamina uporabom cikličke voltametrije , Završni rad, Osijek, 2014.
- [24]. M. Medvidović-Kosanović, Elektrokemijska i antioksidacijska svojstva nekih prirodnih polifenola, Doktorska disertacija, PMF, Zagreb, 2011.
- [25]. N. Yogarajh, S.S.H. Tsai, Detection of trace arsenic in drinking water; challenges and opportunities for microfluidics, Environ.Sci. Water Res. Technol. 1 (2015), 426-447.
- [26]. Ž. Kajinić, Voltametrijska detekcija arsena u uzorcima vode iz arteških bunara, Diplomski rad, Osijek, 2019.
- [27]. P. Salaün, B. Planer-Friedrich and C. M. Van den Berg, "Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode, Anal Chim Acta, 585 (2) (2007), 312-322.