

# Usporedba dviju metoda određivanja klorida u prirodnim i otpadnim vodama

---

Leto, Nina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:317918>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

**Usporedba dviju volumetrijskih metoda određivanja  
klorida u prirodnim i otpadnim vodama**

Nina Leto

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
ZAVOD ZA PRIMIJENJENU KEMIJU

ZAVRŠNI RAD

**Usporedba dviju volumetrijskih metoda određivanja  
klorida u prirodnim i otpadnim vodama**

Mentor:

prof. dr. sc. Branka Vojnović

Student:

Nina Leto  
0117231642

Zagreb, rujan 2023.

## **Temeljna dokumentacijska kartica**

Student: Nina Leto

Naslov rada: Usporedba dviju volumetrijskih metoda određivanja klorida u prirodnim i otpadnim vodama

Naziv studija: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

Naziv smjera: Odjevno inženjerstvo

Institucija u kojoj je izrađen završni rad: Sveučilište u Zagrebu

Tekstilno-tehnološki fakultet

Zavod za primijenjenu kemiju

Jezik teksta: hrvatski

Broj stranica: 42

Broj tablica: 30

Broj slika: 18

Broj matematičkih formula: 14

Broj kemijskih formula: 5

Broj literaturnih izvora: 20

Mentor završnog rada: prof. dr. sc. Branka Vojnović

Neposredni voditelj: Petra Mihovilović, mag. chem.

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Snježana Firšt Rogale, predsjednica

prof.dr.sc. Tanja Pušić, članica

prof. dr. sc. Branka Vojnović, članica

prof. dr. sc. Mario Cetina, zamjenik članice

Datum predaje rada: 8. rujna 2023.

Datum obrane rada: 12. rujna 2023.

***Ovaj završni rad izradila sam služeći se stečenim znanjem i pomoću navedene literature na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, na Zavodu za primijenjenu kemiju.***

## ZAHVALA

Prije svega, najviše se želim zahvaliti svojoj mentorici prof. dr. sc. Branki Vojnović na neizmjernej stručnosti, vodstvu i potpori tijekom cijelog procesa istraživanja i pisanja ovog rada.

Veliko hvala također ide asistentici Petri Mihovilović na dragocjenom vremenu, strpljenju i stručnim savjetima koji su doprinijeli kvaliteti ovog rada.

Želim se zahvaliti svojim prijateljima, posebno Kristini, Gaji, Filipu, Luciji i Megan. Hvala vam što ste uvijek bili uz mene, pružali mi podršku i motivaciju.

Najdublja zahvalnost ide mojoj majci i bratu za neizmjernu podršku i ljubav. Hvala vam na svemu što činite za mene.

Na kraju, ali nikako manje važno, želim izraziti duboku zahvalnost mome ocu, Nini, koji nažalost više nije sa nama. Njegova podrška u mom životu me oblikovala i inspirirala. Ovaj rad posvećujem njemu, jer je moj vječni izvor motivacije.

## SAŽETAK

Ioni klorida su jedni od najčešće prisutnih anorganskih aniona u prirodnim i otpadnim vodama. Prevelike koncentracije klorida u prirodnim vodama mogu imati negativne učinke na žive organizme, a isto tako mogu oštetiti i metalne dijelove uređaja u tehnološkim procesima zbog pojave korozije. Također, povećana koncentracija klorida u prirodnim vodama ukazuje na onečišćenje kemijskim tvarima. Stoga je odgovarajućim analitičkim metodama potrebno pratiti sadržaj klorida u vodi za ljudsku potrošnju, u prirodnim vodama ali i u tehnološkim te otpadnim vodama. U ovome radu uspoređene su se dvije brze volumetrijske metode za određivanje klorida u navedenim uzorcima voda: merkurimetrijska i argentometrijska (Mohrova). Određene su izvedbene karakteristike obje metoda koje su se statistički međusobno usporedile. Za određivanje klorida nižih koncentracija prikladnija je merkurimetrijska metoda dok se za veće koncentracije argentometrijska metoda pokazala točnijom, ali i okolišno prihvatljivijom.

**Ključne riječi:** kloridi, prirodne vode, otpadne vode, merkurimetrija, argentometrija

## ABSTRACT

Chloride ions are one of the most abundant inorganic anions in natural waters and waste waters. Excessive chloride concentrations in natural waters can have negative effects on living organisms and can also damage metal parts of equipment in technological processes through corrosion. In addition, increased chloride concentrations in natural waters indicate contamination with chemical substances. Therefore, it is necessary to monitor the chloride content in water for human consumption, in natural waters, but also in technological waters and waste waters using appropriate analytical methods. In this work, two rapid volumetric methods for the determination of chloride in the aforementioned water samples were compared: mercurimetric and argentometric (Mohrova). The performance characteristics of the two methods were determined and statistically compared. For the determination of chloride at lower concentrations, the mercurimetric method is more suitable, while the argentometric method proved to be more accurate at higher concentrations, but also more environmentally friendly.

**Key words:** chloride, natural waters, waste waters, mercurimetric titration, argentometric titration

## SADRŽAJ

SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT .....	VI
1.UVOD.....	1
2.TEORIJSKI DIO .....	2
2.1.Voda u prirodi i procesne vode .....	2
2.2.Tekstilna industrija.....	3
2.3.Otpadne vode tekstilne industrije .....	4
2.4.Kloridi (Cl <sup>-</sup> ) u prirodnim i otpadnim vodama .....	6
3.METODOLOGIJA.....	7
3.1.Volumetrija .....	7
3.2.Analičke metode za određivanje klorida (Cl <sup>-</sup> ) .....	8
3.2.1. Argentometrijsko određivanje klorida .....	10
3.2.2. Merkurimetrijsko određivanje klorida.....	11
3.3.Izvedbene značajke analitičkih metoda.....	12
4.Eksperimentalni dio .....	17
4.1.Laboratorijski pribor i uređaji.....	17
4.2.Kemikalije i uzorci.....	17
4.3.Priprava otopina .....	18
4.4.Volumetrijske metode određivanja klorida.....	19
4.4.1.Merkurimetrijska metoda.....	19
4.4.2.Argentometrijska metoda .....	21
5.REZULTATI I RASPRAVA .....	24
5.1.Standardizacija otopina Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> i AgNO <sub>3</sub> .....	24
5.2.Merkurimetrijska titracija .....	25
5.2.1.Određivanje izvedbenih značajki merkurimetrijske titracije.....	25
5.2.2.Analiza uzoraka merkurimetrijskom titracijom .....	30
5.3.Argentometrijska titracija .....	31
5.3.1.Određivanje izvedbenih značajki argentometrijske titracije .....	31
5.3.2.Analiza uzoraka argentometrijskom titracijom .....	39
6. ZAKLJUČAK .....	40
7. LITERATURA.....	41



# 1. UVOD

U današnjem svijetu, pitanja zaštite okoliša i kvalitete vode postaju sve važnija tema rasprave. Voda je neophodna za život kako ljudi, tako i cijelog ekosustava. Međutim, sveprisutni razvoj industrije i urbanizacija dovodi do povećanog onečišćenja vode, posebice kloridima koji se često koriste kao pokazatelji prisutnosti zagađivala u vodama.

Ovaj završni rad proizlazi iz duboke brige za okoliš i potrebe za boljim razumijevanjem kvalitete vode u našem okolišu. Predmet ovog istraživanja usmjeren je na usporedbu dviju volumetrijskih metoda za određivanje klorida u prirodnim i otpadnim vodama. Istraživački pristup pokazatelj je stvaranja jasnije slike o razinama onečišćenja zagađivalima poput klorida u našim vodama i njihovom mogućem utjecaju na okolišni sustav i zdravlje.

Cilj ovoga rada je bilo usporediti dvije brze i relativno jednostavne volumetrijske metode u analizi klorida u vodama s naglaskom na njihove prednosti i nedostatke. Također je provedena analiza četiriju realnih uzoraka voda, uz tumačenje uzroka povećanih koncentracija i razmatranje potencijalnih posljedica za okoliš.

Također, ovo istraživanje je jedan korak u širem razumijevanju i svijesti o važnosti zaštite vodnih resursa i smanjenja onečišćenja kako bi se osigurala održiva budućnost za buduće generacije.

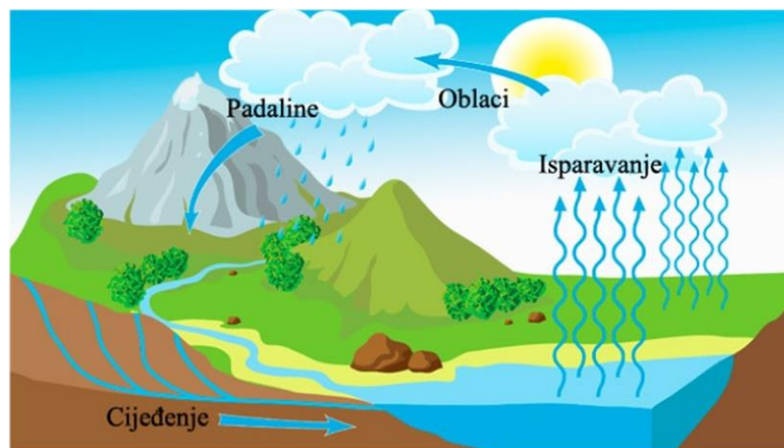
Kao studentica tekstilne tehnologije, smjer; odjevno inženjerstvo, želim si postaviti izazov i provesti istraživanje u laboratoriju kako bih proširila svoja znanja te stekla kompetencije i u području ispitivanja voda.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Voda u prirodi i procesne vode

Voda je jedan od najvažnijih prirodnih resursa na Zemlji, te je ključna za život živih bića koji čine biosferu. U prirodi se voda može pronaći u raznim oblicima kao što su mora, jezera, oceani, rijeke, oblaci i slično. Voda je jedina tvar koja istovremeno postoji u sva tri agregacijska stanja: čvrsto, plinovito i tekuće. Osim toga, ona je važna za procese koji se odvijaju u prirodi, a to su kiša, isparavanje, snijeg i slično. Oko 97% vode nalazi u morima i oceanima, te ona nije pogodna za piće i industrijske procese zbog velike količine soli. Preostali dio vode sadržan je u ledenjacima i ledenim kapama, a tek manji dio lako dostupne vode (oko 0,3 %) nalazi se na površini te ispod zemlje [1]. Iz tog je razloga važno pristupiti potrošnji vode odgovorno i održivo jer se osim za piće i osnovne ljudske potrebe, voda koristi za različite industrijske procese, uključujući i procese tekstilne industrije. Svako naseljeno mjesto bi trebalo imati dobar sustav odvodnje i pročišćavanja iskorištene, otpadne vode upravo sa ciljem očuvanja tog vrijednog resursa [2].

Voda je takozvano univerzalno otapalo, zbog čega je i podložna intenzivnom ljudskom djelovanju. Isparavanje, kondenzacija, padaline, otjecanje i infiltracija su procesi kojima voda hidrološkim ciklusom kruži kroz okoliš što je ključno za održavanje života na Zemlji (**slika 1**).



**Slika 1.** Hidrološki ciklus [3]

Onečišćenje i zagađenje voda u prirodi je veliki ekološki problem. Zagađenje vode može biti posljedica industrijskih procesa, poljoprivrednih aktivnosti, urbanih ili drugih ljudskih aktivnosti. Ukoliko se onečiste podzemne vode, to onda može predstavljati problem za zdravlje ljudi i životinja, a može i narušiti ekosustav.

Voda je javno dobro, a u Republici Hrvatskoj je zaštićena [4]–[6]. Namijenjena je za: zahvaćanje površinskih i podzemnih voda, kao snaga za proizvodnju električne energije i

pogonske namjene, uzgoj vodenih organizama, plovidbu, postavljanje plutajućih objekata, sport, kupanje, piće itd. Kvaliteta vode za kućanstvo i industriju definirana je Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju [7]. Za industrijsku uporabu voda se koristi za provođenje procesa (procesna voda), za zagrijavanje ili hlađenje sustava (rashladna voda), te kao energent. Tada je, zbog uporabe vode u različitim procesima, vodu potrebno podvrgnuti provjeri dodatnim zahtjevima za kvalitetu, a oni se razlikuju od provjere kvalitete vode za piće. Ovisno o namjeni vode i vrsti industrije (tekstilna, kemijska, prehrambena, petrokemijska itd.), zahtjevi za kvalitetom procesnih i tehnoloških voda se znatno razlikuju i često su rigorozniji od parametara kvalitete vode za piće. S obzirom na to da voda u prirodi nikada nije kemijski čista zbog svoje izuzetne moći otapanja, sadržavati će otopljene brojne anorganske i organske komponente koje su se u vodi našle uslijed kruženja vode u prirodi. Antropogenim utjecajem u prirodnim vodama se dodatno nalaze i brojne kemikalije koje se izvorno tu ne nalaze. Takve vode prije tehnološkog procesa potrebno pročititi, ne samo od onečišćujućih tvari, već i od onih prirodno prisutnih u vodama. Jedan od takvih primjera je proces uklanjanja tvrdoće vode gdje soli kalcija i magnezija, posebno u procesima koji se odvijaju na povišenim temperaturama, mogu tvoriti naslage kamenca na procesnoj opremi, ali i sirovinama.

## 2.2. Tekstilna industrija

Tekstilna industrija bavi se proizvodnjom tkanina, pređa, vlakana, netkanog tekstila i ostalih vrsta tekstila od kojih se prave odjevni predmeti, kućanski tekstil, tehnički tekstil i sl. Tekstilna industrija obuhvaća sve faze proizvodnih procesa, uključujući uzgoj sirovina, proizvodnju pređe, proizvodnju tkanina, proizvodnju netkanog tekstila, procese oplemenjivanja i njege te izradu tekstilija raznovrsne namjene.

U tekstilnoj industriji sastoji se više glavnih sektora: proizvodnja pamučnih, vunениh, svilenih i sintetičkih tkanina, proizvodnja odjeće, obuće, ručnika, tepiha, gaza i drugih proizvoda od tekstila. Uz to, postoje različiti procesi i tehnologija koja se pri tom koriste, kao npr. pletenje, tkanje, bojadisanje, svi procesi dorade materijala i sl.

Tekstilna industrija ima dugu povijest, te se primjetno mijenjala iz godine u godinu. Za vrijeme industrijske revolucije u Europi, dogodila se velika promjena u tekstilnoj industriji. Počeli su se proizvoditi bolji i napredniji strojevi koji su olakšavali procese proizvodnje [8]. Tekstilna se industrija u Republici Hrvatskoj nažalost nije modernizirala u usporedbi sa ostalim industrijskim granama. Devedesetih godina prošlog stoljeća je slovila kao jedna od najvažnijih hrvatskih industrijskih grana, a danas joj je značaj sve manji. Hrvatska bi trebala više ulagati u rad, te zbog toga ne može konkurirati onoj industriji koja potječe iz azijskih

zemalja. Jedne od najpoznatijih tekstilnih tvornica nastalih u Hrvatskoj su Čateks, Lio i Varteks (**slika 2**) [9].



**Slika 2.** Proizvodni pogon: šivaonica [10]

Danas je tekstilna industrija poznata kao jedna od vodećih grana industrije u svijetu. Ona ima veliki utjecaj na svjetsku ekonomiju i okoliš. Gotovo  $\frac{2}{3}$  svjetske proizvodnje vlakana obuhvaćaju procesi proizvodnje i obrade pamučnih vlakana, prilikom kojih dolazi do potrošnje velike količine voda. Pa je tako tekstilna industrija prepoznata kao veliki potrošač vode, ali i veliki onečišćivač okoliša [11].

### 2.3. Otpadne vode tekstilne industrije

Tekstilna industrija jedna je od najznačajnijih grana industrije, ali je i jedna od najvećih onečišćivača okoliša [12]. Primjerice Kina, kao jedna od vodećih država u proizvodnji tekstila i veliki potrošač vode, se smatra proizvođačem velikih količina otpadnih voda. U nekim se slučajevima otpadna voda koja sadrži upotrijebljene i neiskorištene kemikalije, visokih pH vrijednosti i visokih temperatura (neobrađena), ispušta u površinske i podzemne vode. To predstavlja veliki problem za stanovništvo toga područja jer vrlo lako može doći do trovanja ili razvijanja bolesti. Iako tekstilna industrija troši milijune litara vode svaki dan, ali to ne bi bio problem da se ta voda na odgovarajući način obradi i da se uklone sve kemikalije prije nego li se ispusti u okoliš.

Otpadne vode tekstilne industrije sadrže brojne organske i anorganske kemikalije poput formaldehida ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), klorida ( $\text{Cl}^-$ ) i metala. One se ne ispuštaju samo u sustave odvodnje, nego i u površinske vode gdje nastaje veliki problem za živa bića koja u njima žive. Prema procjenama globalna tekstilna industrija 2015. potrošila je 79 milijardi kubičnih metara vode, a upravo veći dio te vode se na kraju procesa odbacuje kao otpadna voda [13].

Stvarne karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije variraju od jedinice do jedinice (ovisno o vrsti sirovine i primijenjenoj tehnologiji na vlakno), ali okvirni rasponi za nekoliko

parametara su: biokemijska potrošnja kisika (BPK) 200-1800 mg dm<sup>-3</sup>, ukupna čvrsta tvar (TS) 1000-1600 mg dm<sup>-3</sup>, suspendirane krutine (TSS) 30-300 mg dm<sup>-3</sup>, alkalitet 300-900 mg dm<sup>-3</sup> i krom 0-25 mg dm<sup>-3</sup> (**tablica 1**) [14].

**Tablica 1.** Karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije [14], [15]

Karakteristika	Očekivani raspon	Maksimalno dopuštene koncentracije, Prilog 5 [NN 26/20]	
		POVRŠINSKE VODE	SUSTAV JAVNE ODVODNJE
pH vrijednost	6,7 – 9,5	6,5-9,0	6,5-9,5
Ukupan alkalitet	500 - 796		
Ukupna otopljena tvar (TDS) mg dm <sup>-3</sup>	2180 - 3600	-	-
Suspendirana tvar (SS), mg dm <sup>-3</sup>	80 - 721	80	a)
BPK <sub>5</sub> , 20 °C, mg dm <sup>-3</sup>	60 - 540	25	*
KPK, mg dm <sup>-3</sup>	592 - 800	125	*
Kloridi (Cl <sup>-</sup> ), mg dm <sup>-3</sup>	488 - 1390	-	1000
Sulfati (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), mg dm <sup>-3</sup>	47 - 500	1000	200
Kalcij (Ca <sup>2+</sup> ), mg dm <sup>-3</sup>	8 - 76	-	-
Magnezij (Mg <sup>2+</sup> ), mg dm <sup>-3</sup>	7 - 53	-	-
Natrij (Na <sup>+</sup> ), mg dm <sup>-3</sup>	610 - 2175	-	-

a) granična vrijednost emisije određuje se u otpadnoj vodi u slučaju ako suspendirane tvari štetno djeluju na sustav javne odvodnje i/ili na proces pročišćavanja uređaja, a određuje ju pravna osoba koja održava objekte sustava javne odvodnje i uređaja

\*sukladno članku 5. Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda [15]

Izvori klorida u otpadnim vodama tekstilne industrije ovise o vrsti procesa, a koncentracije su širokog raspona. Najčešći izvori klorida kao i upotrijebljene koncentracije prikazani su u **tablici 2**.

Osim otpadnih voda, treba se osvrnuti i na onečišćenje zraka koje uzrokuje tekstilna industrija. Najviše se onečišćivača stvara u procesima zagrijavanja u generatorima topline čiji se otpadni plinovi, kao nus-produkti izgaranja krutih goriva i/ili naftnih derivata ispuštaju u zrak. Štetne kemikalije koje se stvaraju su plin sumpor oksid, dušikov oksid itd. Živa bića, uključujući i čovjeka, osjetljiva su na te kemikalije. Stoga je kvaliteta života populacije u naseljenim područjima zahvaćenim onečišćenim zrakom smanjena [12].

**Tablica 2.** Izvori klorida i ostalih iona u tekstilnoj industriji [16]

ION	PROCES	KOLIČINE
<b>Klorid (Cl<sup>-</sup>)</b>	-bojadisanje, impregnacija	0 – 40 % kupelji
	-obrada protiv gužvanja	20 g dm <sup>-3</sup>
	-obrada protiv gorenja	9 g dm <sup>-3</sup>
	-mercerizacija	40 g dm <sup>-3</sup>
	-izbjeljivanje	30 % - 60% kupelji
<b>Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>	-bojadisanje	10 g dm <sup>-3</sup>
	-impregnacija	0-40 % kupelji
	-mercerizacija	10 g dm <sup>-3</sup> (30-80 g dm <sup>-3</sup> )
	-optičko bijeljenje (punilo)	20 g dm <sup>-3</sup>
<b>Karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b>	-bojadisanje	5 g dm <sup>-3</sup>
	-Impregnacija tekstila	mala količina
	-mercerizacija	5 g dm <sup>-3</sup>
<b>Sulfit (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b>	-optičko bijeljenje pamuka	20 g dm <sup>-3</sup>
	-obrada protiv gužvanja	2 g dm <sup>-3</sup>
<b>Sulfid (S<sup>2-</sup>)</b>	-bojadisanje	0-34 % kupelji
<b>Fosfit (PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>)</b>	-tisak na tekstil	12.5 g dm <sup>-3</sup>
<b>Borat (BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>)</b>	-obrada protiv gorenja	45 g dm <sup>-3</sup>
<b>Fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>	-obrada protiv gorenja	10 g dm <sup>-3</sup>

## 2.4. Kloridi (Cl<sup>-</sup>) u prirodnim i otpadnim vodama

Ion klorida, Cl<sup>-</sup>, je jedan od najčešćih anorganskih aniona u vodama i otpadnim vodama. U vodu dospijeva kontaktom prirodnih voda s mineralima iz zemljine kore, uslijed prodora morske vode ili zbog industrijskog zagađenja. Slani okus prirodnih pitkih voda uglavnom dolazi od natrijeva klorida, ali i ovisi o kemijskom sastavu vode. Tako vode koje sadrže 250 mg dm<sup>-3</sup> klorida mogu imati slani okus ukoliko je klorid (Cl<sup>-</sup>) u obliku natrijeva klorida (NaCl); no koncentracije klorida oko 1000 mg dm<sup>-3</sup> možda neće stvoriti slani okus vode ako je klorid potječe od kalcijeve (CaCl<sub>2</sub>) i/ili magnezijeve (MgCl<sub>2</sub>) soli. Preporučena koncentracija klorida u pitkoj vodi je 250 mg dm<sup>-3</sup> [17]. Biljni svijet je uvelike osjetljiv na velike koncentracije klorida. Takve koncentracije mogu oštetiti i metalne dijelove opreme za odvodnju, ali i strojeve, uređaje i aparate u tehnološkom procesu. Iz tog je razloga potrebno brzim i jednostavnim metodama kontinuirano pratiti koncentracije klorida (Cl<sup>-</sup>) u vodi za ljudsku potrošnju, vodi za piće, u tehnološkim i otpadnim vodama.

U laboratorijima za ispitivanje voda, reprezentativni se uzorci najčešće čuvaju u čistim staklenim ili plastičnim (PET) bocama. Uzorci ne zahtijevaju poseban način pohrane, a najviše mogu čuvati 28 dana.

### 3. METODOLOGIJA

Klorid (Cl<sup>-</sup>) je čest anion koji se nalazi u otpadnim vodama tekstilne industrije kao posljedica upotrebe kemijskih sredstava. Za određivanje klorida postoji mnogo metoda, od kojih su najčešće volumetrijske (titrimetrijske) i kolorimetrijske metode. Pogodna metoda za određivanje klorida je i metoda ionske kromatografije gdje se simultano mogu određivati i drugi anioni. Međutim, ta metoda zahtjeva odgovarajuću pripremu uzoraka i skupocjenu opremu.

#### 3.1. Volumetrija

Volumetrija je analitička metoda kojom se količina tvari u uzorku određuje na temelju mjerenja volumena otopine reagensa (V), poznate koncentracije (c), potrebnog za potpunu reakciju s određivanom tvari. Otopina reagensa naziva se standardna otopina, odnosno otopina točno poznate koncentracije. Standardna otopina i tvar u otopini uzorka reagiraju prema točno definiranoj reakciji u ekvivalentnim količinama. Na temelju poznate količine reagensa može se izračunati količina analizirane tvari n:

$$n(\text{tvari u uzorku}) = V(\text{standardne otopine}) \cdot c(\text{standardne otopine}) \quad (I)$$

Određivanja se izvode na način da se otopini tvari koja se određuje (u Erlenmayerovoj tikvici) dodaje otopina reagensa točno poznate koncentracije, tzv. standardna otopina (iz birete) sve dok određivana tvar potpuno ne izreagira s reagensom po poznatoj kemijskoj reakciji. Opisana operacija se naziva titracijom, dodavani reagens kojim se vrši titracija naziva se titrans, a titrirana tvar analitom. Zbog toga se volumetrijske metode analize nazivaju i titrimetrijskim.

Reakcije na kojima se temelji volumetrijska analiza su slijedeće:

- KISELO-BAZNE REAKCIJE (acidimetrija i alkalimetrija)
- REDOKS – REAKCIJE (oksidometrija, npr. permanganometrija; reduktometrija, npr. jodometrija)
- REAKCIJE TALOŽENJA (argentometrija, merkurimetrija)
- REAKCIJE STVARANJA KOMPLEKSA (kompleksometrija)

Da bi se mogla primijeniti za volumetrijsku analizu, kemijska reakcija mora imati točno definiran stehiometrijski odnos, biti kvantitativna, biti vrlo brza, postojati mogućnost određivanja završetka reakcije.

Kod titracije se standardna otopina reagensa postupno dodaje iz birete otopini titrirane tvari, sve dok njena količina ne bude stehiometrijski ekvivalentna količini tvari koja se određuje –



točka ekvivalencije. Točka ekvivalencije se postiže kada je količina dodanog titranda kemijski ekvivalentna količini analita u uzorku.

Kraj titracije se određuje uočavanjem ili mjerenjem nagle promjene nekog svojstva titrirane otopine (npr. promjena obojenja otopine), a to je najčešće uz mali suvišak reagensa; stoga se određuje točka završetka titracije. Važno je napomenuti da razlika u volumenu između točke ekvivalencije i završne točke titracije mora biti što manja.

Točnost volumetrijske metode direktno ovisi o točnosti koncentracije standardne otopine. Stajanjem u većini otopina dolazi do promijene, pa se moraju u pravilnim vremenskim razmacima standardizirati. U trgovini se mogu nabaviti i standardne otopine reagensa u ampulama (titrivali). Sadržaj ampule se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu i nadopuni destiliranom vodom na određeni volumen (obično  $1 \text{ dm}^3$ ), a koncentracije koje se najčešće pripremaju su koncentracije  $0,1000$ ,  $0,0500$ ,  $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 3.2. Analitičke metode za određivanje klorida ( $\text{Cl}^-$ )

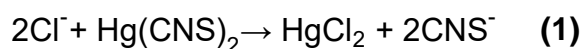
Poznato je da postoji više kemijskih analitičkih metoda za određivanje klorida ( $\text{Cl}^-$ ) u otpadnim vodama, od kojih su najpoznatije: argentometrijska metoda, potenciometrijska metoda, fericijanidna metoda, metoda ubrizgavanja u protok živinog tiocijanata, Volhardova metoda, Fajansova metoda te merkurimetrijska metoda. Kod primjenjivanja svih metoda važno je pohraniti uzorke u čistu, kemijski otpornu staklenu ili plastičnu posudu te tada nije potrebno koristiti konzervanse. Sve se metode izvode u laboratoriju u normalnim uvjetima. Sve su metode volumetrijske, a najpoznatije među njima su argentometrijska i merkurimetrijska metoda koje će u ovome radu biti detaljnije opisane jer su one korištene u radu i međusobno uspoređene.

**Potenciometrijska metoda** određivanja klorida temelji se na titraciji uzorka otopinom srebrova nitrata u koju se uranja elektroda  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Ovu je metodu najprikladnije odabrati kod obojenih ili zamućenih uzoraka u kojima je točku završetka titracije vrlo teško uočiti, te ona ne zahtjeva prethodnu obradu što utječe na brzinu izvođenja. Za vrijeme titracije koristi se elektronski voltmetar (potenciometar) kako bi se utvrdila promjena potencijala između dviju elektroda. Na taj se način mjeri razlika potencijala između radne i referentne elektrode, te se iz utroška volumena standardne otopine poznate koncentracije izračuna koncentracija klorida u otopini.

**Fericijanidna metoda** primjenjiva je kod svih vrsta voda (industrijske, kopnene, morske...). Postupak se izvodi tako da se prvo uklone interferencije filtracijom ili centrifugiranjem prije analize, pa se uzorak vode koji sadrži klorid iona stavlja posudu gdje se dodaju željezov



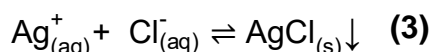
tiocijanat i željezov nitrat. Kloridni kompleksi sa živom istiskuju tiocijanatni anion koji tvori visoko obojeni željezo-tiocijanatni kompleksni anion čiji je intenzitet obojenja proporcionalan koncentraciji iona klorida u otopini:



Metoda je primjenjiva za raspone koncentracije klorida 1 - 250 mg Cl<sup>-</sup> dm<sup>-3</sup> uzorka.

**Automatizirana kolorimetrijska tehnika** (ubrizgavanje u protok živinog tiocijanata) odvija se na način da se uzorak ubrizga u zatvoreni mjerni sustav u kojem se već nalaze živin tiocijanat i željezov nitrat. Princip metode temelji se na fericijanidnoj metodi. Dobiveni maksimum apsorbancije mjeri se na 480 nm, a obojenje je proporcionalno koncentraciji klorida u ispitivanom uzorku. Kod ove je analize potrebno ukloniti velike ili vlaknaste čestice filtriranjem uzorka kroz filter od staklenih vlakana. Ovu je metodu najprikladnije koristiti kod analiziranja velikog broja uzoraka.

Određivanje klorida **Volhardovom metodom** provodi se na način da se standardnoj otopini (AgNO<sub>3</sub>) doda KSCN kao indikator. Potrebno je otpipetirati 25,0 cm<sup>3</sup> otopine uzorka u Erlenmayerovu tikvicu, razrijediti vodom na 50 cm<sup>3</sup>, dodati iz birete 40,0 cm<sup>3</sup> standardne otopine (AgNO<sub>3</sub>) i 2-3 HNO<sub>3</sub> u omjeru 1:1. Dobro promiješati da se talog koagulira – reakcija 3). Nastaloj smjesi dodati 1 cm<sup>3</sup> otopine sulfata amonija-željeza (indikator) i ponovno titrirati standardnom otopinom kalijskog tiocijanata, miješati do stalne **crvene boje** otopine iznad taloga (vidjeti reakciju (2)). Talog je ponekad bolje profiltrirati kako se ne bi pojavile neželjene reakcije. Kod Volhardone metode izbjegava se korištenje živina tiocijanata, a oslobođeni klorid taloži sa standardnom otopinom teško topljivi bijeli sirasti talog AgCl.



Izračunati masu klorida (Cl<sup>-</sup>):

$$M(\text{Cl}^-) = V(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3) - V(\text{KCNS}) \cdot c(\text{KSCN}) \cdot e.j.(\text{Cl}) \quad (\text{II})$$

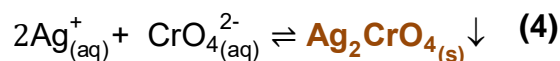
Određivanje klorida (Cl<sup>-</sup>) **Fajansovom metodom** zanimljivo je rješenje. U metodi se koristi dikloro-fluorescein kao indikator. Dikloro-fluorescein je adsorpcijski indikator koji uzrokuje promjenu boje taloga jer dolazi do njegove adsorpcije na česticama taloga. Da bi se molekula indikatora mogla adsorbirati na talogu, otopina mora biti neutralna ili slabo kisela jer je indikator slaba kiselina. Postupak se sastoji u pipetiranju 25,0-50,0 cm<sup>3</sup> otopine uzorka u

Erlenmayerovu tikvicu, doda se 0,3 cm<sup>3</sup> indikatora i 0,1 g dekstrina. Titracija se provodi standardnom otopinom AgNO<sub>3</sub> do nagle promjene boje taloga iz bijele u ružičastu. Na temelju podataka, izračunati koncentraciju klorida (Cl<sup>-</sup>) u otopini. Obavezno je pažljivo titrirati jer ukoliko dođe do pretitriranja potrebno je provesti retitraciju standardnom otopinom NaCl, jer se adsorpcijski indikator ponaša reverzibilno (ružičasti talog prelazi natrag u bijeli).

### 3.2.1. Argentometrijsko određivanje klorida

Argentometrijska metoda poznata je kao najstarija i najčešće upotrebljavana taložna metoda u volumetriji. Ova se metoda temelji na reakciji između srebrnih iona i halogenida, a produkt je netopljivi srebrni halogenid. Može se koristiti, osim za određivanje količine klorida (Cl<sup>-</sup>) i za određivanje bromida (Br<sup>-</sup>), te ostalih halogenida u otopinama. U ovoj se metodi koristi određena količina srebrovih iona, a zatim se određuje suvišak iona srebra koji preostaju u otopini nakon potpune reakcije s halogenidima. Postoji više izvora propisima koji se koriste kod izvođenja metode. Ovom se metodom prvenstveno određuju halogenidi i srebro.

Princip ove metode sastoji se u tome da se neutralnom ili blago alkalnom uzorku vode dodaje kalijev kromat (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) kao indikator. Uzorak koji sadrži kloride se zatim titrira standardnom otopinom srebrova nitrata (AgNO<sub>3</sub>). Dolazi do taloženja bijelog sirastog taloga srebrova klorida (AgCl) koji se prvi taloži (vidjeti reakciju **(3)**). Kada su svi kloridi istitrirani, suvišak standardne otopine uzrokuje taloženje crveno-smeđeg talog srebrova kromata (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) a koji označava točku završetka titracije [18]:



Pri izvođenju metode potrebno je obratiti pažnju na potencijalne smetnje (iterferencije) uslijed prisutnosti sulfida i sulfitnog iona koji se nalaze u otpadnim vodama. U slučaju prisutnosti ovih iona, prije analize ih je potrebno oksidirati vodikovim peroksidom (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) do sulfata koji ne smetaju. Ostale tvari koje se inače nalaze u pitkoj vodi neće smetati.

Argentometrijska metoda se koristi za analizu uzoraka čije su pH vrijednosti u rasponu od 7 do 10. Vrijednost pH otopine se prilagođava pomoću pH metra s referentnom elektrodom koja nije kloridnog tipa. (Ako je dostupna samo elektroda kloridnog tipa, onda je potrebno odrediti količinu kiseline ili lužine potrebne za prilagodbu, te odbaciti taj dio uzorka. Tretirati odvojeni dio odgovarajućom kiselinom ili lužinom i nastaviti sa analizom.)

Prethodno analizi uzoraka potrebno je standardizirati titrant AgNO<sub>3</sub> i odrediti slijepu vrijednost reagensa opisanom metodom titracije. Uobičajena vrijednost utroška reagensa za slijepu probu iznosi od 0,2 do 0,3 cm<sup>3</sup>.

Koncentracija standardne otopine srebrova nitrata  $\text{AgNO}_3$  računa se prema formuli:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) * V(\text{NaCl})}{(\bar{V}_{\text{TIT}} - V_{\text{S.P.}})} \quad \text{(III)}$$

Primjerice, sintetski uzorak koji je sadržavao  $241 \text{ mg Cl}^- \text{ dm}^{-3}$ ,  $108 \text{ mg Ca dm}^{-3}$ ,  $82 \text{ mg Mg dm}^{-3}$ ;  $3,1 \text{ mg K dm}^{-3}$ ,  $19,9 \text{ mg Na dm}^{-3}$ ,  $1,1 \text{ mg NO}_3^- \text{-N dm}^{-3}$ ,  $259 \text{ mg SO}_2^- \text{ dm}^{-3}$  i  $42,5 \text{ mg}$  ukupnog alkaliteta  $\text{dm}^{-3}$  u destiliranoj vodi (uz pomoć  $\text{NaHCO}_3$ ) analiziran je argentometrijskom metodom pri čemu je utvrđena *relativna standardna devijacija od 4,2% i relativnom pogreškom od <1,7%* [19].

Varijante argentometrijske metode uključuju Mohrovu, Volhardovu i Fajansovu metodu. Kod **Mohrove metode** koristi se otopina  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  kao indikator. Volumen indikatora treba tako prilagoditi da njegova koncentracija pri završetku titracija bude  $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vrijednost pH u otopini za vrijeme titracije treba biti između 6,5 i 10, pa tako ukoliko je otopina kisela, neutralizira se dodavanjem  $\text{NaHCO}_3$  ili  $\text{CaCO}_3$ ). Za neutralne otopine  $25 \text{ cm}^3$  uzorka se razrjeđuje na  $50 \text{ cm}^3$ , doda se  $1 \text{ cm}^3$  otopine indikatora i titrira standardnom otopinom  $\text{AgNO}_3$  do promjene boje taloga [20].

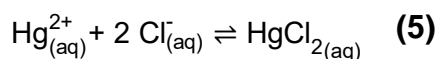
Sadržaj klorida u uzorku se određuje prema formuli:

$$\gamma(\text{Cl}^-)[\text{mg dm}^{-3}] = 1000 * \frac{c(\text{AgNO}_3) * [\bar{V}_{\text{TIT}} - V_{\text{S.P.}}]}{V_{\text{UZ}}} * M(\text{Cl}) \quad \text{(IV)}$$

gdje molarna masa klorida iznosi  $M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g mol}^{-1}$ , a volumen uzorka  $V_{\text{OT}} = 0,05 \text{ dm}^3$

### 3.2.2. Merkurimetrijsko određivanje klorida

Merkurimetrijsko određivanje klorida (ili metoda živinog nitrata) je kvantitativna metoda određivanja klorida ( $\text{Cl}^-$ ) u uzorku. Ova se metoda temelji na svojstvu klorida ( $\text{Cl}^-$ ) da reagira sa živinim (II) ionima u kiseloj sredini, pri čemu se formira talog živinog klorida ( $\text{HgCl}_2$ ) – reakcija (5).



Proces se odvija u kiselom pH rasponu od 2,3 do 2,8, a povećavanje jakosti titranta i modificiranje indikatorskih smjena proširuju raspon mjerljivih koncentracija klorida ( $\text{Cl}^-$ ). Potrebno je napomenuti da se kod ove metode koriste štetne i otrovne kemikalije (živa), pa se moraju primijeniti sigurnosne mjere pri radu sa ovim kemikalijama. Kao i kod argentometrijske metode, postupci i mjerenja kod ove metode razlikuju se ovisno o izvoru.

Otopina uzorka se zakiseljava kiselinom koja ne sadrži slobodne kloridne ione, poput dušične kiseline  $\text{HNO}_3$  ili perklorne kiseline  $\text{HClO}_4$ . U svrhu utvrđivanja optimalne pH vrijednosti uzroka dodaje se miješani indikator. Promjena obojenja Alizarin S iz ružičaste u žutu indicira da je pH otopine manji od 4,2, dok Malahit zeleno oko 2,3. Uzorak se titrira s 0,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  do pojave ljubičaste boje koja se označava kao točka završetka titracije.

Prethodno analizi potrebno je standardizirati otopinu standarda. Koncentracija standardne otopine živina (II) nitrata  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  računa se prema formuli:

$$c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = \frac{1}{2} \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{(\bar{V}_{\text{TIT}} - V_{\text{S.P.}})} \quad (\text{V})$$

Sadržaj klorida u uzorku se određuje prema formuli:

$$\gamma(\text{Cl}^-)[\text{mg dm}^{-3}] = 1000 \cdot \frac{2 \cdot c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot [\bar{V}_{\text{TIT}} - V_{\text{S.P.}}]}{V_{\text{UZ}}} \cdot M(\text{Cl}) \quad (\text{VI})$$

gdje molarna masa klorida iznosi  $M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g mol}^{-1}$ , a volumen uzorka  $V_{\text{OT}} = 0,05 \text{ dm}^3$

### 3.3. Izvedbene značajke analitičkih metoda

Za usporedbu analitičkih metoda potrebno je odrediti izvedbene značajke, odnosno, provesti validaciju metode i njezinu verifikaciju u ispitnom laboratoriju. Izvedbene značajke (parametri) metode su slijedeće:

- točnost
- preciznost (ponovljivost, intermedijarna preciznost, obnovljivost)
- linearnost
- selektivnost (specifičnost)
- granica kvantifikacije (donja granica određivanja)
- granica detekcije
- područje primjene
- otpornost (robusnost)

Da bi se metoda verificirala i/ili validirala nije potrebno određivati sve izvedbene značajke. Koje će se značajke određivati, ponajviše ovisi o vrsti i svrsi metode. Za potrebe ovoga rada ispitane su slijedeći parametri: koncentracijsko područje, srednja vrijednost, standardna devijacija, relativna standardna pogreška.

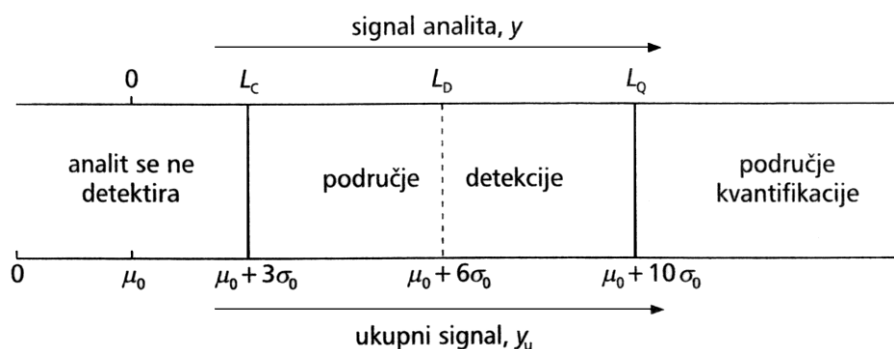
**Preciznost** je stupanj podudaranja više nezavisnih ispitnih rezultata izvedenih iz istoga homogenog uzorka u unaprijed određenim propisanim uvjetima. Preciznost se iskazuje kao standardno odstupanje, relativno standardno odstupanje ili varijanca. Što je manja preciznost, veće je standardno odstupanje. ISO preporuke navode da ne treba miješati pojmove netočnosti i nesigurnosti, jer su netočnost i nepreciznost karakteristike mjernog procesa, a pogreška i nesigurnost karakteristike su rezultata.

**Linearnost** je svojstvo metode da osigura linearnu ovisnost odziva o koncentraciji. Predstavlja mogućnost metode da unutar danog područja daje rezultate koji su izravno proporcionalni koncentraciji analita u uzorku. Za potvrdu linearnosti metode odabere se najmanje pet različitih koncentracijskih točaka. Za svaku točku linearnosti odredi se srednja vrijednost, te se iz dobivenih podataka izračuna jednadžba pravca, koeficijent regresije, nagib i odsječak pravca.

Prilikom određivanja najmanje moguće koncentracije analita, za koju se sa sigurnošću tvrdi da se razlikuje od signala slijepe probe, analitičar se suočava sa dva problema.

- $\alpha$ -pogreška: dokazivanje nepostojećeg analita
- $\beta$ -pogreška: nedokazivanje postojećeg analita

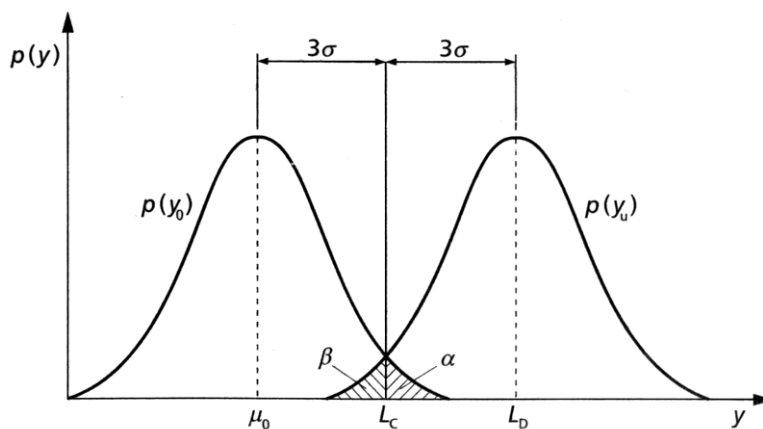
Pogreške se svode na minimum preciziranjem na minimum, potrebno je precizirati granicu odlučivanja i dokazivanja. Preporučuje se granične vrijednosti prikazivati kao granicu odlučivanja LC, granicu dokazivanja LD i granicu kvantifikacije LQ, kako je prikazano na **slici 3**.



**Slika 3.** Shematski prikaz granica odlučivanja, dokazivanja i kvantifikacije

**Granica dokazivanja LD** je najmanja količina analita koja se može kvalitativno dokazati (**slika 3**). Granica dokazivanja metode temelji se na mogućnosti da se njome dokaže analit u matici uzorka, a ovisi o ukupnoj varijanci analize uzorka.

Na **slici 4** prikazana je razdioba vrijednosti slijepe probe analita kojemu je granica dokazivanja LD pomaknuta udesno od granice odlučivanja LC za  $3\sigma$ , pri čemu se izjednačuje rizik pojavljivanja  $\alpha$ -pogreške i  $\beta$ -pogreške, a njihova veličina ovisi o izabranoj vjerojatnosti.



**Slika 4.** Granica dokazivanja

Uz pretpostavku da su standardna odstupanja normalne razdiobe analita i vrijednosti slijepe probe jednaka, granica dokazivanja LD iskazuje se uz 99,87%-tnu pouzdanost kao:

$$L_D = \mu_0 + k_D \cdot \sigma_0 \quad \text{(VII)}$$

pri čemu je faktor  $k_D = 6$

**Granica određivanja (kvantifikacije) LQ** je najmanja količina analita koja se može dovoljno pouzdano odrediti. Ponovno uz pretpostavku da su standardna odstupanja razdiobe analita i vrijednosti slijepe probe jednaka, granica kvantifikacije LQ može se iskazati kao:

$$L_Q = \mu_D + k_Q \cdot \sigma_0 \quad \text{(VIII)}$$

pri čemu je faktor  $k_Q = 10$

U instrumentalnoj analizi granična je ona koncentracija analita koja se značajno razlikuje od vrijednosti slijepe probe i šuma instrumenta. Ta definicija omogućuje različito tumačenje granice dokazivanja u stručnoj literaturi. Navedeno tumačenje, prikazano je na slici 10. i jednačinama (VII) i (VIII) govori da je uz 99,87% -tnu pouzdanost signal granice odlučivanja udaljen od signala vrijednosti slijepe probe za  $3\sigma_0$ , signal granice dokazivanja za  $6\sigma_0$ , a signal granice kvantifikacije za  $10\sigma_0$ .

Ipak, većina autora iskazuje granicu dokazivanja kao koncentraciju analita kojemu je signal udaljen od signala vrijednosti slijepe probe tri standardna odstupanja vrijednosti slijepe probe. Uz stalnu osjetljivost i linearnu ovisnost, granična koncentracija  $x_D$ , odnosno ona koncentracija analita koja odgovara najnižem signalu koji se može razlikovati od bazne linije,

može se izračunati iz omjera najnižeg signala i osjetljivosti. Prema Kaiseru, to proizlazi iz izraza za najniži signal  $y_0$ :

$$y_D = y_0 + 3\sigma_0 \quad (\text{IX})$$

Ako u jednadžbu linearnog kalibracijskog pravca  $y = a + bx$  mjesto  $a$  uvrstimo odziv vrijednosti slijepe probe  $y_0$ , a mjesto  $b$  osjetljivost  $S$ , možemo pisati:

$$y_D = y_0 + S x_D \quad (\text{X})$$

Sređivanjem tih izraza proizlazi da se granična koncentracija koja se može detektirati izračunava iz jednadžbe:

$$x_D = \sigma_0 / S \quad (\text{XI})$$

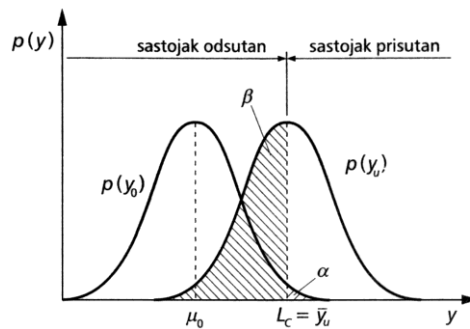
koja ukazuje da pogreška utvrđivanja granice dokazivanja ovisi o stalnosti varijance procijenjene mjerne vrijednosti i stalnosti osjetljivosti.

Utvrđivanje granice dokazivanja mogu ometati različita onečišćenja, koja potječu od reagensa, vode ili okoline, gubitaka analita zbog nepotpune reakcije, prskanja, isparavanja i sl. Granica dokazivanja može se odrediti samo onim analitičkim postupcima kojima se dobivaju točni i ponovljivi rezultati.

**Granica odlučivanja LC** je kritična vrijednost ili kritična razina neke kemijske varijable, primjerice signala, koncentracije ili količine koja služi da bi se razlikovao kemijski signal od pozadinskog šuma instrumenta (**slika 5**).

Uz spoznaju da su i analit i vrijednosti slijepe probe normalno raspodijeljeni, granica odlučivanja LC može se prikazati izrazom:

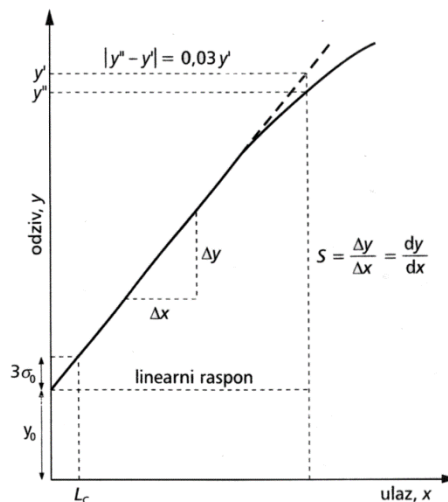
$$L_C = \mu_0 + k_C \cdot \sigma_0 \quad (\text{XII})$$



Slika 5. Granica odlučivanja

**Osjetljivost** je svojstvo instrumenta ili metode uz pomoć kojega se ustanovljuju različite koncentracije analita, a u instrumentalnoj analizi izražava se kao nagib kalibracijske krivulje. Ako je ovisnost linearna, osjetljivost se može pojednostavljeno prikazati samo omjerom  $y/x$ .

Budući da je osjetljivost konstantna samo u određenom, linearnom koncentracijskom području, preporučuje se navoditi je samo za određenu koncentraciju. Donja granica toga linearnog područja jest granica dokazivanja, a gornja se teže određuje zbog postupne promjene linearnosti u višim koncentracijama. Kao gornja granica linearnosti do koje je osjetljivost stalna može se prihvatiti ona koncentracija pri kojoj je odziv instrumenta konstantan. Dogovorno je utvrđeno da se može prihvatiti razlika dvaju susjednih odziva od 3%, što je prikazano na **slici 6**:



Slika 6. Granice linearnosti

Metoda je ponovljiva ako je osigurava bliskost rezultata ponovljenih uzastopnih mjerenja istog analita obavljenih u istim mjernim uvjetima: isti mjerni postupak, isti analitičar, isti instrument, isto mjesto i vrlo kratko vremensko razdoblje. **Ponovljivost** se iskazuje rasipanjem rezultata kao kratkoročno standardno odstupanje, koje nam govori koliko ponovljenih mjerenja možemo učiniti u nekom vremenu kako bismo postigli željenu razinu preciznosti.



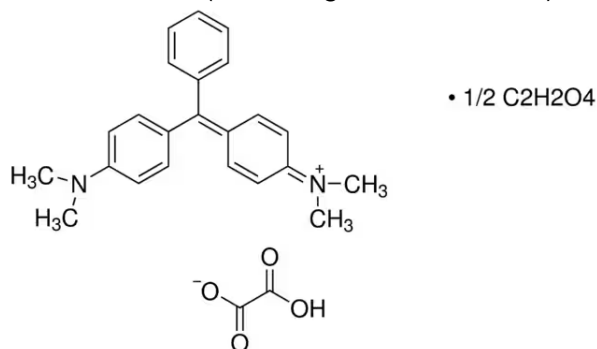
## 4. Eksperimentalni dio

### 4.1. Laboratorijski pribor i uređaji

- Laboratorijski pH metar SI Analytics ProLab 3000
- Analitička vaga Mettler Toledo AB204-
- Sušionik, ST 01/02 Instrumentaria
- Trbušaste pipete,  $V = 15 \text{ cm}^3$ ,  $25 \text{ cm}^3$ ,  $50 \text{ cm}^3$
- Automatske mikropipete,  $V = 100\text{-}1000 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $0,5\text{-}5 \text{ }\mu\text{L}$ ,  $1\text{-}10 \text{ mL}$  (IKA-Werke GmbH & Co. KG)
- Menzura ( $V = 50 \text{ cm}^3$ )
- Bireta ( $V = 50 \text{ cm}^3$ )
- Erlenmeyerove tikvice ( $V = 250 \text{ cm}^3$ )
- Staklene čaše različitih volumena
- Špatula

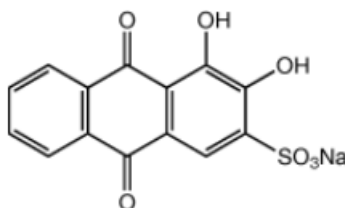
### 4.2. Kemikalije i uzorci

- Natrijev klorid, NaCl (Grammol,  $\geq 99,5\%$ )
- Malahit zeleno,  $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$  (Acros organics, min. 90%)



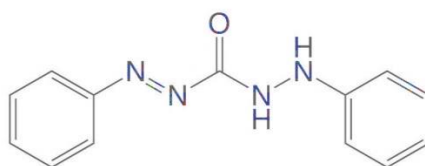
**Slika 7.** Molekulska struktura Malahit zelenog

- Alizarin S,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa}$  (Alfa Aesar,  $>95\%$ )



**Slika 8.** Molekulska struktura Alizarin S

- Difenilkarbazon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$  (p. a.)



**Slika 9.** Molekulska struktura difenilkarbazona

- Kalijev kromat,  $K_2CrO_4$  (Kemika d.d, p.a.)
- Titrival srebrova nitrata  $AgNO_3$ ,  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  (Kefo d.o.o)

### 4.3. Priprava otopina

Vodena otopina perklorne kiseline,  $HClO_4$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

Pripravlja se razrjeđivanjem  $8,6 \text{ cm}^3$  koncentrirane perklorne kiseline  $HClO_4$  ( $w = 70\%$ ) u  $1 \text{ dm}^3$  destilirane vode

Otopina alizarin S ( $w = 0,2\%$ )

Pripravlja se otapanjem  $0,2 \text{ g}$  krutine Alizarin S u  $100 \text{ cm}^3$  destilirane vode

Otopina malahit zelenog ( $w = 0,01\%$ )

Pripravlja se otapanjem  $0,01 \text{ g}$  krutine malahit zelenog u  $100 \text{ cm}^3$  destilirane vode

Otopina difenilkarbazona ( $w = 1\%$ )

Pripravlja se otapanjem  $1 \text{ g}$  krutine difenilkarbazona u  $100 \text{ cm}^3$  etanola

Otopina kalijeva kromata,  $K_2CrO_4$  ( $w = 5\%$ )

Pripravlja se otapanjem  $2,5 \text{ g}$  krutine kalijeva kromata u  $100 \text{ cm}^3$  destilirane vode

Standardna otopina živina nitrata,  $HgNO_3$  ( $c = 0,1000$  i  $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ )

Pripravlja se otapanjem  $3,25 \text{ g}$   $Hg(NO_3)_2$  ( $3,44 \text{ g}$   $Hg(NO_3)_2 \times H_2O$ ) u  $0,3 \text{ dm}^3$   $HNO_3$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Zatim se pripravljena otopčina ostaviti stajati 48 sati, filtrira i razrijediti do  $1 \text{ dm}^3$ .

Standardna otopina srebrova klorida,  $AgNO_3$  ( $c = 0,1000$  i  $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ )

Otopine je potrebno čuvati na hladnom i tamnom mjestu zbog fotosenzibilnih svojstava srebrova nitrata. Iz toga razloga je odmjerne tikvice u kojoj se nalazila otopina srebrova nitrata bila obložena aluminijskom folijom. Otopina  $AgNO_3$  rađena je iz titrivala tako da je korištena ampula sa koncentriranom otopinom  $AgNO_3$  koja se razbila pomoću staklenog štapića i sadržaj se zatim ispustio u tikvicu nakon čega je ona nadopunjena do oznake ( $1 \text{ dm}^3$ ).

Otopina srebrova nitrata koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  pripravlja se razrjeđivanjem standardne otopine  $AgNO_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u omjeru 1:10. Za koncentracije klorida koje su korištene u

eksperimentu, koncentracija  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  je previsoka da bi se dobro vidjela završna točka titracije, a ujedno je i utrošeni volumen reagensa premali što nikako nije preporučljivo u volumetrijskim analizama (minimum je oko  $5 \text{ cm}^3$ ). Kada se koristi otopina  $0,1 \text{ M}$  tada se u istoj kapljici stvara taloženje klorida i reakcija srebra s kromatom, zbog čega se stvara veća pogreška i teško je odrediti završnu točku titracije.

#### Standardna otopina natrijeva klorida, $\text{NaCl}$ ( $c = 0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$ )

Pripravljaju se otapanjem  $1,1688 \text{ g NaCl}$  u  $1 \text{ dm}^3$

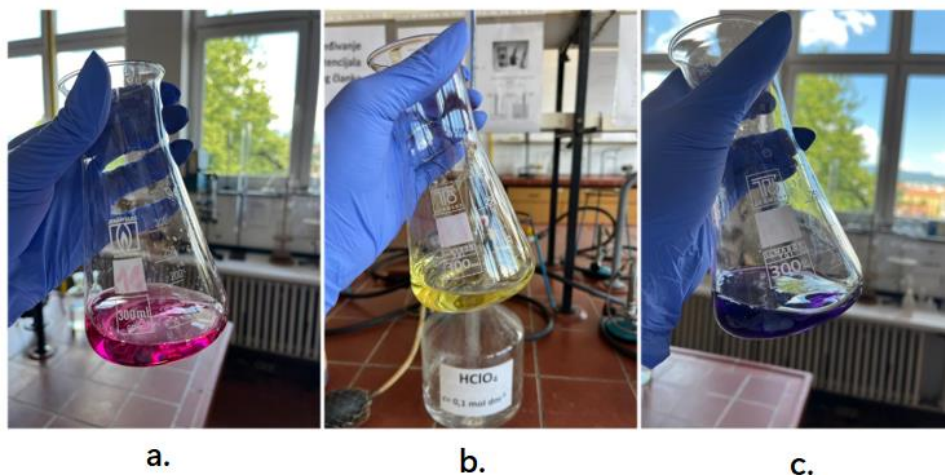
$$\begin{aligned} m(\text{NaCl}) &= n(\text{NaCl}) * M(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) * V_{\text{OT}} * M(\text{NaCl}) \\ &= 0,02 \text{ mol dm}^{-3} * 1 \text{ dm}^3 * 58,44 \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{1,1688 \text{ g}} \end{aligned}$$

Prethodno pripravi standardne otopine krutinu natrijeva klorida potrebno je izžariti na  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  do konstantne mase (2 h)

### 4.4. Volumetrijske metode određivanja klorida

#### 4.4.1. Merkurimetrijska metoda

Prethodno analizi uzorka provodi se standardizacija otopine živina (II) nitrata,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $c \approx 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Standardizacija se provodi standardnom otopinom natrijeva klorida,  $\text{NaCl}$  ( $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uzima se  $5 \text{ cm}^3$  standarda  $\text{NaCl}$  i nadopuni destiliranom vodom do  $50 \text{ cm}^3$ . Doda se 3 kapi Alizarin S reagensa, a vodena otopina  $\text{HClO}_4$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) se nadodaje do prijelaza boje iz **ružičaste** (slika 10 a.) u jasno **žutu** (slika 10 b.). Nakon što otopina poprimi žutu boju, dodaje se još  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ HClO}_4$ . Naposljetku se doda 5 kapi malahit zelenog i 10 kapi difenilkarbazona. Otopina se titrira sa standardnom otopinom s  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) do promjene boje iz **zelene**, preko bezbojne do jasno **ljubičaste** (slika 10 c.). Prilikom svake titracije radi se i titracija slijepe probe, kako bi se spriječilo precjenjivanje količine klorida uslijed njegove prisutnosti u destiliranoj vodi. Na identičan način se titrira i uzorak s razlikom da se uzima po  $50 \text{ cm}^3$  alikvota uzorka.



**Slika 10.** Promjene u obojenju standardne otopine NaCl ( $c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a. nakon dodatka Aliarin S, b. perklorne kiseline  $\text{HClO}_4$  te c. u završnoj točki titracije

### Određivanje izvedbenih značajki merkurimetrijske titracije

U svrhu određivanja linearnog područja te donjih granica dokazivanja i određivanja pripremljen je set standardnih otopina natrijeva klorida NaCl u koncentracijskom rasponu 5 – 500  $\text{mg dm}^{-3}$ . Standardne otopine pripravlja se razrjeđivanjem ishodne otopine NaCl ( $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u 50  $\text{cm}^3$  destilirane vode prema **tablici 3**.

**Tablica 3.** Priprava seta standardnih otopina NaCl za određivanje linearnog područja merkurimetrijske titracije

$\gamma (\text{NaCl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$c (\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$V_D(\text{STANDARD}) / \text{cm}^3$	$\gamma (\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$
5	$8,56 \cdot 10^{-5}$	0,21	3
10	$1,71 \cdot 10^{-4}$	0,43	6
20	$3,42 \cdot 10^{-4}$	0,86	12
50	$8,56 \cdot 10^{-4}$	2,14	30
75	$1,28 \cdot 10^{-3}$	3,21	45
150	$2,57 \cdot 10^{-3}$	6,42	91
250	$4,28 \cdot 10^{-3}$	10,62	152
500	$8,5 \cdot 10^{-3}$	21,39	303

Procjena ponovljivosti merkurimetrijske titracije rađena je za uzroke:

- Slijepa probe: destilirana voda ( $0 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cl}$ )
- Triju standardnih otopina NaCl: 3, 6 i  $152 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cl}$

Set standardnih otopina pripremljen je prema **tablici 3**. Merkurimetrijska titracija je ponovljena 10 puta za svaki od uzoraka, na način opisan u poglavlju 3.4.1.

## Analiza realnih uzoraka

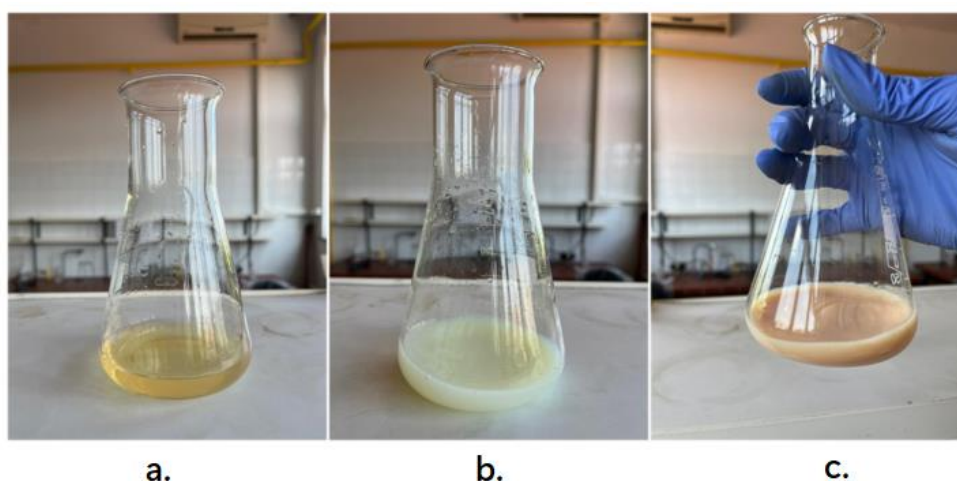
Naposlijetku je provedena analiza 4 realna uzorka:

- VODA JARUNSKOG JEZERA
- VODA ZA POTROŠNJU - SAVA
- BUNARSKA VODA
- VODA ZA POTROŠNJU - NOVI ZG

Uzorci su titrirani na način opisan u poglavlju 3.4.1. pri čemu je uzimano po 50 cm<sup>3</sup> alikvota uzorka.

### 4.4.2. Argentometrijska metoda

Prethodno analizi uzorka provodi se standardizacije otopine srebrova nitrata, AgNO<sub>3</sub> ( $c \approx 0,1$  i 0,01 mol dm<sup>-3</sup>). Standardizacija se provodi standardnom otopinom natrijeva klorida, NaCl ( $c = 0,02$  mol dm<sup>-3</sup>). Za standardizaciju AgNO<sub>3</sub> koncentracije 0,01 mol dm<sup>-3</sup> uzima se 25 cm<sup>3</sup> i za standardizaciju AgNO<sub>3</sub> koncentracije 0,01 mol dm<sup>-3</sup> uzima se 15 cm<sup>3</sup> standarda NaCl, te nadopuni destiliranom vodom do 50 cm<sup>3</sup>. Doda se 3 kapi kalijeva kromata K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> nakon čega otopina poprima **žuto** obojenje (**slika 11 a.**). Otopina se titrira sve dok bijeli talog (**slika 11 b.**) ne poprimi svijetlu **crveno-smeđu boju** (**slika 11 c.**). Prilikom titriranja potrebno je paziti da ne bi došlo do pretitriranja, što je vidljivo kao **crveno-smeđe** obojenje otopine od suviška srebrova kromata Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (**slika 12**). Za svaku titraciju radi se i titracija slijepa probe, kako bi se spriječila precjenjivanje količine klorida uslijed njegove prisutnosti u destiliranoj vodi. U slučaju standardizacije otopine AgNO<sub>3</sub> koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup> nije rađena slijepa proba jer se pokazalo da je utrošak standarda izuzetno mali.



**Slika 11.** Promjene obojenja standardne otopine NaCl ( $c = 0,01$  mol dm<sup>-3</sup>) dodatkom a. kalijeva kromata K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, b. tijekom titracije s srebrovim nitratom AgNO<sub>3</sub> i c. u završnoj točki titracije



**Slika 12.** Argentometrijska titracija: pretitrirana otopina NaCl

### Određivanje izvedbenih značajki argentometrijske titracije

U svrhu određivanja linearnog područja te granica dokazivanja i određivanja pripremljen je set standardnih otopina natrijeva klorida NaCl u koncentracijskom rasponu 5 – 1000 mg dm<sup>-3</sup>. Standardne otopine pripremaju se razrjeđivanjem ishodne otopine NaCl ( $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u 50 cm<sup>3</sup> destilirane vode prema **tablici 4**.

**Tablica 4.** Priprava seta standardnih otopina NaCl za određivanje linearnog područja argentometrijske titracije

$\gamma (\text{NaCl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$c (\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$V_D(\text{STANDARD}) / \text{cm}^3$	$\gamma (\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$
5	$8,56 \cdot 10^{-5}$	0,21	3
10	$1,71 \cdot 10^{-4}$	0,43	6
20	$3,42 \cdot 10^{-4}$	0,86	12
50	$8,56 \cdot 10^{-4}$	2,14	30
75	$1,28 \cdot 10^{-3}$	3,21	45
150	$2,57 \cdot 10^{-3}$	6,42	91
250	$4,28 \cdot 10^{-3}$	10,62	152
500	$8,5 \cdot 10^{-3}$	21,39	303
750	$1,28 \cdot 10^{-2}$	32,08	455
1000	$1,71 \cdot 10^{-2}$	42,78	607

Procjena ponovljivosti argentometrijske titracije rađena je za tri standardne otopine NaCl (303, 455 i 607 mg dm<sup>-3</sup> Cl). Set standardnih otopina pripremljen je prema **tablici 4**. Argentometrijska titracija je ponovljena 10 puta za svaki od uzoraka, na način opisan u poglavlju 3.4.2.

U svrhu određivanja linearnog područja koristeći kao titrant AgNO<sub>3</sub> ( $c \sim 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) set standardnih otopina natrijeva klorida NaCl u koncentracijskom rasponu 5 –150 mg dm<sup>-3</sup>.

Standardne otopine pripremaju se razrjeđivanjem ishodne otopine NaCl ( $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u  $50 \text{ cm}^3$  destilirane vode prema **tablici 5**.

**Tablica 5.** Priprava seta standardnih otopina NaCl za određivanje linearnog područja argentometrijske titracije koristeći kao titrant  $\text{AgNO}_3$  ( $c \sim 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ )

$\gamma (\text{NaCl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$c (\text{NaCl}) / \text{mol dm}^{-3}$	$V_D(\text{STANDARD}) / \text{cm}^3$	$\gamma (\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$
5	$8,56 \cdot 10^{-5}$	0,21	3
10	$1,71 \cdot 10^{-4}$	0,43	6
20	$3,42 \cdot 10^{-4}$	0,86	12
50	$8,56 \cdot 10^{-4}$	2,14	30
75	$1,28 \cdot 10^{-3}$	3,21	45
150	$2,57 \cdot 10^{-3}$	6,42	91

Procjena ponovljivosti argentometrijske titracije rađena je za uzroke:

- Slijepe probe: destilirana voda ( $0 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cl}$ )
- Četiriju standardnih otopina NaCl: 3, 6, 30 i  $91 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cl}$

Set standardnih otopina pripremljen je prema tablici. Argentometrijska titracija je ponovljena 10 puta za svaki od uzoraka, na način opisan u poglavlju 3.4.2.

#### Analiza realnih uzoraka

Naposlijetku je provedena analiza 4 realna uzorka:

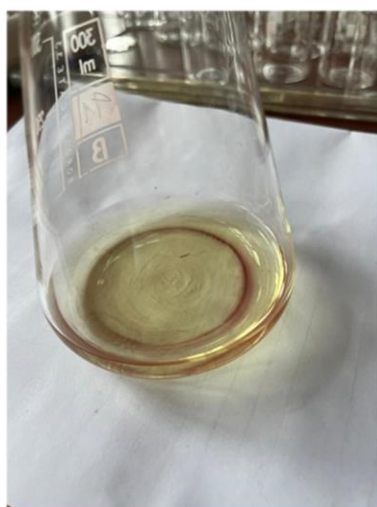
- VODA JARUNSKOG JEZERA
- VODA ZA POTROŠNJU - SAVA
- BUNARSKA VODA
- VODA ZA POTROŠNJU - NOVI ZG

Uzorci su titrirani na način opisan u poglavlju 3.4.2. s standardnom otopinom  $\text{AgNO}_3$  ( $c \sim 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri čemu je uzimano po  $50 \text{ cm}^3$  alikvota uzorka.

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. Standardizacija otopina $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{AgNO}_3$

Prethodno volumetrijskim analizama otopina klorida provedena je standardizacija otopina živina nitrata  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i srebrova nitrata  $\text{AgNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) kao što je opisano u Poglavljima 3.4.1. i 3.4.2. Prilikom svake standardizacije provedena je i titracija slijepe probe. Titraciju slijepe probe potrebno je provoditi iz razloga što se kloridi kao izuzetno topljive soli mogu pronaći u gotovo svakom vodenom mediju. Međutim, prilikom titracije  $\text{NaCl}$  s standardnom  $\text{AgNO}_3$  zbog male količine klorida nije bila jasno vidljiva točka završne titracije, pa je onda izuzeta iz računa (**slika 13**).



**Slika 13.** Titracija slijepe probe standardnom otopinom  $\text{AgNO}_3$  ( $c \sim 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ )

Nakon provedenih titracija standardne otopine  $\text{NaCl}$  u triplikatu, prema formulama **(III)** i **(V)** izračunata je prava koncentracija pripremljenih standardnih otopina. Rezultati provedenih titracija standardnih otopina prikazane su u **tablicama 6, 7 i 8**.

**Tablica 6.** Standardizacija otopine živina (II) nitrata  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ )

$V_1 (\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) [\text{cm}^3]$	5,4
$V_2 (\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) [\text{cm}^3]$	5,5
$V_3 (\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) [\text{cm}^3]$	5,4
$V_{\text{TIT, SR}} [\text{cm}^3]$	5,43
$V_{\text{SP}} [\text{cm}^3]$	0,2
$c (\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) [\text{mol dm}^{-3}]$	0,0096



**Tablica 7.** Standardizacija otopine srebrova nitrata  $\text{AgNO}_3$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

$V_1 (\text{AgNO}_3) [\text{cm}^3]$	5.1
$V_2 (\text{AgNO}_3) [\text{cm}^3]$	5.1
$V_3 (\text{HgNO}_3) [\text{cm}^3]$	5.1
$V_{\text{TIT,SR}} [\text{cm}^3]$	5.1
$V_{\text{SP}} [\text{cm}^3]$	-
$c (\text{AgNO}_3) [\text{mol dm}^{-3}]$	0.098

**Tablica 8.** Standardizacija otopine srebrova nitrata  $\text{AgNO}_3$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ )

$V_1 (\text{AgNO}_3) [\text{cm}^3]$	32.2
$V_2 (\text{AgNO}_3) [\text{cm}^3]$	32.4
$V_3 (\text{HgNO}_3) [\text{cm}^3]$	32.4
$V_{\text{TIT,SR}} [\text{cm}^3]$	32.3
$V_{\text{SP}} [\text{cm}^3]$	2.1
$c (\text{AgNO}_3) [\text{mol dm}^{-3}]$	0.0099

Kao što je vidljivo iz prikazanih rezultata dobivene prave vrijednosti koncentracija pripremljenih standarda u dobrome su slaganju s nominalnim vrijednostima. Upravo su ove koncentracije standarda korištene u daljnjim izračunima volumetrijske analize klorida.

## 5.2. Merkurimetrijska titracija

### 5.2.1. Određivanje izvedbenih značajki merkurimetrijske titracije

U svrhu procjene prikladnosti i usporedbe dviju titrimetrijskih metoda za određivanje klorida u vodama najprije određene su najbitnije izvedbene značajke merkurimetrijske metode:

- preciznost
- linearno područje
- donja granica dokazivanja
- donja granica određivanja

#### **Linearno područje**

Linearnost predstavlja mogućnost metode da unutar određenog područja daje rezultate (utrošak standardne otopine u slučaju titracija) proporcionalne koncentraciji prisutnog analita u uzorku (kloridi). Određena je izradom kalibracijskog pravca u osam točaka u triplicatu.

Budući da je prema zakonskoj regulativi u pitkim vodama dozvoljena koncentracija klorida do  $250 \text{ mg dm}^{-3}$  [17], kao gornja granica određivanja postavljena je  $500 \text{ mg dm}^{-3}$  NaCl, odnosno  $303 \text{ mg dm}^{-3}$ . Merkurimetrijska titracija standardnih otopina natrijeva klorida u

koncentracijskom rasponu 5 – 500 mg dm<sup>-3</sup> provedena je na način opisan u Poglavlju 3.4.1. Također, budući da je utrošak reagensa Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pri koncentraciji 302 mg dm<sup>-3</sup> klorida iznosio > 20 cm<sup>3</sup>, svako povećanje koncentracije rezultiralo bi većom pogreškom u rezultatima kao posljedica prevelikog razrjeđenja. Rezultati provedenih titracija standardnih otopina klorida u koncentracijskom rasponu 3-303 mg dm<sup>-3</sup> prikazano je u **tablici 9**.

**Tablica 9.** Utrošeni volumen standardne otopine Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u merkurimetrijskim titracijama prilikom određivanja linearnog područja

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$V_{UTR}$ (Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) / cm <sup>3</sup>			$V_{UTR, SR}$ (Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) / cm <sup>3</sup>
<b>3</b>	0,5	0,4	0,4	0,43
<b>6</b>	0,7	0,8	0,7	0,73
<b>12</b>	1,1	1,1	1,1	1,10
<b>30</b>	2,5	2,4	2,4	2,43
<b>45</b>	3,4	3,5	3,5	3,47
<b>91</b>	6,6	6,9	6,6	6,70
<b>152</b>	11,1	11,3	11,2	11,20
<b>303</b>	22,2	22,6	22,2	22,35

\* utrošak standarda za slijepu probu iznosi 0,3 cm<sup>3</sup>

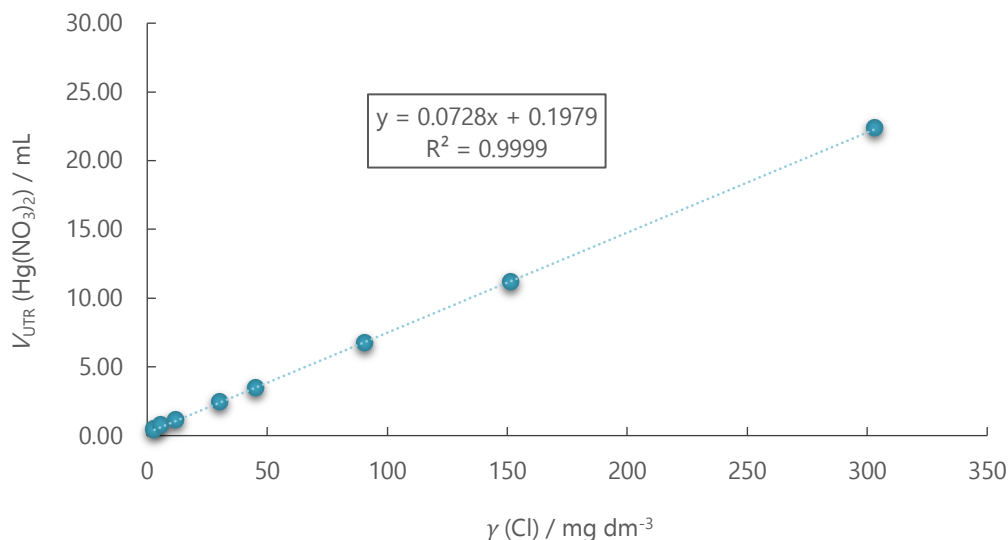
Temeljem eksperimentalnih podataka titracije izračunata je koncentracija u standardnim otopinama prema formuli (VI), a rezultati su prikazani u **tablici 10**.

**Tablica 10.** Eksperimentalno određene koncentracije klorida u području 3-303 mg dm<sup>-3</sup> argentometrijskom titracijom

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{EXP}(Cl)$ / mol dm <sup>-3</sup>		$\gamma_{EXP, SR}$ (Cl) / mol dm <sup>-3</sup>	$s$ (Cl) / mol dm <sup>-3</sup>
<b>3</b>	2,72	1,36	1,36	0,79
<b>6</b>	5,45	6,81	5,45	0,79
<b>12</b>	10,89	10,89	10,89	0
<b>30</b>	29,95	28,59	28,59	0,79
<b>45</b>	42,20	43,56	43,56	0,79
<b>91</b>	85,76	89,84	85,76	2,36
<b>152</b>	147,02	149,74	148,74	1,36
<b>303</b>	298,12	303,57	303,57	3,15

Evaluacija eksperimentalno dobivenih podataka provedena je linearnom regresijskom analizom (metodom najmanjih kvadrata). **Slika 14** prikazuje kalibracijsku krivulju, kao ovisnost utrošenog volumena standardne otopine Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o koncentraciji klorida. Parametri pravca za merkurimetrijsku titraciju iznose:

- nagib pravca: 0,0728
- odsječak na y-osi: 0,1979
- koeficijent korelacije: 0,9999



**Slika 14.** Kalibracijska krivulja za merkurimetrijsku titraciju

Prikazana jednadžba pravca ukazuje na linearnu ovisnost utrošenog volumena standardne otopine  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  i koncentracije klorida kroz cijelo odabrano koncentracijsko područje 3-303  $\text{mg dm}^{-3}$  Cl. Dobiveni koeficijent korelacije iznosi 0,9999, što zadovoljava kriterij prihvatljivosti ( $r \geq 0,995$ ).

### **Granica dokazivanja i određivanja**

Granica dokazivanja je najmanja količina analita (u ovom slučaju klorida) u uzorku koju je metodom moguće detektirati, ali ne nužno i kvantitativno odrediti. LD određena je prema formuli:

$$LD = \frac{3,3 SD}{b} \quad \text{(XIII)}$$

gdje  $b$  predstavlja nagib kalibracijskog pravca, a  $SD$  vrijednost standardne devijacije kalibracijskog pravca dobivene nakon provedene regresijske analize.

Granica određivanja najmanja količina analita u uzorku koja se može kvantificirati uz odgovarajuću preciznost i točnost. LQ određena je prema formuli:

$$LQ = \frac{10 SD}{b} \quad \text{(XIV)}$$

gdje  $b$  predstavlja nagib kalibracijskog pravca, a  $SD$  vrijednost standardne devijacije kalibracijskog pravca dobivene nakon provedene regresijske analize.

Uvrštavanjem u formule (XIII) i (XIV) eksperimentalno određenih podataka za merkurimetrijsku titraciju dobivene su vrijednosti za LQ i LD prikazane u tablici 11. Granica dokazivanja ( $4,3 \text{ mg dm}^{-3}$ ) klorida je manja nego granica određivanja ( $13,1 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

**Tablica 11.** Regresijska analiza i određene vrijednosti granica dokazivanja i određivanja klorida u merkurimetrijskoj titraciji

<b>STANDARDNA DEVIJACIJA REGRESIJSKOG PRAVCA</b>	<b>0,03365792</b>
<b>NAGIB REGRESIJSKOG PRAVCA</b>	0,072843732
<b>LQ</b>	<b>4,3</b>
<b>LD</b>	<b>13,1</b>

### **Preciznost**

Preciznost je stupanj slaganja između rezultata dobivenih nizom nezavisnih ispitivanja istog homogenog uzorka pod propisanim uvjetima. U ovom radu preciznost je izražena kao ponovljivost mjerenja, a dobivena ponavljanjem 10 titracija za uzorak iste koncentracije.

Procjena ponovljivosti merkurimetrijske titracije rađena je za uzroke:

- Slijepa probe (destilirana voda)
- Triju standardnih otopina NaCl: 3, 6 i  $152 \text{ mg dm}^{-3}$  Cl

Utrošak standardne otopine  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  prilikom titracija prikazan je u tablici 12.

**Tablica 12.** Volumni utrošak titranta  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  u svrhu određivanja preciznosti metode

$\gamma (\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$V_{\text{UTR}} (\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) / \text{cm}^3$										
<b>0</b>	0,2	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<b>3</b>	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,5	0,4	
<b>6</b>	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	
<b>152</b>	11	11	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1

\* utrošak standarda za slijepu probu iznosi  $0,2 \text{ cm}^3$

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka primjenom formule (VI) određena je koncentracija prisutnih klorida u pripremljenim standardnim otopinama NaCl (tablica 13).

**Tablica 13.** Eksperimentalno određena koncentracija klorida u setu standardnih otopina NaCl

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{\text{EXP}}$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>										
0	2,7	2,0	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
3	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	1,4	4,1	2,7	4,1	2,7	2,7
6	6,8	6,8	6,8	8,2	6,8	8,2	6,8	8,2	8,2	8,2	8,2
152	147,0	147,0	148,4	148,4	148,4	148,4	148,4	148,4	148,4	148,4	148,4

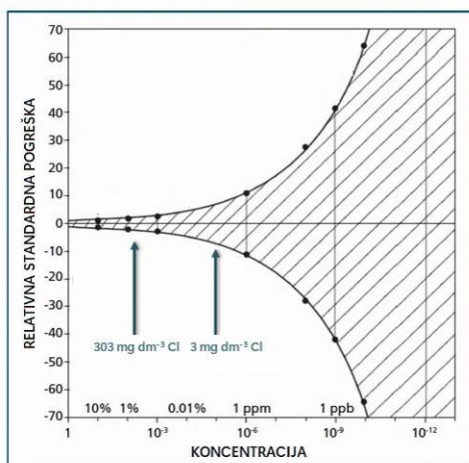
Korištenjem statističkih alata za dobivene eksperimentalne vrijednosti koncentracije klorida određena je srednja vrijednost ( $\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl})$ ), standardna devijacija ( $s(\text{Cl})$ ) i relativna standardna pogreška (RSD). Dobivene vrijednosti prikazane su u **tablici 14**.

**Tablica 14.** Parametri procjena preciznosti merkurimetrijske metode za određivanje klorida

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl})$ / mg dm <sup>-3</sup>	$s(\text{Cl})$ / mg dm <sup>-3</sup>	RSD / %
0	2,7	0,22	8,0
3	2,9	0,77	26,6
6	7,5	0,72	9,6
152	148,1	0,57	0,4

S obzirom na koncentracijsko područje ispitivanih otopina, kriterij prihvatljivosti relativne standardne pogreške varira (**slika 15**). Prema kriteriju prihvatljivosti za područje iznosi:

- Niže koncentracije (6 mg dm<sup>-3</sup> Cl): < 10%
- Više koncentracije (152 mg dm<sup>-3</sup> Cl): <2%



**Slika 15.** Relativni odnos dozvoljene relativne standardne pogreške i koncentracije prisutnog analita u uzorku

Ukoliko se pogledaju dobivene vrijednosti RSD za 152 mg dm<sup>-3</sup> klorida, zadovoljavajuća preciznost merkurimetrijske titracije pri višim koncentracijama je postignuta. Međutim, pri

koncentraciji 3 mg dm<sup>-3</sup> klorida dovoljno dobra preciznost nije postignuta. Ako se prisjetimo da je granica dokazivanja najmanja je količina analita koju je moguće odrediti, ovakvi rezultati su u skladu i s određenom granicom dokazivanja (LD: 4,3 mg dm<sup>-3</sup> Cl).

### 5.2.2. Analiza uzoraka merkurimetrijskom titracijom

U svrhu ispitivanja primjenjivosti merkurimetrijske titracije provedena je analiza 4 realna uzorka, kao što je opisano u poglavlju 3.4.1. Volumni utrošak titranta Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> prikazan je u **tablici 15**.

**Tablica 15.** Volumni utrošak titranta Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> prilikom analize realnih uzoraka

UZORAK	V <sub>UTR</sub> (Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) / cm <sup>3</sup>						V <sub>UTR</sub> (Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), SR / cm <sup>3</sup>
JARUN	1,5	1,6	1,6	1,7	1,6	1,6	<b>1,6</b>
VODA ZA POTROŠNJU SAVA	2,4	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	<b>2,32</b>
BUNAR	4,8	4,7	4,7	4,8	4,7	4,8	<b>4,75</b>
VODA ZA POTROŠNJU NOVI ZG	1,1	1,1	1,1	1,1	1	1,1	<b>1,08</b>

\* utrošak standarda za slijepu probu iznosi 0,3 cm<sup>3</sup>

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka primjenom formule **(VI)** određena je koncentracija prisutnih klorida u realnim uzorcima, a korištenjem statističkih alata za dobivene eksperimentalne vrijednosti koncentracije klorida određena je srednja vrijednost (Y<sub>EXP</sub>(Cl)), standardna devijacija (s (Cl)) i relativna standardna pogreška (RSD). Dobivene vrijednosti prikazane su u **tablici 18**.

**Tablica 16.** Eksperimentalno određena koncentracija klorida u realnim uzorcima

UZORAK	Y <sub>EXP</sub> (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>						Y <sub>EXP, SR</sub> (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	s (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	RSD / %
JARUN	16,3	17,7	17,7	19,1	17,7	17,7	<b>17,7</b>	<b>0,86</b>	<b>4,9</b>
VODA ZA POTROŠNJU SAVA	28,6	27,2	27,2	27,2	27,2	27,2	<b>27,5</b>	<b>0,56</b>	<b>2,0</b>
BUNAR	61,3	59,9	59,9	61,3	59,9	61,3	<b>60,6</b>	<b>0,75</b>	<b>1,2</b>
VODA ZA POTROŠNJU NOVI ZG	10,9	10,9	10,9	10,9	9,5	10,9	<b>10,7</b>	<b>0,56</b>	<b>5,2</b>

Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka vidljivo je da je koncentracija prisutnih klorida u području 10-65 mg dm<sup>-3</sup>, što je u skladu sa zakonskom regulativom [17]. Također, relativna standardna pogreška nalazi se unutar zadovoljavajućih kriterija.

### 5.3. Argentometrijska titracija

#### 5.3.1. Određivanje izvedbenih značajki argentometrijske titracije

##### Linearno područje

Argentometrijska titracija standardnih otopina natrijeva klorida u koncentracijskom rasponu 5 – 1000 mg dm<sup>-3</sup> provedena je na način opisan u Poglavlju 3.4.2.. Ispitivano područje prošireno je na veće koncentracije iz razloga što se za argentometrijsku titraciju koristi standardna otopina veće koncentracije ( $c \sim 0,1$  mol dm<sup>-3</sup>). Rezultati provedenih titracija standardnih otopina klorida u koncentracijskom rasponu 3-607 mg dm<sup>-3</sup> prikazano je u **tablici 17**.

**Tablica 17.** Utrošeni volumen standardne otopine AgNO<sub>3</sub> u argentometrijskim titracijama prilikom određivanja linearnog područja

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$V_{UTR}$ (AgNO <sub>3</sub> ) / cm <sup>3</sup>			$V_{UTR, SR}$ (AgNO <sub>3</sub> ) / cm <sup>3</sup>
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-
6	0,2	0,1	0,25	0,18
12	0,4	0,45	0,2	0,35
30	0,6	0,6	0,5	0,57
45	0,85	0,9	0,9	0,88
91	1,6	1,5	1,4	1,5
152	2,5	2,35	2,4	2,42
303	4,75	4,6	4,7	4,5
455	6,65	6,5	6,5	6,55
607	8,75	8,7	8,7	8,72

\* utrošak standarda za slijepu probu iznosi <0,05 cm<sup>3</sup>

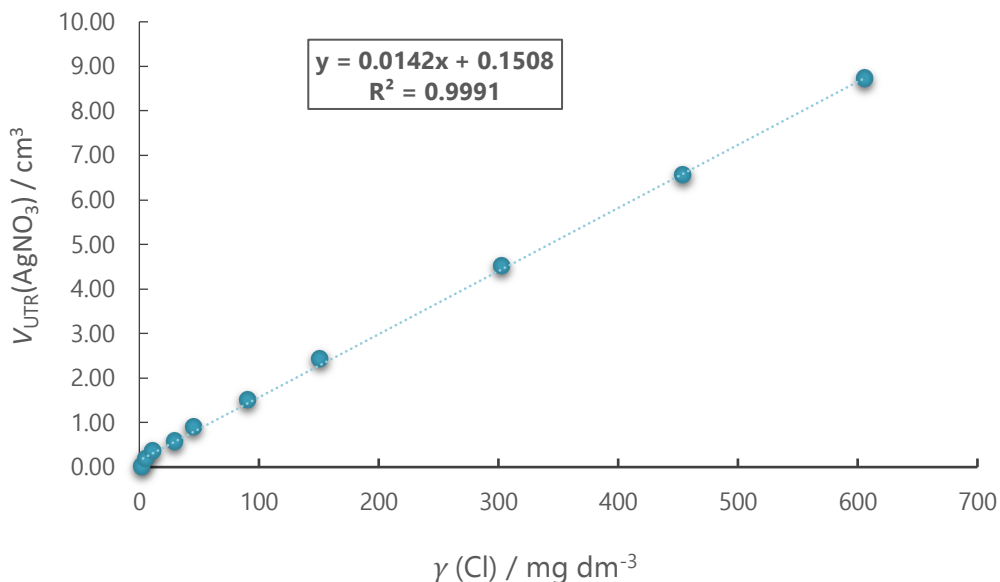
Temeljem eksperimentalnih podataka titracije izračunata je koncentracija u standardnim otopinama prema formuli **(IV)**, a rezultati su prikazani u **tablici 18**.

**Tablica 18.** Eksperimentalno određene koncentracije klorida u području 3-607 mg dm<sup>-3</sup> argentometrijskom titracijom

$\gamma(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl}) / \text{mol dm}^{-3}$		$\gamma_{\text{EXP, SR}}(\text{Cl}) / \text{mol dm}^{-3}$		$s(\text{Cl}) / \text{mol dm}^{-3}$
3	-	-	-	-	-
6	13,90	6,95	17,37	12,7	5,31
12	27,79	31,27	13,90	24,3	9,19
30	41,69	41,69	34,74	39,4	4,01
45	59,06	62,53	62,53	61,4	2,01
91	111,17	104,22	97,27	104,2	6,95
152	173,71	163,28	166,76	167,9	5,31
303	330,04	319,62	326,57	325,4	5,31
455	462,06	451,63	451,63	455,1	6,02
607	607,97	604,49	604,49	605,7	2,01

Evaluacija eksperimentalno dobivenih podataka provedena je linearnom regresijskom analizom (metodom najmanjih kvadrata). **Slika 16** prikazuje kalibracijsku krivulju, kao ovisnost utrošenog volumena standardne otopine AgNO<sub>3</sub> o koncentraciji klorida. Parametri pravca za argentometrijsku titraciju iznose:

- nagib pravca: 0,0142
- odsječak na y-osi: 0,1508
- koeficijent korelacije: 0,9991



**Slika 16.** Kalibracijska krivulja za argentometrijsku titraciju



Prikazana jednadžba pravca ukazuje na linearnu ovisnost utrošenog volumena standardne otopine  $\text{AgNO}_3$  i koncentracije klorida kroz cijelo odabrano koncentracijsko područje 3-607  $\text{mg dm}^{-3}$  Cl. Linearno područje za argentometrijsku koncentraciju vjerojatno se proteže na veće koncentracije od 607  $\text{mg dm}^{-3}$ , no prilikom analize postojalo je ograničenje na volumen od 50  $\text{cm}^3$ . Također, isto kao i kod merkurimetrijske titracije, svaki volumen utrošenog titrantna  $> 15 \text{ cm}^3$  uvodi dodatnu pogrešku u analitički sustav kao posljedica razrjeđenja. Dobiveni koeficijent korelacije iznosi 0,9991, što zadovoljava kriterij prihvatljivosti ( $r \geq 0,995$ ).

Osjetljivost analitičke metode predstavlja mogućnost metode da *osjeti* male promjene u koncentraciji analita. U praksi, osjetljivost se procjenjuje temeljem nagiba kalibracijske krivulje. Analizom kalibracijskih krivulja očito je da je merkurimetrijska titracija osjetljivija ( $b = 0,0728$ ) u odnosu na argentometrijsku titraciju ( $b = 0,0142$ ). Dodatno, pokazano je da se merkurimetrijska titracija koristi prilikom određivanja nižih koncentracija klorida (4-150  $\text{mg dm}^{-3}$ ), dok se argentometrija koristi kod koncentriranijih otopina (100-600  $\text{mg dm}^{-3}$ )

### **Donja granica dokazivanja i određivanja**

Granice dokazivanja i određivanja određene su uvrštavanjem u formule **(XIII)** i **(XIV)** eksperimentalno određenih podataka za argentometrijsku titraciju prikazane u **tablici 19**. Granica dokazivanja (28,9  $\text{mg dm}^{-3}$ ) i određivanja klorida (87,5  $\text{mg dm}^{-3}$ ) osjetno su veće u odnosu na vrijednosti merkurimetrijske titracije.

**Tablica 19.** Regresijska analiza i određene vrijednosti granica dokazivanja i određivanja klorida za argentometrijsku titraciju

<b>STANDARDNA DEVIJACIJA REGRESIJSKOG PRAVCA</b>	<b>0,039304535</b>
<b>NAGIB REGRESIJSKOG PRAVCA</b>	0,014177686
<b>LQ</b>	<b>28,9</b>
<b>LD</b>	<b>87,5</b>

### **Preciznost**

Budući da je uočeno veliko rasipanje podataka za argentometrijsku titraciju otopina s niskom koncentracijom klorida ( $< 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ), procjena preciznosti rađena je za otopine većih koncentracija (303, 450, 607  $\text{mg dm}^{-3}$ ). Preciznost je izražena kao ponovljivost mjerenja, dobivena ponavljanjem 10 titracija za uzorak iste koncentracije. Rezultati provedenih titracija prikazani su u **tablici 20**. Dobiveni rezultati su u slaganju s podacima prema Standardnim metodama za ispitivanje voda i otpadnih voda, gdje je za koncentraciju od 241  $\text{mg Cl dm}^{-3}$  utvrđeno relativna standardna pogreška od 1,7% [19].

**Tablica 20.** Volumni utrošak titranta  $\text{AgNO}_3$  u svrhu određivanja preciznosti metode

$\gamma(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$V_{\text{UTR}}(\text{AgNO}_3) / \text{cm}^3$									
303	4,5	4,4	4,5	4,5	4,5	4,4	4,5	4,6	4,6	4,6
455	6,7	6,8	6,6	6,6	6,6	6,6	6,5	6,6	6,5	6,5
607	8,7	8,7	8,8	8,8	8,8	8,9	8,7	8,9	8,7	8,7

\* utrošak standarda za slijepu probu iznosi  $< 0,05 \text{ cm}^3$

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka primjenom formule (IV) određena je koncentracija prisutnih klorida u pripremljenim standardnim otopinama NaCl (tablica 21).

**Tablica 21.** Eksperimentalno određena koncentracija klorida u setu standardnih otopina NaCl

$\gamma(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$									
303	312,7	305,7	312,7	312,7	312,7	305,7	312,7	319,6	319,6	319,6
455	465,5	472,5	458,6	458,6	458,6	458,6	451,6	458,6	451,6	451,6
607	604,5	604,5	611,4	611,4	611,4	618,4	604,5	618,4	604,5	604,5

Korištenjem statističkih alata za dobivene eksperimentalne vrijednosti koncentracije klorida određena je srednja vrijednost ( $\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl})$ ), standardna devijacija ( $s(\text{Cl})$ ) i relativna standardna pogreška (RSD). Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 22.

**Tablica 22.** Parametri procjena preciznosti merkurimetrijske metode za određivanje klorida

$\gamma(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$s(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	RSD / %
303	313,4	5,13	1,6
455	458,6	6,55	1,4
607	609,4	5,72	0,9

S obzirom na koncentracijsko područje ispitivanih otopina, kriterij prihvatljivosti relativne standardne pogreške iznosi  $< 2\%$ . Pa je tako za ispitivano koncentracijsko područje ostvarena zadovoljavajuća preciznost.

Prilikom argentometrijske titracije standardnih otopina niskih koncentracijama klorida ( $< 100 \text{ mg dm}^{-3}$ ) sa srebrovim nitratom ( $c \sim 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) zbog formiranja bijelog taloga srebrova klorida  $\text{AgCl}$  u malim količinama, nije jasno vidljiv prijelaz iz bijeložute boje u svijetlu crveno-smeđu boju. Već je vidljiv samo finozmati talog srebrova kromata  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , što ukazuje da je otopina pretitrirana (slika 17). Odnosno, nije jasno vidljiva završna točka titracije.



**Slika 17.** Argentometrijska titracija vodene otopine klorida niskih koncentracija ( $< 100 \text{ mg dm}^{-3}$ )

Kako bi se utvrdilo dolazi li korištenjem titranta manje koncentracije do lakšeg uočavanja završne točke titracije i povećanja preciznosti metode, provedena argentometrijska titracija standardnih otopina NaCl s otopinom srebrova nitrata koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

### **Linearno područje**

Argentometrijska titracija standardnih otopina natrijeva klorida u koncentracijskom rasponu  $5 - 150 \text{ mg dm}^{-3}$  provedena je na način opisan u Poglavlju 3.4.2.. Rezultati provedenih titracija standardnih otopina klorida u koncentracijskom rasponu  $3-91 \text{ mg dm}^{-3}$  prikazano je u **tablici 23**.

**Tablica 23.** Utrošeni volumen standardne otopine  $\text{AgNO}_3$  ( $c \sim 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u argentometrijskim titracijama prilikom određivanja linearnog područja

$\gamma (\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$V_{\text{UTR}} (\text{AgNO}_3) / \text{cm}^3$			$V_{\text{UTR, SR}} (\text{AgNO}_3) / \text{cm}^3$
<b>3</b>	1,5	1,4	1,6	1,5
<b>6</b>	2,4	2,2	2,5	2,37
<b>12</b>	2,4	2,6	2,6	2,53
<b>30</b>	6,1	5,7	5,3	5,7
<b>45</b>	7,6	7,7	7,7	7,67
<b>91</b>	15,0	14,9	14,5	14,8

\* utrošak standarda za slijepu probu iznosi  $1,7 \text{ cm}^3$

Temeljem eksperimentalnih podataka titracije izračunata je koncentracija u standardnim otopinama prema formuli **(IV)**, a rezultati su prikazani u **tablici 24**.

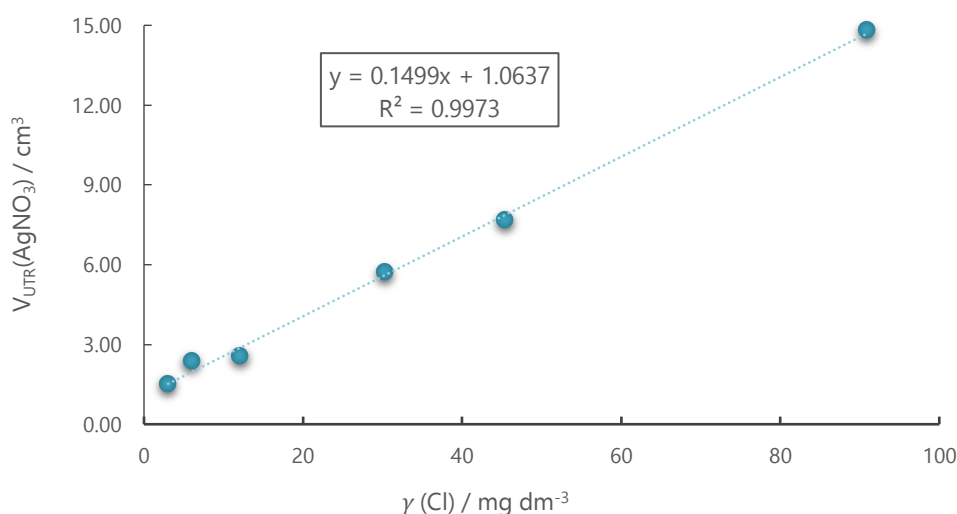
**Tablica 24.** Eksperimentalno određene koncentracije klorida u području 3-91 mg dm<sup>-3</sup> argentometrijskom titracijom s titrantom AgNO<sub>3</sub> (c ~ 0,1 mol dm<sup>-3</sup>)

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl})$ / mol dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{\text{EXP, SR}}(\text{Cl})$ / mol dm <sup>-3</sup>	$s(\text{Cl})$ / mol dm <sup>-3</sup>
3	-1,4	-2,1	-0,7
6	4,9	3,5	5,6
12	4,9	6,3	6,3
30	30,9	28,1	25,3
45	41,4	42,1	42,1
91	93,4	92,7	89,8

Ukoliko se pogledaju eksperimentalno određene koncentracije klorida, vidljivo je da i dalje zaostaje veliko rasipanje među podacima. Nadalje, prilikom titracije otopine 3 mg dm<sup>-3</sup> Cl dobivaju se negativne vrijednosti koncentracije, što u realnom analitičkom sustavu nije moguće. Takvi rezultati posljedica su većeg utroška reagensa AgNO<sub>3</sub> (c ~ 0,01 mol dm<sup>-3</sup>) za titraciju slijepe probe u odnosu na onu kod titracije 3 mg dm<sup>-3</sup> Cl. Tu opet dolazi do izražaja teško uočavanje završne točke titracije.

Evaluacija eksperimentalno dobivenih podataka provedena je linearnom regresijskom analizom (metodom najmanjih kvadrata). **Slika 18** prikazuje kalibracijsku krivulju, kao ovisnost utrošenog volumena standardne otopine AgNO<sub>3</sub> (c ~ 0,01 mol dm<sup>-3</sup>) o koncentraciji klorida. Parametri pravca za argentometrijsku titraciju iznose:

- nagib pravca: 0,1499
- odsječak na y-osi: 1,0637
- koeficijent korelacije: 0,9973



**Slika 18.** Kalibracijska krivulja za argentometrijsku titraciju s titrantom AgNO<sub>3</sub> (c ~ 0,1 mol dm<sup>-3</sup>)

Prikazana jednadžba pravca ukazuje na linearnu ovisnost utrošenog volumena standardne otopine AgNO<sub>3</sub> i koncentracije klorida kroz cijelo odabrano koncentracijsko područje 3-91 mg dm<sup>-3</sup> Cl. Dobiveni koeficijent korelacije iznosi 0,9973, što zadovoljava kriterij prihvatljivosti ( $r \geq 0,995$ ).

### **Donja granica dokazivanje i određivanja**

Granice dokazivanja i određivanja određene su uvrštavanjem u formule **(XII)** i **(XIV)** eksperimentalno određenih podataka za argentometrijsku titraciju prikazane u **tablici 25**. Razrjeđivanjem standardne otopine AgNO<sub>3</sub> postignuto je smanjenje granica dokazivanja (9,3 mg dm<sup>-3</sup>) i određivanja klorida (28,1 mg dm<sup>-3</sup>) u odnosu na argentometrijsku titraciju s standardom koncentracije 0,1 mol dm<sup>-3</sup>.

**Tablica 25.** Regresijska analiza i određene vrijednosti granica dokazivanja i određivanja klorida za argentometrijsku titraciju s titrantom AgNO<sub>3</sub> ( $c \sim 0,1$  mol dm<sup>-3</sup>)

<b>STANDARDNA DEVIJACIJA REGRESIJSKOG PRAVCA</b>	<b>0,172028408</b>
<b>NAGIB REGRESIJSKOG PRAVCA</b>	0,149884513
<b>LQ</b>	<b>9,3</b>
<b>LD</b>	<b>28,1</b>

### **Preciznost**

Preciznost je izražena kao ponovljivost mjerenja, dobivena ponavljanjem 10 titracija za uzorak iste koncentracije. Rezultati provedenih titracija prikazani su u **tablici 26**.

**Tablica 26.** Volumni utrošak titranta AgNO<sub>3</sub> ( $c \sim 0,1$  mol dm<sup>-3</sup>) u svrhu određivanja preciznosti metode

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$V_{UTR}$ (AgNO <sub>3</sub> ) / cm <sup>3</sup>									
<b>0</b>	2,3	1,2	2,0	1,9	2,1	2,1	2,3	1,1	1,2	0,9
<b>3</b>	1,60	1,50	1,50	1,30	1,45	1,60	1,50	1,40	1,50	1,50
<b>6</b>	1,70	1,90	1,65	1,80	1,70	1,80	1,70	1,60	1,70	1,60
<b>30</b>	4,80	4,90	4,80	4,90	5,00	5,10	5,00	5,00	4,90	5,00
<b>91</b>	14,00	13,20	14,30	14,35	14,30	14,20	14,20	14,40	14,40	14,50

\* utrošak standarda za slijepu probu iznosi 1,7 cm<sup>3</sup>

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka primjenom formule **(IV)** određena je koncentracija prisutnih klorida u pripremljenim standardnim otopinama NaCl (**tablica 27**).

**Tablica 27.** Eksperimentalno određena koncentracija klorida u setu standardnih otopina NaCl

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl})$ / mg dm <sup>-3</sup>									
0	16,14	8,42	14,04	13,34	14,74	14,74	16,14	7,72	8,42	6,32
3	-0,70	-1,40	-1,40	-2,81	-1,75	-0,70	-1,40	-2,11	-1,40	-1,40
6	0,00	1,40	-0,35	0,70	0,00	0,70	0,00	-0,70	0,00	-0,70
30	21,76	22,46	21,76	22,46	23,16	23,86	23,16	23,16	22,46	23,16
91	86,33	80,72	88,44	88,79	88,44	87,74	87,74	89,14	89,14	89,84

Korištenjem statističkih alata za dobivene eksperimentalne vrijednosti koncentracije klorida određena je srednja vrijednost ( $\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl})$ ), standardna devijacija ( $s(\text{Cl})$ ) i relativna standardna pogreška (RSD). Dobivene vrijednosti prikazane su u **tablici 28**.

**Tablica 28.** Parametri procjena preciznosti argentometrijske metode s titrantom AgNO<sub>3</sub> ( $c \sim 0,1$  mol dm<sup>-3</sup>) za određivanje klorida

$\gamma$ (Cl) / mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl})$ / mg dm <sup>-3</sup>	$s(\text{Cl})$ / mg dm <sup>-3</sup>	RSD / %
0	12,0	3,82	31,8
3	-1,5	0,62	-41,1
6	0,1	0,66	629,5
30	22,7	0,68	3,0
91	87,6	2,62	3,0

S obzirom na koncentracijsko područje ispitivanih otopina, kriterij prihvatljivosti relativne standardne pogreške iznosi <10%. Pa je tako za ispitivano koncentracijsko područje zadovoljavajuća preciznost dobivena jedino za koncentracije > 30 mg dm<sup>-3</sup>. Gledajući niže koncentracije relativna standardna pogreška poprima ekstremno velike (> 100%) ili čak negativna vrijednosti. Pa iako je postignuo smanjenje LD i LQ uporabom titranta manje koncentracije, razina preciznosti metode je neprihvatljiva.

Argentometrijska titracija se može koristiti za određivanje one koncentracije klorida koja je dovoljna da omogućuje uporabu otopine AgNO<sub>3</sub> 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. Tada se dobiva velika količina bijelog sirastog taloga, koja omogućava lako opažanje završne točke titracije, a pogreška titracije je veoma mala. S druge strane uporabom AgNO<sub>3</sub> 0,01 mol dm<sup>-3</sup> promjene u koncentraciji pAg su toliko male da je veoma teško ili nemoguće određivanje završne točke titracije. Dakle, argentometrijska titracija može se koristiti za određivanja većih koncentracija klorida, i to u području 30-600 mg dm<sup>-3</sup>.

### 5.3.2. Analiza uzoraka argentometrijskom titracijom

U svrhu ispitivanja primjenjivosti merkurimetrijske titracije provedena je analiza 4 realna uzorka, kao što je opisano u poglavlju 3.4.2. S obzirom na očekivano koncentracijsko područje klorida u uzorcima, kao titrant odabrana je otopine  $\text{AgNO}_3$  ( $c \sim 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Volumni utrošak titranta  $\text{AgNO}_3$  prikazan je u **tablici 29**.

**Tablica 29.** Volumni utrošak titranta  $\text{AgNO}_3$  ( $c \sim 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) prilikom analize realnih uzoraka

UZORAK	$V_{\text{UTR}} (\text{AgNO}_3) / \text{cm}^3$						$V_{\text{UTR, SR}} (\text{AgNO}_3) / \text{cm}^3$
JARUN	3,2	3,15	3,3	3,3	3,3	3,5	3,29
VODA ZA POTROŠNJU SAVA	5,3	5,25	5,1	5,4	5,4	-	5,29
BUNAR						..**	
VODA ZA POTROŠNJU NOVI ZG	2,3	2,1	2,6	2,3	2,4	2,3	2,33

\* utrošak standarda za slijepu probu iznosi  $1,7 \text{ cm}^3$

\*\* sumnjive i neprihvatljive vrijednosti ili vrijednosti koje se nisu određene iz tehničkih razloga

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka primjenom formule **(IV)** određena je koncentracija prisutnih klorida u realnim uzorcima, a korištenjem statističkih alata za dobivene eksperimentalne vrijednosti koncentracije klorida određena je srednja vrijednost ( $\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl})$ ), standardna devijacija ( $s(\text{Cl})$ ) i relativna standardna pogreška (RSD). Dobivene vrijednosti prikazane su u **tablici 30**.

**Tablica 30.** Eksperimentalno određena koncentracija klorida u realnim uzorcima

UZORAK	$\gamma_{\text{EXP}}(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$						$\gamma_{\text{EXP, SR}}(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	$s(\text{Cl}) / \text{mg dm}^{-3}$	RSD / %
JARUN	10,5	10,2	11,2	11,2	11,2	12,6	11,2	0,84	7,5
VODA ZA POTROŠNJU SAVA	25,3	24,9	23,9	26,0	26,0	-	25,2	0,87	3,5
BUNAR						..**			
VODA ZA POTROŠNJU NOVI ZG	4,2	2,8	6,3	4,2	4,9	4,2	4,4	1,15	25,8

Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka vidljivo je da je koncentracija prisutnih klorida u području  $4\text{-}25 \text{ mg dm}^{-3}$ . Količina klorida određena u uzorku vode s Jaruna i vode za ljudsku potrošnju Sava u slaganju je s vrijednostima dobivenim merkurimetrijskom titracijom. Međutim, za uzorka vode za ljudsku potrošnju – Novi Zagreb, gdje je stvarna koncentracija klorida  $\sim 10 \text{ mg dm}^{-3}$ , određena koncentracija argentometrijskom titracijom više je nego dvostruko manja. Ovakvi rezultati posljedica su činjenice da argentometrijom nije moguće odrediti male koncentracije klorida.

## 6. ZAKLJUČAK

Kloridi (Cl<sup>-</sup>), kao jedni najzastupljenijih anorganskih aniona, mogu se pronaći u prirodnim i otpadnim vodama. Prisutnost klorida u vodama posljedica je prirodnih procesa, ali i uporaba brojnih kemijskih sredstava u različitim industrijskim granama. U kontekstu tekstilne industrije anorganski spojevi na bazi klorida koriste se u većini procesa obrade tekstilija (bojadisanje, mercerizacija, izbjeljivanje,...). Prevelike koncentracije klorida u prirodnim vodama imaju negativne učinke na žive organizme, a isto tako mogu oštetiti i metalne dijelove uređaja u tehnološkim procesima zbog pojave korozije. Povećana koncentracija klorida u prirodnim vodama ukazuje na onečišćenje kemijskim tvarima, zbog čega je potrebno odgovarajućim analitičkim metodama potrebno pratiti sadržaj klorida u vodi za ljudsku potrošnju, u prirodnim vodama ali i u tehnološkim te otpadnim vodama.

Ovaj rad predstavlja usporedni prikaz dvije volumetrijske metode za određivanje klorida u navedenim uzorcima voda: merkurimetrijska i argentometrijska (Mohrova), za koje su utvrđene sljedeće razlike:

- **pH-područje:** merkurimetrija primjenjiva je na kisele otopine (2,3-2,8), dok se argentometrija izvodi u neutralnim i blago lužnatim otopinama (6,3-10,5)
- **područje metode:** merkurimetrija se koristi za određivanje nižih koncentracija klorida (3-150 mg dm<sup>-3</sup>), primjerice u prirodnim vodama, dok se argentometrija koristi za otopine s visokim sadržajem klorida (100-600 mg dm<sup>-3</sup>), kao kod industrijskih i otpadnih voda.
- **osjetljivost:** merkurimetrijska metoda se pokazala gotovo dvostruko osjetljivijom od argentometrije

Također, je pokazano da korištenjem standarda AgNO<sub>3</sub> 0,01 mol dm<sup>-3</sup> nije moguće postići niske granice detekcije kao kod merkurimetrije, ponajviše zbog slabog uočavanja završne točke titracije.

Za analizu realnih uzoraka voda najprije je potrebno procijeniti koja je volumetrijska metoda pogodna za primjenu. S obzirom na nizak sadržaj klorida (do 60 mg dm<sup>-3</sup>) kod uzoraka korištenih u ovom radu kao idealna se pokazala merkurimetrija.



## 7. LITERATURA

- [1] Briški, F.: Zaštita okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, ISBN 978-953-197-589-6, Zagreb, 2016.
- [2] Baird, C.: Environmental Chemistry, W.H. Freeman and Company, ISBN 978-0-7167-3153-5, New York, 1999.
- [3] „KRUŽENJE VODE U PRIRODI -VODA“; URL: <https://vodaizvorzivota.weebly.com/kru381enje-vode-u-prirodi.html>, pristupljeno: 2023-05-30.
- [4] Zakon o vodama, NN 66/2019, dostupan na: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019\\_07\\_66\\_1285.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_66_1285.html), pristupljeno: 2023-09-06.
- [5] Zakon o izmjenama Zakona o vodama, NN 84/2021, dostupan na: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2021\\_07\\_84\\_1560.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2021_07_84_1560.html), pristupljeno: 2023-09-06.
- [6] Zakon o izmjenama i dopunama Zakona o vodama, NN 47/2023, dostupan na: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023\\_05\\_47\\_808.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_05_47_808.html), pristupljeno; 2023-09-06.
- [7] Zakon o vodi za ljudsku potrošnju, NN 30/2023, dostupan na: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023\\_03\\_30\\_509.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_03_30_509.html), pristupljeno: 2023-09-06.
- [8] „Industrijska revolucija | Hrvatska enciklopedija“, dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=2736>, pristupljeno: 2023-07-06.
- [9] Borozan, Đ. & Dragišić, L.: Hrvatska tekstilna industrija ne prekretnici: od preživljavanja do rasta, Ekonomski vjesnik : Review of Contemporary Entrepreneurship, Business, and Economic Issues, sv. XVIII (2005) 1–2, 29–42.
- [10] „Proizvodni pogon:šivaonica“, URL: <https://www.varazdinske-vijesti.hr/aktualno/zastitne-radionice-i-stariji-radnici-narusena-zdravlja-glavna-tema-poslovnog-uzleta-u-ivancu-15996>, pristupljeno: 2023-05-30.
- [11] Banuri, T.: Pakistan : Environmental Impact of Cotton Production and Trade (2000), dostupno na: [http://www.tradeknowledgenetwork.org/pdf/pk\\_Banuri.pdf](http://www.tradeknowledgenetwork.org/pdf/pk_Banuri.pdf), pristupljeno: 2023-06-15.
- [12] Yusuf, M.: Handbook of Textile Effluent Remediation, Jenny Stanford Publishing, ISBN 9780429505478, New York, 2018.
- [13] „Utjecaj proizvodnje tekstila i tekstilnog otpada na okoliš (infografika): dostupno na: <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20201208STO93327/utjecaj-proizvodnje-tekstila-i-tekstilnog-otpada-na-okolis-infografika>, pristupljeno: 2023-07-06.
- [14] Hussain, J.; Hussain, I. & Arif, M.: Characterization of Textile Wastewater, u Characterization and Treatment of Textile Wastewater, Elsevier, ISBN 978-0-12-802326-6, Boston (2015), 21–71.
- [15] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 26/2020, dostupan na: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020\\_03\\_26\\_622.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html), pristupljeno: 2023-09-06.

- [16] Grancarić, A. M.; Soljačić, I. & Katović, D.: Osnove oplemenjivanja tekstila – Knjiga II: Procesi mokre apreture, bojadisanja i tiska, Tekstilno-tehnološki fakultet, ISBN 9789539618382, Zagreb, 1994.
- [17] Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/17, dostupan na [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017\\_12\\_125\\_2848.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_12_125_2848.html), pristupljeno: 2023-09-01.
- [18] Šoljić, Z.: Osnove kvantitativne kemijske analize : vježbe“, Tehnološki fakultet, Institut kemijskog inženjerstva, ISBN 9788632901599, Zagreb, 1991.
- [19] Baird, R., & Bridgewater, L.: Standard methods for the examination of water and wastewater, ISBN 9780875532875, American Public Health Association, Washington, D.C., 2017
- [20] Šoljić, Z. i Kaštelan-Macan, M.: Analitička kemija: Volumetrija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, ISBN 953-6904-05-5 Zagreb, 2002.