

**GRAĐEVINSKI FAKULTET  
UNIVERZITET U BEOGRADU  
ODSEK ZA HIDROTEHNIKU I VODNO-EKOLOŠKO INŽENERSTVO**



**KVALITET VODA**

**LABORATORIJSKI PRIRUČNIK**

Beograd, 2009

Ime i prezime:

\_\_\_\_\_

Broj indeksa:

\_\_\_\_\_

Broj uzorka:

\_\_\_\_\_

## I UVOD

|  |   |
|--|---|
| RAD U LABORATORIJU .....                   | 4 |
| UVODNE NAPOMENE ZA RAD U LABORATORIJU..... | 8 |

## II VEŽBE - Spisak vežbi..... 9

|                          |    |
|--------------------------|----|
| BOJA I MUTNOĆA VODE..... | 10 |
|--------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| PROVODLJIVOST I pH-VREDNOST VODE ..... | 17 |
|--|----|

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| ALKALITET I ACIDITET VODE ..... | 23 |
|---------------------------------|----|

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| ZASIĆENJE VODE I RAVNOTEŽE ..... | 29 |
|----------------------------------|----|

|                   |    |
|-------------------|----|
| TVRDOĆA VODE..... | 32 |
|-------------------|----|

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| SADRŽAJ HLORIDA I GVOŽĐA U VODI..... | 36 |
|--------------------------------------|----|

|   |    |
|---|----|
| SADRŽAJ SULFATA I AZOTNIH JEDINJENJA U VODI ..... | 39 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| PROVERA TAČNOSTI REZULTATA HEMIJSKE ANALIZE VODE ..... | 45 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| PROVERA TAČNOSTI REZULTATA HEMIJSKE ANALIZE VODE<br>JONSKOM HROMATOGRAFIJOM ..... | 51 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| SADRŽAJ AKTIVNOG I REZIDUALNOG HLORA U VODI..... | 58 |
|--|----|

|                           |    |
|---------------------------|----|
| RASTVORENI KISEONIK ..... | 62 |
|---------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| ODREĐIVANJE SADRŽAJA UKUPNIH ORGANSKIH MATERIJA..... | 66 |
|--|----|

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| UTROŠAK KALIJUM-PERMANGANATA ..... | 67 |
|------------------------------------|----|

|  |    |
|--|----|
| HEMIJSKA POTROŠNJA KISEONIKA (HPK) ..... | 69 |
|--|----|

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| KOAGULACIJA I FLOKULACIJA..... | 71 |
|--------------------------------|----|

|                 |    |
|-----------------|----|
| FILTRACIJA..... | 74 |
|-----------------|----|

|                 |    |
|-----------------|----|
| LITERATURA..... | 76 |
|-----------------|----|

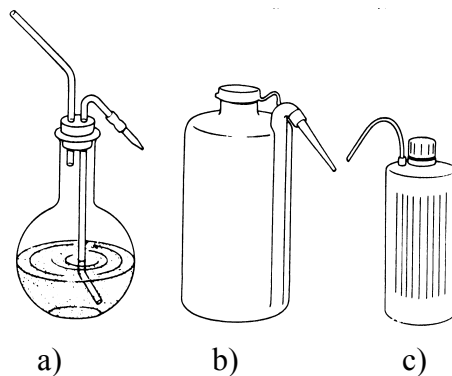
## RAD U LABORATORIJI

### PRIBOR, APARATURE I OSNOVNE TEHNIKE

Svaka hemijska laboratorija je opremljena karakterističnim priborom i aparatima po kojima se prepoznaje i bez kojih se osnovne funkcije laboratorije ne mogu ispuniti. Hemijska laboratorija za Kvalitet vode može se prepoznati po specifičnom priboru koji će ovde biti pobrojan i opisan sa ciljem da se što pravilnije koristi.

#### Boce za destilovanu vodu

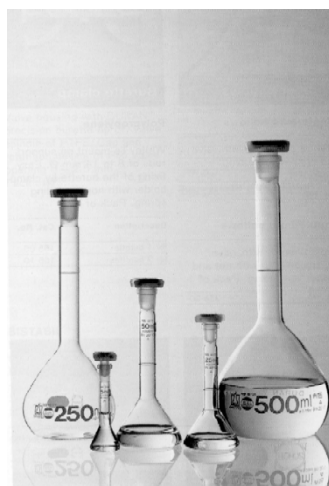
Osnovni tipovi boca za destilovanu vodu su prikazani na slici I-1. Vrlo pogodan oblik ima staklena tzv. špric boca (a) koja kroz gumeni čep ima provučene dve staklene cevčice od kojih kraća predstavlja duvaljku, a druga, duža, predstavlja izlaznu cevčicu za doziranje destilovane vode. Druga dva tipa (b i c) su plastične boce koje omogućavaju doziranje destilovane vode pritiskanjem zidova boca. Staklena boca ima prednost jer omogućuje zagrevanje destilovane vode u boci bez preračivanja u drugi sud.



Slika I-1 Boce za destilovanu vodu

#### Merni sudovi

Tipični merni sudovi prikazani su na slici I-2. To su stakleni baloni tankih zidova, ravnog dna i dugačkog uzanog vrata na kome je vidljivo ugravirana merna crta do koje treba napuniti balon da bi se dobila kalibrisana zapremina.



Slika I-2 Merni sudovi

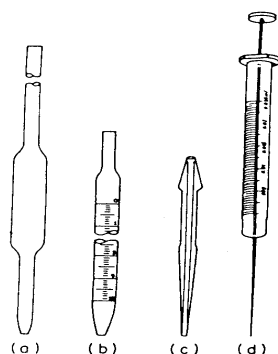
Merni sudovi služe za pripremanje rastvora tačno određene zapremine. Mernim sudovima ne

meri se zapremina rastvora koji se dalje prenosi u druge sudove; delovi zapremine iz mernog suda mere se i prenose pipetama. Merni sudovi su najčešće kalibrisani na temperaturi od 20 °C. Obično se zatvaraju staklenim, brušenim zaptivačima. Tačnost merenja zapremine mernim sudovima je naznačena ili na mernim sudovima ili u dokumentaciji proizvođača.

### Pipete, pipetiranje

Uobičajeni tipovi pipeta su prikazani na slici I-3. Osnovni tipovi pipeta koje se koriste u hemijskoj (kvantitativnoj) analizi su: a) obične, prenosne pipete i b) graduisane pipete. Prenosne pipete služe za odmeravanje samo jedne, određene zapremine, a graduisane služe za odmeravanje različitih zapremina. Ponekad se koriste mikropipete (c) i mikro-špricevi (d). Obična pipeta je uzana staklena cev sa cilindričnim proširenjem na sredini. Njen donji kraj izvučen je u kapilaru. Na gornjem uskom delu nalazi se kružno ugravirana merna crta koja pokazuje dokle se pipeta mora napuniti tečnošću da bi se odmerila određena zapremina. Kalibrisana zapremina je označena na proširenom delu pipete.

Na slici I-4 prikazana je prenosna pipeta od 50,00 mL ( $\pm 0,005$ ) sa osnovnim karakteristikama koje daje proizvođač.



i

Slika I- 3 Osnovni tipovi pipeta

- a) obična pipeta (1-100 mL)
- b) graduisana (1-10 mL)
- c) mikropipeta
- d) mikro-špric



Slika I-4 Prenosna pipeta

Prenosne pipete imaju zapremine, od 1,00 do 100,0 mL. Graduisane pipete su ravne cilindrične staklene cevi, graduisane na cele mL, a svaki mL je dodatno graduisan zavisno od ukupne

zapremine na 0,5; 0,2 ili 0,10 mL. Pipete služe za ispuštanje zapremine tečnosti, te je njihovo graduisanje izvršeno odozgo prema dole, tako da se nulti podeok nalazi na vrhu. Kao i kod običnih pipeta, donji kraj graduisanih pipeta izvučen je u kapilaru. Kalibrisanje je izvršeno na određenoj temperaturi, obično na 20 °C. Kalibrisane pipete koriste se za doziranje zapremina reagenasa. Uzimanje, odnosno odmeravanje određene zapremine tečnosti pomoću pipete naziva se **pipetiranje**. Ako pre pipetiranja pipeta nije bila suva, treba je isprati sa malo rastvora koji će se odmeravati. Gumenom propipetom rastvor se pažljivo usisava u pipetu sve dok nivo tečnosti ne bude iznad merne crte. Držeći pipetu vertikalno, tako da merna crta bude u visini očiju, smanji se pritisak propipete na otvor tako da rastvor može, kap po kap, da otiče iz pipete. Kad nivo, tačnije, donji deo meniska tečnosti dođe tačno na mernu crtu, oticanje rastvora se zaustavi. Rastvor se izlije iz pipete tako da se donji kapilarni kraj pipete nasloni na unutrašnji zid suda u koji treba rastvor preneti, pritisak kažiprsta se smanji i pusti da rastvor lagano isteče iz pipete. U kapilari obično ostane kap-dve rastvora, ali se on ne sme izduvavati. Zapremina rastvora koja je na taj način preneti pipetom upravo je jednaka kalibrisanoj zapremini, označenoj na samoj pipeti. Ono malo tečnosti preostale u kapilari ne ulazi u nominalnu zapreminu, jer je prilikom kalibrisanja pipete ova činjenica uzeta u obzir.

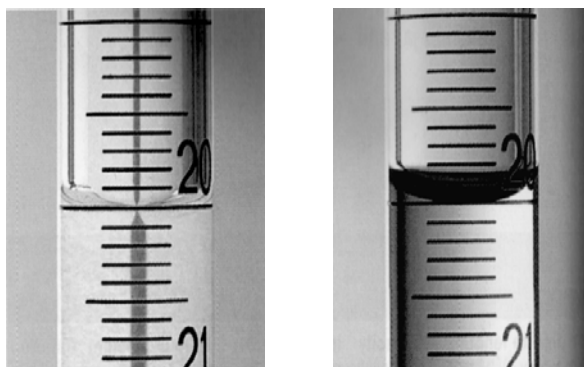
### Birete, titrisanje

Tipičan oblik birete koja se koristi u volumetrijskoj analizi prikazan je na slici I-5. Birete su cilindrične staklene cevi jednakog unutrašnjeg promera graduisane na cele mL ( $\text{cm}^3$ ) i manje delove. Bireta ima raznih veličina. Birete koje se najviše koriste u laboratoriji obično imaju zapreminu od 50,00 mL. Bireta služi za ispuštanje tečnosti, odozgo prema dole, tako da prvi gornji podeok ima oznaku 0,00 (nula), dok onaj na donjem kraju označava  $50,00 \pm (0,05)$  mL ili neku drugu. Donji kraj birete ima brušenu staklenu slavinu koja se završava kapilaram. Za rastvore supstanci na koje deluje svetlost (na primer  $\text{AgNO}_3$ ), upotrebljavaju se birete od žutog, odnosno mrkog stakla. Bireta se namešta pomoću naročite štipaljke na metalni ili drveni stativ. Pre upotrebe biretu treba namestiti na stativ u strogo vertikalnom položaju, jer pri kosom položaju birete, čitanje nivoa, a s tim i odmeravanje zapremine rastvora, ne može biti tačno. Bireta, kao i svi ostali sudovi, moraju biti sasvim čisti. Međutim, čista bireta ne mora biti i suva, već je pre upotrebe treba nekoliko puta isprati sa 10-20 mL rastvora kojim se puni. Time se uklanja voda sa vlažnih zidova birete. Punjenje birete se vrši kroz mali stakleni levak. Pri punjenju sipa se toliko rastvora da njegov nivo bude nešto iznad nultog podeoka birete, a zatim se otvaranjem slavine rastvor pažljivo ispušta, kap po kap, dok donji menisk tečnosti ne dođe upravo na nulti podeok. Pre doterivanja nivoa tečnosti, levak treba skinuti sa birete. Vrlo je važno da u slavini ili u kapilari ne ostanu mehurići vazduha. Ako ih ipak ima, treba ih ukloniti, jer za vreme titrisanja vazduh uzrokuje pogrešno odmeravanje ukupne zapremine rastvora iz birete, a kao posledica toga biće pogrešan i rezultat. U laboratoriji se obično upotrebljavaju birete po Šelbahu (Schelbach).



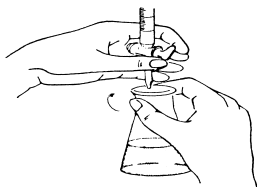
Slika I-5 Tipičan oblik birete

Šelbahova bireta ima na čitavoj dužini pozadine široku mlečno belu traku, u sredini koje prolazi uzana plava traka. Kad se posmatra menisk, uzana plava traka usled prelamanja svetla čini dve linije koje su okrenute jedna prema drugoj i dotiču se svojim vrhovima (slika I-6). Na ovoj bireti čita se onaj podeok koji prolazi između ta dva konusa. Pri očitavanju birete, kao i u slučaju očitavanja pipete i mernog suda nivo tečnosti treba da bude u visini očiju. Na običnoj bireti, od 50,00 mL, tačno se čitaju celi mL i njihovi deseti delovi, dok se stoti delovi čitaju približno, procenom, deleći desete delove na polovinu. Na taj način se bireta čita sa tačnošću od  $\pm 0,05$  mL. Posle odmeravanja rastvora, rastvor se ne sme ostaviti u bireti, već ga treba ispustiti, a biretu treba oprati nekoliko puta destilovanom vodom. Opranu biretu treba odozgo poklopiti odgovarajućom epruvetom da se ne zaprlja prašinom i drugom nečistoćom. Birete se najviše koriste u volumetriji. Volumetrija se zasniva na osnovnoj tehnici - **titraciji**. Titracija je operacija dodavanja standardnog rastvora u ispitivani uzorak do završne tačke koja se određuje na osnovu odgovarajućeg indikatora (slika I-7). Da bi se titracijom dobio pouzdan rezultat neophodno je usvojiti nekoliko osnovnih pravila. Ispitivani rastvor se nalazi u erlenmajeru. Ispod erlenmajera se stavlja bela podloga (hartija) da bi se lakše uočio prelaz boje indikatora u završnoj fazi titracije (ako se vrši vizuelna detekcija završne tačke). Tokom titracije tečnost treba mešati kružnim kretanjem dna erlenmajera i pri tome paziti da vrh slavine ne dodiruje erlenmajer. Mešanje se može vršiti i mešalicom sa magnetim jezgrom prevučeni teflonom. Prva titracija služi uvek samo za



Slika I-6 Očitavanje tačne zapremine na bireti

orijentaciju. Za utvrđivanje tačnog utroška zapremine standardnog rastvora urade se najmanje dve uporedne probe i uzme srednja vrednost i to samo u slučaju ako razlike nisu veće od  $\pm 0,10$  mL. Ako su razlike utrošenih zapremina veće, uradi se još jedna proba, s tim da se najmanje dve slože u granicama greške.



Slika I-7 Uobičajena tehnika pri volumetrijskim ispitivanjima – titracija

## UVODNE NAPOMENE ZA RAD U LABORATORIJI

1. Svaki student ima svoje radno mesto.
2. Teorijski principi vežbi se razmatraju na predavanjima, na vežbama se dobijaju kratka uputstva.
3. Vežbe overava nastavno osoblje po završetku vežbe.
4. U laboratoriji upotrebljavati instrumente, hemikalije i pribor namenjen za svaku vežbu. Predmete sa kojima se radi čuvati od oštećenja.
5. Hemikalije otvarati pažljivo, ne prinositi licu, po završenoj upotrebi zatvoriti svaku bocu sa hemikalijama. Obratiti pažnju na koncentrovane hemikalije koje mogu oštetiti odeću, izazivati opekotine ili požar.
6. Pušenje u laboratoriji je zabranjeno.



## SPISAK VEŽBI

1. Boja i mutnoća vode
2. Električna provodljivost i pH-vrednost vode
3. Alkalitet i aciditet vode
4. Tvrdoća vode
5. Sadržaj hlorida i gvožđa u vodi
6. Sadržaj sulfata i azotnih jedinjenja u vodi
7. Provera tačnosti rezultata hemijske analize vode
8. Sadržaj aktivnog i rezidualnog hlora u vodi
9. Rastvoreni kiseonik
10. Određivanje ukupnih organskih materija
11. Koagulacija i filtracija

# Vežba 1

## BOJA I MUTNOĆA VODE

### Boja vode

Boja vode je optičko svojstvo. Boja vode je posledica apsorpcije i refleksije svetlosti određene talasne dužine, bez skretanja talasnih dužina. Mutnoća vode je takođe optičko svojstvo vode. Mutnoća vode je posledica prisustva nerastvornih materija zbog kojih dolazi do skretanja svetlosti. U praksi je teško povući granicu između boje i mutnoće vode. Boja vode potiče od materija različitog porekla. Primer: joni gvožđa u vodi imaju karakterističnu boju, a od prisustva kiseonika zavisi intenzitet boje (žuta ili crvena). Najčešće na boju vode utiče sadržaj organskih materija (žuta boja, boja „čaja“). Boja kao parametar ne spada u toksične parametre, ali se nalazi na EPA (*eng.* Environmental Protection Agency-Agencija za zaštitu životne sredine) listi sekundarnih (estetskih) parametara i utiče na izgled, a ponekad i na miris vode. Boja vode određuje se i meri kolorimetrijskim metodama i izražava brojem. Boju treba odrediti na licu mesta, nakon uzimanja uzorka, a jedinica boje bazirana je na platina-kobalt (Pt-Co) standardnom rastvoru koji formira žutu boju.

Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Službeni list SRJ br.42/98) propisana je maksimalna dopuštena vrednost boje od 5 stepeni kobalt platinske skale. U vanrednim prilikama ova vrednost ima vrednost od 50 stepeni kobalt platinske skale.

### *Postupak za određivanje boje:*

Boja vode se određuje poređenjem sa bojom standardnih rastvora pomoću kolorimetrijskog komparatora ili spektrofotometrijski. Postupak za određivanje boje prikazan je ilustrativno na slici 1 (koracima 1-11). Za intenzivne boje ispitivanog uzorka potrebno je uzorak pre određivanja razblažiti. Dobijene rezultate uneti u tabelu 1.1.

Boja ispitivanog uzorka se nakon razblaživanja, izračunava prema sledećoj formuli:

$$C_o = C_1 R = C_1 \frac{V_1}{V_o}$$

gde je:

$V_1$  – zapremina razblaženog uzorka, mL,

$V_o$  – zapremina uzorka, mL

$C_1$  – boja razblaženog uzorka,

$C_o$  – boja uzorka.

Razblaženje,  $R$ , se izražava kao količnik  $V_1/V_o$ .

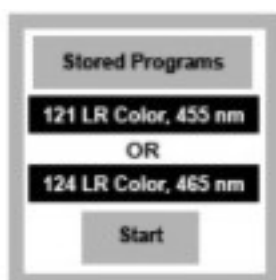
## Određivanje boje platina-kobaltnom (Pt-Co) standardnom metodom (2-200 Pt-Co jedinica)

**Primena metode:** za određivanje boje vode za piće, otpadne vode i morske vode.

### Uputstvo za rad:

Pre merenja podesiti pH vrednost vode na 7,6 uz pomoć  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  HCl ili  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  NaOH. Za određivanje boje uzorka potrebno je talasnu dužinu podesiti na 465 nm. Za merenje minimalna potrebna količina uzorka je 6 mL. Za testiranje opreme koristiti nefiltriranu dejonizovanu vodu.

Boja uzorka određuje se spektrofotometrijski prema uputstvu, koje je ilustrativno prikazano na slici 1 ( koracima 1.1-1.11):



1.1 Odabrati odgovarajući program na spektrofotometru.



1. 2 Odmeriti 200 mL uzorka u čašu.



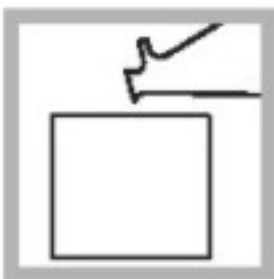
1.3 Sklopiti aparaturu za filtriranje.



1.4 Isprati filter-hartiju dejonizovanom vodom.



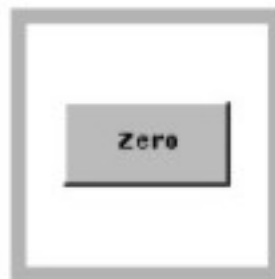
1.5 Isprati filter-hartiju drugi put dejonizovanom vodom.



1.6 U kivetu odmeriti 10 mL dejonizovane vode.



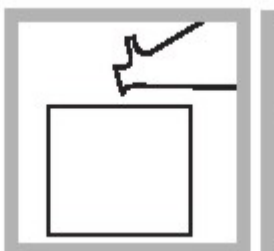
1.7 Ubaciti kivetu u ćeliju.



1. 8 Pritisnuti ZERO.



1.9 Profiltrirati uzorak za merenje.



1.10 U kivetu odmeriti 10 mL uzorka.



1.11 Pritisnuti READ.

Tabela 1.1 Eksperimentalni rezultati određivanja boje uzorka vode

| UZORAK | $V_1$<br>(mL) | $V_0$<br>(mL) | Razblaženje<br>$R$ | Boja razblaženog<br>uzorka,<br>Pt-Co | Boja originalnog<br>uzorka,<br>Pt-Co |
|--------|---------------|---------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|        |               |               | $V_1/V_0$          |                                      |                                      |
|        |               |               |                    |                                      |                                      |
|        |               |               |                    |                                      |                                      |
|        |               |               |                    |                                      |                                      |

*Prokomentarisati rezultate.*

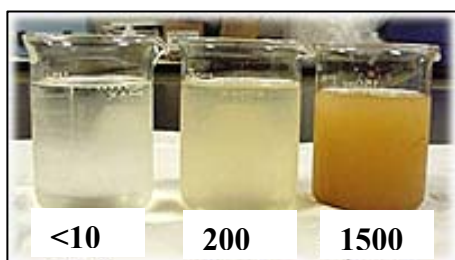
### Mutnoća vode

Mutnoću vode čine suspendovane i koloidne čestice u vodi. Mutnoća se meri poređenjem svetlosnih efekata koji se odvijaju prolaskom svetlosti kroz uzorak i kroz standard. Što je veći intenzitet skretanja svetla, što je veća interferencije, veća je i mutnoća uzorka. Izražava se u nefelometrijskim jedinicama mutnoće, (*eng.*nephelometric turbidity units (NTU)) i u sadržaju  $\text{SiO}_2$  u vodi izraženim u mg/L.

Mutnoća vode potiče od:

- suspendovanih čestica gline,
- čestica mulja,
- finih, sitnih organskih i neorganskih materija,
- rastvorenih, obojenih organskih materija,
- mikroskopski sitnih živih organizama i
- planktona.

Mutnoća daje vodi neprozirnost. Mutnoća se meri i određuje u laboratorijama i na licu mesta (*eng.* on-site) u rekama. U periodu niskog vodostaja mnoge reke imaju čistu, jasnu, zelenkastu, prozirniju boju, imaju nisku mutnoću, manju od 10 NTU-a. U kišnom periodu, čestice sa obale se spiraju i rastvaraju u vodi, voda postaje blatnjava i obojena, što ukazuje na visoku mutnoću. Tokom visokog vodostaja, brzina vode je veća, količina vode koja protiče je veća i ona doprinosi lakšem i bržem spiranju suspendovanih materija sa dna, što uzrokuje veću mutnoću vode. Na slici 1.2 prikazana su tri uzorka vode različitih mutnoća: <10, 200 i 1200 NTU-a (sa leva na desno). Na slici 1.3 prikazana su tri standardna uzorka kod kojih je mutnoća, 5, 50, i 500 NTU-a (sa leva na desno).



Slika 1.2 Laboratorijsko merenje  
mutnoće vode



Slika 1.3 Standardni uzorci različite mutnoće  
(5, 50 i 500 NTU-a)

Na slici 1.4 prikazan je terenski turbidimetar, koji se kalibriše standardima odgovarajuće mutnoće, koje izdaje proizvođač. Savremena merenja mutnoće na terenu podrazumevaju ugradnju turbidimetara (slika 1.5) koji omogućavaju kontinuirano merenje mutnoće u rekama.



Slika 1.4 Terenski turbidimetar

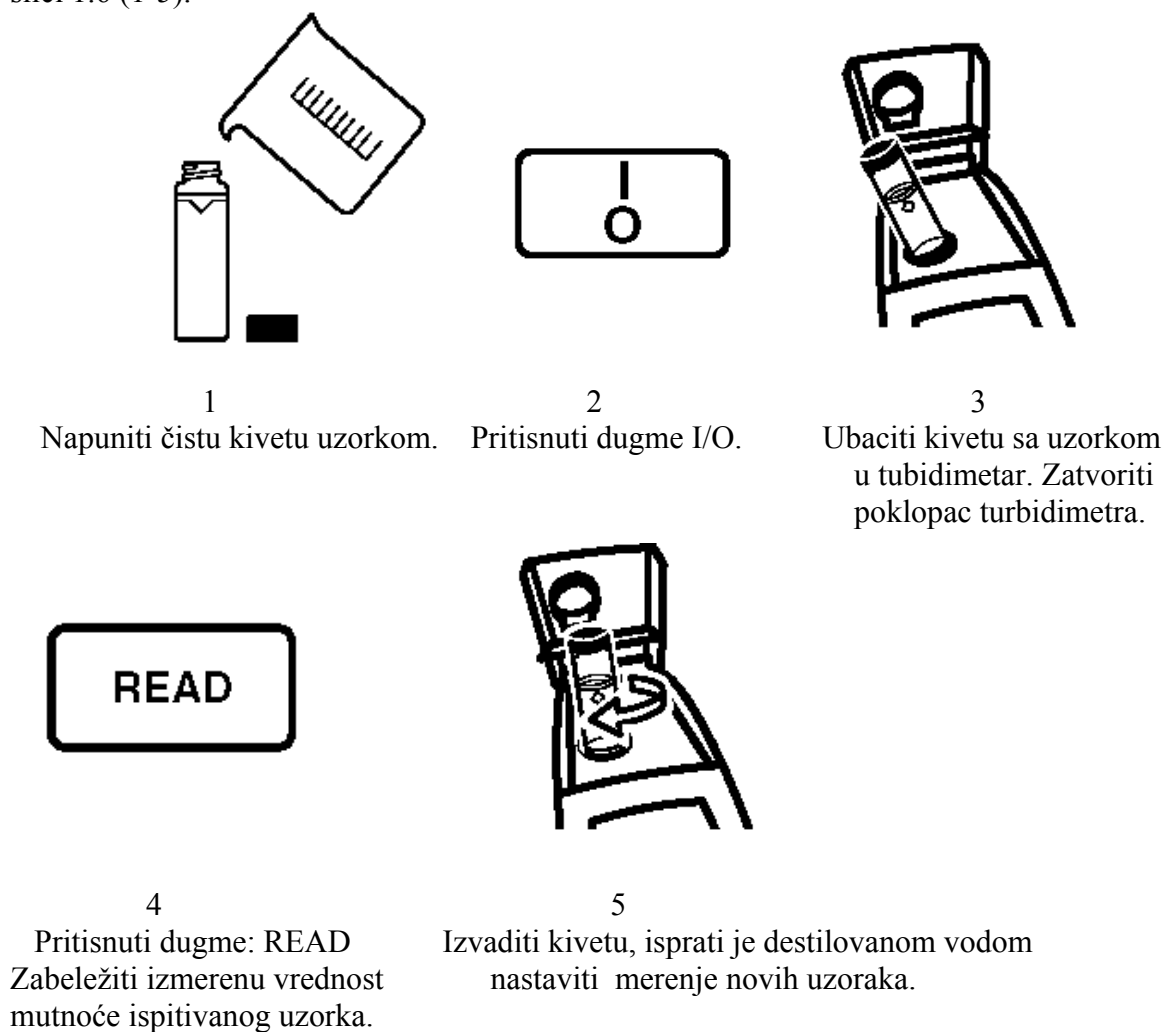


Slika 1.5 Merač mutnoće

Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Službeni list SRJ br.42/98) propisana je maksimalna dopuštena vrednost mutnoće do 1 NTU. U vanrednim prilikama ova vrednost ima vrednost od 6 NTU.

**Postupak za određivanje mutnoće:**

Na prethodno kalibrisanom turbidimetru određuje se mutnoća uzorka, kao što je prikazano na slici 1.6 (1-5).



Slika 1.6 Opis postupka za merenje mutnoće vode

U tabelu 1.2 uneti rezultate dobijene nakon određivanja mutnoće kod odabranih uzoraka.

Tabela 1.2 Eksperimentalni rezultati određivanja mutnoće vode na HACH turbidimetru

| UZORAK | MUTNOĆA (NTU) |
|--------|---------------|
|        |               |
|        |               |
|        |               |

**Prokomentarisati rezultate.**

## INSTRUMENTALNA TEHNIKA -KOLORIMETRIJA I SPEKTROFOTOMETRIJA

Kolorimetrijskim metodama određuju se koncentracije obojenih rastvora koji apsorbuju u vidljivom ili bliskom UV delu spektra.

Da bi se supstanca mogla odrediti kolorimetrijski mora ispunjavati sledeće uslove:

- intenzitet boje mora biti stabilan u dužem vremenskom intervalu,
- boja mora biti intenzivna,
- apsorpcija zračenja mora da se pokorava Lambert-Beerovom zakonu,
- male promene temperature, pH i drugih faktora ne smeju bitno da utiču na intenzitet boje.

Ukoliko je intenzitet neke boje nedovoljan onda se dodatkom pogodnog reagensa može prevesti u intenzivnije obojeno jedinjenje. Boja koju ima rastvor neke supstance komplementarna je boji koju ta supstanca apsorbuje (na primer: bakar(II)-jon je bledoplave boje, što znači da apsorbuje u žutom delu spektra).

Reagens u kolorimetriji mora da poseduje sledeće osobine:

- reagens treba da reaguje stehiometrijski sa ispitivanom supstancom i uvek treba dodati dovoljnu i istu količinu reagensa u ispitivane rastvore i standarde,
- reagens ne sme da apsorbuje u vidljivom delu spektra,
- reagens mora biti selektivan u odnosu na ispitivanu supstancu,
- boja nastalog proizvoda mora se brzo razvijati,
- reagens ili ispitivana supstanca ne smeju da stupaju u reakcije sa drugim sastojcima u rastvoru koji ih mogu prevesti u neaktivne oblike ili kompleksno jedinjenje zbog čega bi izostalo razvijanje boje.

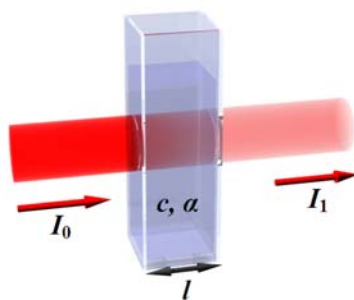
U kolorimetriji se obično intenzitet boje nepoznatog rastvora upoređuje sa jednim ili više standardnih rastvora poznate koncentracije

Spektrofotometrija je apsorpciona metoda koja se zasniva na praćenju zavisnosti apsorbance od talasne dužine zračenja koje je prošlo kroz analiziranu supstancu. Apsorpcija se može pratiti u UV, Vis, IC, mikrotalasnoj i radiofrekventnoj oblasti. Spektrofotometrijom su obuhvaćene kvalitativne i kvantitativne analize

Kvalitativna analiza zasniva se na činjenici da apsorpcioni spektar supstance zavisi od njenog sastava i strukture. Na osnovu zavisnosti apsorpcije od talasne dužine i vrednosti apsorpcije na određenoj talasnoj dužini moguće je identifikovati apsorbujuću supstancu.

Kvantitativna analiza sa zasniva na Lambert-Beerovom zakonu:

U optici, Lambert-Beerov zakon povezuje apsorpciju svetlosti sa karakteristikama materijala (supstance, jedinjenja) kroz koju je priopuštena svetlost, što je ilustrativno prikazano na slici 1.7. Prema ovom zakonu data je logaritamska povezanost između transmisije ( $T$ ) svetlosti koja je propuštena kroz uzorak i apsorpcionog koeficijenta supstance,  $\alpha$ , i debljine sloja uzorka kroz koji prolazi svetlost,  $\ell$ . Apsorpcioni koeficijent izražava se preko molarne apsorpcije apsorbujuće supstance,  $\epsilon$ , i preko koncentracije hemijske vrste koja apsorbuje svetlost,  $c$ , ili preko apsorpcionog poprečnog preseka,  $\sigma$ , i gustine apsorpcije,  $N$ .



Slika 1.7 Ilustrativan prikaz propuštanja svetlosti kroz uzorak u kiveti

Za tačnosti navedene važe sledeće jednačine:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\epsilon c l} \text{ gde su:}$$

$I_0$ -intenzitet upadne svetlosti pre prolaska kroz ispitivani materijal,  
 $I$ -intenzitet upadne svetlosti nakon prolaska kroz ispitivani materijal.

Transmisija se može izraziti preko apsorpcije prema sledećoj jednačini:

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right).$$

Što ukazuje na linearnu vezu apsorpcije i koncentracije (ili gustine apsorpcije):

$$A = \sigma \cdot l \cdot N = \alpha \cdot l.$$

Ako je poznata debljina sloja kroz koju prolazi svetlost, molarna apsorpcija (ili apsorpcioni poprečni presek), a ako se apsorpcija meri, koncentracija supstance može se odrediti.

Kod spektrofotometra  $l$  je jednako debljini kivete i konstantno je i apsorpcija zavisi samo od koncentracije ispitivane supstance i izmerene apsorpcije. Da bi se postigla najveća tačnost i osetljivost apsorpcije bitan je izbor talasne dužine merenja. Ona mora da ispuni sledeće uslove: da se merenjem postiže maksimalna osetljivost, da male promene talasne dužine ne utiču na reproduktivnost i da važi Beerov zakon.

Za spektrofotometrijska merenja u Laboratoriji za kvalitet vode Građevinskog fakulteta koristi se instrument prikazan na slici 1.8.



Slika 1.8 Spektrofotometar firme Hach-lange (tip: DR 2800 Portable)

Instrument se odlikuje lakoćom u radu, jednostavnim rukovanjem, dobrom preciznošću i pouzdanošću.



## Vežba 2

### PROVODLJIVOST I pH-VREDNOST VODE

#### Provodljivost, $\kappa$

Provodljivost,  $\kappa$ , je električno svojstvo vode. Voda i vodeni rastvori u zavisnosti od koncentracije jona mogu da provode struju. Provodljivost zavisi od jona prisutnih u vodi, od koncentracije jona, pokretljivosti i naelektrisanja jona, kao i od temperature na kojoj se određuje provodljivost.

Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Službeni list SRJ br.42/98) propisana je maksimalna dopuštena vrednost provodljivosti (u  $\mu\text{S}$ , na  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , odnosno 293,15 K) do 1000  $\mu\text{S}$ , a u vanrednim prilikama do 2500  $\mu\text{S}$ .

U SI sistemu jedinica, koji je prikazan u tabeli 2.1 (*eng.* International System of Units) provodljivost, se izražava u simensima (S). Recipročna veličina je otpornost,  $R$ , čija jedinica je om ( $\Omega$ ). Obično se meri specifična provodljivost,  $\kappa_s$ , koja se izražava u  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Tabela 2.1 SI sistem mernih jedinica

| SI merna jedinica          |          |                 |
|----------------------------|----------|-----------------|
| Osnovna veličina           | Naziv    | Oznaka (simbol) |
| Dužina                     | metar    | m               |
| Masa                       | kilogram | kg              |
| Vreme                      | sekund   | s               |
| Električna struja          | amper    | A               |
| Termodinamička temperatura | kelvin   | K               |
| Količina supstance         | mol      | mol             |
| Intenzitet svetlosti       | kandela  | cd              |

Provodljivost,  $\kappa$ , je obrnuto proporcionalna otpornosti,  $R$ :

$$\kappa = \frac{1}{R} .$$

Specifična provodljivost,  $\kappa_s$ , rastvora se određuje instrumentalno, merenjem otpornosti rastvora koji se nalazi između dve nepokretne, hemijski inertne elektrode ili automatski, pomoću konduktometra, koji se sastoji iz sonde za direktno merenje provodljivosti.

#### ***Postupak za određivanje specifične provodljivosti, $\kappa_s$***

Provodljivost uzorka se određuje na konduktometru (firma : *WTW* multiparametarski instrument) koji je prikazan na slici 2.1.



Slika 2.1 Konduktometar  
(Instrument za određivanje provodljivosti)

**Rezultat**

Izmerene vrednosti za provodljivost uneti u tabelu 2.2. Dobijene rezultate prokomentarisati.

Tabela 2.2 Rezultati određivanja provodljivosti ispitivanih uzoraka

| ISPITIVANI UZORAK       | ELEKTRIČNA PROVODLJIVOST,<br>$\mu\text{S/cm}$ |
|-------------------------|---|
| UZORAK DESTILOVANE VODE |   |
| UZORAK VODE ZA PIĆE     |   |
| UZORAK br. ____         |   |

**Prokomentarisati rezultate.**

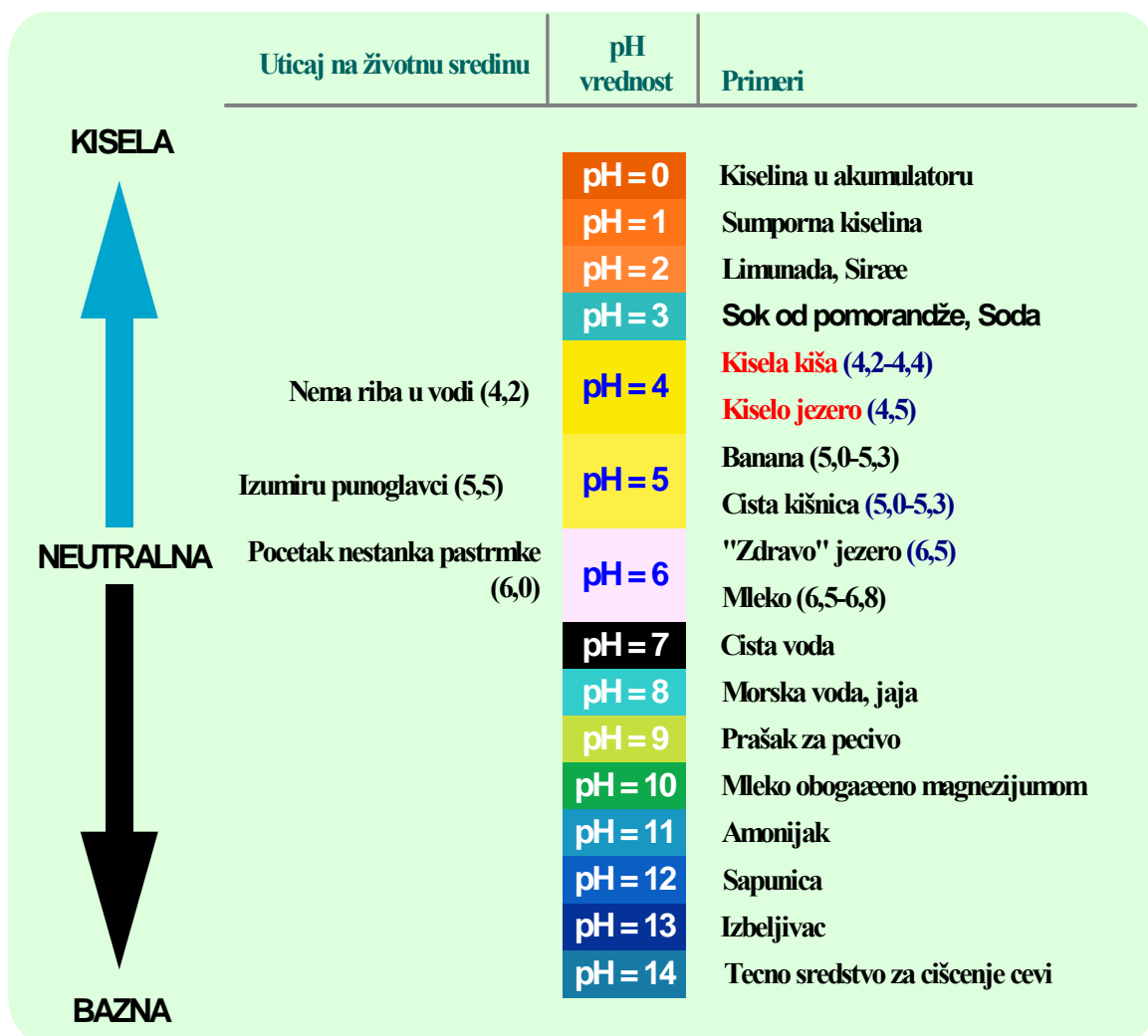
## pH vrednost

pH vrednost je mera relativnog alkaliteta ili aciditeta vode i definiše se kao negativan logaritam koncentracije vodonik-jona,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+].$$

Iako se u vodi nalaze  $\text{H}_3\text{O}^+$ -joni tradicionalno se koristi oznaka  $\text{H}^+$ -jon i pH vrednost. pH skala, prikazana na slici 2.2, kreće se u opsegu od 0 (pH vrednost za najkiselije rastvore) do 14 (pH vrednost za najbaznije rastvore) i ukazuje na aciditet (kiselost) rastvora. Destilovana voda ima pH vrednost 7. Ova vrednost se smatra neutralnom, ni kiselom, ni baznom. Čista, obična kišnica ima pH vrednost između 5,0 i 5,5, što se smatra blago kiselim rastvorom. Svako povećanje pH jedinice za 1 uslovljava deset puta veću koncentraciju vodonik-jona i obratno.

Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ br.42/98, propisana pH vrednost je od 6,8-8,5.



Slika 2.2 pH skala i pH vrednosti nekih poznatih jedinjenja

## Puferi

Puferi predstavljaju smešu slabe kiseline i njene soli (konjugovane baze) ili smešu slabe baze i njene soli (konjugovane kiseline). Ovakvi rastvori se odupiru promeni pH pri dodatku kiseline, baze ili pri razblaženju. pH vrednost u rastvoru pufera izračunava se uvažavanjem zakona o dejstvu masa.

**Izračunavanje koncentracije  $H^+$  i  $OH^-$ -jona u rastvorima puferskih smeša može se pokazati na sledećem zadatku.**

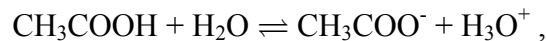
Zadatak 1.

Izračunati pH vrednost puferske smeše  $CH_3COOH/NaCH_3COO$ .

Koncentracija komponenata smeše je 0,100 mol/L. Podatak:  $K(CH_3COOH)=1,8 \cdot 10^{-5}$

**Rešenje:**

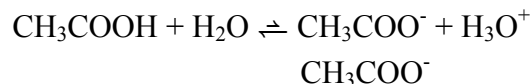
I. U rastvoru slabe sirćetne kiseline uspostavlja se ravnoteža:



definisana konstantom ravnoteže:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

II. U rastvoru slabe sirćetne kiseline i soli  $CH_3COONa$  uspostavlja se ravnoteža, u kojoj je bitan uticaj  $CH_3COO^-$ -jona:



Konstanta disocijacije sirćetne kiseline, budući da je temperatura konstantna, ima istu numeričku vrednost. Menjaju se koncentracije i odnosi pojedinih koncentracija.

$$[CH_3COO^-]_{uk} = [CH_3COO^-]_{iz\ kis} + [CH_3COO^-]_{iz\ konjugovane\ soli}$$

Koncentracija  $CH_3COO^-$ -jona koja potiče od disocijacije slabe kiseline, u odnosu na koncentraciju  $CH_3COO^-$ -jona, iz soli može da se zanemari. To je opravdano tim više što je disocijacija slabe kiseline suzbijena prisustvom  $CH_3COO^-$ -jona (iz  $NaCH_3COO$ ).

$$[CH_3COO^-]_{iz\ kis} \approx 0$$

$$[CH_3COO^-]_{uk} = [CH_3COO^-]_{soli}$$

$$[CH_3COOH] = c_a - [H_3O^+] = c_a$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_a}{c_{soli}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{soli}}{c_a}$$

Sledi:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c(CH_3COOH)}{c(CH_3COONa)} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,100}{0,100} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$pH = 5 - \log 1,8 = 4,74$$

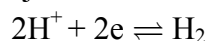
Još neki primeri puferskih parova, koji su uobičajeni u primeni su:  
fosforna kiselina ( $H_3PO_4$ ) i natrijum-fosfat ( $Na_3PO_4$ ),  
ugljena kiselina ( $H_2CO_3$ ) i natrijum-bikarbonat ( $NaHCO_3$ ),  
natrijum-bikarbonat ( $NaHCO_3$ ) i natrijum-karbonat ( $Na_2CO_3$ ),  
amonijak ( $NH_3$ ) i amonijum-hlorid ( $NH_4Cl$ ).

## Određivanje i merenje pH

pH vrednost se određuje metodom direktne potenciometrije. Instrument za određivanje pH naziva se pH-metar. Za merenje pH vrednosti koristi se par elektroda: indikatorska (staklena) i referentna (kalomelova ili srebro-srebro-hloridna) elektroda. Merenje potencijala indikatorske elektrode svodi se na merenje elektromotorne sile (EMS) sprega:

indikatorska elektroda /ispitivan rastvor/ referentna elektroda.

Prema Nernstovoj jednačini, potencijal staklene elektrode odgovara potencijalu za redoks reakciju:



Vrednost potencijala vodonične, odnosno staklene elektrode data je jednačinom:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{STAKLENE}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\theta - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E_{\text{STAKLENE}} = 0,00 + 0,059 \log [\text{H}^+]$$

Kako je  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  dobija se:  $E_{\text{STAKLENE}} = -0,059 \text{ pH}$

$$\text{pH} = - \frac{E_{\text{STAKLENE}}}{0,059}$$

Pre početka rada potrebno je izbaždariti pH-metar za datu elektrodu standardnim rastvorima pufera pH vrednost 4,00 i 7,00.

### Rad na pH-metru

Svaki pH-metar ima uputstvo u kome su navedeni postupci za pripremu uzoraka i pripremu instrumenta, kao i postupak rada sa pH-metrom. Na slici 2.3 prikazan je laboratorijski pH-metar (firme *Metrohm* tip: 827 pH lab) koji se koristi za određivanje vrednosti pH.



Slika 2.3 pH-metar

Merenje pH vrednosti ispitivanih uzoraka:

- Isprati elektrodu destilovanom vodom, pokupiti kapljice filter hartijom i uroniti elektrodu u rastvor nepoznate pH vrednosti. Pritisnuti funkcijsku tipku za merenje pH. Posle ovog merenja, elektrode se izvuku iz rastvora, operu destilovanom vodom, a kapi vode sa elektroda pokupe filter hartijom.
- Nakon merenja pH ispitivanog rastvora, isprati elektrodu i ostaviti je uronjenu u destilovanu vodu.

**Osetljivost:**  $\pm 0,01$  pH jedinica.

U tabelu 2.3 uneti rezultate određivanja pH-vrednosti različitih vodenih rastvora. Dati komentar prema dobijenim merenjima.

Tabela 2.3 Rezultati određivanja pH ispitivanih uzoraka

| UZORAK  | pH |
|---|----|
| UZORAK br. _____  |    |
| DESTILOVANA VODA  |    |
| PUFERSKI KAPACITET  |    |
| VODOVODSKA VODA   |    |
| VODOVODSKA VODA + 2 mL kiseline (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )   |    |
| VODOVODSKA VODA + 2 mL baze (NaOH)                                  |    |
| DESTILOVANA VODA  |    |
| DESTILOVANA VODA + 2 mL kiseline (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )  |    |
| DESTILOVANA VODA + 2 mL baze (NaOH)                                 |    |
| PUFER: pH = 5,00  |    |
| PUFER: pH = 5,00 + 2 mL kiseline (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )  |    |
| PUFER: pH = 5,00 + 2 mL baze (NaOH)                                 |    |
| PUFER: pH = 7,00  |    |
| PUFER: pH = 7,00 + 2 mL kiseline (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )  |    |
| PUFER: pH = 7,00 + 2 mL baze (NaOH)                                 |    |
| PUFER: pH = 10,00   |    |
| PUFER: pH = 10,00 + 2 mL kiseline (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |    |
| PUFER: pH = 10,00 + 2 mL baze (NaOH)                                |    |

*Prokomentarisati rezultate.*

## Vežba 3a

### ALKALITET I ACIDITET VODE

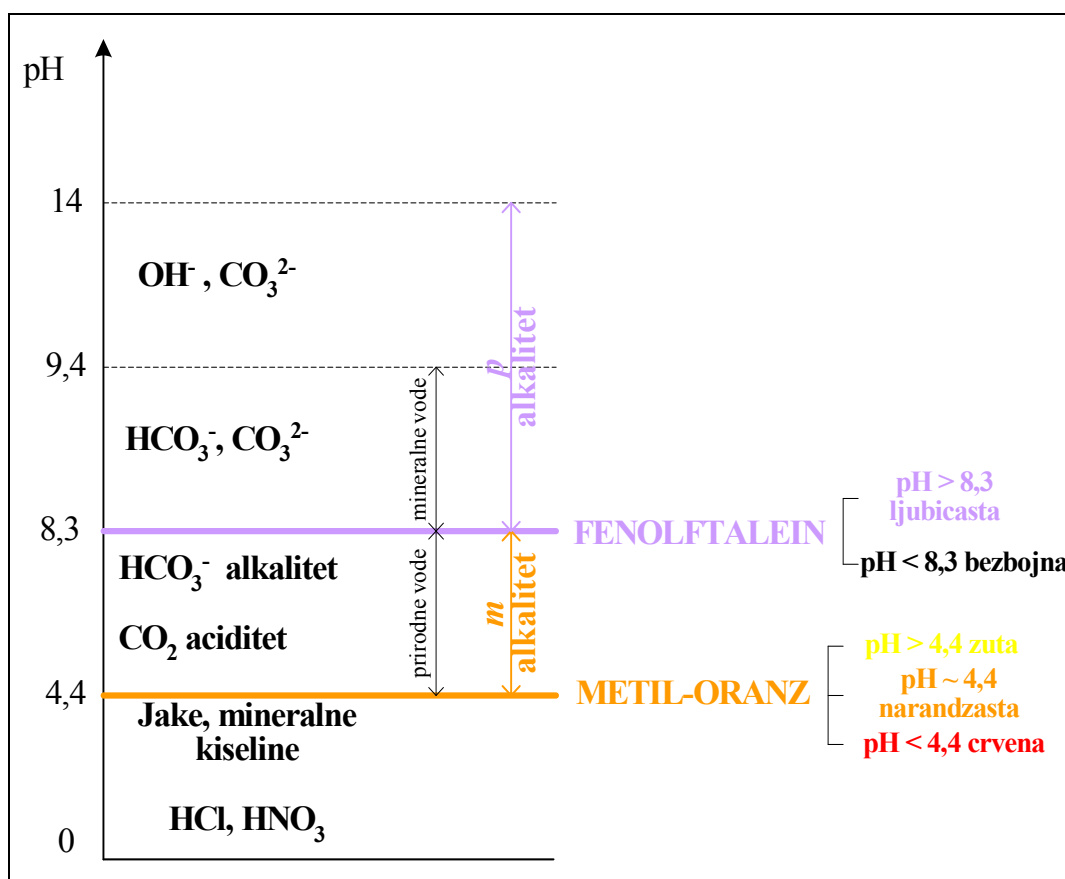
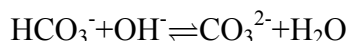
(ODREĐIVANJE SADRŽAJA HIDROKSIDA, KARBONATA I BIKARBONATA U VODI)

#### Alkalitet

Alkalitet (baznost) vode čine hidroksidi, karbonati i bikarbonati (hidrogen-karbonati) alkalnih i zemnoalkalnih metala, uglavnom natrijuma, kalcijuma i magnezijuma.

Alkalitet se određuje titracijom vode, rastvorom hlorovodonične kiseline ili rastvorom sumporne kiseline uz indikatore fenolftalein i metiloranž.

Ukupan alkalitet (*T* alkalitet) čine alkalitet prema fenolftaleinu i alkalitet prema metil-oranžu. Alkalitet prema fenolftaleinu (*p* alkalitet) potiče od prisustva hidroksida ili karbonata ili smeše hidroksida i karbonata. Alkalitet prema metiloranžu (*m* alkalitet) može poticati od karbonata i bikarbonata pojedinačno, ili smeše karbonata i bikarbonata, kao što je ilustrativno prikazano na slici 3.1. Istovremeno prisustvo hidroksida i bikarbonata u uzorku nije moguće, jer oni reguju međusobno prema jednačini:



Slika 3.1 Alkalitet vode u zavisnosti od pH

Alkalitet vode se izražava kao sadržaj  $\text{CaCO}_3$  u mg/L vode.

### **Osnovni pojmovi:**

- I. Titracija – osnovna operacija u volumetriji u kojoj se rastvor (poznate koncentracije) jedne supstance (*titranta*), dodaje iz birete rastvoru (tačno odmerene zapremine, ali nepoznate koncentracije) druge supstance (*titranda*), do završetka reakcije, u cilju određivanja nepoznate koncentracije titranda.
- II. Titrand – supstanca, rastvor koji se titriše.
- III. Titrant – titraciono sredstvo, reaktant kojim se titriše.
- IV. Indikator – jedinjenje koje se u volumetrijskoj analizi koriste za vizuelno određivanje završne tačke titracije na osnovu činjenice da u blizini ekvivalentne tačke dolazi do nagle i uočljive promene nekog fizičko-hemijskog svojstva indikatora (najčešće boje).
- V. Volumetrija (volumetrijska analiza) – metoda koja se zasniva na merenju zapremine titranta-rastvora poznate koncentracije utrošene za reakciju sa titrandom - rastvorom nepoznate koncentracije.

### **Određivanje alkaliteta vode**

Ukupan (*T*) alkalitet se određuje titracijom 100,0 mL vode, rastvorom sumporne kiseline, koncentracije 0,05 mol/L, uz indikatore fenolftalein i metiloranž.

Za uzorke kod kojih je početni  $\text{pH} > 8,3$ , titracija se izvodi u dva stupnja:

- I. uz indikator fenolftalein, dok se indikator ne obezboji (*p alkalitet*);
- II. uz indikator metiloranž, do prelaska boje indikatora iz žute u narandžastu (*m alkalitet*);

Za uzorke kod kojih je početni  $\text{pH} < 8,3$ , titracija se izvodi u samo jednom stupnju, određuje se samo *m alkalitet*.

***Postupak za određivanje alkaliteta vode obuhvata analizu dobijenih rezultata prema uputstvu za interpretaciju koje je dato u tabeli 3.1.***

***Napomena: za određivanje m alkaliteta postupak početi od tačke 7.***

1. Odmeriti 100,0 mL uzorka pomoću pipete.
2. Dodati 10 kapi indikatora fenolftaleina. Rastvor se oboji svetlo ružičastom (ljubičastom) bojom.
3. Dodati rastvor  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u biretu i podesiti na nulu (ili očitati početni nivo zapremine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4. Titrirati uzorak, sve do obezbojavanja indikatora fenolftaleina. U momentu promene boje indikatora, pH-vrednost rastvora je 8,3, a joni koji su izreagovali sa  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , predstavljaju *p alkalitet*.
5. Izračunati *p alkalitet* (na osnovu utrošene zapremine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vrednost koja se unosi u tabelu 3.2), u skladu sa tumačenjem iz tabele 3.1..
6. U isti uzorak dodati 6-7 kapi indikatora metiloranža (bezbojan rastvor se oboji žutom bojom).
7. Titrirati uzorak, sve do promene boje metiloranža iz žute u narandžastu. U trenutku promene boje indikatora u narandžastu, pH dostiže vrednost 4,4 i svi joni koji doprinose alkalnosti su izreagovali sa  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
8. Zabeležiti utrošenu zapreminu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (u odgovarajuću kućicu u tabeli 3.2.) koja je dobijena nakon promene boje metiloranža.
9. Izračunati *m alkalitet* (prema uputstvu za interpretaciju rezultata iz tabele 3.1).



Tabela 3.1 Sadržaj različitih jonskih vrsta u zavisnosti od alkalnosti

| REZULTAT<br>TITRACIJE | KONCENTRACIJA JONA |                               |                               |
|-----------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                       | OH <sup>-</sup>    | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
| $p = 0$               | 0                  | 0                             | $m$                           |
| $p < m/2$             | 0                  | $2p$                          | $m - 2p$                      |
| $p = m/2$             | 0                  | $2p = m$                      | 0                             |
| $p > m/2$             | $2p - m$           | $2(m - p)$                    | 0                             |
| $p = m$               | $m$                | 0                             | 0                             |

Tabela 3.2 Eksperimentalni rezultati određivanja alkalnosti

| Preračunato prema tabeli 3.1 |                            |                            |             |             |             |       |                         |                                       |                                       |
|------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Uzorak<br>br_____            | $(V_{H_2SO_4})_{ff}$<br>mL | $(V_{H_2SO_4})_{mo}$<br>mL | $p$<br>mg/L | $m$<br>mg/L | $T$<br>mg/L | $T/2$ | OH <sup>-</sup><br>mg/L | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>mg/L | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>mg/L |
| I proba                      |                            |                            |             |             |             |       |                         |                                       |                                       |
| II proba                     |                            |                            |             |             |             |       |                         |                                       |                                       |

**Napomena:**

$p$  **alkalitet** izračunava se prema sledećoj formuli:

$$p = \frac{(V_{H_2SO_4})_{ff}}{V_{uz}} 1000, \text{ mg/L, izraženo preko CaCO}_3,$$

gde je:

$V_{H_2SO_4}$  – zapremina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utrošena u prvom stupnju titracije (obezbojavanje fenolftaleina),

$V_{uz}$  – zapremina početnog uzorka (100,0 mL).

$m$  **alkalitet** se izračunava prema sledećoj formuli:

$$m = \frac{(V_{H_2SO_4})_{mo}}{V_{uz}} 1000, \text{ mg/L, izraženo preko CaCO}_3,$$

gde je:

$V_{H_2SO_4}$  – zapremina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utrošena u drugom stupnju titracije (promena boje metil-oranža u narandžastu),

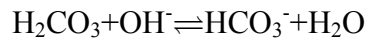
$V_{uz}$  – zapremina početnog uzorka (100,0 mL).

**Ukupni alkalitet** izračunava se kao:  $T = p + m$ .

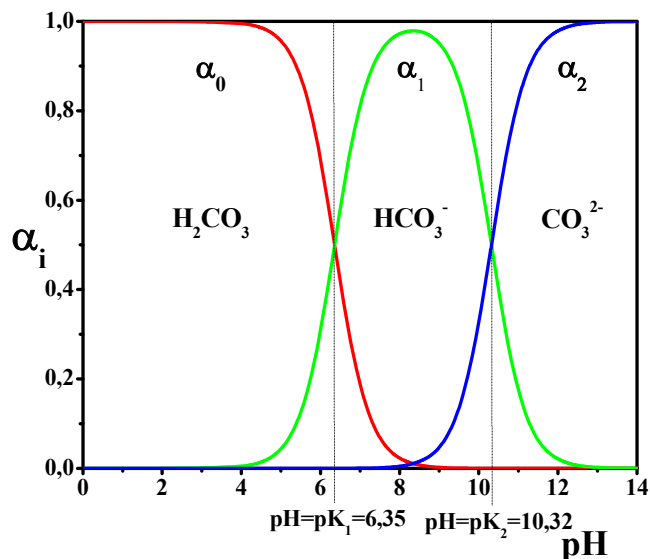
## Aciditet

Aciditet (kiselost) prirodnih voda potiče od ugljene kiseline, a ponekad i od huminskih kiselina. Aciditet otpadnih voda može poticati i od mineralnih kiselina (HCl, HNO<sub>3</sub>) ili hidrolizovanih soli. Određivanje aciditeta je važno zbog agresivnih osobina kiselih voda. Većina prirodnih voda se smatraju alkalnim, mada mogu da sadrže i slobodnu ugljenu kiselinu (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Stoga mnoge prirodne vode mogu da sadrže i aciditet i alkalitet, pri čemu aciditet može poticati samo od ugljene kiseline.

Ugljena kiselina se određuje titracijom rastvorom NaOH u prisustvu fenolftaleina kao indikatora. Odigrava se reakcija:



U prirodnim vodama samo CO<sub>2</sub> daje kiselost vodama i u zavisnosti od pH sredine prisutne su i različite forme ugljene kiseline, kako je prikazano na dijagramu raspodele koji je prikazan na slici 3.2.



Slika 3.2 Dijagram raspodele molekuskog i jonskih oblika ugljene kiseline u vodenom rastvoru, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora

Iz dijagrama se može zaključiti sledeće:

1. Za pH < 8 u rastvoru su prisutni H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> joni. Sadržaj CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> je zanemarljiv,
2. Za 8 < pH < 9 u rastvoru su prisutni HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> joni. Sadržaj CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> jona i slobodne H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> je skoro zanemarljiv,
3. Za pH > 9 u rastvoru su prisutne samo jonske vrste ugljene kiseline, odnosno HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> joni.

Prirodne vode se ponašaju kao ravnotežni sistemi u kojima sadržaj H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, tako da se pH vrednost prirodnih voda reguliše na vrednosti manje od 8.

### Postupak za određivanje kiselosti, odnosno aciditeta (A) vode

1. Odmeriti 100,0 mL uzorka vode pomoću pipete.
2. Dodati 10 kapi indikatora fenolftaleina (*ff*) (rastvor je bezbojan).
3. Dodati rastvor NaOH u biretu i podesiti na nulu (ili očitati početni nivo zapremine NaOH).
4. Titrirati uzorak sve do promene boje rastvora u ljubičastu.
5. Očitati nivo zapremine NaOH u bireti, nakon završetka titracije.
6. Izračunati i uneti vrednost za utrošenu zapreminu NaOH za neutralizaciju kiselih vrsta u vodenom rastvoru u odgovarajuću kućicu u tabeli 3.3.

### Uputstvo za određivanje kiselosti rastvora:

Koncentracija kiselih vrsta se izračunava prema sledećoj formuli:

$$A = \frac{(V_{NaOH})_{ff}}{V_{uz}} 1000 \text{ , mg/L izraženo preko CaCO}_3,$$

gde je:

*A*-aciditet, odnosno koncentracija kiselih vrsta, mg/L

$(V_{NaOH})_{ff}$  – zapremina NaOH utrošena u titraciji (do promene boje *ff* u ljubičastu), mL

$V_{uz}$  – zapremina početnog uzorka (100 mL), mL.

Tabela 3.3 Eksperimentalni rezultati pri određivanju kiselosti

| Uzorak br _____ | $(V_{NaOH})_{ff}$<br>mL | <i>A</i><br>mg CaCO <sub>3</sub> /L |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------------|
|                 |                         |                                     |

*Napomena:* U uzorku vode koji se ispituje nema jakih kiselina koje se određuju titracijom sa NaOH, uz indikator metiloranž.

### PODSETNIK

#### Izražavanje masene koncentracija

Postoji nekoliko načina za izražavanje koncentracija, a jedan od najčešće korišćenih za određivanje kvaliteta vode jeste izražavanje preko masene koncentracije.

Masena koncentracija izražava odnos mase supstance po jedinici zapremine rastvora ili odnos mase supstance po jedinici mase rastvora:

$$\text{Masa po jedinici zapremine rastvora (mg/L)} = \frac{\text{masa supstance (mg)}}{\text{zapremina rastvora (L)}}$$

$$\text{Masa po jedinici mase rastvora (mg/kg)} = \frac{\text{masa supstance (mg)}}{\text{masa rastvora (kg)}} = (\text{ppm})$$

Konverzija između ova dva vida izražavanja koncentracija je jednostavna ukoliko je poznata gustina rastvora,  $\rho_{\text{rastvora}}$ :  $X \text{ (mg/kg)} \cdot \rho_{\text{rastvora}} \text{ (kg/L)} = Y \text{ mg/L}$

U praksi je veoma rasprostranjeno mišljenje da je gustina rastvora jednaka 1 kg/L pa se zaboravlja na razliku ove dve jedinice mere. Ovakav način razmišljanja je uglavnom prihvatljiv kada su u pitanju razblaženi rastvori na normalnoj temperaturi okoline, što je slučaj

sa prirodnim vodama ili vodom za piće. Međutim, ne treba zaboraviti da gustina nekih rastvora kada su u pitanju komunalne ili industrijske otpadne vode ne mora da zadovoljava ovaj uslov.

Ponekad je neophodno uporediti uticaj različitih supstanci na kvalitet vode pa je uobičajeno da se tada koncentracije analiziranih supstanci izraze u vidu koncentracije elementa koji je zajednički za sve supstance. Ako se, na primer, želi ispitati uticaj amonijaka ( $\text{NH}_4^+$ ) i nitrata ( $\text{NO}_3^-$ ) na recipijent, onda se to može uraditi preko azota (N), koji je zajednički element u oba jedinjenja:

$$360 \text{ mg NH}_4^+/\text{L} * \frac{14 \text{ mg N}}{18 \text{ mg NH}_4^+} = 280 \text{ mg NH}_4^+\text{-N/L}$$

$$1240 \text{ mg NO}_3^-/\text{L} * \frac{14 \text{ mg N}}{62 \text{ mg NO}_3^-} = 280 \text{ mg NO}_3^-\text{-N/L}$$

Iz ovog primera se vidi da veoma različite koncentracije amonijaka i nitrata u rastvorima mogu prouzrokovati identičan uticaj na recipijent ako se razmatra količina azota koja se upušta u recipijent.

## Vežba 3b

### ZASIĆENJE VODE I RAVNOTEŽE

Analiza vode i kontrola kvaliteta sa aspekta sadržaja  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  i anjona,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ , kao i prisustva jona kalcijuma su deo osnovne hemije vode. Oni pripadaju jednom kompleksnom ravnotežnom sistemu koji se menja usled spoljnog uticaja. Kiseline i baze utiču na ravnotežu sistema i menjaju koncentraciju jedinjenja pri određenim pH vrednostima.

Osnovni pojmovi:

- Slobodna ugljena kiselina: rastvoreni, slobodni  $\text{CO}_2$  odgovara najbliže baznom kapacitetu do pH 8,2.
- Agresivna ugljena kiselina: višak  $\text{CO}_2$ .
- Vezana ugljena kiselina: sadržaj  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ -jona stehiometrijski preračunati u  $\text{CO}_2$ .

Parametar sadržaja  $\text{CO}_2$  ne koristi se u Pravilniku za vodu za piće u našoj zemlji, a prema preporukama EU voda ne sme biti agresivna, ali sadržaj  $\text{CO}_2$  nije ograničena nekom vrednošću.

#### Ugljena kiselina

Ugljenik(IV)-oksid se rastvara u vodi:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ , pri čemu se delom nagradi ugljena kiselina (samo oko 1 % rastvorenog  $\text{CO}_2$  gradi ugljenu kiselinu). Za postizanje stanja ravnoteže između  $\text{CO}_2$  u atmosferi i u vodi potrebno je određeno vreme. Koncentracija slobodne ugljene kiseline u površinskim vodama je određena parcijalnim pritiskom  $\text{CO}_2$  u atmosferi. Površinske vode obično sadrže oko 10 mg/L slobodnog ugljenik(IV)-oksida ( $\text{CO}_2$ ) dok koncentracija  $\text{CO}_2$  u podzemnim vodama može imati mnogo veću vrednost (redukciona sredina).

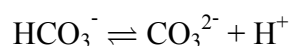
Rastvaranjem 1 mmol  $\text{CO}_2$  u destilovanoj vodi nastaje složen sistem ugljene kiseline čije su komponente prikazane u tabeli 3.4.

Tabela 3.4 Proizvodi reakcije pri rastvaranju 1 mmol  $\text{CO}_2$  u 1 L vode

| Hemijske vrste ugljene kiseline |          |
|---------------------------------|----------|
| Komponenta                      | Udeo (%) |
| $\text{CO}_2$                   | 97,8     |
| $\text{H}_2\text{CO}_3$         | 0,2      |
| $\text{HCO}_3^-$                | 2,0      |
| $\text{CO}_3^{2-}$              | 0,003    |
| $\text{H}^+$                    | 4,7      |

#### Karakteristike sistema ugljene kiseline.

Ugljena kiselina disosuje u 2 stepena pri čemu nastaju bikarbonat- i karbonat-anjoni:



Svaka reakcija sa anjonima ugljene kiseline vodi smanjenju količine rastvorenog  $\text{CO}_2$  sa kojim su anjoni povezani uzajamnim dejstvom. Ako se u vodu, koja sadrži  $\text{CO}_2$  doda rastvor NaOH,

dogđa se efekat koji utiče na sve komponente neorganskog ugljenika, pri čemu se neutrališu  $H^+$ -joni. Novi  $H^+$ -joni će nastati disocijacijom  $H_2CO_3$ ; međutim u skladu sa zakonom hemijske ravnoteže i zakonom o dejstvu masa nagradiće se nova količina  $H_2CO_3$  reakcijom  $CO_2$  rastvorenog u vodi. Uspostavlja se novo ravnotežno stanje u sistemu, a  $CO_2$  je poslednja karika u ovom lancu promena. Usled ovih procesa u vodi preostaje manje  $CO_2$ , nego što je bilo na početku.

**Bikarbonat-jon**,  $HCO_3^-$ , je oblik ugljene kiseline u vodi koji nastaje disocijacijom ugljene kiseline u prvom stupnju. Bikarbonat-joni prisutni su u vodi kao rezultat rastvaranja karbonata pomoću ugljene kiseline. Bikarbonat-joni su najrašireniji oblik sadržaja ugljene kiseline u prirodnim vodama, pri srednjim vrednostima pH. Oni čine alkalitet vode.

**Karbonat-joni**,  $CO_3^{2-}$ , nastaju disocijacijom ugljene kiseline u drugom stupnju. Oni se nalaze u alkalnim vodama pri pH iznad 8,4. U prisustvu kalcijum-jona,  $Ca^{2+}$ , sadržaj  $CO_3^{2-}$ -jona je mali usled male rastvorljivosti  $CaCO_3$ . U prisustvu slobodne ugljene kiseline raste rastvorljivost karbonata uz porast sadržaja  $HCO_3^-$ -jona.

Iz svega sledi da sadržaj različitih oblika ugljene kiseline u vodi zavisi od konstante disocijacije ugljene kiseline u prvom i drugom stupnju, kao i od proizvoda rastvorljivosti  $CaCO_3$ . Svi oblici ugljene kiseline istovremeno ne mogu postojati u vodi, već postoji određena dinamička ravnoteža.

Osnovni karbonatni sistem prirodnih voda je sistem ugljene kiseline i bikarbonatnih jona:



Ovaj sistem ima puferske osobine i obezbeđuje postojanost pH prirodnih voda. Iz konstante disocijacije ugljene kiseline sledi da koncentracija slobodne ugljene kiseline zavisi od pH i od sadržaja karbonata.

Sadržaj  $CO_2$  može značajno da doprinese koroziji. Stabilne su one vode u kojima je prisutna osnovna karbonatna ravnoteža. Stabilne vode ne menjaju sastav u dodiru sa karbonatom, betonom ili karbonatnim zaštitnim oblogama. Vode koje imaju višak slobodne ugljene kiseline su agresivne jer rastvaraju karbonate u kontaktu sa betonom ili ostalim karbonatnim naslagama.

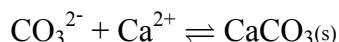
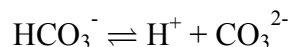
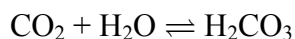
Vode koje imaju veći sadržaj bikarbonata od ravnotežnog su takođe nestabilne, jer izazivaju razlaganje bikarbonata. U prisustvu jona kalcijuma i magnezijuma taloži se  $CaCO_3$  ili  $MgCO_3$  što doprinosi stvaranju nepoželjnih taloga i naslaga. Zbog toga je u pripremi vode i kod korišćenja vode neophodno da voda bude stabilna i da ne izaziva nepoželjne promene. Dekarbonizacija (uklanjanje  $CO_2$ ) vode nakon poslednjeg stepena prerade kod omekšavanja vode je poznatljiv tretman u tom smislu.

### **Kalcijum-jon**

Uobičajeno je da se umesto konkretne baze, reakcija sa bazama predstavlja reakcijom sa  $OH^-$ -jonima. Pored  $NaOH$  može se u vodu kao baza dodati rastvor  $KOH$  ili  $Ca(OH)_2$ . Od svih jona metala, koji su zastupljeni u prirodnim vodama,  $Ca^{2+}$ -jon gradi  $CaCO_3$ , i ima najmanju rastvorljivost. Smatra se da je dovoljno posmatrati ulogu  $Ca^{2+}$ -jona i ravnoteže u sistemu  $CaCO_3/H_2CO_3$ .

*Napomena:*  $MgCO_3$  je rastvorljiviji od  $CaCO_3$ . Karbonati jona alkalnih metala ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) su potpuno rastvorljivi.  $Sr^{2+}$  i  $Ba^{2+}$ -joni grade manje rastvorljive karbonate, ali se ovi joni nalaze samo u tragovima što je zaključeno na osnovu analiza voda.

Ako se posmatra dodatak  $\text{Ca(OH)}_2$  u obliku „krečne vode“ u vodu koja sadrži rastvoren  $\text{CO}_2$ , dostiže se tačka u kojoj ima dovoljno karbonat-jona da nastaje talog  $\text{CaCO}_3$  prema jednačini:



U jednom momentu dostiže se stanje kada više ne dolazi do taloženja  $\text{CaCO}_3$ ; time je postignuto zasićenje sa  $\text{CaCO}_3$ . Svako dalje dodavanje krečne vode vodilo bi taloženju samo kreča,  $\text{Ca(OH)}_2$ . U prirodnim vodama, stanje zasićenja sa  $\text{CaCO}_3$  ne odvija se preko uticaja  $\text{Ca(OH)}_2$ , već preko reakcije  $\text{CO}_2$  sa  $\text{CaCO}_3$  što se prikazuje jednačinom:



Sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$ -jona, koji odgovara ovoj jednačini i spregnut je sa  $\text{HCO}_3^-$  izdvaja se kao poseban parametar i naziva se „karbonatna tvrdoća“.

### OCENA VODE U POGLEDU ZASIĆENJA SA $\text{CaCO}_3$

Osnovno pravilo kod određivanja zasićenja sa  $\text{CaCO}_3$  je da voda ne sme da bude korozivna. U većini slučajeva „višak  $\text{CO}_2$ “ služi za ocenjivanje korozivnosti vode.

### ODREĐIVANJE AGRESIVNOG $\text{CO}_2$ (AGRESIVNE UGLJENE KISELINE)

Agresivna ugljena kiselina određuje se posredno i zasniva se na određivanju količine bikarbonata pre i posle dodatka mermera u prahu u vodi koja se ispituje. Ako se po dodatku mermera količina bikarbonata povećala, onda je prisutna agresivna ugljena kiselina.

#### Reagensi:

1.  $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
2.  $0,05 \%$ -ni rastvor metiloranža
3. Mermer u prahu

#### Postupak:

U staklenu bocu od 600 mL sa gumenim zapušačem sipa se 6 g mermera u prahu i zatim se pažljivo napuni vodom koja se ispituje, tako da pri zatvaranju boce ne ostane ni jedan mehur vazduha. Posle tri dana stajanja, uz povremeno mućkanje (ili posle 4 sata mućkanja na rotacionoj mućkalici), voda se procedi i 100 mL vode se titriše rastvorom sumporne kiseline uz metiloranž do promene boje. U tabelu 3.5 uneti rezultate određivanja agresivne ugljene kiseline. Razlika broja utrošenih mililitara sumporne kiseline pre ( $V_1$ ) i posle ( $V_2$ ) dodatka mermera, za 100 mL vode pomnožene sa 4,4 daje agresivnu ugljenu kiselinu u  $\text{mg CO}_2/\text{dm}^3$ .

**Rezultat:** Tabela 3.5 Rezultati mermernog testa (određivanja agresivne ugljene kiseline)

| ISPITIVANI UZORAK   | Utrošak kiseline pre dodatka mermera, $V_1$ , mL | Utrošak kiseline nakon tri dana, $V_2$ , mL | $\Delta V = V_2 - V_1$ | Slobodan $\text{CO}_2$ , $\text{mg CO}_2/\text{dm}^3 = 4,4 \Delta V$ |
|---------------------|--|---|------------------------|--|
| UZORAK KISELE VODE  |  |   |                        |  |
| UZORAK VODE ZA PIĆE |  |   |                        |  |

Objašnjenje za faktor 4.4:

$$1 \text{ mL } 0,05 \text{ H}_2\text{SO}_4 \approx 1 \text{ mg CaCO}_3 / \text{dm}^3 = \text{mg} / \text{dm}^3 \text{ CaCO}_3 \cdot \frac{44}{100} = \text{mg} / \text{dm}^3 \text{ CO}_2$$

## Vežba 4

### TVRDOĆA VODE

Tvrdoća vode je jedan od važnijih parametara sa aspekta kvaliteta vode. Tvrdoća vode potiče od rastvorenih soli kalcijuma ( $\text{Ca}^{2+}$ ) i magnezijuma ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Joni kalcijuma i magnezijuma u prirodnim vodama nalaze se u ravnoteži sa bikarbonatima, sulfatima i hloridima. Tvrdoća vode se izražava kao sadržaj  $\text{CaCO}_3$  u mg/L vode ili u stepenima ( $^\circ$ ). Ova karakteristika vode izdvojena je kao posebna kategorija jer je usko povezana sa izdvajanjem teško rastvornih karbonata iz vode i stvaranjem naslaga, što ima uticaja na tehnološke procese u industriji. Razlikuju se karbonatna (KT) i nekarbonatna (NT) tvrdoća vode, kao i prolazna i stalna tvrdoća, što je prikazano u tabeli 4.1

Tabela 4.1 Tipovi tvrdoće

| UKUPNA TVRDOĆA (UT)       | PROLAZNA TVRDOĆA (PT)                                     | STALNA TVRDOĆA (ST)   |
|---------------------------|---|---|
| KARBONATNA TVRDOĆA (KT)   | $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ |   |
| NEKARBONATNA TVRDOĆA (NT) |   | $\text{CaSO}_4$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{MgCl}_2$ |

KT predstavlja sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ -jona koji su u ravnoteži sa  $\text{HCO}_3^-$ -jonima. KT vode naziva se i prolazna tvrdoća vode (PT), jer se pri dužem zagrevanju vode uklanja, usled izdvajanja teško rastvornih karbonata:



NT predstavlja sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ -jona u ravnoteži sa svim drugim anjonima u vodi. NT potiče od soli kalcijuma i magnezijuma kao što su:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$  i dr. Posle kuvanja vode i izdvajanja teško rastvornih karbonata, u vodi preostaje minimalna količina  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ -jona koji su u ravnoteži sa drugim anjonima koji čine stalnu tvrdoću (ST) vode, pa NT predstavlja ST.

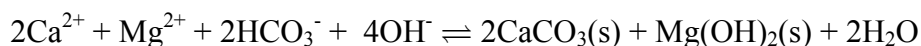
Ukupna tvrdoća (UT), jednaka je zbiru karbonatne i nekarbonatne tvrdoće:  $\text{UT}=\text{KT}+\text{NT}$ , odnosno zbiru prolazne i stalne tvrdoće:  $\text{UT}=\text{PT}+\text{ST}$ .

#### Zastarele jedinice za tvrdoću

U praksi i literaturi sreću se jedinice kao što su stepeni tvrdoće: nemački, francuski i engleski stepeni. Najčešće je korišćen nemački stepen,  $^\circ\text{dH}$ , koji predstavlja sadržaj od 10 mg CaO u 1 L vode (ili 7,19 mg MgO u 1 L vode.) Stepeni tvrdoće nisu više dozvoljene jedinice.

#### Omekšavanje vode

Vrlo čest zadatak svih inženjera koji se bave vodama je omekšavanje vode. Omekšavanje je proces pod kojim se podrazumeva uklanjanje  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ -jona iz vode različitim fizičko-hemijskim postupcima. Između ostalog, omekšavanje se vrši dodatkom kreča,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pri čemu se iz vode uklanjaju  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  joni, što se može prikazati sledećom jednačinom:



**Eksperimentalno se određuju** UT i sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$ -jona.

**Računski** se može odrediti sadržaj  $\text{Mg}^{2+}$ -jona i ST.



### **Određivanje ukupne tvrdoće vode**

Prema ukupnoj tvrdoći voda se klasifikuje kao što je prikazano u tabeli 4.2.

Tabela 4.2 Klasifikacija vode prema tvrdoći

| <b>OCENA TVRDOĆE VODE</b> | <b>TVRDOĆA, mg CaCO<sub>3</sub>/L</b> |
|---------------------------|---------------------------------------|
| meka                      | <70                                   |
| umereno tvrda             | 70-150                                |
| tvrda                     | 150-200                               |
| vrlo tvrda                | >200                                  |

Tvrdoća vode se izražava u mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> vode ili u stepenima (°):

Nemačkim: 1° dH=10 mg CaO/dm<sup>3</sup> vode

Francuskim: 1° French Deg.=10 mg CaCO<sub>3</sub>/ dm<sup>3</sup> vode

Engleskim: 1° English Deg.= 14,3 mg CaCO<sub>3</sub>/ dm<sup>3</sup> vode

Pretvaranje jednih stepena u druge može se izvesti pomoću sledeće tablice:

Tabela 4.3 Pretvaranje stepena tvrdoće

| <b>IZNOSI</b>                         |   |                         |                          |                             |
|---------------------------------------|---|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| <b>MERA TVRDOĆE</b>                   | <b>mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup></b> | <b>engleski stepeni</b> | <b>francuski stepeni</b> | <b>nemački stepeni (dH)</b> |
| mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> | 1,00                                      | 0,07                    | 0,10                     | 0,056                       |
| 1° engleski                           | 14,30                                     | 1,00                    | 1,43                     | 0,08                        |
| 1° francuski                          | 10,00                                     | 0,70                    | 1,00                     | 0,56                        |
| 1° nemački                            | 17,90                                     | 1,25                    | 1,79                     | 1,00                        |

### **Reagensi:**

1. Rastvor  $K_{III}$  (0,01 mol/dm<sup>3</sup>)
2. Indikator: eriohromcrno T
3. Pufer

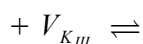
### **Postupak:**

Ukupna tvrdoća vode se određuje kompleksometrijskom titracijom 100,0 mL uzorka vode rastvorom kompleksona,  $K_{III}$  koncentracije 0,0100 mol/L, uz indikator eriohromcrno T. Hemijski naziv kompleksona je etilendiamin-tetrasirćetna kiselina (EDTA). EDTA ima sposobnost da vezuje Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> jone u kompleksna jedinjenja što znači da prestaju da postoje kao slobodni joni. Na ovaj način odredi se ukupna količina Ca<sup>2+</sup> - i Mg<sup>2+</sup>-jona u uzorku vode.

### Vizuelna predstava određivanja ukupne tvrdoće:

#### ODMERITI:

100,0 mL uzorka vode +  
10 kapi pufera +  
5-6 kapi indikatora za ukupnu tvrdoću



#### Rezultat:

Utrošak kompleksona za titraciju:  $V_{K_{III}} =$  \_\_\_\_\_ mL.

UT se može izračunati na osnovu sledeće formule:

$$UT = V_{K_{III}} \cdot 10 = \text{_____ mg /L}$$

### Određivanje sadržaja $Ca^{2+}$ -jona

#### Reagensi:

1. Rastvor  $K_{III}$  0,01 mol/dm<sup>3</sup>
2. Indikator: mureksid
3. Pufer

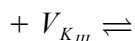
#### Postupak:

Sadržaj  $Ca^{2+}$ -jona određuje se kompleksometrijskom titracijom 100,0 mL uzorka vode rastvorom kompleksona,  $K_{III}$  koncentracije 0,0100 mol/L, uz indikator mureksid. Uz navedeni indikator koji je specifičan za  $Ca^{2+}$ -jone može se odrediti sadržaj  $Ca^{2+}$ -jona u ispitivanom uzorku vode.

### Vizuelna predstava određivanja ukupne tvrdoće:

#### ODMERITI:

100 mL uzorka vode +  
10 kapi pufera +  
5-6 kapi indikatora mureksida



#### Rezultat:

Utrošak kompleksona za titraciju:  $V_{K_{III}} =$  \_\_\_\_\_ mL.

Sadržaj  $Ca^{2+}$ -jona:  $V_{K_{III}} \times 10 =$  \_\_\_\_\_ mg /L

U tabeli 4.3. prikazati sve dobijene rezultate i izračunati sadržaj  $Mg^{2+}$ -jona iz razlike UT i sadržaja  $Ca^{2+}$ -jona.

Tabela 4.3 Rezultati određivanja tvrdoće vode

| TVRDOĆA                  | Koncentracija,<br>mg $CaCO_3$ /L | Tvrdoća<br>(dH) | Koncentracija,<br>mg/L |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------|------------------------|
| Ukupna                   |                                  |                 |                        |
| Kalcijum, $Ca^{+2}$      |                                  |                 |                        |
| Magnezijum,<br>$Mg^{+2}$ |                                  |                 |                        |

Preračunavanje koncentracije za jone u  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  -jone koristiti sledeće odnose moljskih masa:

$$Ca^{2+} \text{ -jone: } \frac{M_{Ca^{2+}}}{M_{CaCO_3}} = \frac{40}{100} = 0,4 ; Mg^{2+} \text{ -jone: } \frac{M_{Mg^{2+}}}{M_{CaCO_3}} = \frac{24}{100} = 0,24 .$$

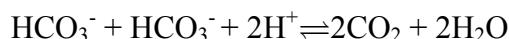
### ***Napomena za magnezijum i kalcijum: granične vrednosti***

Prema našem Pravilniku u vodi za piće propisana maksimalna dopuštena koncentracija za magnezijum (Mg) je 50,0 mg/L, a za kalcijum (Ca) je 200,0 mg/L.

### ***Određivanje nekarbonatne tvrdoće vode***

Prolazna tvrdoća (PT) se zbog načina određivanja, može povezati sa alkalitetom vode. Za određivanje PT (za titraciju  $HCO_3^-$ -jona ekvivalentnih sadržaju  $Ca^{2+}$  ili  $Mg^{2+}$ -jona u vodi), koristi se kiselina. Kiselina, međutim, reaguje sa svim supstancama koje čine alkalitet vode, a ne samo sa  $HCO_3^-$ -jonima.

U prirodnim vodama *alkalitet* je uslovljen prisustvom nekog od anjona:  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  ( $PO_4^{3-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$ , huminskih kiselina ili soli slabih organskih kiselina). Kod *alkalnih* voda koje pored zemnoalkalnih,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ -jona, sadrže i značajne količine alkalnih,  $Na^+$  i  $K^+$ -jona, može se dobiti PT vrednost koja je veća od UT. Na primer, ako alkalitet vode potiče od prisustva  $NaHCO_3$  i  $Ca(HCO_3)_2$ , u toku određivanja prolazne tvrdoće, kiselina će se trošiti na ukupan sadržaj  $HCO_3^-$ -jona, bez obzira da li oni potiču iz  $NaHCO_3$  ili  $Ca(HCO_3)_2$ , što se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:



Ovaj slučaj se lako prepoznaje jer se na osnovu povećanog utroška kiseline, dobije rezultat za PT prividno veći od UT. U tom slučaju se PT izjednačava sa UT.

UT, određena kompleksometrijski, ekvivalentna je ukupnom sadržaju  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $HCO_3^-$ -jona, koji čine tvrdoću vode.

U uzorku vode koji se ispituje može se smatrati da je prolazna tvrdoća jednaka karbonatnoj tvrdoći, odakle se računski može odrediti stalna tvrdoća u uzorku, kao što je prikazano u tabeli 4.4.

### ***Rezultat***

Tabela 4.4 Rezultat određivanja nekarbonatne tvrdoće vode

| <b>Određivanje nekarbonatne tvrdoće vode</b>                       | <b>Koncentracija, mg CaCO<sub>3</sub>/L</b> |
|--|---|
| Ukupna tvrdoća = karbonatna + nekarbonatna                         |   |
| Karbonatna tvrdoća (sadržaj $HCO_3^-$ -jona određen iz alkaliteta) |   |
| Nekarbonatna tvrdoća = ukupna – karbonatna                         |   |

Proceniti kvalitet vode prema tvrdoći u odnosu na granične vrednosti date u Tabeli 4.2.

Voda koja je ispitivana je \_\_\_\_\_.

## Vežba 5

### SADRŽAJ HLORIDA I GVOŽĐA U VODI

#### Hloridi (Cl<sup>-</sup>)

Skoro sve vode u prirodi, kao i otpadne vode, sadrže hlorid-jone. Voda za piće sadrži do 30 mg/L hlorida. Sa higijenskog gledišta voda za piće ne treba da sadrži više od 200 mg/L vode. Ukoliko je koncentracija veća, voda ima slan ukus, naročito ako voda sadrži i dosta natrijum-jona.

#### Granične vrednosti

Prema direktivi EU hloridi nisu definisani (Directive 98/83/EC), a prema našem Pravilniku u vodi za piće propisana je granica od 200 mg/L. Granica podnošljivog ukusa u vodi za piće je 250 mg/L.

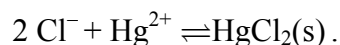
#### Metode određivanja

Hlorid-joni se mogu odrediti: Morovim postupkom, titracijom pomoću živa(II)-nitrata, potencijometrijskom titracijom pomoću AgNO<sub>3</sub> i jonskom hromatografijom.

#### Eksperimentalni deo

##### Određivanje hlorida živa(II)-nitratom

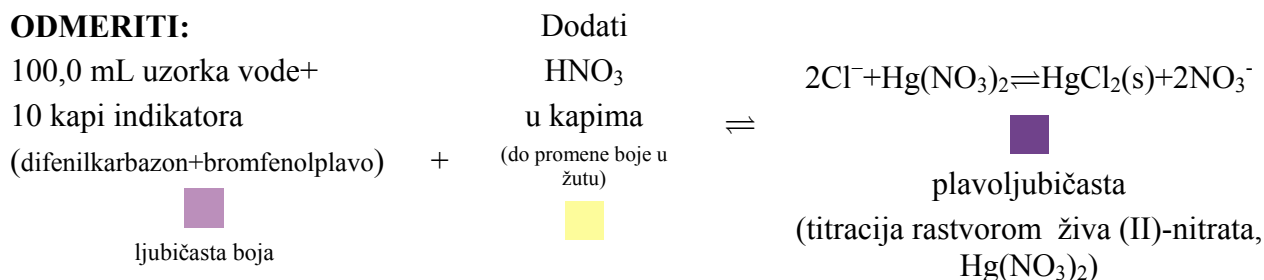
Titracijom hlorid-jona rastvorom živa(II)-nitrata gradi se slabo rastvorljiv, živa(II)-hlorid, prema sledećoj reakciji:



#### Reagensi:

1. Indikatori (difenilkarbazon i bromfenolplavo)
2. Rastvor azotne kiseline
3. Rastvor živa (II)-nitrata

#### Vizuelna predstava postupka za određivanje sadržaja hlorid-jona:



Napomena: Koncentracija Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i HNO<sub>3</sub> su propisane standardnom metodom.

#### Rezultat:

Utrošak Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> za titraciju je:  $V_{\text{eq}} = V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \underline{\hspace{2cm}}$  mL

Koncentracija hlorida u uzorku je:  $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot V_{\text{eq}} = \underline{\hspace{2cm}}$  mg/L

## Gvožđe (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)

U toku obrade i pripreme vode za piće joni gvožđa (posupkom deferizacije) i mangana (postupkom demanganizacije) se moraju ukloniti, jer njihovo prisustvo u vodi izaziva organoleptičke probleme, kao što su gorko-sladunjav i opor ukus, kao i promene na vešu (fleke pri pranju sa vodom kod koje je sadržaj gvožđa povećan).

## Granične vrednosti

Po preporuci EU granična vrednost za gvožđe iznosi 200 µg/L, u vodi za piće. Prema našem pravilniku maksimalna koncentracija gvožđa iznosi 300 µg/L.

## Metode određivanja

Joni gvožđa se mogu odrediti: plamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijskom metodom (AAS), spektrofotometrijskom metodom sa 1,10-fenantrolinom, kolorimetrijskim postupkom sa 1,10-fenantrolinom i kolorimetrijskom metodom sa kalijum-rodanidom.

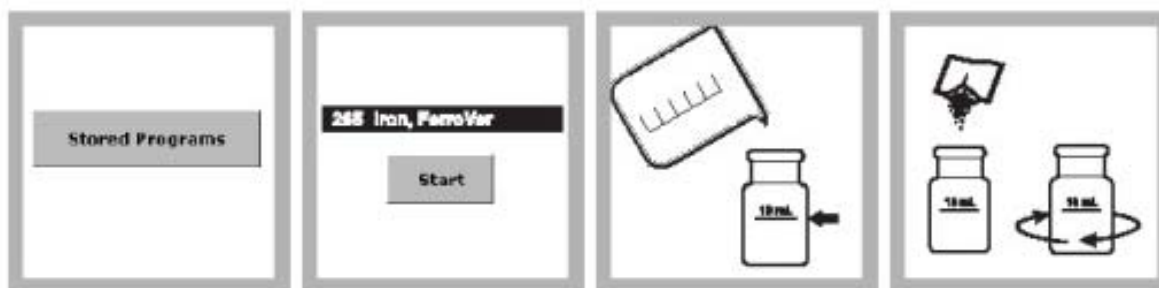
## Eksperimentalni deo

### *Određivanje gvožđa spektrofotometrijskom metodom (za koncentracije od 0,02-3,00 mg/L)*

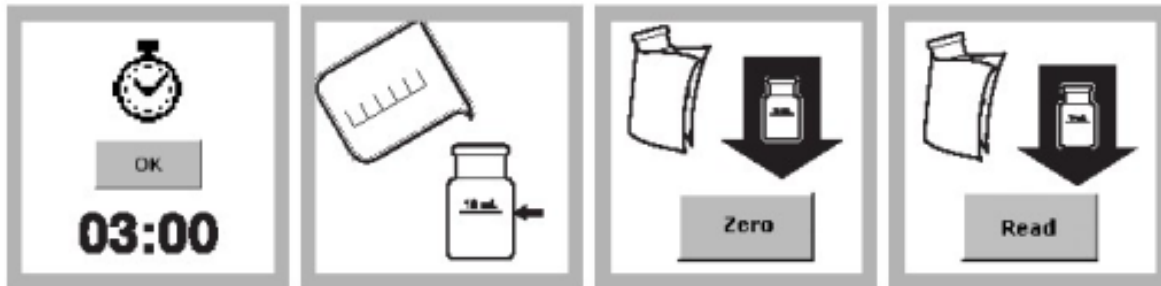
**Reagensi:** FerroVer Iron Reagent Powder Pillow

**Opis metode:** FerroVer reagens za određivanje gvožđa prevodi i rastvorne (dvovalentne) oblike gvožđa i nerastvorne (trovalentne) u rastvorno dvovalentno gvožđe. Dvovalentno gvožđe reaguje sa 1,10 fenantrolinom, indikatorom, sa kojim daje narandžasto jedinjenje, čiji intenzitet boje je direktno proporcionalan koncentraciji gvožđa. Određivanje intenziteta boje, odnosno koncentracija gvožđa meri se na talasnoj dužini od 510 nm spektrofotometrijskom metodom.

**Postupak za određivanje gvožđa prikazan je na slici 5.1 (a-h):**



- a. Pritisnuti na ekranu: **STORED PROGRAMS**
- b. Odabrati metodu: **gvožđe (br:265)**
- c. Priprema uzorka: **napuniti kivetu sa 10 mL uzorka**
- d. Dodati reagens za Fe (FerroVer PP)  
-pojaviće se narandžasta boja ako je Fe prisutno



- e. Pritisnuti **TIMER>OK:** REAKCIJA TRAJE 3 min
- f. **SLEPA PROBA:** napuniti kivetu sa 10 mL uzorka
- g. Kada istekne vreme staviti slepu probu, pritisnuti: **ZERO;**  
(na ekranu će se pojaviti: 0.00 mg/L)
- h. Staviti pripremljen uzorak, pritisnuti: **READ**  
(rezultati su u mg/L Fe)

**Rezultat:**  $\text{Fe}^{2+,3+} =$  \_\_\_\_\_ mg/L Fe

## Vežba 6

### SADRŽAJ SULFATA I AZOTNIH JEDINJENJA U VODI

#### Sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Sulfati su prisutni u svim vodama.

#### Granične vrednosti

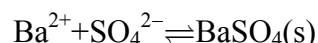
Po preporuci EU (Directive 98/83/EC) i po našem Pravilniku sulfati su u vodi za piće ograničeni na 250 mg/L.

#### Metode određivanja

Metode za određivanje sulfata zasnovane su na slaboj rastvorljivosti  $\text{BaSO}_4$ . Mogu biti gravimetrijske, volumetrijske (titracija rastvorom  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ), fizičke (merenje mutnoće posle dodavanja  $\text{BaCl}_2$ ).

#### *Eksperimentalni deo*

Određivanje sulfata izvodi se u reakciji sulfata sa barijum-hloridom, pri čemu nastaje slabo rastvorni barijum-sulfat:



#### POSTUPAK ZA ODREĐIVANJE SULFATA MERENJEM MUTNOĆE POSLE DODAVANJA $\text{BaCl}_2$

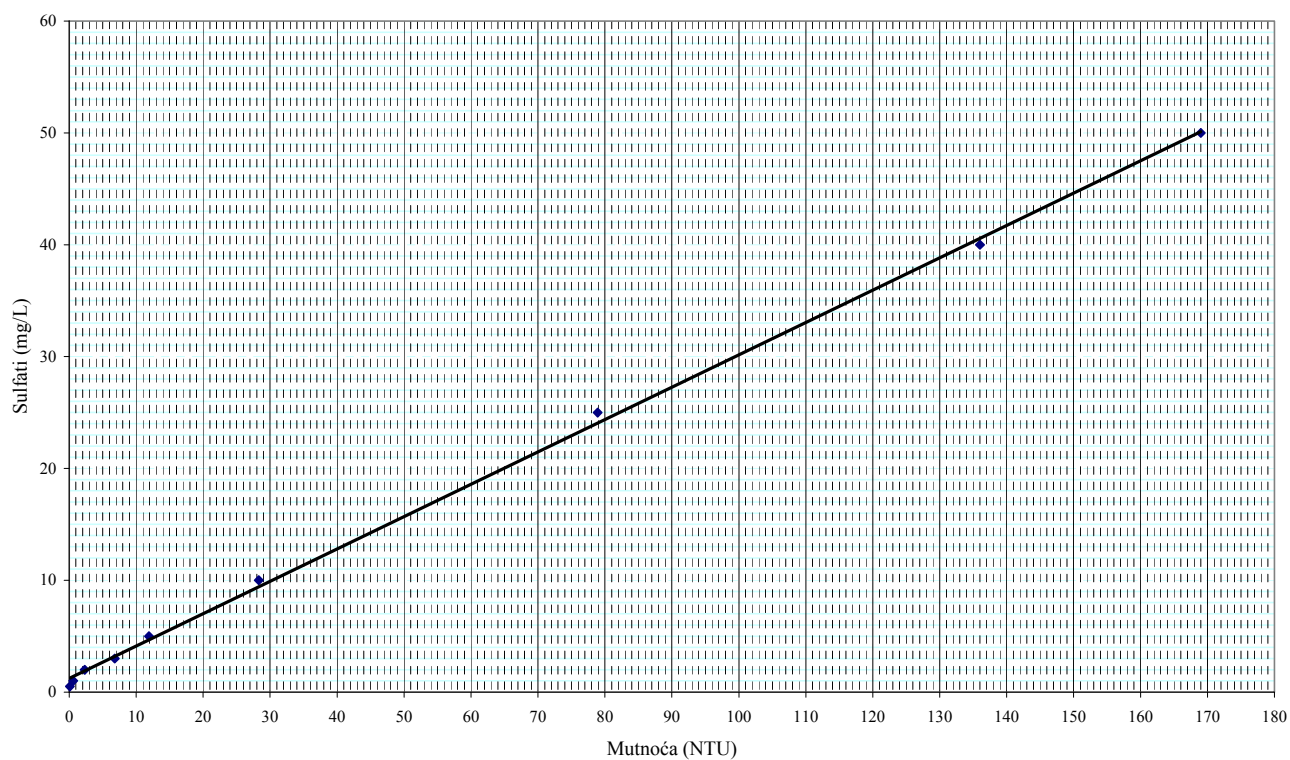
1. Odmeriti pomoću menzure (od 100 mL) 50 mL uzorka;
2. Dodati 10,0 mL rastvora koji se sastoji od NaCl i HCl (za održavanje  $\text{BaSO}_4$  u suspenziji);
3. Dodati uzorku 1 kašičicu kristalnog  $\text{BaCl}_2$ ;
4. Mućkati uzorak oko 5 min.;
5. Pomoću turbidimetra odrediti mutnoću, koja je direktno proporcionalna koncentraciji sulfata. Sadržaj sulfata određuje se iz dijagrama 6.1. Dobijene rezultate uneti u tabelu 6.1

## Rezultat

Tabela 6.1. Eksperimentalni rezultati određivanja sadržaja sulfata

| Uzorak br ____ | Zapremina ispitivanog uzorka |               |                    | REZULTATI<br>ODREĐIVANJA<br>MUTNOĆE, NTU | Sadržaj $\text{SO}_4^{2-}$<br>jona, mg/L |
|----------------|------------------------------|---------------|--------------------|--|--|
|                | $V_1$<br>(mL)                | $V_o$<br>(mL) | Razblaženje<br>$R$ |  |  |
|                |                              |               |                    |  |  |

Dijagram zavisnosti mutnoće od koncentracije sulfata



Dijagram 6.1 Zavisnost mutnoće od koncentracije sulfata

*Prokomentarisati rezultate.*



## Azotna jedinjenja u vodi: amonijak (NH<sub>3</sub>), nitrati (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) i nitriti (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

### Amonijak (NH<sub>3</sub>)

Amonijak pripada grupi azotovih jedinjenja. Pored amonijaka, od jedinjenja azota, u vodi se nalaze nitriti i nitrati, koji u klasičnoj "higijensko-hemijskoj" analizi vode za piće služe kao indikatori hemijskog zagađenja vode. Poreklo azotnih materija u vodi može biti iz nekoliko izvora: iz atmosfere, kao proizvod raspadanja organskih materija ili iz azotnih veštačkih đubriva. Do raspadanja organskih materija može doći pod dejstvom bakterija ili pod uticajem hemijskih reakcija.

### Granične vrednosti

Po preporuci EU (EU Directive od 3.11.1998.) granična vrednost za nitrate iznosi 50 mg/L, a za nitrite 0,1 mg/L. Granična vrednost za nitrati (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) po našem Pravilniku u vodi za piće iznosi 50 mg/L, za nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) iznosi 0,03 mg/L, a za amonijak (NH<sub>3</sub>) 0,1 mg/L (za vodovode do 5000 ES).

### Eksperimentalni deo

Klasični reagens za amonijak je "Neslerov reagens". Ovaj reagens je specifičan (reaguje samo sa amonijakom) i osetljiv (reaguje na veoma niske koncentracije amonijaka) reagens za amonijak.

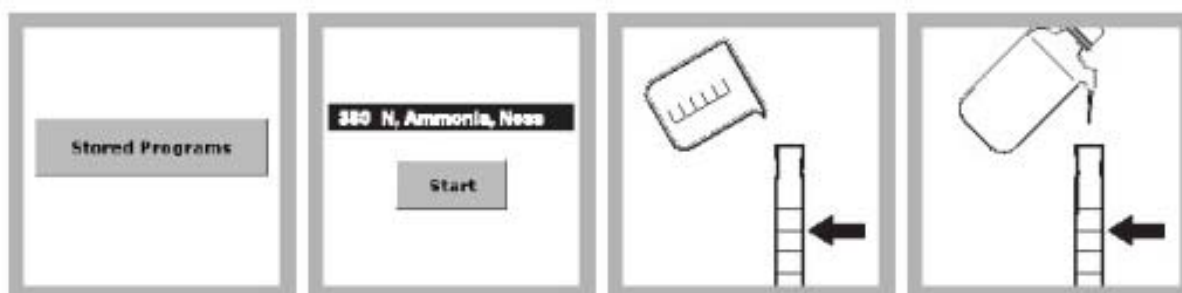
### Određivanja amonijaka na "HACH" spektrofotometru

**Opis metode:** Mineralni stabilizator dodaje se u slučaju da tvrdoća vode prelazi vrednost od 500 mg/L CaCO<sub>3</sub> i 500 mg/L Mg kao CaCO<sub>3</sub>. Polivinilalkohol (PVA) disperzni agens dodaje se kako bi pospešio nastanak boje nakon reakcije Neslerovog reagensa i amonijum jona.

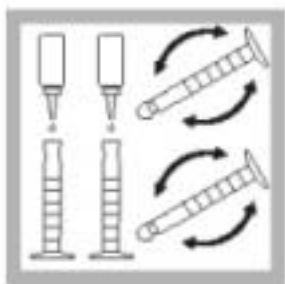
**Napomena:** Neslerov reagens sadrži živu(II)-jodid. Koncentracija žive koja je prisutna u ispitivanom uzorku i u slepoj probi sadržaće živu u koncentraciji koja je propisana za opasan otpad. Neslerov reagens je toksičan i korozivan, pa se preporučuje pažljivo odmeravanje i dodavanje ovog reagensa.

Žuta boja koja nastaje proporcionalna je po intenzitetu koncentraciji amonijum jona. Određivanje se izvodi na spektrofotometru na talasnoj dužini od 425 nm.

**Postupak za određivanje amonijaka prikazan je na slici 6.1 (1-12) :**



1. Pritisnuti na ekranu: STORED PROGRAMS
2. Odabrati metodu: amonijak (br:380)
3. Priprema uzorka: napuniti menzuru od 25 mL uzorkom.
4. Priprema slepe probe: napuniti menzuru od 25 mL dest.vodom



5. Dodati 3 kapi stabilizatora: zatvoriti menzure i promešati sadržaj nekoliko puta.



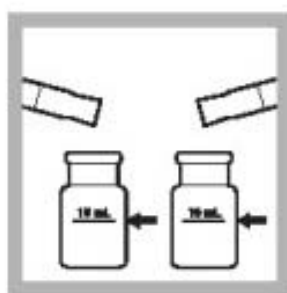
6. Dodati 3 kapi PVA u svaku mezuru. Zatvoriti menzure i promešati nekoliko puta.



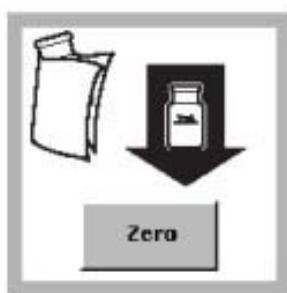
7. Odmeriti 1 mL Neslerovog reagensa. Zatvoriti menzure i promešati nekoliko puta.



8. Pritisnuti TIMER>OK (Reakcija traje 1 min)



9. Sipati po 10 mL oba rastvora u kivete.



10. Kada istekne vreme staviti uzorak slepe probe pritisnuti ZERO;

(na ekranu će se pojaviti: 0.00 mg/L)



11. Staviti pripremljen uzorak u kiveti.



12. Pritisnuti: READ

(na ekranu će biti rezultat u mg/L NH<sub>3</sub>-N)

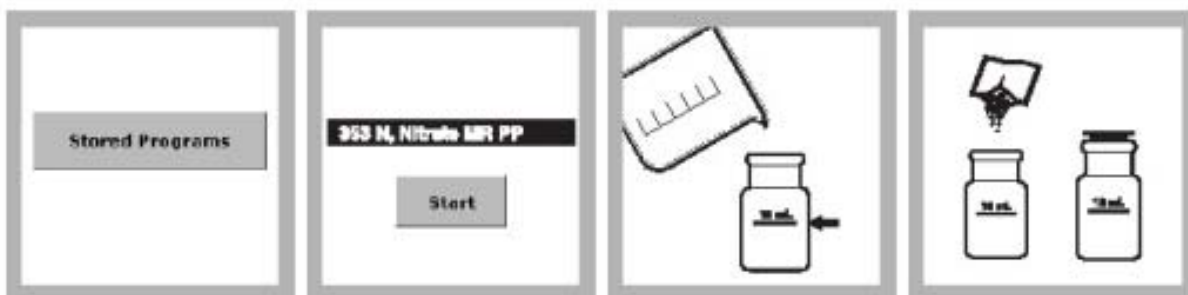
### Rezultat

NH<sub>3</sub> = \_\_\_\_\_ mg/L N

### Određivanja nitrata na "HACH" spektrofotometru

**Opis metode:** Kadmijum, metal koji se nalazi u *NitraVer* reagensu, redukuje nitrata u uzorku do nitrita. Nitrit-jon reaguje u kiseloj sredini sa sulfanilnom kiselinom, iz *NitraVera* i nastaje prelazno jedinjenje diazonijum so. Diazonijum so daje žuti rastvor sa kiselinom u reagensu. Intenzitet žute boje proporcionalan je koncentraciji nitrat-jona. Određivanje se izvodi na spektrofotometru na talasnoj dužini od 400 nm.

**Postupak za određivanje nitrata prikazan je na slici 6.2 (1-10):**



1. Pritisnuti na ekranu: STORED PROGRAMS  
 2. Odabrati metodu: nitrati (br:353)  
 3. Priprema uzorka: napuniti kivetu uzorkom od 10 mL.  
 4. Priprema uzorka: dodati NitraVer reagens PP. Zatvoriti kivetu.



5. Pritisnuti TIMER>OK (Reakcija traje 1 min) Promešati dobro kivetu posle 1 min.  
 6. Pritisnuti TIMER>OK (Reakcija traje 5 min)  
 7. Priprema slepe probe: napuniti kivetu uzorkom od 10 mL.  
 8. Ubaciti uzorak sl. probe Pritisnuti: ZERO (na ekranu će se pojaviti: 0.00 mg/L)



9. Nakon 2 min, posle isteka vremena ubaciti uzorak.  
 10. Pritisnuti: READ  
 Rezultati su u mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N.

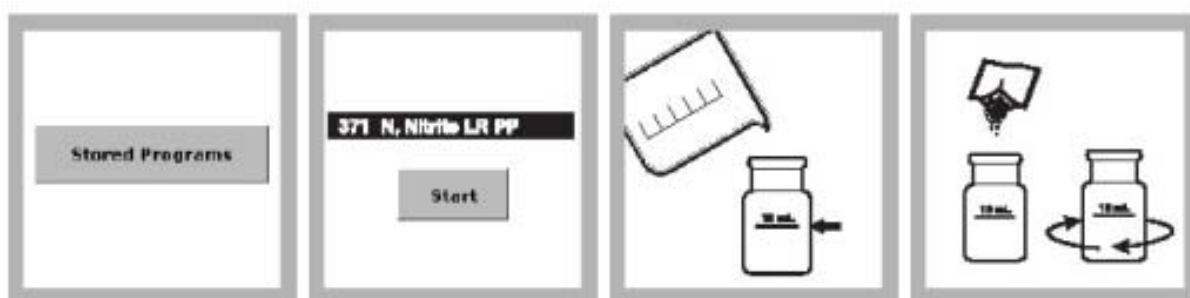
### Rezultat

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = \_\_\_\_\_ mg/L N

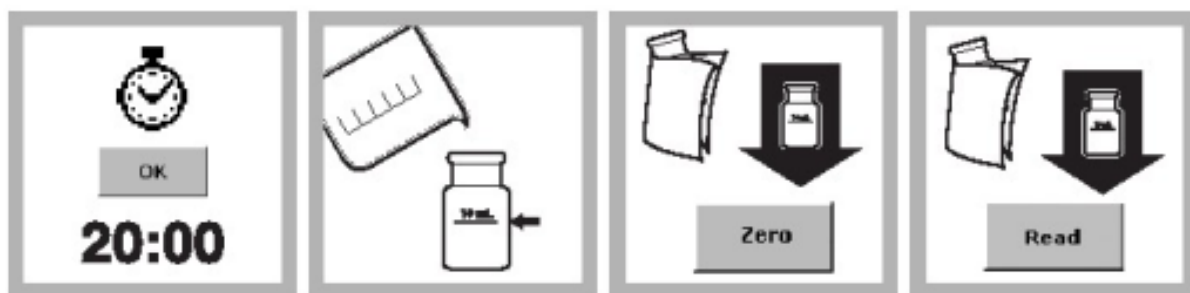
## Određivanje nitrita na "HACH" spektrofotometru

**Opis metode:** Nitrit-jon u uzorku vode reaguje sa sulfanilnom kiselinom, iz *Nitriver* reagensa, i dolazi do nastanka prelaznog jedinjenja diazonijum soli. Diazonijum so daje rastvor roze boje sa hromotropnom kiselinom u reagensu. Intenzitet boje proporcionalan je koncentraciji nitrit-jona. Određivanje se izvodi na spektrofotometru na talasnoj dužini od 507 nm.

**Postupak za određivanje nitrita prikazan je na slici 6.3 (1-8):**



1. Pritisnuti na ekranu: STORED PROGRAMS
2. Odabrati metodu: nitriti (br:371)
3. Priprema uzorka: napuniti kivetu uzorkom od 10 mL.
4. Priprema uzorka: dodati NitriVer reagens PP. Zatvoriti kivetu.



5. Pritisnuti TIMER>OK (Reakcija traje 20 min)
6. Priprema slepe probe: napuniti kivetu uzorkom od 10 mL.
7. Ubaciti uzorak sl.probe Pritisnuti: ZERO. (na ekranu će se pojaviti: 0.00 mg/L)
8. Pritisnuti: READ Rezultati su u mg/L  $\text{NO}_3^- \text{N}$ .

### Rezultat

$\text{NO}_2^- =$  \_\_\_\_\_ mg/L N

# Vežba 7a

## PROVERA TAČNOSTI REZULTATA HEMIJSKE ANALIZE VODE

### Kontrola kvaliteta rezultata analize

Za tačno razumevanje analize vode, za pravilnu ocenu i klasifikaciju vode potrebno je dobro poznavanje hemijskih procesa i analitičkih metoda, kao i promena koje su moguće u uzorku i posledica koje one imaju na kvalitet vode. Promene koje se odvijaju utiču na rezultat, a moguće su u svim fazama analize, od uzorkovanja, pripreme uzorka, čuvanja analize i izvođenja analize.

Hemijske promene, odnosno reakcije koje se odvijaju u vodi su:

- reakcije rastvaranja i taloženja,
- oksido-redukционе reakcije,
- reakcije jonske izmene,
- reakcije neutralizacije, reakcije sorpcije.

Dakle, retko kad vodu i sve reakcije koje se dešavaju u njoj možemo posmatrati izolovano od okoline.

Provera tačnosti urađene analize izvodi se na osnovu kriterijuma prihvatljivosti kontrole kvaliteta. Za to postoji nekoliko načina. Jedan od njih je:

- proračun ukupnih rastvorenih materija za koje rezultat treba da se složi sa sledećim zbirom (mg/L):  
ukupne rastvorene materije = 0,6 (alkalitet)+Na+K+Ca+Mg+Cl+SO<sub>4</sub>+SiO<sub>3</sub>+(NO<sub>3</sub>-N)+F.

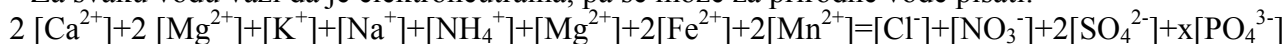
Ako je izmerena koncentracija veća od izračunate, može biti da značajan doprinos nekih komponenti nije uzet u obzir pri izračunavanju. Ako je ta razlika veća od 20 % potrebno je uzeti nove podatke koji se koriste u računu. Drugi postupak provere tačnosti analize vode su:

- odnos ukupnih rastvorenih materija (mg/L) i provodljivosti (μS/cm) treba da bude u opsegu od 0,55 do 0,7. Ako to nije slučaj, potrebno je ponoviti merenje.

Treći postupak je:

- ravnoteža katjona i anjona u vodi.

Za svaku vodu važi da je elektroneutralna, pa se može za prirodne vode pisati:



pri čemu simboli u zagradama predstavljaju molarne koncentracije. Silicijumova kiselina nije uzeta u obzir u jonskom bilansu, jer je u prirodi nedisosovana. Kod fosforne kiseline u zavisnosti od pH postoji različita zastupljenost pojedinih anjona, pa se u zavisnosti od pH uzima različita vrednost x. Odstupanja do 5 % se tolerišu u računu jonske ravnoteže, a kod slabo mineralizovane vode i do 10 %, a uvek treba voditi računa i o uticaju kompleksnih jedinjenja na jonsku ravnotežu.

U tačno urađenoj analizi vode zbir koncentracija anjona jednak je zbiru koncentracija katjona:

$$\Sigma \text{ anjona} = \Sigma \text{ katjona}$$

sa dopuštenim odstupanjem  $\pm 2\%$ . Obe sume izražavaju se u meq/L.

Prema standardnim metodama za analizu voda i otpadnih voda definisani su kriterijumi prihvatljivosti za razlike koje se dobijaju (%) između zbira anjona i katjona.

- relacija između provodljivosti i ukupnih katjona i anjona treba da za izračunate ukupne vrednosti katjona ili anjona (izražene u meq/L) i pomnožena sa 100, budu blizu izmerene vrednosti za provodljivost (izražena u  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). U suprotnom potrebno je ponoviti analizu.
- relacija između ukupne tvrdoće i vrednosti za kalcijum i magnezijum.
- relacije između različitih formi azota.
- relacije između različitih formi fosfora.

## SUMA KATJONA I ANJONA

U tabelama 7.1 i 7.2 odrediti i analizirati koncentracije anjona i katjona u vašim uzorcima u cilju određivanja elektroneutralnosti ispitivanih uzoraka vode.

Tabela 7.1 Suma anjona

| Anjoni      |                    | Molska masa | Koncentracija |        |       |
|-------------|--------------------|-------------|---------------|--------|-------|
|             |                    | g/mol       | mg/L          | mmol/L | meq/L |
| Hloridi     | $\text{Cl}^-$      | 35          |               |        |       |
| Nitrati     | $\text{NO}_3^-$    | 62          |               |        |       |
| Sulfati     | $\text{SO}_4^{2-}$ | 96          |               |        |       |
| Karbonati   | $\text{CO}_3^{2-}$ | 60          |               |        |       |
| Bikarbonati | $\text{HCO}_3^-$   | 61          |               |        |       |
| $\Sigma$    |                    |             |               |        |       |

Tabela 7.2 Suma katjona

| Katjoni    |                     | Molska masa | Koncentracija |        |       |
|------------|---------------------|-------------|---------------|--------|-------|
|            |                     | g/mol       | mg/L          | mmol/L | meq/L |
| Kalcijum   | $\text{Ca}^{2+}$    | 40          |               |        |       |
| Magnezijum | $\text{Mg}^{2+}$    | 24          |               |        |       |
| Gvožđe,    | $\text{Fe}^{2+,3+}$ | 56          |               |        |       |
| Amonijum   | $\text{NH}_4^+$     | 18          |               |        |       |
| $\Sigma$   |                     |             |               |        |       |

U vodi treba da se uspostavi ravnoteža odnosno da suma anjona bude jednaka sumi katjona.

$$\Sigma \text{anjona} = \text{_____ meq/L}$$

$$\Sigma \text{katjona} = \text{_____ meq/L}$$

$$\text{Rezultat: } \Sigma \text{ anjona} = \Sigma \text{ katjona}$$

Uslov o jednakosti anjona i katjona nije/jeste ispunjen.

Pri analizi nisu/jesu analizirani svi anjoni i katjoni koji se nalaze u uzorku.

## ZADACI IZ KONTROLE KVALITETA REZULTATA ANALIZE VODE

1. Rezultati analize prirodne vode prikazani su u tabeli 7.3.

| KATJONI          | $c(\text{mmol/L})$ | ANJONI             | $c(\text{mmol/L})$ |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $\text{Ca}^{2+}$ | 1,525              | $\text{HCO}_3^-$   | 3,600              |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 0,565              | $\text{SO}_4^{2-}$ | 0,485              |
| $\text{Na}^+$    | 0,900              | $\text{Cl}^-$      | 0,510              |

Koje soli su rastvorene u vodi? Izračunati koncentracije soli u meq/L i u mmol/L!

### Rešenje:

Ovo je primer gde je poznavanje normalne koncentracije izuzetno korisno! Koncentracije različitih supstanci mogu se sabirati samo ako se uvaži njihov različit hemizam, a to je moguće jedino preko ekvivalenata, odnosno normalnih koncentracija. Zbir normalnih koncentracija katjona u vodenom rastvoru (izraženih u eq/L ili meq/L, kao u ovom slučaju) mora da bude jednaka zbiru normalnih koncentracija anjona. Normalne koncentracije ukazuju na povezanost koncentracija katjona i anjona, odnosno njihovo poreklo iz soli!

Za jednovalentne jone:  $E = M$ ;

$$c(\text{meq/L}) = c(\text{mmol/L})$$

Za dvovalentne jone:  $E = M/2$ ;

$$c(\text{meq/L}) = 2c(\text{mmol/L})$$

Sledi:

| KATJONI          | $c(\text{meq/L})$ | ANJONI             | $c(\text{meq/L})$ |
|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| $\text{Ca}^{2+}$ | 3,050             | $\text{HCO}_3^-$   | 3,600             |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 1,130             | $\text{SO}_4^{2-}$ | 0,970             |
| $\text{Na}^+$    | 0,900             | $\text{Cl}^-$      | 0,510             |
| $\Sigma$ katjona | 5,080             | $\Sigma$ anjona    | 5,080             |

Kombinacijom jona, na šta ukazuju odnosi ekvivalenata može se sagledati da su rastvorene soli prikazane u tabeli:

| SOLI                        | $c(\text{meq/L})$ | $c(\text{mmol/L})$ |
|-----------------------------|-------------------|--------------------|
| $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ | 3,050             | 1,525              |
| $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ | 0,550             | 0,275              |
| $\text{MgSO}_4$             | 0,580             | 0,290              |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$    | 0,390             | 0,195              |
| $\text{NaCl}$               | 0,510             | 0,510              |

2. Rezultati analize prirodne vode prikazani su u tabeli 7.4.

| KOMPONENTA       | $c(\text{mg/L})$ | KOMPONENTA              | $c(\text{mg/L})$ |
|------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| $\text{Ca}^{2+}$ | 36,0             | $\text{HCO}_3^-$        | 150              |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 10,0             | $\text{SO}_4^{2-}$      | 5,0              |
| $\text{Na}^+$    | 4,60             | $\text{Cl}^-$           | 13,0             |
| $\text{K}^+$     | 0,800            | $\text{NO}_3^-$         | 0,800            |
| $\text{SiO}_2$   | 18,0             | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,400            |

Izračunati koncentracije svih komponenti u: a) meq/L, b) mmol/L.

**Rešenje:**Za jednovalentne jone:  $E = M$ ;Za dvovalentne jone:  $E = M/2$ ; $c(\text{meq/L}) = c(\text{mmol/L})$  $c(\text{meq/L}) = 2c(\text{mmol/L})$ Za jedinjenja:  $E = \frac{M}{\text{valentnost metala} \times \text{broj metala}}$ Za  $\text{SiO}_2$ :  $E = \frac{M(\text{SiO}_2)}{4}$  $c(\text{meq/L}) = 4c(\text{mmol/L})$ Za  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $E = \frac{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{3 \cdot 2}$  $c(\text{meq/L}) = 6c(\text{mmol/L})$ 

Sledi:

| PARAMETAR        | c       |          | PARAMETAR               | c       |          |
|------------------|---------|----------|-------------------------|---------|----------|
|                  | (meq/L) | (mmol/L) |                         | (meq/L) | (mmol/L) |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 1,80    | 0,900    | $\text{HCO}_3^-$        | 2,46    | 2,46     |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 0,820   | 0,410    | $\text{SO}_4^{2-}$      | 0,104   | 0,0520   |
| $\text{Na}^+$    | 0,200   | 0,200    | $\text{Cl}^-$           | 0,370   | 0,370    |
| $\text{K}^+$     | 0,0200  | 0,0200   | $\text{NO}_3^-$         | 0,0100  | 0,0100   |
| $\Sigma$ katjona | 2,84    | -        | $\Sigma$ anjona         | 2,94    |          |
| $\text{SiO}_2$   | 1,20    | 0,300    | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,0150  | 0,00250  |

Rezultat merenja uključuje grešku određivanja, što je uočeno kroz proveru:  $\Sigma$  katjona  $\neq \Sigma$  anjona!

## 3. Analizom jedne vode dobijeni su rezultati prikazani u tabeli 7.5.

| Parametar, jedinica                        | Izmerena vrednost |
|--|-------------------|
| Temperatura, °C                            | 6,0               |
| Suspendovane materije, mg/L                | 7,0               |
| pH vrednost                                | 6,5               |
| Nitrati ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), mg/L   | 6,7               |
| Nitriti ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), mg/L   | 0,2               |
| Amonijak ( $\text{NH}_3$ ), mg/L           | nema              |
| Hloridi ( $\text{Cl}^-$ ), mg/L            | 12,0              |
| Utrošak $\text{KMnO}_4$ , mg/L             | 16,6              |
| Suvi ostatak, mg/L                         | 299,0             |
| Gvožđe (Fe), mg/L                          | 0,5               |
| Ukupna tvrdoća, °dH                        | 10,8              |
| m-Alkalitet, mg/L                          | 215,0             |
| Rastvoreni kiseonik ( $\text{O}_2$ ), mg/L | 11,1              |
| Silikati ( $\text{SiO}_2$ ), mg/L          | 10,0              |
| Fosfati ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), mg/L       | 1,0               |
| Sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), mg/L       | 16,9              |
| Mangan (Mn), mg/L                          | nema              |
| El.provodljivost na 25 C, $\mu\text{S}$    | 550               |
| Ca tvrdoća, °dH                            | 8,8               |



Iz navedenih podataka, i poređenjem sa odgovarajućim propisima, izvesti zaključak o:

- primenljivosti analizirane vode za piće,
- potpunosti analize, i
- tačnosti analize.

Rešenje:

| Parametar                                | Jedinica                           | Izmerena vrednost | U pravilniku | Potrebno prečišćavanje |
|--|------------------------------------|-------------------|--------------|------------------------|
| Temperatura                              | °C                                 | 6,0               | /            | NE                     |
| Suspendovane materije                    | mg/L SiO <sub>2</sub>              | 7,0               | 10           | NE                     |
| pH                                       |                                    | 6,9               | 6,8-8,5      | NE                     |
| Utrošak KMnO <sub>4</sub>                | mg/L                               | 16,6              | 12,0         | DA                     |
| Suvi ostatak                             | mg/L                               | 299,0             | 1000         | NE                     |
| Rastvoreni kiseonik (O <sub>2</sub> )    | mg/L                               | 11,1              | /            | NE                     |
| Silikati (SiO <sub>2</sub> )             | mg/L SiO <sub>2</sub>              | 10,0              | /            | NE                     |
| Nitrati (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )  | mg/L N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 6,70              | 50,0         | NE                     |
|  | mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 3,85              |              |                        |
|  | mg/L N                             | 0,87              |              |                        |
|  | me/L                               | 0,062             |              |                        |
|  | μS                                 | 4,42              |              |                        |
| Nitriti (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )  | mg/L N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,2               | 0,03         | DA                     |
|  | mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0,121             |              |                        |
|  | mg/L N                             | 0,037             |              |                        |
|  | me/L                               | 0,003             |              |                        |
|  | μS                                 | zanemarljiva      |              |                        |
| Hloridi (Cl <sup>-</sup> )               | mg/L Cl <sup>-</sup>               | 12,0              | 200,0        | NE                     |
|  | me/L                               | 0,34              |              |                        |
|  | μS                                 | 25,68             |              |                        |
| Sulfati (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) | mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 16,9              | 250,0        | NE                     |
|  | me/L                               | 0,528             |              |                        |
|  | μS                                 | 26,3              |              |                        |
| m-Alkalitet                              | mg/L CaCO <sub>3</sub>             | 215,0             | /            | NE                     |
|  | mg/L HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 262,3             |              |                        |
|  | me/L                               | 4,3               |              |                        |
|  | μS                                 | 187,5             |              |                        |
| Fosfati (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) | mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1,0               | /            | NE                     |
|  | me/L                               | 0,032             |              |                        |
|  | μS                                 | zanemarljivo      |              |                        |
| Ukupna tvrdoća                           | °dH                                |                   | /            | NE                     |
| Ca tvrdoća                               | °dH                                | 8,8               | /            | NE                     |
|  | mg/L Ca <sup>2+</sup>              | 63,01             |              |                        |
|  | me/L                               | 3,14              |              |                        |
|  | μS                                 | 163,8             |              |                        |
| Mg tvrdoća                               | mg/L Mg <sup>2+</sup>              | 8,71              | /            | NE                     |
|  | me/L                               | 0,716             |              |                        |
|  | μS                                 | 33,26             |              |                        |
| Gvožđe (Fe)                              | mg/L Fe <sup>3+</sup>              | 0,5               | 0,3          | DA                     |
|  | me/L                               | 0,027             |              |                        |
|  | μS                                 | zanemarljiva      |              |                        |
| Mangan (Mn)                              | mg/L Mn <sup>2+</sup>              | 0                 | 0,005        | NE                     |
| Amonijak (NH <sub>3</sub> )              | mg/L NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 0                 | 0,1          | NE                     |

**Rešenje:**

$\Sigma$  anjona = 5,090 me/L  $\neq$   $\Sigma$  katjona=3,883 me/L  
 el.provodljivost merena= 550  $\mu$ S  $\neq$  el.provodljivost računska = 440,69  $\mu$ S

**Odgovori:**

- Voda nije za piće-videti tabelu.
- Analiza nije potpuna. Potrebno je odrediti još neke katjone u vodi!
- O tačnosti se ne može dati komentar jer analiza nije potpuna!

**Napomene:**

- Za pretvaranje jedinice koncentracije koristiti faktor:  $F = \frac{M_1}{M_2}$ , gde je:

$M_1$ -molekulska masa hemijske vrste u kojoj se želi izraziti koncentracija,  
 $M_2$ -molekulska masa hemijske vrste u kojoj je izražena koncentracija.

$$c_2 = F \cdot c_1$$

- Računska el. provodljivost dobija se tako što se faktor za svaki jon pomnoži sa koncentracijom (u mg/L) i sve sabere.

| Parametar                                  | Faktor (F) | Računska provodljivost računa se kao mg/L $\cdot$ F= $\mu$ S po mg/L |
|--|------------|--|
| <b>KATJONI (+)</b>                         |            |  |
| Kalcijum, Ca <sup>2+</sup>                 | 2,60       |  |
| Magnezijum, Mg <sup>2+</sup>               | 3,82       |  |
| Kalijum, K <sup>+</sup>                    | 1,84       |  |
| Natrijum, Na <sup>+</sup>                  | 2,13       |  |
| <b>ANJONI (-)</b>                          |            |  |
| Bikarbonati, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0,715      |  |
| Sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>     | 1,54       |  |
| Hloridi, Cl <sup>-</sup>                   | 2,14       |  |
| Nitrati, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | 1,15       |  |

## Vežba 7b

### PROVERA TAČNOSTI REZULTATA HEMIJSKE ANALIZE VODE JONSKOM HROMATOGRFIJOM -SAVREMENA INSTRUMENTALNA TEHNIKA ZA ANALIZU ANJONA I KATJONA U VODI -

#### UVOD

Hromatografija (od grčkih reči χρώμα:chroma - boja i γραφειν:grafein - pisati) je naziv za grupu laboratorijskih tehnika za razdvajanje komponenti smeša. Pod hromatografijom se podrazumevaju različite metode koje se zasnivaju na različitoj raspodeli komponenata uzorka između dve faze, od kojih je jedna mobilna, a druga stacionarna u odnosu na prvu. Hromatografske metode uključuju kretanje smeše koja se ispituje i koja je rastvorena u mobilnoj fazi i kreće se kroz stacionarnu fazu. Ovom tehnikom se delovi smeše razdvajaju na komponente (kvalitativna analiza) i omogućava se kasnijoj fazi metode da se komponenta analizira i kvantitativno. Hromatografija može biti analitička i preparativna. Preparativne hromatografske metode se bave razdvajanjem komponenti smeše radi dalje analize i smatraju se i metodom prečišćavanja. Sa druge strane analitičke hromatografske metode, gde se radi sa relativno malim količinama uzorka, određuju procentualni odnos komponenti neke smeše. Drugim rečima, hromatografija je analitička metoda koja omogućava razdvajanje i kvantitativno određivanje supstanci koje su po strukturi slične i imaju slične hemijske osobine.

#### KLASIFIKACIJA HROMATOGRFSKIH METODA

Postoji više podela hromatografskih metoda. Klasifikacija metoda hromatografije zavisi od agregatnog stanja faza (mobilne i stacionarne), od fizičko-hemijskih reakcija koje se dešavaju prilikom razdvajanja komponenti, od mehanizama razdvajanja.

Podela prema fizičkom stanju faza:

- Tečna hromatografija:
  - Tečno/čvrsto (adsorpciona)
  - Tečno/tečno (particiona)
- Gasna hromatografija:
  - Gas/tečno
  - Gas/čvrsto
- Superkritična fluidna hromatografija

**Tečna hromatografija (LC)** je hromatografska metoda razdvajanja supstanci na osnovu distribucije između čvrste stacionarne i tečne mobilne faze. Tečna hromatografija se deli na klasičnu tečnu hromatografiju (LC) i tečnu hromatografiju visokih performansi (HPLC). Klasična koristi velike kolone, dužine do 50 cm, pakovane poroznim materijalom a mobilna faza prolazi kroz stacionarnu silom gravitacije, pa u današnje vreme se više ne smatra za dovoljno efikasnu. Tečna hromatografija visokih performansi (HPLC) je modernija analitička tehnika kod koje se mobilna faza dovodi pomoću pumpe. Uzorak se ubacuje pomoću injektora. Kolone za HPLC se pune SiO<sub>2</sub> ili nekim polimerom. Postoji više vrsta detektora, najčešći su UV-VIS, fotodiodni, fluorescentni i elektrohemijski. Od pojave tečne hromatografije visokih performansi (HPLC) krajem šezdesetih godina, tečna hromatografija se razvila u jednu od najvažnijih metoda moderne instrumentalne analize. Tečna hromatografija se takođe razlikuje

na osnovu polarnosti gde su faze normalne ili obrnute. Razdvajanje sa normalnim fazama podrazumeva da je stacionarna faza polarna (silikatna), a mobilna faza je nepolarna (npr. heksan). Kod razdvajanja na obrnutim fazama stacionarna faza je nepolarna (npr. C-18 ugljovodonik), a mobilna faza je polarna (npr. voda ili metanol).

**Gasna hromatografija (GC)** je metoda razdvajanja i detekcije organskih jedinjenja, mada je isto moguće analizirati i nekih neorganskih gasova. Metoda je nastala 1950. i razvijena je tokom sledećih godina, tako da je prerasla u jednu sasvim odvojenu granu hromatografije. Princip gasne hromatografije je razdvajanje gasnog uzorka koji je nošen inertnim gasom, koji služi kao mobilna faza i tečne ili čvrste stacionarne faze. Instrument kojim se služi prilikom rada sa ovom hromatografskom metodom je gasni hromatograf. Kao gas nosač se najčešće koristi, u zavisnosti od vrste uzorka i detektora, helijum, azot, vodonik ili smeša argona i metana. Uzorak se u kolonu unosi pomoću injektora. Kolone za razdvajanje mogu biti pakovane i kapilarne. Unutrašnji zidovi kapilarnih kolona su obično presvučeni čvrstom poroznom materijom ili viskoznom tečnošću. Gasni hromatograf može koristiti više vrsta detektora, čiji izbor zavisi od komponente koja se analizira.

**Superkrična fluidna hromatografija (SFC)** je hromatografska metoda kod koje je mobilna faza gas na temperaturi i pritisku iznad kritičnih vrednosti. Pod ovim kritičnim uslovima mobilna faza je superkrični fluid, nije ni gas ni tečnost. Superkrični fluidi imaju viskoznost sličnu gasovima i lako prolaze kroz različite vrste kolona koje su u upotrebi (kapilarne ili punjene). Gustina superkričnih fluida je bliska tečnostima i ponašaju se kao rastvarači. Najčešće se koristi CO<sub>2</sub> jer se relativno lako postižu njegove kritične vrednosti.

## JONSKA HROMATOGRAFIJA

Početkom 70-tih godina pojavila se jonska hromatografija i u kratkom vremenskom periodu razvila se u nezavisnu analitičku tehniku koja danas obuhvata sve HPLC metode koje definišu organske ili neorganske jone.

Postoji više metoda jonske hromatografije od kojih su poznatije:

- hromatografija formiranja jonskog para
- hromatografija izdvajanja jona
- **hromatografija jonske izmene**

Kombinacija jonoizmenjivačke kolone i detekcija provodljivosti (hromatografija jonske izmene) predstavlja najvažniju metodu jonske hromatografije.

Hromatografija jonske izmene (IEC) je hromatografska metoda koja kao stacionarnu fazu koristi polimerne smole (najčešće polistirenske umrežene pomoću divinil-benzena), na koju su kovalentnom vezom vezane jonske funkcionalne grupe, koje su pozitivno ili negativno naelektrisane. Te grupe su neutralisane jonima suprotnog polariteta, i mogu biti zamenjeni jonima istog naelektrisanja koji su prisutni u ispitivanom uzorku. U zavisnosti od afiniteta, joni će se zadržavati na stacionarnoj fazi u različitom vremenskom periodu, što omogućava njihovo razdvajanje. Za svaki jon, proces je opisan odgovarajućom jonsko – izmenjivačkom ravnotežom, koja određuje raspodelu između pokretne i nepokretne faze.



$$K_A = \frac{[A^-]_{stat} \times [E^-]_{mob}}{[A^-]_{mob} \times [E^-]_{stat}}$$

Gde su:

A – anjon uzorka

E – anjon izmenjivača

Različite komponente ispitivanog uzorka se mogu odvojiti na osnovu njihovih različitih afiniteta prema stacionarnoj fazi jonskog izmenjivača (različita konstanta ravnoteže K).

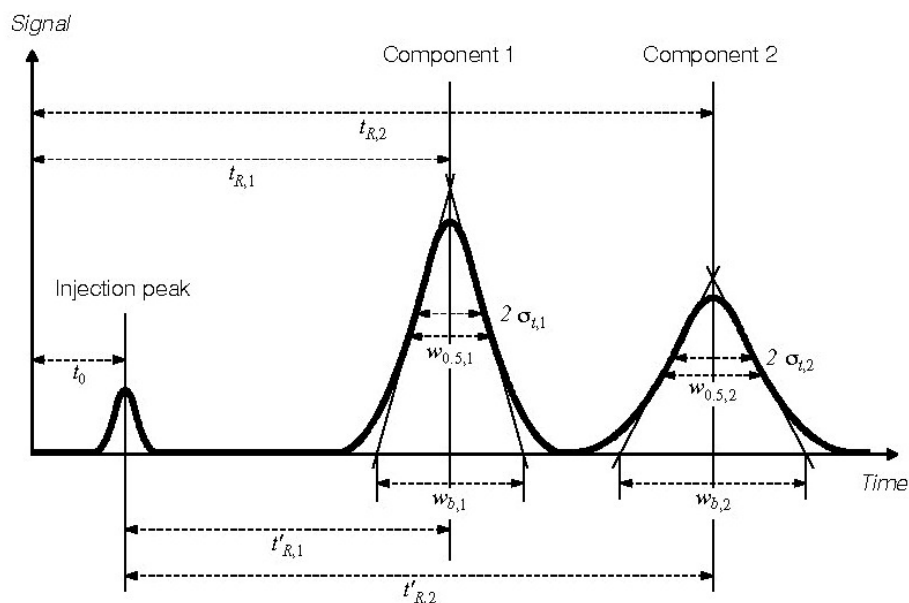
Najvažniji materijali za izradu jonskih izmenjivača (kolona) su organski materijali bazirani na sintetskim smolama. Najčešće se kao nosač koristi kopolimer stirena i divinilbenzena. Katjonski izmenjivači se dobijaju naknadnom sulfonacijom smole stiren – divinilbenzen, dok se anjonski izmenjivači dobijaju kopolimerizacijom nakon čega sledi aminacija. Pored ovih smola, za stacionarnu fazu koriste se i drugi polimeri i silikagelovi sa hemijski vezanim grupama. Za razdvajanje anjona koriste se kvaternerne amonijum grupe, alkil – amini, hidroksi – alkilamini. Za razdvajanje katjona koriste se sulfonati, karboksilati.

Mobilna faza predstavlja pokretnu fazu koja se sastoji od analita (supstance koja se analizira) i nosioca analita (eluenta). Za mobilnu fazu najčešće se koriste puferi i ona je najčešće u tečnoj formi. Za analizu anjona za mobilnu fazu se koriste ftalna kiselina, salicilna kiselina, benzeova kiselina, p–hidroksibenzoeva kiselina, borati, borati/glukonati, karbonat/bikarbonat, itd. Za analizu katjona koriste se azotna kiselina, vinska kiselina, oksalna kiselina/etilen, diamin/acetone, vinska/limunska kiselina, itd.

Osnovni IC hromatografski sistem sadrži:

- mobilnu fazu (eluent)
- pumpu visokog pritiska
- injekcioni ventil – injektor
- analitičku kolonu (stacionarnu fazu)
- supresor
- detektor
- peristaltička pumpa i
- računar radi ispisa rezultata.

Vizuelni prikaz rezultata hromatografske analize uzorka predstavlja hromatogram, koji je prikazan na slici 7.1. Hromatogram predstavlja „elucionu“ krivu zavisnosti (signal – vreme)



Slika 7.1 Tipičan prikaz hromatograma

Na hromatografu razlikujemo nekoliko karakterističnih veličina:

- $t_0$  – mrtvo vreme (vreme potrebno da mobilna faza protokne kroz separacioni sistem)
- $t_R$  – vreme zadržavanja (vreme proteklo od injektiranja uzorka do pojavljivanja njegovog maksimuma na kraju separacionog sistema)
- $t_R'$  – ukupno vreme zadržavanja (vreme zadržavanja umanjeno za mrtvo vreme)

Parametri koji karakterišu svaki hromatografski sistem su oblik hromatografske krive, mrtvo vreme i vreme zadržavanja. Promena kolone, eluenta ili brzine protoka neizbežno dovodi do promene hromatografskih parametara. Zbog toga se uz kolonu uvek prilaže i test kolone, koji pokazuje da se separacija postiže pri tačno definisanim uslovima.

Koncentracije jona u uzorku dobijamo integraljenjem hromatografske krive. Površina ispod hromatografske krive direktno je proporcionalna količini (koncentraciji). Prethodno moramo detektovati razdvojene jone. Postoji više tipova detekcije jona:

- detektor provodljivosti
- amperometrijski detektor
- UV/VIS detektor
- IR detektor
- maseno spektrometrijski detektor

Izbor eluenta zavisi od izbora metode detekcije. U detekciji organskih i neorganskih jona uglavnom se koristi postupak merenja provodljivosti jona u rastvoru – konduktometrija. Provodljivost se meri propuštanjem električnog polja između dve elektrode. Joni u električnom polju migriraju. Anjoni migriraju ka anodi, a katjoni ka katodi. Meri se električni otpor rastvora. Provodljivost je jednaka recipročnoj vrednosti otpornosti.

$$\kappa = \frac{1}{R} K_c$$

$R$  = otpornost [ $\Omega$ ]

$K_c$  = konstanta ćelije [1/cm]

$\kappa$  = specifična provodljivost [1/ $\Omega$  ili S]

Specifična provodljivost  $\kappa$  jona u eluentu zavisi od koncentracije  $c$  svakog pojedinačnog jona, naelektrisanja jona,  $Z_i$ , i ekvivalentne provodljivosti jona,  $\Lambda_i$ . Ekvivalentna provodljivost jona,  $\Lambda_i$ , zavisi od koncentracije.

$$\kappa = \sum (\Lambda_i \cdot Z_i \cdot c_i)$$

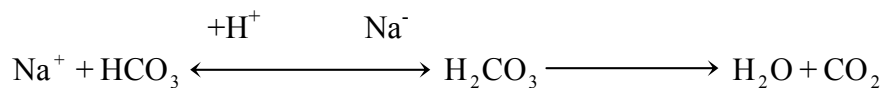
$\Lambda_i$  = ekvivalentna provodljivost [ $S \cdot cm^2/mol$ ]  
 $Z_i$  = naelektrisanje jona  
 $c_i$  = koncentracija [ $mol/L$ ]  
 $\kappa$  = specifična provodljivost [ $1/\Omega$  ili  $S$ ]  
 $\Sigma$  = suma jona (anjona i katjona)

Na provodljivost utiče više parametara:

- veličina jona
- naelektrisanje jona
- koncentracija jona
- ekvivalentna provodljivost
- temperatura (const.)
- konstanta ćelije (const.)

Da bismo bili u stanju da izmerimo naelektrisanje jona u rastvoru potrebno je provodljivost eluenta smanjiti na minimum. Postupak kojim se provodljivost eluenta svodi na minimum naziva se supresija. Na osnovu tipa supresije razlikujemo eluente sa hemijskom supresijom i eluente sa elektronskom supresijom.

Eluenti sa hemijskom supresijom predstavljaju soli slabih kiselina koje pokazuju slabu provodljivost nakon hemijske modifikacije. Često se koriste natrijum-karbonat i natrijumhidrogenkarbonat ( $Na_2CO_3$  i  $NaHCO_3$ ). Kao rezultat supresorske reakcije od eluenta visoke provodljivosti nastaje hidrogen karbonat  $H_2CO_3$ , odnosno voda  $H_2O$  ( $+CO_2 \uparrow$ ) koja ima nisku provodljivost.



Takođe se kao eluent koriste i aminokiseline (a – aminokarboksilna kiselina). Produkt supresorske reakcije je  $NH_3-CH_2-COO^-$  sa niskom provodljivošću. Ranije su se kao eluenti koristili Na-fenolat ( $C_6H_5ONa$ ) i Na-hidroksid ( $NaOH$ ).

Kao eluenti sa elektronskom supresijom koriste se benzoati, ftalati i sulfobenzoati zbog zadovoljavajućeg afiniteta prema nepokretnoj fazi, kao i zbog relativno niske provodljivosti pozadinskog signala.

## ZAKLJUČAK

Jonska hromatografija je metoda koja se koristi za određivanje anjona i katjona u vodi (voda za piće, otpadna voda, površinska voda,...). Katjoni koji se najčešće određuju ovom metodom su:  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Li^+$ ... Od anjona, ovom metodom se najčešće određuju  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  i  $SO_4^{2-}$ ... Metoda je vrlo osetljiva, vrlo brza i ne zahteva dodatnu pripremu uzoraka, pa zato spada u red najpopularnijih metoda za određivanje katjona i anjona u vodi.

## ***Aanaliza katjona i anjona u vodi na jonskom hromatografu “Metrohm”***

***Opis metode:*** U uzorcima ispitivanih voda proveren je sadržaj i izvršena analiza anjona i katjona. Korišćen je jonski hromatograf firme METROHM AG, čiji je izgled prikazan na Slici 7.2.



***Slika 7.2 Prikaz jonskog hromatografa za određivanje jona u vodi***

Pri analizi anjona koristiće se jonoizmenjivačka kolona METROSEP A SUPP 5 – 150. Stacionarnu fazu odnosno substrat predstavlja polivinil alkohol dok su razdvajači anjona kvaternerne amonijum grupe. Koristiće se karbonatni eluent, odnosno  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  (Na-karbonat i Na-bikarbonat). Analiziraće se koncentracije florida, hlorida, nitrata i sulfata

Prilikom analize katjona koristiće se jonoizmenjivačka kolona METROSEP C 2 150/4,0. Kao eluent koristiće se vinska kiselina ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) i 2,6 piridindikarboksilna kiselina ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ ). Analiziraće se koncentracije natrijuma, kalcijuma i magnezijuma, kao i amonijum-jona.



## Određivanje koncentracije katjona i anjona jonskom hromatografijom

U tabelama 7.6 i 7.7 odrediti i analizirati koncentracije anjona i katjona u vašim uzorcima jonskom hromatografijom u cilju određivanja elektroneutralnosti ispitivanih uzoraka vode.

### Rezultati analize

Tabel 7.6 Koncentracija anjona

| Anjon    |                               | Molska masa | Koncentracija |        |       |
|----------|-------------------------------|-------------|---------------|--------|-------|
|          |                               | g/mol       | mg/L          | mmol/L | meq/L |
| Fluoridi | F <sup>-</sup>                | 19          |               |        |       |
| Hloridi  | Cl <sup>-</sup>               | 35          |               |        |       |
| Nitrati  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 62          |               |        |       |
| Sulfati  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 96          |               |        |       |
| Σ        |                               |             |               |        |       |

Tabela 7.7 Koncentracija katjona

| Katjon     |                  | Molska masa | Koncentracija |        |       |
|------------|------------------|-------------|---------------|--------|-------|
|            |                  | g/mol       | mg/L          | mmol/L | meq/L |
| Natrijum   | Na <sup>+</sup>  |             |               |        |       |
| Kalcijum   | Ca <sup>2+</sup> |             |               |        |       |
| Magnezijum | Mg <sup>2+</sup> |             |               |        |       |
| Σ          |                  |             |               |        |       |

Prilikom analize nisu/jesu analizirani svi anjoni i katjoni koji se nalaze u uzorku. Na primer: Nisu analizirani bikarbonati HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, kalijum K<sup>+</sup>.

### Bikarbonati HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Izmerena koncentracija bikarbonata u uzorku: \_\_\_\_\_ mg/L

Molska masa: 61 g/mol

Ekvivalentna koncentracija c:  $c = \frac{\text{mg/L}}{\text{g/mol}} = \text{_____ mmol/L}$

$c = \text{_____ meq/L}$

U vodi treba da se uspostavi ravnoteža odnosno da suma anjona bude jednaka sumi katjona.

Σanjona = \_\_\_\_\_ meq/L

Σkatjona = \_\_\_\_\_ meq/L

Uslov o jednakosti anjona i katjona nije/jeste ispunjen.

Upoređujući rezultate analize anjona i katjona drugim metodama i tehnikama dolazi se do zaključka da su te metode precizne/neprecizne u odnosu na jonsku hromatografiju.

## Vežba 8

### SADRŽAJ AKTIVNOG I REZIDUALNOG HLORA U VODI

#### Dezinfekcija

Dezinfekcija vode je osnovni proces obrade vode za uklanjanje (uništavanje ili inaktiviranje) patogenih mikroorganizama prisutnih u vodi.

Dezinfekcioni procesi se ostvaruju:

- direktnom primenom toplote (termička dezinfekcija),
- zračenjem (ultraljubičasto (*eng.*ultraviolet-UV),  $\gamma$ , ili *X*-zračenje),
- primenom ultrazvuka i/ili
- primenom hemijskih agenasa (hemijska dezinfekcija).

#### Hemijska dezinfekcija

Kako je hemijska dezinfekcija ekonomski najpovoljnija kada se radi o obradi većih količina vode, za pripremu vode za piće i u obradi otpadnih voda, kod nas, skoro isključivo se koristi hemijska dezinfekcija.

Kao dezinfekciona sredstva se koriste neki teški metali, mineralne kiseline i baze, ozon, peroksidi, kalijum-permanganat i halogeni elementi, ali najviše korišćeni dezinfektant je hlor i neka jedinjenja hlora.

#### Hlor

Hlorisanjem se uklanja veliki broj supstanci koje su prisutne u prirodnim i otpadnim vodama. Od neorganskih supstanci uklanjaju se:  $H_2S$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $NH_3$ , a od organskih: fenoli, aminokiseline, ugljovodonici i belančevine.

Sa operativne tačke gledišta elementarni hlor, hipohlorasta kiselina i hipohloritni jon čine slobodni raspoloživi hlor, a hloramini i jedinjenja slična hloraminima čine vezani raspoloživi hlor.

Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Službeni list SRJ br.42/98) propisana je maksimalna dozvoljena koncentracija hlora (ukupnog), kao dezinfekcionog sredstva, do 3 mg/L, a slobodnog (rezidualnog) hlora do 0,5 mg/L.

Hlorisanje se može izvesti uz postizanje različitih efekata, u zavisnosti od sadržaja rezidualnog hlora u vodi, po isteku određenog vremena, nakon dodavanja hlora.

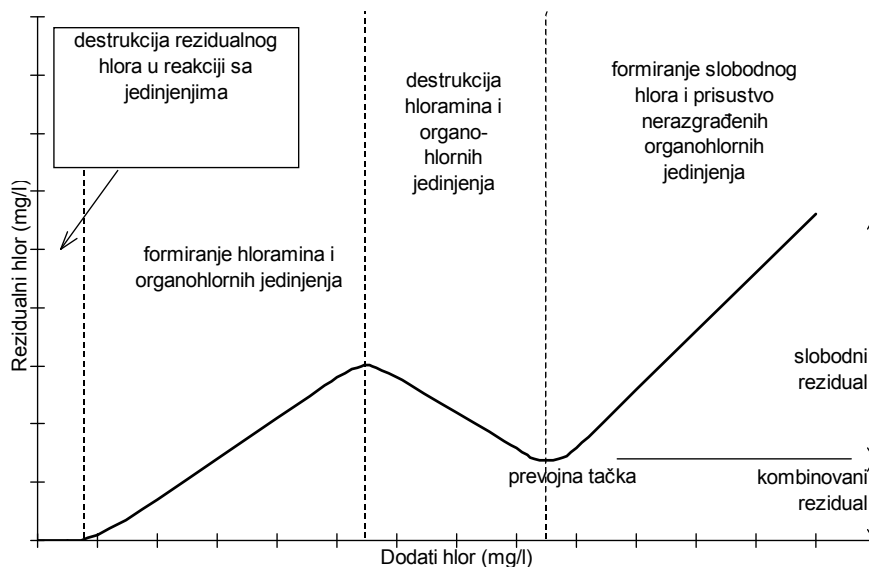
Razlikujemo:

- hlorisanje do probojne tačke,
- hlorisanje uz dobijanje slobodnog hlora,
- hlorisanje uz dobijanje vezanog (rezidualnog) hlora.

#### Hlorisanje do probojne tačke

Kada se u vodu koja sadrži amonijak dodaje hlor, i posle svakog dodavanja određuje sadržaj rezidualnog hlora, a dobijene vrednosti se prikazuju grafički, u zavisnosti od ukupne količine dodatog hlora, dobija se karakteristična kriva prikazana na slici 8.1. Oblik krive je funkcija, odnosno posledica načina reagovanja hlora i amonijaka, a na krivoj se uočava tačka proboja. Na krivoj se uočava prvi deo, na početku reakcije između amonijaka i hlora, kada nastaju monohloramin i dihloramini. Maksimum krive odgovara molskom odnosu  $Cl_2/NH_3$  jedan. Dalji procesi doprinose opadanju sadržaja rezidualnog hlora zbog oksidativne razgradnje

prethodno obrazovanog hloramina. Na krivoj se zatim uočava “tačka proboja”, koja odgovara molском odnosu  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3$  dva. Daljim dodavanjem hlora iznad tačke proboja dolazi do pojave “slobodnog” hlora. Hlorisanje do tačke proboja se izvodi zbog efikasne dezinfekcije vode.



Slika 8.1 Hlorisanje u prisustvu amonijaka do probojne tačke

### Hlorisanje uz dobijanje slobodnog hlora

U vodama sa malom potrebom za hlorom, odnosno dezinfekcijom, relativno lako se ostvaruje postojanje slobodnog hlora u vodi. Prisustvo slobodnog hlora moguće je ostvariti i u vodama sa većom količinom kontaminanata, hlorisanjem iznad probojne tačke. Održavanjem slobodnog hlora u postrojenju za pripremu vode za piće minimiziran je razvoj mikroorganizama i bioloških filmova u pešćanim filtrima i taložnicima.

### Hlorisanje uz dobijanje vezanog rezidualnog hlora

Ovaj način hlorisanja pogodan je za obezbeđivanje naknadne dezinfekcione aktivnosti. Vezani, rezidualni, hlor u reakciji sa amonijakom u obliku hloramina je manje reaktivan od slobodnog hlora i zato može duže vremena ostati sposoban za dezinfekciju. Hlorisanje uz dobijanje vezanog hlora može se ostvariti na nekoliko načina u zavisnosti od hemijske prirode vode. Vode koje sadrže malo (ili nimalo) amonijaka zahtevaju dodavanje i amonijaka i hlora, da bi se dobio vezani hlor, odnosno izvela hloraminacija. Ukoliko voda sadrži dovoljno amonijaka, dovoljno je jednostavno dodati hlor, odnosno izvesti hlorisanje. Ukoliko voda već sadrži slobodni hlor, on se može prevesti u vezani dodavanjem amonijaka.

### Dehlorisanje

Ukoliko se pretera sa količinom hlora koja je dodata u vodu, radi ubrzanja procesa dezinfekcije, dolazi do pojave viška hlora. Višak hlora, iznad željene koncentracije slobodnog, rezidualnog hlora (0,2-1,0 mg/L) može se ukloniti na različite načine. Jedan od načina je hemijskim procesom, redukcijom sa  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaHSO}_3$  ili  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , ili propuštanjem kroz sloj aktivnog uglja ili aeracijom, pri određenoj vrednosti pH.

## Metode određivanja

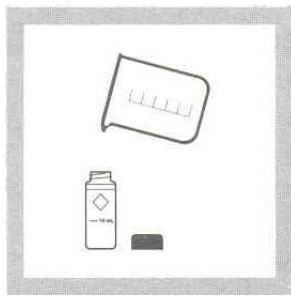
### Određivanja hlora na "HACH" kolorimetru

**Opis metode:** Hlor u vodi može biti prisutan kao slobodan i kao vezan. I slobodni i vezani hlor mogu biti istovremeno prisutni u istom uzorku vode i određuju se kao ukupni hlor. Slobodan hlor predstavljaju hipohlorasta kiselina, hipohloritni jon i molekularni hlor. Vezani hlor čine hlorna jedinjenja, a najčešće su prisutni monohloramini, dihloramini, azot-trihlorid i drugi derivati hlora.

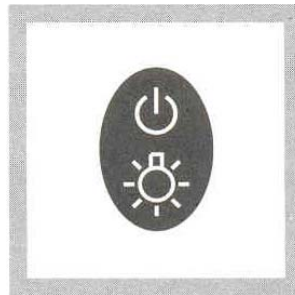
U reagensu za određivanje hlora dolazi do reakcije između hlora i trijodid-jona ( $I_3^-$ ). Oksiduje se trijodid jon do joda ( $I_2$ ). Jod i slobodni hlor reaguju sa DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamin) i nastaje crveni rastvor. Intenzitet boje rastvora odgovara ukupnoj koncentraciji hlora. Da bi se odredila koncentracija vezanog hlora, potrebno je analizirati i odrediti slobodni i ukupni hlor. Razlika između vrednosti dobijene za ukupni i slobodni hlor predstavlja vezani hlor.

**Opseg merenja:** 0,02-2,00 mg/L  $Cl_2$ .

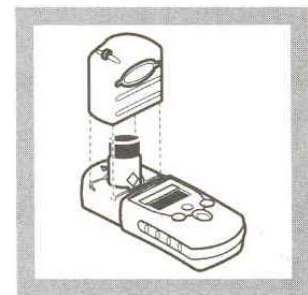
**Postupak:** Određivanje sadržaja slobodnog i ukupnog hlora ( $Cl_2$ )- kolorimetrijska metoda prikazano je na slici 8.1 (1-10)



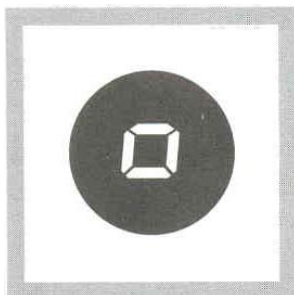
1. Napuniti kivetu uzorkom vode za analizu!



2. Pritisnuti dugme POWER za uključivanje kolorimetra. Strelica treba da pokazuje LR.



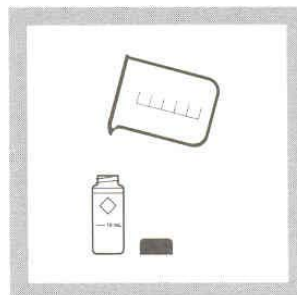
3. Podići poklopac, staviti uzorak i zatvoriti poklopac.



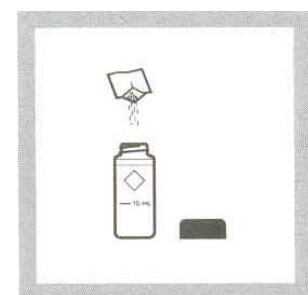
4. Pritisnuti ZERO/SCROLL  
Na ekranu će se pojaviti:

“\_\_\_\_” a zatim “0.00”

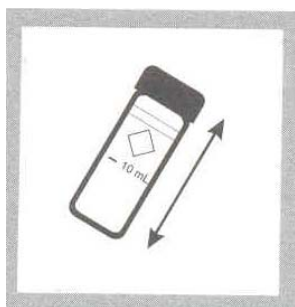
Ukloniti uzorak!



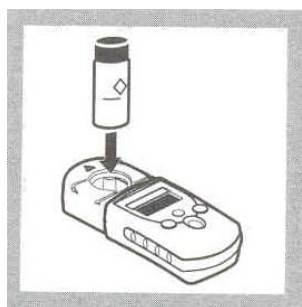
5. Napuniti kivetu novim uzorkom vode za analizu!



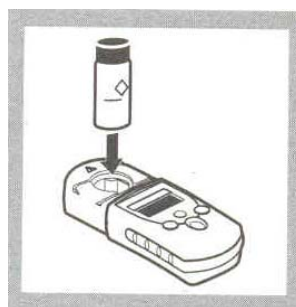
6. Sipati u uzorak DPD Free Chlorine Powder!



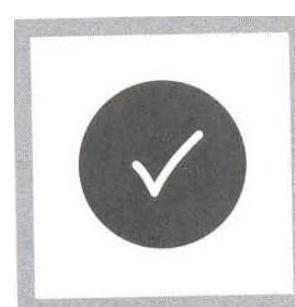
7. Zatvoriti kivetu i  
promešati uzorak 20 s!



8. Za određivanje slobodnog  
hloru uzorak staviti u komparato  
i nakon 1min odrediti sadržaj hloru!  
(Korak 10.)



9. Za određivanje ukupnog  
hloru sačekati 3-6 min  
i odrediti sadržaj hloru  
(Korak 10.)



10. Pritisnuti:  
READ/ENTER  
Instrument će pokazati:  
“ \_\_\_\_ ” u mg/L Cl<sub>2</sub>

### Rezultat

U tabelu 8.1 uneti rezultate merenja.

Tabela 8.1 Rezultati određivanja sadržaja hloru u vodi

| Uzorak | Slobodni hlor Cl <sub>2(s)</sub> ,<br>mg/L | Ukupni hlor Cl <sub>2(u)</sub> ,<br>mg/L | Vezani hlor, Cl <sub>2(v)</sub><br>Cl <sub>2(u)</sub> - Cl <sub>2(s)</sub> mg/L |
|--------|--|--|---|
| I      |  |  |   |
| II     |  |  |   |
| III    |  |  |   |

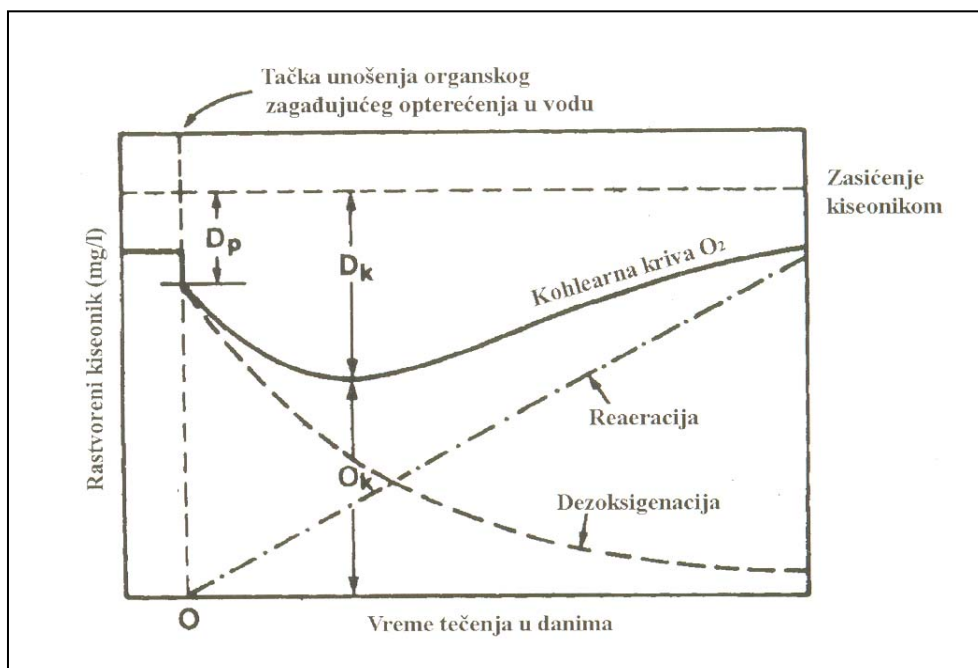
Prokomentarisati dobijene rezultate.

## Vežba 9

### RASTVORENI KISEONIK

Obzirom da je neophodan za život u vodenoj sredini i da određuje kvalitet vode, kiseonik je najvažniji rastvoreni gas u vodi. Voda na 25 °C teorijski sadrži maksimalnu koncentraciju od 8,3 mg/L rastvorenog kiseonika. Iako molekuli vode sadrže atom kiseonika, to nije oblik kiseonika koji je neophodan za život organizama u vodi. Kao i kopnenim životinjama, ribama i ostalim vodenim organizmima potreban je kiseonik da bi živele. Kao što voda prolazi kroz škrge, mikroskopski mehurovi kiseonika u vodi (rastvorenog kiseonika) transferuju se u krv. Kao i za ostale procese difuzije gasa, transfer je moguć iznad određene granične koncentracije. Kiseonik je potreban i za razvoj algi i svih makrofita, kao i za mnoge hemijske reakcije koje su bitne za funkcionisanje živog sveta u vodi. Aeracija i reaeracija vode, odnosno samoprečišćavanje je jedan od najvažnijih procesa prirodnih vodotoka. Dospevanjem mrtve organske materije (detriusa) u akvatičnu sredinu aktivira se niz bioloških aktivnosti bakterija i gljivica (koje za svoj rad troše rastvoren kiseonik), koje dovode do pretvaranja mrtve organske materije u konačne, mineralne proizvode. Deficit kiseonika se nadoknađuje procesom reaeracije, odnosno unošenjem kiseonika iz vazduha. Efekat reaeracije zavisi od toga koliko je snažno turbulentno kretanje između površine vode i atmosfere i od stepena deficita.

Reaeracija i biološka potrošnja kiseonika kao dve osnovne reakcije koje se dešavaju u toku procesa samoprečišćavanja predstavljaju osnov za određivanje prostorne i vremenske raspodele rastvorenog kiseonika, odnosno bilansa kiseonika. Rezultanta procesa reaeracije (povećanje rastvorenog kiseonika u vodi) i deoksigenacije (smanjenje rastvorenog kiseonika u vodi) predstavlja realni sadržaj rastvorenog kiseonika duž celog vodotoka. Na slici 9.1 prikazana je kriva rastvorenog kiseonika u prirodnoj vodi.



Slika 9.1 Kriva rastvorenog kiseonika u prirodnoj vodi

Kiseonik dospeva u vodu apsorpcijom iz atmosfere ili kao proizvod fotosinteze pri razmnožavanju vodenih algi. Raspadanjem organskih materija u vodi koncentracija kiseonika opada, što ukazuje da je voda zagađena.

Rastvoreni kiseonik se najčešće izražava kao sadržaj O<sub>2</sub> u mg/L.

Kada su cevovodi koji služe transportu vode za piće u pitanju, korozija cevi se najčešće dovodi u vezu sa kiseonikom. U cevovodima koji nisu zaštićeni cementnim malterom korozija troši 0,1 mg/L kiseonika na čas. Postoje dve vrste korozije: "normalna" korozija sa gvožđe-oksihidratom kao proizvodom korozije i "instalaciona" koja nastaje u nedostatku kiseonika. Pri oksidaciji metalnog gvožđa, korozioni produkti Fe(III) preuzimaju ulogu kiseonika, kao receptori kiseonika. Pri tome nastaje trostruka količina Fe<sup>2+</sup>-jona ili Fe(II)-jedinjenja koja su vidljiva i predstavljaju "zelenu rđu". Ova jedinjenja se sa uvođenjem kiseonika mogu oksidovati u nepoželjni mrki mulj, odnosno gvožđe(III)-oksihidrat.

### Metode određivanja

Rastvoreni kiseonik se određuje primenom jodometrijske metode (*Winkler*-ova metoda) i elektrometrijske metode (primena membranske elektrode). Određivanje kiseonika membranskim elektrodama naročito je pogodno kada se radi o merenju na licu mesta: u rekama, jezerima, rezervoarima, izlivnim kanalima iz industrije, itd. Rezultat merenja rastvorenog kiseonika se izražava kao sadržaj O<sub>2</sub> u mg/L.

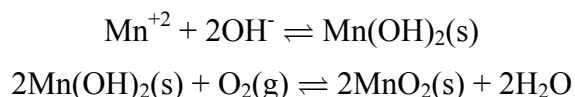
Saturacija kiseonikom se računa kao procenat koncentracije rastvorenog kiseonika i odnosi se na potpunu saturaciju na temperaturi na kojoj je izvedeno merenje. Ukoliko temperatura raste, koncentracija 100 % saturacije opada. Barometarski pritisak i salinitet imaju uticaj na saturaciju, ali u manjoj meri.

### Eksperimentalni deo

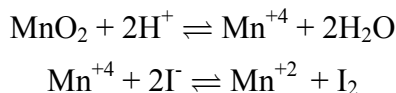
#### 9.1 VINKLEROVA METODA ODREĐIVANJA RASTVORENOG KISEONIKA

Vinklerova metoda (*Winkler*) određivanja rastvorenog kiseonika zasniva se na oksidaciji mangan (II)-hidroksida, u alkalnoj sredini, u mangan(IV)-hidroksid.

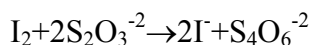
Reakcije se mogu prikazati jonskim jednačinama koje jasno ukazuju na promenu valentnosti jona i stehiometriju:



Kada se rastvor zakiseli u prisustvu kalijum-jodida (KI), oslobađa se elementarni jod (I<sub>2</sub>) u količini ekvivalentnoj kiseoniku. Ove reakcije mogu se prikazati sledeći jednačinama:



Oslobodeni jod titriše se rastvorom natrijum-tiosulfata u prisustvu skroba:



**Postupak:**

1. U "Vinklerovu,, bocu, koja je prikazana na slici 9.2 i služi za određivanje rastvorenog kiseonika, sipati uzorak vode (300 mL) i dodati 2 mL  $\text{MnSO}_4$  i 2 mL alkalnog rastvora kalijum-jodida (KI+KOH).
2. U prisustvu kiseonika stvara se mangan-hidroksid, koji se izdvaja u obliku tamno braon taloga, koji predstavlja talog hidratisanog oksida mangana ( $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
3. Kada količina taloga dostigne pola visine boce dodati 2 mL koncentrovane  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
4. Dobro promešati uzorak.
5. Uzeti 100 mL pripremljenog uzorka i preneti u erlenmajer.
6. Dodati nekoliko kapi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i 4-5 kapi rastvora skroba kako bi se rastvor obojio u plavo.
7. Titrirati uzorak rastvorom  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  do obezbojenja.
8. Utrošenu zapreminu rastvora  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  uneti u tabelu 9.1.



Slika 9.2 Vinklerova boca za određivanje kiseonika

**Rezultat**

Tabela 9.1 Rezultati određivanja sadržaja kiseonika u vodi Vinklerovom metodom

| Uzorak            | Zapremina $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ,<br>mL | Koncentracija $\text{O}_2$ ,<br>mg/L |
|-------------------|---|--------------------------------------|
| Voda iz reke      |   |                                      |
| Voda za piće      |   |                                      |
| Uzorak broj _____ |   |                                      |

Preračunavanje koncentracije kiseonika:  $1 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0,2 \text{ mg O}_2$

$$\frac{0,2 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (\text{mL})}{V_{\text{uzorka}} (\text{mL})} \cdot 1000 = \text{_____ mg / L}$$

**Prokomentarisati rezultate.**



## 9.2 ODREĐIVANJE SADRŽAJA RASTVORENOG KISEONIKA MEMBRANSKOM ELEKTRODOM

Rastvoreni kiseonik se određuje i elektrometrijskom metodom, primenom membranske elektrode. Uređaj koji se koristi za merenje sadržaja kiseonika u vodi prikazan je na slici 9.2. Određivanje kiseonika membranskim elektrodama naročito je pogodno kada se radi o merenju na licu mesta: u rekama, jezerima, rezervoarima, izlivnim kanalima iz industrije, itd. Rezultati merenja rastvorenog kiseonika se izražavaju kao sadržaj O<sub>2</sub> u mg/L.



Slika 9.2 WTW uređaj za određivanje sadržaja kiseonika membranskom elektrodom

**Rezultat** Izmereni sadržaj kiseonika u vodi uneti u tabelu 9.2. Rezultate preračunati u procenat zasićenja prema tabeli 9.3.

Tabela 9.2 Rezultati određivanja sadržaja kiseonika na različitoj temperaturi

| UZORAK                 | Sadržaj kiseonika, mg/L | Procenat zasićenja, % | Temperatura određivanja, °C |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Uzorak vode za piće I  |                         |                       |                             |
| Uzorak vode za piće II |                         |                       |                             |

## 9.3 IZRAŽAVANJE KONCENTRACIJE KISEONIKA PREKO PROCENTA ZASIĆENJA

Koncentracija rastvorenog kiseonika se uzražava u mg/L ili u procentima zasićenja.

Procenti zasićenja (saturacije) kiseonikom izračunavaju se na sledeći način:

$$\% \text{ zasićenja} = \frac{\text{koncentracija rastvorenog kiseonika}}{\text{maks. koncentracija kiseonika}} \cdot 100 \%$$

Tabela 9.3 Maksimalna koncentracija kiseonika na različitoj temperaturi

| Temperatura, °C | Koncentracija rastvorenog kiseonika, mg/L |
|-----------------|---|
| 0               | 14,62                                     |
| 5               | 12,80                                     |
| 10              | 11,33                                     |
| 15              | 10,15                                     |
| 25              | 8,38                                      |

**Prokomentarisati rezultate.**

# Vežba 10

## ODREĐIVANJE SADRŽAJA UKUPNIH ORGANSKIH MATERIJA UTROŠAK KALIJUM-PERMANGANATA HEMIJSKA POTROŠNJA KISEONIKA

### ORGANSKE MATERIJE

Hemijske analize i monitoring kvaliteta vode, iako ne daju rešenja za sve probleme vezane za vodene ekosisteme, predstavljaju bitan izvor informacija o stanju vodenih ekosistema, o efikasnosti preduzetih korektivnih preventivnih mera, kao i o uticaju određenih proizvodnih tehnologija na kvalitet voda.

Metode koje se primenjuju u analitici i monitoringu vodenih ekosistema najčešće daju informaciju o:

- elementranj kompoziciji (sastavu) zagađujućih materija, na osnovu kojih je moguće formirati bazu za identifikaciju ovih materija,
- specifičnosti zagađujućih materija. U skladu sa definicijom Internacionalne unije čiste i primenjene hemije (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) specifična analiza predstavlja proces za identifikaciju i određivanje različitih fizičkih i hemijskih oblika određenog elementa u uzorku,
- sumarnim (ukupnim) parametrima opisujući ukupan sadržaj određenog elementa u svim zagađujućim materijama ili u nekoj podgrupi zagađujućih materija.

S obzirom na raznovrsnost hemijskih supstanci koje mogu kontaminirati neki deo vodenog ekosistema, postupci separacije, identifikacije i određivanja svih zagađujućih materija predstavljaju kompleksan i skup postupak. Primena pogodnog sumarnog parametra može značajno smanjiti broj neophodnih određivanja, a istovremeno se dobija procena o stepenu zagađenja ispitivane vode. Navedeni pristupi (određivanje specifičnih i sumarnih parametara) komplementarni su i ne isključuju se međusobno kao alternative, već se dopunjuju.

Sve organske supstance sadrže ugljenik i vodonik, a kod mnogih su prisutni i kiseonik, azot, sumpor i fosfor. Sa aspekta uticaja na vodene ekosisteme postoje dve klase organskih supstanci. Supstance koje imaju konstantne (jedinstvene) osobine i supstance kod kojih se osobine menjaju i nisu strogo definisane (nejedinstvene supstance, koje se još nazivaju refraktujuće).

### ANALIZE ORGANSKIH MATERIJA

Analize organskih materija (i jedinstvenih i nejedinstvenih) se mogu podeliti na analizu:

- ukupne (sumarne) količine organskih materija, koje se mogu podeliti na:
  - analize ukupne količine organske materije detektovane preko potrošnje oksidacionog sredstva (na primer kiseonika, kalijum-dihromata i drugih jakih oksidacionih sredstava), koje obuhvataju:
    - biološku potrošnju kiseonika (BPK),
    - hemijsku potrošnju kiseonika (HPK),
    - ukupni organski ugljenik (UOU).
  - sadržaja ulja i masti,
  - ugljovodonika poreklom iz nafte,

- površinski aktivnih materija,
  - tanina i lignina,
  - ukupnih organohalogenih jedinjenja.
- pojedinačnih organskih jedinjenja (ili grupe jedinjenja), kao što su:
    - isparljiva jedinjenja,
    - isparljivi halogeni ugljovodonici,
    - isparljiva aromatična jedinjenja,
    - akrolein i akrilonitril.
  - jedinjenja koja se mogu ekstrahovati, kao što su:
    - fenoli, benzidini, ftalatni estri,
    - nitrozamini, pesticidi i herbicidi,
    - polihlorovani bifenili,
    - nitroaromati, izoforon, nitrozamini,
    - policiklični aromatični ugljovodonici,
    - dioksini, etielendibromid.

#### **METODE ZA ODREĐIVANJE UKUPNIH ORGANSKIH MATERIJAMA**

Parametri karakterizacije opterećenja vode organskim materijama koji daju podatak o ukupnom sadržaju organskih materija su: biološka potrošnja kiseonika (BPK) i potrošnja  $\text{KMnO}_4$ . Kasnije su razvijeni i drugi, kao što su: hemijska potrošnja kiseonika (HPK), ukupni organski ugljenik (TOC *eng.* Total Organic Carbon) i spektralni adsorpcioni koeficijent (SAK). Ovi parametri, su prema određenim zakonitostima, međusobno zavisni.

#### **UTROŠAK KALIJUM-PERMANGANATA**

Potrošnja kalijum-permanganata pri standardizovanim uslovima predstavlja merilo sadržaja organskih materija u vodi. Voda koja sadrži organske materije utrošiče određenu količinu  $\text{KMnO}_4$  za njihovu oksidaciju. Količina utrošenog  $\text{KMnO}_4$  zavisi od količine organskih materija u vodi, ali i njihove hemijske strukture. I neke neorganske supstance, na primer nitriti,  $\text{Fe}^{2+}$ -joni i  $\text{H}_2\text{S}$ , mogu se pod datim uslovima oksidovati sa  $\text{KMnO}_4$ , odnosno troše  $\text{KMnO}_4$ . Znači, potrošnja  $\text{KMnO}_4$  može se samo uslovno smatrati merilom sadržaja organskih materija u vodi. Od organskih materija sa kalijum-permanganatom ne reaguju ili slabo reaguju: pojedini parafini i halogeni derivati parafina, aromatski ugljovodonici, neki ketoni, zasićene mono- i dikarbonske kiseline (izuzev oksalne), aminokiseline, tercijarni aromatski amini i neki alkoholi.

Određivanje utroška kalijum-permanganata predstavlja najstariju metodu na osnovu koje se može oceniti opterećenje vode organskim materijama.

Određivanje ukupnih organskih materija u vodi ovom metodom se izvodi u kiseljoj ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i u baznoj (NaOH) sredini.

## OCENA KVALITETA VODE NA OSNOVU UTROŠKA KALIJUM-PERMANGANATA

Iako se na osnovu utroška  $\text{KMnO}_4$  ne može u potpunosti odrediti sadržaj organskih materija, moguće je izvesti predviđanje organskog opterećenja na osnovu permanganatnog broja. Zakonodavstvo je upotrebilo utrošak  $\text{KMnO}_4$  kao sumarnu graničnu vrednost za organsko opterećenje vode za piće i kategorizaciju vodotoka.

Prema Pravilniku o sanitarnoj ispravnosti vode za piće (Sl.list SRJ 42/98), voda može imati utrošak  $\text{KMnO}_4$  do 8 mg/L. Prema navedenom pravilniku smatra se da je voda ispravna u slučaju da se kod merenja koja nisu uzastopna u toku godine, u 20 % slučajeva vrednost utroška  $\text{KMnO}_4$  dostigne 12 mg/L. Vrednosti po EU preporuci od 3.11.1998. godine je 5 mg  $\text{O}_2$ /L (preračunato iz permanaganatnog broja, što predstavlja 19,7 mg  $\text{KMnO}_4$ /L).

Kvalitet površinskih voda kod nas se vrednuje na osnovu vrednosti za HPK koji je izračunat iz utroška kalijum-permanganata.

Podela površinskih voda na klase je izvršena na sledeći način:

- I klasa, do 10 mg  $\text{O}_2$ /L,
- II klasa, do 12 mg  $\text{O}_2$ /L,
- III klasa, do 20 mg  $\text{O}_2$ /L,
- IV klasa, do 40 mg  $\text{O}_2$ /L.

## ODREĐIVANJE UTROŠKA KALIJUM-PERMANGANATA U KISELOJ SREDINI

### Postupak

U erlenmajer od 300 mL odmeriti 100 mL uzorka vode za analizu, 10 mL sumporne kiseline (1:3) i dodati nekoliko staklenih perli. Zagrejati do ključanja. U ključali rastvor se iz birete dodaje 15,00 mL 0,002 mol/L  $\text{KMnO}_4$  i nastavi sa zagrevanjem tačno 10 minuta. Ako još postoji ružičasta boja u vruć rastvor se dodaje iz birete 15,0 mL 0,005 mol/L oksalne kiseline i dalje zagreva do potpunog obezbojavanja. Zatim se rastvor titriše 0,002 mol/L rastvorom kalijum-permanganata do pojave svetlo ružičaste boje, koja je postojana oko 30 s. Utrošak  $\text{KMnO}_4$  (mL) uneti u odgovarajuću kućicu tabele 10.1. Za izračunavanje utroška kalijum-permanganata koristi se veza: koncentracija  $\text{O}_2$ , mg/L = utrošak  $\text{KMnO}_4$  (mg/L) 0,2531

Utrošak kalijum-permanganata je isto što i koncentracija  $\text{O}_2$ , u mg/L.

### Rezultat

Rezultate određivanja utroška kalijum-permanganata uneti u tabelu 10.1.

Tabela 10.1 Rezultati određivanja utroška  $\text{KMnO}_4$  u vodi

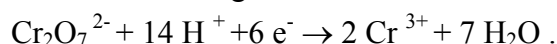
| UZORAK           | $V_{\text{KMnO}_4}$ , mL | Utrošak $\text{KMnO}_4$ , mg/L | Koncentracija $\text{O}_2$ , mg/L |
|------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| VODA IZ REKE     |                          |                                |                                   |
| VODA IZ VODOVODA |                          |                                |                                   |
| UZORAK br.       |                          |                                |                                   |

**Prokomentarisati rezultate.**

## HEMIJSKA POTROŠNJA KISEONIKA (HPK)

### Opis metode

Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) je količina kiseonika ekvivalentna potrošenom bihromatu za oksidaciju organskih supstanci u izmerenoj zapremini površinske ili otpadne vode koja se ispituje. HPK se koristi za procenu stepena zagađenja vode organskim materijama. Mur i saradnici su našli da se bolji rezultati i potpunija oksidacija postiže zagrevanjem uzorka na temperaturi ključanja sa jako kiselim rastvorom bihromata u prisustvu srebro-sulfata kao katalizatora, nego sa kalijum-permanganatom. Bihromat se dodaje u višku, a neutrošeni deo se odredi titracijom sa standardnim rastvorom gvožđe(II)-amonijum-sulfata. Iz utrošene količine dihromata izračunava se ekvivalent utrošenog kiseonika. Bihromat se redukuje prema jednačini:

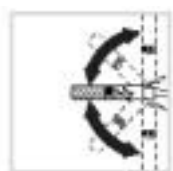


Iz prikazane jednačine vidi se da je svaki bihromatni jon po oksidacionoj sposobnosti ekvivalentan sa tri kiseonikova atoma, jer svaki atom kiseonika prima dva elektrona kada reaguje kao oksidaciono sredstvo.

Vrednosti za HPK i BPK nisu brojno istovetne. Mur i saradnici su našli da su one skoro iste za kanalizacione vode iz kojih su izdvojeni krupniji komadići celuloze, koja se ne može biohemijski razgraditi u toku 5 dana. Kod industrijskih otpadnih voda, međutim, postoji često velika razlika između HPK i BPK. U slučajevima gde se vrsta otpadnog materijala ne menja može se naći odnos između ove dve vrednosti.

### ODREĐIVANJE HPK NA SPEKTROFOTOMETRU

**Postupak** Analiza HPK opisana je u najkraćim crtama i ilustrativno prikazana na slici 10.1 (1-8).



1. Promešati kivetu za HPK!



2. Odmeriti 0,5 mL uzorka i sipati u kivetu.



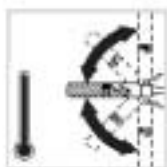
3. Zatvoriti kivetu, obrisati spolja!



4. Promešati sadržaj kivete!



5. Zagrejati kivetu 2 h na 148 °C



6. Izvaditi kivetu i promešati 2 puta sadržaj!



7. Sačekati da se kiveta ohladi do sobne temp.



8. Očistiti kivetu i meriti HPK!

## Rezultat

Rezultate određivanja hemijske potrošnje kiseonika uneti u tabelu 10.2.

Tabela 10.2 Rezultati određivanja u HPK u vodi

| UZORAK             | HPK<br>mg/L O <sub>2</sub> |
|--------------------|----------------------------|
| VODA IZ REKE       |                            |
| VODA IZ INDUSTRIJE |                            |
| UZORAK br. _____   |                            |

*Prokomentarisati rezultate.*

# Vežba 11

## KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

### KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

Veličina čestica u prirodnim i otpadnim vodama varira u vrlo širokom opsegu, od nekoliko nanometara kada se radi o rastvorenim zagađivačima, do nekoliko stotina mikrometara, kada se radi o suspendovanim materijama. Razlika u veličini čestica je i do  $10^6$  puta.

Najveći deo ovih materija se može ukloniti taloženjem. Brzina taloženja čestica koloidno dispergovanih materija je veoma mala i ove čestice se na ovaj način ne mogu efikasno ukloniti iz sistema.

Do ukрупnjavanja i taloženja čestica dolazi nakon njihove destabilizacije, što se postiže procesima koagulacije i flokulacije.

Osnovne primene koagulacije i flokulacije u obradi prirodnih i otpadnih voda su:

- bistrenje mutnih i obojenih površinskih voda,
- kondicioniranje otpadnih biloških muljeva radi lakšeg i efikasnijeg obezvodnjavanja,
- uklanjanje algi iz efluenta oksidacionih laguna,
- biološka obrada otpadnih voda (flokulacija mikroorganizama),
- obrada otpadnih voda sa visokim sadržajem koloidno dispergovanih zagađivača,
- tercijarna obrada otpadnih voda.

Dve su osnovne faze procesa ukрупnjavanja koloidnih čestica:

1. faza destabilizacije, kojom se olakšava dodir čestica i povećava udeo uspešnih dodira u cilju njihovog spajanja-KOAGULACIJA
2. faza transporta kojom se povećava učestanost dodira-FLOKULACIJA.

Koagulacija se može definisati kao fizičko-hemijski proces prevođenja kvazi-jednofaznog sistema (prirodna ili otpadna voda) u pravi dvofazni sistem, destabilizacijom koloidnih čestica hemijskim sredstvima, čime se ostvaruje preduslov za agregaciju nastalih novoformiranih čestica.

Flokulacija je fizički proces formiranja mase krupnih flokula od sitnih, destabilizovanih koloidnih čestica, stvaranjem povećanog gradijenta brzine u masi vode.

Stabilnost svih koloidnih sistema nije jednaka. Razlikuju se:

- povratni koloidni sistemi (disperzije sapuna, deterdženata, skroba i belančevina u vodi), koji predstavljaju termodinamički stabilne sisteme, i
- nepovratni koloidni sistemi (vodene disperzije gline, mikroorganizama i metalnih oksida), koji predstavljaju znatno manje stabilne disperzije u vodi.

Koagulacijom prirodnih i otpadnih voda stabilni koloidni sistem (povratni) se prevodi u nestabilni (nepovratni).

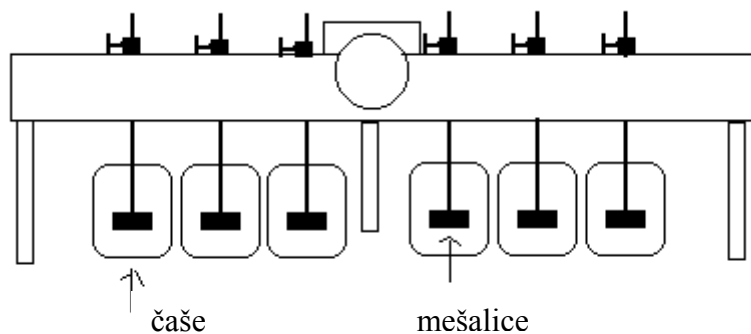
Za određivanje optimalnih uslova za koagulaciju i flokulaciju na postrojenjima za prečišćavanje voda, potrebno je laboratorijski ispitati vodu na aparaturi koja se naziva "JAR" test (*eng.* jar-tegla, čaša).

## “JAR “ TEST-APARATURA, POSTUPAK, EKSPERIMENT

“Jar” test predstavlja jednostavan i brz način za simulaciju procesa koagulacije i flokulacije i određivanje optimalnih uslova za izvođenje koagulacije i flokulacije. “Jar” test aparatura prikazana na slici 11.1a i šematski na slici 11.1b, sastoji se od šest šaržnih reaktora (čaha) sa jednakim uslovima mešanja.



a) Slika aparature



b) Šematski izgled test aparature

Slika 11.1 “Jar” test aparatura

Svako od šest mernih mesta ima dvolitarsku reakcionu posudu (laboratorijsku čahu) sa mešalicom. Svaka mešalica može se uključiti ili isključiti nezavisno. Podešavanje brzine svih mešalica je sinhrono i podešava se okretanjem zajedničkog dugmeta. Na hemijsku reakciju koja se odigrava utiču sledeći parametri: doza (koncentracija) koagulant, pH, i brzina mešanja čijim variranjem se procesi koagulacije i flokulacije optimizuju.

### OPREMA POTREBNA ZA “JAR”TEST:

- “Jar” tester,
- štoperica,
- termometar,
- pH-metar,
- pipeta ili mali graduisani normalni sud, za doziranje koagulant ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) i
- čaše za uzorke.



### **Postupak**

1. Napuniti svih šest čaša (2 L) sa uzorcima vode.
2. Uključiti mešalice. Pažljivo podesiti brzinu mešanja. Najčešći raspored brzina mešanja je sledeći: brzo mešanje u toku procesa rastvaranja i ravnomernog mešanja koagulanata, a zatim sporo mešanje kako bi se čestice lagano ukрупnjavale.
3. Odmeriti pipetom prethodno pripremljene doze koagulanata u svaku čašu.
4. Izmeriti i zabeležiti pH svakog uzorka, pre početka "jar" testa u odgovarajuću kućicu u tabeli 11.1.
5. Uključiti štopericu.
6. Nakon otprilike 40 sekundi, maksimalno 1 min od početka mešanja smanjiti brzinu mešanja.
7. Nakon isteka određenog vremena za flokulaciju (obično 10–15 minuta, zavisno od uzorka), zaustaviti mešalice, odrediti pH i mutnoću, posel taloženja čestica (za taloženje je potrebno još 20-30 min) i zabeležiti sve dobijene rezultate u tabelu 11.1.

### **Rezultat**

Tabela 11.1 Eksperimentalni rezultati određivanja "JAR"-testom

| UZORAK                         | Doza koagulanata<br>$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,<br>mg/L | Kontrolni parametri |                 |                     |
|--------------------------------|--|---------------------|-----------------|---------------------|
|                                |  | pH                  | Mutnoća,<br>NTU | Sadržaj<br>Al, mg/L |
| SIROVA VODA<br>pre "JAR" testa |  |                     |                 |                     |
| 1                              |  |                     |                 |                     |
| 2                              |  |                     |                 |                     |
| 3                              |  |                     |                 |                     |
| 4                              |  |                     |                 |                     |
| 5                              |  |                     |                 |                     |
| 6                              |  |                     |                 |                     |

*Prokomentarisati rezultate.*

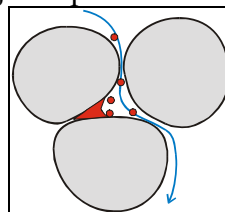
# FILTRACIJA

## FILTRACIJA NA BRZOM PEŠČANOM FILTRU

Filtracija je metod prečiščavanja vode kojim se uklanjaju suspendovane materije iz vode.

Mehanizmi uklanjanja:

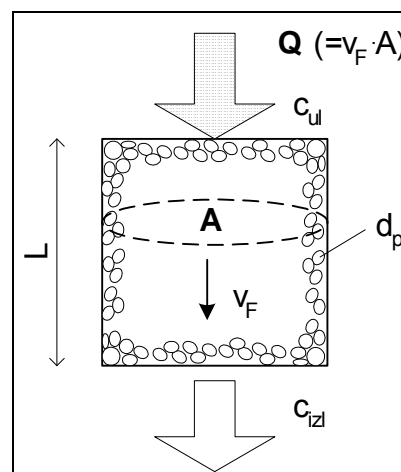
- mehaničko prosejavanje,
- taloženje,
- adsorpcija,
- hemijski procesi i
- biološki i biohemijski procesi.



Slika 11.2 Talog suspendovanih čestica na površini zrna peska

Osnovni procesni parametri:

- hidrauličko opterećenje  $Q$  ( $m^3/h$ ),
- brzina filtracije  $v_F$  (oko 5-15 m/h),
- visina ispune  $L$  (oko 1m),
- površina poprečnog preseka,  $A$ ,
- efektivni prečnik zrna filtarske ispune  $d_{pe}$  ( $d_p \sim d_e$ ),
- koncentracija određenog parametra kvaliteta u influentu,  $c_{ul}$ ,
- koncentracija određenog parametra kvaliteta u efluentu,  $c_{izl}$ ,
- hidraulički gubitak kroz filtarsku ispunu,  $\Delta H$ ,
- vreme rada filtra između dva pranja,  $t$ .



Slika 11.3 Šematski prikaz procesa filtracije

Hidraulički gubitak kroz čistu filtarsku ispunu može se izračunati korišćenjem Karman-Kozenijevog (*Carman-Kozeny*) obrasca:

$$\Delta H = 180 \frac{\nu}{g} \frac{(1-p_f)^2}{p_f^3} \frac{v_F}{d_e^2} L$$

gde su:

$\nu$  - kinematski koeficijent viskoznosti vode, i  
 $p_f$  - poroznost čiste filtarske ispune.

### ***Eksperimentalni deo***

#### **ODREĐIVANJE MUTNOĆE VODE PRE I POSLE FILTRACIJE**

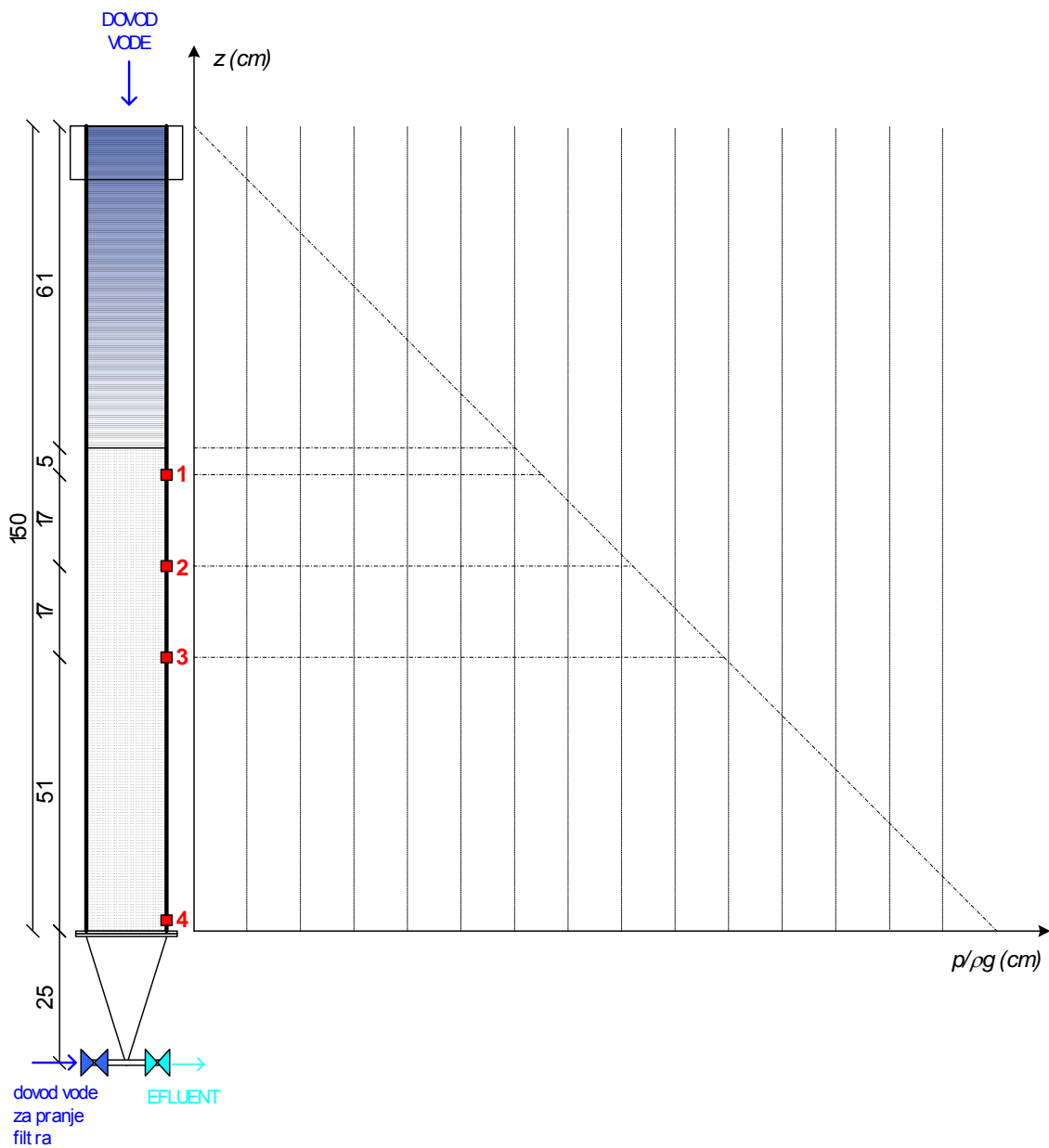
Mutnoća influenta:  $T_{ul} =$  \_\_\_\_\_ NTU .

Mutnoća efluenta:  $T_{izl} =$  \_\_\_\_\_ NTU .

$d_e =$  \_\_\_\_\_ mm

$v_F =$  \_\_\_\_\_ m/s

$t =$  \_\_\_\_\_ °C



Slika 11.4 Šematski prikaz filtarske kolone

### Rezultat

Tabela 10.2 Rezultati merenja na filtarskoj koloni

| Pijezometar<br>br. | Zaprljan filter |                      | Posle pranja filtra |                      | Pranje filtra   |                      |
|--------------------|-----------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------|----------------------|
|                    | $\Pi_i$ ,<br>cm | $p_i/\rho g$ ,<br>cm | $\Pi_i$ ,<br>cm     | $p_i/\rho g$ ,<br>cm | $\Pi_i$ ,<br>cm | $p_i/\rho g$ ,<br>cm |
| 1                  |                 |                      |                     |                      |                 |                      |
| 2                  |                 |                      |                     |                      |                 |                      |
| 3                  |                 |                      |                     |                      |                 |                      |
| 4                  |                 |                      |                     |                      |                 |                      |

## LITERATURA

1. R.Kellner, *Analytical Chemistry-A Modern Approach to Analytical Science*, John Wiley & Sons, New York, 2004
2. G.Schwedt, *The Essential Guide to Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2004
3. G.Schwedt, *The Essential Guide to Environmental Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2004
4. Lj.Rajaković, *Analitička hemija-Kvalitativna hemijska analiza-Praktikum*, rešeni zadaci, testovi, TMF, Beograd, 2003
5. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, 2002
6. M.Dragojević, S.Stević, M.Popović, V.Šćepanović, *Opšta hemija*, TMF, Beograd, 1994
7. Lj.Rajaković, *Zbirka rešenih zadataka iz analitičke hemije (zadaci sa ispita i kolokvijuma)*, Skripta, Beograd, 1993
8. J.Savić, M.Savić, *Osnovi analitičke hemije*, Svjetlost, Sarajevo, 1990
9. O.Vitorović, R.Šaper, *Analitička hemija - teorijske osnove*, TMF, Beograd, 1987
10. T.Ast, M.Dragojević, Lj.Fotić, B.Ljutić, B.Vučurović, I.Kostić, *Kvantitativna hemijska analiza-Zbirka*, TMF, Beograd, 1976