

Spektrofotometrijska analiza aniona iz eluata pepela destilacijskog taloga

Debogović, Tin

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:440654>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

TIN DEBOGOVIĆ

**SPEKTROFOTOMETRIJSKA ANALIZA ANIONA IZ ELUATA PEPELA
DESTILACIJSKOG TALOGA**

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2024.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za 30.09.2024. u 11 sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, 23.09.2024.

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:
Prof.dr.sc. Saša Korčić
(iz. iz. prof.dr.sc. Ivana Grčić)

Članovi povjerenstva

- 1) Prof.dr.sc. Aleksandra Amić Vučković
- 2) Doc.dr.sc. Ivana Presečki
- 3) Iz.prof.dr.sc. Ivana Grčić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

**SPEKTROFOTOMETRIJSKA ANALIZA ANIONA IZ ELUATA PEPELA
DESTILACIJSKOG TALOGA**

KANDIDAT:

TIN DEBOGOVIĆ

Debović

MENTOR:

prof.dr.sc. ALEKSANDRA ANIĆ VUČINIĆ

KOMENTOR:

doc.dr.sc. IVANA PRESEČKI

VARAŽDIN, 2024.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:


Spektrofotometrijska analiza aniona iz eluata pepela destilacijskog taloga

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom prof.dr.sc. Aleksandre Anić Vučinić i komentorstvom doc.dr.sc. Ivane Presečki.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 17.9.2024.

Tin Debogović
(Ime i prezime)


(Vlastoručni potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI DIPLOMSKOG RADA
S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA**

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

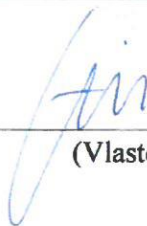
Spektrofotometrijska analiza aniona iz eluata pepela destilacijskog taloga

pregledan anti-plagijat programskim paketom Turnitin te da postotak sličnosti cjelovitog diplomskog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti diplomskog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 17.9.2024

prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

Zahvaljujem se Silviji Petković, mag. appl. chem., voditeljici kvalitete kontrole i laboratorija tvrtke Premifab na pruženoj prilici za izradu diplomskog rada te na pomoći, vremenu i savjetima.

Ujedno zahvaljujem direktorima i zaposlenicima tvrtke Premifab na ugodnoj radnoj atmosferi i pomoći.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Aleksandri Anić Vučinić i komentorici doc.dr.sc. Ivani Presečki na mentorstvu i pomoći.

Najveća zahvala ide mojoj mami, tati i sestri koji su uvijek bili uz mene i pružili mi podršku.

Također jako velika zahvala mojoj Emini na ljubavi, strpljenju i konstantnoj podršci.

SAŽETAK

Ime i prezime: Tin Debogović

Naslov rada: Spektrofotometrijska analiza aniona iz eluata pepela destilacijskog taloga

Primarna djelatnost tvrtke Premifab d.o.o. je destilacija otpadnih organskih otapala. Destilacija je proces odvajanja tekućina na temelju njihovih različitih temperatura vrelišta kojim nastaju dva produkta. Primarni produkt je destilat, koji se može koristiti kao novi pročišćeni proizvod, a sekundarni produkt je destilacijski talog, koji ostaje nakon što je destilat uklonjen. Talog sadrži preostale neisparljive komponente i ostatna organska otapala te je klasificiran kao opasan otpad. Zbog svojih perspektivnih svojstava koji proizlaze iz sastava, destilacijski talog može imati daljnju primjenu, stoga je potrebno dodatno ga karakterizirati. Navedenim pristupom doprinosi se kružnom gospodarstvu i smanjuje potreba za klasičnim zbrinjavanjem otpada.

Kalorimetrija je znanstvena metoda u kojoj se mjeri količina topline koja se oslobađa ili apsorbira tijekom kemijskih reakcija, fizikalnih promjena ili toplinskih procesa. Spektrofotometrijska analiza je metoda kvantitativnog mjerenja koncentracije tvari u uzorku na temelju apsorpcije svjetlosti određenih valnih duljina. Verifikacija metode je proces koji osigurava da odabrana analitička metoda pouzdano, precizno i adekvatno izvršava namjeravana ispitivanja ili mjerenja.

Prisutnost sulfata i nitrata u većim koncentracijama ima negativan utjecaj u industrijskim procesima, konkretno u industriji boja i lakova te građevinskoj industriji. U sklopu ovog rada obavljena je verifikacija metoda za spektrofotometrijsku analizu sulfata i nitrata iz eluata dobivenog spaljivanjem destilacijskog taloga u kalorimetru. Obje metode pokazale su se prikladne za određivanje masenih udjela sulfata i nitrata u uzorcima destilacijskog taloga. Niski maseni udio sulfata u destilacijskom talogu iz automobilske industrije i niski maseni udio nitrata u destilacijskom talogu iz prerađivačke industrije pružaju mogućnost daljnjeg korištenja. Tako otpad još jednom postaje proizvod, što je usklađeno s modelom kružnog gospodarstva.

Ključne riječi: destilacijski talog, eluat, kalorimetrija, spektrofotometrijska analiza, verifikacija metode, kružno gospodarstvo

SUMMARY

Name and Surname: Tin Debogović

Graduate Thesis: Spectrophotometric analysis of anions in the eluate of distillation sludge ash

The primary activity of Premifab d.o.o. is the distillation of waste organic solvents. Distillation is a process that separates liquids based on their different boiling points, resulting in two products. The primary product is the distillate, which can be used as a new, purified product, while the secondary product is the distillation sludge, which remains after the distillate has been removed. This sludge contains non-volatile components and residual organic solvents, classifying it as hazardous waste. Due to its beneficial properties arising from its composition, the distillation sludge has potential further applications and thus requires additional characterization. This approach supports a circular economy and reduces the need for traditional waste disposal.

Calorimetry is a scientific method used to measure the amount of heat released or absorbed during chemical reactions, physical changes, or thermal processes. Spectrophotometric analysis is a method for quantitatively measuring the concentration of substances in a sample based on the absorption of light at specific wavelengths. Method verification ensures that the chosen analytical method performs the intended tests or measurements reliably, precisely, and adequately.

High concentrations of sulfates and nitrates can negatively impact industrial processes, particularly in the paint and coatings industry and the construction industry. This study verified methods for the spectrophotometric analysis of sulfates and nitrates from the eluate obtained by burning the distillation sludge in a calorimeter. Both methods proved suitable for determining the mass fractions of sulfates and nitrates in samples of distillation sludge. The low mass fraction of sulfates in distillation sludge from the automotive industry and the low mass fraction of nitrates in distillation sludge from the processing industry indicate potential for further use. Thus, waste once again becomes a product, aligning with the principles of a circular economy.

Keyword: distillation sludge, eluate, calorimetry, spectrophotometric analysis, method verification, circular economy

SADRŽAJ RADA

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. UV-Vis spektrofotometrija	2
2.1.1. Komponente UV-Vis spektrofotometra.....	2
2.1.2. UV-Vis spektroskopska analiza i apsorpcijski spektar.....	6
2.1.3. Prednosti i ograničenja UV-Vis spektrofotometrije	8
2.2. Kalorimetrija	9
2.2.1. Kalorimetrija pri konstantnom tlaku.....	9
2.2.2. Kalorimetrija pri konstantnom volumenu.....	11
2.2.3. Ostale vrste kalorimetara i kalibracija kalorimetra.....	13
2.3. Metode kvantifikacije	14
2.3.1. Metoda vanjskog standarda	14
2.3.2. Metoda unutarnjeg standarda.....	15
2.3.3. Metoda standardnog dodatka	16
2.3.4. Validacija metode	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Materijali.....	19
3.1.1. Kemikalije.....	19
3.1.2. Realni uzorci	19
3.2. Instrumenti i laboratorijski pribor.....	21
3.2.1. Kalorimetar	21
3.2.2. Analitička vaga	22
3.2.3. UV- Vis spektrofotometar	22
3.3. Metoda rada	23
3.3.1. Kriteriji prihvatljivosti	23
3.3.2. Spaljivanje uzoraka u kalorimetru s bombom	24
3.3.3. Spektrofotometrijska analiza aniona.....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
4.1. Rezultati dobiveni spaljivanjem u kalorimetru.....	30
4.2. Sulfati.....	31
4.3. Nitrati	32

5. ZAKLJUČAK.....	35
6. LITERATURA	36
POPIS SLIKA	38
POPIS TABLICA	39

1. UVOD

Tvrtka Premifab d.o.o. pionir je u Hrvatskoj u regeneraciji otpadnih otapala (postupak oporabe R2) i materijalnoj oporabi ostalog opasnog otpada, usklađenih sa snažnim EU propisima u gospodarenju otpadom. Kroz postupak regeneracije najviše prolaze otpadna organska otapala iz farmaceutske, automobilske, prerađivačke i tiskarske industrije. Regeneracijom se podrazumijeva tehnološki postupak destilacije, pri čemu su produkti destilat (regenerat) i destilacijski talog.

Premifab primjenjuje model kružnog gospodarstva gdje regenerat plasira na tržište u obliku različitih proizvoda, čime se produljuje njihov životni vijek i istovremeno smanjuje količina otpada. Nakon završetka šaržne destilacije zaostaje destilacijski talog koji sadrži neisparljive ostatke tvari koje su korištene u industriji iz koje je otpadno organsko otapalo preuzeto. Destilacijski talog, koji se klasificira kao opasan otpad, zahtijeva daljnje zbrinjavanje sukladno zakonskim propisima u gospodarenju opasnim otpadom. U nedostatku postrojenja za termičku obradu u Republici Hrvatskoj, tvrtke troše resurse za transport i termičku obradu takve vrste otpada u inozemstvu. Međutim, termička obrada otpada rangira se niže prema hijerarhiji gospodarenja otpadom u odnosu na recikliranje te ne pridonosi kružnom gospodarstvu.

Eksperimentalni ciljevi diplomskog rada mogu se podijeliti u dva dijela. Prvi dio odnosi se na verifikaciju metoda za spektrofotometrijsku analizu sulfata i nitrata iz eluata dobivenog spaljivanjem destilacijskog taloga, odnosno provjera jesu li iste metode prikladne za njihovu analizu. Nadalje, prisutnost sulfata i nitrata u većim koncentracijama može dovesti do korozije metalnih komponenti čime se skraćuje vijek trajanja opreme i povećavaju troškovi održavanja. Nitratni ioni mogu uzrokovati kemijske reakcije koje degradiraju beton, što može dovesti do smanjenja čvrstoće i trajnosti betonskih konstrukcija. U skladu s problematikom koju ti anioni mogu predstavljati, drugi dio odnosi se na određivanje masenih udjela sulfata i nitrata u uzorcima destilacijskih taloga iz četiri različite industrije. Upravo takvim pristupom poštuje se načelo kružnog gospodarstva koji uključuje reciklažu otpadnih organskih otapala i ponovno korištenje i destilata i destilacijskog taloga što je dulje moguće.

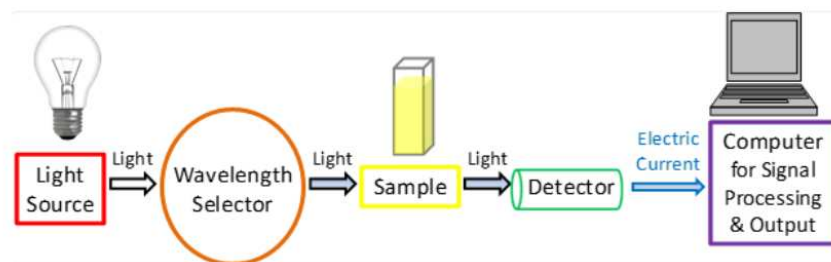
2. TEORIJSKI DIO

2.1. UV-Vis spektrofotometrija

UV-Vis spektrofotometrija je analitička tehnika koja se koristi za mjerenje količine svjetlosti koju uzorak apsorbira ili propušta na različitim valnim duljinama. Ovaj proces uključuje propuštanje ultraljubičastog (nadalje: UV) i vidljivog (nadalje: Vis) svjetla kroz uzorak te mjerenje količine svjetlosti koja prolazi kroz njega. Svojstva apsorpcije i prijenosa ovise o sastavu uzorka, što može pružiti važne informacije o prisutnim tvarima i njihovim koncentracijama. Analizom tih svojstava mogu se precizno identificirati i kvantificirati komponente unutar uzorka. (1)

Svjetlost posjeduje određenu količinu energije koja je obrnuto proporcionalna njenoj valnoj duljini. Kraće valne duljine svjetlosti nose više energije, dok duže valne duljine nose manje energije. Za podizanje elektrona na viši energetski nivo potrebna je određena količina energije, što se očituje kao apsorpcija svjetlosti. Elektroni u različitim veznim okruženjima unutar tvari zahtijevaju specifične količine energije za prijelaz u viši energetski nivo. Zbog toga različite tvari apsorbiraju svjetlost na različitim valnim duljinama. Ljudsko oko ima sposobnost raspoznavati spektar Vis svjetlosti, od približno 380 nm, koju vidimo kao ljubičastu, do 780 nm, koju vidimo kao crvenu. UV svjetlost ima valne duljine kraće od Vis svjetlosti, sve do približno 100 nm. Svjetlost se, dakle, može opisati prema njenoj valnoj duljini, što je korisno u UV-Vis spektrofotometriji za analizu ili identifikaciju različitih tvari pronalaženjem specifičnih valnih duljina koje odgovaraju maksimalnoj apsorpciji. (2)

2.1.1. Komponente UV-Vis spektrofotometra



Slika 1. Glavne komponente UV-Vis spektrofotometra (2)

Iako postoji mnogo različitih varijacija UV-Vis spektrofotometara, glavne komponente prikazane su na Slici 1.

Izvor svjetla

Kao tehnika koja se oslanja na svjetlost, ključan je stabilan izvor koji može emitirati svjetlost u širokom rasponu valnih duljina. Često se koristi pojedinačna ksenonska lampa kao visoko intenzivan izvor svjetlosti za UV i Vis spektar. No, ksenonske lampe su skuplje i manje stabilne u usporedbi s volframovim i halogenim lampama. (2)

U instrumentima koji koriste dvije lampe, obično se koristi volframova ili halogena lampa za Vis svjetlost, dok je deuterijeva lampa čest izvor UV svjetlosti. Budući da su potrebna dva različita izvora svjetlosti za skeniranje i UV i Vis valnih duljina, izvor svjetla u instrumentu mora se prebacivati tijekom mjerenja. U praksi, ova promjena obično se odvija tijekom skeniranja između 300 i 350 nm, gdje je emisija svjetlosti slična iz oba izvora, što omogućava glatki prijelaz. (3)

Selektor valnih duljina

Potrebno je, iz širokog spektra valnih duljina koje emitira izvor svjetlosti, odabrati valne duljine koje odgovaraju tipu uzorka i analita za detekciju. Dostupne metode uključuju sljedeće selektore valnih duljina:

- Monokromatori – monokromator razdvaja svjetlost u uski pojas valnih duljina. Najčešće se temelji na difrakcijskim rešetkama (Slika 2) koje se mogu rotirati kako bi se odabrao ulazni i izlazni kut te odabrala željena valna duljina svjetlosti.



Slika 2. Presjek difrakcijske rešetke (4)

Frekvencija utora na difrakcijskoj rešetki često se mjeri kao broj utora po milimetru. Veća frekvencija utora pruža bolju optičku rezoluciju, ali uže područje upotrebljivih valnih duljina. Niža frekvencija utora pruža veće područje upotrebljivih valnih duljina, ali lošiju optičku rezoluciju. Raspon od 300 do 2000 utora po milimetru koristan je za svrhe UV-Vis spektrofotometrije, ali je tipično

minimalno 1200 utora po milimetru. Kvaliteta spektrofotometrijskih mjerenja osjetljiva je na fizičke nedostatke u difrakcijskoj rešetki i optičkom sustavu. Kao posljedica toga, rešetke s ručno urezanim utorima često imaju više nedostataka od rešetki s holografskim utorima. (4)

- Filtri apsorpcije – često se izrađuju od obojenog stakla ili plastike i namijenjeni su apsorpciji određenih valnih duljina svjetlosti.
- Interferencijski filtri – sastoje se od više slojeva dielektričnog materijala gdje dolazi do interferencije između tankih slojeva materijala te mogu eliminirati nepoželjne valne duljine putem destruktivne interferencije, djelujući kao selektor valnih duljina.
- Odsijecajući filtri – omogućuju prolazak svjetlosti ili ispod (*shortpass*) ili iznad (*longpass*) određene valne duljine. Često se koriste uz upotrebu interferencijskih filtara.
- Filtri propusnog pojasa – dopuštaju prolazak određenog raspona valnih duljina i mogu se ostvariti kombiniranjem *shortpass* i *longpass* filtara. (3)

Monokromatori su često prva opcija za ovaj proces zbog njihove svestranosti. No, često se koriste i u kombinaciji s filtrima kako bi se dodatno suzile odabrane valne duljine svjetlosti, što omogućuje preciznija mjerenja i poboljšanje omjera signala i šuma. (3)

Analiza uzorka

Bez obzira na to koji se selektor valne duljine koristi u spektrofotometru, svjetlost zatim prolazi kroz uzorak. Za sve analize, ključno je mjeriti referentni uzorak, često nazvan *blank* (prazni uzorak), kod kojeg je kiveta napunjena otapalom sličnim onim korištenim za pripremu uzorka. (2)

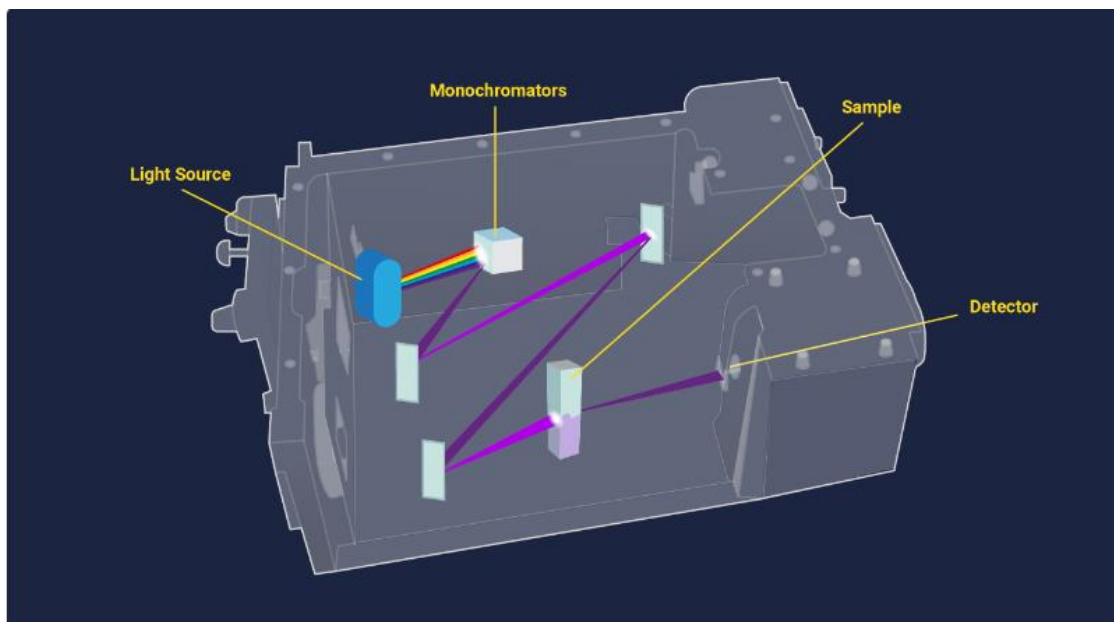
Važno je uzeti u obzir materijale i uvjete korištene u eksperimentima UV-Vis spektrofotometrije. Na primjer, većina plastičnih kiveta nije prikladna za UV apsorpcijske studije jer plastika općenito apsorbira UV svjetlost. Staklo može djelovati kao filtar, često apsorbirajući većinu UV (100-315 nm) svjetlosti, ali i propušta dio dijela UVA (315-400 nm) svjetlosti. Stoga su za UV ispitivanja potrebne kvarcne kivete jer je kvarc proziran za većinu UV svjetlosti. Zrak se također može smatrati filtrom jer molekularni kisik u zraku apsorbira valne duljine svjetlosti kraće od oko 200 nm. Za mjerenja s valnim duljinama kraćim od 200 nm potreban je poseban i skuplji sustav, koji obično uključuje optički sustav ispunjen čistim argonskim plinom. Također su dostupni sustavi bez kiveta

koji omogućuju analizu vrlo malih volumena uzoraka, na primjer u analizama DNK ili RNK. (2)

Detekcija

Nakon što svjetlost prođe kroz uzorak, detektor se koristi za pretvaranje svjetlosti u čitljiv elektronički signal. Općenito, detektori se temelje na fotoelektričnim slojevima ili poluvodičima. Fotoelektrični sloj izbacuje negativno nabijene elektrone kada je izložen svjetlosti, stvarajući električnu struju proporcionalnu intenzitetu svjetlosti. Fotomultiplikatorska cijev (skraćeno: FMC) jedan je od najčešćih detektora korištenih u UV-Vis spektroskopiji. FMC koristi fotoelektrični efekt za početno izbacivanje elektrona pri izloženosti svjetlosti, nakon čega slijedi sekvencijalna multiplikacija tih elektrona kako bi se generirala veća električna struja. FMC detektori su posebno korisni za detekciju vrlo niskih razina svjetlosti. (5)

Poluvodiči, kada su izloženi svjetlosti, također omogućuju prolazak električne struje proporcionalne intenzitetu svjetlosti. Fotodiode i uređaji s nabojnom vezom dva su najčešća detektora temeljena na poluvodičkoj tehnologiji. (5)



Slika 3. Shematski dijagram UV-Vis spektrofotometra (2)

Nakon što se električna struja generira pomoću bilo kojeg od ovih detektora, signal se prepoznaje i prikazuje na računalu ili ekranu. Slika 3 prikazuje pojednostavljen primjer shematskog dijagrama UV-Vis spektrofotometra.

2.1.2. UV-Vis spektroskopska analiza i apsorpcijski spektar

Podaci dobiveni UV-Vis spektrofotometrijom mogu se prikazati kao graf apsorpcije, optičke gustoće ili transmitancije u funkciji valne duljine. No, najčešće se prikazuju kao graf apsorpcije na vertikalnoj osi (y-osi) i valne duljine na horizontalnoj osi (x-osi).

Apsorbancija (A) jednaka je logaritmu omjera intenziteta svjetlosti prije prolaska kroz uzorak (I_0) i intenziteta svjetlosti nakon prolaska kroz uzorak (I). Omjer I podijeljen s I_0 naziva se transmitancija (T), koja izražava koliko je svjetlosti prošlo kroz uzorak. Međutim, Beer-Lambertov zakon često se primjenjuje za određivanje koncentracije uzorka (c) nakon mjerenja apsorpcije (A) kada su poznate molarna apsorptivnost (ϵ) i duljina puta svjetlosti (L). Tipično, molarna apsorptivnost izražava se u jedinicama [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], duljina puta svjetlosti u jedinicama [cm], a koncentracija uzorka u jedinicama [mol L^{-1}]. Kao posljedica toga, apsorbcija nema jedinice. (6)

Beer-Lambertov zakon posebno je koristan za određivanje koncentracije tvari ako postoji linearni odnos koristeći izmjereni skup standardnih otopina koje sadrže istu tvar. Jednadžba 1 prikazuje matematičke odnose između apsorpcije, Beer-Lambertovog zakona, izmjerenih intenziteta svjetlosti u instrumentu i transmitancije. (6)

$$A = \epsilon L c = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1)$$

A – apsorbcija

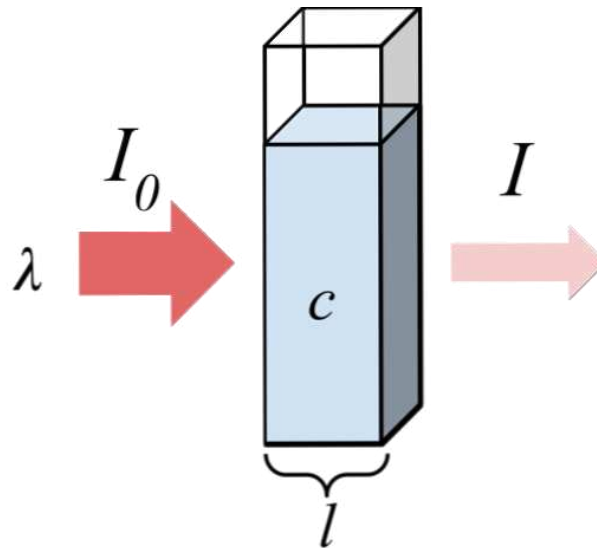
T – transmitancija

ϵ – molarna apsorptivnost [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

c – koncentracija uzorka [mol L^{-1}]

L – duljina puta svjetlosti kroz uzorak [cm]

Na Slici 4 može se vidjeti način na koji upadna svjetlost intenziteta (I_0) valne duljine (λ) prolazi kroz kivetu debljine (l) u kojoj se nalazi uzorak nepoznate koncentracije c te izlazi svjetlost intenziteta I. Ovaj zakon omogućuje znanstvenicima precizno određivanje koncentracije tvari u uzorku na temelju mjerenja apsorpcije, što je ključno za mnoge analitičke metode.



Slika 4. Prolaz svjetlosti kroz kivetu (7)

Pojam optičke gustoće ponekad se pogrešno koristi kao sinonim za apsorbanciju. Iako oba izraza mjere količinu svjetlosne intenzivnosti izgubljene u optičkom elementu, optička gustoća uzima u obzir gubitak svjetlosti zbog raspršenja, dok apsorbancija to ne čini. Ako je raspršenje svjetlosti minimalno, optička gustoća se može izravno aproksimirati pomoću apsorbancije te se može koristiti Beer-Lambertov zakon. (6)

Poznavanje eksperimentalnih uvjeta tijekom mjerenja je ključno. Standardne kivete imaju duljinu puta svjetlosti od 1 cm i najčešće su korištene. Međutim, kada je dostupna vrlo mala količina uzorka, potrebne su kraće duljine puta svjetlosti, čak i do 1 mm. Za kvantitativnu analizu, vrijednosti apsorbancije trebale bi biti ispod 1, unutar dinamičkog raspona instrumenta. Apsorbancija od 1 znači da je uzorak apsorbirao 90 % upadne svjetlosti, odnosno da je samo 10 % svjetlosti prošlo kroz uzorak. S tako malom količinom svjetlosti koja dolazi do detektora, neki UV-Vis spektrofotometri nisu dovoljno osjetljivi za pouzdanu kvantifikaciju malih količina svjetlosti. Dva jednostavna rješenja za ovaj problem su razrjeđivanje uzorka ili smanjenje duljine puta svjetlosti. (6)

Kao što je ranije spomenuto, mjerenje osnovnog spektra koristeći *blank* referentnu otopinu je neophodno. U idealnom instrumentu, osnovni spektar bi pokazivao nultu apsorbanciju za svaku ispitivanu valnu duljinu. U stvarnosti, osnovni spektar će obično imati male pozitivne i negativne vrijednosti apsorbancije. Za najbolju praksu, ove male vrijednosti apsorbancije često se automatski oduzimaju od apsorbancije uzorka za svaku valnu duljinu svjetlosti putem softvera kako bi se dobile točne vrijednosti apsorbancije.

Ovisno o svrsi analize, može biti korisno izraditi i kalibracijsku krivulju. Izrada kalibracijske krivulje zahtijeva određenu analizu podataka i dodatni rad, ali je vrlo korisna za precizno određivanje koncentracije određene tvari u uzorku na temelju mjerenja apsorbanije. (6)

2.1.3. Prednosti i ograničenja UV-Vis spektrofotometrije

UV-Vis spektrofotometrija ima nekoliko ključnih prednosti koje je čine iznimno popularnom:

- Nedestruktivna tehnika – omogućava ponovnu uporabu uzorka ili daljnju obradu i analizu, što je korisno za osjetljive ili dragocjene uzorke.
- Brza mjerenja – mjerenja se mogu provesti brzo, što omogućava lako integriranje u različite eksperimentalne protokole.
- Jednostavna uporaba – instrumenti su intuitivni i zahtijevaju minimalnu obuku korisnika prije uporabe.
- Minimalna obrada podataka – analiza podataka obično zahtijeva minimalnu obradu, što dodatno smanjuje potrebu za opsežnom obukom korisnika.
- Niski troškovi – instrumenti su općenito povoljni za nabavu i održavanje, što ih čini dostupnima širokom krugu laboratorija.

Međutim, UV-Vis spektrofotometrija ima i određena ograničenja:

- Strana svjetlost – selektori valnih duljina nisu savršeni, pa mala količina svjetlosti iz širokog spektra valnih duljina može proći iz izvora svjetlosti, što može uzrokovati značajne pogreške u mjerenju. Strana svjetlost također može doći iz okoline ili loše zatvorenog dijela instrumenta.
- Raspršenje svjetlosti – raspršenje svjetlosti može biti uzrokovano suspendiranim česticama u tekućim uzorcima, što dovodi do pogrešaka u mjerenju. Mjehurići u kivetu ili uzorku također će raspršiti svjetlost, rezultirajući neponovljivim rezultatima.
- Interferencija više apsorbirajućih vrsta – uzorak može sadržavati više vrsta pigmenata, čiji se spektri preklapaju kada se ispituju zajedno. Za preciznu kvantitativnu analizu, svaku kemijsku vrstu treba izdvojiti i ispitati zasebno.
- Geometrijski čimbenici – nepravilno postavljanje bilo kojeg dijela instrumenta, posebno kivete koja drži uzorak, može dovesti do neponovljivih i netočnih

rezultata. Važno je da svaki dio instrumenta bude postavljen u istu orijentaciju i na isto mjesto za svako mjerenje. Osnovna obuka korisnika preporučuje se kako bi se izbjegle nepravilnosti u radu.

Ove prednosti i ograničenja treba pažljivo razmotriti prilikom korištenja UV-Vis spektrofotometrije kako bi se osiguralo pouzdano i točno mjerenje. (2)

2.2. Kalorimetrija

Kalorimetrija je proces kojim se mjeri količina topline koja se oslobađa ili apsorbira tijekom kemijske reakcije. Poznavanjem promjene topline možemo odrediti je li reakcija egzotermna (oslobađa toplinu) ili endotermna (apsorbira toplinu). Toplina (q) izračunava se pomoću formule:

$$q = m c \Delta T \quad (2)$$

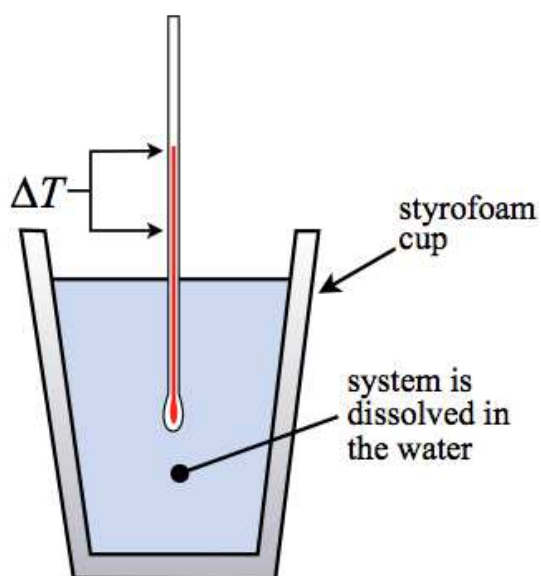
m – masa medija [g]

c – specifični toplinski kapacitet [J/K]

ΔT – promjena temperature [K]

2.2.1. Kalorimetrija pri konstantnom tlaku

Kalorimetrija je ključni dio termodinamike jer se koristi za mjerenje topline reakcije. Da bi se točno izmjerila toplina reakcije, reakcija mora biti izolirana kako bi se spriječio gubitak topline u okolinu. To se postiže korištenjem kalorimetra koji izolira reakciju kako bi se bolje zadržala toplina. Za brzu i jednostavnu kalorimetriju pri konstantnom tlaku često se koriste vodeni kalorimetri (Slika 5). U ovom postupku, reakcijska smjesa se stavlja u čašu od stiropora („coffee-cup“) koja služi kao izolator za zadržavanje topline.



Slika 5. Vodeni kalorimetar (8)

Temperatura se mjeri pomoću termometra uronjenog u smjesu. Osnovna jednadžba kalorimetrije:

$$q_{\text{kal}} = C_{\text{kal}} \Delta T \quad (3)$$

q_{kal} – primljena ili predana toplina [J]

C_{kal} – toplinski kapacitet kalorimetra [J/K]

ΔT – promjena temperature [K]

S obzirom da se radi o čaši od stiropora uzima se samo voda te se smatra se da je:

$$q_{\text{kal}} = m_{\text{vode}} C_{\text{vode}} \Delta T \quad (4)$$

q_{kal} – primljena ili predana toplina [J]

m_{vode} – masa vode [g]

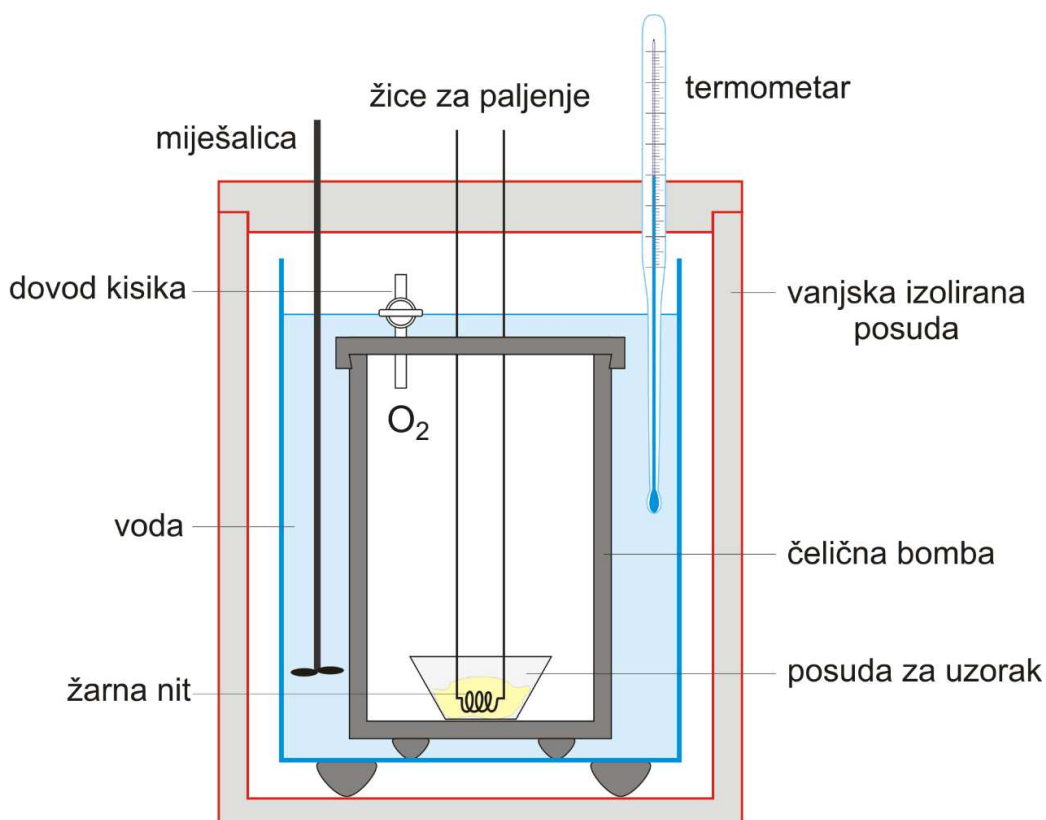
C_{vode} – specifični toplinski kapacitet vode [J/K]

ΔT – promjena temperature [K]. (8)

2.2.2. Kalorimetrija pri konstantnom volumenu

Kalorimetrija pri konstantnom volumenu, poznata i kao kalorimetrija s bombom, predstavlja metodu kojom se mjeri količina topline oslobođena ili apsorbirana tijekom kemijske reakcije, dok volumen ostaje konstantan, a visoki tlakovi se apsorbiraju. Kalorimetar s bombom je točniji od vodenog kalorimetra, teži je za korištenje jer zahtijeva čvrstu reakcijsku posudu koja može izdržati velike promjene tlaka koje se događaju u mnogim kemijskim reakcijama.

Jedna od najvažnijih primjena kalorimetrije u istraživačkim laboratorijima je određivanje topline izgaranja (ΔH izgaranja), koje su ključne za utvrđivanje standardnih entalpija stvaranja brojnih spojeva. U kalorimetrijskoj bombi (Slika 6), sustav je potpuno zatvoren te se tako osigurava stalni volumen. (9)



Slika 6. Kalorimetrijska bomba (10)

Osnovni dijelovi ovog kalorimetra su:

- čelična posuda (bomba) u kojoj se spaljuje uzorak,
- posuda s točno poznatim volumenom vode opskrbljena miješalicom,
- vanjska izolacijska posuda koja štiti kalorimetar od toplinskih utjecaja iz prostorije,
- precizni termometar kojim se mjeri promjena temperature vode u unutrašnjoj posudi. (10)

S obzirom na konstantni volumen, reakcijska posuda mora izdržati visoki tlak koji nastaje tijekom izgaranja, slično kontroliranoj eksploziji. Navedena posuda, često nazvana bombom, daje ime tehnici - kalorimetrija s bombom. Reakcija se pokreće pražnjenjem kondenzatora kroz tanku žicu, što zapaljuje smjesu.

Još jedna posljedica konstantnog volumena je da oslobođena toplina odgovara q_v i, posljedično, promjeni u unutarnjoj energiji ΔU umjesto ΔH . Podskript "v" označava provođenje pri stalnom volumenu. Budući da se volumen održava konstantnim i ΔV je nula, tijekom cijelog procesa ne može se obaviti nikakav rad ($w = 0$). To znači da je sva toplina (q_v) jednaka promjeni unutarnje energije, ΔU . Izračuni su sljedeći za toplinski tok u/iz kalorimetra:

$$(\text{okolina}) q_{\text{kal}} = C_{\text{kal}} \Delta T = - q_v (\text{sistem}) \quad (5)$$

C_{kal} je toplinski kapacitet cijelog kalorimetra (i vode i opreme). Bombni kalorimetar ima puno opreme (miješalicu, čelični reakcijski spremnik, zidove spremnika, itd...) i toplinski kapacitet opreme može biti značajan. Uobičajena praksa je podijeliti ukupni toplinski kapacitet kalorimetra na dva dijela, dio s vodom i dio s opremom. To dovodi do sljedeće jednadžbe:

$$q_{\text{kal}} = (C_{\text{vode}} + C_{\text{hardvera}}) \Delta T \quad (6)$$

Promjena entalpije određuje se pomoću formule:

$$\Delta H = q_v + \Delta n g R T \quad (7)$$

Ovdje, $\Delta n g$ predstavlja promjenu u broju molova plinova u prijelazu od reaktanata do produkata. (9)

2.2.3. Ostale vrste kalorimetara i kalibracija kalorimetra

Uz vodeni kalorimetar i kalorimetar s bombom postoje još dvije vrste kalorimetara, ledeni kalorimetar i Nernstov kalorimetar.

Ledeni kalorimetar je jednostavan, ali učinkovit uređaj za mjerenje specifične toplinske energije, toplinskog kapaciteta i reakcijskih toplina. Njegov osnovni princip temelji se na promatranju količine otopljenog leda kada dođe u kontakt s tvari čiju temperaturu treba odrediti. (11)

Nernstov kalorimetar je uređaj koji se koristi za precizno mjerenje količine topline oslobođene ili apsorbirane tijekom kemijskih reakcija, posebno kada se reakcije odvijaju pri konstantnom volumenu. Nazvan je po Waltheru Nernstu, uglednom njemačkom kemičaru i fizičaru, koji je dao značajan doprinos razvoju termodinamike i elektrokemije. (11)

Prije upotrebe, kalorimetar se mora kalibrirati kako bi se osigurala točnost mjerenja. To se obično radi sagorijevanjem standardnog uzorka poznate toplinske vrijednosti (npr. benzojeva kiselina) i mjerenjem promjene temperature kako bi se odredio kalorimetrijski faktor. (12)

2.3. Metode kvantifikacije

U svrhu kvantitativnog određivanja sastava uzorka metode instrumentalnih određivanja koncentracije analita mogu biti apsolutne, tj. ne zahtijevaju kalibraciju da bi se dobio podatak o koncentraciji iz izlaznog signala instrumenta. Osjetljivost određivanja može se odrediti direktno iz teoretske ovisnosti signala i koncentracije analita. Takve su metode npr. kulometrija i kulometrijska titracija ili elektrogravimetrija. Sve ostale instrumentalne metode su relativne i time zahtijevaju kalibraciju. Tri su postupka za određivanje koncentracije iz podataka izlaznog signala bilo kojeg instrumenta. (13)

2.3.1. Metoda vanjskog standarda

Metoda vanjskog standarda je popularna tehnika u analitičkoj kemiji koja omogućuje preciznu kvantifikaciju analita u uzorku koristeći poznate koncentracije standardnih otopina za kalibraciju instrumenta. Ova metoda korisna je u različitim analitičkim tehnikama kao što su UV-Vis spektrofotometrija, tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti i plinska kromatografija.

Koraci u metodi vanjskog standarda:

1. Priprema standardnih otopina:
 - Priprema niza otopina analita s poznatim koncentracijama koje služe kao vanjski standard
 - Standardne otopine trebaju pokrivati cijeli raspon očekivanih koncentracija analita u uzorku.
2. Mjerenje standardnih otopina:
 - Mjerenje apsorbancije ili signala svake standardne otopine pomoću analitičkog instrumenta
3. Izrada kalibracijske krivulje
 - Izrada kalibracijske krivulje na temelju izmjerenih apsorbancija ili signala standardnih otopina u odnosu na njihove poznate koncentracije.
 - Najčešće se koristi linearna regresija za dobivanje kalibracijske krivulje, gdje je y-os apsorbancija ili signal, a x-os koncentracija analita.
4. Mjerenje uzoraka

- Mjeri se apsorbancija ili signal nepoznatog uzorka
5. Kvantifikacija analita u uzorku
- Korištenje kalibracijske krivulje za određivanje koncentracije analita u nepoznatom uzorku.
 - Interpolacija rezultata uzorka na kalibracijskoj krivulji za dobivanje koncentracije analita. (13)

2.3.2. Metoda unutarnjeg standarda

Metoda unutarnjeg standarda je precizna analitička tehnika koja se koristi za kvantifikaciju analita u uzorku. Ova metoda uključuje dodavanje poznate količine unutarnjeg standarda, spoja koji nije prirodno prisutan u uzorku, ali ima slična kemijska svojstva kao analit. Metoda je izuzetno korisna jer kompenzira varijacije koje mogu nastati tijekom pripreme uzorka, injektiranja i analize, čime se povećava točnost i preciznost mjerenja.

Koraci u metodi unutarnjeg standarda:

1. Izbor unutarnjeg standarda
 - Unutarnji standard mora biti kemijski sličan analitu, ali se jasno razlikovati po spektralnim ili kromatografskim svojstvima te mora biti stabilan i ne smije reagirati s komponentama uzorka
2. Dodavanje unutarnjeg standarda
 - Dodaje se poznata količina unutarnjeg standarda u svaki uzorak, kao i u standardne otopine analita.
 - Važno je dodati isti volumen unutarnjeg standarda u svaki uzorak i standardnu otopinu.
3. Mjerenje
 - Koriste se odgovarajuće analitičke tehnike (npr. tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti, plinska kromatografija, UV-Vis spektrofotometrija) za mjerenje koncentracija analita i unutarnjeg standarda.
 - Osigurava se jasna identifikacija pikova analita i unutarnjeg standarda u kromatogramu ili spektru.

4. Izračunavanje

- Izračunava se omjer pikova analita i unutarnjeg standarda za svaki uzorak.
- Konstruira se kalibracijska krivulja koristeći standardne otopine analita s dodatkom unutarnjeg standarda. Omjer pikova koristi se za izračunavanje koncentracije analita u nepoznatim uzorcima. (13)

2.3.3. Metoda standardnog dodatka

Metoda standardnog dodatka je analitička tehnika koja se koristi za kvantifikaciju analita u složenim matricama, gdje matriks može značajno utjecati na mjerenje analita. Ova metoda omogućuje kompenzaciju matriks efekata dodavanjem poznatih količina standardnog analita izravno u uzorke.

Koraci u metodi unutarnjeg standarda

1. Priprema uzorka

- Priprema uzorka koji će se analizirati bez ikakvih dodataka
- Priprema uzorka tako da se u njih nekoliko dodaju poznate količine standardnog analita

2. Mjerenje

- Mjeri se koncentracija analita u uzorku bez dodataka te u uzorcima s dodanim standardom

3. Izračunavanje

- Izrada kalibracijske krivulje
- Koristeći linearni regresijski model, linija se ekstrapolira na x-os. Točka gdje linija presijeca x-os predstavlja negativnu koncentraciju dodanog standarda i ekvivalentna je stvarnoj koncentraciji analita u osnovnom uzorku. (13)

2.3.4. Validacija metode

Kako bi se osigurala pouzdanost rezultata ispitivanja i potvrdila valjanost metode za određenu namjenu, provodi se validacija metode. Validacija je neophodna za nenormirane metode, metode razvijene u vlastitom laboratoriju, pri modifikaciji

postojećih metoda te kada se normirana metoda želi primijeniti izvan normiranog područja. Validacijom se utvrđuju izvedbene karakteristike metode, kvantitativne veličine koje ukazuju na kvalitetu mjernog sustava i primjenjivost metode. Ove karakteristike se zatim uspoređuju s postavljenim zahtjevima. (14)

Izvedbene karakteristike su:

- Selektivnost / specifičnost
- Linearnost
- Osjetljivost
- Granica detekcije i granica kvantifikacije
- Točnost
- Istinitost
- Preciznost
- Radno područje
- Robusnost

Pri izradi ovog diplomskog rada bitne karakteristike bile su linearnost, radno područje te preciznost.

Linearnost

Linearnost je izvedbena karakteristika metode koja opisuje linearnu ovisnost odziva instrumenta o koncentraciji analita u uzorku. Kada se mjereni signal pripiše određenoj vrijednosti analita, potrebno je odrediti odnos između signala i koncentracije analita. Taj se odnos određuje postupkom kalibracije, koji se provodi analizom standardnih otopina različitih koncentracija analita. Nakon toga se grafički i matematički prikazuje ovisnost odziva instrumenta o koncentraciji analita, što se naziva regresijska analiza. Postoji nekoliko načina potvrde linearnosti: vizualna, koeficijent korelacije, koeficijent determinacije, analiza odstupanja, graf konstantnog odziva.

Ako je odnos između signala i koncentracije analita nelinearan, analizu je potrebno ograničiti na uže koncentracijsko područje ili podijeliti kalibracijski pravac kako bi se postigla linearnost unutar užih koncentracijskih područja. Također, moguće je prikazati ovisnost signala o koncentraciji polinomnom funkcijom ili transformirati varijable kako bi se postigao linearan odnos. (14)

Radno područje

Radno područje definira raspon unutar kojega metoda zadržava zadovoljavajuću točnost i linearnost. Donja granica ovog raspona označena je granicom kvantifikacije, dok gornju granicu predstavlja koncentracija pri kojoj nema značajne promjene u osjetljivosti. (14)

Preciznost

Preciznost označava bliskost između izmjerenih vrijednosti veličina, odnosno podudaranje više mjerenja iste veličine iz homogenog uzorka pod definiranim eksperimentalnim uvjetima. To uključuje ponavljanje cijelog analitičkog postupka, uključujući pripremu uzorka. Preciznost se može izraziti kao:

- Ponovljivost – mjera rasipanja rezultata kratkoročnih mjerenja, pri čemu metoda osigurava bliskost rezultata ponovljenih mjerenja, svi uzorci prolaze kroz isti analitički postupak
- Međupreciznost – mjera rasipanja rezultata dugoročnih mjerenja, pri čemu se mogu mijenjati analitičar, reagensi i dan analize
- Obnovljivost – međulaboratorijska usporedba koja procjenjuje preciznost u više laboratorija, pri čemu dolazi do promjene mjernih okolnosti.

Preciznost se iskazuje parametrima koji opisuju rasipanje mjerenih vrijednosti: standardno odstupanje (s), relativno standardno odstupanje (RSD) i varijanca (s^2). (14)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

Kemikalije korištene tijekom izrade diplomskog rada prikazane su u Tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Kemikalije korištene pri određivanju koncentracije sulfata

Naziv	Molekulska formula	Čistoća	Proizvođač
Ultračista voda	H ₂ O	≥ 99,9 %	VWR Chemicals BDH
Kloridna kiselina	HCl	≥ 36,5 %	Gram-mol
Etanol	C ₂ H ₆ O	99,47 %	Premifab
Natrijev klorid	NaCl	≥ 99,0 %	Gram-mol
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	≥ 99,0 %	Gram-mol
Barijev klorid	BaCl ₂	≥ 99,0 %	Gram-mol
Natrijev sulfat	NaSO ₄	≥ 99,0 %	Gram-mol

Tablica 2. Kemikalije korištene pri određivanju koncentracije nitrata

Naziv	Molekulska formula	Čistoća	Proizvođač
Ultračista voda	H ₂ O	≥ 99,9 %	VWR Chemicals BDH
Kalijev nitrat	KNO ₃	≥ 99,0 %	Gram-mol
Kloroform	CHCl ₃	≥ 99,0 %	Gram-mol
Kloridna kiselina	HCl	≥ 36,5 %	Gram-mol

3.1.2. Realni uzorci

Tijekom analize korišteni su destilacijski talozi iz četiri različite industrije:

1. Farmaceutska industrija (uzorak PH)
 - Destilacijski talog dobiven nakon destilacije otpadnog etanola (Slika 7).
2. Automobilska industrija (uzorak AM)
 - Destilacijski talog dobiven nakon destilacije otpadne smjese metil-etil-ketona, butil-acetata i smjese izomera ksilena.

3. Tiskarska industrija (uzorak FP)
 - Destilacijski talog dobiven nakon destilacije otpadne smjese metil-etil-ketona i etil-acetata.
4. Prerađivačka industrija (uzorak DI)
 - Destilacijski talog dobiven nakon destilacije otpadne smjese etanola, etil-acetata i metoksi-2-propanola.



Slika 7. Destilacijski talog PH

3.2. Instrumenti i laboratorijski pribor

3.2.1. Kalorimetar

Kalorimetar *IKA C200 h auto* spregnut s automatskim hladilom *RC2 Basic* korišten je za izgaranje uzoraka destilacijskog taloga te dobivanje eluata za analizu (Slika 8). Čelična bomba u kojoj su se radila izgaranja je tip *C 5012*. Obrada rezultata rađena je u softverskom programu *CalWin*. Proizvođač svih ovih sastavnica je *IKA Werke*.

Kod pripreme uzoraka za kalorimetar korištena je trbušasta pipeta od 5 mL s propipetom.



*Slika 8. Kalorimetar IKA C200 h auto spregnut s automatskim hladilom RC2 Basic
(15)*

3.2.2. Analitička vaga

Analitička vaga Mettler Toledo - MS105DU korištena je za vaganje uzoraka destilacijskog taloga i soli potrebnih za pripremu standardnih otopina. Vaga ima čitljivost od 0,1 mg, odnosno točnost na pet decimala (Slika 9).



Slika 9. Analitička vaga Mettler Toledo - MS105DU (16)

3.2.3. UV- Vis spektrofotometar

Shimadzu UV-1900i spektrofotometar korišten je za određivanje koncentracije sulfata i nitrata iz eluata pepela destilacijskog taloga (Slika 10). Obrada rezultata i izrada kalibracijske krivulje rađena je u softverskom programu *LabSolutions UV-VIS* proizvođača *Shimadzu*. Za određivanje sulfata korištene su kvarcne kivete proizvođača *Starna* duljine 5 cm i mjerenje se provodilo na 420 nm. Za određivanje nitrata korištene su kvarcne kivete proizvođača *Starna* duljine 1 cm te su se provodila dva mjerenja, jedno na 220 nm i drugo na 275 nm.



Slika 10. *SHIMADZU UV-1900i* spektrofotometar (17)

Kod pripreme standardnih i stock otopina te za razrjeđivanje eluata korištene su trbušaste pipete od 5,10, 15, 25 i 50 mL s propipetom te odmjerne tikvice od 50 mL i 1 L. Također za određivanje koncentracije sulfata korištene su Erlenmeyerove tikvice od 100 mL te magnetska miješalica.

3.3. Metoda rada

Za potrebe izrade diplomskog rada korištene su dvije instrumentalne tehnike: kalorimetrija i UV-Vis spektrofotometrija. Izgaranjem uzoraka u kalorimetru s bombom dobiveni su eluati koji su spektrofotometrijski analizirani.

3.3.1. Kriteriji prihvatljivosti

Kod analize uzorka na kalorimetru uzeta su dva kriterija prihvatljivosti. Prvi je da je pri kalibraciji kalorimetra gornja ogrjevna vrijednost benzojeve kiseline u intervalu 26456 ± 60 J/g, a drugi da je promjena temperature kod spaljivanja 2 – 4 K.

Pri analizi aniona kriteriji prihvatljivosti koje je bilo potrebno ispuniti su linearnost (R^2 vrijednost), radno područje te preciznost (relativna standardna devijacija). Navedeni kriteriji prihvatljivosti za analizu sulfata i nitrata prikazani su u Tablici 3.

Tablica 3. Kriteriji prihvatljivosti za analizu aniona

Validacijski parametar	Kriterij prihvatljivosti	
Linearnost	$R^2 \geq 0,99$	
Radno područje	Sulfati	2 – 41 mg/L
	Nitrati	0 – 7 mg/L
Preciznost	RSD < 10 %	

3.3.2. Spaljivanje uzoraka u kalorimetru s bombom

Zbog njihove konzistencije, uzorci destilacijskog taloga stavljeni su u aceto-butiratne kapsule poznate mase te je ukupna masa izvagana na analitičkoj vagi s velikom točnošću. Uzorak u kapsuli stavljen je u kvarcni lončić u kojem zaostaje pepeo nakon izgaranja. Uzorak je pažljivo stavljen u lončić tako da je u dodiru s koncem koji služi kao fitilj. Prije zatvaranje bombe, u nju je stavljeno 5 mL ultračiste vode. Dijelovi bombe i uzorak u kapsuli prikazani su na Slici 11.



Slika 11. Dijelovi kalorimetrijske bombe

Bomba je nakon zatvaranja napunjena čistim kisikom pod tlakom od 30 bara. U 5 mL ultračiste vode nakon izgaranja apsorbirani su se svi produkti izgaranja i tih 5 mL je eluat

koji je dalje spektrofotometrijski analiziran. Svaki uzorak se spaljivao tri puta da bi dobiveni rezultati bili što precizniji.

3.3.3. Spektrofotometrijska analiza aniona

Na dobivenom eluatu spektrofotometrijski su određene koncentracije sulfata i nitrata. Eluat je razrijeđen ovisno o metodi.

3.3.3.1. Spektrofotometrijsko određivanje sulfata (SO_4^{2-})

Za spektrofotometrijsko određivanje sulfata korištena je metoda *Test Method 9038: Sulphate (Turbidimetric)*. Ova metoda je osjetljiva i može se koristiti za određivanje niskih koncentracija sulfata u otopini. Raspon vrijednosti za koje se metoda pokazala najtočnija je 2 – 41 mg/L SO_4^{2-} . Valna duljina pri kojoj se mjeri apsorbancija na UV-Vis spektrofotometru je 420 nm, a duljina puta prolaska kroz uzorak 4 – 5 cm. (18)

Stock otopina sulfata pripremljena je na način da je 147,9 mg natrijevog sulfata otopljeno u 1 L ultračiste vode. Masena koncentracija te *stock* otopine iznosi 100,32 mg/L SO_4^{2-} . Za izradu kalibracijske krivulje *stock* otopina je razrijeđena u tikvice od 50 mL tako da se pokrije cijeli raspon vrijednosti od 2 – 41 mg/L SO_4^{2-} (Tablica 4).

Tablica 4. Volumeni *stock* otopine dodavane u tikvice od 50 mL

Tikvica	V (stock otopina) [mL]	γ [mg/L]
1	1	2,007
2	2	4,014
3	5	10,035
4	7	14,045
5	10	20,07
6	15	30,105
7	20	40,14

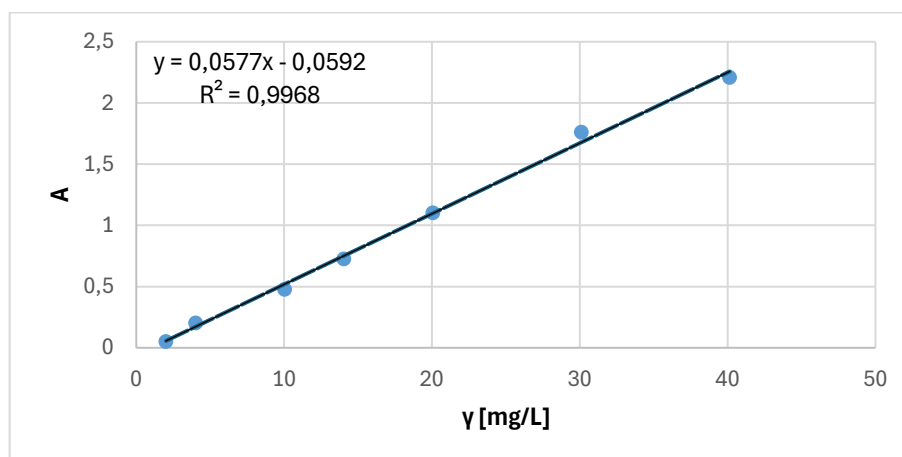
Metoda nalaže pripremu otopine za kondicioniranje. Otopina za kondicioniranje kod analize sulfata koristi se za stabiliziranje ionske snage uzorka i poboljšanje točnosti i ponovljivosti mjerenja. Otopina za kondicioniranje može minimizirati utjecaj interferencija drugih iona u uzorku, što je posebno važno pri korištenju

spektrofotometrijskih metoda. Otopina je pripravljena na način da je u 300 mL ultračiste vode lagano dodano redom: 30 mL koncentrirane klorovodične kiseline, 100 mL etanola i 75 g natrijevog klorida i 50 mL glicerola te je sve dobro homogenizirano.

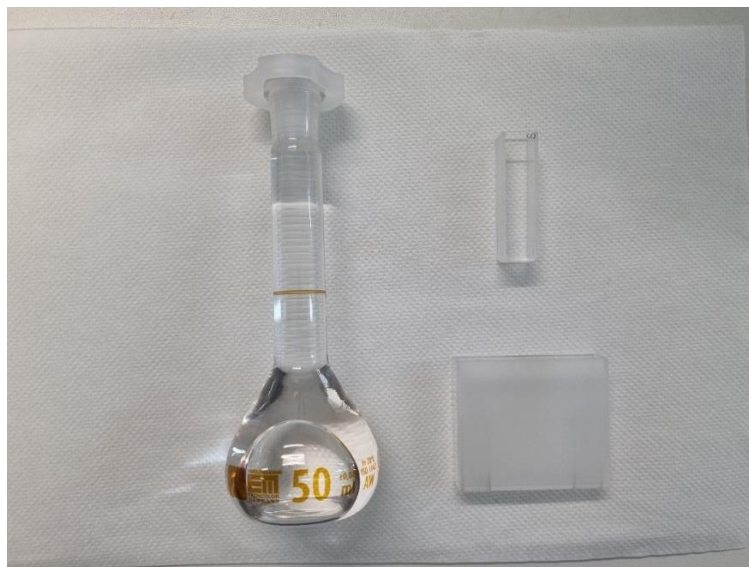
U pripravljene standardne otopine, prebačene su u Erlenmeyerove tikvice od 100 mL, dodano je 5 mL otopine za kondicioniranje te stavljeno na magnetsku miješalicu. Dodani su kristali barijevog klorida na vrh špatule i miješanje je trajalo točno 60 sekundi. Nakon 60 sekundi standardne otopine inkubirane su 5 minuta bez miješanja kako bi se osigurao završetak reakcije. Po završetku inkubacije otopine su prebačene u kvarcne kivete od 5 cm i izmjerena je apsorbancija na 420 nm. Mjerenja za svaku standardnu otopinu provedena su dva puta te se uzimala srednja vrijednost. Iz dobivenih vrijednosti u Tablici 5 kreirana je kalibracijska krivulja koja je prikazana na Slici 12. Iz kalibracijske krivulje dobivena je jednadžba pravca preko koje je izračunata koncentracija sulfata u nepoznatom uzorku, u našem slučaju u eluatu.

Tablica 5. Podaci potrebni za izradu kalibracijske krivulje za sulfate

γ [mg/L]	A
2,007	0,0519
4,014	0,2048
10,035	0,4791
14,045	0,726
20,07	1,1025
30,105	1,7615
40,14	2,2094



Slika 12. Kalibracijska krivulja za sulfate



Slika 13. Eluat u tikvici od 50 mL nakon razrjeđenja i kivete od 1 i 5 cm

Nakon izrade kalibracijske krivulje slijedila je analiza eluata. Volumen eluata od 5 mL razrijeđen je kako bi se dobilo dovoljno uzoraka za analizu, ali i kako bi radno područje 2 – 41 mg/L SO_4^{2-} bilo zadovoljeno. Postupak mjerenja je isti kao i za standardne otopine. Na Slici 13 prikazan je eluat u tikvici nakon razrjeđenja i kivete korištene za analizu.

Nakon mjerenja na spektrofotometru dobivena je vrijednost apsorbancije eluata te je preko jednadžbe pravca dobivena koncentracija sulfata.

3.3.3.2. Spektrofotometrijsko određivanje nitrata (NO_3^-)

Za spektrofotometrijsko određivanje nitrata korištena je metoda *4500-NO3- B. Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method*. Metoda se koristi za analizu uzorka koji ima mali udio organske tvari te slijedi Beer-Lambertov zakon do 11 mg N/L. Mjerenje apsorbancije pri 220 nm omogućuje brzo određivanje nitrata. S obzirom na to da otopljena organska tvar može apsorbirati na 220 nm, a nitrati ne apsorbiraju na 275 nm, drugo mjerenje na 275 nm koristi se za korekciju vrijednosti nitrata.(19)

Stock otopina nitrata pripravljena je na način da je 0,7218 g kalijevog nitrata otopljeno u 1 L ultračiste vode. U otopinu je dodano 2 mL kloroforma kako bi otopina bila stabilna 6 mjeseci. Navedena otopina imala je masenu koncentraciju od 99,47 mg/L NO_3^- -N.

Odnos NO_3^- -N predstavlja udio dušika u nitratu te će se u nastavku rada koristiti navedeni odnos. Da bi se pripremile manje koncentracije, iz *stock* otopine pripremljena je intermedijalna otopina na način da je 100 mL *stock* otopine razrijeđeno u 1 L ultračiste vode što je dalje korišteno za pripremu standardnih otopina.

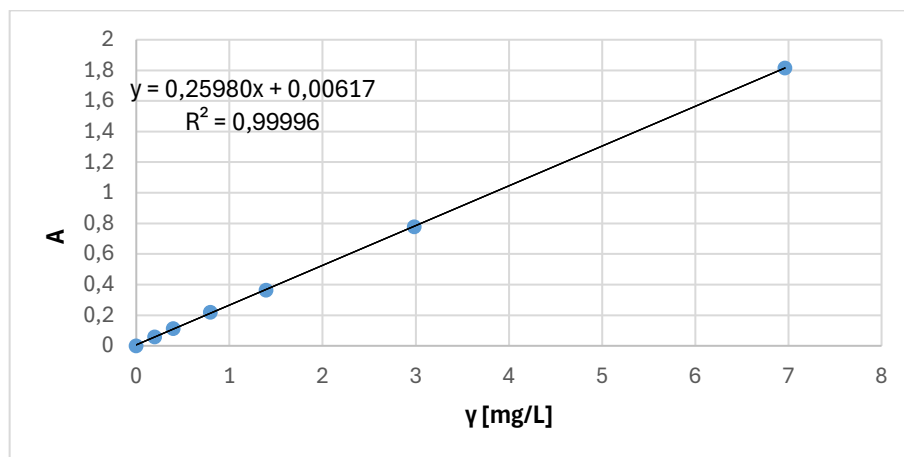
Tablica 6. Volumeni intermedijalne otopine dodavane u tikvice od 50 mL

Tikvica	V (intermedijalna otopina) [mL]	γ [mg/L]
1	0	0
2	1	0,199
3	2	0,398
4	4	0,796
5	7	1,393
6	15	2,984
7	35	6,963

Standardne otopine pripremljene su u tikvicama od 50 mL na način da raspon masenih koncentracija 0 – 7 mg/L NO_3^- -N (Tablica 6) bude pokriven. U pripremljene standardne otopine dodano je 1 mL klorovodične kiseline te se dobro izmiješalo. Korištene su kvarcne kivete duljine 1 cm i mjerena je apsorbanciju na 220 i 275 nm. U softveru *LabSolutions* namješteno je automatsko računanje konačnih apsorbancija uzorka na način da se dupli iznos apsorbancije na 275 nm oduzima od iznosa apsorbancije na 220 nm. Mjerenja za svaku standardnu otopinu provedena su dva puta te se uzimala srednja vrijednost. Iz vrijednosti prikazanih u Tablici 7 kreirana je kalibracijska krivulja (Slika 14).

Tablica 7. Podaci potrebni za izradu kalibracijske krivulje za nitrate

γ [mg/L]	WL220,0	WL275,0	A
0	-0,0001	-0,0001	0,0001
0,199	0,0603	0,001	0,0584
0,398	0,1151	0,0009	0,1133
0,796	0,2218	0,0012	0,2194
1,393	0,3671	0,001	0,3652
2,984	0,7839	0,0024	0,7791
6,963	1,8247	0,0045	1,8158



Slika 14. Kalibracijska krivulja za nitrate

Nakon dobivanja kalibracijske krivulje i jednadžbe pravca, analizirani su uzorci eluata. 5 mL eluata razrijeđeno je na koncentraciju u radnom području kalibracijske krivulje. Analiza je odrađena na isti način kao i sa standardnim otopinama. Preko dobivene apsorbancije i jednadžbe pravca dobivene su nepoznate masene koncentracije NO_3^- -N u eluatu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati dobiveni spaljivanjem u kalorimetru

U Tablicama 8 i 9 prikazani su rezultati dobiveni spaljivanjem uzoraka u kalorimetru s bombom.

Tablica 8. Vrijednosti promjene temperature i gornje ogrjevne vrijednosti za sulfate

Uzorak	m(uzorka) [g]	ΔT [K]	Hg [J/g]
FP UZ 1	0,89084	2,7021	27081
FP UZ 2	0,88369	2,6573	27135
FP UZ 3	0,84091	2,5459	27038
DI UZ 1	0,87708	2,5797	26200
DI UZ 2	0,87604	2,5817	26197
DI UZ 3	0,78261	2,3264	26167
AM UZ 1	0,7681	2,7251	31714
AM UZ 2	0,85473	2,9841	31818
AM UZ 3	0,68536	2,456	31740
PH UZ 1	0,96248	3,0657	29048
PH UZ 2	0,77798	2,5237	29182
PH UZ 3	0,91706	2,9566	29154

Tablica 9. Vrijednosti promjene temperature i gornje ogrjevne vrijednosti za nitrate

Uzorak	m(uzorka) [g]	ΔT [K]	Hg [J/g]
FP UZ 0	0,67147	1,6325	19691
FP UZ 1	1,00451	2,5278	22634
FP UZ 2	0,90724	2,701	26999
FP UZ 3	0,89971	2,562	25397
DI UZ 1	0,89549	2,6048	26234
DI UZ 2	0,84628	2,5113	26219
DI UZ 3	0,77943	2,3044	26203
AM UZ 1	0,91244	3,1469	31909
AM UZ 2	0,83961	2,9523	31942
AM UZ 3	0,86925	3,0097	32001
PH UZ 1	1,07	3,3582	29167
PH UZ 2	0,77325	2,518	29177
PH UZ 3	0,89658	2,8548	29169

Mjerenja za svaki uzorak provedena su tri puta da bi rezultati bili što precizniji, te kako bi se dobila dovoljna količina eluata za analizu. Kod analize rezultata dobivenih

spaljivanjem uzoraka korišteni su samo uzorci kojima je promjena temperature bila 2 – 4 K. Specifični toplinski kapacitet kalorimetra iznosi 10 261 J/K. Iz dobivenih rezultata vidi se da svi uzorci imaju visoku gornju kalorijsku vrijednost, pogotovo uzorak iz automobilske industrije (AM).

4.2. Sulfati

Nakon spaljivanja uzorka, 5 mL eluata razrijeđeno je na način da se rezultati uklapaju u kalibracijsku krivulju. Uzorci su razrijeđivani 10 ili 50 puta, ovisno o uzorku. Iznos apsorbancije uzoraka na 420 nm i pripadajuće masene koncentracije sulfata tih razrijeđenih uzoraka prikazani su u Tablici 10.

Tablica 10. Rezultati apsorbancije pri 420 nm i masene koncentracije sulfata

Uzorak	γ [mg/L]	WL 420
FP UZ 1	3,0635	0,1256
FP UZ 2	3,4527	0,1482
FP UZ 3	2,9177	0,1171
DI UZ 1	38,8426	2,2048
DI UZ 2	39,9637	2,27
DI UZ 3	40,3775	2,294
AM UZ 1	6,1951	0,3076
AM UZ 2	5,8021	0,2848
AM UZ 3	4,9866	0,2374
PH UZ 1	36,5108	2,0693
PH UZ 2	34,0529	1,9265
PH UZ 3	39,4848	2,2421

Rezultati masenih koncentracija i masenog udjela sulfata u 5 mL eluata mogu se vidjeti u Tablici 11.

Metoda i rezultati dosta variraju o vremenu i koncentraciji sulfata u uzorku. Kod viših koncentracija sulfata reakcija se brže završava pa vrijednosti apsorbancije ne variraju. Kod nižih koncentracija sulfata reakciji treba više vremena da dođe do kraja pa je uzorak bilo potrebno izmjeriti što je brže moguće nakon što prođe inkubacija da bi vrijednosti apsorbancije, a samim time i koncentracije, bili što točniji.

Tablica 11. Masene koncentracije i maseni udjeli sulfata u uzorcima

Uzorak	γ [mg/L]	γ u 5 mL [mg/L]	m (SO ₄ ²⁻) [g]	m (uzorak) [g]	w (SO ₄ ²⁻ u uzorku)
FP UZ 1	3,0635	30,635	0,000153	0,89084	0,0172 %
FP UZ 2	3,4527	34,527	0,000173	0,88369	0,0195 %
FP UZ 3	2,9177	29,177	0,000146	0,84091	0,0173 %
DI UZ 1	38,8426	388,426	0,001942	0,87708	0,2214 %
DI UZ 2	39,9637	399,637	0,001998	0,87604	0,2281 %
DI UZ 3	40,3775	403,775	0,002019	0,78261	0,2580 %
AM UZ 1	6,1951	309,755	0,001549	0,7681	0,2016 %
AM UZ 2	5,8021	290,105	0,001451	0,85473	0,1697 %
AM UZ 3	4,9866	249,33	0,001247	0,68536	0,1819 %
PH UZ 1	36,5108	365,108	0,001826	0,96248	0,1897 %
PH UZ 2	34,0529	340,529	0,001703	0,77798	0,2189 %
PH UZ 3	39,4848	394,848	0,001974	0,91706	0,2153 %

Prosjeck masenog udjela sulfata u uzorcima i relativna standardna devijacija (skraćeno: RSD) prikazani su u Tablici 12. Iz dobivenih rezultata vidimo da najveći maseni udio sulfata ima uzorak destilacijskog taloga iz prerađivačke industrije, a najmanji uzorak iz automobilske industrije. RSD vrijednost je ispod 10 % što ukazuje na preciznost obavljenih mjerenja.

Tablica 12. Prosjeck masenog udjela sulfata u uzorcima i relativna standardna devijacija

Uzorak	Prosjeck w (SO ₄ ²⁻ u uzorku)	RSD
FP	0,02 %	7,26 %
DI	0,24 %	8,25 %
AM	0,18 %	8,74 %
PH	0,21 %	7,66 %

4.3. Nitrati

Vrijednosti apsorbancije uzoraka na 220 i 275 nm i pripadajuće masene koncentracije nitrata tih razrijeđenih uzoraka prikazani su u Tablici 13. Uzorci su razrijeđeni 500 ili 1000 puta, ovisno o uzorku, kako bi bili unutar radnog područja kalibracijske krivulje.

Tablica 13. Rezultati apsorbancije pri 220 i 275 nm i masene koncentracije nitrata

Uzorak	γ [mg/L]	WL220,0	WL275,0	A
FP UZ1	1,273	0,348	0,006	0,336
FP UZ2	1,207	0,324	0,003	0,319
FP UZ3	2,734	0,711	0,003	0,705
DI UZ1	1,619	0,429	0,003	0,423
DI UZ2	3,166	0,825	0,006	0,814
DI UZ3	3,160	0,825	0,007	0,812
AM UZ1	3,708	0,958	0,004	0,951
AM UZ2	3,256	0,846	0,005	0,837
AM UZ3	3,054	0,795	0,005	0,786
PH UZ1	4,428	1,141	0,004	1,132
PH UZ2	3,385	0,876	0,003	0,869
PH UZ3	3,733	0,964	0,004	0,957

Rezultati masenih koncentracija i masenog udjela nitrata u 5 mL eluata mogu se vidjeti u Tablici 14.

Tablica 14. Masene koncentracije i maseni udjeli nitrata u uzorcima

Uzorak	γ [mg/L]	γ u 5 ml [mg/L]	m (N) [g]	m (uzorak) [g]	w (NO ³⁻ u uzorku)
FP UZ1	1,27280	1272,8	0,00636	1,00451	2,81%
FP UZ2	1,20715	1207,2	0,00604	0,90724	2,95 %
FP UZ3	2,73430	1367,2	0,00684	0,89971	3,37 %
DI UZ1	1,61890	1618,9	0,00809	0,89549	4,00 %
DI UZ2	3,16590	1583,0	0,00791	0,84628	4,14 %
DI UZ3	3,15985	1579,9	0,00790	0,77943	4,49 %
AM UZ1	3,70840	1854,2	0,00927	0,91244	4,50 %
AM UZ2	3,25595	1628,0	0,00814	0,83961	4,29 %
AM UZ3	3,05395	1527,0	0,00763	0,86925	3,89 %
PH UZ1	4,42810	2214,1	0,01107	1,07000	4,58 %
PH UZ2	3,38480	1692,4	0,00846	0,77325	4,85 %
PH UZ3	3,73280	1866,4	0,00933	0,89658	4,61 %

Analiza uzoraka s kivetama od 5 cm nije bila zadovoljavajuća, jer se kod viših vrijednosti apsorbancije gubi linearnost te se nije mogla dobiti kalibracijska krivulja s dobrom R² vrijednosti.

Mjerenjem na 275 nm javlja se apsorbancija organskih tvari u uzorku. U slučaju da je ona viša od 10 % pri 220 nm, metoda nije prikladna. Iz Tablice 12 može se vidjeti kako apsorbancija organskih tvari u ovom slučaju nije velika.

Prosjek masenog udjela dušika u uzorcima prikazan je u Tablici 15. Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da najveći maseni udio dušika ima uzorak destilacijskog taloga iz farmaceutske industrije, a najmanji uzorak iz prerađivačke industrije. RSD vrijednosti također su ispod 10 %.

Tablica 15. Prosjek masenog udjela dušika u uzorcima i relativna standardna devijacija

Uzorak	Prosjek w (NO³⁻ u uzorku)	RSD
FP	3,04 %	9,57 %
DI	4,21 %	5,94 %
AM	4,23 %	7,34 %
PH	4,68 %	3,11 %

Zbog svoje korozivnosti, sulfati mogu predstavljati kritičan parametar u industriji boja i lakova. Ako se uzme u obzir da su premazi (boje i lakovi) sastavne sirovine automobilske industrije, a najmanji maseni udio sulfata pokazao se u destilacijskom talogu iz automobilske industrije, isti se čini perspektivnim za daljnje korištenje upravo u industriji boja i lakova. Niski maseni udio nitrata dobiven obradom otpada iz industrije koja se bavi preradom plastičnih polimera također daje potencijal za daljnja istraživanja, odnosno takav destilacijski talog mogao bi se koristiti u sličnim prerađivačkim industrijama npr. građevinskoj industriji jer viši maseni udjeli nitrata mogu utjecati na čvrstoću građevinskih konstrukcija.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena je spektrofotometrijska analiza aniona iz eluata dobivenog spaljivanjem destilacijskog taloga. Spaljivanjem u kalorimetru s bombom dobiven je eluat, dok je analiza aniona odrađena na UV-Vis spektrofotometru. Za analizu sulfata korištena je metoda *Test Method 9038: Sulphate (Turbidimetric)*, dok je za analizu nitrata korištena metoda *4500-NO₃⁻ B. Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method*. U Tablici 16 prikazani su kriteriji prihvatljivosti za obje metode, rezultati dobiveni kroz eksperimentalan rad, kao i ocjena prihvatljivosti – iz iste se može zaključiti da su kriteriji prihvatljivosti ispunjeni te se metode *Test Method 9038: Sulphate (Turbidimetric)* i *4500-NO₃⁻ B. Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method* mogu koristiti za određivanje koncentracija sulfata i nitrata iz eluata proizašlog iz spaljivanja destilacijskog taloga u kalorimetru s bombom.

Tablica 16. Kriteriji prihvatljivosti i ocjena kriterija prihvatljivosti za analizu aniona

Validacijski parametri	Kriterij prihvatljivosti		Dobiveni rezultati		Ocjena prihvatljivosti
Linearnost	$R^2 \geq 0,99$		Sulfati	0,9968	DA
			Nitrati	0,9999	
Radno područje	Sulfati	2 – 41 mg/L	2,9 – 40,3 mg/L		DA
	Nitrati	0 – 7 mg/L	1,2 – 4,4 mg/L		DA
Preciznost	RSD < 10 %		3,11 % - 9,57 %		DA

Rezultati prikazuju da najveći maseni udio sulfata ima uzorak destilacijskog taloga iz prerađivačke industrije, a najmanji maseni udio sulfata ima uzorak iz automobilske industrije. Najveći maseni udio nitrata ima uzorak iz farmaceutske industrije, dok najmanji maseni udio nitrata ima uzorak iz prerađivačke industrije.

Dobivene niske vrijednosti masenog udjela sulfata i nitrata u destilacijskom talogu pružaju mogućnost daljnjeg korištenja. U skladu s time, upotreba destilacijskog taloga neće završiti sa samom destilacijom otpadnih organskih otapala, već će se potencijalno dalje koristiti kao sirovina ili (polu-) proizvod, a čime će se ispoštovati načelo kružnog gospodarstva.

6. LITERATURA

1. UV Vis Spectroscopy: Essential Knowledge (pristup: 5. lipnja 2024.) URL: https://www.mt.com/in/en/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html
2. UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications (pristup: 5. lipnja 2024.) URL: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>
3. BL, Diffey (2002): Sources and measurement of ultraviolet radiation. Methods.
4. The Structure of a Spectrophotometer (pristup: 7. lipnja 2024.) URL: https://www.shimadzu.com/an/service_support/technical_support/uv/overview/structure.html#1
5. M. Abramowitz, M.W. Davidson. (2016): Photomultiplier Tubes. Molecular Expressions.
6. Picollo M, Aceto M, Vitorino T. (2019): UV-Vis spectroscopy. Phys Sci Rev.
7. (pristup: 8. lipnja 2024.) URL: <https://hr.thpanorama.com/articles/qumica/ley-de-beer-lambert-en-qu-consiste-aplicaciones-y-ejercicios-resueltos.html>
8. Coffee Cup Calorimetry (pristup: 8. lipnja 2024.) URL: <https://ch301.cm.utexas.edu/thermo/#thermochemistry/coffee-cup-calorim.html>
9. Constant Volume Calorimetry (pristup: 10. lipnja 2024.) URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Thermodynamics/Calorimetry/Constant_Volume_Calorimetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Calorimetry/Constant_Volume_Calorimetry)
10. (pristup: 12. lipnja 2024.) URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kalorimetrijska+bomba>
11. (pristup: 14. lipnja 2024.) URL: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/kalorimetar>

12. (pristup: 15. lipnja 2024.) URL: <https://dabar.srce.hr/islandora/object/fsb:2832>
13. A. J. M. Horvat, K. Margeta (2009): Instrumentalna analiza
14. Babić, S. Validacija, 1. dio, nastavni materijal. (preuzeto: 17. lipnja 2024.) URL: https://moodle.srce.hr/2021_2022/pluginfile.php/5661470/mod_resource/content/3/4_P_REDAVANJE.pdf
15. (pristup: 17. lipnja 2024.) URL: <https://medsolut.com/en/p/ika-calorimeter-c-200-h-auto-with-automated-water-handling-system/>
16. (pristup: 18. lipnja 2024.) URL: https://www.mt.com/au/en/home/products/Laboratory_Weighing_Solutions.html
17. New UV-1900 UV-Vis Spectrophotometer (pristup: 20. lipnja 2024.) URL: <https://www.shimadzu.eu/news-events/2018/new-uv-1900-uv-vis-spectrophotometer.html>
18. SW-846 Test Method 9038: Sulfate (Turbidimetric) (pristup: 20. lipnja 2024.) URL: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9038-sulfate-turbidimetric>
19. 4500-NO₃⁻ NITROGEN (NITRATE) (pristup: 20. lipnja 2024.) URL: https://www.edgeanalytical.com/wp-content/uploads/Waste_SM4500-NO3-.pdf

POPIS SLIKA

SLIKA 1. GLAVNE KOMPONENTE UV-VIS SPEKTROFOTOMETRA (2).....	2
SLIKA 2. PRESJEK DIFRAKCIJSKE REŠETKE (4)	3
SLIKA 3. SHEMATSKI DIJAGRAM UV-VIS SPEKTROFOTOMETRA (2).....	5
SLIKA 4. PROLAZ SVJETLOSTI KROZ KIVETU (7).....	7
SLIKA 5. VODENI KALORIMETAR (8)	10
SLIKA 6. KALORIMETRIJSKA BOMBA (10)	11
SLIKA 7. DESTILACIJSKI TALOG PH	20
SLIKA 8. KALORIMETAR IKA C200 H AUTO SPREGNUT S AUTOMATSKIM HLADILOM RC2 BASIC (15)	21
SLIKA 9. ANALITIČKA VAGA METTLER TOLEDO - MS105DU (16).....	22
SLIKA 10. SHIMADZU UV-1900I SPEKTROFOTOMETAR (17)	23
SLIKA 11. DIJELOVI KALORIMETRIJSKE BOMBE.....	24
SLIKA 12. KALIBRACIJSKA KRIVULJA ZA SULFATE.....	26
SLIKA 13. ELUAT U TIKVICI OD 50 mL NAKON RAZRJEĐENJA I KIVETE OD 1 I 5 CM	27
SLIKA 14. KALIBRACIJSKA KRIVULJA ZA NITRATE	29

POPIS TABLICA

TABLICA 1. KEMIKALIJE KORIŠTENE PRI ODREĐIVANJU KONCENTRACIJE SULFATA	19
TABLICA 2. KEMIKALIJE KORIŠTENE PRI ODREĐIVANJU KONCENTRACIJE NITRATA.....	19
TABLICA 3. KRITERIJI PRIHVATLJIVOSTI ZA ANALIZU ANIONA	24
TABLICA 4. VOLUMENI STOCK OTOPINE DODAVANE U TIKVICE OD 50 mL	25
TABLICA 5. PODACI POTREBNI ZA IZRADU KALIBRACIJSKE KRIVULJE ZA SULFATE	26
TABLICA 6. VOLUMENI INTERMEDIJALNE OTOPINE DODAVANE U TIKVICE OD 50 mL	28
TABLICA 7. PODACI POTREBNI ZA IZRADU KALIBRACIJSKE KRIVULJE ZA NITRATE.....	28
TABLICA 8. VRIJEDNOSTI PROMJENE TEMPERATURE I GORNJE OGRJEVNE VRIJEDNOSTI ZA SULFATE.....	30
TABLICA 9. VRIJEDNOSTI PROMJENE TEMPERATURE I GORNJE OGRJEVNE VRIJEDNOSTI ZA NITRATE.....	30
TABLICA 10. REZULTATI APSORBANCIJE PRI 420 NM I MASENE KONCENTRACIJE SULFATA	31
TABLICA 11. MASENE KONCENTRACIJE I MASENI UDJELI SULFATA U UZORCIMA	32
TABLICA 12. PROSJEK MASENOG UDJELA SULFATA U UZORCIMA I RELATIVNA STANDARDNA DEVIJACIJA	32
TABLICA 13. REZULTATI APSORBANCIJE PRI 220 I 275 NM I MASENE KONCENTRACIJE NITRATA.....	33
TABLICA 14. MASENE KONCENTRACIJE I MASENI UDJELI NITRATA U UZORCIMA	33
TABLICA 15. PROSJEK MASENOG UDJELA DUŠIKA U UZORCIMA I RELATIVNA STANDARDNA DEVIJACIJA.....	34
TABLICA 16. KRITERIJI PRIHVATLJIVOSTI I OCJENA KRITERIJA PRIHVATLJIVOSTI ZA ANALIZU ANIONA	35