
**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

Jelena Hačko, Slavica Andrić

**Razvoj spektrofotometrijske metode za određivanje
ukupnog kroma u otpadnim vodama tekstilne i
kožarske industrije**

Zagreb, 2011.

Ovaj rad je izrađen u Zavodu za primijenjenu kemiju, pod vodstvom dr.sc. Branke Vojnović, doc. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2010./2011.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Opći i specifični ciljevi rada	2
2. TEKSTILNA INDUSTRIJA I OKOLIŠ	3
2.1. Izvori teških metala	3
2.2. Izvori metalnih iona u tekstilnoj industriji	5
2.3. Maksimalno dopuštene koncentracije metalnih iona	8
2.4. Krom	10
2.4.1. Krom (III)	11
2.4.2. Krom (VI)	12
3. METODA RADA	13
3.1. Spektrometrija	13
3.1.1. Apsorpcijska spektrofotometrija	14
3.1.2. Baždarni dijagram	16
3.1.3. Izbor spektrofotometrijskog reagensa za analizu	17
3.1.3.1. 1,5 – difenilkarbazid	19
4. EKSPERIMENTALNI DIO	20
4.1. Pribor	20
4.2. Kemikalije	20
4.3. Mjerni uređaji	20
4.3.1. Spektrofotometar Lambda 20	20
4.3.1.1. Uvjeti mjerenja	21
4.3.2. pH metar CG 842	21
4.3.2.1. Baždarenje elektrode	22
4.3.3. Analitička vaga	22
5. PRIPRAVA OTOPINA	23
5.1. Priprava temeljne standardne otopine kroma (VI)– dikromat, 50 mg/L	23
5.1.1. Priprava radne standardne otopine kroma (VI) – dikromat, 5 mg/L	23
5.2. Priprava radne standardne otopine kroma (III) – kromat, 50	

mg/L	23
5.2.1. Priprava radne standardne otopine kroma (III), 5 mg/L	23
5.3. Certificirana referentna otopina kroma (VI) – kromat, 1000 mg/L	23
5.3.1. Priprava radne standardne otopine kroma(III) 5 mg/L	24
5.4. Priprema standardne otopine KMnO_4 , $c = 0,02 \text{ M}$	24
5.5. Priprava 0,25 % otopine 1,5 – difenilkarbazida (DFK)	24
5.6. Priprava 1:1 otopine H_2SO_4	24
5.7. Priprava sustava za mjerenje	24
5.7.1. Ispitivanje utjecaja pH vrijednosti otopine na izgled apsorpcijske krivulje dikromat i kromat iona	24
5.7.2. Spektrofotometrijsko određivanje kromat i bikromat iona (kolorimetrija)	25
5.7.3. Ispitivanje utjecaja pH vrijednosti otopine na izgled apsorpcijske krivulje 1,5 difenilkarbazida	25
5.7.4. Ispitivanje utjecaja pH vrijednosti otopine na izgled apsorpcijske krivulje kompleksa kroma s 1,5 difenilkarbazidom	25
5.7.5. Određivanje optimalnog vremena razvijanja kompleksa kroma s 1,5 difenilkarbazidom	25
5.7.6. Određivanje optimalne koncentracije 1,5 difenilkarbazida	26
5.7.7. Postupak spektrofotometrijskog određivanja iona kroma s 1,5 difenilkarbazidom	26
5.7.8. Oksidacija Cr(III) u Cr(VI)	27
6. REZULTATI I RASPRAVA	28
7. ZAKLJUČAK	42
8. ZAHVALE	43
9. LITERATURA	44
SAŽETAK	46
SUMMARY	47

ŽIVOTOPIS

- Jelena Hačko
- Slavica Andrić

48

48

49

1. UVOD

Nagli razvoj industrije, poljoprivrede, tehnologije, znanosti i težnje za što kvalitetnijim načinom života, doveo je do trajne opasnosti od onečišćenja okoliša, tj. vode, zraka, tla i hrane. Izvori koji onečišćuju okoliš su različiti, kao i njihove mogućnosti uklanjanja. Stoga se sve više pažnje posvećuje zaštiti i očuvanju okoliša, štetnosti nekih tvari na zdravlje i život čovjeka, te njihov utjecaj na cjelokupan ekosustav. Posebna pažnja usmjerena je prema industriji, pa tako i tekstilnoj, koja je suočena sa nizom zakonskih regulativa vezanih uz zaštitu okoliša.

Nekontrolirano ispuštanje zagađivala, koja se koriste u brojnim industrijskim procesima (npr. štavljenje kože, u proizvodnji čelika i slitina, bojila i pigmenata, u industriji tekstila, stakla, konzerviranje drva, čišćenje metala, galvanizacija, ...), onečišćuju površinske i podzemne vode što predstavlja problem sa globalnim karakterom.

Tekstilna industrija smatra se jednim od najvećih potrošača vode ali i najvećih zagađivača okoliša zbog sastava i količine otpadnih voda. Otpadne vode tekstilne i kožarske industrije vrlo je teško okarakterizirati zbog različitih vrsta i porijekla sirovine i njihovih mješavina, kao i zbog različitih osnovnih tipova procesa obrade. Takve otpadne vode imaju širok raspon pH vrijednosti, povišene su temperature, obojene su i zamućene, velikog su organskog opterećenja i sadrže različite vrste zagađivala od kojih su najčešća bojila, površinski aktivne tvari, otapala, anorganske soli, teški metali i slično. Neka od tih sredstava mogu utjecati na zdravlje ljudi koji su s njima u izravnom kontaktu (perspiracija, trenje, gutanje, ekstrakcija u slini, itd.) ili s gotovim tekstilnim proizvodima koji su bili obrađivani tim sredstvima (bojila, površinski aktivne tvari, otapala, anorganske soli, metalni ioni i slično). Također, onečišćuju okoliš ispuštanjem otpadnih voda ili neprikladnim zbrinjavanjem upotrebljenog proizvoda.

Jedna skupina takvih tvari su i metalni ioni a krom je jedan od najčešće korištenih metala. S obzirom na važnost zaštite okoliša i dokazanog štetnog djelovanja, ukazala se potreba za kontinuiranim praćenjem sadržaja iona

kroma, ne samo u procesnim i otpadnim vodama, već i u pomoćnim sredstvima te na tekstilnim materijalima i gotovim proizvodima (odjeća, odjeća za bebe, igračke od tekstila, dekorativni materijali, kućni tekstil, odjeća za sport i slobodno vrijeme, itd.). Upravo zbog relativno velike količine upotrijebljenih metalnih iona u tekstilnoj i kožarskoj industriji te zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš, neophodno je otpadne vode opterećene metalima adekvatno pročistiti.

U ovom radu istražena je mogućnost određivanja iona kroma iz vodenih otopina. Reakcija nastajanja kompleksa kroma s 1,5 – difenilkarbazidom je vrlo osjetljiva i visoko selektivna, pa je upravo zbog toga pogodna za spektrofotometrijsko određivanje. Ispitan je utjecaj pH vrijednosti otopine te utjecaj vremena na nastajanje kompleksa. Detaljno su opisani eksperimentalni uvjeti, te uspoređeni sa literaturnim navodima. Kako se ovom metodom određuje samo Cr(VI) ion, eventualno prisutan Cr(III) potrebno je prethodno oksidirati i na taj način odrediti ukupan krom.

1.1. Opći i specifični ciljevi rada

U procesima tekstilno oplemenjivačke i kožarske industrije koriste se različiti spojevi kroma, od kojih pojedine vrste mogu djelovati alergeno, mutageno, kancerogeno i toksično. Iz tog razloga neophodno je razviti prikladnu analitičku metodu kojom će se takvi spojevi moći kvantitativno odrediti.

Cilj ovoga rada je razviti brzu, jednostavnu, točnu i lako primjenjivu metodu za određivanje iona kroma koji može biti prisutan na odjevnim predmetima, predmetima izrađenim od kože te otpadnim vodama. U tu svrhu razvijena je spektrofotometrijska metoda uz 1,5 – difenilkarbazid kao spektrofotometrijski reagens. Razvijena metoda se zasniva na nastajanju obojenog kompleksa kroma s 1,5 – difenilkarbazidom u sulfatno-kiselom mediju. Nastajanje kompleksa ovisi o oksidacijskom stanju kroma, te je eventualno prisutan Cr(III) potrebno prethodno oksidirati odgovarajućim sredstvom.

2. TEKSTILNA INDUSTRIJA I OKOLIŠ

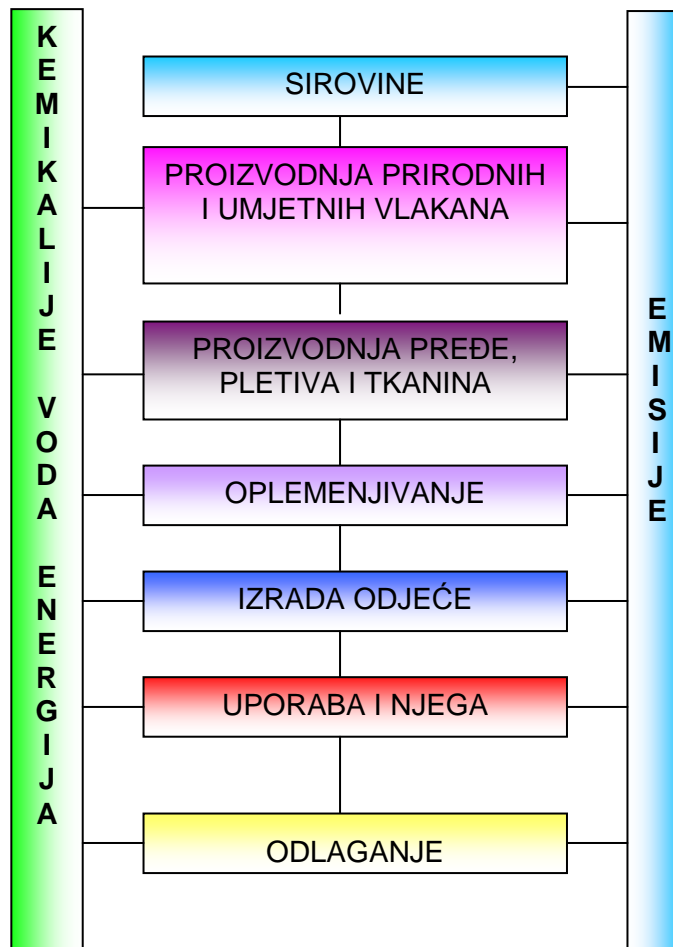
Kraj je 20. stoljeća, uza sve izume i tehnička pomagala koje svakodnevno koristimo, poremetio odnos čovjeka s prirodom i narušio cijelokupan eko-sustav planete Zemlje.

U svijetu, a i u nas, velika je pozornost posvećena zaštiti okoliša, štetnosti nekih tvari na zdravlje čovjeka i cijeli eko-sustav. Posebna pozornost prije svega je okrenuta industriji i više nije moguće nastaviti ekspanziju proizvodnje, potrošnje i otpada a da se priroda trajno ne ošteti.

Tekstilna je industrija jedan od najvećih zagađivača okoliša, kako zbog količine, tako i zbog sastava svojih otpadnih voda. Sastav i količina otpadnih voda tekstilne industrije ovisi o vrsti osnovne sirovine koja se prerađuje (pamuk, vuna, lan, konoplja, svila, sintetska vlakna) i načinu oplemenjivanja tekstilnog materijala (pranje, škrobljenje, bijeljenje, bojadisanje, itd.). Tekstilna industrija obuhvaća procese ispredanja, tkanja, pletenja, te postupke mokrog i suhog oplemenjivanja.

Mokri procesi uključuju predapretorne procese (smuđenje, odškrobljavanje, iskuhavanje, merceriziranje, bijeljenje, karbonizacija, degumiranje, uključujući i postupke pranja i ispiranja), bojadisanje i tisak s pranjem i ispiranjem. Pri apretiranju se upotrebljavaju specijalna sredstva (kemikalije) za postizanje nekih završnih, specijalnih svojstava tekstilnog materijala, a provodi se na pretretiranom i/ili bojadisanim i/ili tiskanom tekstilnom materijalu. Apreturnim procesima poboljšava se opip tkanine (punoća, krutost, sjaj, glatkoća, omekšavanje itd.), tekstilni materijal se obrađuje sredstvima protiv gužvanja ("no-iron" učinak), provodi se obrada za olakšano pranje, zatim vodoodbojna i uljeodbojna obrada, antimikrobna zaštita, obrada protiv gorenja, metaliziranje tekstilnih materijala itd. Na kraju se provode postupci suhe apreture, glačanje, obrada protiv skupljanja, dekatura itd.

Tekstilni procesni lanac prikazan je na slici 1.



Slika 1. Tekstilni procesni lanac

U procesni lanac uključene su i upotrijebljene kemikalije koje su njegov integralan dio, a upravo su upotrijebljena a neiskorištena tekstilna pomoćna sredstva jedni od glavnih uzročnika zagađenja okoliša. Bitno je spomenuti i veliku potrošnju vode, posebice u mokrim obradama, što rezultira znatnom količinom otpadnih voda vrlo varijabilnog sastava. Također treba spomenuti i potrošnju energije za vođenje procesa uz emisiju u okoliš (dimni plinovi, lebdeće čestice, pepeo itd.).

Otpadne vode tekstilne industrije vrlo je teško okarakterizirati zbog različitih vrsta i porijekla sirovine (prirodna ili umjetna vlakna) te njihovih mješavina, zbog različitih osnovnih tipova procesa (kontinuirani, polukontinuirani, diskontinuirani) te različitih procesnih koraka (predobrade, bojadisanje/tisak, visoko oplemenjivanje). Tako velike raznolikosti procesa i procesnih varijacija prouzročile su enorman broj produkata.

Tekstilna industrija za svoje procese i postupke koristi znatne količine vode (50-500 L po kg tekstilnog proizvoda) [1], koja se nakon obrade eliminira

kao otpadna voda. Količina proizvedene otpadne vode, kao i njen sastav, ovise o prirodi mokre obrade, tj. o omjeru kupelji, vrsti kemikalija koje se pri datom procesu upotrebljavaju i broju uzastopnih procesa tijekom proizvodnje. Takve otpadne vode imaju širok raspon pH vrijednosti, povišene su temperature, obojene su i uglavnom sadrže različite vrste zagađivača, a najčešće su to bojila, tenzidi, pesticidi, ulja, masti, sulfidne komponente, otapala, teški metali, anorganske soli i vlakna.

Tablica 1. Prikaz prosječnog sastava otpadnih voda tekstilne industrije [2]

Ukupna KPK (mg/L)	1470 - 2400
Topljiva KPK (mg/L)	1165 - 1700
Ukupni fosfor (mg/L)	4 - 34
pH	5,8 - 10,9
Suspendirane tvari (mg/L)	213 - 500
Hlap. suspendirane tvari (mg/L)	22 - 180
Sulfidi (mg/L)	12 - 22
Alkalitet (mg/L)	530 - 2350
Krom (mg/L)	1,25 - 2
NH ₃ -N (mg/L)	0,2 - 5,6

2.2. Izvori metalnih iona u tekstilnoj industriji

Metalni ioni koje svakodnevno susrećemo na radu ili u svakodnevnom životu, osim svojih pozitivnih karakteristika mogu ugroziti zdravlje čovjeka. U obliku finih čestica prašine mogu dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu [1]. Pojam "ekoloških" bolesti sve češće je prisutan u našem svakodnevnom životu. Pojava raznih oblika alergija pobudila je sumnju da su zagađivala uzrokom njihovih pojava [3].

Ioni metala neophodni su za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, ali u većim količinama dokazano je njihovo toksično djelovanje. Njihovo štetno djelovanje uglavnom se očituje lokalnom nadražju, a najčešće se zapaža na koži, sluzokoži nosa, ustima, ždrijelu te na dišnim i probavnim organima. Dužim izlaganjem dolazi do oštećenja unutarnjih organa, oštećenja

živčanog sustava i sl. [4]. Metalni ioni pokazuju svojstvo bioakumulacije: njihova koncentracija progresivno raste kroz hranidbeni lanac. Količine metalnih iona koje čovjek unese u organizam pitkom vodom su uglavnom vrlo male i neće uzrokovati zdravstvene probleme. Ali unos metala putem hrane znatno je veći upravo zbog njihove sposobnosti da se akumuliraju [5].

Osim pozitivnih karakteristika, u određenim koncentracijama, karakterističnim za svaki metalni ion, ioni metala mogu imati vrlo negativne učinke na procese obrade i dorade te na kvalitetu gotovog tekstilnog proizvoda. Također imaju i štetno djelovanje na čovjeka, a opasni su i za okoliš kada se ispuštaju u vodotokove. Metalni ion kao što su željezo i bakar kataliziraju raspad vodikovog peroksida u procesima bijeljenja što dovodi do oštećenja vlakana ili pak tekstilnog materijala, a time i do velikih gubitaka u tekstilnoj industriji. U većim koncentracijama uzrokuju požućenje proizvoda od denima i nejednolična obojenja, gase fluorescenciju optičkih bijelila što za posljedicu ima smanjen stupanj bjeline tekstilnih materijala obrađenih optičkim bjelilima [6]. Zbog svog štetnog djelovanja a i gubitka koji mogu nastati u njihovoj prisutnosti, dozvoljene granice koncentracije teških metala na tekstilnim materijalima i odjeći strogu su definirane.

Izvori metalnih iona u tekstilnoj industriji su različiti. Metali koji se najčešće susreću na tekstilnom materijalu, a neizbježan su pratilac svakog tekstilnog oplemenjivanja, su: željezo, bakar, mangan, kobalt, cink, olovo, kadmij, arsen, nikel, krom, te mogu doći na materijal na različite načine (pomoću tehničkih kemikalija, sirovina, bojila, vode, oštećenih uređaja, itd.). Ioni metala su uvijek prisutni u samoj biljci (pamuk, lan, juta, konoplja), a mogu dospjeti i na prirodno vlakno i tijekom uzgoja biljke ili pak uzgojem ovce (vuna). Tragovi olova i kadmija i ostalih teških metala također se nalaze u biljkama uslijed sposobnosti iona teških metala da se akumuliraju.

S obzirom da je čovjek u neprekidnom kontaktu s tekstilom, doneseni su posebni propisi o dopuštenim koncentracijama metalnih iona na odjeći, koji određuju maksimalnu dopuštenu količinu pojedinih metala (ali i ostalih štetnih tvari) na tekstilnim materijalima (Öko Tex Standard 100) [7]. Općenito se štetne tvari koji su zaostale na tekstilnom materijalu nakon procesa oplemenjivanja, unose u organizam kroz kožu, resorpcijom (apsorpcijom) tijekom upotrebe. Primarno se djelovanje očituje na samoj koži (kao iritansa ili alergena) iako je

mного značajnije djelovanje na druge organe, do kojih toksična tvar dopijeva prodiranjem u krvotok.

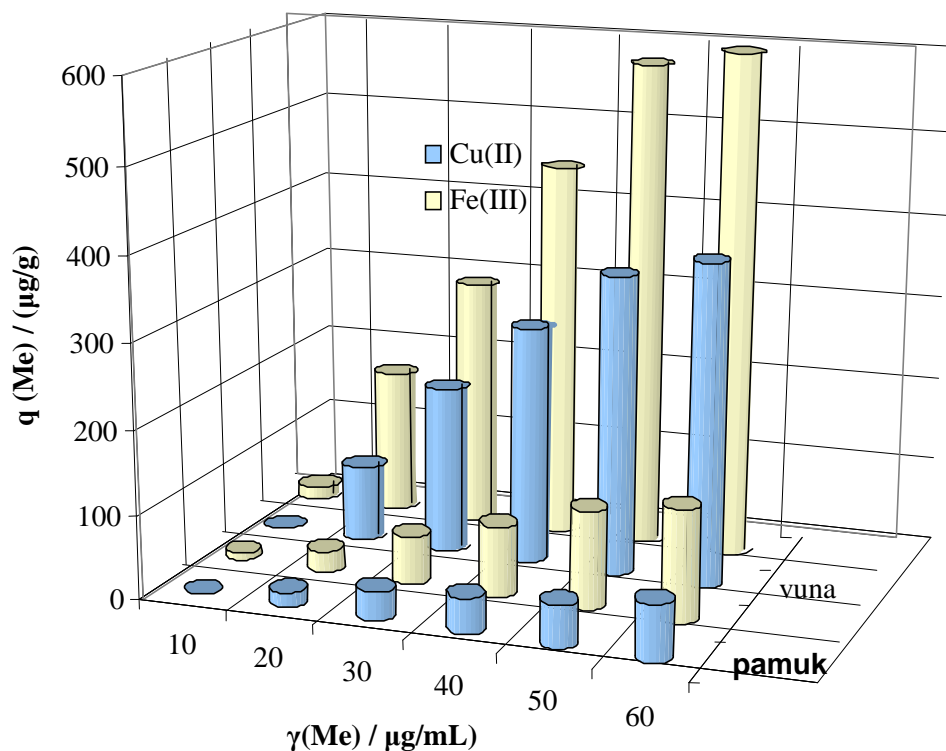
Metalni ioni se redovito upotrebljavaju u mnogim procesima tekstilne industrije, posebice u postupcima bojadisanja s ciljem poboljšanja mokrih postojanosti (obrada Cu solima ili K-bikromatom) te oplemenjivanja i njege tekstila, čime se znatno poboljšavaju svojstva vlakana ili gotovog tekstilnog proizvoda. U postupcima bojadisanja glavni izvori teških metala su metalkompleksna bojila kod kojih je ion metala (Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Fe) sastavni dio molekule bojila. Ioni metala često se koriste i kao oksidacijska sredstva za moćilska ili sumporna bojila (K- i Na-bikromat) ili nakon bojadisanja direktnim bojilima. Koriste se i kao metalni katalizatori za umrežavanje smola u procesima proizvodnje umjetnih vlakana (Sb, Sn, Zn, Cu), te za za kondenzaciju smola (Zn i Al). Nadalje se koriste u obliku organometalnih spojeva u svrhu vrlo efikasne higijenske obrade tekstila, zatim za otežavanje prirodne svile ili za poboljšanje nekih svojstava poput čvrstoće. U nekim procesima oplemenjivanja također se koriste za dobivanje vodoodbojnih svojstava, pri obradi protiv gorenja tekstila, pri obradi protiv mikroorganizama, za metaliziranje itd. [8].

Tehničke kemikalije, koje se upotrebljavaju u tehnološkim procesima, često sa sobom unose male količine metala u postupke obrade. Izvori onečišćenja mogu biti i cijevi, uređaji i aparati ili neadekvatno pripremljena procesna voda.

Primjećen je veći afinitet vunenog materijala prema metalnim ionima u odnosu na pamuk [9]. Tako kapacitet izmjene za pamučni materijal iznosi $K_i = 5,6 \mu\text{mol/g}$ materijala a za vuneni čak $K_i = 45 \mu\text{mol/g}$ materijala.

To se može povezati s kemijskim sastavom i morfološkom strukturom vunenog vlakna. Vuneno vlakno ima izrazito visoku voluminoznost a time i veliku sposobnost sorpcije. Pretpostavlja se da se najveći dio iona metala ionski izmjenjuje na slobodnim karboksilnim i hidroksilnim skupinama, iako je moguće i koordinativno vezanje na slobodne amino skupine [9,10]. Zbog tog efekta mogu i niske koncentracije metalnih iona izazvati oštećenja vlakna gdje dolazi do postepenog gomilanja iona metala, pa se dostižu količine koje izazivaju negativne efekte.

Iz navedenih činjenica uočava se potreba za kontinuiranim praćenjem iona željeza i u sirovinama, kemikalijama i u procesnim i otpadnim vodama.



Slika 2. Vežanje iona željeza i bakra na vuneni i pamučni materijal [9]

2.3. Maksimalno dopuštene koncentracije metalnih iona

Izvori toksičnih metalnih iona su prije svega metalokompleksna bojila. Teški metali sastavni su dio kromofora, djela molekule bojila koji je odgovoran za obojenje. Moguće ih je odrediti tek nakon potpunog otapanja, ekstrakcijom, u eulatu. Teški metali se mogu estrahirati i s umjetnom kiselom otopinom znoja, a njihov sadržaj u ekstraktu određuje se spektrometrijskim metodama. Tekstilni materijal mora ispunjavati opće i specijalne uvjete, a odobrenja daju isključivo ÖKO-TEX instituti [9]. Granične vrijednosti koncentracija teških metala razlikuju se prema klasi proizvoda. Naročito se pozornost posvećuje odjeći za djecu, pa su i vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) za dječju odjeću vrlo niske.

Tablica 2. Vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) određenih metala za dječju i ostalu odjeću prema Öko-tex Standardu [7]

Metal	MDK za dječju odjeću (ppm)	MDK u izravnom kontaktu s kožom (ppm)	MDK u neizravnom kontaktu s kožom (ppm)	MDK za dekorativni materijal (ppm)
Cu	25,0	50,0	50,0	50,0
Co	1,0	4,0	4,0	4,0
Ni	1,0	4,0	4,0	4,0
Cr	1,0	2,0	2,0	2,0
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1
Pb	0,2	1,0	1,0	1,0

Iz prethodne je tablice vidljivo da su ti zahtjevi vrlo strogi. O strogosti tih standarda najbolje pokazuje usporedba s maksimalno dozvoljenim koncentracijama tragova teških metala u vodi za piće (tablica 3.).

Tablica 3. Maksimalno dozvoljene koncentracije nekih metala u vodi za piće i tehnološkim otpadnim vodama [11, 12].

Metal	Voda za piće (µg/L)	Granične vrijednosti	
		Površinske vode (mg/L)	Sustav javne odvodnje (mg/L)
Aluminij	150	3	-
Bakar	2000	0,5	0,5
Cink	3000	2	2
Kadmij	5,0	0,1	0,1
Kobalt	-	1	1
Kositar	5	2	2
Krom ukupni	50	0,5	0,5
Krom(VI)	-	0,1	0,1
Mangan	50	2	4,0
Nikal	20	0,5	0,5
Olovo	10	0,5	0,5
Srebro	10	0,1	0,1
Živa	1,0	0,01	0,01
Željezo	200	2	-

2.4. Krom

Krom je sjajan, bijeli, tvrdi metal, kemijski vrlo otporan [13]. Otapa se u razrijeđenoj kloridnoj i sulfatnoj kiselini. U nitratnoj kiselini se ne otapa zbog pasiviziranja površine, tako da postaje otporan i prema drugim mineralnim kiselinama.

U svojim spojevima krom postoji u više oksidacijskih stanja: od dvovalentnog do šesterovalentnog. Poznati su sljedeći ioni kroma karakterističnih obojenja:

- Cr^{2+} → modar
- Cr^{3+} → zelen
- $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ → zelen
- CrO_4^{2-} → žut
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ → narančast

U otopinama, krom se pojavljuje u trovalentnom i šesterovalentnom obliku. Cr(VI) je toksičan zbog visokog stupnja oksidacije, te lako ulazi u biološke membrane. Zbog toga se ovaj oblik kroma smatra kancerogenim. Zbog toga što je krom(VI) toksičan, kancerogen i mutagen za žive organizme, oštećuje jetru, uzrokuje kongestiju pluća, iritaciju kože i nastanak čira, potrebno ga je odstraniti iz otpadnih voda prije nego dođe do njegova ispuštanja u vodeni sustav. S druge strane, trovalentni krom, Cr(III), je 300 puta manje toksičan od kroma(VI). On je ključan nutrijent za mnoge životinjske i biljne vrste, no i on može uzrokovati alergijske reakcije na kožu, te može biti kancerogen [15].

Hidratizirani Cr(VI) postoji u pet vrsta: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a njihova raspodjela ovisi o pH vrijednosti otopine i ukupnoj koncentraciji kroma. Ako otopina nije dovoljno kisela ili alkalna, varijacije u vrijednosti pH mogu uzrokovati značajne promjene u ravnoteži $\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ [13 - 16].

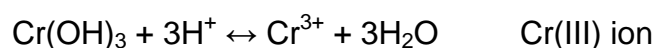
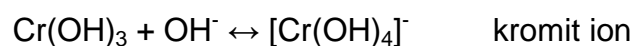
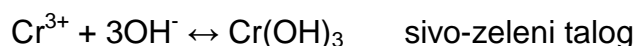
Krom se nalazi u više oksidacijskih stanja ali su Cr(III) i Cr(VI) tehnički najvažnija oksidacijska stanja u prirodnim vodama. Cr(III) je mnogo stabilniji, te tvori stabilne komplekse i važan je nutrijent za ljude. U ljudskom metabolizmu otkriven kao dio tzv. "glukoza-tolerans faktora", što je spoj koji je potreban za održavanje normalne koncentracije glukoze u krvi i rad inzulina. Krom kao dio

ovog kompleksa djeluje sinergistički s inzulinom kako bi omogućio primanje glukoze i njen ulazak u stanicu [17].

2.4.1. Krom (III)

Trovalentni oblik kroma nema toksično djelovanje na ljudski organizam. Najnovija ispitivanja su pokazala da trovalentni krom uzrokuje povećanje efikasnosti inzulina [18]. Time trovalentni krom postaje vrlo važan nutrijent, jer inzulin kontrolira vrlo važne metaboličke procese tj. metabolizam glukoze. Ujedno regulira apsorpciju i iskorištenje masnih kiselina i amino kiselina.

Predstavnik ovog stupnja oksidacije kroma je ljubičasti hidratizirani $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ od kojega se odvodi mnogo kromovih spojeva [13]. Svi se ti spojevi odlikuju velikom stabilnošću. Poznato je i mnogo kompleksnih spojeva, koji s kromom(III) tvore stabilne komplekse. Hidroksid ion s kromom (III) taloži zelenkasto sivi talog $\text{Cr}(\text{OH})_3$, koji je topljiv u kiselinama i u lužinama (amfoternost).



U tablici 4. prikazani su neki teško topljivi spojevi kroma i njihove konstante produkata topljivosti.

Tablica 4. Teško topljivi spojevi trovalentnog kroma [18]

Teško topljivi spojevi kroma	pK_{pt}
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	30,2
CrAsO_4	20,1
CrPO_4	22,6

Trovalentni ion kroma tvori i stabilne komplekse sa EDTA ($\text{pK}_1 = 24$). Oksidativna sredstva oksidiraju krom (III) u lužnatim otopinama.

2.4.2. Krom (VI)

Za razliku od trovalentnog kroma, njegov šesterovalentni oblik vrlo je toksičan a upravo se taj oblik najčešće susreće u tekstilnoj industriji. Krom je sastavni dio nekih bojila (npr. metalokompleksna, reaktivna) i sudionik u reakcijama s kromnim bojama. Zbog svoje toksičnosti i vrlo složenog kemijskog ponašanja, krom ima dokazano štetno djelovanje koje se očituje u pojavi kontaktnog dermatitisa, iritaciji sluznice oka, perforaciji nosnog septuma, bronhijalnoj astmi, karcinomu bronhija te oštećenje jetre i bubrega. Stoga se krom nastoji sve manje upotrebljava u procesima oplemenjivanja i bojadisanja odnosno, njegovi se spojevi nastoje se izbjeći [19].

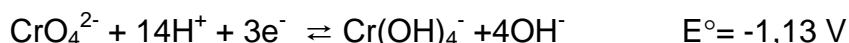
Šesterovalentni krom je najčešće u spojevima kao kromat $(\text{CrO}_4)^{2-}$ ili dikromat $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ ion. Kromat ion je žute boje i tetraedarske strukture. U kiselom mediju žuta boja otopine kromata mijenja se u narančastu zbog stvaranja dikromat iona:



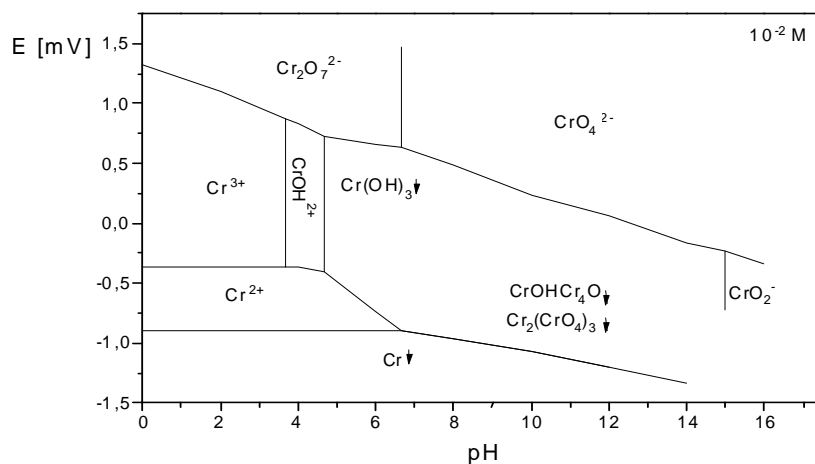
Dikromat ion je u kiselom mediju vrlo jako oksidacijsko sredstvo:



Kromat ion je u lužnatom slabo oksidacijsko sredstvo:



Na slici 3. prikazan je oksido-redukcijski sustav ionskih vrsta kroma u ovisnosti o pH vrijednosti otopine. Položaj ravnoteže ovisi o pH otopine.



Slika 3. Oksido- redukcijski sustavi kroma u ovisnosti o pH otopine [18]

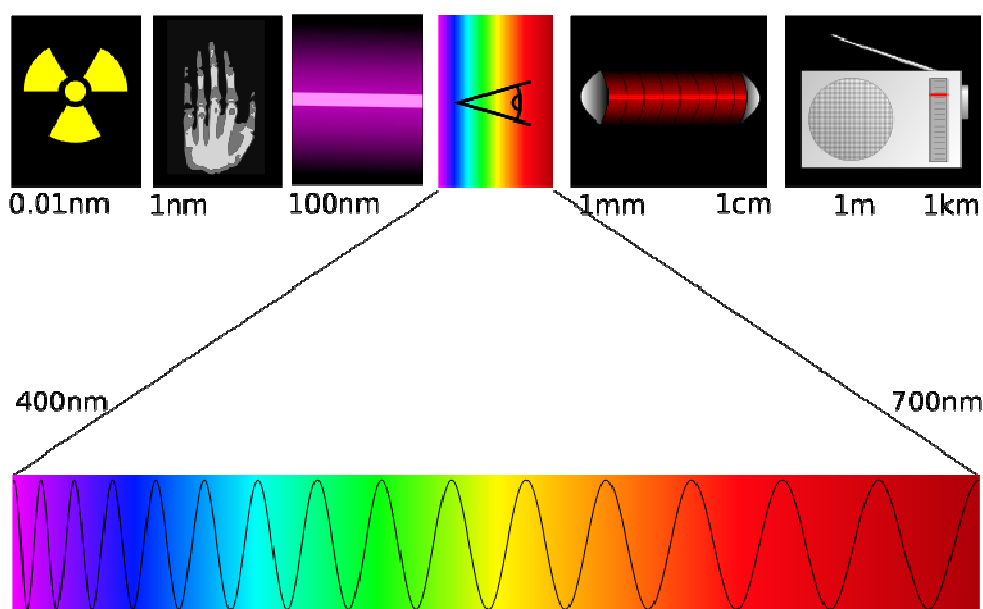
3. METODA RADA

3.1. Spektrometrija

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja se bavi dobivanjem informacije o kemijskom sastavu tvari i strukturi tvari na temelju energetske promjene što se događaju u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama kao rezultat njihove interakcije s elektromagnetskim zračenjem ili sa česticama.

Elektromagnetsko zračenje je vrsta energije koja se prenosi kroz prostor najvećom mogućom brzinom (brzinom svjetlosti). Elektromagnetski spektar (slika 4.) obuhvaća veliko područje valnih duljina i energija. Što je energija EMZ veća to je valna duljina manja [20].

Područje zračenja koje opaža ljudsko oko, vidljivi dio spektra, tek je vrlo mali dio cijelog spektra i proteže se približno od 380 – 780 nm. Raspored slijeda boja u vidljivom djelu spektra, obzirom na smanjenje valne duljine, je slijedeći: crvena, narančasta, žuta, zelena, plava, indigo plava, ljubičasta.



Slika 4. Spektar elektromagnetskog zračenja

Spektrofotometrija je svaki postupak snimanja spektra, tj. intenziteta izdvojenih dijelova nekog zračenja o ovisnosti o nekom njegovom svojstvu (energiji, valnoj duljini, frekvenciji).

3.1.1. Apsorpcijska spektrofotometrija

Apsorpcijska spektrofotometrijska analiza temelji se na sposobnosti atoma, iona i molekula da apsorbiraju zračenje. Količina apsorbiranog zračenja je kvantitativna mjera za koncentraciju apsorbirajuće tvari, dok se energija apsorbiranog zračenja (ΔE), koja određuje prirodu apsorbirajuće tvari, može izraziti veličinom:

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

gdje je: h - Planckova konstanta, $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

ν - frekvencija zračenja

Spektrofotometrijska analiza u užem smislu riječi podrazumijeva apsorpcijsku spektrofotometrijsku analizu monokromatskim zračenjem u ultraljubičastom (UV) i vidljivom (VIS) području spektra, 190-1000 nm. Ispitivanja svih apsorbirajućih tvari (anorganskih i organskih atoma iona i molekula) vrše se pretežno u otopinama [20].

Poznato je da pojedine tvari ili nisu obojene ili je intenzitet njihove boje slab. U tom slučaju, pri njihovoj analizi, spektrofotometrijska metoda ne daje zadovoljavajuće rezultate. Da bi se postigao odgovarajući intenzitet boje, koriste se određene kemijske reakcije, koje ispitivanoj tvari daju intenzivno obojenje. To su najčešće ili reakcije kompleksiranja, kada kao rezultat nastaju intenzivno obojeni kompleksi ili reakcije oksido-redukcije, pri kojima se promjenom ionskog stanja stvara ionski oblik s jako izraženim apsorbirajućim svojstvima. Dakle, apsorpcijska spektrofotometrija temelji na fizikalnom fenomenu apsorpcije svjetlosti, ali dio njene primjene pripada kemijskim reakcijama, prije svega reakcijama kompleksiranja.

Apsorpcija ultraljubičastog i vidljivog zračenja vrlo je važna i za kvantitativnu analizu anorganskih spojeva, posebno metalnih kompleksa. Intenzivna boja metalnih kompleksa može se pripisati apsorpciji uzrokovanoj prijenosom naboja. Takve prijelaze mogu ostvariti kompleksni spojevi u kojima metalni ion i ligandi imaju, s obzirom na elektrone, različita svojstva, jedan elektron-donorska, a drugi elektron-akceptorska.

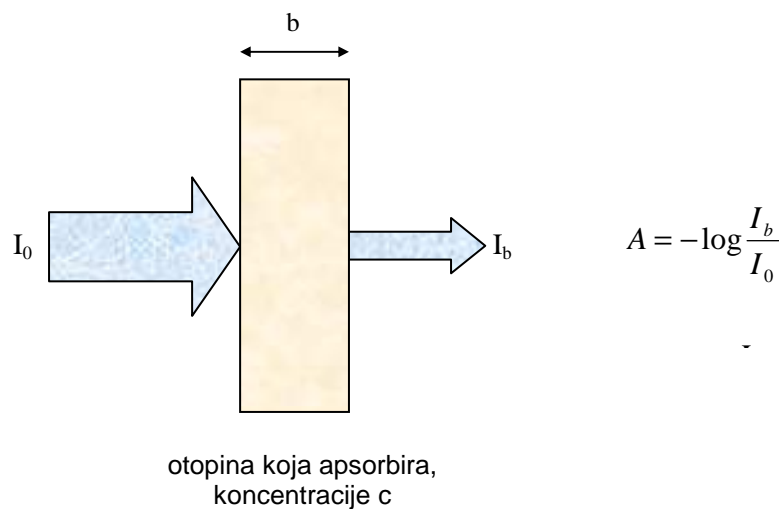
Osnovni princip spektrofotometrijske metode osniva se na Beerovom zakonu. Proučavajući apsorpciju svjetlosti u obojenim otopinama, A. Beer je

došao do zakonitosti, da promjena intenziteta zračenja pri prolasku kroz obojenu otopinu ovisi o debljini sloja obojene otopine i koncentraciji ispitivane tvari [20, 21].

Beerov zakon opisuje apsorpciju monokromatskog i paralelnog upadnog snopa zračenja u homogenoj sredini. Ako se intenzitet upadnog zračenja označi sa I_0 , intenzitet propuštenog zračenja sa I_b , debljinu sloja koji apsorбира sa b i koncentraciju molekula koje apsorbiraju sa c , onda matematički izraz Beerovog zakona glasi:

$$I_b = I_0 \cdot 10^{-\epsilon bc} \quad (2)$$

gdje je: ϵ - molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{m}^2\text{mol}^{-1}$)



Slika 5. Smanjenje intenziteta zračenja nakon prolaska kroz otopinu koja apsorбира

Odnos intenziteta izlaznog (I_b) i ulaznog (I_0) zračenja naziva se **transparencija T** i ona se često izražava u postocima:

$$T = \frac{I_b}{I_0} \cdot 100 (\%) \quad (3)$$

Negativni logaritam transparencije naziva se **apsorbancija A** (ekstinkcija):

$$A = -\log T \quad (4)$$

Beerov zakon izražava linearnu ovisnost između apsorbcije i koncentracije molekula koje apsorbiraju u otopini i nizom transformacija prethodnih jednadžbi dobiva se pojednostavljena formulu Beerovog zakona:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (5)$$

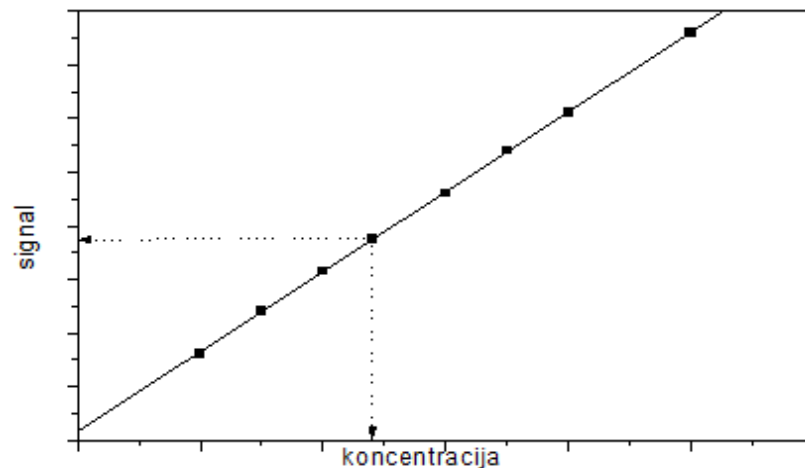
Molarni apsorpcijski koeficijent karakterizira vjerojatnost, da čestica apsorbira upadni kvant zračenja.

Prema Beerovu zakonu dijagram ovisnosti apsorbancije o množinskoj koncentraciji trebao bi dati pravac s nagibom $\varepsilon \cdot b$ koji prolazi ishodištem.

Odstupanje od Beerova zakona nastaje i zbog toga što nisu uvijek ispunjeni uvjeti pod kojima zakon vrijedi, tj. da apsorpcija bude jedini mehanizam interakcije elektromagnetskog zračenja i analita, da se primjenjuje monokromatsko zračenje, da otopljene apsorbirajuće kemijske vrste djeluju jedna o drugu neovisno, te da apsorpcija bude ograničena na uzorak jednolika presjeka [21].

3.1.2. Baždarni dijagrami

Baždarni dijagrami se rade na slijedeći način: uzme se niz tvari u kojima je koncentracija određivane tvari poznata. Takvi standardi za baždarenje se mjere pogodnim analitičkim instrumentom pod istim uvjetima kao što se mjeri i nepoznata količina analita u nekom uzorku. Kada se jednom izradi baždarni pravac, koncentracija analita u bilo kojem uzorku jednostavno se očitava iz pravca, kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6. Baždarni pravac

Prilikom izrade baždarnog dijagrama pretpostavlja da standardi za baždarenje pokrivaju cijelo područje koncentracija potrebnih za daljnju analizu. Od izuzetne je važnosti uključiti u baždarni pravac i vrijednost slijepe probe. Slijepa proba sadrži ista otapala, reagense itd. kao i standardi za baždarenje samo što ne sadrži tvar koju se određuje. Iako je za očekivati da bi signal

slijepe probe bio nula, neki put to i nije tako. Signal slijepe probe je također predmet pogrešaka kao i sve ostale točke baždarne krivulje. Zbog toga nije poželjno oduzimanje signala slijepe probe od ostalih mjerenja. Oduzimanje signala slijepe probe od ostalih signala prije izrade baždarnog pravca daje pogrešnu sliku o pogreškama u procesu baždarenja. Također je bitno spomenuti da se kod izrade baždarnog pravca na y-os stavlja signal iz instrumenta a standardne koncentracije na x-os. Na osnovu navedenog može se pretpostaviti da će se sve pogreške javljati samo na y-osi. Standardne otopine se u principu mogu napraviti s pogreškom od oko 0,1 % pa čak i manje dok mjerenja na instrumentu imaju koeficijent korelacije od oko 2-3 % i više. Iz toga slijedi da je pogreška na x-osi nazatna u odnosu na pogrešku na y-osi.

Jednadžba baždarnog pravca može se prikazati jednadžbom:

$$y = a + bx \quad (6)$$

gdje je: b - nagib pravca

a - odsječak na osi y .

Pojedine točke na pravcu se označavaju kao (x_1, y_1) – najčešće za očitavanje slijepe probe), (x_2, y_2) , (x_3, y_3) ... (x_i, y_i) ... (x_n, y_n) tj. n točaka na pravcu. Sredina svih x veličina označava se kao \bar{x} a sredina svih y veličina kao \bar{y} . Točka na grafu (c) poznata je kao "centroid" svih točaka [22].

3.1.3. Izbor spektrofotometrijskog reagensa za analizu

Za određivanje sadržaja kroma postoji cijeli niz organskih i anorganskih reagensa čiji su principi određivanja dobro opisani u literaturi. Najpogodniji za kvantitativno određivanje kroma su: 1,5-difenilkarbazid (DFK), ksilenol oranž, kromazurol S, hidroksilamin, hidroklorid, 4-(2-piridilazo)rezorcinol (PAR), itd.

Prema hrvatskim normama teški metali se najčešće u vodama I tekstilnim materijalima određuju spektrometrijski, metodom apsorpcijske spektrometrije ili induktivno spregnute plazme, ovisno o vrsti vode, odnosno tekstilnom materijalu, o očekivanom koncentracijskom području, smetnajma i opremljenosti laboratorija.

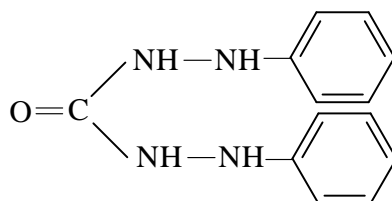
Tablica 5. Pregled nekih normi za određivanje kroma

HRN ISO 11 083 : 1998	Kvakoća vode – određivanje kroma (VI) – spektrometrijska metoda s 1,5 – difenilkarbazidom (ISO 11 083 : 1994). Metoda je primjenjiva za određivanje kroma (VI) u raznim vrstama voda, u koncentracijskom području od 0,05 mg/L do 3 mg/L. Više koncentracije mogu se odrediti razrijeđivanjem uzorka.
HRN EN ISO 5398-1:2008	Koža - Kemijsko određivanje sadržaja kromovih oksida - 1. dio: Metoda titracije (ISO 5398-1:2007; EN ISO 5398-1:2007) Leather - Chemical determination of chromic oxide content -- Part 1: Quantification by titration (ISO 5398-1:2007; EN ISO 5398-1:2007)
HRN EN ISO 5398-2:2010	Koža - Kemijsko određivanje sadržaja kromovih oksida - 2. dio: Mjerenje količine kolorimetrijskim određivanjem (ISO 5398-2:2009; EN ISO 5398-2:2009) Leather - Chemical determination of chromic oxide content -- Part 2: Quantification by colorimetric determination (ISO 5398-2:2009; EN ISO 5398-2:2009)
HRN EN ISO 5398-3:2008	Koža -- Kemijsko određivanje sadržaja kromovih oksida -- 3. dio: Metoda atomske apsorpcijske spektrometrije (ISO 5398-3:2007; EN ISO 5398-3:2007) Leather - Chemical determination of chromic oxide content -- Part 3: Quantification by atomic absorption spectrometry (ISO 5398-3:2007; EN ISO 5398-3:2007)
HRN EN ISO 5398-4:2008	Koža - Kemijsko određivanje sadržaja kromovih oksida -- 4. dio: Metoda s induktivno spregnutom plazmom -- Optički emisijski spektrometar (ICP-OES) (ISO 5398-4:2007; EN ISO 5398-4:2007) Leather - Chemical determination of chromic oxide content -- Part 4: Quantification by inductively coupled plasma -- Optical emission spectrometer (ICP-OES) (ISO 5398-4:2007; EN ISO 5398-4:2007)
DIN EN ISO 17075:2008	Koža - Kemijska ispitivanja - Određivanje sadržaja kroma(VI) (ISO 17075:2007; EN ISO 17075:2007) Leather - Chemical tests - Determination of chromium(VI) content (ISO 17075:2007; EN ISO 17075:2007)
HRN EN ISO 17072-2	Koža - Kemijsko određivanje sadržaja metala - 2. dio: Ukupan sadržaj metala (ISO 17072-2:2011; EN ISO 17072-2:2011) Leather - Chemical determination of metal content - Part 2: Total metal content (ISO 17072-2:2011; EN ISO 17072-2:2011)

Jedna od najčešće korištenih metoda za određivanja kroma je spektrofotometrijsko određivanje s 1,5 – difenilkarbazidom. Zbog

jednostavnosti, učinkovitosti i osjetljivosti, navedena metoda je propisana i normama kao što je prikazano u prethodnoj tablici.

3.1.3.1. 1,5 – difenilkarbazid



Slika 7. Molekula 1,5 – difenilkarbazida

1,5 – difenilkarbazid (slika 8.) je bijeli kristalni prašak koji poružičasti u prisutnost zraka. Topljiv je u vrućem etanolu, acetonu i ledenoj octenoj kiselini, djelomično je topljiv u vodi a netopljiv u eteru. Koristi se za fotometrijska određivanja metalnih iona, kao što su npr.: krom (Cr), kadmij (Cd), magnezij (Mg) te molibden (Mo). Obojene komplekse s 1,5 – difenilkarbazidom daju i kobalt (Co), nikal (Ni), olovo (Pb), srebro (Ag) i bakar (Cu), ali s vrlo niskom osjetljivošću.

Građa samog kompleksa s metalnim ionima varira. Tako na primjer kadmij i bakar daju kelatne komplekse dok se kod određivanja kroma prvo zbiva oksidacija 1,5 – difenilkarbazida u 1,5 – difenilkarbazon koji zatim tvori kompleks crveno-ljubičaste boje s ionima Cr(VI).

Reakcija s 1,5 – difenilkarbazidom je vrlo osjetljiva i visoko selektivna, pa je upravo zbog toga pogodna za određivanje malih količin kroma. Kako s 1,5 – difenilkarbazidom stvara kompleks samo s Cr(VI) ionom, prije nastajanja kompleksa potrebno je eventualno prisutni Cr(III) ion oksidirati. U tu svrhu najčešće se koriste amonijev persulfat ili kalijev permanganat. Nastajanje kompleksa kvantitativno se odvija u sulfatno kiselom mediju.

Alkalijski i zemnoalkalijski metali ne interferiraju. 10 puta veće koncentracije Mo(VI) i Cu u odnosu na Cr smetaju [23].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Pribor

- laboratorijske čaše od 50 mL i 100 mL;
- stakleni štapić;
- boca štrcaljka;
- kapaljka;
- menzura od 5 mL;
- odmjerne tikvice od 50 mL, 100 mL i 1000 mL;
- trbušaste pipete od 1,00 mL, 2,00 mL, 3,00 mL, 5,00 mL i 10 mL;

4.2. Kemikalije

- temeljna standardna otopina Cr(III) iona, 50 mg/L;
- temeljna standardna otopina krom Cr(VI) iona , 50 mg/L;
- HCl, konc., Kemika;
- NaOH;
- H₂SO₄ (1:1), Aldrich;
- KMnO₄, titrival, 0,02 M, Kemika;
- 1,5 – difenilkarbazid, Kemika
- Standardna puferska otopina, pH = 4,01 ± 0,01;
- Standardna puferska otopina, pH = 6,87 ± 0,01.

4.3. Mjerni uređaji

4.3.1. Spektrofotometar Lambda 20

Spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer, dvoznačni s monokromatorom optičkom mrežicom. Radno područje od 190 nm - 1100 nm, s dva izvora elektromagnetskog zračenja (halogena i deuterijeva lampa) i fotodiodom kao detektorom.



Slika 8. Spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer

4.3.1.1. Uvjeti mjerenja

- ↪ Određivanje apsorpcijskog maksimuma:
 - Početna valna duljina: 200 nm
 - Konačna valna duljina: 650 nm
 - Veličina pukotine: 2 nm
 - Brzina: 240 nm / min
 - kiveta radna i referentna: 1,00 cm (kvarcna)
- ↪ Izrada baždarne krivulje:
 - valna duljina: 542 nm
 - Veličina pukotine: 2 nm
 - Brzina: 240 nm / min
 - kiveta radna i referentna: 1,00 cm (kvarcna)

4.3.2. pH metar CG 842



Slika 9. pH metar CG 842, Scott, CG 842 sa elektrodom BlueLine 14 pH, Geräte GmbH, Njemačka,

4.3.2.1. Baždarenje elektrode

Tijekom vremena pH elektrode stare i dolazi do promjene nagiba krivulje pH elektrode. Posljedica toga je netočno izmjerena pH vrijednost ispitivane otopine. Baždarenjem se određuje nagib krivulje elektrode i asimetrija.

Baždarenje se provodi s dvije otopine, točno poznate pH vrijednosti na način da se za prvu točno poznatu pH vrijednost ($\text{pH} = 4,01 \pm 0,01$) očita potencijal i postupak se ponovi za drugu točno poznatu pH vrijednost ($\text{pH} = 6,86 \pm 0,01$). Iz razlike izmjerenih vrijednosti potencijala i iz razlike izmjerenih vrijednosti pH vrijednosti ($\Delta E/\Delta \text{pH}$) odredi se nagib krivulje elektrode. Nagib krivulje ispravne elektrode iznosi $58 - 60,5 \text{ mV/pH}$, a asimetrija $\pm 30 \text{ mV}$.

4.3.3. Analitička vaga



Slika 10. Analitička vaga AB204-S, Mettler Toledo

5. PRIPRAVA OTOPINA

5.1. Priprava temeljne standardne otopine kroma (VI) – dikromat, 50 mg/L

Na analitičkoj vazi, preciznosti $\pm 0,0001$ g, odvažuje se točno 0,1414 g kalijeva bikromata ($K_2Cr_2O_7$), te se prenese u odmjernu tikvicu od 1000 mL i razrijedi destiliranom vodom do oznake. Tako priređena otopina sadrži 50 mg Cr(VI) u 1 L.

5.1.1. Priprava radne standardne otopine kroma (VI) – dikromat, 5 mg/L

U odmjernu tikvicu od 500 mL otpipetira se 50 mL temeljne standardne otopine kroma (VI) i nadopuni se do oznake destiliranom vodom. Tako priređena otopina sadrži 5,0 mg Cr(VI) u 1 L.

5.2. Priprava temeljne standardne otopine kroma (VI) – kromat, 50 mg/L

Na analitičkoj vazi, preciznosti $\pm 0,0001$ g, odvažuje se točno 0,0934 g kalijeva kromata (K_2CrO_4), te se prenese u odmjernu tikvicu od 500 mL i razrijedi destiliranom vodom do oznake. Tako priređena otopina sadrži 50 mg Cr(III) u 1 L.

5.2.1. Priprava radne standardne otopine kroma (VI) – kromat, 5 mg/L

U odmjernu tikvicu od 500 mL otpipetira se 50 mL temeljne standardne otopine kroma (III) i nadopuni se do oznake destiliranom vodom. Tako priređena otopina sadrži 5,0 mg Cr(III) u 1 L.

5.3. Certificirana referentna otopina kroma (III) 1000 mg/L

U ovom radu korištena je certificirana standardna otopina kroma(III) za atomsku apsorpcijsku spektrometriju, Perkin Elmer, koncentracije 1000 mg/L.

5.3.1. Priprava radne standardne otopine kroma (III), 5 mg/L

U odmjernu tikvicu od 1000 mL otpipetira se 5,0 mL certificirane referentne otopine kroma (III) i nadopuni se do oznake destiliranom vodom. Tako priređena otopina sadrži 5,0 mg Cr(III) u 1 L.

5.4. Priprema standardne otopine KMnO_4 , $c = 0,02 \text{ M}$

Otopina KMnO_4 je pripravljena iz titrivala prema propisu proizviđača.

5.5. Priprava 0,25 % otopine 1,5 – difenilkarbazida (DFK)

U 100 mL acetona otopiti 0,25 g 1,5 – difenilkarbazida. Otopinu prenijeti u tamnu staklenu bočicu za reagens.

5.6. Priprava 1:1 otopine H_2SO_4

- $V_{\text{otopine}} = 100 \text{ mL}$
- $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,96 \%$
- $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \times 10^3 \text{ g/L}$
- $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ g/mol}$
- $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ mL}$
- $V(\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ mL}$

5.7. Priprava sustava za mjerenje

5.7.1. Ispitivanje utjecaja pH vrijednosti otopine na izgled apsorpcijske krivulje dikromat i kromat iona

U čašu od 50mL otpipetira se određena količina standardne otopine kromata ili dikromata. Otopina se razrijedi sa destiliranom vodom do 30 mL, te se otopinama H_2SO_4 i NaOH podesi pH vrijednost od 2 do 10. Nakon toga otopina se prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, nadopuni do oznake, promućka i snimaju se apsorpcijske krivulje.

5.7.2. Spektrofotometrijsko određivanje kromat i bikromat iona (kolorimetrija)

Vodne otopine CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iona su intenzivno obojene, te je veće koncentracije kroma moguće je odrediti izravno iz otopine. U tu svrhu priređene su radne standardne otopine dikromat iona od 1 do 10 ppm, pH je podešen na 9 te su snimane apsorpcijske krivulje i načinjen je baždarni pravac.

5.7.3. Ispitivanje utjecaja pH vrijednosti otopine na izgled apsorpcijske krivulje 1,5 difenilkarbazida

U čaše od 50 mL otpipetira se 2 mL 0,25 % otopine difenilkarbazida. Otopina se razrijedi sa destiliranom vodom do 30 mL, te se otopinama H_2SO_4 i NaOH podesi pH vrijednost od 2 do 10. Nakon toga otopina se prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, nadopuni do oznake, promućka i snimaju se apsorpcijske krivulje.

5.7.4. Ispitivanje utjecaja pH vrijednosti otopine na izgled apsorpcijske krivulje kompleksa kroma s 1,5 difenilkarbazidom

U čaše od 50 mL otpipetira se 10 mL otopine Cr(VI), koncentracije 5 mg/L. Otopina se razrijedi sa destiliranom vodom do 30 mL, te se otopinama H_2SO_4 i NaOH podesi pH vrijednost od 2 do 10. Nakon toga otopina se prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, doda 2 mL otopine DFK, nadopuni do oznake, promućka i snimaju se apsorpcijske krivulje.

5.7.5. Određivanje optimalnog vremena razvijanja kompleksa kroma s 1,5 difenilkarbazidom

U čaše od 50 mL otpipetira se 10 mL otopine Cr(VI), koncentracije 5 mg/L. Otopina se razrijedi sa destiliranom vodom do 30 mL, te se otopinama H_2SO_4 i NaOH podesi pH vrijednost na 2. Nakon toga otopina se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, doda 2 mL otopine DFK, nadopuni do oznake, promućka te se tijekom 120 minuta prati formiranje kompleksa u Time Drive modu spektrofotometra.

5.7.6. Određivanje optimalne koncentracije 1,5 difenilkarbazida

Od temeljne standardne otopine $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ koncentracije 50 mg/L, pripremi se radna otopina koncentracije 5 mg/L. U čašu od 50 mL otpipetira točno određen volumen standardne otopine kroma, tako da koncentracija kroma iznosi 1 mg/L, odnosno 5 mg/L. Destiliranom vodom se dopuni do 30 mL, podesi se pH na 2 te se u standardne otopine kroma doda 1,5 – difenilkarbazida u koncentracijskom području od 0,05 g/L 0,1 g/L, 0,15 g/L, 0,20 g/L i 0,25 g/L. Otopina se prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL te se snimaju apsorpcijske krivulje.

5.7.7. Postupak spektrofotometrijskog određivanja iona kroma s 1,5 difenilkarbazidom

Od temeljne standardne otopine $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ koncentracije 50 mg/L, pripremi se radna otopina koncentracije 5 mg/L. Zatim se u čašu od 50 mL otpipetira točno određena koncentracija prema tablici 6. Destiliranom vodom se dopuni do 30 mL, podesi se pH na 2 te se u otopinu doda još 2 mL 1,5 – difenilkarbazida. Otopina se prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL te se snimaju apsorpcijske krivulje.

Tablica 6. Sastav otopina za spektrofotometrijsko određivanje kroma s difenilkarbazidom

Redni broj	γ (Cr^{6+}) (mg/L)	V (Cr^{6+}) (mL)	V_{DFK} (mL)	pH
0	0	0	2	2
1	0,1	1	2	2
2	0,2	2	2	2
3	0,3	3	2	2
4	0,4	4	2	2
5	0,5	5	2	2
6	0,8	8	2	2
7	1,0	10	2	2
8	1,4	14	2	2
9	1,8	18	2	2
10	2,0	20	2	2

5.7.8. Oksidacija Cr(III) u Cr(VI)

U čašu od 50mL otpipetra se točno određena količina certificirane standardne otopine kroma(III) i nadopuni se vodom do 30mL. U otopinu se doda 2 mL 1:1 H₂SO₄ i zagrije do vrenja. Zatim pažljivo dokapavati 3 kapi KMnO₄ te kuhati 5 minuta. Otopinu ohladiti pod vodom, podesiti pH na 2, te dodati 2mL DFK, otopina se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 mL, nadopuni do oznake, promućka i snimaju se apsorpcijske krivulje. Nakon 20 minuta izmjeriti apsorbanciju.

6. REZULTATI I RASPRAVA

Metalni ioni, prisutni u većim količinama u ionskom stanju mogu ugroziti zdravlje čovjeka, dovesti do ekološki nepovoljnih reakcija u okolišu i do nekontroliranih reakcija u cijelom nizu tehnoloških procesa. Zbog svoje štetnosti na zdravlje čovjeka i okoliš tehnološke procese obrade tekstila treba voditi tako da se, uz minimalne koncentracije iona metala u procesu, postignu zadovoljavajući učinci na gotovom proizvodu. Iz tog je razloga vrlo važno analitički pratiti koncentraciju metala u sirovinama, na materijalu, u kupeljima nakon oplemenjivanja, na gotovom proizvodu i u otpadnim vodama.

S obzirom da je čovjek u neprekidnom kontaktu s odjećom, doneseni su propisi prema kojima su dopuštene granice koncentracija metala na tekstilnim materijalima i odjeći strogo definirane (npr. Öko - Tex Standard 100). Kontrola sadržaja metalnih iona sastavni je dio tehnološkog procesa obrade tekstilnog materijala, a i obveza u skladu s dopuštenim koncentracijama metalnih iona na odjeći za djecu i odrasle te u otpadnim vodama [12].

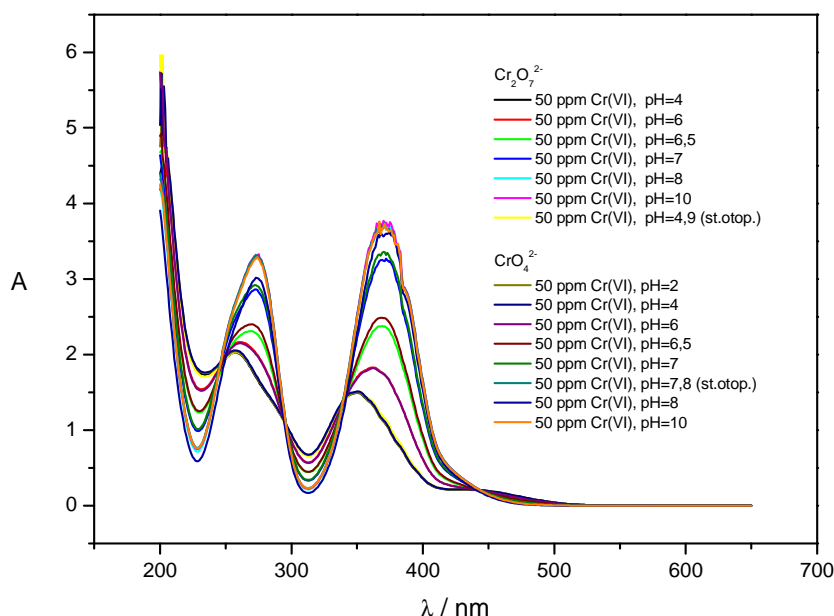
Iz svega rečenog vidljivo je da je potrebno kontinuirano praćenje sadržaja iona metala u postupcima oplemenjivanja tekstila, kako u ekološkom, tako i u ekonomskom smislu.

Krom je metal koji se vrlo često susreće u procesima oplemenjivanja tekstila i pri štavljenju kože. Zbog dokazanog štetnog djelovanja iona kroma, a posebno njegovog šesterovalentnog oblika, neophodno je pratiti kemijski sastav otpadnih voda ali i tekstilnog materijala i predmeta izrađenih od kože, posebno onih dijelova koji dolaze u neposredan dodicaj s kožom.

U ovome je radu razvijena brza, jednostavna, točna, osjetljiva i lako primjenjiva metoda za određivanje iona kroma koji može biti prisutan na odjevnim predmetima, predmetima izrađenim od kože te otpadnim vodama. U tu svrhu razvijena je spektrofotometrijska metoda uz 1,5 – difenilkarbazid kao spektrofotometrijski reagens.

Krom u otopinama može biti prisutan u trovalentnom i šesterovalentnom stanju. Otopina kroma(III) je sivo-modrog obojenja, a kroma(VI) žuta, ukoliko je prisutan kao CrO_4^{2-} , odnosno narančasta ukoliko je prisutan kao $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Poznato je da ionska vrsta kroma ovisi o pH vrijednosti otopine te o elektrokemijskom potencijalu (Slika 3.).

Na slici 10. prikazane su apsorpcijske krivulje CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iona u ovisnosti o pH vrijednosti otopine. Iz zglada apsorpcijskih krivulji vidi se da krivulje imaju dva pika, čiji intenziteti i maksimumi apsorpcije ovise o prisutnoj ionskoj vrsti tj. CrO_4^{2-} ili $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionu. Također se može uočiti da su apsorpcijske krivulje do pH 5 identične, bez obzira da li se radi o CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionu. To je u potpunosti u skladu s literaturnim podacima (Slika 3.) gdje se vidi da pri $\text{pH} > 5$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion prelazi u CrO_4^{2-} . To se ujedno vidi i na slici 11.

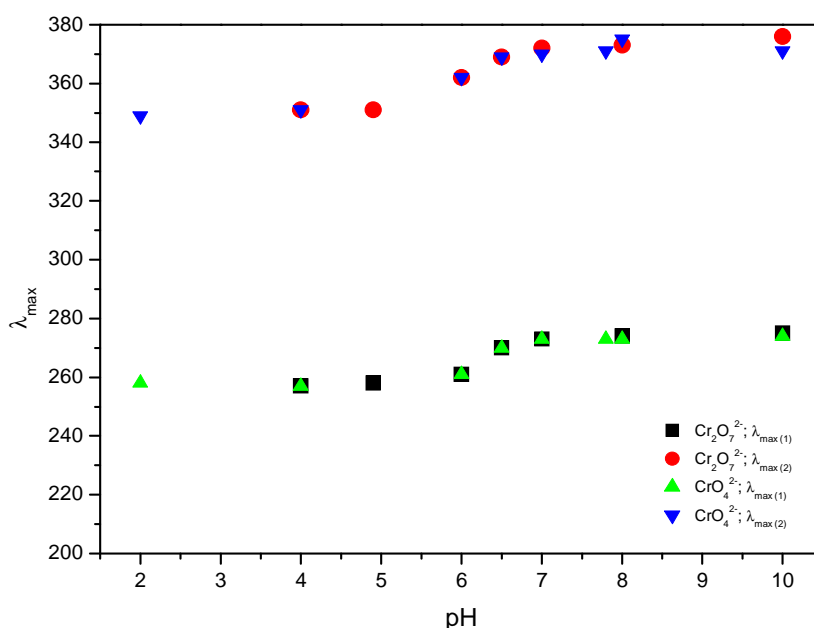


Slika 10. Utjecaj pH vrijednosti otopine na izgled apsorpcijske krivulje dikromat i kromat iona

U otopinama čija je pH vrijednost jednaka ili veća od 9 dolazi do preklapanja krivulja CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iona što znači da je pri tim pH vrijednostima u otopinama prisutan samo CrO_4^{2-} ion, bez obzira na ishodnu standardnu otopinu. Može se zaključiti da je pri pH vrijednostima otopina 5 ili manje od 5 prisutan isključivo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion, pri pH vrijednostima ≥ 9 samo CrO_4^{2-} ion a između pH 5 i 9 nalazi se smjesa CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iona. To se lako uočava i prema promjenama izgleda apsorpcijskih krivulja (Slika 10.), kao i pomaka apsorpcijskih maksimuma prema većim valnim dužinama (Slika 11.). Također je uočena i promjena obojenja otopine kada žuti CrO_4^{2-} ion dodatkom kiseline prelazi u narančasti $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion:



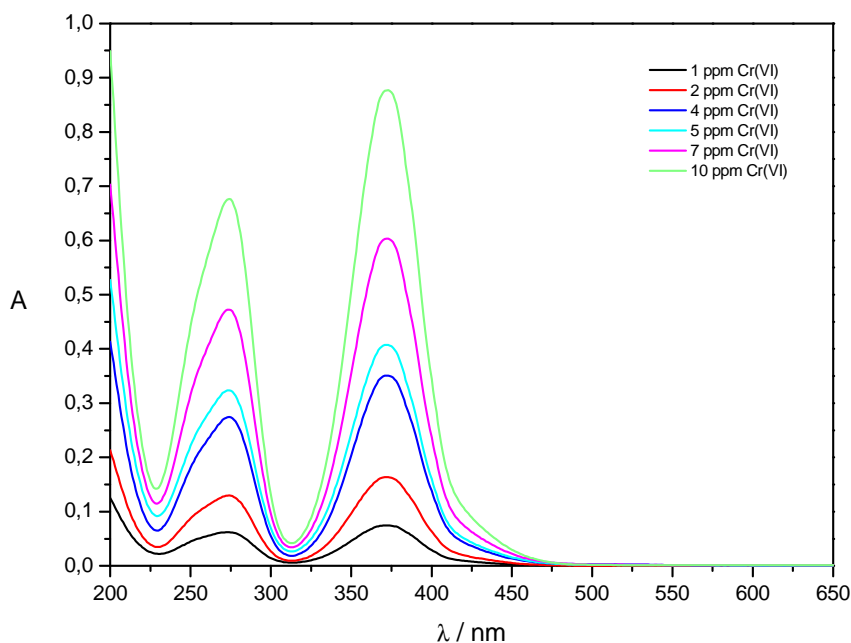
Kao što je već rečeno, položaj ravnoteže ovisi o pH vrijednosti otopine. Dodatkom lužine, narančasta boja dikromat iona prelazi u žuti kromat ion.



Slika 11. Utjecaj pH vrijednosti otopine na pomak maksimuma apsorpcijske krivulje dikromat i kromat iona

Kako da su vodene otopine CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iona intenzivno obojene, moguće je odrediti veće koncentracije kroma izravno iz otopine. Budući da je intenzitet apsorpcijske krivulje najjači pri $\text{pH} \geq 9$, što se vidi sa slike 10., kolorimetrijska određivanja potrebno je provesti upravo pri toj pH vrijednosti otopine, kada je dominantni ion CrO_4^{2-} .

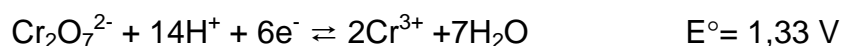
Na slici 12. prikazane su apsorpcijske krivulje za rastuće koncentracije CrO_4^{2-} . Apsorpcijske krivulje imaju dva maksimuma apsorpcije, pri 274 nm i 371 nm, te su pri obje valne duljine izrađeni baždarni pravci koji prikazuju linearnu ovisnost koncentracije o apsorpciji (Slika 13.).



Slika 12. Absorpcijske krivulje kromat iona u ovisnosti o koncentraciji kroma, pH=9

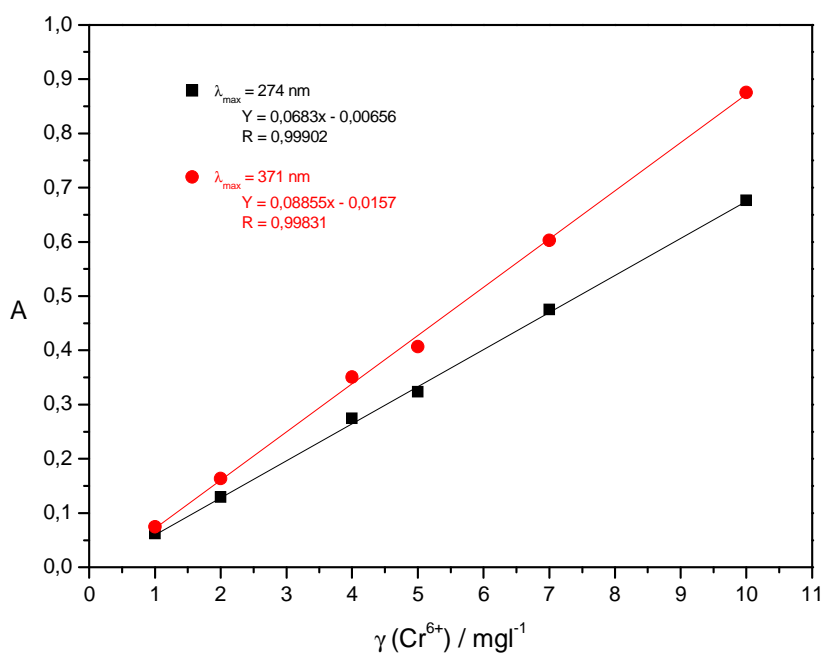
Kao što je vidljivo sa slike 13., baždarni pravac pri 371 nm ima veći koeficijent smjera (veći nagib) te se može zaključiti da je metoda određivanja kroma pri toj valnoj duljini osjetljivija. Ova metoda je vrlo jednostavna za mjerenje jer se sadržaj kroma može odrediti izravnim mjerenjem ispitivane otopine bez dodataka spektrofotometrijskog reagensa ali se njome mogu odrediti isključivo veće količine kroma tj. količine kroma(VI) veće od 1 mg/L. Također, ova metoda se ne može koristiti u prisutnosti iona koji pri višim pH vrijednostima talože teško topljive hidrokside (npr. $\text{Fe}(\text{OH})_3$) i svih onih iona koji su u vodenim otopinama obojeni (npr. Co , Cu , MnO_4^-).

Kolorimetrijsko određivanje dikromata izravno iz otopine onemogućeno je zbog njegovog jakog oksidacijskog djelovanja koje je naročito izraženo u kiselim otopinama a što se vidi po vrijednosti standardnog redoks potencijala



U tom slučaju može oksidirati organsku tvar prisutnu u otopini (otpadnoj vodi, eluatu, ekstraktu) što bi smanjilo koncentraciju šesterovalentnog kroma (negativna pogreška) i dovelo do pogrešnog tumačenja rezultata. Iz tog je razloga neophodno određivanje kroma pri točno određenim pH vrijednostima.

U daljnjem radu, kao otopina Cr(VI), korištena je standardna otopina $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ koncentracije 50 mg/L.



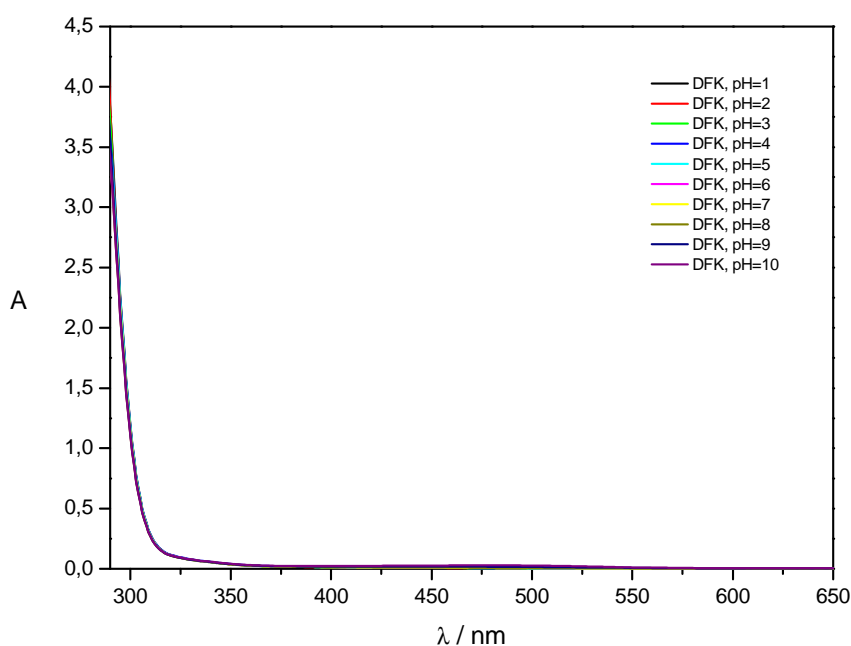
Slika 13. Baždarni dijagram za kolorimetrijsko određivanje kroma, pH = 9

Kao jedna od standardnih metoda za određivanje kroma jest i spektrofotometrijsko određivanje s difenilkarbazidom.

S obzirom na ovisnost ionske vrste kroma o pH vrijednosti otopine, potrebno je odrediti optimalne uvjete i za spektrofotometrijsko određivanje iona kroma s difenilkarbazidom. Difenilkarbazid (DFK) tvori s kromom karakteristično crvenoljubičasto obojen kompleks. Prilikom određivanja kroma s difenilkarbazidom prvo se zbiva oksidacija difenilkarbazida u difenilkarbazon koji tvori kompleks s kromom. Reakcija je vrlo osjetljiva i visoko selektivna pa je upravo zato pogodna za određivanje malih količina kroma.

Zbog prethodno navedene ovisnosti ionske vrste kroma o pH vrijednosti otopine, nastojalo se utvrditi da li promjena pH vrijednosti otopine utječe na nastajanje kompleksa kroma s difenilkarbazidom. U tu svrhu priređene su otopine difenilkarbazida različitih pH vrijednosti, od 1 do 10.

Apsorpcijske krivulje difenilkarbazida pri različitim pH vrijednostima prikazane su na slici 14. iz koje se vidi da promjena pH vrijednosti otopine nema utjecaja na izgled apsorpcijske krivulje tj. sve krivulje se preklapaju.

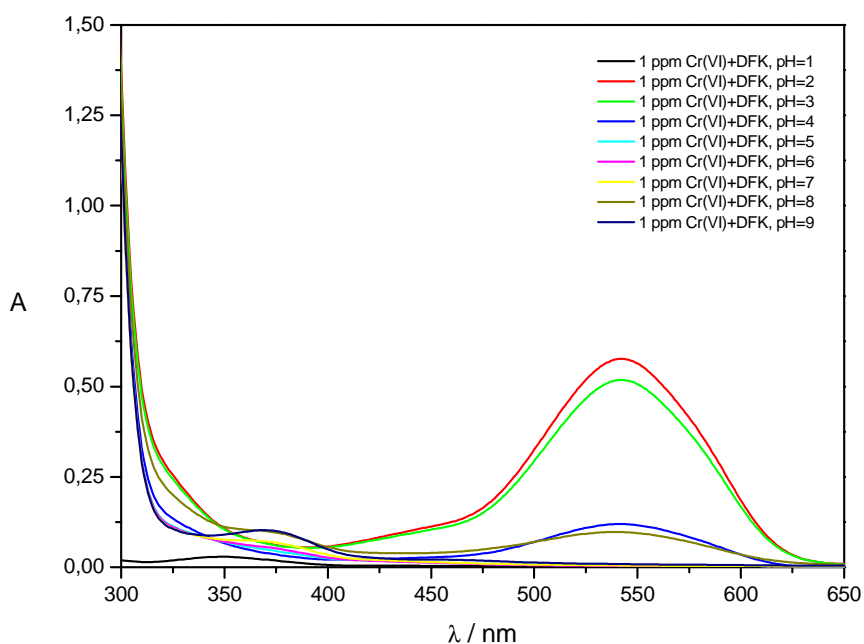


Slika 14. Utjecaj pH vrijednosti otopine na apsorpcijsku krivulju 1,5 difenilkarbazida

Zatim se nastojalo utvrditi da li će i kako utjecati promjena pH vrijednosti otopine na formiranje kompleksa kroma s difenilkarbazidom. U tu svrhu su priređene otopine koncentracije kroma(VI) od 1 ml/L kojima je dodana određena količina difenilkarbazida, a pH vrijednosti podešene od 1 do 10. Tako priređenim otopinama snimane su apsorpcijske krivulje koje su prikazane na slici 15.

Sa slika 15. i 16. uočava se da promjena pH vrijednosti otopine značajno utječe na formiranje kompleksa kroma s difenilkarbazidom. Najveća apsorbancija primijećuje se pri pH vrijednosti 2, (Slika 15. - krivulja označena crvenom bojom), što se uočava i na slici 16. gdje se vidi da navedena otopina ima najjači intenzitet obojenja. Maksimum apsorpcije nalazi se pri 520 nm. Nešto manji apsorpcijski maksimum pri 520 nm ima otopina čija je pH vrijednost 3 a još manji pri pH 4. Pri pH 8 se ponovo primijećuje karakteristično obojenje kompleksa kroma s difenilkarbazidom, što se vidi i prema intenzitetu apsorpcijske krivulje. Zanimljivo je napomenuti da se određivanje kroma(VI) u zaštitnim rukavicama prema normi EN 420:2003, Dodatak B. provodi upravo pri toj pH vrijednosti tj. pri pH 8, iako je uočljivo da je intenzitet obojenja znatno slabiji nego pri pH 2 čime se u stvari smanjuje i osjetljivost metode. Na osnovu

ovih razmatranja, može se zaključiti da je pH 2 optimalna vrijednost za određivanje kroma u vodenim otopinama.



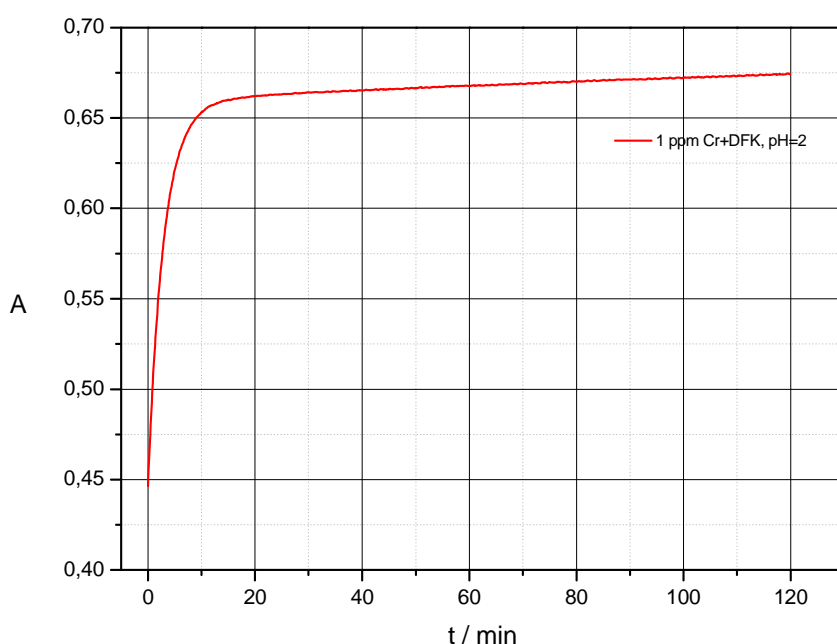
Slika 15. Utjecaj pH vrijednosti otopine na apsorpcijsku krivulju kompleksa kroma s 1,5 difenilkarbazidom



Slika 16. Utjecaj pH vrijednosti otopine na obojenost kompleksa kroma s 1,5 difenilkarbazidom

Kako bi se odredilo optimalno vrijeme za stvaranje kompleksa kroma s 1,5 difenilkarbazidom, otopina od 1 mg/L Cr(VI), kojoj je dodan difenilkarbazid a pH podešen na 2, podvrgnuta je kontinuiranim snimanju apsorpcije tijekom

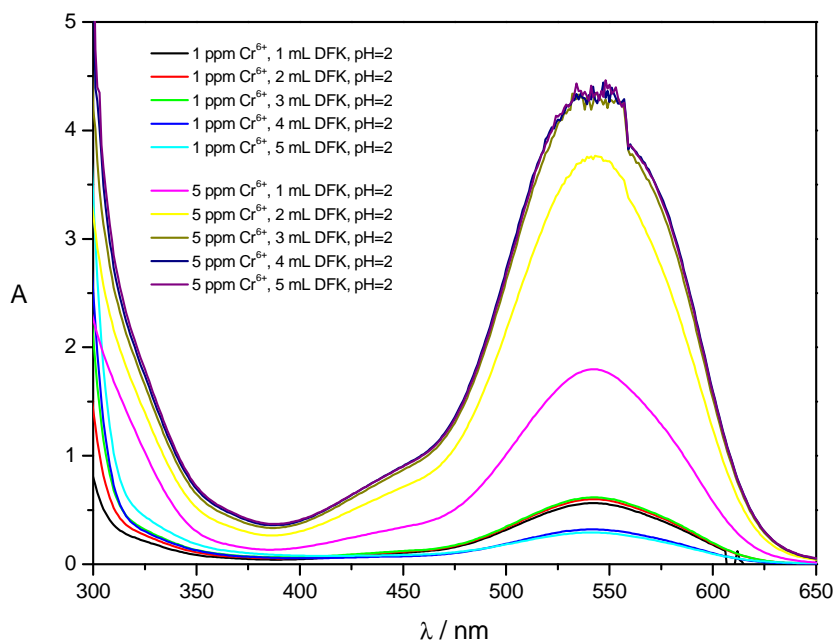
120 minuta. Kao što se može vidjeti sa slike 17., na početku reakcije uočava se nagli porast apsorbancije unutar prvih 10 minuta, kada se u vrlo kratkom vremenu vrijednost apsorbancije značajno poveća. U tom se vremenskom periodu svakako ne bi trebalo provoditi mjerenja. Nakon toga slijedi lagano dostizanje platoa krivulje u vremenu od 20 min, kada se može smatrati da je reakcija nastajanja kompleksa završena. Vrijednost apsorbancije se ustalila nakon 20 minuta iako pokazuje trend blagog rasta. U daljnjim istraživanjima, očitavanja apsorbancije i mjerenja apsorpcijskih krivulje provodila su se uvijek nakon 20, a ne duže od 25 minuta.



Slika 17. Nastajanje kompleksa kroma s 1,5-difenilkarbazidom pri pH=2 u ovisnosti o vremenu

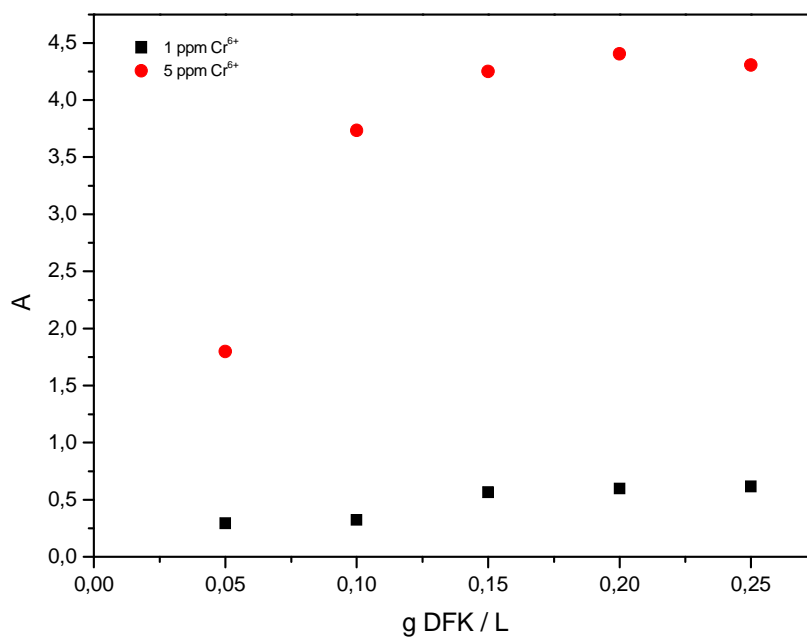
Daljnja ispitivanja bila su usmjerena na određivanje optimalne koncentracije difenilkarbazida iz iste koncentracije iona kroma i to za 1 mg/L i 5 mg/L, te rastuće koncentracije difenilkarbazida. Teoretski je potrebno uzeti barem deset puta veću koncentraciju reagensa. Uz premale koncentracije reagensa, u otopini će zaostati ioni koji nisu izreagirali s reagensom upravo zbog njegove nedovoljne količine (negativna pogreška). Ukoliko su koncentracije reagensa prevelike, može doći do preklapanja apsorpcijskih maksimuma te previsoke vrijednosti apsorpcije (pozitivna pogreška). Na slici 18. prikazani su apsorpcijski maksimumi kompleksa kroma s difenilkarbazidom, ovisno o

koncentraciji difenilkarbazida. Koncentracije kroma su konstantne i iznose 1 mg/L i 5 mg/L, dok se koncentracija difenilkarbazida kretala od 0,05 – 0,25 g/L.

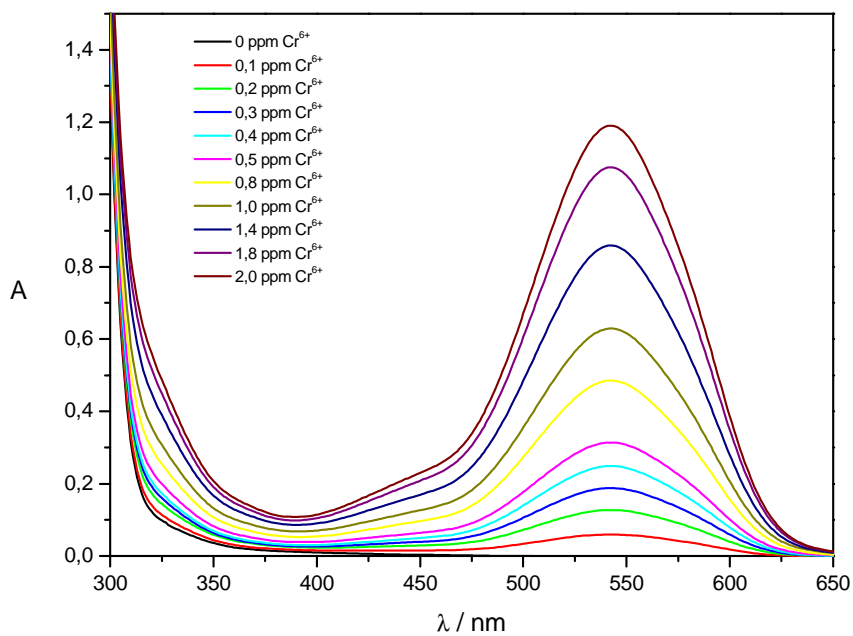


Slika 18. Apsorpcijske krivulje kompleksa kroma s difenilkarbazidom u ovisnosti o koncentraciji difenilkarbazida

Iz vrijednosti apsorpcijskih maksimuma (Slika 18. i 19.) vidljivo je da su ispitane koncentracije difenilkarbazida dovoljne za kvantitativno stvaranje kompleksa s 1 mg/L kroma, dok za 5 mg/L kroma, koncentracije difenilkarbazida do 0,15 g/L (apsorpcijska krivulja maslinasto zelene boje) nisu dostatne za kvantitativno nastajanje kompleksa. Daljnje povećanje koncentracije difenilkarbazida ne utječe na povećanje apsorpcijskog maksimuma što znači da je kompleks u potpunosti formiran te da daljnjim povećanjem koncentracija difenilkarbazida neće doći do porasta apsorpcijskih maksimuma.



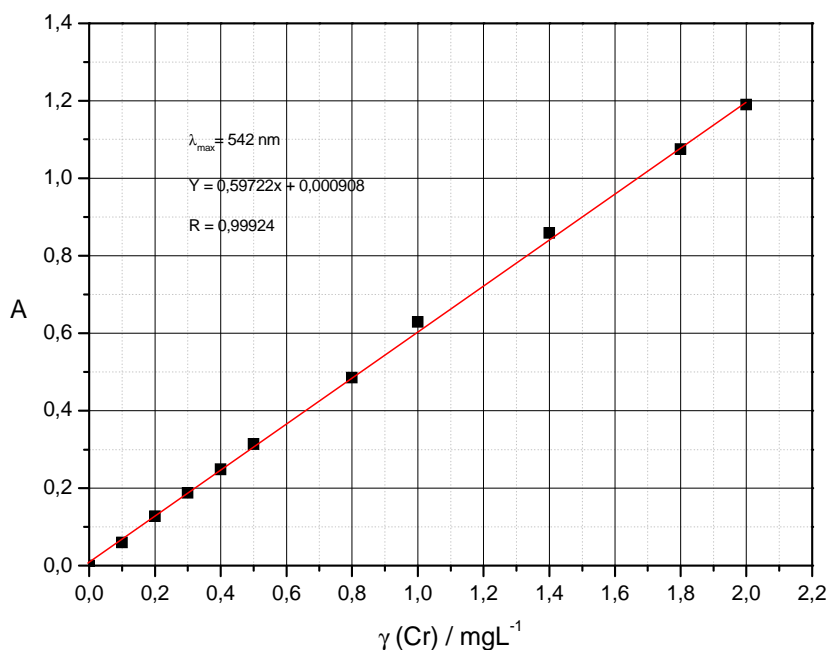
Slika 19. Utjecaj koncentracije difenilkarbida na maksimum apsorpcije kompleks kroma s difenilkarbida



Slika 20. Apsorpcijske krivulje kompleksa kroma s 1,5-difenilkarbazidom

Nakon što su se odredili optimalni uvjeti za određivanje kroma(VI) s difenilkarbazidom (pH 2; t = 20 min; 0,1 g difenilkarbida /L) pristupilo se izradi

baždarnog dijagrama. U tablici 7. prikazan je sastav otopina za mjerenje a apsorpcijske krivulje na slici 20. Baždarni dijagram (Slika 21.) prikazuje linearnu ovisnost koncentracije o apsorbanciji.

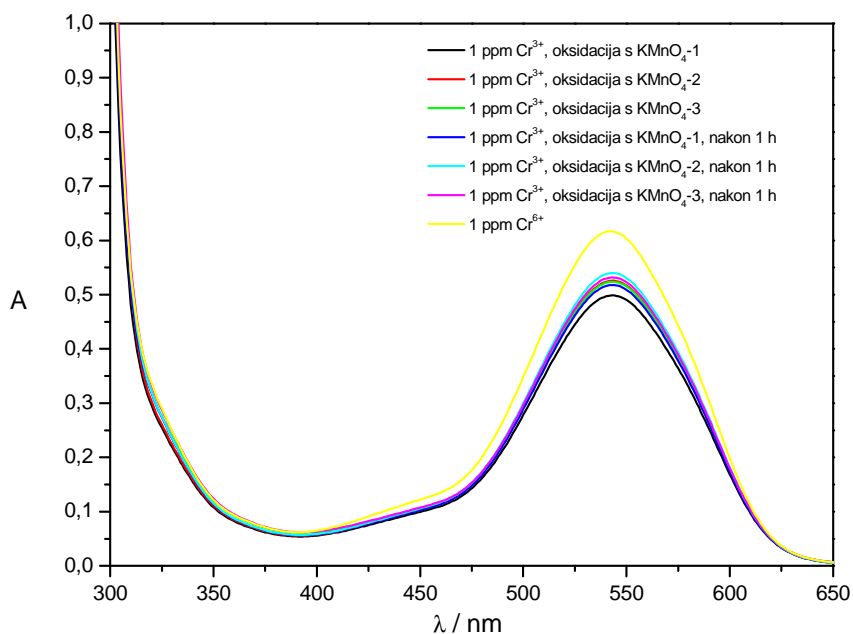


Slika 21. Baždarni dijagram za određivanje kroma s 1,5-difenilkarbazidom, pH=2

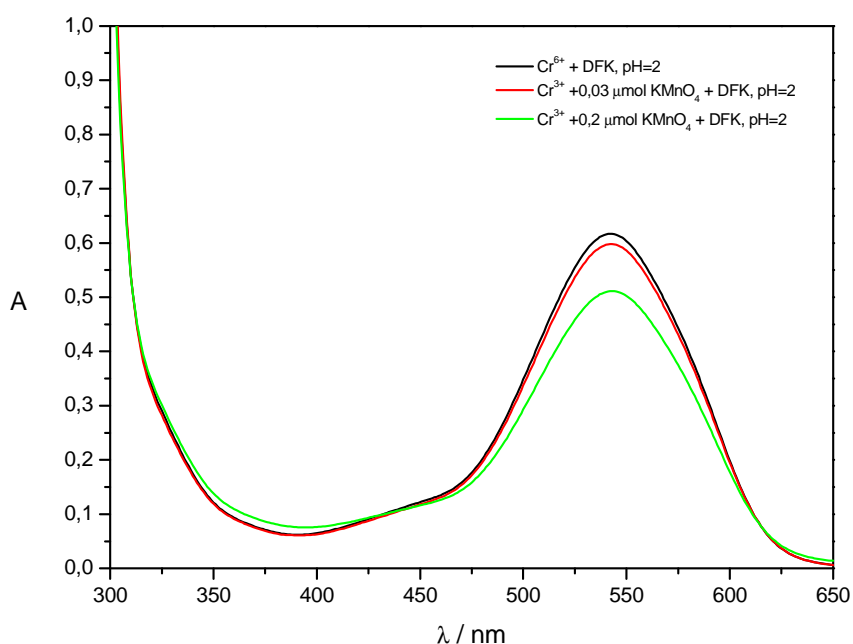
Ovom metodom određuje se šesterovalentni oblik kroma te je eventualno prisutan Cr(III) potrebno oksidirati, a rezultat prikazati kao ukupan krom. U tu svrhu najčešće se koriste amonijev persulfat ili KMnO_4 . Bitno je naglasiti da se nastajanje kompleksa kvantitativno odvija u sulfatno kiselom mediju. Kao oksidacijsko sredstvo u daljnjim ispitivanjima upotrebljavana je 0,0002 M otopina KMnO_4 .

Preliminarnim ispitivanjima s amonijevim persulfatom nisu dobivene linearne ovisnosti koncentracije o apsorbanciji kao niti uz veće koncentracije KMnO_4 . Postupak oksidacije kroma s KMnO_4 opisan je u poglavlju 5.7.8. a rezultati na slikama 22 do 25.

Povećanjem količine KMnO_4 , potrebnog za oksidaciju Cr(III) u Cr(VI) dolazi do značajnog smanjenja apsorpcijskog maksimuma kompleksa kroma s difenilkarbazidom. Također se uočava da dolazi do povećanog rasipanja vrijednosti apsorpcijskog maksimuma (Slika 22.).



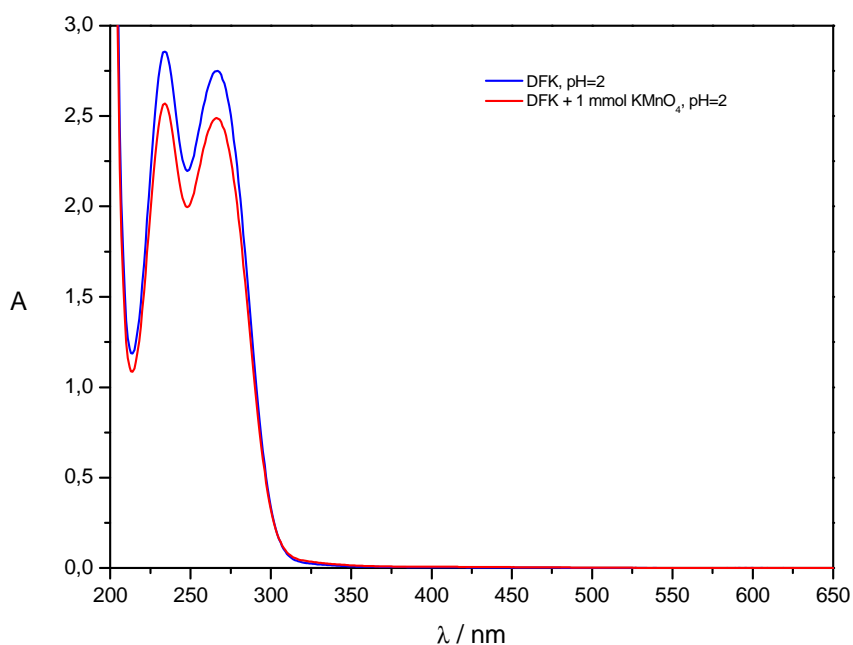
Slika 22. Stabilnost kompleksa Cr-DFK nakon oksidacije s KMnO₄



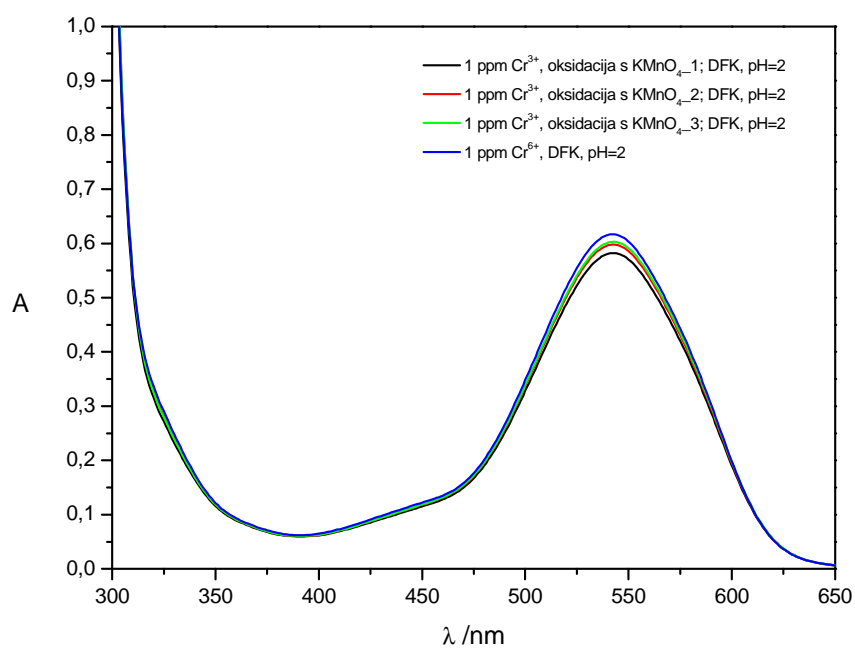
Slika 23. Utjecaj dodane količine KMnO₄ na maksimum apsorpcijske krivulje

Da bi se pravilno rastumačio mogući utjecaj KMnO₄ na izgled apsorpcijske krivulje difenilkarbida, snimljeni su spektri za otopine difenilkarbida sa i bez dodatka KMnO₄. Iz slike 23. vidljivo je da povećanje koncentracije KMnO₄ uzrokuje smanjenje apsorpcijskog maksimuma i moguće oksidativno djelovanje

KMnO₄ na sam reagens, što je predmet daljnjih istraživanja. Na osnovu provedenih ispitivanja, zaključuje se da se oksidacija Cr(III) u Cr(VI) mora provesti uz minimalne, ali još uvijek dovoljne, koncentracije KMnO₄. Veće količine koje se koriste prema literaturnim referencama [15,16] uzrokuju замуćenje otopine usljed nastajanja MnO₂ a koji nastaje i u nedovoljno kiselom mediju. Sam proces oksidacije potrebno je provesti u jako kiselom mediju (pH < 1) a za spektrofotometrijsko određivanje, pH vrijednost otopine mora se nakon oksidacije podesiti na pH 2. Ukoliko se oksidacija otopine kroma(III) provodi na opisan način, dobivaju se rezultati dobre ponovljivosti u odnosu na otopinu kroma(VI), koji nije bilo potrebno okidirati a što se i vidi sa slike 24.



Slika 24. Utjecaj KMnO₄ na stabilnost otopine difenilkarbazida



Slika 25. ApSORPCIJSKE KRIVULJE kompleksa kroma s difenilkarbazidom nakon oksidacije Cr^{3+} s KMnO_4 i usporedba kompleksa Cr^{6+} s difenilkarbazidom

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- razrađena je metoda za određivanje iona kroma u vodenim otopinama, a s konačnom primjenom na određivanju iona kroma u otpadnim vodama tekstilne i kožarske industrije, u tekstilnim materijalima, predmetima izrađenim od kože te njihovim eluatima i ekstraktima;
- veće količine kroma moguće je odrediti spektrofotometrijski izravno iz otopine, uz sljedeće uvjete:
 - ↳ pH = 9
 - ↳ $\lambda_{\max} = 371 \text{ nm}$
 - ↳ područje određivanja kroma: > 1 mg/L
 - ↳ napomena: prisutni ioni koji tvore teško topljive hidrokside, pri pH 9, smetaju;
- optimalni uvjeti za spektrofotometrijsko određivanje kroma s difenilkarbazidom su slijedeći:
 - ↳ pH = 2
 - ↳ $\lambda_{\max} = 542 \text{ nm}$
 - ↳ koncentracija difenilkarbazida veća od 0,10 g/L
 - ↳ područje određivanja kroma od 0,1 – 2 mg/L
 - ↳ ineterferencije su neznatne, stoga je ova metoda široko primjenjiva;
- za određivanje ukupnog kroma potrebno je provesti postupak oksidacije kroma(III) u krom(VI) sa KMnO_4 prema sljedećim uvjetima:
 - ↳ pH < 1, sulfatno kiseli medij
 - ↳ koncentracija KMnO_4 : 0,0002 mol/L;

8. ZAHVALE



- ☞ *Najiskrenije zahvale mentorici **dr.sc. Branki Vojnović, doc.** na pruženoj prilici za izradu znanstvenog rada, na stručnosti, strpljenju, ohrabrujućem optimizmu te iznimnoj želji i volji za rad sa studentima. Nesebično je posvetila svoje vrijeme i uložila trud kako bi nam pomogla brojnim stručnim savjetima te nas usmjeravala tokom izrade i pisanja rada.*
- ☞ *Zahvaljujemo i **prof. Ljerkę Bokić** na bezrezervnoj podršci prilikom izrade ovoga rada.*
- ☞ *Hvala roditeljima na moralnoj i materijalnoj podršci u životu, na beskrajnom razumijevanju i strpljenju...*



9. LITERATURA

- [1] E.Kalliala, P.Talvenmaa, Environmental profile of textile wet processing in Finland, *Journal of Cleaner production* **8** (2000) 143-154
- [2] Germirli Babuna F., Orhon, D., Ubay Cokgor, E.: Modelling of activated sludge for textile wastewaters, *Wat.Sci.Tech.* **38** (1998) 9-17
- [3] D. G. Crosby, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Oxford University Press, New York (1998).
- [4] Stefanović B., Soljačić I., Bokić Lj., Teški metali u bojilima za tekstil, njihovo određivanje i toksičnost, *Tekstil* **48** (1999) 615-623
- [5] Angelova V, Ivanova R, Delibaltova V., Ivanov, K., Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops, *Industrial Crops and Products* **19** (2004) 197-205
- [6] Bošnjak, M., Kuzmek, B.: Utjecaj iona teških metala na efekte optičkog bijeljenja pamučnih i poliesterskih tkanina, *Tekstil* **39** (1990) 1, 17-21
- [7] Dostupno na: <http://www.oekotex.com/oekotex100public/content5.asp?area=hauptmenue&site=oekotexstandard100&cls=02>; pristupljeno: 29.03.2011.
- [8] Grancarić A.M., Soljačić I. i Katović, D. *Osnove oplemenjivanja tekstila, knjiga II*, Nacionalna i sveučilišna biblioteka, Zagreb (1994)
- [9] Bokić, Lj., Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu (1989)
- [10] Moskaliuk, K., Bokić, Lj., Bestimmung von Ionenaustauschkapazität und Adsorption auf Baumwollgeweben, *Textilveredlung* **26** (1991) 167-172
- [11] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće NN 47/10,
- [12] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 87/10)]
- [13] Filipović, I., Lipanović, S.: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb (1984)
- [14] Miretzky, P., Fernandez Cirelli, A.: Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials, *Journal of Hazardous Materials* **180** (2010), 1-19
- [15] Cabatingan, L. K. et al.: Potenzial of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001), 2302-2309

-
- [16] Balasubramanian, S., and Pugalenthi, V.: Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods, *Talanta* **50** (1999), 457-467
- [17] Medić – Šarić, M., Buhač, I., *Minerali i vitamini*, ITD d.o.o. Zagreb, (1997)
- [18] Charlot, G., *Les Reactions Chimiques en Solution, L'Analyse Qualitative Minerale*, Masson et C^{IE} Editeurs, Paris (1969)
- [19] Erlač, E., Soljačić, I. i Karaman, B.: Kemijske reakcije u procesima bojadisanja vune, *Tekstil* **43** (1984) 113-135
- [20] Schwedt, G.: *The Essential Guide to Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, ISBN 0 471 97412 9, New York (1997)
- [21] Skoog, D., West, D., Holler, F.J.: *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, ISBN 953-0-30919-8, Zagreb, (1999)
- [22] Miller, J.N., Miller, J.C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th edition, Pearson Education Limited, ISBN 0 130 22888 5, London (2000)
- [23] Merck, *Organic Reagents for Trace Analysis*, E. Merck, Darmstadt, (1987)

SAŽETAK

Razvoj spektrofotometrijske metode za određivanje ukupnog kroma u otpadnim vodama tekstilne i kožarske industrije

Jelena Hačko, Slavica Andrić

Tekstilno-oplemenjivačka i kožarska industrija smatraju se vodećim onečišćivačima okoliša jer se u pogonima oplemenjivanja tekstila i obrade kože koriste najveće količine vode, energije, bojila i pomoćnih sredstava. Mnoga od tih sredstava, sadrže ione metala. Iako su ioni metala izravno uključeni u neke postupke obrade i dorade tekstilnog materijala i kože, ukoliko se ne nalaze u optimalnim koncentracijama, mogu imati i negativne učinke po ljudsko zdravlje okoliš ali i sam tehnološki proces. Krom je metal koji se vrlo često susreće u procesima oplemenjivanja tekstila i pri štavljenju kože. Zbog dokazanog štetnog djelovanja iona kroma, a posebno njegovog šesterovalentnog oblika, neophodno je pratiti kemijski sastav otpadnih voda ali i tekstilnog materijala i predmeta izrađenih od kože, posebno onih dijelova koji dolaze u neposredan dodicaj s kožom. Tako se maksimalno dopuštena koncentracija kroma na tekstilnom materijalu prema Öko-Tex Standardu 100 kreće od 1 do 2 mg/kg, ovisno o klasi proizvoda (dječja odjeća, materijali u izravnom doticaju s kožom, dekorativni materijali). Prema hrvatskim propisima maksimalno dopuštena koncentracija ukupnog kroma u otpadnim vodama je 0,5 mg/L. Zbog toga je važno razviti prikladnu analitičku metodu za spomenuta određivanja. U ovom radu istražena je mogućnost određivanja iona kroma iz vodenih otopina. Reakcija nastajanja kompleksa kroma s 1,5 – difenilkarbazidom je vrlo osjetljiva i visoko selektivna, pa je upravo zbog toga pogodna za spektrofotometrijsko određivanje. Ispitan je utjecaj pH vrijednosti otopine, utjecaj vremena te količine reagensa potrebna za kvantitativno nastajanje kompleksa. Kako se ovom metodom određuje samo Cr(VI) ion, eventualno prisutan Cr(III) potrebno je prethodno oksidirati i na taj način odrediti ukupan krom. Predloženi su optimalni uvjeti za provođenje postupka oksidacije.

Ključne riječi: krom, tekstilni materijal, koža, otpadne vode

SUMMARY

Evaluation of spectrophotometric method for total chromium determination in textile and tannery wastewaters

Jelena Hačko, Slavica Andrić

The waste water in textile and tannery industry is one of the most important environmental problems. Heavy metal pollution, especially chromium pollution in the wastewater sources from electroplating, dyeing, and tannery, has affected the life on Earth. Auxiliaries and chemical, which are used in textile industry, contains metal ions. Although, metal ions are directly involved in process of finishing of textiles and tannery, and they have negative effects on environment and human body if they are not in optimal concentration. Chromium is a metal that is often found in the processes of textile finishing and tanning. The determination of trace of chromium, especially Cr(VI) form, in environmental samples and textile/leather materials is of great importance due to its toxicity. According to Öko-Tex Standard 100, maximum allowable concentrations are from 1 to 2 mg/L, depending of the class of product (baby's garment, materials which are in direct contact with skin, decorative materials, etc.). Te Croatian environmental legislation states that total Cr in final effluents should not exceed 0,5 mg/L. Therefore, the determination of total Cr is very useful, even when specification is necessary. The determination of Cr at trace levels has received considerable attention. This paper presents the possibilities of determining chromium ions from aqueous solutions. In this study, accurate, sensitive, selective, simple, and low-cost technique for the direct determination of Cr in wastewaters and textile/leather samples has been developed. In order the find out about the behavior of the diphenylcarbazide-chromium complex, studies were carried out using UV – VIS spectrophotometry within the 1 – 10 pH range. This method determine the total chromium and possibly present Cr(III) is necessary to first oxidize with optimum concentration of KMnO_4 .

Keywords: chromium, textile, tanning, wastewaters

ŽIVOTOPIS

- Jelena Hačko

rođena je u Zagrebu 04.05.1988.g. 2006. godine završila je I.tehničku školu TESLA, te iste godine upisala je *Tekstilno – tehnološki fakultet*, smjer: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo, modul: *Tekstilna kemija, materijali i ekologija*. Za vrijeme trajanja prve godine studija postavljena je za obavljanje dužnosti rada demonstratora na kolegiju *Matematika I.*, što je nastavila izvršavati i u drugoj godini studija. 2008. godine dobila je *Dekanovu nagradu kao najbolji student na godini*. U trećoj godini studiranja započinje rad demonstratora iz kolegija *Osnove strojarstva*. Iste godine počela se baviti znanstveno – istraživačkim radom iz područja oplemenjivanja tekstila. Napravila je i znanstveni rad za *Tehnologijadu*, koja se održala u Umagu od 03.-08.05.2009.g., iz oplemenjivanja (*Utjecaj rekvecije ultrazvuka na UV zaštitu PET tkanine*), te se natjecala za Rektorovu nagradu sa radom pod nazivom: *Utjecaj snage i frekvencije ultrazvuka na UV zaštitu oplemenjene PET tkanine*. 16.09.2009. završila je preddiplomski studij na TTF-u, te upisala prvu godinu diplomskog studija, također na TTF-u. Ponovo je postavljena za obavljanje dužnosti rada demonstratora iz kolegija *Osnove strojarstva* i *Mehanika*. I ove godine sudjeluje na Tehnologijadi, koja se održava u Šibeniku od 25. do 29.04.2010. gdje predstavlja rad pod nazivom *Termalni maneken – testiranje evaporacije znoja* (1.mjesto za TTF, 14. u ukupnom poretku), a sudjeluje i u sportskim aktivnostima. Ponovo se natjecala i za dodjelu Rektorove nagrade sa radom pod nazivom *TERMALNI MANEKEN – mjerenje termičkih svojstava odjeće za specijalne namjena*. Tokom ovog semestra odslušala je i kolegij *Ekumenska teologija* (dr. sc. J. Zečević, OCD) na Katoličkom - Bogoslovnom Fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu. 18.06.2010. dodijeljeno joj je *Priznanje* udruge AMCA TTF za *najbolji studentski rad na TTF-u*. Sudjeluje i na međunarodnoj konferenciji *Ergonomics 2010*. (Stubičke Toplice, 30.06.-01.07.2010.) kao koautor na radu *Thermal characterization of clothing*. U listopadu 2010. upisuje drugu godinu diplomskog studija na TTF-u, te i ovaj semestar obavlja dužnost demonstratora iz kolegija *Osnove strojarstva*, a na KBF-u sluša izborni kolegij *Kršćani i ekologija* (prof.S. Uršić). Aktivno se bavi pisanjem znanstvenih radova iz područja ispitivanja tekstila te u okviru europskog FP7-REGPOT-2008-1 projekta *Unlocking the Croatian Textile Research Potentials* i *Znanstveno-istraživačkog centra za tekstil* (TSCR) piše rad pod nazivom *Funkcionalizacija tekstilija plazmom*. Na 4.-om Znanstveno-stručnom savjetovanju tekstilna znanost i gospodarstvo (26.01.2011.) predstavlja rad pod nazivom: *Ispitivanje utjecaja evaporacije znoja na promjenu tjelesne temperature* sa poster prezentacijom.

Član je AMCA TTF (Hrvatske udruge bivših studenata i prijatelja Tekstilno – tehnološkog fakulteta) i DVD-a Sv. Jana.

- Slavica Andrić

2006. godine upisala je *Tekstilno – tehnološki fakultet*, smjer: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo, modul: *Tekstilna kemija, materijali i ekologija*. Za vrijeme trajanja druge godine studija postavljena je za obavljanje dužnosti rada demonstratora na kolegiju *Osnove strojarstva*. 2009. godine dobila je dekanovu nagradu kao najbolji student na godini. U trećoj godini studiranja pokazuje interes za bavljenje znanstveno – istraživačkim radom iz područja oplemenjivanja tekstila. Za *Tehnologijadu*, koja se održala u Umagu od 03.-08.05.2009.godine, napravila je znanstveni rad (*Bjelina i fluorescencija aminolizirane poliesterske tkanine*), te se natjecala za Rektorovu nagradu sa radom pod nazivom: *Utjecaj snage i frekvencije ultrazvuka na UV zaštitu oplemenjene PET tkanine*. 16.09.2009. završila je preddiplomski studij na TTF-u, te upisala prvu godinu diplomskog studija. Ponovo sudjeluje na Tehnologijadi, koja se održala u Šibeniku od 25. do 29.04.2010. gdje kao koautor, predstavlja rad pod nazivom *Termalni maneken – testiranje evaporacije znoja* (1.mjesto za TTF, 14. u ukupnom poretku), a sudjeluje i u sportskim aktivnostima. Tokom ovog semestra odslušala je i položila kolegij *Ekumenska teologija* (dr. sc. J. Zečević, OCD) na Katoličkom - Bogoslovnom Fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu. 18.06.2010. dodijeljeno joj je *Priznanje* udruge AMCA TTF za najbolji studentski rad na TTF-u. U listopadu 2010. upisuje drugu godinu diplomskog studija na TTF-u, na KBF-u sluša izborni kolegij *Kršćani i ekologija* (prof.S. Uršić). U okviru europskog FP7-REGPOT-2008-1 projekta pod nazivom *Unlocking the Croatian Textile Research Potentials i Znanstveno-istraživačkog centra za tekstil* (TSCR) piše rad pod nazivom *Funkcionalizacija tekstilija plazmom*, te se nastavlja baviti istraživanjima u ovom području. Član je AMCA TTF (Hrvatske udruge bivših studenata i prijatelja Tekstilno – tehnološkog fakulteta) i aktivno se bavi sportom na fakultetu.