

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Anja Čeranić**

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

doc. dr. sc. Hrvoje Juretić, dipl. ing.

Student:

Anja Čeranić

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Hrvoju Juretiću, Goranu Smoljaniću, mag. ing. i Marku Skozritu, tehničkom suradniku, na razumjevanju, stručnim savjetima i pomoći tijekom izrade završnog rada.

Posebno zahvaljujem obitelji i prijateljima na podršci tijekom studija.

Anja Čeranić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:  
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

|  |        |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu<br>Fakultet strojarstva i brodogradnje |        |
| Datum  | Prilog |
| Klasa:   |        |
| Ur.broj:   |        |

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Anja Čeranić**

Mat. br.: 0035187070

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Izbor membranskih filtara za mjerenje otopljenog organskog ugljika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Selection of filter membranes for dissolved organic carbon measurement**

Opis zadatka:

Membranski filtri nominalne veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$  uobičajeno se koriste za izdvajanje otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon – DOC*), dijela ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon – TOC*) koji ostaje u otopini nakon filtracije. Ovakva definicija DOC-a jest operativna jer znatna količina koloidne (neotopljene) organske tvari može proći kroz membranu te uzrokovati nekonzistentne rezultate prilikom mjerenja sadržaja DOC-a u vodi. Povrh toga, sam materijal membrane može biti izvor kontaminacije jer tijekom filtracije može otpuštati organski ugljik.

U okviru ovog rada potrebno je:

- opisati surogatne parametre za kvantifikaciju prirodnih organskih tvari u vodi te objasniti princip određivanja koncentracije DOC-a na TOC analizatoru;
- istražiti postupke za kondicioniranje membranskih filtara s ciljem minimiziranja smetnji uzrokovanih otpuštanjem organskog ugljika s membrana;
- predložiti protokol za pranje membranskih filtara kao nužne prakse kod pripreme uzoraka za određivanje sadržaja DOC-a.

Dobivene rezultate potrebno je adekvatno obraditi i kritički raspraviti.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
25. studenog 2015.


Rok predaje rada:  
1. rok: 25. veljače 2016  
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.  
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:  
1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.  
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.  
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

  
doc. dr. sc. Hrvoje Juretić

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Igor Balen

## SADRŽAJ

|  |      |
|--|------|
| SADRŽAJ .....  | I    |
| POPIS SLIKA .....  | III  |
| POPIS TABLICA.....   | IV   |
| POPIS OZNAKA .....   | V    |
| SAŽETAK.....   | VII  |
| SUMMARY .....  | VIII |
| 1. UVOD.....   | 1    |
| 2. TEORIJSKI DIO .....   | 2    |
| 2.1. PRIRODNA ORGANSKA TVAR U VODI .....   | 2    |
| 2.1.1. Porijeklo prirodne organske tvari u vodi.....   | 2    |
| 2.1.2. Kemijski sastav prirodne organske tvari u vodi.....                                       | 2    |
| 2.1.3. Utjecaj prirodne organske tvari u vodi.....   | 4    |
| 2.1.4. Parametri za opisivanje prirodne organske tvari u vodi.....                               | 4    |
| 2.1.4.1. Ukupni organski ugljik (UOU) i otopljeni organski ugljik u vodi (OOU) ....              | 5    |
| 2.1.4.2. Ultraljubičasta apsorbancija (UV) i specifična ultraljubičasta apsorbancija (SUVA)..... | 5    |
| 2.1.5. Uklanjanje prirodne organske tvari iz vode .....  | 6    |
| 2.2. DEZINFEKCIJSKI NUSPRODUKTI.....   | 7    |
| 2.3. ANALIZA UV APSORBANCIJE.....  | 8    |
| 2.3.1. Spektrometrija.....   | 8    |
| 2.3.2. UV-VIS spektroskopija.....  | 8    |
| 2.3.2.1. Svojstva svjetlosti .....   | 8    |
| 2.3.2.2. Apsorpcija svjetlosti.....  | 10   |
| 2.4. ANALIZA UKUPNOG ORGANSKOG UGLJIKA .....   | 11   |
| 2.4.1. Analiza ukupnog ugljika metodom katalitičke oksidacije pri visokoj temperaturi            | 11   |
| 2.4.2. Analiza anorganskog ugljika.....  | 12   |
| 2.4.3. Analiza nehlapljivog organskog ugljika .....  | 13   |
| 2.5. GRANICA DETEKCIJE METODE.....   | 13   |
| 2.5.1. Vrijednosti granice detekcije metode.....   | 14   |
| 2.5.1.1. TOC analizator (Shimadzu, model TOC-V <sub>CPH</sub> ):.....                            | 14   |
| 2.5.1.2. UV-VIS spektrofotometar (Hewlett Packard, model 8453): .....                            | 14   |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 15   |
| 3.1. MATERIJALI I METODE .....   | 15   |
| 3.1.1. Ultračista voda .....   | 15   |
| 3.1.2. Membranski filtri .....   | 16   |
| 3.1.3. Mjerna oprema .....   | 17   |
| 3.1.3.1. UV-VIS spektrofotometar.....  | 17   |
| 3.1.3.2. TOC analizator.....   | 17   |
| 3.2. OPIS EKSPERIMENTALNOG RADA .....  | 18   |
| 3.2.1. Pranje membranskih filtara .....  | 18   |
| 3.2.1.1. Oprema za pranje membranskih filtara.....   | 18   |

---

|  |    |
|--|----|
| 3.2.1.2. Postupak pranja membranskih filtara.....  | 19 |
| 3.2.2. Test namakanja .....  | 20 |
| 3.2.2.1. Oprema za test namakanja .....  | 20 |
| 3.2.2.2. Postupak testa namakanja .....  | 20 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....   | 21 |
| 4.1. PRANJE MEMBRANSKIH FILTARA .....  | 21 |
| 4.1.1. Sartorius 47 .....  | 22 |
| 4.1.2. Sartorius 50 .....  | 23 |
| 4.1.3. Filter Bio MCE .....  | 24 |
| 4.1.4. Filter Bio PES .....  | 25 |
| 4.1.5. Supelco.....  | 26 |
| 4.1.6. Potencijal otpuštanja otopljenog organskog ugljika u prvih 100 mL propuštene<br>ultračiste vode .....       | 27 |
| 4.2. TEST NAMAKANJA.....   | 28 |
| 4.3. USPOREDBA OTPUŠTENIH MASA OTOPLJENOG ORGANSKOG UGLJIKA<br>PRANJEM I TESTOM NAMAKANJA MEMBRANSKIH FILTARA..... | 29 |
| 5. ZAKLJUČAK.....  | 30 |
| LITERATURA.....  | 31 |
| PRILOZI.....   | 32 |

## POPIS SLIKA

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Slika 1.  | Pretpostavljena struktura huminske kiseline prema Stevensonu.....                          | 3  |
| Slika 2.  | Pretpostavljena struktura fluvinske kiseline prema Buffleu.....                            | 4  |
| Slika 3.  | Elektromagnetsko zračenje u $xyz$ koordinatnom sustavu [7] .....                           | 8  |
| Slika 4.  | Spektar elektromagnetskog zračenja .....   | 9  |
| Slika 5.  | Shematski prikaz spektrofotometrijskog eksperimenta.....                                   | 10 |
| Slika 6.  | Shematski prikaz podjele ukupnog ugljika .....   | 11 |
| Slika 7.  | Mjerenje ukupnog ugljika .....   | 12 |
| Slika 8.  | Mjerenje anorganskog ugljika .....   | 12 |
| Slika 9.  | Mjerenje nehlapljivog organskog ugljika.....   | 13 |
| Slika 10. | Filtar s aktivnim ugljenom i četiri ionska filtra .....                                    | 15 |
| Slika 11. | Miješani filter i TKA uređaj .....   | 16 |
| Slika 12. | TOC analizator (Shimadzu, model TOC-VCHP).....   | 17 |
| Slika 13. | Oprema za pranje membranskih filtara .....   | 18 |
| Slika 14. | Test namakanja.....  | 20 |
| Slika 15. | Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu<br>ultračiste vode..... | 22 |
| Slika 16. | Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode<br>.....      | 22 |
| Slika 17. | Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu<br>ultračiste vode..... | 23 |
| Slika 18. | Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode<br>.....      | 23 |
| Slika 19. | Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu<br>ultračiste vode..... | 24 |
| Slika 20. | Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode<br>.....      | 24 |
| Slika 21. | Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu<br>ultračiste vode..... | 25 |
| Slika 22. | Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode<br>.....      | 25 |
| Slika 23. | Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu<br>ultračiste vode..... | 26 |
| Slika 24. | Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode<br>.....      | 26 |

**POPIS TABLICA**

|   |    |
|---|----|
| Tablica 1. Kemijski sastav huminske i fluvinske kiseline [5].....                   | 3  |
| Tablica 2. Korišteni membranski filtri .....  | 16 |
| Tablica 3. Volumeni vode za pranje membranskih filtara .....                        | 19 |
| Tablica 4. Potencijal otpuštanja OOU u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode..... | 27 |
| Tablica 5. Test namakanja.....  | 28 |
| Tablica 6. Usporedba otpuštenih masa OOU pranjem i testom namakanja.....            | 29 |



## POPIS OZNAKA

| Oznaka            | Jedinica         | Opis  |
|-------------------|------------------|---|
| $\lambda$         | nm               | valna duljina   |
| $f$               | Hz               | frekvencija   |
| $c$               | m/s              | brzina svjetlosti u vakuumu   |
| $h$               | Js               | Planck-ova konstanta  |
| $E$               | J                | energija  |
| $\tilde{\nu}$     | nm <sup>-1</sup> | valni broj  |
| $b$               | cm               | duljina puta svjetlosti   |
| $c$               | mol/L            | molarna koncentracija tvari u otopini   |
| $\epsilon$        | L/(mol·cm)       | molarni apsorpcijski koeficijent  |
| $\gamma$          | mg/L             | masena koncentracija tvari u otopini  |
| $m$               | mg               | masa  |
| $P_0$             |                  | intenzitet upadnog zračenja   |
| $P$               |                  | intenzitet propuštenog zračenja   |
| $A$               |                  | apsorbancija  |
| $T$               |                  | transmitancija  |
| OOU               |                  | otopljeni organski ugljik (engl. <i>dissolved organic carbon - DOC</i> )                |
| UOU               |                  | ukupni organski ugljik (engl. <i>total organic carbon - TOC</i> )                       |
| UČV               |                  | ultračista voda (engl. <i>ultrapure water - UPW</i> )                                   |
| POT               |                  | prirodna organska tvar (engl. <i>natural organic matter - NOM</i> )                     |
| DOM               |                  | otopljena organska tvar (engl. <i>dissolved organic matter</i> )                        |
| SUVA              |                  | specifična ultraljubičasta apsorbancija (engl. <i>specific ultraviolet absorbance</i> ) |
| UV <sub>254</sub> |                  | ultraljubičasta apsorbancija na valnoj duljini 254 nm (engl. <i>ultraviolet - UV</i> )  |
| POC               |                  | suspendirani organski ugljik (engl. <i>particulate organic carbon</i> )                 |
| NMR               |                  | nuklearna magnetska rezonancija   |
| UV-VIS            |                  | ultraljubičasto vidljivo (engl. <i>ultraviolet-visible</i> )                            |
| AOP               |                  | napredni oksidacijski postupci (engl. <i>advanced oxidation processes</i> )             |
| DBP               |                  | dezinfekcijski nusprodukt (engl. <i>disinfection byproduct</i> )                        |
| THM               |                  | trihalometani (engl. <i>trihalomethanes</i> )   |
| HAA               |                  | halooctene kiseline (engl. <i>haloacetic acids</i> )                                    |
| TC                |                  | ukupni ugljik (engl. <i>total carbon</i> )  |
| IC                |                  | anorganski ugljik (engl. <i>inorganic carbon</i> )                                      |

---

|      |  |
|------|--|
| NDIR | nedisperzivni infracrveni (engl. <i>non-dispersive infrared</i> )        |
| NPOC | nehlapljivi organski ugljik (engl. <i>non-purgeable organic carbon</i> ) |
| MDL  | granica detekcije metode (engl. <i>method detection limit</i> )          |

## SAŽETAK

U okviru ovoga rada provedena je analiza ponašanja pet različitih membranskih filtara prilikom njihove pripreme za filtraciju uzoraka za određivanje sadržaja otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* - *DOC*). Upotrebljeni su membranski filtri nominalne veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$  koji se uobičajno koriste za izdvajanje otopljenog organskog ugljika, dijela ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon* - *TOC*) koji ostaje u otopini nakon filtracije. Pokazano je s kojim će postupkom kondicioniranja membranskih filtara smetnje uzrokovane otpuštanjem organskog ugljika s membrana biti minimizirane i koji je od ispitivanih filtara najbolji za analizu otopljenog organskog ugljika. Provedena su dva tipa ispitivanja: pranje filtara i test namakanja. Tijekom ispitivanja sustavno su uzimani uzorci radi analize koncentracije otopljenog organskog ugljika u vodi i UV apsorpcije na valnoj duljini  $\lambda = 254 \text{ nm}$ . Najbolje rezultate pokazao je filter proizvođača Filter Bio, izrađen od polietersulfona prilikom primjene postupka pranja.

Ključne riječi: membranski filter, otopljeni organski ugljik, ukupni organski ugljik,  $\text{UV}_{254}$  apsorpcija, pranje filtra, test namakanja

## **SUMMARY**

Five different membrane filters from the three manufacturers were evaluated for dissolved organic carbon (DOC) and ultraviolet (UV<sub>254</sub>) absorbance measurements. The study was performed to investigate an appropriate method for minimizing interference of organic constituents for DOC determination in filtrated samples. Filters with nominal pore size of 0.45 µm were used to comply with the operational definition of DOC, which is defined as organic carbon, part of the total organic carbon (TOC) remaining in solution after filtration through a 0.45 µm filter. Two different types of tests were conducted on the filters in order to determine the behavior of the filters with respect to leaching of organics, when subjected to different test conditions. The filtration test showed better results than the soak test and the polyethersulfone (PES) filter from manufacturer Filter Bio was the best option among all the tested filters.

Key words: membrane filter, dissolved organic carbon, total organic carbon, UV<sub>254</sub> absorbance, filtration test, soak test

## 1. UVOD

Voda predstavlja neprocjenjivi resurs, koja je kao najrasprostranjenija kapljevina na zemlji nužna za život svih živih organizama. Ovisno o vrsti primjene vode, potrebno ju je adekvatno pripremiti. Kada se govori o kvaliteti vode, potrebno je razlikovati suspendirane i otopljene tvari. Filtracija je proces separacije suspendiranih tvari od tekućine koristeći porozni medij ili filter. Suspendirane tvari zadržavaju se na filteru, a tekućina smanjene koncentracije suspendiranih tvari, tj. filtrat, izlazi iz filtra [1]. Filtracija se koristi u procesu tretiranja tekućih uzoraka u raznim područjima znanosti i inženjerstva.

Korišteni filteri ne bi smjeli otpuštati nikakav sadržaj kao ni utjecati na analitičku proceduru. Neki od problema koji su povezani s upotrebom filtera su sljedeći: otpuštanje organskog ugljika i  $UV_{254}$  apsorbirajućih komponenti, apsorpcija otopljenog i koloidalnog sadržaja te začepeljivanje kao posljedica nakupljanja čestičnog sadržaja [2, 3].

Otopljeni organski ugljik (engl. *dissolved organic carbon - DOC*) dio je ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon - TOC*) koji prolazi kroz filter membranu promjera pora 0,45  $\mu\text{m}$  dolje[3]. Za vrijeme filtracije uzoraka, s membranskih filtera, moguće je otpuštanje organskog sadržaja koji može biti izvor kontaminacije i utjecati na rezultate naknadne analize. Kako bi se izbjegla mogućnost kontaminacije filtrata organskim tvarima zbog same filter membrane, potrebno je pripremiti membranu prije same filtracije.

Cilj ovog završnog rada je istražiti postupak kondicioniranja membranskih filtera koji je najbolji u pogledu minimiziranja smetnji uzrokovanih otpuštanjem organskog ugljika s membrana i predložiti protokol za pranje membranskih filtera kao nužne prakse kod pripreme uzoraka za određivanje sadržaja otopljenog organskog ugljika.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. PRIRODNA ORGANSKA TVAR U VODI**

#### **2.1.1. *Porijeklo prirodne organske tvari u vodi***

Prirodne organske tvari (engl. *natural organic matter – NOM*) definirane su kao kompleksna smjesa organskih spojeva prisutnih u svim prirodnim vodama. One su rezultat biološke aktivnosti koje uključuju produkte metaboličkih reakcija alga, protozoa, mikroorganizama i bakterija; izlučevine od riba i ostalih vodenih organizama; tijela i stanični materijal vodenih biljaka i životinja kao i rezultat ispiranja tla u vodotoke. Pri većim koncentracijama u vodi, vizualno se mogu detektirati kao oku neugodna žućkasta primjesa [4].

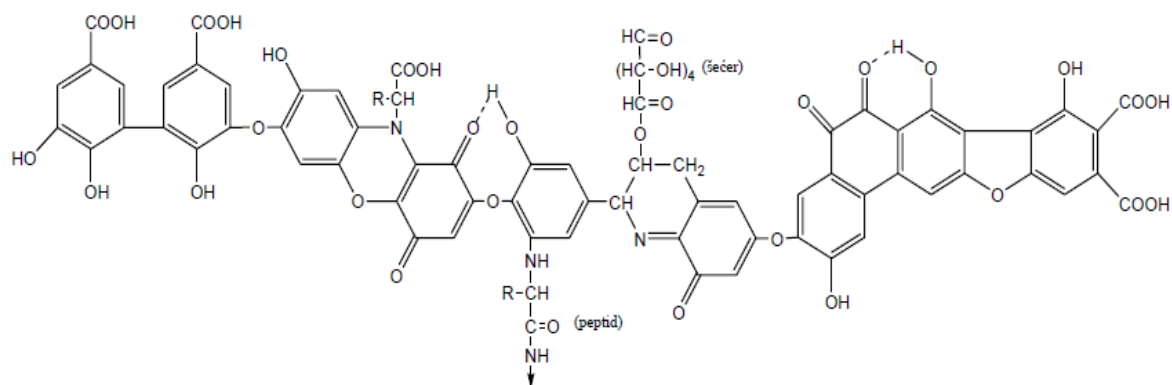
#### **2.1.2. *Kemijski sastav prirodne organske tvari u vodi***

Biološka materija primarno se sastoji od četiriju osnovnih skupina organskih tvari: ugljikohidrata, lipida, aminokiselina i nukleinskih kiselina. Prirodna organska tvar je sačinjena od tih istih kemijskih spojeva i produkata biotičkih i abiotičkih kemijskih reakcija između njenih molekula, odnosno njenih molekula i anorganske tvari u vodi [4].

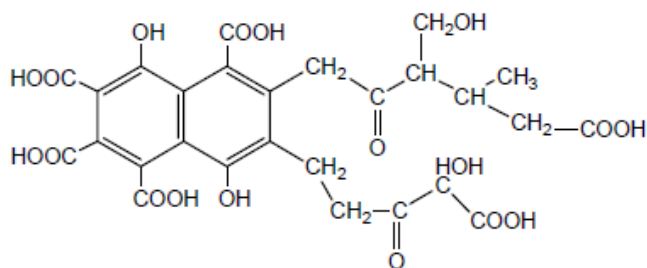
Prirodna organska tvar sastoji se od hidrofobnih i hidrofilnih komponenti, od čega najveći udio imaju hidrofobne kiseline koje čine približno 50% ukupnog organskog ugljika u vodi. Hidrofobne kiseline mogu se opisati kao huminske tvari koje uključuju huminske kiseline, topive u lužini, ali netopive u kiselini, i fluvinske kiseline, topive i u lužini i u kiselini. Hidrofobni dio prirodne organske tvari bogat je aromatskim ugljikom, fenolnim strukturama i konjugiranim dvostrukim vezama, dok hidrofilni dio sadrži više alifatskog ugljika i dušične komponente kao što su ugljikohidrati, šećeri i aminokiseline.

| Komponente  | Huminska kiselina                        | Fluvinska kiselina |
|---|--|--------------------|
| <b>Kemijski sastav [u masenim postocima, %]</b>                                     |  |                    |
| Ugljik  | 50 – 60                                  | 40 – 50            |
| Vodik   | 4 – 6                                    | 4 – 6              |
| Kisik   | 30 – 35                                  | 44 – 50            |
| Dušik   | 2 – 4                                    | <1 – 3             |
| Sumpor  | 1 – 2                                    | 0 – 2              |
| Topivost u jakim kiselinama   | Netopiva                                 | Topiva             |
| Raspon molekulskih masa   | Od nekoliko stotina do nekoliko milijuna | 180 – 10000        |
| <b>Raspodjela funkcionalnih skupina [postotak kisika iz funkcionalnih grupa, %]</b> |  |                    |
| Karboksilna (–COOH)   | 14 – 45                                  | 58 – 65            |
| Fenolna (–Ph)   | 10 – 38                                  | 9 – 19             |
| Alkoholna (–R–OH)   | 13 – 15                                  | 11 – 16            |
| Karbonilna (–C=O)   | 4 – 23                                   | 4 – 11             |
| Metoksilna (–O–CH <sub>3</sub> )  | 1 – 5                                    | 1 – 2              |

Tablica 1. Kemijski sastav huminske i fluvinske kiseline [5]



Slika 1. Pretpostavljena struktura huminske kiseline prema Stevensonu



Slika 2. Pretpostavljena struktura fluvinske kiseline prema Buffleu

### 2.1.3. Utjecaj prirodne organske tvari u vodi

Prirodne organske tvari imaju značajan utjecaj na više aspekata u procesu prerade vode, što uključuje performanse postrojenja, potrebe za korištenjem kemikalija i biološku stabilnost vode. One utječu na kvalitetu vode te pridonose neželjenoj boji, okusu i mirisu. Većina pažnje prilikom prerade vode usmjerava se upravo prema eliminaciji prirodne organske tvari budući da ona ima tendenciju djelovati na razvoj biofilma, prerano začepeljivanje i zasićenje filtera te otpuštanje neželjenih tvari s filter membrana. Također ona pridonosi koroziji, služi kao izvor nutrijenata heterotrofnim bakterijama, ponaša se kao supstrat za rast bakterija u distribucijskim sustavima te stvara stabilne komplekse s metalnim ionima. Štoviše, prirodna organska tvar smatra se najvećim uzrokom stvaranja dezinfekcijskih nusprodukata [5]. Široki spektar biološke aktivnosti u okolišu vodi do pojave tisuća različitih kemijskih spojeva, stoga je prirodna organska tvar kompleksna smjesa različitih spojeva s kemijskim svojstvima koja se mogu razlikovati [4]. Faktori koji mogu utjecati na sastav prirodne organske tvari jesu geografska lokacija, koja utječe na kemijski sastav vode, temperatura, pH vrijednost te biološki procesi. Iz toga možemo zaključiti da se njen sastav razlikuje za različite lokacije i godišnja doba. Štoviše, raspon organskih komponenata može sezonski varirati na istoj lokaciji kao posljedica jakih kiša, otapanja snijega, poplava i suša [5].

Kompleksni heterogeni sastav prirodne organske tvari otežava njenu karakterizaciju (funkcionalne grupe ili fizička i kemijska svojstva), stoga će rezultati procesa prerade vode biti ovisni o sastavu prirodne organske tvari [4].

### 2.1.4. Parametri za opisivanje prirodne organske tvari u vodi

Prirodna organska tvar (POT) u otopljenj, koloidalnoj i čestičnoj formi je sveprisutna u površinskim i podzemnim vodama. U pogledu procesa obrade vode i njene distribucije, otopljene i koloidalne forme su izrazito problematične i sukladno tome nepoželjne. U



postrojenjima za preradu vode velika pažnja je usmjerena k rješavanju problema stvaranja dezinfekcijskih nusprodukata, koji su produkt reakcije između otopljene organske tvari (engl. *dissolved organic matter - DOM*) i kemijskih dezinfekcijskih sredstava. Zbog potencijalnih zdravstvenih rizika koje dezinfekcijski nusprodukti izazivaju, nužno je kvantificirati otopljene organske tvari kao i predvidjeti potencijalno stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata za vrijeme prerade vode [6].

Za ovu kvantifikaciju koriste se četiri parametra:

- Ukupni organski ugljik, UOU (engl. *total organic carbon - TOC*)
- Otopljeni organski ugljik, OOU (engl. *dissolved organic carbon - DOC*)
- Ultraljubičasta apsorbancija, UV
- Specifična ultraljubičasta apsorbancija (engl. *specific ultraviolet absorbance - SUVA*)

#### 2.1.4.1. Ukupni organski ugljik (UOU) i otopljeni organski ugljik u vodi (OOU)

Ukupni organski ugljik služi za kvantificiranje organskog materijala u vodi. U najvećoj mjeri sačinjavaju ga otopljeni organski ugljik i suspendirani organski ugljik (engl. *particulate organic carbon - POC*). Otopljeni organski ugljik dio je ukupnog organskog ugljika koji za vrijeme filtracije može proći kroz filter membranu promjera pora 0,45  $\mu\text{m}$ . Ovakva definicija OOU je operativna jer znatna količina koloidne (neotopljene) organske tvari može proći kroz filter membranu i uzrokovati nekonzistentne rezultate prilikom mjerenja sadržaja OOU u vodi. Otopljeni organski ugljik je mjera otopljene organske tvari u uzorku vode, ali nam ne pruža uvid u njezinu strukturu. OOU nerijetko čini i više od 80% UOU u prirodnim vodama.

#### 2.1.4.2. Ultraljubičasta apsorbancija (UV) i specifična ultraljubičasta apsorbancija (SUVA)

Za otopljene organske tvari u prirodnim vodama poznato je da sadrže nekoliko tipova nezasićenih veza koje apsorbiraju svjetlost pri određenim valnim duljinama. Nekoliko istraživanja potvrdilo je vezu između aromatskog sadržaja ugljika i ultraljubičaste (UV) apsorbancije huminskih i fluvinskih izolata. Iz tog razloga je generalno prihvaćeno da je apsorbancija prirodnih voda na valnim duljinama oko  $\lambda = 250 \text{ nm}$  (npr. 254, 272 i 280 nm) uzrokovana primarno aromatskim strukturama. U području analize vode najčešće se provode analize apsorbancije na valnoj duljini  $\lambda = 254 \text{ nm}$  zato što je na ovoj valnoj duljini moguće mjeriti apsorbanciju organske tvari s velikom točnošću, utjecaj anorganskih tvari na rezultate

mjerenja je minimalan ili izostaje, spektralna emisija niskotlačne živine lampe je pri toj valnoj duljini najintenzivnija, te su zabilježene korelacije između OOU, UOU i UV<sub>254</sub>.

Specifična ultraljubičasta apsorbanacija je definirana kao ultraljubičasta apsorbanacija na valnoj duljini od 254 nm (UV<sub>254</sub>) uzorka vode podijeljena s količinom otopljenog organskog ugljika (OOU) u uzorku vode i pomnožena sa 100.

$$\text{SUVA}_{254} = \frac{\text{UV}_{254}}{\text{DOC}} \cdot 100 \quad \left[ \frac{\text{cm}^{-1}}{\frac{\text{mg}}{\text{L}}} \cdot 100 = \frac{\text{L}}{\text{mg} \cdot \text{m}} \right]$$

Kombinirajući UV<sub>254</sub> i količinu OOU, specifična ultraljubičasta apsorbanacija nam pruža kvantitativnu mjeru aromatskog sadržaja po jedinici koncentracije organskog ugljika. SUVA<sub>254</sub> je dobila na značaju posljednjih desetljeća jer omogućuje uvid u prirodu otopljene organske tvari, upućuje na mogućnost uklanjanja OOU procesima koagulacije i flokulacije te pokazuje potencijal za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata [6].

### 2.1.5. Uklanjanje prirodne organske tvari iz vode

Procese obrade vode nužno je modelirati i optimizirati kako bi uklonili hidrofobne i hidrofilne organske komponente, time sprječavajući formaciju dezinfekcijskih nusprodukata. Promjene u kvaliteti i kvantiteti prirodne organske tvari imaju značajan utjecaj na odabir i upravljanje procesa obrade vode. U slučaju velike promjene njihovih vrijednosti, izazivaju poteškoće u pogledu vođenja procesa.

Za optimizaciju i unaprijeđenje nužno je okarakterizirati i kvantificirati prirodnu organsku tvar u različitim fazama kondicioniranja vode. Metode korištene u karakterizaciji jesu apsorpcijski postupci, kromatografija isključenjem po veličini, nuklearna magnetska rezonancija (NMR), spektroskopija i fluorescentna spektroskopija. Količina se predviđa parametrima poput ultraljubičaste i vidljive apsorbanacije (engl. *ultraviolet and visible* - UV-VIS), UOU i SUVA. Novije razvijene metode za određivanje strukture prirodne organske tvari jesu tekućinska kromatografija i spektrometrija masa, multidimenzijaska spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije i ion ciklotronska rezonancija.

Jednom kada je određen sastav i količina prirodne organske tvari u uzorku vode, moguće je primjeniti postupke njenog uklanjanja.

Za dobivanje zadovoljavajućih rezultata potrebno je koristiti više od jednog procesa uklanjanja zbog varijabilnosti prirodne organske tvari u vodi. Stoga je potrebna sustavna

provjera parametara kako bi se proces mogao optimalno modelirati. Najučinkovitiji i najekonomični proces je koagulacija i flokulacija praćena sedimentacijom i filtracijom. Većinu prirodne organske tvari moguće je ukloniti ovim procesom. Ostali načini jesu tehnike ionske izmjene, filtracija na aktivnom ugljenu, membranska filtracija i napredni oksidacijski postupci (engl. *advanced oxidation processes* - *AOPs*). Još uvijek nije definirana metoda kojom bi se kompletni sadržaj prirodne organske tvari mogao ukloniti iz uzorka vode.

## 2.2. DEZINFEKCIJSKI NUSPRODUKTI

Dezinfekcijski nusprodukti (engl. *disinfection byproduct* - *DBP*) predstavljaju nenamjernu posljedicu korištenja kemijskih dezinfekcijskih sredstava radi uklanjanja štetnih patogena iz vode. Dezinfekcijski nusprodukti formiraju se kao produkt reakcije dezinfekcijskih sredstava s prirodnom organskom tvari, bromidom, jodidom kao i s antropogenim zagađivalima. Ljudi su izloženi dezinfekcijskim nusproduktima ne samo konzumacijom vode za piće nego i za vrijeme tuširanja i kupanja u bazenskoj vodi. Oni su kancerogeni, genotoksični i citotoksični te njihova pojava u vodi za konzumaciju može uzrokovati zdravstvene probleme. Stoga su uspostavljeni standardi prilikom prerade vode u pogledu smanjenja potencijalnih uzroka njihovog nastanka.

Kemijska dezinfekcijska sredstva, poput klora, kloramina, ozona i klor-dioksida koriste se radi uklanjanja štetnih patogena u vodi. Međutim, ova sredstva također su vrlo snažni oksidansi i mogu kemijski reagirati s prirodnom organskom tvari, najčešće prisutnoj u obliku biljne materije, kao i s bromidnim i jodidnim ionima prisutnima u nekim izvorskim vodama. Prirodna organska tvar je primarni reaktant za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata. Antropogena zagađivala (iz farmaceutske industrije, pesticidi, tekstilne boje, dizelsko gorivo) dolaze iz otpadnih voda ali i iz drugih izvora kao što su poljoprivredna područja te također mogu sudjelovati u reakciji stvaranja dezinfekcijskih nusprodukata [4].

Količina i priroda dezinfekcijskih nusprodukata otežava kompletnu karakterizaciju svih nusprodukata stvorenih u procesu prerade vode, stoga je najučinkovitiji način minimizirati njihovo stvaranje umjesto naknadnog uklanjanja iz vode, što se postiže smanjivanjem količine prirodne organske tvari prije dezinfekcije.

Postoji preko 700 dezinfekcijskih nusprodukata. Prilikom obrade vode, trihalometani (engl. *trihalomethanes* - *THMs*) i halooctene kilseline (engl. *haloacetic acids* - *HAAs*) dvije su najčešće grupe nusprodukata [5].

## 2.3. ANALIZA UV APSORBANCIJE

### 2.3.1. Spektrometrija

Spektrometrija je grana znanosti koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije. Primjenjuje se u mnogim granama prirodne znanosti jer daje informacije o građi i sastavu tvari, njezinoj temperaturi i tlaku. Najšira upotreba spektroskopije je u analitičke svrhe. Najčešća podjela spektroskopije je prema spektralnom području, a to često ovisi o grani znanosti koja rabi dotičnu spektroskopiju. Kao rezultat spektroskopskog istraživanja dobiva se spektar.

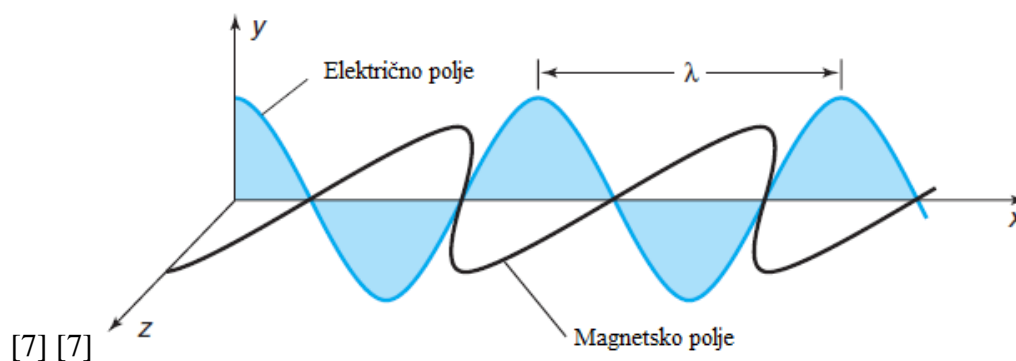
### 2.3.2. UV-VIS spektroskopija

Ova metoda koristi se za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini, pri čemu se koristi svjetlost kako bi se izmjerila kemijska koncentracija tvari u otopini. UV-VIS spektroskopija upotrebljava ultraljubičasti i vidljivi dio spektra.

UV-VIS spektrofotometar je uređaj za analizu ultraljubičastog i vidljivog djela spektra elektromagnetskog zračenja. U osnovi se sastoji od izvora zračenja, uzorka, monokromatora i detektora [7].

#### 2.3.2.1. Svojstva svjetlosti

Svjetlost je, zbog svoje dualne prirode, moguće opisati preko čestica i valova. Čestična priroda svjetlosti dolazi do izražaja prilikom interakcije s tvarima, dok valna priroda svjetlosti opisuje svjetlost kao međusobno okomito električno i magnetsko polje koje se širi pravocrtno od izvora u obliku harmonijskog vala (sinusoide).



Slika 3. Elektromagnetsko zračenje u xyz koordinatnom sustavu [7]

Električno polje smješteno je u  $xy$  ravninu, a magnetsko polje u  $xz$  ravninu. Valna duljina,  $\lambda$ , [nm] predstavlja udaljenost dviju najbližih točki vala koje titraju u istoj fazi, frekvencija,  $f$ , [Hz] podrazumjeva potpuni broj titraja koji val čini svake sekunde, a brzina svjetlosti,  $c$ , [m/s] u vakuumu iznosi  $c = 2,998 \cdot 10^8$ . Ukoliko se ne radi o vakuumu već o nekom drugom mediju, brzina svjetlosti iznosi  $c/n$  pri čemu je  $n$  refrakcijski indeks toga medija. Za vidljivu svjetlost,  $n > 1$ , svjetlost putuje sporije nego kroz vakuum.

Relacija između frekvencije i valne duljine dana je izrazom:

$$f\lambda = c$$

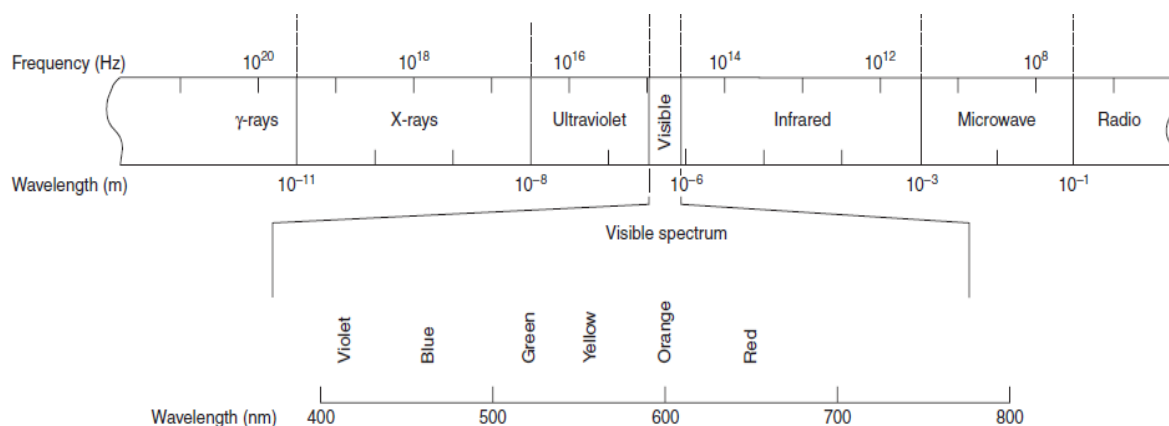
Ako gledamo s energetske strane, povoljnije je promatrati svjetlost kao skup čestica, fotona. Fotoni su nosioci energije  $E$ , [J] koja je jednaka umnošku frekvencije,  $f$ , [Hz] i Planckove konstante,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  [Js], te vrijedi:

$$E = hf$$

Kombinirajući jednadžbe dobivamo izraz:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Iz ove jednadžbe može se zaključiti da je energija proporcionalna valnom broju  $\tilde{\nu}$ , a obrnuto proporcionalna valnoj duljini.

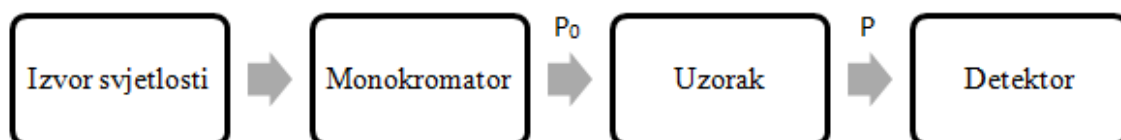


**Slika 4. Spektar elektromagnetskog zračenja**

Vidljiva svjetlost predstavlja samo manji dio spektra elektromagnetskog zračenja (380 - 780 nm). Crvena svjetlost ima veću valnu duljinu od plave svjetlosti, pa je prema tome energetski lošija od plave svjetlosti.

## 2.3.2.2. Apsorpcija svjetlosti

Kada molekula apsorbira foton, energija joj raste. Takvo stanje nazivamo pobuđenim stanjem molekule. Ukoliko molekula emitira foton, energija joj se smanjuje. Kada su apsorbirani, mikrovalovi uzrokuju rotaciju molekula, a apsorbirano infracrveno zračenje stimulira vibraciju. Vidljivo i ultraljubičasto zračenje pomiču elektrone u više orbitale. X zrake i kratkovalno ultraljubičasto zračenje lome kemijske veze i ioniziraju molekule [7].



Slika 5. Shematski prikaz spektrofotometrijskog eksperimenta

Izvor svjetlosti emitira svjetlosnu zraku konstantne energije. Monokromator selektira jednu valnu duljinu svjetlosti i propušta je kroz uzorak koji se nalazi u kiveti. Ukoliko uzorak apsorbira svjetlost, intenzitet propuštenog zračenja se smanjuje. Za ultraljubičastu i vidljivu spektroskopiju koristi se tekući uzorak smješten u kiveti koja ima ravne površine načinjene od kvarcnog stakla. Staklo je pogodno za vidljivu, ali ne i ultraljubičastu spektroskopiju zato što apsorbira UV zračenje. Standardizirane kivete imaju brid duljine 1 cm (brid odgovara duljini puta svjetlosti kroz uzorak).

Transmitancija,  $T$  je udio upadnog zračenja valne duljine koji je prošao kroz medij na koji pada zračenje, gdje je  $P_0$  intenzitet upadnog zračenja, a  $P$  intenzitet propuštenog zračenja.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Apsorbancija,  $A$  je logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja  $P_0$  i propuštenog zračenja  $P$  kroz uzorak.

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T$$

Apsorbancija je proporcionalna koncentraciji tvari koje apsorbiraju svjetlost. Transmitancija je povezana logaritamski, a ne linearno s koncentracijom tvari koje apsorbiraju svjetlost.

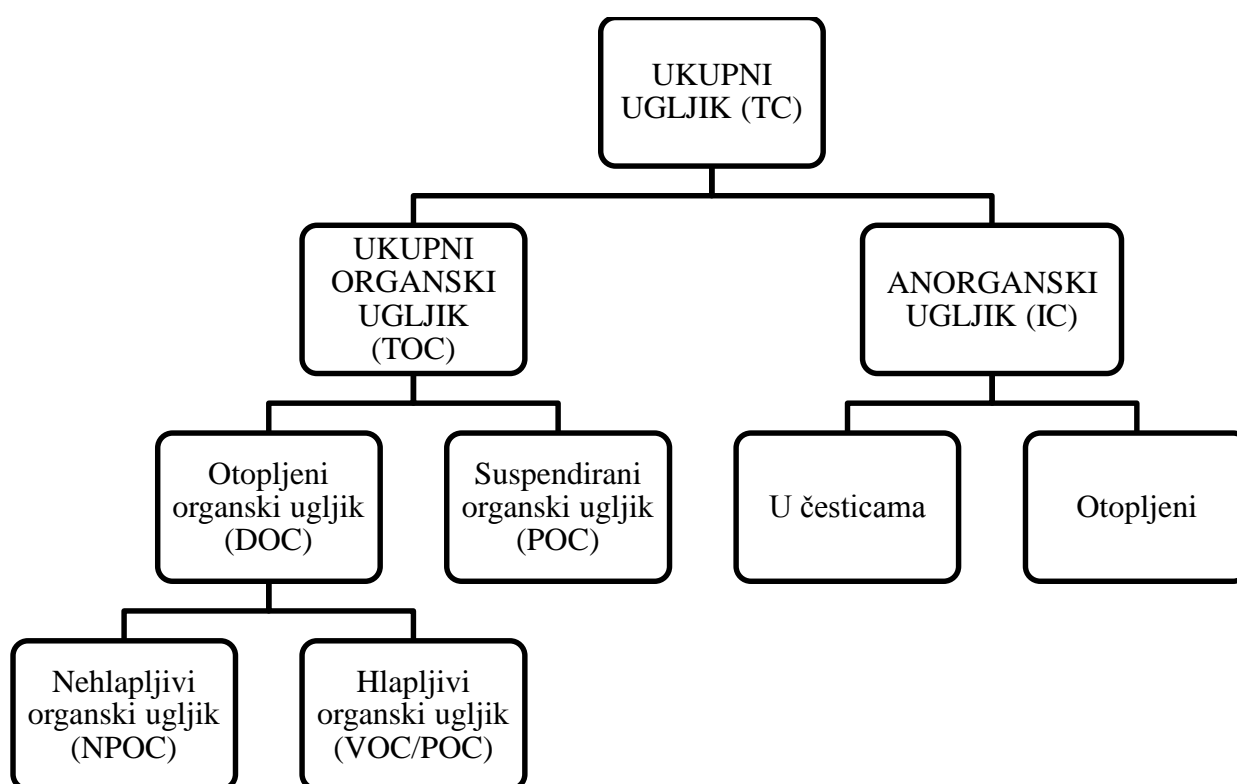
Apsorbancija svjetlosti može se zapisati Beer – Lambertovim zakonom, u kojemu je  $\epsilon$ , [L/(mol·cm)] molarni apsorpcijski koeficijent ovisan o valnoj duljini svjetlosti,  $b$ , [cm] duljina puta svjetlosti kroz uzorak, a  $c$ , [mol/L] koncentracija tvari u otopini.

$$A = \epsilon bc$$

## 2.4. ANALIZA UKUPNOG ORGANSKOG UGLJIKA

Ukupni ugljik (engl. *total carbon - TC*) u vodi sačinjavaju organski i anorganski spojevi. Metode i uređaji koji mjere količinu ukupnog ugljika, analiziraju njegove komponente i mjere UOU pomoću dvije ili više metoda. UOU ima važnu ulogu u kvantificiranju količine prirodne organske tvari u vodi i važan je parametar pri dezinfekciji vode.

Korišteni uređaj za mjerenje ukupnog ugljika, a time i željenog ukupnog organskog ugljika je TOC analizator tvrtke Shimadzu, model TOC-VCPH.

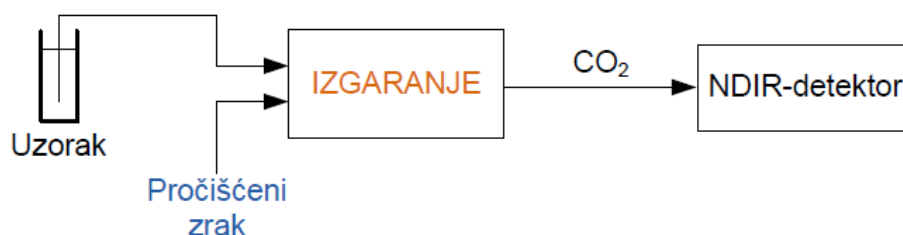


Slika 6. Shematski prikaz podjele ukupnog ugljika

### 2.4.1. Analiza ukupnog ugljika metodom katalitičke oksidacije pri visokoj temperaturi

Uzorak se uvodi u komoru za izgaranje koja je ispunjena oksidacijskim katalizatorom i zagrijava se na temperaturu od 680 °C i izgara. Izgaranjem se komponente ukupnog ugljika prevode u ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>). Plin nosioc, protoka 150 mL/min, odvodi produkte izgaranja iz komore izgaranja u elektronički odvlaživač u kojem se hlade i dehidriraju. Potom se produkti odvođe u pročišćivač halogena s ciljem uklanjanja klora i ostalih halogenih elemenata. Konačno, produkti izgaranja dovode se do ćelija NDIR (engl. *non-dispersive infrared*) plinskog analizatora gdje se detektira CO<sub>2</sub>. NDIR šalje analogni detekcijski signal koji stvara krivulju. Površina ispod krivulje se izračunava pomoću kompjuterskog softvera.

Površina ispod krivulje je proporcionala koncentraciji ukupnog ugljika u uzorku. Jednadžba kalibracijske krivulje, koja matematički pokazuje vezu između površine ispod krivulje i koncentracije ukupnog ugljika, može se dobiti analiziranjem nekoliko standardnih otopina različitih koncentracija ukupnog ugljika. Koncentracija ukupnog ugljika uzorka može se odrediti tako da se dobivena vrijednost površine ispod krivulje uvrsti u jednadžbu kalibracijske krivulje.



Slika 7. Mjerenje ukupnog ugljika

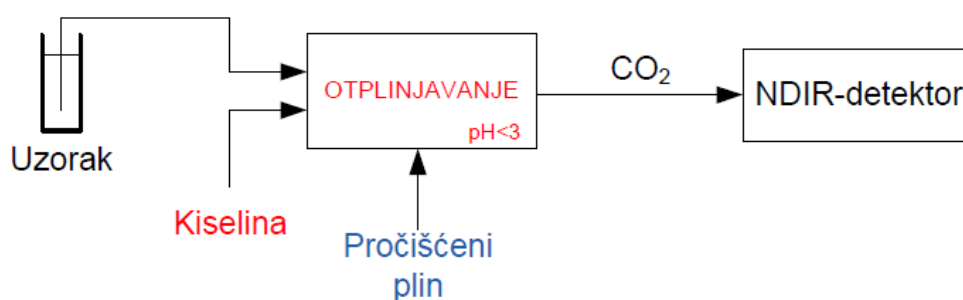
#### 2.4.2. Analiza anorganskog ugljika

Anorganski ugljik (engl. *inorganic carbon - IC*) je moguće izmjeriti pomoću dvije metode:

- analiza unutar injekcijske šprice
- analiza koja koristi IC reaktor

Bez obzira na korištenu metodu, izmjereni anorganski ugljik sastoji se od karbonata, hidrogenkarbonata i otopljenog ugljikovog dioksida.

Anorganski ugljik izmjeren TOC analizom sastoji se od ugljika sadržanog u karbonatima, hidrogenkarbonatima i ugljikovom dioksidu otopljenom u vodi. Uzorak se zakiseli malom količinom klorovodične kiseline da se postigne pH vrijednost manja od 3 pri kojoj svi karbonati/hidrogenkarbonati prelaze u ugljikov dioksid. Ugljikov dioksid i otopljeni ugljikov dioksid u uzorku otplinjavaju se zrakom ili dušikom koji ne sadrže ugljikov dioksid.



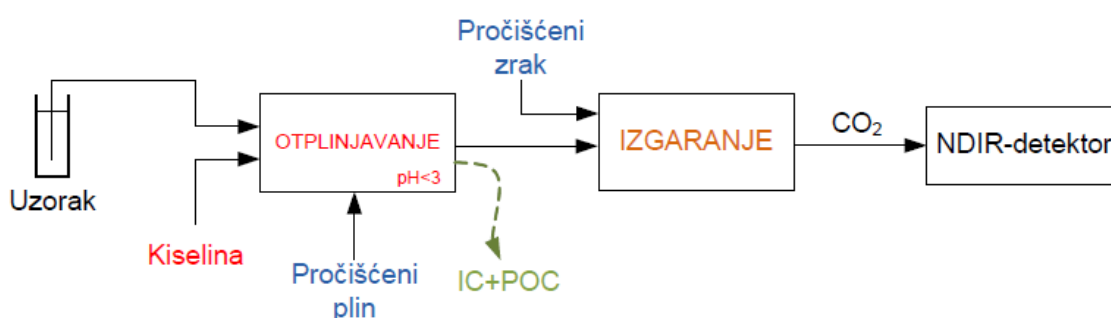
Slika 8. Mjerenje anorganskog ugljika



### 2.4.3. Analiza nehlapljivog organskog ugljika

Uzorak se zakiseljava do pH vrijednosti između 2 i 3 te se zatim propuhuje plinom kako bi se eliminirale komponente koje sadrže anorganski ugljik. Preostali ugljik predstavlja ukupni organski ugljik. Dobiveni rezultat odnosi se na nehlapljivi organski ugljik (engl. *non-purgeable organic carbon - NPOC*) i potrebno ga je razlikovati od vrijednosti UOU dobivenog razlikom vrijednosti ukupnog ugljika i anorganskog ugljika. NPOC se odnosi na koncentraciju neotplinjivih organskih komponenti i organskog ugljika koji se u uzorku nalazi u nehlapljivoj formi. Otplinjive organske tvari iz uzorka se mogu izgubiti tijekom procesa otplinjavanja, stoga se za slučaj kada u uzorku postoji velika koncentracija hlapljivih organskih tvari ne preporučuju mjerenja ukupnog organskog ugljika NPOC metodom. Koncentracija otplinjivih organskih tvari u prirodnim i pročišćenim vodama je niska, te se vrijednost NPOC-a može uzeti kao vrijednost UOU.

NPOC metoda je najčešće korištena metoda u određivanju koncentracije UOU u uzorcima.



Slika 9. Mjerenje nehlapljivog organskog ugljika

## 2.5. GRANICA DETEKCIJE METODE

Granica detekcije metode (engl. *method detection limit - MDL*) predstavlja najmanju vrijednost koju neki uređaj može detektirati. Granica detekcije metode definira se kao najmanja koncentracija koja se može izmjeriti i iskazati s 99% pouzdanosti da je koncentracija analita veća od nule, a određuje se u iz analize uzroka u određenoj matrici koja sadrži analit. Pritom je analit dio uzorka koji se određuje, a matrica zbroj preostalih komponenti uzorka koje se ne određuju. Ukoliko je koncentracija analizirane tvari manja od granice detekcije metode, takav rezultat nije vjerodostojan.

$$MDL = s_7 \cdot t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)}$$

Granica detekcije metode jednaka je umnošku standardne devijacije 7 uzastopnih analiza,  $s_7$  i vrijednosti Studentovog t-testa za razinu pouzdanosti od 99 %  $n-1$  stupnjeva slobode,  $t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)}$ .

### **2.5.1. Vrijednosti granice detekcije metode**

Određivanje granice detekcije metode provodi se na način da se pripremi zaliha vode volumena 1 L u omjeru 50:50. Polovicu čini zagrebačka voda, a polovicu ultračista voda. Uzima se sedam uzoraka i stavlja u uređaj čiju granicu detekcije metode želimo odrediti.

#### **2.5.1.1. TOC analizator (Shimadzu, model TOC- $V_{CPH}$ ):**

$$MDL = 0,0631 \text{ mg/L}$$

#### **2.5.1.2. UV-VIS spektrofotometar (Hewlett Packard, model 8453):**

$$MDL = 0,00325 \text{ cm}^{-1}$$

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog završnog rada bio je istražiti postupak kondicioniranja membranskih filtara koji je najbolji u pogledu minimiziranja smetnji uzrokovanih otpuštanjem organskog ugljika s membrana i predložiti protokol za pranje membranskih filtara kao nužne prakse kod pripreme uzoraka za određivanje sadržaja otopljenog organskog ugljika.

Provedena su dva načina kondicioniranja membranskih filtara: pranje filtara i test namakanja (engl. *soak test*).

#### 3.1. MATERIJALI I METODE

##### 3.1.1. Ultračista voda

Ultračista voda se u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu dobiva iz zagrebačke vode prosječne izmjerene vodljivosti od 650  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Voda se prvo propušta kroz granule aktivnog ugljena nakon čega slijedi ionska izmjena na četiri ionska filtra: slabo kiseli (K1), jako kiseli (K2), slabo bazni (A1) i jako bazni (A2). Nakon ionske izmjene, vodljivost joj pada na približno 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Zatim se voda skuplja u bačvu nakon čega prolazi reverznu osmozu i daljnu filtraciju na miješanom filtru gdje njena vodljivost pada na približno 0,06  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Kako bi se voda dodatno polirala, provlači se kroz uređaj GenPure UV-TOC proizvođača TKA. Produkt ovog procesa je deionizirana voda, tj. ultračista voda vodljivosti 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .



Slika 10. Filtar s aktivnim ugljenom i četiri ionska filtra



Slika 11. Miješani filtar i TKA uređaj

### 3.1.2. Membranski filtri

Ispitivanja su se provodila na membranskim filtrima triju različitih proizvođača:

| Proizvođač | Materijal                     | Promjer filtra [mm] | Veličina pora filtra [ $\mu\text{m}$ ] |
|------------|-------------------------------|---------------------|--|
| Sartorius  | Celuloza nitrat               | 47                  | 0,45                                   |
| Sartorius  | Celuloza nitrat               | 50                  | 0,45                                   |
| Filter Bio | MCE - miješani celuloza ester | 47                  | 0,45                                   |
| Filter Bio | PES - poli(eter-sulfon)       | 47                  | 0,45                                   |
| Supelco    | Najlon                        | 47                  | 0,45                                   |

Tablica 2. Korišteni membranski filtri

Idealni membranski filtar koji se koristi za pripremu uzoraka za OOU i  $UV_{254}$  mjerenja treba zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- ne smije otpuštati organski ugljik i  $UV_{254}$  apsorbirajuće komponente s filtra tijekom filtracije
- jednostavnost pripreme filtra prije korištenja (da je potrebna količina UČV za pranje filtra minimalna moguća)
- tijekom filtracije ne smije zadržavati prirodnu organsku tvar iz uzorka
- nužno je konstantno ponašanje od filtra do filtra
- apsolutna veličina pora je 0,45  $\mu\text{m}$ , sukladno operacijskoj definiciji OOU

### 3.1.3. Mjerna oprema

#### 3.1.3.1. UV-VIS spektrofotometar

Za mjerenje apsorbancije uzoraka na valnoj duljini  $\lambda = 254$  [nm] koristili smo UV-VIS spektrofotometar tvrtke Hewlett Packard, model 8453, koji je povezan s računalom iste tvrtke s Windows NT operacijskim sustavom. Kako bi se dobila "nula", tj referentna vrijednost za niz mjerenja, potrebno je napuniti kivetu, načinjenu od kvarcnog stakla, ultračistom vodom i kliknuti mišem na "blank" (slijepa proba). Zatim slijedi mjerenje apsorbancije na 254 nm drugog uzorka ultračiste vode te ukoliko je ona u granicama  $\pm 0,001$  od vrijednosti "nule" moguće je nastaviti daljnja mjerenja.



Slika 12. UV-VIS spektrofotometar (Hewlett Packard, model 8453)

#### 3.1.3.2. TOC analizator

Za mjerenje OOU koristili smo TOC analizator tvrtke Shimadzu, model TOC-VCHP. Ispitni uzorci smještaju se u staklene bočice i stavljaju na analizu. Uređaj radi po principu NPOC metode pri čemu se rezultat NPOC-a uzima za rezultat OOU jer uzorci ne sadrže suspendirani organski ugljik.



Slika 12. TOC analizator (Shimadzu, model TOC-VCHP)

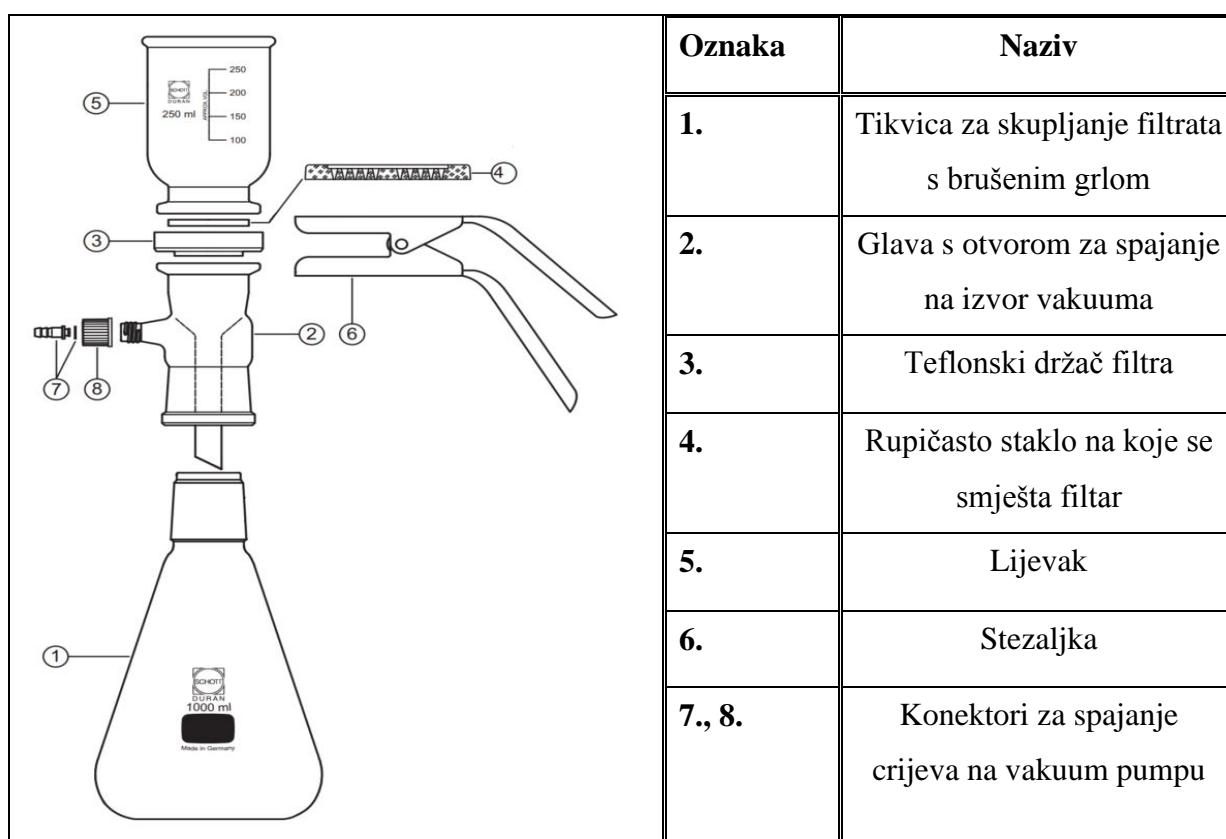
### 3.2. OPIS EKSPERIMENTALNOG RADA

Od svake proizvodne marke membranskih filtara uzeta su po dva filtra, jedan s vrha pakiranja, drugi iz sredine. Na taj se način provjerila točnost podataka i ustanovilo mijenja li se ponašanje filtara unutar jednog pakiranja.

#### 3.2.1. *Pranje membranskih filtara*

##### 3.2.1.1. *Oprema za pranje membranskih filtara*

Oprema je načinjena od visokokvalitetnog borosilikatnog stakla. Što se materijala tiče, u dodir s uzorkom za filtraciju dolazi staklo, držač filtra načinjen od politetrafluoretilena (teflon) i membranski filter. Iz toga slijedi da jedino membranski filter može utjecati na promjenu vrijednosti OOU jer borosilikatno staklo i teflon nisu kemijski reaktivni s vodom.




Slika 13. Oprema za pranje membranskih filtara

## 3.2.1.2. Postupak pranja membranskih filtara

Na svim membranskim filtrima navedenim u tablici proveden je isti postupak<sup>1</sup>:

Pripremljena je ultračista voda s kojom se vrše filtracije i pranje opreme. Iz svakog pakiranja filtara uzet je jedan filtar s vrha i jedan sa sredine pakiranja kako bi provjerili mijenjaju li se svojstva unutar jednog pakiranja. Prije svakog seta mjerenja (skup mjerenja na istom filtru) cijela oprema se detaljno pere kako bi se što više umanjili vanjski utjecaji na promjenu koncentracije OOU. Uzeta su dva uzorka ultračiste vode za analizu na TOC analizatoru i jedan uzorak za određivanje "nule" na UV-VIS spektrofotometru. Nakon postavljanja oprane opreme, prvo mjerenje se vrši bez postavljenog filtra na držač filtra, kako bi se vidjelo ima li držač filtra utjecaj na promjenu koncentracije OOU u ultračistoj vodi. Zatim slijedi postavljanje membranskog filtra. Prvo se pet puta propušta 100 mL, a potom dva puta po 250 mL ultračiste vode. Nakon svakog propuštanja vode, uzimaju se dva uzorka za analizu koncentracije OOU u TOC analizatoru i dva uzorka za analizu UV<sub>254</sub> apsorbancije na UV-VIS spektrofotometru. Isto tako nakon svakog propuštanja vode potrebno je oprati tikvicu za skupljanje filtrata i grlo.

| Redni broj pranja          | Volumen vode za pranje<br>[mL] |
|----------------------------|--------------------------------|
| 1. (držač filtra)          | 100                            |
| <b>POSTAVLJANJE FILTRA</b> |                                |
| 2.                         | 100                            |
| 3.                         | 100                            |
| 4.                         | 100                            |
| 5.                         | 100                            |
| 6.                         | 100                            |
| 7.                         | 250                            |
| 8.                         | 250                            |



Σ Volumena= 1 L

**Tablica 3. Volumeni vode za pranje membranskih filtara**

<sup>1</sup> Provedeni postupak pranja rađen je po uzoru na opsežno istraživanje u svrhu izbora filtara membrana za mjerenje OOU i UV<sub>254</sub> [6]

### 3.2.2. Test namakanja

#### 3.2.2.1. Oprema za test namakanja

Korištene su Erlenmeyerove tikvice širokog grla i volumena 150 i 250 mL i parafilm za pokrivanje tikvica.

#### 3.2.2.2. Postupak testa namakanja

Odabrani membranski filtri se u Erlenmeyerovu tikvicu smještaju na slijedeći način:

Priprema se tikvica i predviđeni membranski filter. Menzурom se odmjeri 100 mL ultračiste vode. Cca 20 mL vode ulijeva se u praznu tikvicu, pažljivo se umeće filter te se nadaljeva preostala količina ultračiste vode iz menzure. Tikvica se pokriva parafilmom i ostavlja 24 sata. Nakon 24 sata parafilm se skida s tikvica, uzimaju se uzorci za analizu OOU i UV<sub>254</sub> apsorpcije. Preostala količina vode se izljevа te se ulijeva novih 100 mL ultračiste vode i pokriva parafilmom. Postupak se ponavlja nakon 48, 72, zaključno s 96 sati.



Slika 14. Test namakanja



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. PRANJE MEMBRANSKIH FILTARA

Podaci o koncentraciji OOU i  $UV_{254}$  apsorbancije u uzorku dobivenog u svrhu ispitivanja utjecaja držača filtra na promjenu koncentracija u ultračistoj vodi nisu navedeni u rezultatima jer nisu opažena značajna odstupanja.

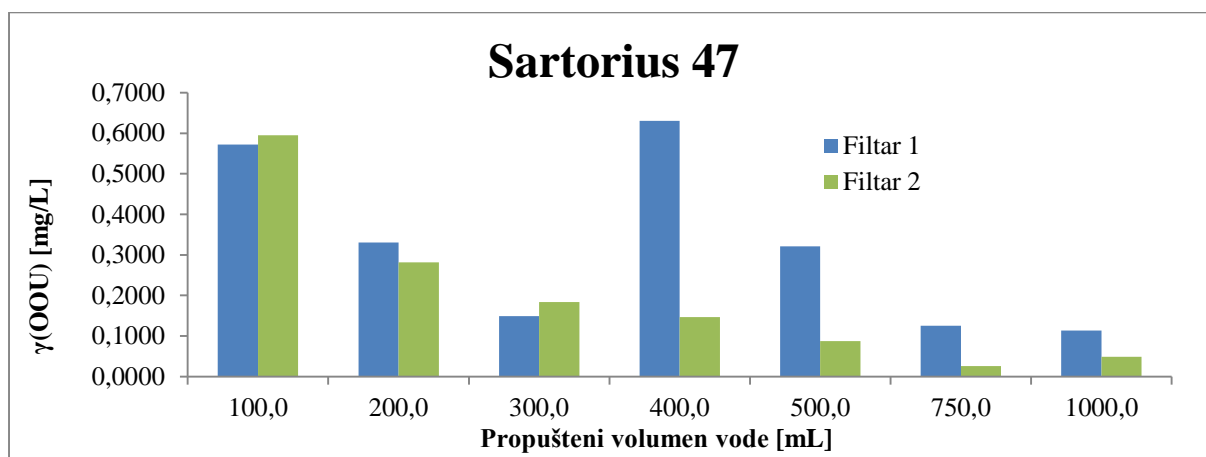
Rezultati mjerenja prikazani su na slijedeći način:

- Prvi dijagram prikazuje usporedne vrijednosti koncentracija otopljenog organskog ugljika,  $\gamma(OOU)$ , izmjerenih u uzorcima dobivenim propuštanjem određenih volumena ultračiste vode (pet puta po 100 mL i dva puta po 250 mL). Plavi stupac odnosi se na filter s vrha pakiranja, a zeleni stupac na filter sa sredine pakiranja.
- Drugi dijagram kumulativno prikazuje otpuštanje mase otopljenog organskog ugljika,  $m(OOU)$ . Plava krivulja se odnosi na filter s vrha pakiranja, a zelena krivulja na filter sa sredine pakiranja.
- $UV_{254}$  apsorbancija nije prikazana u rezultatima, jer su sve izmjerene vrijednosti bile manje od granice detekcije metode za uređaj UV-VIS spektrofotometar tvrtke Hewlett Packard, model 8453.

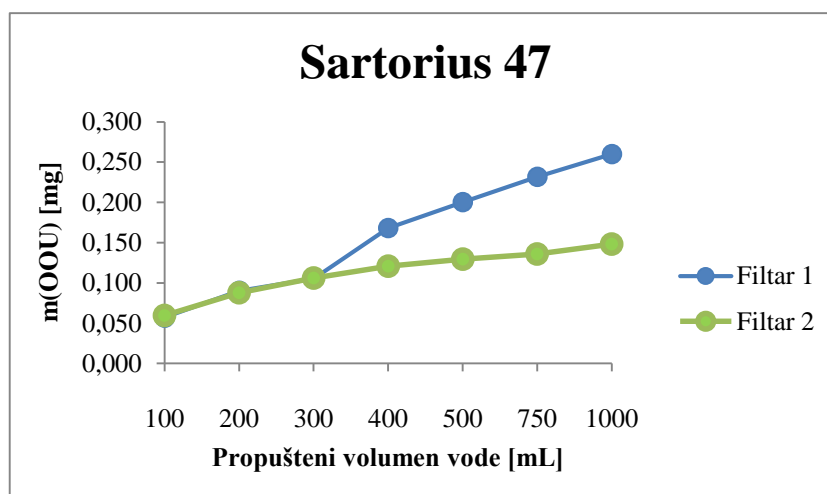
Kriterij ocjenjivanja kvalitete filtra:

Za prvi dijagram materijal i proizvođač filtra bit će pozitivno ocjenjeni ukoliko koncentracija otpuštenog otopljenog organskog ugljika u posljednjem propuštanju vode u iznosu od 250 mL bude što niža ili jednaka nuli, a dodatna prednost bit će vizualna jednakost stupaca, tj. da u svakom propuštenom volumenu koncentracije OOU budu približno jednake. Time bi se pokazala sposobnost filtra da otpusti sav otopljeni organski ugljik kao i uniformnost unutar jednog pakiranja.

## 4.1.1. Sartorius 47



Slika 15. Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode

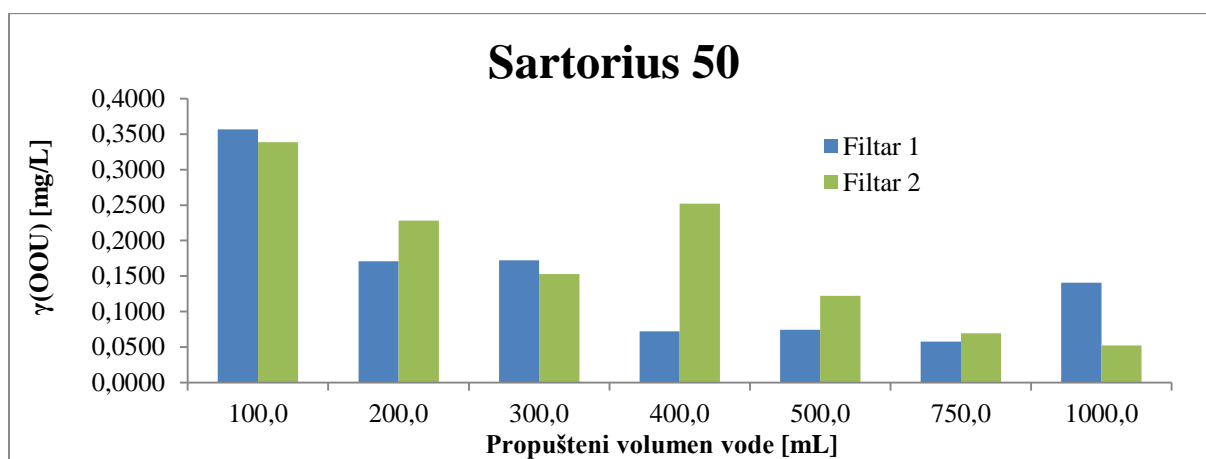


Slika 16. Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode

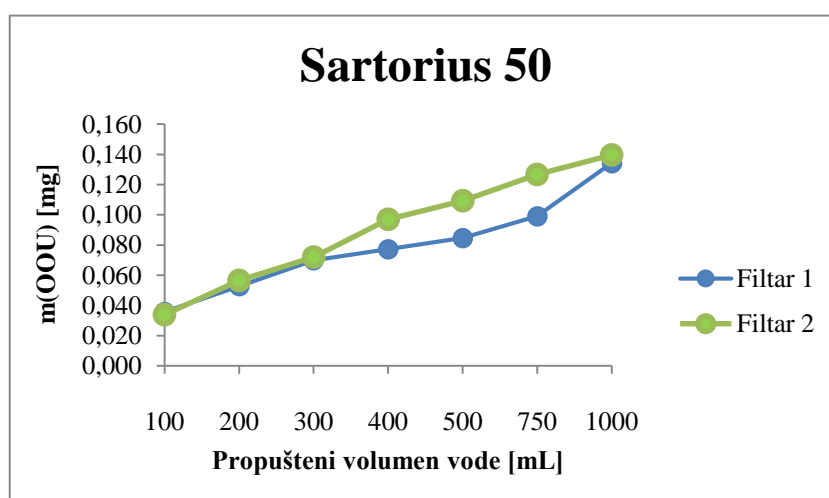
Dijagrami prikazuju da je potencijal otpuštanja OOU umjereno visok u prvih 100 mL propuštenog volumena, te iznosi 0,5833 mg/L. Koncentracije postepeno opadaju, izuzev naglog skoka nakon četvrtog propuštenog volumena od 100 mL na filtru s vrha pakiranja. Pretpostavlja se da je ova vrijednost koncentracije, koja očito odudara od ostalih izmjerenih vrijednosti, posljedica nekim vanjskih čimbenika (nepravilnost u TOC analizatoru ili vanjsko organsko zagađenje). Ovaj tip filtra pokazao je nemogućnost otpuštanja ukupnog organskog sadržaja nakon pranja s jednom litrom ultračiste vode. U drugom dijagramu (slika 16.) vidi se razlika u ukupnim otpuštenim masama OOU. Filtar s vrha pakiranja otpustio je 0,2600 mg

OOU, a filter sa sredine 0,1482 mg OOU nakon pranja s ukupno jednom litrom ultračiste vode.

#### 4.1.2. Sartorius 50



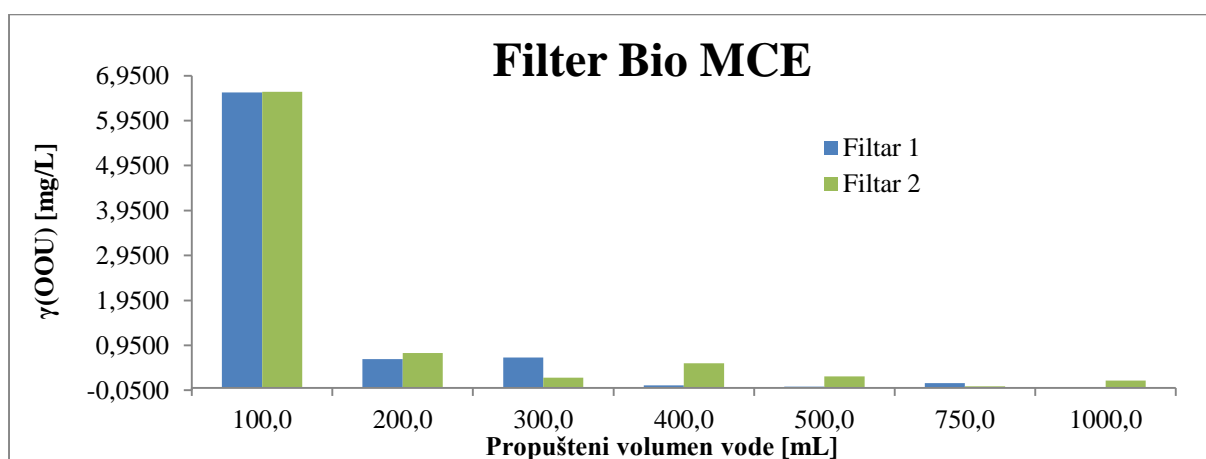
Slika 17. Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode



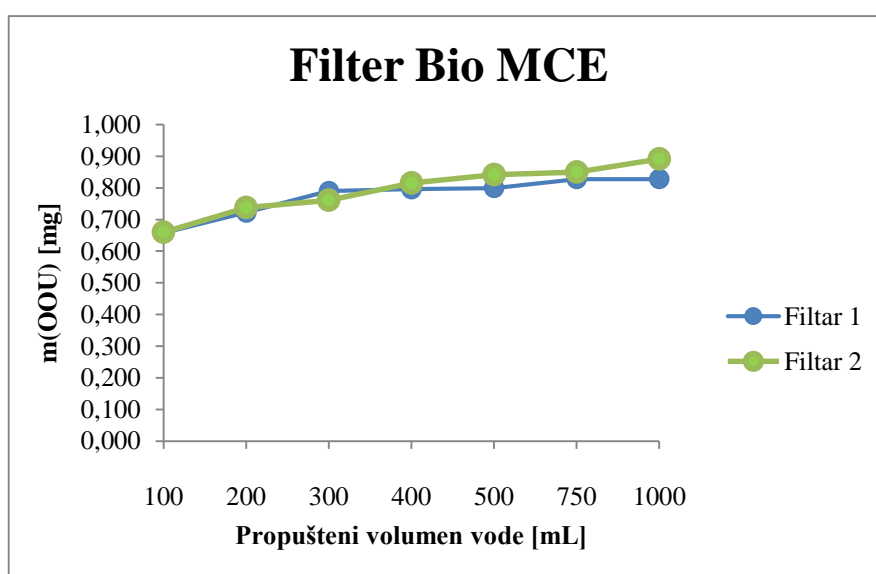
Slika 18. Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode

Dijagrami prikazuju postepeni pad koncentracije OOU s manjim poremećajem u četvrtom propuštenom volumenu na filteru sa sredine pakiranja. Pretpostavlja se da je poremećaj izazvan nekim vanjskim čimbenikom. Kao i prethodni filter, i ovaj tip filtra pokazao je nemogućnost otpuštanja ukupnog organskog sadržaja nakon pranja s jednom litrom ultračiste vode.

## 4.1.3. Filter Bio MCE



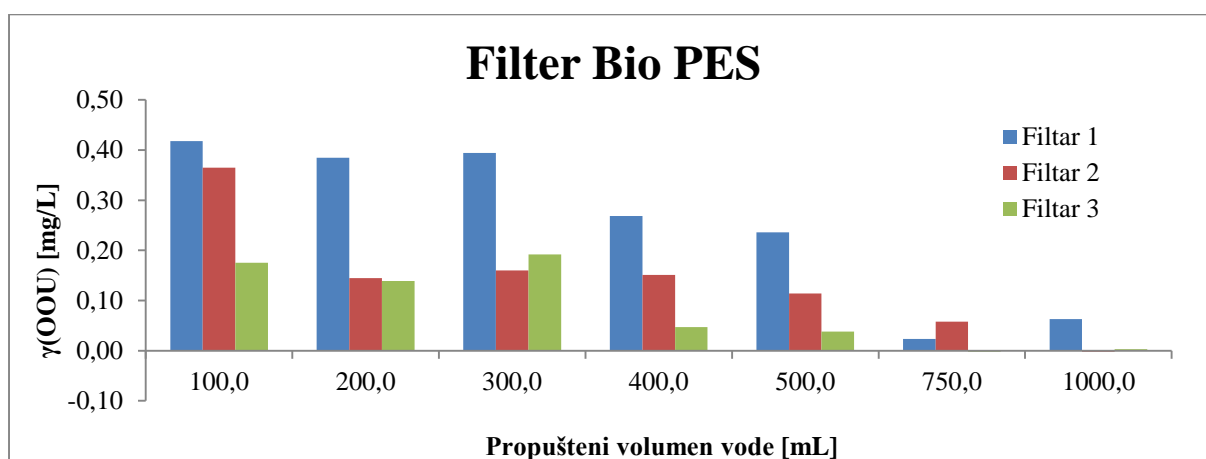
Slika 19. Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode



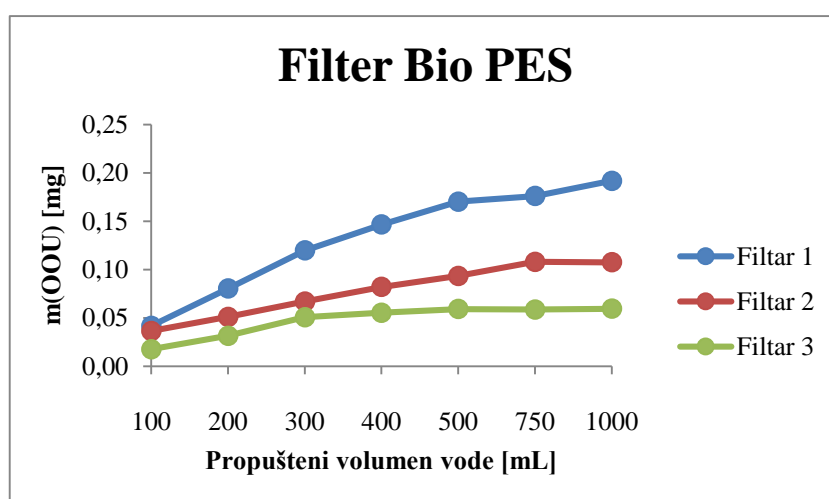
Slika 20. Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode

Dijagrami prikazuju izuzetno veliki potencijal otpuštanja OOU u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode, koji u pogledu koncentracije iznosi 6,5849 mg/L. Već u drugom propuštanju ultračiste vode vrijednost otpuštene mase organskog ugljika, tj. koncentracije drastično padaju. Ovaj filter pokazuje dobru sposobnost da unutar propuštene 1 L ultračiste vode otpusti većinu organskog sadržaja. Također bitno je zamijetiti približno jednako ponašanje filtera, što se smatra pozitivnim pokazateljem.

## 4.1.4. Filter Bio PES



Slika 21. Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode



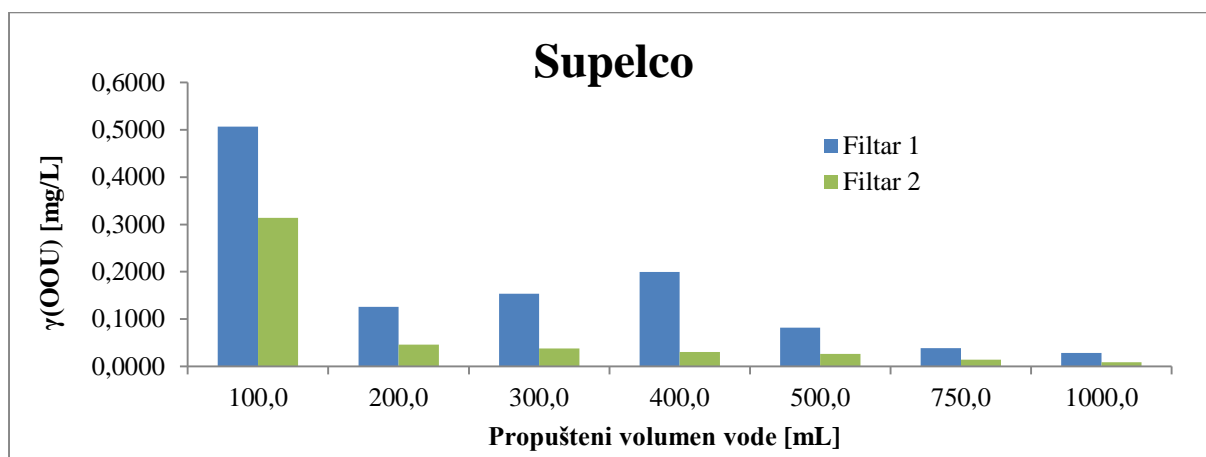
Slika 22. Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode

Prema prethodnim istraživanjima<sup>2</sup>, pretpostavljeno je da bi ovaj tip filtra trebao pokazati najbolje rezultate. S obzirom na to da su analizom rezultata postignutih u primjeni filtra s vrha pakiranja su dobivena nezadovoljavajuća očitavanja, pokus je ponovljen na još dva puta.

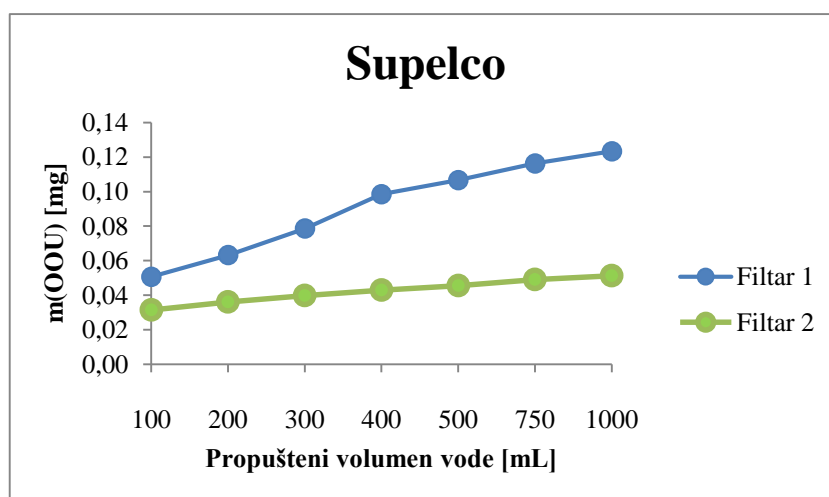
Dijagrami prikazuju umjeren potencijal otpuštanja OOU u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode, kao i konstantan pad koncentracija OOU. Nakon potrošene 1 L ultračiste vode, filtri su otpustili gotovo sav organski sadržaj.

<sup>2</sup> U okviru rada koji je proveo opsežno istraživanje u svrhu izbora filtera membrana za mjerenje OOU i UV<sub>254</sub>, polietersulfonski filter pokazao je najbolje rezultate [6].

## 4.1.5. Supelco



Slika 23. Dijagram ovisnosti masene koncentracije OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode



Slika 24. Dijagram ovisnosti otpuštene mase OOU o propuštenom volumenu ultračiste vode

Dijagrami prikazuju umjeren potencijal otpuštanja OOU u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode. Koncentracije OOU postepeno opadaju s propuštenim volumenom. Primjećuje se razlika u ukupnim otpuštenim masama OOU koje iznose 0,1234 mg za filter s vrha pakiranja i 0,0513 mg za filter sa sredine pakiranja. Ovaj filter pokazuje dobru sposobnost da unutar propuštene 1 L ultračiste vode otpusti većinu organskog sadržaja.

**4.1.6. Potencijal otpuštanja otopljenog organskog ugljika u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode**

Potencijal otpuštanja predstavlja mjeru "zagađenosti" filtra organskim sadržajem prije početka njegovog korištenja. Pretpostavlja se da će biti teže oprati filter, tj. bit će potrebna veća količina ultračiste vode, ukoliko on pokaže visok potencijal otpuštanja OOU. Rezultati potencijala otpuštanja OOU u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode u procesu pranja filtra prikazani su tablično za sve tipove membranskih filtara.

| <b>Filtar</b>         | <b><math>\gamma(\text{OOU})</math> [mg/L]</b> |
|-----------------------|---|
| <b>Sartorius 47</b>   | 0,5833  |
| <b>Sartorius 50</b>   | 0,3477  |
| <b>Filter Bio MCE</b> | 6,5849  |
| <b>Filter Bio PES</b> | 0,3194  |
| <b>Supelco</b>        | 0,4101  |

**Tablica 4. Potencijal otpuštanja OOU u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode**

Potencijal otpuštanja OOU najveći je kod filtra Filter Bio MCE, a najmanji kod filtra Filter Bio PES.

## 4.2. TEST NAMAKANJA

Rezultati testa namakanja prikazani su tablično. Za svaki tip filtra izmjerena je otpuštena masa nakon 24 h, 48 h, 72 h i 96 h. Nedostaje podatak za filter Sartorius 47 nakon 96 h zbog nemogućnosti uzimanja uzorka za analizu OOU (bio je vikend).

| Filtar                | $m(\text{OOU})$ [mg] |         |         |         | $\Sigma m(\text{OOU})$ [mg] |
|-----------------------|----------------------|---------|---------|---------|-----------------------------|
|                       | 24 h                 | 48 h    | 72 h    | 96 h    |                             |
| <b>Sartorius 47</b>   | 0,20866              | 0,02463 | 0,00982 | /       | 0,24311                     |
| <b>Sartorius 50</b>   | 0,14679              | 0,02026 | 0,00660 | 0,00425 | 0,17789                     |
| <b>Filter Bio MCE</b> | 0,88390              | 0,01307 | 0,00468 | 0,00002 | 0,90167                     |
| <b>Filter Bio PES</b> | 0,06465              | 0,01199 | 0,01324 | 0,00603 | 0,09591                     |
| <b>Supelco</b>        | 0,05663              | 0,00915 | 0,00798 | 0,00078 | 0,07454                     |

**Tablica 5. Test namakanja**

Rezultati testa namakanja pokazali su da najveću otpuštenu masu OOU daje filter Filter Bio MCE i ona iznosi 0,90167 mg. Također, filter Filter Bio MCE ima najveći potencijal otpuštanja OOU u prvih 24 h, koji iznosi 0,88390 mg.

Svi filtri pokazali su kontinuirani pad otpuštene mase OOU tijekom četiriju dana ispitivanja.



**4.3. USPOREDBA OTPUŠTENIH MASA OTOPLJENOG ORGANSKOG****UGLJIK PRANJEM I TESTOM NAMAKANJA MEMBRANSKIH FILTARA**

Sljedeća tablica usporedno prikazuje otpuštene mase OOU, za svih pet tipova membranskih filtara i za oba ispitivanja.

| <b>Filtar</b>         | <b><math>m(\text{OOU})</math> [mg]</b><br>(otpuštena masa<br>za vrijeme pranja<br>filtara) | <b><math>m(\text{OOU})</math> [mg]</b><br>(otpuštena masa<br>za vrijeme testa<br>namakanja) | <b><math>\frac{m(\text{OOU}), \text{pranje}}{m(\text{OOU}), \text{test namakanja}}</math> [%]</b> |
|-----------------------|--|---|---|
| <b>Sartorius 47</b>   | 0,20   | 0,24  | 84  |
| <b>Sartorius 50</b>   | 0,14   | 0,18  | 77  |
| <b>Filter Bio MCE</b> | 0,86   | 0,90  | 95  |
| <b>Filter Bio PES</b> | 0,08   | 0,10  | 87  |
| <b>Supelco</b>        | 0,09   | 0,07  | 117   |

**Tablica 6. Usporedba otpuštenih masa OOU pranjem i testom namakanja**

Rezultati su pokazali da je, u načelu, bolji način kondicioniranja membranskih filtara proces pranja. Vremenski je kraći i može ga se provesti u nekoliko minuta, za razliku od testa namakanja koji je trajao 4 dana zbog ograničenosti vremenom, ali poželjno ga je provesti u trajanju od 10 dana. Filtri su pokazali približno jednake otpuštene mase OOU u oba ispitivanja, što je pokazatelj da je moguće kvalitetno kondicionirati membranske filtre na oba načina. Međutim, preporučuje se kondicioniranje filtara primjenom vakuumske filtracije zbog kratkoće postupka i istovjetnosti s naknadnim postupkom filtracije uzorka

## 5. ZAKLJUČAK

Postupak kondicioniranja membranskih filtara s ciljem minimiziranja smetnji uzrokovanih otpuštanjem organskog ugljika s membrana nužan je u svrhu dobivanja kvalitetnih rezultata. Na temelju rezultata i provedene rasprave može se zaključiti kako je postupak pranja membranskih filtara bolja opcija od postupka namakanja. Bez obzira što su rezultati pokazali približno jednake ukupne otpuštene mase otopljenog organskog ugljika, postupak pranja pojednostavljuje proces i štedi vrijeme. Pri izboru membranskih filtara ispitivanih u ovom radu preporučuje se korištenje polietersulfonskog membranskog filtra proizvođača Filter Bio. Ukoliko je 1 L ultračiste vode dostatna u postupku pranja filtara da se minimiziraju smetnje uzrokovane otpuštanjem organskog ugljika, za takav membranski filter možemo reći da zadovoljava traženi kriterij. Potencijal otpuštanja otopljenog organskog ugljika u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode može uvelike predvidjeti kvalitetu filtra. Rezultati mjerenja pokazali su da je miješani celuloza-ester membranski filter proizvođača Filter Bio filter s najvećim potencijalom otpuštanja.

Također, potrebno je zamjetiti razlike u otpuštanju otopljenog organskog ugljika između membranskih filtara istoga tipa koje mogu biti uzrokovane ili u procesu proizvodnje filtara ili vanjskim čimbenicima (moguća nestabilnost u radu TOC analizatora ili vanjsko organsko zagađenje tijekom kondicioniranja).

Kvaliteta donesenih zaključaka povećala bi se da nije bilo vremenskog ograničenja za pripremu ovog završnog rada. Izmjereni rezultati bili bi mjerodavniji da su provedena ispitivanja na više od dva membranska filtra istoga tipa, kao i izvršena adekvatna statistička analiza. Ovime je ostavljen prostor daljnjem istraživanju i unaprijeđenju postupaka kondicioniranja membranskih filtara koji će uvelike biti od pomoći Laboratoriju za vodu gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

**LITERATURA**

- [1] Slaven Dobrović, Filtracija vode, dio 1. Podloge za slušanje predavanja Voda gorivo mazivo. FSB, Zagreb, 2015.
- [2] Khan, E., Subramania-Pillai, S., Interferences contributed by leaching form filters on measurements of collective organic constitutes. *Water Research* 41: 1841-1850
- [3] Karanfil, T., Erdogan, I., Schlautman, M.A., Selecting filter membranes for measuring DOC and UV245. *Journal AWWA* 95(3): 86-100
- [4] Richardson, S.D., Postigo, C., Drinking water disinfection by-products, *The Handbook of Environmental Chemistry: Emerging Organic Contaminants and Human Health*. 2012, Springer Berlin / Heidelberg. p. 93-137.
- [5] Sillanpää, M., *Natural organic matter in water: characterization and treatment methods*. 2015, Oxford, England: Butterworth-Heinemann
- [6] Karanfil, T., Erdogan, I., Schlautman, M.A., Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Journal AWWA* 94(12): 68-80
- [7] Harris, D.C., *Quantitative chemical analysis*. 8th ed. 2010, New York: W. H. Freeman.

## **PRILOZI**

I. CD-R disc