

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Mario Butorac

Jakov Sinti

**UREĐAJ „LDR-2021“ ZA TERENSKO
ODREĐIVANJE KROMA(VI) U OTPADNIM VODAMA**



Zagreb, lipanj 2021.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za analitičku kemiju akademske godine 2020./2021. pod mentorstvom prof. dr. sc. Danijele Ašperger i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.

Popis kratica:

LDR – **eng.** *light-dependent resistor* – otpornik ovisan o intenzitetu svjetlosti

MVS – metoda vanjskog standarda

ISO – **eng.** *International Organization for Standardization* – Međunarodna organizacija za standardizaciju

TSO – temeljna standardna otopina

RO – radna otopina

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. KROM	2
2.2. UPORABA I IZVORI KROMA	2
2.3. KROM(III).....	2
2.4. KROM(VI)	2
2.5. REGULACIJA SPOJEVA KROMA.....	3
2.6. SPEKTROFOTOMETRIJA I FOTOMETRIJA	5
2.6.1. MOLEKULSKA APSORPCIJSKA SPEKTROFOTOMETRIJA I FOTOMETRIJA.....	5
2.6.2. UREĐAJI ZA SPEKTROFOTOMETRIJSKU I FOTOMETRIJSKU ANALIZU .	7
2.7. METODE UMJERAVANJA ILI KALIBRACIJE.....	14
2.7.1. METODA VANJSKOG STANDARDA	14
2.7.2. METODA UNATARNJEG STANDARDA.....	14
2.7.3. METODA STANDARDNOG DODATKA.....	14
2.8. VALIDACIJA I ZNAČAJKE UREĐAJA	14
2.8.1. TOČNOST I PRECIZNOST	15
2.8.2. LINEARNOST	15
2.8.3. GRANICA DETEKCIJE I KVANTIFIKACIJE.....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. MATERIJALI.....	16
3.1.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE	16
3.1.2. ISPITIVANI UZORCI	16
3.2. INSTRUMENTI	16
3.2.1. PERKIN ELMER, LAMBDA 35 UV/VIS SPEKTROMETAR	17
3.2.2. HACH LANGE, DR 3900 SPEKTROFOTOMETAR	17
3.2.3. LDR-2021 FOTOMETAR	18
3.3. PRIPRAVA OTOPINA	18
3.3.1. METODA VANJSKOG STANDARDA (MVS).....	18
3.3.2. PRIPRAVA MODELNIH UZORAKA	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. ODREĐIVANJE KROMA(VI) METODOM VANJSKOG STANDARDA	21

4.1.1. IZRADA UMJERNOG PRAVCA.....	21
4.1.2. VALIDACIJA ZA UREĐAJ LDR-2021	22
4.2. REZULTATI MJERENJA	23
5. ZAKLJUČAK	25
LITERATURA.....	27
DODACI	28
POPIS SLIKA.....	28
POPIS TABLICA	28
SAŽETAK.....	30
ABSTRACT	31
ŽIVOTOPISI.....	32
MARIO BUTORAC.....	32
JAKOV SINTI.....	32

1. UVOD

Prisutnost kroma(VI) u otpadnim vodama predstavlja veliki ekološki problem, stoga je praćenje koncentracije kroma u vodama koje se ispuštaju iz raznih postrojenja od iznimne važnosti. Osim svoje široke primjene u pigmentima za tekstilnu industriju, krom se koristi u metalurgiji, u automobilske industriji, za izradu vatrostalne opreme te za štavljenje kože.^[1] Budući da je krom vrlo rasprostranjen i neophodan za mnoge industrije, dolazi do ispuštanja značajnih količina kroma u okoliš u obliku otpadnih voda. Mnogi spojevi kroma dobro su topljivi u vodi i već u malim količinama stvaraju probleme s ekološkog stajališta, osobito krom(VI) koji je kancerogen, toksičan za životinje i ljude te šteti razvoju biljaka.^[2] Iz tog razloga potrebno je moći brzo i precizno odrediti udio kroma u vodi kako bi se moglo pravovremeno reagirati u slučaju havarija ili nekih nekontroliranih uvjeta. Jedna od metoda određivanja kroma u vodi je UV/VIS spektrofotometrija bazirana na Lambert-Beerovom zakonu.^[3] To je metoda koja se temelji na mjerenju apsorbancije analizirane otopine pri određenim valnim duljinama svjetla. Tom je metodom, uz pomoć standarda, moguće precizno odrediti udio kroma u vodenom uzorku. Nedostatak takve metode je to što su uređaji za UV/VIS spektrofotometriju relativno skupi i uglavnom neprenosivi te je uzorak vode najčešće potrebno analizirati u laboratoriju. U tom slučaju zbog vremena transporta uzoraka, rezultati se dobivaju sa zadržkom što može predstavljati problem ako je potrebno žurno odrediti koncentraciju kroma na terenu. Danas se sve više koriste uređaji koji analiziraju otpadne vode u stvarnom vremenu, ali su takvi sustavi i dalje vrlo skupi. U manje razvijenim zemljama problem toksičnih spojeva nastalih kao otpad industrije puno je izraženiji i potrebne su jeftine, brze i točne metode određivanja prisutnosti tvari koje predstavljaju ekološki problem kao što je krom.

2. OPĆI DIO

2.1. KROM

Krom je tvrd metal u skupini prijelaznih metala srebrnog sjaja, nalazi se u stijenama, životinjama, biljkama, tlu te u vulkanskoj prašini. Iako krom može postojati u 10 različitih oksidacijskih stanja, -4, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, najstabilniji spojevi kroma su u oksidacijskim stanjima +3 i +6.

2.2. UPORABA I IZVORI KROMA

Krom se intenzivno koristi u više industrija, velikim djelom u proizvodnji nehrđajućeg čelika gdje se dodatkom kroma poboljšava čvrstoća i krutost čelika te čelik postaje otporniji na koroziju što je posebno izraženo na visokim temperaturama, takav čelik upotrebljava se za izradu alata za prehrambenu industriju te kirurški pribor u medicini. Također značajna uporaba kroma je kromiranje raznih metalnih površina. Primjerice, platiranje površina kromom koristimo kako bi postigli traženi estetski izgled površine koju platiramo te također platiranjem metala kromom u kombinaciji s drugim aditivima postizemo antimikrobiološki učinak na elektroplatiranoj površini.^[4] Spojevi kroma se često koriste u tekstilnoj i kožarskoj industriji. U tekstilnoj industriji krom(VI) upotrebljava se kao katalizator u procesu bojenja vune, dok se u prošlosti, prije sintetskih boja, krom(VI) koristio puno više nego danas. Kožarska industrija za proces štavljenja kože koristi krom(III) koji u malim količinama ne predstavlja ugrozu za okoliš, no ako se proces ne vodi po propisima krom(III) se može oksidirati pod uvjetima visoke temperature, bazične otopine te UV zračenja u štetan krom(VI).

2.3. KROM(III)

Krom(III) nužan je za pravilno funkcioniranje metabolizma ugljikohidrata jer pomaže u regulaciji inzulina te nije toksičan za ljudski organizam u malim količinama. Predstavlja znatno manji ekološki problem od kroma(VI).

2.4. KROM(VI)

Krom(VI) je najštetniji oblik kroma, toksičan je i kancerogen. Šteti ljudima, biljkama i životinjama. U posljednje vrijeme sve se više pažnje pridonosi regulaciji kroma(VI) u pitkoj vodi. Krom(VI) se u otpadnim vodama postepeno reducira u krom(III), a poznato je da je redukcija brža kada su u otopini prisutne organske molekule^[6]

2.5. REGULACIJA SPOJEVA KROMA

Zbog izražene štetnosti pojedinih spojeva kroma postavljene su regulative koje određuju koncentracije spojeva kroma koje su dozvoljene u vodovodnoj vodi te koje su dozvoljene u otpadnim vodama industrije. Tako je u vodovodnoj vodi dozvoljena masena koncentracija ukupnog kroma od 50,0 µg/L.^[5] Granične dozvoljene vrijednosti kroma u vodi za pojedine onečišćivače, definirane preko ukupnog kroma ili kroma(VI) prikazane su u **Tablicama 1-11.**^[7]

Tablica 1. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama

Pokazatelj i mjerne jedinice	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	0,5
Krom(VI)	Cr	mg/L	0,1	0,1

Tablica 2. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za preradu i štavljenje kože i proizvodnje krzna

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	1,0	4,0
Krom(VI)	Cr	mg/L	0,1	0,1

Tablica 3. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	1,0
Krom(VI)	Cr	mg/L	0,1	0,1

Tablica 4. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju biljnih i životinjskih ulja i masti

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	0,5

Tablica 5. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu stakla i mineralnih vlakana

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,3	0,5
Krom(VI)	Cr	mg/L	0,1	0,1

Tablica 6. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju organskih kemikalija i proizvoda

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	0,5

Tablica 7. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju anorganskih kemikalija i proizvoda

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	0,5
Krom(VI)	Cr	mg/L	0,1	0,1

Tablica 8. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja farmaceutske industrije

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,05	0,3

Tablica 9. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u procjednim vodama iz odlagališta neopasnog otpada

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	0,5
Krom(VI)	Cr	mg/L	0,1	0,1

Tablica 10. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju toplinske i električne energije za rashladne otpadne vode, analiza potrebna samo kod recirkulacijskih sustava

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	0,5

Tablica 11. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju toplinske i električne energije za tehnološke otpadne vode

Pokazatelj	Izraženi kao	Jedinica	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Ukupni krom	Cr	mg/L	0,5	0,5

2.6. SPEKTROFOTOMETRIJA I FOTOMETRIJA

Fotometrija je instrumentalna metoda u kojoj se iz podataka o promjeni intenziteta elektromagnetskog zračenja, od ultraljubičastog do vidljivog dijela, određuje kvantitativna informacija uzorka. Spektrofotometrija se razlikuje od fotometrije po tome što se u fotometriji može mjeriti promjena intenziteta svijetla samo na određenoj valnoj duljini, dok u spektrofotometriji možemo mjeriti promjenu intenziteta svijetla s promjenom valne duljine i tako dobiti više podataka. Iako je spektrofotometrija češće primjenjivana metoda, fotometrija također ima svojih prednosti. Primjerice, izvor svijetla koji emitira samo usko područje valnih duljina te detektor koji mora imati dobru osjetljivost samo u uskom području, znatno su jeftiniji od onih koji se primjenjuju u spektrofotometriji.

2.6.1. MOLEKULSKA APSORPCIJSKA SPEKTROFOTOMETRIJA I FOTOMETRIJA

Molekulska apsorpcijska spektrofotometrija metoda je određivanja kvantitativne informacije o uzorku na temelju apsorpcije fotona točno određene valne duljine gdje molekula prelazi u pobuđeno stanje. Apsorpcija fotona moguća je isključivo ako energija fotona odgovara energetskej razlici između osnovnog stanja molekule i pobuđenog stanja.^[7]

Energija fotona (E) definirana je kao umnožak Planckove konstante ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s) i frekvencije elektromagnetskog vala (ν):

$$E = h\nu \quad (1)$$

Frekvencija elektromagnetskog vala povezana je preko brzine svjetlosti ($c = 3,00 \times 10^8$ m/s) s valnom duljinom (λ):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2)$$

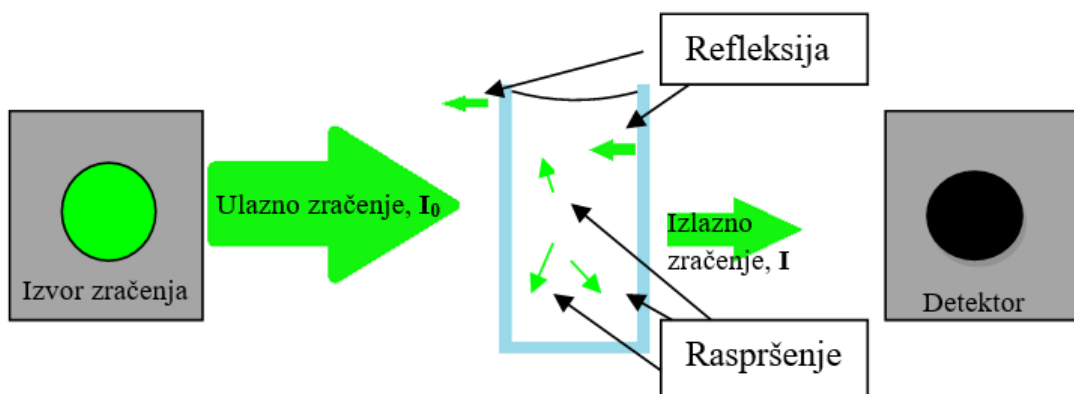
Apsorpcija fotona moguća je isključivo ako energija fotona odgovara energetskej razlici između osnovnog stanja molekule i pobuđenog stanja:



Molekula nije stabilna u pobuđenom stanju te se brzo opušta u osnovno stanje tako da višak energije ispušta u obliku topline:



S obzirom na takvu interakciju između elektromagnetskog zračenja i molekula uzorka, postoji razlika između intenziteta prije prolaska elektromagnetskog zračenja kroz otopinu s ispitivanim uzorkom i nakon prolaska kroz otopinu s uzorkom. Intenzitet ulaznog zračenja umanjen je za reflektirani i raspršeni dio prije nego što dolazi do detektora, to je prikazano na **Slici 1**.



Slika 1. Shematski prikaz rada molekularnog apsorpcijskog spektrofotometra s prikazanim gubitcima refleksije i raspršenja

U spektrofotometriji definiran je pojam transmitacije (T) koji je opisan kao omjer intenziteta izlaznog zračenja (I) i intenziteta ulaznog zračenja (I_0), posljedica je međudjelovanja fotona i molekula koje su sposobne apsorbirati fotone određene valne duljine:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Apsorbancija (A) je logaritam vrijednosti transmitacije, te je također definirana Lambert-Beerovim zakonom, gdje je ε molarni apsorpcijski koeficijent, b je duljina optičkog puta koji elektromagnetsko zračenje prelazi kroz uzorak te je c koncentracija tvari koja apsorbira elektromagnetsko zračenje:

$$A = \log(T) = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon bc \quad (6)$$

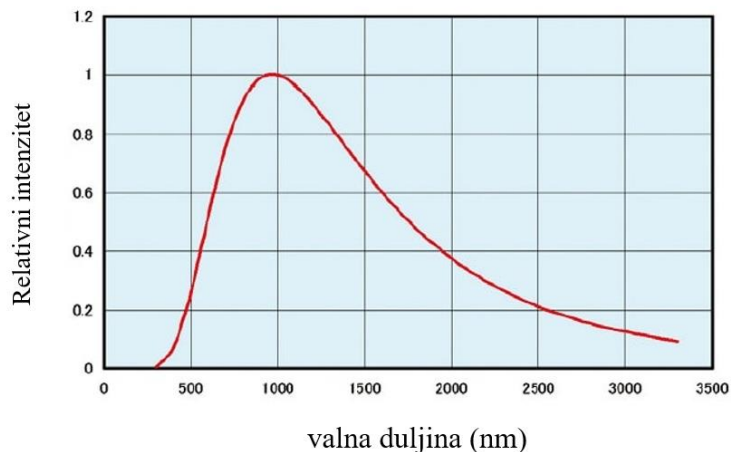
Apsorbancija, kao što je vidljivo, ovisi o koncentraciji kromofora, tvari koja apsorbira elektromagnetsko zračenje. Za većinu tvari postoji linearno područje ovisnosti apsorbancije o koncentraciji, što nam olakšava kvantitativno određivanje.

2.6.2. UREĐAJI ZA SPEKTROFOTOMETRIJSKU I FOTOMETRIJSKU ANALIZU

Osnovne sastavnice uređaja za spektrofotometriju i fotometriju su izvor zračenja i detektor. O izboru tih komponenti ovisit će koje tvari možemo analizirati uređajem, budući da su maksimumi apsorpcije različiti za različite tvari. Izbor kivete je također važna stavka, kiveta mora propuštati zračenje korišteno za analizu.

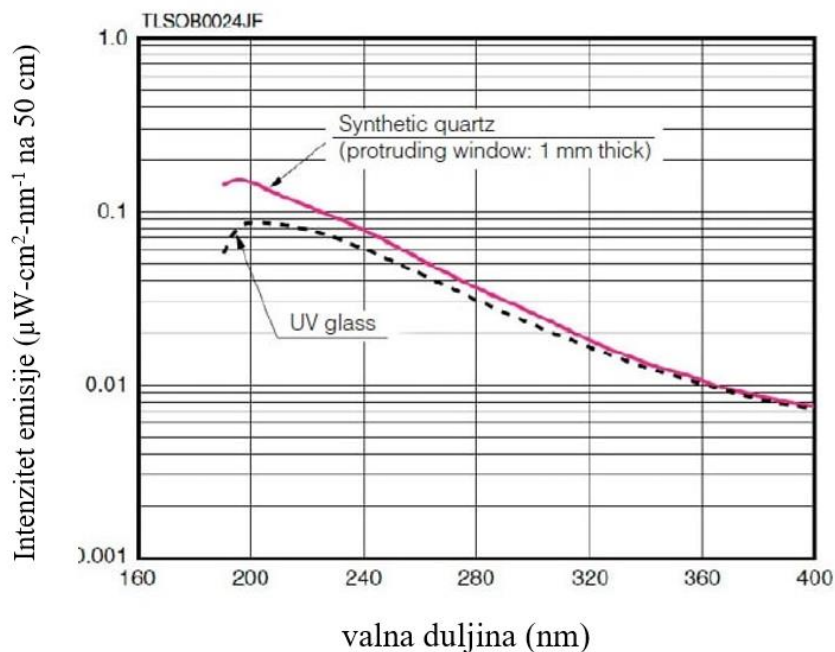
Izvori elektromagnetskog zračenja pri spektrofotometriji moraju emitirati dovoljnu količinu zračenja u širokom rasponu valnih duljina, biti stabilnog intenziteta u vremenu, dugog radnog vijeka te jeftini.

Najveću uporabu ima halogena lampa koja pokriva područje od 350 nm do čak 3500 nm (**Slika 2.**). Ove lampe imaju radni vijek od oko 2000 sati te su relativno jeftine. Također, njihov intenzitet svijetla ne varira u vremenu, pa dobro ispunjavaju uvjete izvora elektromagnetskog zračenja za uporabu u spektrofotometrijskim uređajima.



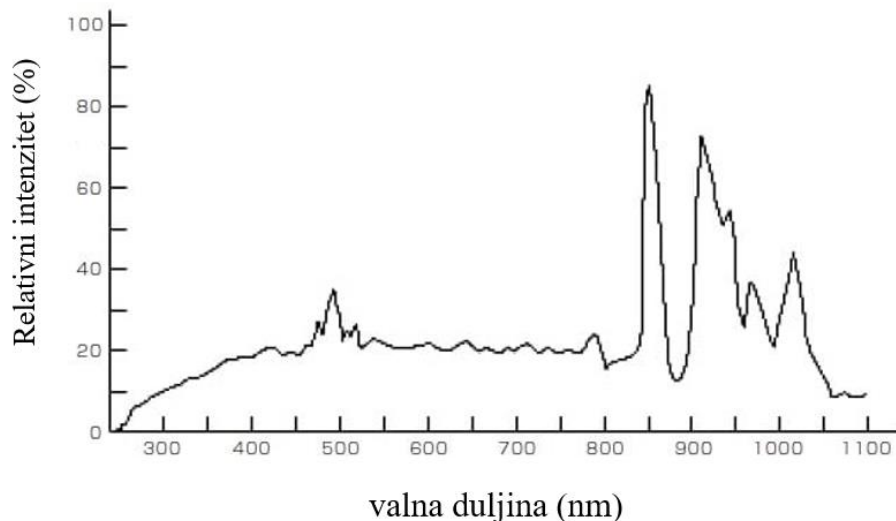
Slika 2 Prikaz emisije elektromagnetnog zračenja halogene lampe^[9]

Deuterijeva lampa koristi se za snimanje ultraljubičastog dijela spektra s obzirom da pokriva područje od 200 nm do 400 nm (**Slika 3.**). Nedostatak deuterijeve lampe je to što zahtjeva posebno regulirano napajanje što čini ovaj sustav skupljim od onog s halogenom lampom.^[9]



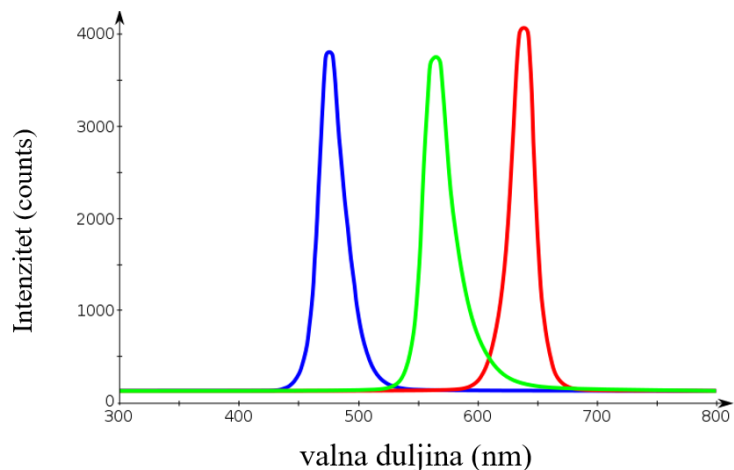
Slika 3. Prikaz elektromagnetske emisije deuterijeve lampe^[9]

Ksenonova elektrolyčna lampa, pokriva područje od ultraljubičastog do infracrvenog spektra odnosno 250 nm do 1100 nm (**Slika 4.**). Međutim, nije optimalan izvor u usporedbi s halogenom i deuterijevom lampom zbog visoke cijene i prevelikog intenziteta emitiranog elektromagnetskog zračenja, iz ovog razloga ksenonove elektrolyčne lampe nalaze uporabu u spektrofotometrima. Spektrofotometrija je također metoda kojom se može određivati krom(VI) u vodi.^[10]



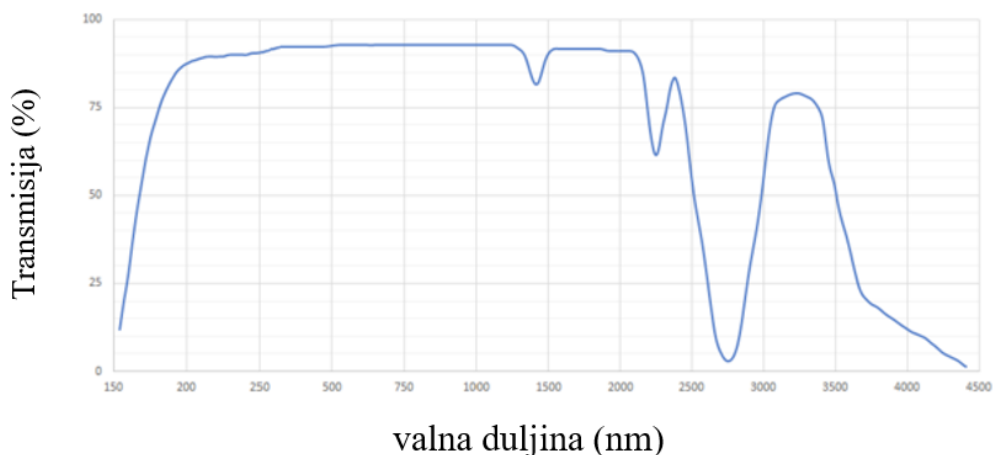
Slika 4. Prikaz spektra emisije ksenonove elektrolyčne lampe^[9]

Monokromni LED izvor elektromagnetskog zračenja je iznimno jeftin i lako zamjenjiv izvor elektromagnetskog zračenja, ali pokriva usko područje valnih duljina. Postoji mnogo različitih vrsta LED izvora svjetla od kojih svaki pokriva različiti dio spektra elektromagnetskog zračenja. Najčešće izvedbe LED izvora emitiraju plavi, zeleni i crveni dio spektra. Odnosno, plavi pokriva valne duljine od 450 nm do 500 nm, zeleni od 525 nm do 550 nm, te crveni od 625 nm do 675 nm (**Slika 5.**). LED izvori svjetla idealni su za uporabu pri fotometrijskom mjerenju zbog svoje jednostavnosti i niske cijene.

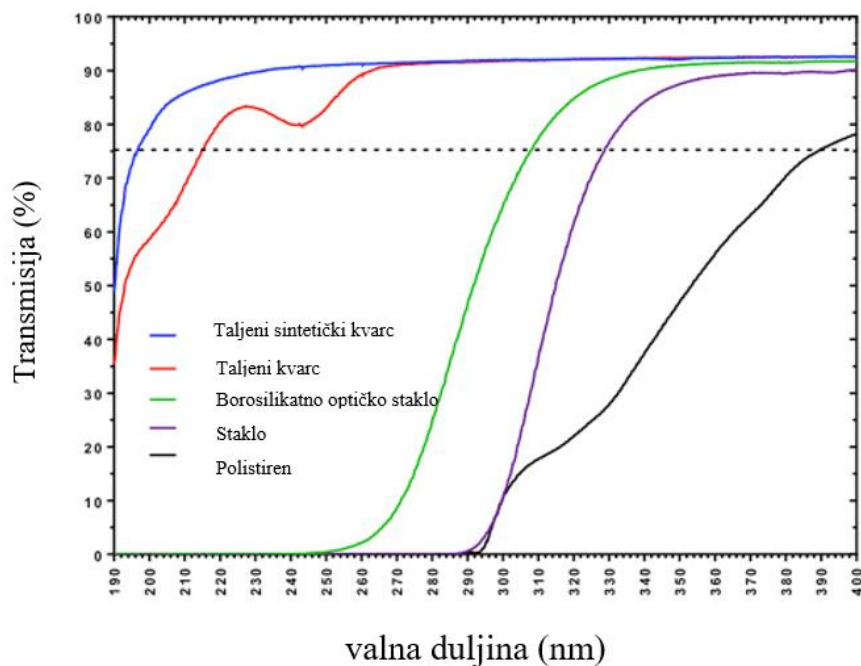


Slika 5. Prikaz emisijskih spektara različitih LED izvora elektromagnetskog spektara^[11]

Kod spektrometrijskih mjerenja od izuzetnog je značaja kiveta u kojoj se nalazi uzorak. U spektrofotometrijskim analizama najširu uporabu imaju kivete izrađene od kvarcnog stakla, te kivete izrađene od optičkog stakla. Kvarcne kivete imaju širu uporabu od optičkih budući da kvarc propušta širi dio elektromagnetskog zračenja. Mana kvarcnih kiveta u odnosu na one od optičkog stakla je to što su višestruko skuplje. Na **Slici 6** vidljiva je transmisija kvarcne kivete kao funkcija valne duljine dok je na **Slici 7** prikazana usporedba transmisija raznih materijala za izradu kiveta.



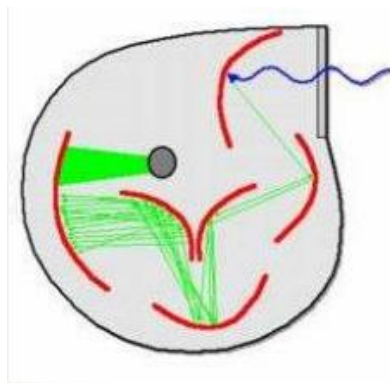
Slika 6. Prikaz transmisije (propusnosti) kvarcne kivete proizvođača Ossila^[12]



Slika 7. Usporedba transmisije kiveta izrađenih od različitih materijala

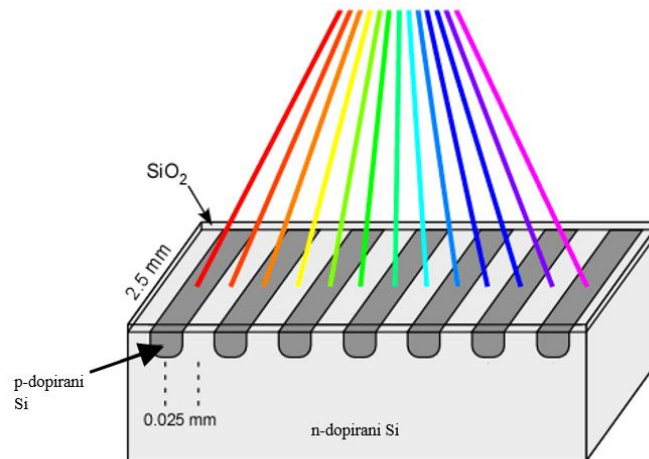
Međutim, da bi postigli što nižu granicu detekcije i kvantifikacije spektrometri moraju sadržavati sofisticirane detektore. Najširu primjenu kao detektori u spektrofotometriji imaju fotomultiplikatorske cijevi te detektor s nizom dioda (**eng. diode array detector**, DAD), a u ovom radu korišten je fotootpornik (**eng. light dependent resistor**, LDR) kao detektor.

Fotomultiplikatorske cijevi (**Slika 8.**) najčešći su izbor u spektrofotometriji zbog jako velike osjetljivosti, osjetljive su na ultraljubičasti i vidljivi dio spektra te imaju jako brzi odaziv. Nedostatak je to što se mogu oštetiti ako su izložene elektromagnetskom zračenju visokog intenziteta.



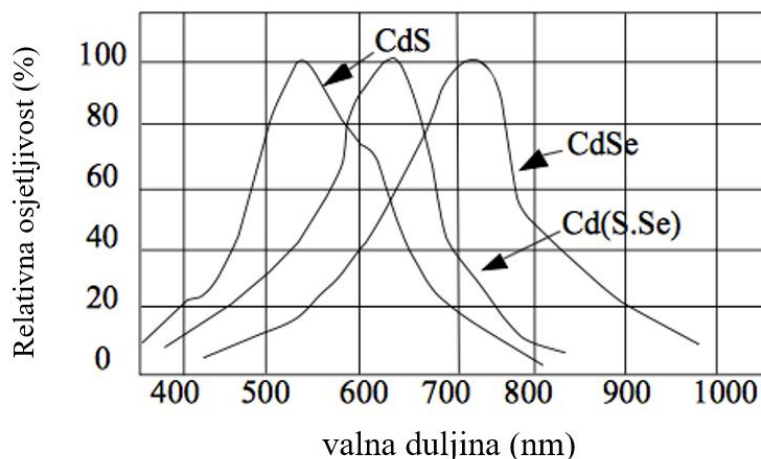
Slika 8. Shema rada fotomultiplikatorske cijevi^[13]

Detektor s nizom dioda manje je osjetljiv naspram fotomultiplikatorske cijevi, ipak, prednost mu je to što istovremeno može mjeriti vrijednosti pri više valnih duljina (**Slika 9**). Fotomultiplikatorske cijevi, naime, zahtijevaju monokromator koji propušta usko područje elektromagnetskog zračenja u pojedinom trenutku mjerenja.



Slika 9. Shema rada DAD^[14]

Fotootpornici kao detektori mogu biti bazirani na CdS, CdSe te Cd (S.Se), a rade na principu da se s povećanjem intenziteta svjetla smanjuje otpor fotootpornika. U ovom radu korišten je fotootpornik baziran na CdS, on je najosjetljiviji na valnim duljinama od 540 nm do 550 nm kao što je vidljivo na **Slici 10**. Nedostatak korištenja fotootpornika kao detektora je to što ga je relativno lako prezasiti čime se smanjuje njegova osjetljivost. Drugi nedostatak je to što uglavnom imaju relativno usko područje detekcije. Ipak, vrlo niska cijena i jednostavnost rada s fotootpornicima čine ih idealnim u fotometriji za određene analite koji apsorbiraju svjetlost valnih duljina blizu maksimalne osjetljivosti senzora.

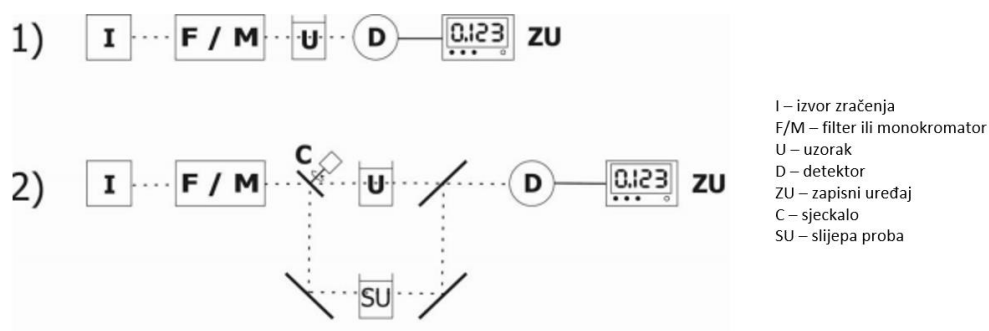


Slika 10. Prikaz relativne osjetljivosti fotooptornika baziranih na različitim spojevima ^[15]

S obzirom na optičku konfiguraciju, spektrofotometre i fotometre dijelimo na jednozračne i dvozračne.

Jednozračni spektrofotometri su jednostavnijeg dizajna, ali shodno tome mjerenje njima traje malo duže te su skloniji greškama. Za razliku od dvozračnih, jednozračni spektrofotometri ne mogu uspoređivati odziv slijepe probe i uzorka istovremeno, već slijepu probu mjerimo na početku te se ta izmjerena vrijednost sprema i uspoređuje s naknadno izmjerenom vrijednosti uzorka.

Dvozračni spektrofotometri su kompleksnijeg dizajna, istovremeno mjere odziv slijepe probe i uzorka te se mjerene vrijednosti uspoređuju svaki put kada se mjeri novi uzorak. Usporedba shema jednozračnog i dvozračnog spektrofotometra prikazana je na **Slici 11**.



Slika 11. Usporedba dizajna jednozračnog (1) i dvozračnog (2) spektrofotometra

2.7. METODE UMJERAVANJA ILI KALIBRACIJE

Umjeravanje ili kalibracija se provodi kako bi se uklonila ili smanjila mjerna pogreška. Umjeravanjem se za jednokomponentne sustave dobivaju umjerni pravac ili umjerna krivulja. Umjeravanje se temelji na mjerenju signala standardnih uzoraka čija je koncentracija poznata te se iz tih mjerenih vrijednosti crta krivulja ili u idealnom slučaju pravac, ovisnosti odaziva o koncentraciji. Iz jednadžbe tog dobivenog pravca može se nakon mjerenja izračunati nepoznata koncentracija u analitu.

2.7.1. METODA VANJSKOG STANDARDA

Metoda vanjskog standarda je jedna od najjednostavnijih i najčešće korištenih metoda umjeravanja. Može se koristiti ako je utjecaj matice na određivanje zanemariv i ne ovisi o koncentraciji analita. Ta metoda se bazira na mjerenju odaziva za više prethodno pripremljenih standardnih uzoraka različitih, poznatih koncentracija. Pomoću podataka odaziva za više koncentracija, crta se umjerni dijagram koji treba pokrivati cijelo područje u kojem se provode mjerenja stvarnih uzoraka. Koncentracija u uzorku određuje se uvrštavanjem dobivenog odaziva u prethodno napravljenu jednadžbu umjernog dijagrama.

2.7.2. METODA UNUTARNJEG STANDARDA

Metoda unutarnjeg standarda se primjenjuje kada se osjetljivost instrumentalne metode mijenja s vremenom, najčešće zbog gubitka uzorka tijekom određivanja. Unutarnji standard je tvar različita od analita, dodaje se uzorku, slijepoj probi i standardnim otopinama u poznatoj i konstantnoj koncentraciji. Signal unutarnjeg standarda mjeri se istovremeno sa signalom analita tako što se napravi smjesa unutarnjeg standarda i analita.

2.7.3. METODA STANDARDNOG DODATKA

Metoda standardnog dodatka koristi se ako je utjecaj matice na određivanje značajan. Ta metoda se bazira na umjeravanju i mjerenju unutar iste matice čime se smanjuje pogreška. Prvo se mjeri signal analita iz uzorka, zatim se dodaje poznata koncentracija analita te se ponovo mjeri signal analita. Ako se ne nalazimo u linearnom području odnosa signala i koncentracije analita, potrebno je više puta dodati analit i ponoviti mjerenje. Na taj način znatno se smanjuje utjecaj matice na točnost mjerenja.

2.8. VALIDACIJA I ZNAČAJKE UREĐAJA

Validacija je određivanje i dokumentiranje neke analitičke metode kako bi se potvrdila prikladnost za određenu svrhu. Validaciju je potrebno provesti prilikom razvoja nove metode, prilikom prenamjene postojeće metode te nakon bilo kakvih većih promjena ili servisa

instrumenta. Analitički parametri koji se mogu određivati validacijom su točnost, preciznost, selektivnost, osjetljivost, stabilnost te granice detekcije i kvantifikacije

2.8.1. TOČNOST I PRECIZNOST

Što je manja razlika između mjerene vrijednosti i stvarne vrijednosti, to je mjerenje točnije. Odstupanje od točnosti najčešće je uzrokovano sustavnom pogreškom koja se najčešće može ukloniti umjeravanjem. Točnost se izražava preko pogreške ε :

$$\varepsilon = \frac{y_{\text{referentno}} - y_{\text{mjereno}}}{y_{\text{referentno}}} \cdot 100\% \quad (7)$$

Preciznost govori o podudaranju više nezavisnih mjerenja odnosno o raspršenosti mjernih podataka. Može se iskazivati kao standardno odstupanje, relativno standardno odstupanje ili varijanica.

2.8.2. LINEARNOST

Linearnost govori o tome jesu li odaziv uređaja i koncentracija analita linearno povezani, odnosno možemo li povući pravac kroz točke odaziva za određenu koncentraciju. Linearnost se može izražavati preko koeficijenta korelacije (R) ili koeficijenta determinacije (R^2).

Koeficijent determinacije računa se prema izrazu:

$$R^2 = \frac{[\sum_i (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})]^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 * (y_i - \bar{y})^2} \quad (8)$$

2.8.3. GRANICA DETEKCIJE I KVANTIFIKACIJE

Granica detekcije (**eng.** *limit of detection*, LOD) je najmanja vrijednost neke varijable koju možemo razlikovati od pozadinskog šuma. Može se odrediti iz izraza:

$$\text{LOD} = \frac{3,3 * \sigma}{a} \quad (9)$$

Gdje je σ standardna devijacija, dok je a nagib pravca

Granica kvantifikacije (**eng.** *limit of quantification*, LOQ) je najmanja vrijednost varijable koja se može odrediti sa zadovoljavajućom točnošću.

$$\text{LOQ} = \frac{10 * \sigma}{a} \quad (10)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za testiranje konstruiranog fotometra korišteni su uzorci otpadne vode iz dvije industrije, industrije mineralne vode (Jamnica) i tekstilne industrije (Galeb). Korištena je metoda vanjskog standarda zbog svoje jednostavnosti i zbog toga što bi se mogla primjenjivati na terenu.

3.1.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE

Otopini kroma dodaje se sumporna kiselina i difenilkarbazid koji formira crveno-ljubičasti kompleks s kromom(VI) što omogućava određivanje koncentracije kroma fotometrijom.

Temeljna standardna otopina kroma(VI) $\gamma(\text{Cr}^{6+}) = 40,0 \text{ mg/L}$

Otopina difenilkarbazida u acetonu $\omega(\text{difenilkarbazida u acetonu}) = 1,0 \%$

Otopina H_2SO_4 $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \%$

Redeionizirana voda

3.1.2. ISPITIVANI UZORCI

Uzorak otpadne vode Jamnice (**J**)

Uzorak je razmjerno bistar, blagog modrozelenog obojenja te neugodnog mirisa. U uzorku se ne očekuje prisustvo kroma u koncentracijama koje se mogu detektirati korištenim metodama. Uzorak ne sadrži suspendirane čestice pa se čini idealan za fotometriju.

Uzorak otpadne vode tekstilne industrije Galeb (**G**)

Uzorak je mutan s vidljivim nakupinama tekstilnih vlakana, postojane žute boje te iznimno neugodnog mirisa. Dodatno, uzorak sadrži sitna suspendirana vlakna koja nisu filtrirana kako bi mogli proučavati utjecaj neobrađenog uzorka na točnost mjerenja.

3.2. INSTRUMENTI

U eksperimentalnim ispitivanjima korištena su tri instrumenta. Komercijalni spektrofotometri Perkin Elmer, Lambda 35 i Hach Lange, DR 3900 te novo konstruirani fotometar LDR-2021. Uzorci su analizirani sa sva tri instrumenta kako bi se usporedili dobiveni rezultati i pogreške.

3.2.1. PERKIN ELMER, LAMBDA 35 UV/VIS SPEKTROMETAR

Lambda 35 UV/VIS spektrofotometar, vidljiv na **Slici 12.** spada pod dvoznačne spektrofotometre s halogenom i deuterijevom lampom, halogena lampa osigurava pokrivenost vidljivog dijela spektra, a deuterijeva je zadužena za ultraljubičasti dio spektra. Točnije pokriva područje od 190 nm do 1100 nm. Radi kao stolni uređaj kojem je potrebna konekcija na računalo te mu je napajanje na izmjeničnoj struji.



Slika 12. UV/VIS Spektrofotometar Perkin Elmer, Lambda 35

3.2.2. HACH LANGE, DR 3900 SPEKTROFOTOMETAR

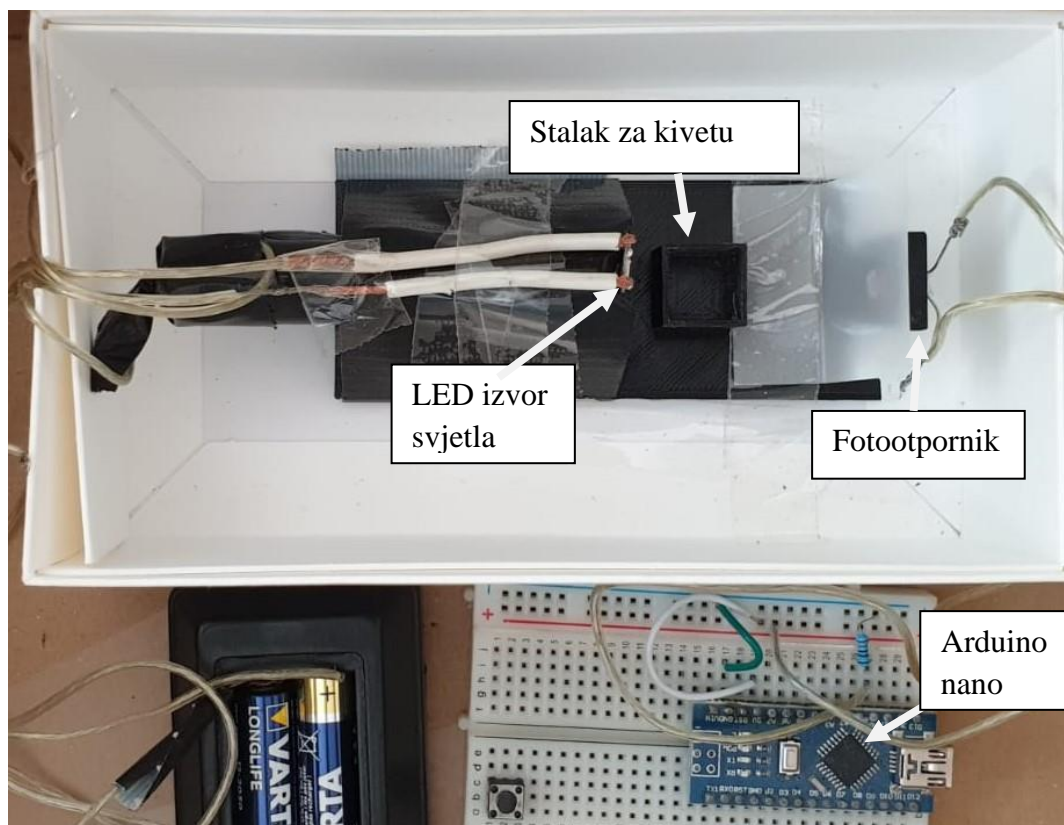
DR 3900 spektrofotometar koji se može vidjeti na **Slici 13.** je jednoznačni spektrofotometar s halogenom lampom te pokriva samo vidljivi dio spektra od 340 nm do 900 nm. Radi kao stolni uređaj s vlastitim zaslonom što znači da za rad nije potrebno da bude spojen na računalo, napaja se pomoću ispravljača s izmjenične na istosmjernu struju.^[16]



Slika 13. Spektrofotometar Hach Lange, DR 3900

3.2.3. LDR-2021 FOTOMETAR

Ovaj uređaj mjeri apsorbanciju samo na jednoj valnoj duljini od 540 nm. Kao izvor elektromagnetskog zračenja koristi LED izvor zračenja zelenog svjetla odnosno izvora na 540 nm. Kao detektor koristi fotootpornik koji je spojen na mikrokontroler Arduino Nano. Za očitavanje rezultata je iznimno fleksibilan te ih može ispisivati na vlastitom zaslonu, spojen na računalo ili na Andorid uređaj. Zbog svog kompaktnog dizajna i napajanja pomoću baterije (3 V) prijenosan je te se lako može koristiti na terenu. Uređaj LDR-2021 vidljiv je na **Slici 14**.



Slika 14. Fotometar LDR-2021

3.3. PRIPRAVA OTOPINA

Pripravljeno je 10 standardnih otopina za izradu baždarnih pravaca metodom vanjskog standarda te su pripravljena tri namještena utorka kroma(VI) koncentracija 1,0 mg/L u tri različite matrice.

3.3.1. METODA VANJSKOG STANDARDA (MVS)

Standardne otopine za metodu vanjskog standarda pripremile su se otopine prema **Tablici 12**, tikvice su do crte nadopunjene redeioniziranom vodom. Pripravljene otopine vidljive su na **Slici 12**.

Tablica 12. Priprava otopina za umjerni pravac za metodu vanjskog standarda

	H ₂ SO ₄ , mL	Difenilkarbazid (1 %), mL	TSO, mL	Ukupni volumen, mL	masena koncentracija Cr ⁶⁺ , mg/L
KO1	4	8	0,315	50	0,252
KO2	4	8	0,625	50	0,500
KO3	4	8	0,937	50	0,750
KO4	4	8	1,25	50	1,00
KO5	4	8	1,55	50	1,24
KO6	4	8	1,9	50	1,52
KO7	4	8	2,2	50	1,76
KO8	4	8	2,5	50	2,00
KO9	4	8	3,1	50	2,48
KO10	4	8	3,7	50	2,96



Slika 15. Pripravljene standardne otopine

3.3.2. PRIPRAVA MODELNIH UZORAKA

Za ispitivanje utjecaja različitih stvarnih matica, korišteni su uzorci otpadne vode proizvođača mineralne vode Jamnice te uzorak otpadne vode tekstilne industrije Galeb. Uzorci kroma(VI) koncentracije $\gamma(\text{Cr}^{6+}) = 1,0 \text{ mg/L}$ pripremljeni su prema **Tablici 13**.

MQ – redeionizirana voda

J – uzorak otpadne vode Jamnice

G – uzorak otpadne vode tekstilne industrije

Tablica 13. Prikaz priprave modelnih uzoraka na koncentraciju 1 mg/L

	H ₂ SO ₄ , mL	Difenilkarbazid, mL	TSO, mL	Volumen aliquota uzorka, mL	Ukupni volumen, mL	masena koncentracija Cr ⁶⁺ , mg/L
Uzorak MQ	4,0	8,0	1,25	35,0	50,0	1,00
Uzorak J	4,0	8,0	1,25	35,0	50,0	1,00
Uzorak G	4,0	8,0	1,25	35,0	50,0	1,00

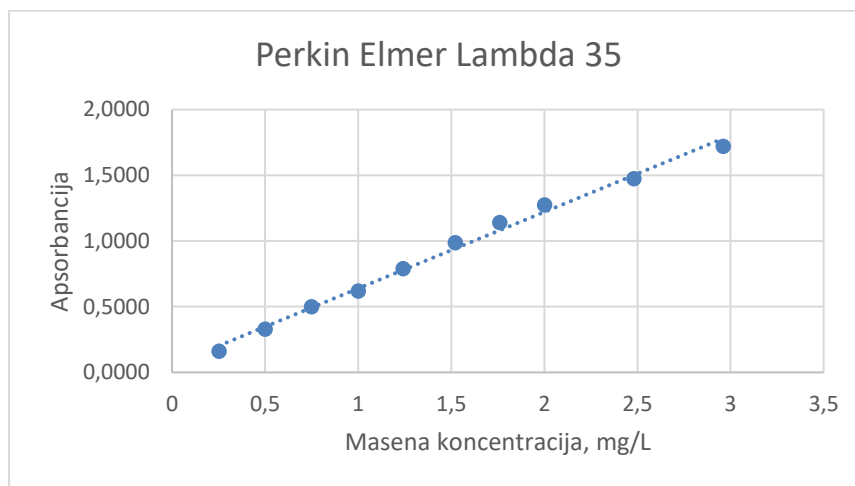
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ODREĐIVANJE KROMA(VI) METODOM VANJSKOG STANDARDA

Metoda vanjskog standarda je korištena zbog svoje jednostavnosti. Budući da je teoretski potrebno provesti samo jedno umjeravanje za više mjerenja uzoraka, ta metoda bi se mogla lako primjenjivati na terenu.

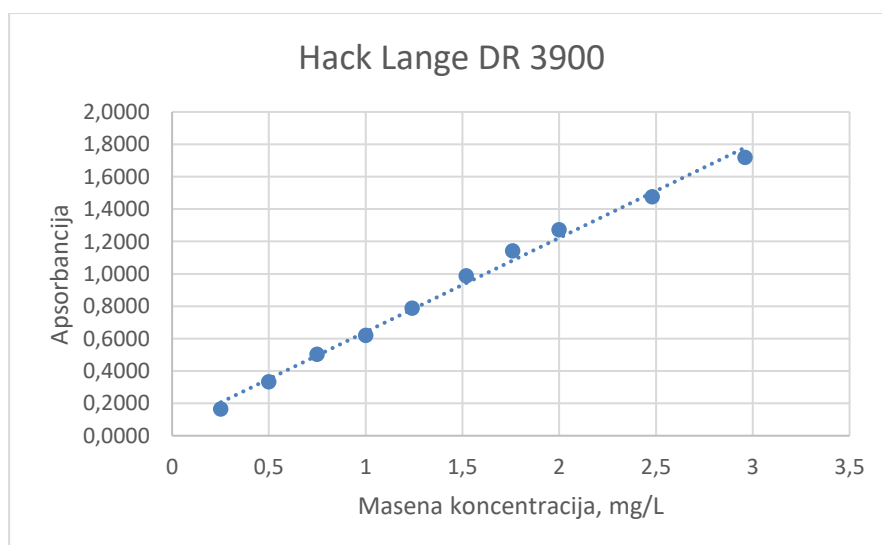
4.1.1. IZRADA UMJERNOG PRAVCA

Kao što je navedeno u eksperimentalnom dijelu pripremljene su otopine za izradu umjernog pravca koje su snimane na sva tri spektrofotometra. Cilj je bio dobiti umjerne pravce pomoću kojih se određuje koncentracija kroma u modelnim otopinama kroma u tri različite matice.



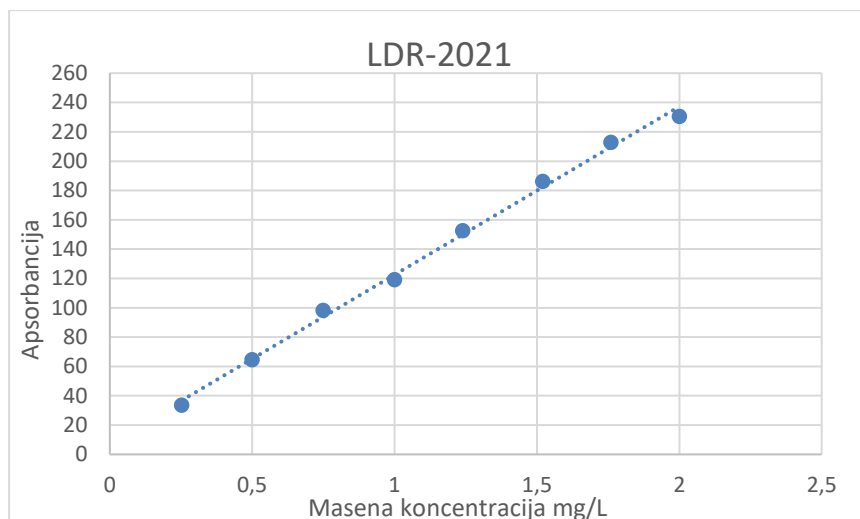
Jednadžba pravca	$y=0,5822x + 0,0566$
R ² vrijedost	0,9934

Slika 16. Baždarni pravac za uređaj Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometru



Jednadžba pravca	$y = 0,5811x + 0,0599$
R ² vrijedost	0,9935

Slika 17. Baždarni pravac za uređaj Hack Lange DR 3900 spektrofotometru



Jednadžba pravca	$y = 115,2x + 7,0861$
R ² vrijedost	0,9965

Slika 18. Baždarni pravac za uređaj LDR-2021 spektrofotometru

Na **Slikama 12-14** vidljivi su umjerni pravci za sva tri uređaja. Kod koncentracija iznad 2,00 mg/L ovisnost apsorbancije o koncentraciji za uređaj LDR-2021 prestaje biti linearna. Iz tog razloga izbačene su točke KO9 i KO10 te se u ovakvoj izvedbi uređaj može koristiti za mjerenje koncentracije kroma(VI) samo do 2,00 mg/L

4.1.2. VALIDACIJA ZA UREĐAJ LDR-2021

U **Tablici 14** vidljivi su rezultati validacije za uređaj LDR-2021. Nagib pravca predstavlja ovisnost apsorbancije o koncentraciji, a devijacija predstavlja devijaciju mjerenja korištenih za izradu baždarnog pravca. Granice detekcije i kvantifikacije za uređaj LDR-2021 izračunate su uz pomoć korelacija, iz nagiba baždarnog pravca i standardne devijacije.

Tablica 14. Granice detekcije i kvantifikacije za uređaj LDR-2021

Nagib pravca	a	114,7
Standardna devijacija	σ	4,439
Granica detekcije	LOD	0,1277 mg/L
Granica kvantifikacije	LOK	0,3870 mg/L

$$\text{Granica detekcije: } LOD = \frac{3,3 \cdot \sigma}{a} = \frac{3,3 \cdot 4,439}{114,7} = 0,1277 \text{ mg/L}$$

$$\text{Granica kvantifikacije: } LOK = \frac{10 \cdot \sigma}{a} = \frac{10 \cdot 4,439}{114,7} = 0,3870 \text{ mg/L}$$

4.2. REZULTATI MJERENJA

Koncentracije su određivane na temelju prethodno izrađenih umjernih pravaca i mjerenih apsorbancija. Osim svježih uzoraka određivane su i koncentracije nakon 2 i 4 dana kako bi ispitali stabilnost pripremljenog uzorka s vremenom, rezultati su prikazani u **Tablicama 15-17**.

Tablica 15. Rezultati mjerenja uređajem Perkin Elmer Lambda 35

Starost	Uzorak	Mjerena koncentracija, mg/L	apsorbancija	Greška / %
Svježi uzorak	MQ	0,956	0,6133	-4,37
	J	1,099	0,6967	9,94
	G	1,819	1,1157	81,91
Nakon 2 dana	MQ	0,975	0,2520	
	J	0,219	0,0710	
	G	3,060	0,7520	
Nakon 4 dana	MQ	0,964	0,1063	
	J	0,373	0,0477	
	G	8,161	0,8210	

Tablica 16. Rezultati mjerenja uređajem Hach Lange DR 3900

Starost	Uzorak	Mjerena koncentracija, mg/L	apsorbancija	Greška / %
Svježi uzorak	MQ	0,979	0,629	-2,12
	J	0,994	0,637	-0,63
	G	1,454	0,905	45,37
Nakon 2 dana	MQ	0,970	0,629	
	J	0,184	0,637	
	G	2,350	0,905	
Nakon 4 dana	MQ	0,953	0,629	
	J	0,348	0,637	
	G	5,887	0,905	

Tablica 17. Rezultati mjerenja uređajem LDR-2021

Starost	Uzorak	Mjerena koncentracija, mg/L	apsorbancija	Greška / %
Svježi uzorak	MQ	0,992	121,3	-0,83
	J	1,000	122,3	0,04
	G	1,119	136,0	11,90
Nakon 2 dana	MQ	0,881	55,8	
	J	0,127	9,5	
	G	0,610	39,2	
Nakon 4 dana	MQ	0,406	26,7	
	J	0,021	3,0	
	G	0,715	45,7	

Iz rezultata je vidljivo prije svega da otopina kompleksa kroma(VI) s difenilkarbazidom nije stabilna u vremenu, što se zaključuje po sve većem odstupanju s vremenom. Razmjernost pogreške u ovom mjerenu za sva tri uzorka manji je na uređaju LDR-2021 od komercijalnih uređaja s kojima je uspoređivan. Primjerice, kod namještenog uzorka napravljenog s čistom redeioniziranom vodom, pogreška na uređaju LDR-2021 iznosi - 0,83 %, dok na uređaju Hach Lange DR iznosi - 2,12, a na uređaju Perkin Elmer Lambda - 4,37 %. Do izrazito velikih pogreški kod mjerenja koncentracije u uzorcima tekstilne industrije (**G**) dolazi zbog prisutnosti suspendiranih vlakana koje reflektiraju svjetlost, pa se čini da je koncentracija kroma(VI) viša nego što je. Manje pogreške uređaja LDR-2021 najvjerojatnije su posljedica veće raspršenosti svjetla LED diode što smanjuje utjecaj suspendiranih čestica u uzorku. Iz tog razloga uzorke je, pogotovo za komercijalne uređaje prije analize, potrebno filtrirati kako bi se čestice uklonile. Za razliku od komercijalnih uređaja, jeftin uređaj LDR-2021 ima nešto manje područje linearnosti i u ovakvoj izvedbi ne može se koristiti za mjerenje koncentracija kroma(VI) iznad 2,00 mg/L jer ovisnost apsorbancije o koncentraciji prestaje biti linearna. Iz toga se da zaključiti da je uređaj LDR-2021 adekvatan za uporabu u kvantitativnom određivanju kroma(VI) u području masene koncentracije kroma (VI) od 0,25 mg/L do 2,00 mg/L uporabom metode vanjskog standarda kada je riječ o svježe pripremljenim otopinama uz ograničenje da otopina mora biti razmjerno bistra i bez krutih tvari poput vlakana tekstila kao što ih sadrži uzorak tekstilne industrije (**G**). Izračunom iz standardne devijacije i nagiba pravca dobivena je granica kvantifikacije koja iznosi 0,3870 mg/L te granica detekcije od 0,1277 mg/L.

5. ZAKLJUČAK

Uspješno je konstruiran uređaj LDR-2021 za kvantitativno određivanje koncentracije kroma(VI) fotometrijom. LDR-2021 koristi izvor monokromatske svjetlosti maksimalnog intenziteta pri valnoj duljini 540 nm. Uređaj može mjerene vrijednosti apsorbancije prikazivati na direktno povezanom monitoru ili može biti povezan s računalom ili mobilnim telefonom za detaljniji prikaz rezultata. LDR-2021 mnogo je jeftiniji u usporedbi s uređajima poput Perkin Elmerovog Lambda 35 UV/VIS spektrofotometra ili Hach Langovog DR 3900 spektrofotometra. Naime, ukupni trošak za trenutni dizajn uređaja LDR-2021 iznosio je samo 300 kn. Također prednost mu je to što je mobilan odnosno može se koristiti na terenu i ne zahtijeva spajanje s računalom za očitavanje rezultata. Uređaj je testiran i uspoređen s komercijalnim spektrofotometrima te unatoč svojoj jednostavnosti pokazuje usporedivo točne rezultate pri mjerenju kroma korištenjem metode vanjskog standarda. Iako uređaj s trenutnom konstrukcijom koristi monokromatsku svjetlost što predstavlja nedostatak u odnosu na klasične UV/VIS spektrofotometre, vrlo je lako zamijeniti LED izvor svjetla diodom koja emitira svjetlo druge valne duljine kako bi se mogao analizirati drugi uzorak. Kao zamjena za LED izvor svjetla, također se vrlo dobrom pokazala laserska dioda koja emitira svjetlo znatno manjeg raspršenja što uglavnom pozitivno utječe na točnost i preciznost. Nedostatak laserske diode je njena višestruko veća cijena i zagrijavanje tijekom rada koje uzrokuje promjenu intenziteta svjetla s vremenom i tako uvodi pogrešku u mjerenje. Ta pogreška mogla bi se otkloniti adekvatnim hlađenjem laserske diode zračnim ili vodenim hladnjakom ili mjerenjem nakon što se uspostavila toplinska ravnoteža tijekom rada lasera.

Zahvaljujemo se našoj mentorici prof. dr. sc. Danijeli Ašperger na stručnom mentorstvu, pomoći, savjetima, te uloženom vremenu pri izradi ovog rada.

LITERATURA

1. Barnhart, J., Occurrences, Uses and Properties of Chromium, Regulatory Toxicology and Pharmacology, Vol. 26, 1997, str. S3-S7
2. Nath K., Saini S., Sharma Y.K., Chromium in tannery industry effluent and its effect on plant metabolism and growth. J Environ Biol, 2005., str. 197-204
3. Perkampus H.-H., UV-VIS Spectroscopy and Its Applications, 1992.
4. Méndez-Albores, A., González-Arellano, S. G., Reyes-Vidal, Y., Torres, J., Țălu, Ș., Cercado, B., Trejo, G., Electrodeposited chrome/silver nanoparticle (Cr/AgNPs) composite coatings: Characterization and antibacterial activity. Journal of Alloys and Compounds, 2017., str. 302–311
5. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2004_12_182_3147.html (pristupljeno svibanj 2021.)
6. Stein, K., Schwedt, G., Speciation of chromium in the waste water from a tannery, Fresenius, Journal of Analytical Chemistry, 1994., 350, str. 38–43
7. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html (pristupljeno svibanj 2021.)
8. Osnove analitičke kemije, Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler. 1999., str. 489-513
9. Light Sources for Spectrophotometers, <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundamentals-uv/lightsources.html#1>, (pristupljeno svibanj 2021.)
10. Xiang, Y., Mei, L., Li, N., Tong, A., Sensitive and selective spectrofluorimetric determination of chromium(VI) in water by fluorescence enhancement, Analytica Chimica Acta, Vol. 581, 2007, str. 132-136
11. Light-emitting diode, https://en.wikipedia.org/wiki/Light-emitting_diode (pristupljeno svibanj 2021.)
12. Quartz Cuvettes, <https://www.ossila.com/products/quartz-cuvettes> (pristupljeno lipanj 2021.)
13. Ašperger, D., Predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021
14. Characteristics of UV-VIS Spectrophotometric detectors, <https://lab-training.com/2015/06/20/characteristics-of-uv-vis-spectrophotometric-detectors/> (pristupljeno svibanj 2021.)
15. CdS Photoresistors, LDR Light Dependent Resistor (PGM), <http://token.com.tw/resistor/photo-cds.htm> (pristupljeno svibanj 2021.)
16. DR3900 Spektrofotometar s RFID tehnologijom, <https://hr.hach.com/dr3900-spektrofotometar-s-rfid-tehnologijom/product-details?id=24821395602> (pristupljeno svibanj 2021.)

DODACI

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz rada molekuskog apsorpcijskog spektrofotometra s prikazanim gubitcima refleksije i raspršenja

Slika 2. Prikaz emisije elektromagnetnog zračenja halogene lampe

Slika 3. Prikaz elektromagnetske emisije deuterijeve lampe

Slika 4. Prikaz spektra emisije ksenonove elektrolučne lampe

Slika 5. Prikaz emisijskih spektara različitih LED izvora elektromagnetskog spektara

Slika 6. Prikaz transmisije (propusnosti) kvarcne kivete proizvođača Ossila

Slika 7. Usporedba transmisije kiveta izrađenih od različitih materijala

Slika 8. Shema rada fotomultiplikatorske cijevi

Slika 9. Shema rada DAD

Slika 10. Prikaz relativne osjetljivosti fotootpornika baziranih na različitim spojevima

Slika 11. Usporedba dizajna jednozračnog i dvozračnog spektrofotometra

Slika 12. UV/VIS Spektrofotometar Perkin Elmer, Lambda 35

Slika 13. Spektrofotometar Hach Lange, DR 3900

Slika 14. Fotometar LDR-2021

Slika 15. Pripavljene standardne otopine

Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o masenoj koncentraciji kroma(VI) za uređaj Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometru

Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o masenoj koncentraciji kroma(VI) za uređaj Hach Lange DR 3900 spektrofotometru

Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o masenoj koncentraciji kroma (VI) za uređaj LDR-2021 spektrofotometru

POPIS TABLICA

Tablica 1. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama

Tablica 2. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za preradu i štavljenje kože i proizvodnje krzna

Tablica 3. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu tekstila

Tablica 4. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju biljnih i životinjskih ulja i masti

Tablica 5. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju i preradu stakla i mineralnih vlakana

Tablica 6. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju organskih kemikalija i proizvoda

Tablica 7. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju anorganskih kemikalija i proizvoda

Tablica 8. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja iz farmaceutske industrije

Tablica 9. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u procjednim vodama iz odlagališta neopasnog otpada

Tablica 10. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju toplinske i električne energije za rashladne otpadne vode, analiza potrebna samo kod recirkulacijskih sustava

Tablica 11. Granična vrijednost emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama iz objekata i postrojenja za proizvodnju toplinske i električne energije za tehnološke otpadne vode

Tablica 12. Priprava otopina za umjerni pravac za metodu vanjskog standarda

Tablica 13. Prikaz priprave namještenih uzoraka na 1 mg/L za metodu vanjskog standarda

Tablica 14. Granice detekcije i kvantifikacije za uređaj LDR-2021

Tablica 15. Rezultati mjerenja uređajem Perkin Elmer Lambda 35

Tablica 16. Rezultati mjerenja uređajem Hach Lange DR 3900

Tablica 17. Rezultati mjerenja uređajem LDR-2021

SAŽETAK

UREĐAJ „LDR-2021“ ZA TERENSKO ODREĐIVANJE KROMA(VI) U OTPADNIM VODAMA

U ovom radu konstruiran je i testiran jednostavan uređaj za određivanje koncentracije kroma(VI) u otpadnoj vodi na temelju apsorpcije nazvan LDR-2021. Osnovne komponente uređaja su LED izvor svjetla maksimuma intenziteta pri valnoj duljini 540 nm koju krom(VI) dobro apsorbira i fotootpornik koji mijenja otpor ovisno o apsorbiranom svjetlu. Arduino nano mikrokontroler korišten je za mjerenje vrijednosti otpora iz kojih se računa vrijednost apsorpcije. Te vrijednosti mogu se prikazivati na monitoru povezanom na sam uređaj ili na računaru na koje je uređaj spojen.

Budući da je uređaj primarno konstruiran s namjenom analize otpadnih voda, za testiranje su korišteni realni uzorci otpadnih voda proizvođača mineralne vode Jamnica te tekstilne industrije Galeb. Točnost mjerenja uspoređivana je s komercijalnim UV/VIS spektrofotometrima Perkin Elmer Lambda 35 i Hach Lange DR 3900. Pokazalo se da uređaj LDR-2021 korištenjem metode vanjskog standarda daje rezultate s podjednaku točnošću kao komercijalni spektrofotometri te su vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) kalibracijske krivulje bliske jedinci. Pogreška uređaja LDR-2021 kod određivanja sastava svježeg uzorka kroma(VI) metodom vanjskog standarda iznosila je 0,84 % što je manje od oba UV/VIS spektrofotometra. Pogreške dobivene kod uzoraka pripremljenih 2 i 4 dana prije analize izuzetno su visoke za sve uređaje. Uzrok čemu je najvjerojatnije raspad krom(VI) kompleksa te pretvorba u ione kroma drugih oksidacijskih stupnjeva, kao i koagulacija suspendiranih vlakana kod uzorka tekstilne industrije.

Izračunata granica detekcije iznosi 0,1277 mg/L, a granica kvantifikacije 0,3870 mg/L. Može se zaključiti da je uređaj LDR-2021 dobar za određivanje koncentracije uzorka kroma koncentracija u rasponu 0,39 mg/L do 2,00 mg/L metodom vanjskog standarda pod uvjetom da uzorak ne sadrži suspendirane čestice. Takav uređaj bi se uz dodatna unaprjeđenja potencijalno mogao primjenjivati kao jeftini i brzi način određivanja koncentracije krom(VI) iona u otpadnim vodama na terenu.

Ključne riječi: krom(VI), otpadne vode, spektrofotometrija, fotometrija

ABSTRACT

"LDR-2021" DEVICE FOR IN THE FIELD MEASUREMENT OF CHROMIUM(VI) IN WASTEWATER

In this paper, a simple device for measuring the concentration of chromium(VI) in wastewater that is based on absorbance and called LDR-2021 was constructed and tested. The basic components of the device are an LED light source with a maximum intensity at a wavelength of 540 nm which is absorbed well by chromium(VI) and a photoresistor which changes its resistance depending on the absorbed light. Here an Arduino nano microcontroller is used to measure the resistance values which are used to calculate absorbance values. Measured values can be displayed on the device itself, thanks to the added display, or to a connected computer.

Since the device was primarily designed with wastewater analysis in mind, practical samples of wastewater from mineral water producer Jamnica and the textile industry Galeb were used for testing. Measurement accuracy was compared with commercial UV/VIS spectrophotometers Perkin Elmer Lambda 35 and Hach Lange DR 3900. Not only has the LDR-2021 device shown similar accuracy as commercial spectrophotometers when using the external standard calibration, but also were the values of the coefficient of determination (R^2) similar for all devices. The error of the LDR-2021 device in determining the composition of a fresh sample of chromium(VI) using the external standard method was 0.84 %, which is less than both UV/VIS spectrophotometers. The errors obtained with samples that were prepared 2 and 4 days before the analysis are extremely high for all devices. The most likely cause for this is the decomposition of chromium(VI) complexes and the interference of suspended fibers in the analite.

The calculated limit of detection is 0.1277 mg/L while the limit of quantification is 0.3870 mg/L. In conclusion, the LDR-2021 device appears adequate for determining the concentration of chromium ranging from 0.39 mg/L to 2.00 mg/L using the external standard calibration method, provided that the sample does not contain suspended particles. Such a device could, with additional improvements, potentially be used as an affordable and quick way to determine the concentration of chromium(VI) ions in wastewater while in the field.

Key words: chromium(VI), wastewater, spectrophotometry, photometry

ŽIVOTOPISI

MARIO BUTORAC

Mario Butorac rođen je 10. studenog 1997. u Zagrebu. Osnovnu školu završava u Osnovnoj školi Milana Langa u Bregani nakon koje upisuje Opću gimnaziju Antuna Gustava Matoša u Samoboru. Nakon završene srednje škole upisuje Agronomski fakultet sveučilišnog preddiplomskog studija Biljne znanosti Sveučilišta u Zagrebu, godinu dana kasnije mijenja fakultet te upisuje preddiplomski studij Primijenjena kemija Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

JAKOV SINTI

Jakov Sinti rođen je 7. 10. 1997. u Zagrebu. Osnovnu školu završio je u Bregani nakon čega upisuje opću gimnaziju Antuna Gustava Matoša u Samoboru. Maturirao je 2016. godine i iste godine upisuje preddiplomski Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo koji završava obranom završnog rada „*Priprava kopolimera etilenglikol-metakrilata i stirena*“ u rujnu 2020. godine na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Iste godine upisuje diplomski studij modula Kemijske tehnologije i proizvodi na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na kojem studira još i danas.