

Kvalifikacija međuprodukata AOP razgradnje prioritetnih onečišćivala

Romac, Sandra

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:229427>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sandra Romac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sandra Romac

KVALIFIKACIJA MEĐUPRODUKATA AOP RAZGRADNJE
PRIORITETNIH ONEČIŠĆIVALA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Članovi povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča
2. Izv. prof. dr. sc. Šime Ukić
3. Doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, rujan 2019.

Ovim putem se želim zahvaliti svom mentoru prof. Tomislavu Bolanči te izv. prof. Šimi Ukiću na njihovim konstruktivnim savjetima, strpljenju i pomoći tijekom izrade ovog rada.

Također se želim zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom ove tri godine studija.

SAŽETAK

Napredni oksidacijski procesi pronalaze sve veću primjenu u obradi otpadnih voda. Iako omogućavaju uklanjanje velikog broja organskih onečišćivala koja nije moguće ukloniti konvencionalnim metodama obrade vode, ovi procesi mogu uzrokovati nastanak spojeva toksičnijih i za okoliš štetnijih od izvornog spoja. Iz tog razloga je potrebna potpuna strukturna analiza međuprodukata razgradnje različitih onečišćivala, a taj proces zahtjeva primjenu naprednih analitičkih metoda. Danas se u tu svrhu najčešće koriste spregnute tehnike kao što su plinska kromatografija-masena spektrometrija i tekućinska kromatografija-masena spektrometrija te hibridni spektrometri poput kvadrupol-brzinskog analizatora masa i kvadrupol-linearne ionske klopke. Kvalitativna analiza izvornih spojeva, ali i transformacijskih produkata pojedinih onečišćivala, ključna je za razumijevanje reakcijskih putova razgradnje onečišćivala naprednim oksidacijskim tehnikama te samim time i za procjenu učinkovitosti, praćenje i optimiranje takvih procesa te bi kao takva trebala biti sastavni dio njihova provođenja.

Ključne riječi: napredni oksidacijski procesi, prioriteta onečišćivala, razgradnja, međuprodukti, kvalitativna analiza

ABSTRACT

Advanced oxidation processes are finding increasing application in wastewater treatment. Although they allow the removal of a large number of organic pollutants that cannot be removed by conventional methods of water treatment, these processes can cause generation of compounds that are more toxic and environmentally harmful than the parent compound. For this reason, a complete structural analysis of the degradation products of different pollutants is required, and this process requires advanced analytical methods. Today, the most commonly used methods are coupled techniques such as gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry, as well as hybrid spectrometers such as a quadrupole-time-of-flight mass analyzer and quadrupole-linear ion trap. Qualitative analysis of the parent compounds, as well as the transformation products of individual pollutants, is crucial for understanding the reaction pathways of pollutants degradation by advanced oxidation processes, and thus for evaluating the efficiency, monitoring and optimization of such processes. As such, qualitative analysis should be an integral part of their implementation.

Key words: advanced oxidation processes, priority pollutants, decomposition, intermediates, qualitative analysis

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1 ONEČIŠĆENJE VODENOGA OKOLIŠA.....	2
2.1.1. PRIORITETNA ONEČIŠĆIVALA	3
2.1.2. NOVA ONEČIŠĆIVALA	4
2.1.3. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA	4
2.1.3.1.FIZIKALNI PROCESI.....	5
2.1.3.2.FIZIKALNO-KEMIJSKI PROCESI.....	5
2.1.3.3.BIOLOŠKI PROCESI.....	6
2.2 NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	7
2.2.1. OBRADA OZONOM/VODIKOVIM PEROKSIDOM	9
2.2.2. FENTONOV PROCES	10
3. TEHNIKE I METODE KEMIJSKE ANALIZE.....	12
3.1. KLASIČNE I INSTRUMENTALNE METODE	12
3.2. KROMATOGRAFIJA.....	15
3.2.1. PLINSKA KROMATOGRAFIJA	16
3.2.2. TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA	18
3.2.2.1. TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA VISOKE DJELOTVORNOSTI.....	18
3.2.2.2. PRINCIP RADA TEKUĆINSKE KROMATOGRAFIJE VISOKE DJELOTVORNOSTI.....	19
3.3. SPEKTROMetriJA MASA	20
3.3.1. IONSKI IZVOR.....	21

3.3.2. ANALIZATOR MASA	23
3.3.2.1. BRZINSKI ANALIZATOR S MJERENJEM VREMENA PRELETA	24
3.3.2.2. ORBITALNA IONSKA KLOPKA	26
3.3.2.3. KVADRUPOLNI ANALIZATOR MASA.....	27
3.3.3. DETEKTORI	28
3.4. SPREGNUTE TEHNIKE.....	28
4. ZAKLJUČAK	31
5. LITERATURA.....	32
ŽIVOTOPIS	35

1. UVOD

Unazad nekoliko desetljeća intenzivno se istražuju postojana organska onečišćivala i pojedini za okoliš štetni spojevi koje nije moguće ukloniti konvencionalnim metodama, a čija je prisutnost u okolišu sve veća. Također je sve veća pažnja usmjerena na nova onečišćivala, odnosno spojeve čiji negativan utjecaj na okoliš dosad nije bio poznat, a uključuju širok spektar kemijskih supstanci. Takvi spojevi najčešće se ne uklanjaju u potpunosti konvencionalnim metodama obrade vode, a njihova sve veća prisutnost u okolišu prepoznata je kao veliki ekološki problem. Kao pogodna metoda za njihovo uklanjanje nametnuli su se napredni oksidacijski procesi te su zbog toga posljednjih godina privukli mnogo pažnje. Međutim, iako se njihova primjena pokazala učinkovitom za uklanjanje velikog broja organskih onečišćivala, kvalifikacija međuprodukata koji nastaju za vrijeme procesa razgradnje postaje sve važnija. Naime, brojna istraživanja pokazala su da međuprodukti koji nastaju za vrijeme procesa razgradnje mogu biti toksični i štetni za okoliš u većoj mjeri od izvornog spoja. Zato je važno razumijevanje reakcijskih putova i identifikacija transformacijskih produkata prilikom primjene ovakvih procesa. U tu svrhu danas se koriste različite analitičke metode, a najveću primjenu nalaze vezane tehnike kromatografije i masene spektrometrije.

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOGA OKOLIŠA

Onečišćenje je izravno ili neizravno unošenje tvari ili topline u vodu i tlo izazvano ljudskom djelatnošću, što može biti štetno za ljudsko zdravlje ili kakvoću vodnih ekosustava ili kopnenih ekosustava izravno ovisnih o vodnim ekosustavima, koje dovodi do štete po materijalnu imovinu, remeti značajke okoliša, zaštićene prirodne vrijednosti ili utječe na druge pravovaljane oblike korištenja okoliša [1]. Ljudi su oduvijek bacali otpad u vodene tokove, pri tome ne razmišljajući o mogućim negativnim posljedicama. Ljudsko društvo oslanjalo se na prirodno pročišćenje okoliša uzrokovano razrjeđenjem ili djelovanjem bakterija. Povećanje ukupnog broja stanovnika u svijetu uzrokovalo je i povećanu količinu komunalnih i industrijskih otpadnih voda koje se ispuštaju. Upravo je zbog porasta stanovništva i tehnološkog razvoja, došlo do onečišćenja vodenog okoliša koje predstavlja jedan od najvećih ekoloških problema s kojima se danas susrećemo [2]. Bakterijske, virusne i parazitske bolesti se šire među ljudskom populacijom putem onečišćene vode i utječu na zdravlje ljudi. Zbog ovog problema intenzivno se radi na pravilnom odlaganju otpada i razvoju tehnologija za tretiranje otpada prije ispuštanja u okoliš kao i na obrazovanju stanovništva te općenitom podizanju razine svijesti o problemima onečišćenja i načinima njegovog kontroliranja [3].

Postoji nekoliko vrsta onečišćenja voda, od kojih svako ima drugačiji štetan utjecaj:

- Onečišćenje organskim tvarima i hranjivima (spojevi dušika i fosfora) koji iscrpljuju kisik iz vode i uzrokuju pojačani rast aerobnih alga
- Onečišćenje mineralnim solima (kloridi, sulfati) i metalnim otrovima za vodeni svijet, poput riba i školjaka, preko kojih mogu utjecati i na ostatak hranidbenog lanca
- Onečišćenje organskim (mikro) zagađivačima, otrovnim spojevima koji su opasni za vodenu faunu i one koji se njome hrane
- Onečišćenje mikroorganizmima iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti
- Onečišćenje radioaktivnim tvarima

- Onečišćenje suspendiranim česticama u vodi koje smanjuju prodiranje Sunčeva svjetla i na taj način mogu poremetiti rast biljaka i mikroorganizama koji fotosintetiziraju
- Promjena fizikalno-kemijskih karakteristika kao što su toplinsko zagađenje, promjena kiselosti ili boje vode

Danas postoji mnogo različitih izvora onečišćenja u vodenom okolišu, a ovisno o tome na koji način dospijevaju u okoliš dijele se na prirodne i antropogene. Onečišćenje može biti točkasto ili difuzno. Točkasto je ono koje se ispušta u vodu na određenom mjestu, a difuzno se javlja tamo gdje se štetna tvar koristi u velikim količinama i raspršena je na većem području [2].

2.1.1. PRIORITETNA ONEČIŠĆIVALA

Postojane organske onečišćujuće tvari (POP) i teški metali su do početka 1990-ih bili u središtu pozornosti kao prioritetna onečišćivala te su uvršteni u program intenzivnog nadzora. Da bi se smanjila ili uklonila njihova proizvodnja, uporaba i ispuštanje, 2001. godine potpisana je Stockholmska konvencija [2]. Na snagu je stupila 2004. godine, a danas ima 179 potpisnika, uključujući Europsku uniju. Konvencija obuhvaća 23 prioritetna POP-a, koji su prema definiciji kemijske tvari određenih toksičnih svojstava otporne na razgradnju. Akumuliraju se u živim organizmima, prenose se zrakom, vodom i migracijskim vrstama te se akumuliraju u kopnenim i vodenim ekosustavima. U njih su ubrojani sljedeći spojevi: aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex, toksafen, poliklorirani bifenili, poliklorirani dioksini i furani. Stockholmskom konvencijom predviđen je prestanak proizvodnje, uporabe, uvoza i izvoza zabranjenih POP-ova. Cilj uvođenja konvencije bio je minimizirati i, gdje je to izvedivo, ukloniti nenamjernu proizvodnju i ispuštanje POP-ova. U tu svrhu, potpisnici su morali razviti akcijske planove i upotrebljavati zamjenske materijale, proizvode i procese.[4]. Osim Stockholmske konvencije, 2008. godine donesena je Direktiva o standardima kvalitete okoliša kojom se uspostavljaju ograničenja za koncentraciju 33 prioritetne tvari koje predstavljaju znatnu opasnost za vodni okoliš ili putem njega na razini EU-a i osam drugih onečišćujućih tvari u površinskim vodama. Tijekom revizije postojećem popisu dodano je 12 novih tvari i uvedena je obveza da Komisija sastavi dodatan popis tvari koje treba pratiti u svim državama članicama (popis za praćenje) kako bi se podržale buduće revizije popisa prioritetnih tvari [5]. Nakon provođenja odgovarajućih mjera i uklanjanja

glavnih izvora onečišćenja, drastično je smanjeno ispuštanje POP-ova, ali kao novi problem za okoliš javila su se tzv. nova onečišćivala koja nisu zakonski regulirana [2].

2.1.2. NOVA ONEČIŠĆIVALA

Nova onečišćivala nisu isključivo novo uvedeni spojevi, nego i oni spojevi čiji negativan utjecaj na okoliš dosad nije bio poznat te zbog toga nisu uključena u redoviti nadzor, a razmatra se njihov utjecaj na zdravlje ljudi i okoliš u svrhu moguće regulacije zakonom. Za većinu novih onečišćivala provode se brojna istraživanja, a najveća pozornost posvećuje se sljedećim skupinama spojeva:

- toksini alga i modrozelenih alga
- brominirana usporivala gorenja
- nusproizvodi dezinfekcije
- dodaci gorivu
- hormoni i endokrini modulatori
- organometalni spojevi
- ogranofosfatna usporivala gorenja i omekšivala
- perfluorirani spojevi
- farmaceutici i sredstva za osobnu njegu
- polarni pesticidi i produkti njihove razgradnje ili transformacije
- nanomaterijali
- siloksani
- površinski aktivne tvari i njihovi metaboliti

Za ove spojeve zakon ne regulira dozvoljene koncentracije u vodama, tlu i sedimentu te zato predstavljaju veliki problem kod obrade otpadnih voda jer se klasičnim metodama uklanjaju samo djelomično ili se uopće ne uklanjaju [2].

2.1.3. METODE OBRADE OTPADNIH VODA

Otpadna voda je svaka voda na koju je imala utjecaj ljudska upotreba. To je iskorištena voda iz bilo koje kombinacije kućanskih, industrijskih, trgovačkih ili poljoprivrednih aktivnosti, ali i voda koja dopijeva u kanalizaciju putem površinskog otjecanja ili oborinske vode [6]. Kanalizacijski sustavi su često kombinirani što znači da sadrže otpadne vode iz domaćinstava, tekući industrijski i trgovački otpad te oborinsku vodu što predstavlja problem pri obradi otpadnih voda jer oborine uzrokuju velike promjene u

protoku i time smanjuju djelotvornost postrojenja za njihovu obradu [2]. Postrojenja za obradu otpadnih voda (WWTP) koriste se fizikalnim, fizikalno-kemijskim i biološkim procesima. Klasičnom obradom otpadne vode smanjuje se vrijednost BPK₅ (petodnevna biokemijska potrošnja kisika) koja ukazuje na organsko opterećenje otpadne vode, uklanjaju se suspendirane tvari koje uzrokuju mutnoću prijemnika i patogeni mikroorganizmi. Dodatni postupci obrade, napredni procesi, primjenjuju se za uklanjanje toksičnih tvari, nerazgradivih postojećih organskih spojeva i otopljenih tvari poput nitrata ili fosfata [7].

2.1.3.1. Fizikalni procesi

U fizikalne procese obrade otpadne vode ubrajaju se sedimentacija (taloženje), flotacija i adsorpcija. Sedimentacija je proces uklanjanja čvrstih čestica iz otpadne vode gravitacijskim taloženjem, a služi za uklanjanje organskih i anorganskih čvrstih čestica iz neobrađenog ili obrađenog otpadnog toka. Flotacija je fizikalni proces koji se primjenjuje za zgušćivanje mulja pri čemu se u suspenziju uvode mjehurići plina koji se prilijepe oko čestica mulja pa stvarna gustoća čestice postaje manja od vode. Proces se provodi u retencijskim i flotacijskim bazenima gdje se čestice mulja izdvajaju na površinu i uklanjaju zgrtačem. Flotacija se koristi umjesto sedimentacije u sustavima u kojima je brzina taloženja čestica mala pa one sporo talože ili ne talože uopće. Adsorpcija je fizikalni proces u kojemu se na čvrstu površinu (adsorbens) vežu otopljene molekule (adsorbati) pod utjecajem privlačnih sila. Izbor adsorbensa ovisi o vrsti otpadne vode i postupku obrade, a najčešće se koristi praškasti i zrnati aktivni ugljen [7]. Glavni nedostatak adsorpcije je visoka cijena aktivnog ugljena, a prednosti su visoki stupanj pročišćavanja i neosjetljivost na toksične supstance [8]. Bitno je naglasiti da mehanizam adsorpcije može biti fizikalni, kemijski ili fizikalno-kemijski, te se, ovisno o mehanizmu odvijanja, adsorpcija svrstava u pojedinu vrstu procesa obrade otpadnih voda [7]. Obrada vode adsorpcijom primjenjuje se za uklanjanje različitih organskih onečišćivala, posebice postojećih, toksičnih i biološki nerazgradivih kao i za uklanjanje tvari nepoželjnog mirisa i boje, a može se primjenjivati i za uklanjanje malih koncentracija onečišćivala zaostalih nakon biološke obrade [9].

2.1.3.2. Fizikalno-kemijski procesi

Fizikalno-kemijskim metodama mogu se učinkovito ukloniti različita onečišćivala prisutna u otpadnim vodama. Općenito, ove metode uključuju primjenu odgovarajućih kemijskih sredstava kako bi se potaklo taloženje ili omogućilo odvajanje onečišćenja flotacijom, flokulacijom ili adsorpcijom. Temelje se na transferu onečišćivala iz jednog

medija u drugi, a nakon ovakve obrade sljedeći nužan korak je obrada nastalog sekundarnog otpada (taloga/mulja odnosno regeneracija adsorbensa i zbrinjavanje čvrstog otpada). Jedna od takvih metoda je koagulacija. To je proces kojim se uklanjaju koloidne čestice koje stvaraju mutnost u vodi iz vodocrpilišta ili u otpadnoj vodi. U otpadnu vodu se dodaju kemijski spojevi koji uzrokuju flokulaciju (pahuljičenje) i aglomeraciju sitnih dispergiranih čestica. Aglomerati i pahuljice se nakon toga uklanjaju sedimentacijom, flotacijom ili filtracijom [7]. Osim koagulacije, u ovu grupu procesa ubrajaju se ionska izmjena, ultrafiltracija, reverzna osmoza te adsorpcija ukoliko se radi o fizikalno-kemijskom mehanizmu [10].

2.1.3.3. Biološki procesi

Razlikujemo dva osnovna procesa biološke obrade, aerobni i anaerobni proces. Aerobni procesi obrade otpadnih voda temelje se na dodavanju kisika u svrhu mikrobiološke razgradnje organskih tvari, pri čemu nastaje ugljični dioksid, voda i nerazgradivi ostatak [8]. Ovi procesi se provode u bioreaktoru s aktivnim muljem ili u reaktoru s biofilmom u prisutnosti O_2 . U sustavu s aktivnim muljem mikroorganizmi su suspendirani u otpadnoj vodi i s vremenom tvore pahuljice aktivnog mulja, a kod reaktora s biofilmom mikroorganizmi tvore biofilm na površini inertnog materijala kojim je ispunjen reaktor [7]. Postupak s aktivnim muljem je najčešće korišten biološki postupak za obradu otpadnih voda farmaceutske industrije, a njegova glavna prednost u odnosu na napredne oksidacijske procese su relativno niski investicijski troškovi. Nedostatak ovakve vrste obrade je velika potrošnja energije zbog intenzivne aeracije i proizvodnja velike količine mulja kojeg je potrebno obraditi prije odlaganja [8]. Anaerobni procesi provode se bez prisutnosti O_2 , a mikroorganizmi mogu biti suspendirani u otpadnoj vodi ili imobilizirani na inertnom materijalu [7]. Tijekom razgradnje nastaje ugljični dioksid, metan i voda, te mnogo manje novih stanica nego kod aerobne razgradnje (oko 5%). Prednosti anaerobnih procesa obrade vode u odnosu na aerobne su mogućnost čišćenja jako opterećenih otpadnih voda i manja proizvodnja mulja zbog sporijeg rasta mikroorganizama. Osim toga kao nusprodukt razgradnje organske tvari nastaje metan koji se koristi za proizvodnju energije. Nedostatak ovakve obrade je manja učinkovitost te nemogućnost oksidacije dušikovih spojeva [8].

Danas u vodama postoje određene vrste onečišćivala koje nije moguće u potpunosti ukloniti konvencionalnim metodama, a čija je prisutnost u okolišu sve veća. Najveći problem predstavljaju farmaceutici i pesticidi, ali problem su i proizvodi za osobnu njegu, spolni hormoni, opojne droge, sredstva za usporavanje plamena i perfluorirani spojevi. Kao rješenje

nameću se napredni oksidacijski procesi koji su učinkoviti za uklanjanje postojanih onečišćivala, ali nisu pogodni kao samostalan proces obrade vode kojim bi se uklonila sva onečišćivala pa se koriste u kombinaciji s konvencionalnim biološkim procesima obrade. Takva kombinacija je posebno pogodna za obradu otpadnih voda koje sadrže spojeve koji nisu biorazgradivi ili se sporo razgrađuju te spojeve koji su toksični za mikroorganizme[11].

2.2. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

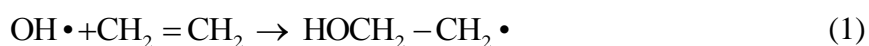
Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP), definiraju se kao procesi obrade vode koji se temelje na stvaranju snažnog oksidacijskog sredstva, kao što su hidroksilni radikali ($\bullet\text{OH}$), u dovoljnoj koncentraciji za učinkovito dekontaminiranje voda [12]. Ovi procesi predstavljaju obećavajuću tehnologiju za obradu otpadnih voda koje sadrže stabilne, teško razgradive organske tvari. AOP procesi osobito su korisni za uklanjanje biološki otrovnih ili nerazgradivih materijala poput aromatskih spojeva, farmaceutika, pesticida i naftnih sastojaka iz otpadnih voda, a cilj njihova provođenja je smanjenje kemijskog onečišćenja i toksičnosti do te mjere da se pročišćena otpadna voda može ispustiti barem u kanalizacijski sustav gdje će biti podvrgnuta konvencionalnom načinu obrade voda koji ne obuhvaća procese za uklanjanje ovakve vrste onečišćenja. Prilikom primjene AOP procesa potrebno je uzeti u obzir da koriste skupe reagense kao što su H_2O_2 , i / ili O_3 te je zbog toga poželjno, kada god je to moguće, koristiti ekonomski povoljniji način obrade otpadnih voda, primjerice biološku razgradnju [13]. Osim relativno visokih investicijskih i operativnih troškova, problem predstavlja i mogućnost nastajanja toksičnih međuprodukata što zahtjeva konstantno motrenje procesa te manja primjenjivosti za razrijeđene otpadne vode u slučajevima kada je $KPK \leq 5000 \text{ mg/dm}^3$. Glavna prednost AOP-a, u odnosu na ostale procese obrade otpadnih voda, je njihova vrlo destruktivna priroda koja za rezultat ima djelomičnu ili čak potpunu mineralizaciju organskih tvari te uklanjanje pojedinih toksičnih metala prisutnih u otpadnim vodama. Također se smatra da se ovakvom vrstom obrade ne generira dodatni otpad ili je njegova količina izuzetno mala što smanjuje potrebu za sekundarnom obradom. Ovisno o tome koje se oksidacijsko sredstvo upotrebljava (zrak, kisik, ozon, vodikov peroksid) i na koji je način ostvarena proizvodnja radikala (katalizator, UV, mikrovalovi, ultrazvuk ili kombinacija) razlikuje se nekoliko različitih postupaka [8]. Neki od najčešće korištenih AOP-a su: oksidacija vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima (Fentonov proces), ozonom (ozonoliza), UV-fotoliza, fotokataliza uz titanov(IV)

oksid, elektrokemijska oksidacija, "mokra" oksidacija, radioliza vode i visokonaponsko električno pražnjenje. Neovisno o vrsti, osnovni mehanizam svih AOP procesa je isti, temelje se na stvaranju reaktivnih radikala, odnosno čestica s visokim oksidacijskim potencijalom (tablica 1.), koje brzo i neselektivno reagiraju s većinom organskih tvari. Takve čestice nastaju dovođenjem kemijske, električne ili radioaktivne energije [14].

Tablica 1. Standardni redukcijski potencijali nekih oksidacijskih sredstava [15]

Jednadžba redukcije	Standardni redukcijski potencijal, V
$\text{OH}\cdot + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,73
$\text{Cl}\cdot + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	2,43
$\text{ClO}_3\cdot + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^-$	2,38
$\text{HO}_2\cdot + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	1,46

Najučinkovitiji način za oksidaciju organskih spojeva jest upravo korištenje kemijskih reaktanata s visokim oksidacijskim potencijalom. Iako postoji velik broj jakih oksidacijskih sredstava koja se koriste u laboratorijima, njihova primjena se ne razmatra kao osnova za obradu otpadnih voda jer su takvi reagensi najčešće skupi i njihovo korištenje bi moglo rezultirati novim problemima vezano uz reducirane produkte tih oksidansa. Radikalske vrste su obično reaktivnije od drugih oksidansa, a kao što se vidi u tablici 1., hidroksilni radikali imaju najveći standardni redoks potencijal i upravo se zbog tog razloga većina AOP-a temelji na generaciji $\text{OH}\cdot$ radikala kako bi se inicirala oksidacija [16]. Oni su vrlo efikasni za razgradnju organskih tvari jer su elektrofilni koji brzo i neselektivno reagiraju sa gotovo svim organskim spojevima bogatim elektronima te na taj način, u velikoj mjeri, prevode organsku tvar u CO_2 i vodu [13]. U prisutnosti organskih spojeva $\text{OH}\cdot$ radikali reagiraju različitim reakcijskim mehanizmima kako bi generirali reaktivne organske radikale koji zatim podliježu daljnjim reakcijama i na kraju rezultiraju oksidacijom organskog supstrata. Tipične reakcije su oduzimanje i adicija vodikovog atoma kako bi se inicirala lančana reakcija [17]:

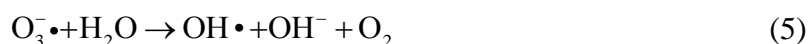


2.2.1. OBRADA OZONOM/VODIKOVIM PEROKSIDOM

Primjenom ozona kao oksidacijskog sredstva, organska onečišćivala se mogu oksidirati na dva načina, odnosno direktnom i indirektnom oksidacijom. Kada se radi o indirektnoj oksidaciji, ozon se u vodi, putem niza reakcija, raspada na hidroksilne radikale koji onda oksidiraju onečišćivala jer su oni jače oksidacijsko sredstvo od samog ozona [18]. Primjerice, u neutralnom i lužnatom mediju, ozon je nestabilan i razlaže se nizom lančanih reakcija, pri čemu nastaju hidroksilni radikali [14]:



Također, ozon kao vrlo selektivan oksidans može direktno reagirati s određenim vrstama spojeva (direktna oksidacija). Ova dva različita reakcijska puta mogu dovesti do različitih produkata i imati potpuno drugačiju kinetiku [18]. Koji će od ova dva mehanizma biti favoriziran, ovisi o uvjetima provedbe procesa, prije svega o pH, temperaturi i kemijskom sastavu vode. Neki farmaceutski spojevi prisutni u vodi, primjerice naproksen i karbamazepin, mogu se razložiti i ozonom i hidroksil radikalima nastalim njegovim raspadom, dok su, primjerice, klorirani organofosforni spojevi (TCEP i TCPP) neosjetljivi na oba načina oksidacije. Premda oksidacija ozonom ima brojne prednosti, postoje i određeni nedostaci, primjerice visoki investicijski troškovi, potrošnja energije za stvaranje ozona, te mogućnost stvaranja potencijalno opasnih međuprodukata, ako voda sadrži ione broma, klora i joda [8]. U novije vrijeme primjenjuje se oksidacija ozonom u kombinaciji s drugim reagensima kao što je vodikov peroksid. Dodatak vodikovog peroksida ili UV zračenje u značajnijoj mjeri ubrzavaju raspad ozona i povećavaju koncentraciju hidroksilnih radikala (jednadžbe (4) i (5)). Također, prisutnost suspenzije aktivnog ugljena može stimulirati nastajanje OH• radikala iz ozona.



Taj se proces nadalje može poboljšati kombiniranjem s fotokemijskom obradom u O₃/H₂O₂/UV procesu [9]. UV zračenje ne utječe samo na formiranje hidroksilnih radikala nego i na organske spojeve u vodi. Zbog svojstva organskih molekula da adsorbiraju UV zračenje, velik broj molekula biva uništen direktno djelovanjem UV-zračenja ili ih ono aktivira, odnosno one postaju podložnije oksidaciji [19]. Važno je naglasiti da je upotreba samog UV zračenja, za izravnu fotooksidaciju organskih tvari u vodenim otopinama, vrlo ograničena jer dotične organske tvari moraju učinkovito apsorbirati svjetlo potrebno za

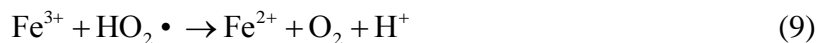
fotodisocijaciju, natječući se s ostalim absorbensima, posebno s vodom koja značajno apsorbira UV svjetlo u vakuumu. UV zračenje se primjenjuje gotovo uvijek u kombinaciji s nizom drugih AOP-a, jer samo po sebi ima niz ograničenja:

- vodena otopina se mora tretirati tako da transmisija UV svjetlosti bude što veća, to je naročito važno kod provedbe UV/H₂O₂ procesa, jer zamućenje direktno utječe na količinu hidroksilnih radikala dobivenih iz vodikovog peroksida,
- prevelika količina hidroksilnih radikala može inhibirati reakciju mineralizacije organskog onečišćenja,
- vodena otopina koja se obrađuje oksidacijom UV zrakama ne smije sadržavati ione teških metala i uljaste komponente, te
- troškovi ovog procesa su relativno visoki zbog cijene UV lampi i električne energije potrebne za njihov rad.

Danas se kombinacija vodikovog peroksida s ozonom ili UV zračenjem koristi za pripravu pitke vode jer učinkovito uklanja organska onečišćivala i neugodne mirise [14].

2.2.2. FENTONOV PROCES

Fentonov proces prvi je opisao H. J. Fenton kao proces u kojemu se povećava oksidacijski potencijal vodikovog peroksida kada se željezo (Fe) koristi kao katalizator u kiselim uvjetima. Reakcije koje obuhvaća Fentonov proces su[20]:



Hidroksilni radikali nastali reakcijom 6 razgrađuju organsku tvar prema [14]:



Nusprodukti koji nastaju reakcijom opisanom jednađbom (12) dalje se razgrađuju radikalskim mehanizmom sve do potpune mineralizacije [14]. Fentonov proces pogodan je za obradu otpadnih voda jer su reagensi relativno jeftini, oprema je jednostavna kao i sam proces koji se provodi u 3 koraka. Prvo se podešava pH (3-5), dodaje se katalizator (FeSO_4) i zatim se dodaje oksidans (H_2O_2). Procesni parametri koji utječu na sam proces su pH, temperatura, trajanje, omjer Fentonovog reagensa (koncentracija Fe soli i oksidansa) i prisustvo anorganskih aniona [9]. Ovaj proces učinkovit je za razgradnju tvrdokornih organskih zagađivala do manje toksičnih, koji se zatim mogu ukloniti nekim od bioloških postupaka [8]. Osim klasičnog Fentonovog procesa danas se koriste i modificirani procesi, kao što su foto-Fenton i solar-Fenton kod kojih se formiranje hidroksilnih radikala dodatno potiče korištenjem UV lampi ili sunčevog zračenja [20].

Tablica 2. Procesni Fentonovog tipa

KEMIJSKI		FOTOKEMIJSKI		ELEKTROKEMIJSKI
HOMOGENI	HETEROGENI	HOMOGENI	HETEROGENI	
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$	Elektro-Fenton
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Fe-oksid/ H_2O_2	UV/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/Fe-oksid/ H_2O_2	Katodni
$\text{Me}^{x+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Me-oksid/ H_2O_2	UV/ $\text{Me}^{x+}/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/Me-oksid/ H_2O_2	Anodni

Ograničenja Fentonovog i foto-Fentonovog procesa zbog uporabe homogenog katalizatora, uskog pH područja, stvaranja i precipitacije Fe-oksihidroksida, gubitka katalizatora i potrebe njegovog izdvajanja iz vode mogu se izbjeći uporabom heterogenih katalizatora (Fentonu-slične reakcije) [8]. Fentonu-slične reakcije (tablica 2.) danas se uspješno koriste kao oksidacijski procesi za obradu industrijskih otpadnih voda [9].

3. TEHNIKE I METODE KEMIJSKE ANALIZE

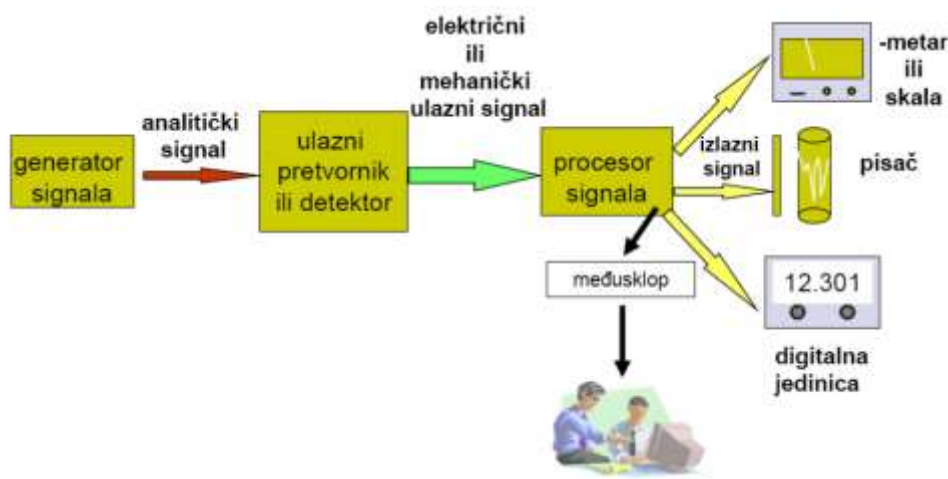
3.1. KLASIČNE I INSTRUMENTALNE METODE

Metode kemijske analize se osnivaju na interakciji između uzorka i određenog oblika energije, a osoba koja provodi analizu prati posljedicu interakcije koja karakterizira ispitivani analit. Ove metode mogu se podijeliti na klasične (mokre) i instrumentalne metode.


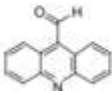


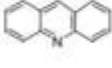
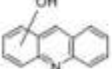
U klasične metode analize ubrajaju se gravimetrija i titrimetrija koje se temelje na stehiometriji kemijskih reakcija i mjerenju volumena ili mase reaktanta/produkta te izravnom izračunavanju količine analita. Danas postoji predrasuda da su ove metode manje vrijedne od instrumentalnih no one su zapravo točnije i zbog toga nezamjenjive u rutinskoj analizi makrosastojaka u uzorcima iz okoliša. Glavna prednost im je jeftina oprema i jednostavna izvedba, ali za njihovu provedbu potrebno je puno vremena te su uz to instrumentalne metode prihvatljive za analizu mikro sastojaka, tragova i ultratragova u okolišu.

Instrumentalne metode se također temelje na interakciji energije i uzorka, a uređaji pretvaraju analitički signal (signal odziva) u signal koji je razumljiv analitičaru. Instrumenti koji se pri tome koriste su zapravo veza između sustava koji se proučava i analitičara odnosno osobe koja taj sustav proučava [2]. Postoji velik broj različitih instrumentalnih metoda, a općenito se dijele na: spektrometrijske, elektroanalitičke, instrumentalne, separacijske, toplinske, radiokemijske i ostale. Svaki instrument, neovisno o metodi, sastoji se od četiri osnovne komponente (slika 1.):

- *Generator signala* daje analitički signal pojedinih sastojaka uzorka. Izvor signala može biti sam uzorak, ali kod mnogih instrumenata ga čine izvor energije zajedno s uzorkom koji u interakciji daju analitički signal.
- *Ulazni pretvornik* ili *detektor* je uređaj koji pretvara jedan tip signala u drugi. Najveći broj pretvornika prevodi analitički signal u električni ili mehanički koji onda ulazi u procesor signala.
- *Procesor signala* modificira signal na taj način da se može jednostavnije i brže obrađivati u jedinici za zapis i eventualno obradu podataka.
- *Izlazni pretvornik* ili *jedinica za očitavanje* je u modernim instrumentima računalo, a starije generacije su za tu svrhu imale uređaj sa skalom (analogni prikaz), pisac s perom ili uređaj s digitalnim zapisom [21].



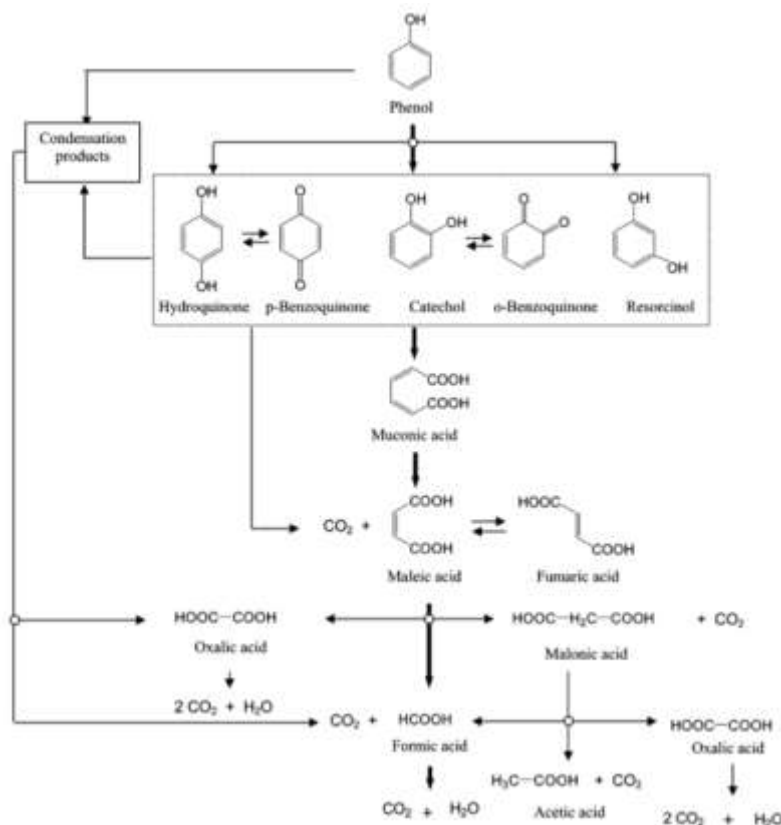
Slika 1. Osnovni dijelovi instrumenta [22]

Compound	IUPAC name, CAS number	<i>m/z</i> (relative abundance %)
	2-Hydroxyphenol, 120-80-9	254(100), 239(45), 223(10), 147(9), 133(6), 73(15)
	Acridine-9-carboxaldehyde, 885-23-4	207(100), 179(82), 151(18), 125(6), 100(4), 87(6), 75(12)
	2-Hydroxybenzoic acid, 69-72-7	282(30), 267(100), 223(25), 193(35), 177(3), 165(7), 149(6), 126(12), 91(18), 73(70)
	2-Aminobenzoic acid, 118-92-3	281(3), 266(19), 250(3), 232(6), 208(4), 192(6), 178(3), 149(6), 135(9), 118(6), 73(15)
	Acridine, 260-94-6	179(100), 167(3), 152(6), 126(3), 113(2), 89(3), 75(5)
	1-Hydroxyacridine, 5464-73-3 and 2-Hydroxyacridine, 22817-17-0	267(100), 252(80), 224(9), 193(4), 177(10), 166(12), 139(5), 129(4), 117(5)

Slika 2. Aromatski spojevi nastali razgradnjom karbamazepina, identificirani GC-MS tehnikom [23]

Kemijska analiza izrazito je važna za praćenje i procjenu učinkovitosti AOP procesa. Razgradnja onečišćivala pomoću AOP-a, zadnjih se godina intenzivno istražuje, a djelomična razgradnja uz formiranje lakše biorazgradivih ili manje toksičnih međuprodukata ključna je za optimiranje procesa. Ova istraživanja obuhvaćaju pažljivu kontrolu samog procesa razgradnje jer međuprodukti koji nastaju i dalje mogu izazivati određene nepoželjne biološke efekte, a osim toga mogu biti i više toksični od matičnog onečišćivala od kojeg potječu. Tako je

primjerice Vogna [23] proveo istraživanje na temu UV/H₂O₂ razgradnje karbamazepina te je pronašao da njegovom razgradnjom nastaju različiti međuproducti (slika 2.), a za njihovu identifikaciju korištena je spregnuta tehnika plinska kromatografija-masena spektrometrija (engl. *Gas chromatography-mass spectrometry*, GC-MS). Jedan od međuproducta koji nastaju je akridin, spoj koji za okoliš štetniji od samog karbamazepina. Ovo je tipičan primjer u kojemu je međuproduct toksičniji od matičnog spoja i ukazuje na to da nepotpuna mineralizacija onečišćivala za vrijeme AOP razgradnje može imati vrlo štetne posljedice za okoliš. Nadalje, Zazo i suradnici [24] proveli su istraživanje vezano uz razgradnju fenola Fentonovim procesom. Kao međuproducti razgradnje fenola, nastaju međuostalima hidrokinon i *p*-benzokinon koji su toksičniji od samog fenola (slika 3.). Za kvalitativnu analizu korisna je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti. Također su istraživali i utjecaj pojedinih parametara na koncentraciju međuproducta te su ustanovili da se primjerice regulacijom pH vrijednosti može smanjiti proizvodnja nepoželjnih međuproducta i tako smanjiti ekotoksičnost.



Slika 3. Mehanizam razgradnje fenola Fentonovom oksidacijom [25]

To su samo neki od primjera u kojima AOP razgradnjom nastaju spojevi toksičniji i postojaniji od matičnih spojeva od kojih potječu. Upravo zbog toga kemijska analiza međuprodukata razgradnje pojedinih onečišćivala ima važnu ulogu u provođenju AOP procesa. Sam postupak analize je vrlo zahtjevan zadatak i u tu svrhu primjenjuju se različite instrumentalne metode. Glavni razlog kompleksnosti ovog problema jest činjenica da kemijska struktura međuprodukata koji nastaju nije poznata, iako se može pretpostaviti da su primarni produkti razgradnje strukturno povezani s matičnim onečišćivalima. Osim toga problem predstavlja i njihova niska koncentracija zbog čega su potrebne napredne i proširene metode analize da bi se dobila potpuna slika strukture međuprodukata koji nastaju [26].

3.2. KROMATOGRAFIJA

Prema IUPAC-u (International union of pure and applied chemistry), kromatografija se definira kao fizikalna metoda separacije u kojoj se komponente raspodjeljuju između dviju faza, od kojih je jedna nepokretna (stacionarna faza, sorbens), a druga se faza kreće u određenome smjeru (pokretna ili mobilna faza, eluens) [27]. Faze se odabiru tako da komponente prisutne u smjesi imaju različit afinitet prema njima. Pokretna faza nosi komponente uzorka kroz nepokretnu fazu, a odjeljivanje se temelji na različitoj brzini kretanja komponenti kroz stacionarnu fazu. Osim odjeljivanja, kromatografska analiza omogućuje identifikaciju i kvantifikaciju kemijskih spojeva prisutnih u složenim smjesama. Kromatografija ima velik utjecaj na sva područja kemijske analize, a samim time i na napredak znanosti općenito. Od ostalih metoda separacije razlikuje se po tome što postoji velik broj materijala, opreme i tehnika koje se mogu koristiti [28].

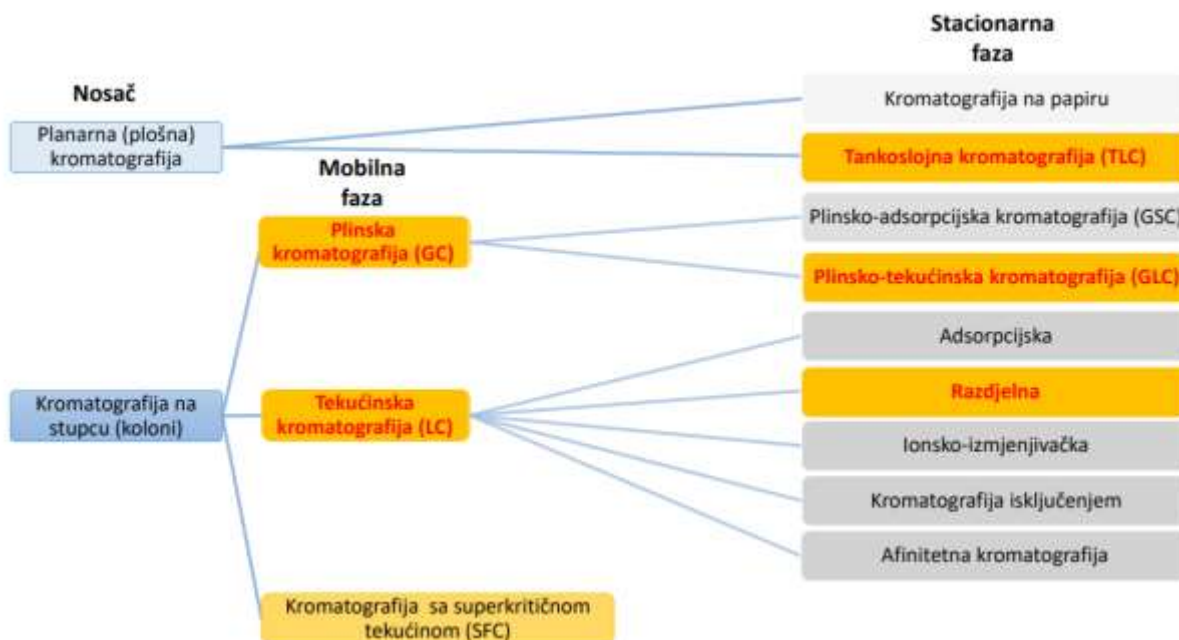
Za vrijeme odvijanja kromatografskog procesa, ispitivana tvar se nalazi u ravnoteži između dviju faza. Obzirom na prirodu ravnoteže između stacionarne i mobilne faze, kromatografske tehnike možemo podijeliti na:

- *Razdjelnu kromatografiju* kod koje se uspostavlja ravnoteža između mobilne faze (tekućina ili fluid u superkritičnim uvjetima) i tekuće stacionarne faze vezane na inertni čvrsti nosač
- *Adsorpcijsku kromatografiju*, kada se ravnoteža uspostavlja između tekućine ili plina u mobilnoj fazi i površine čvrste stacionarne faze, pri čemu se ispitivane molekule izravno vežu na površinu adsorbensa

- *Ionsko-izmjenjivačka kromatografija* u kojoj dolazi do izmjene iona iz analiziranog uzorka s ionima stacionarne faze
- *Afinitetna kromatografija* kod koje dolazi do vezanja zbog interakcija između molekula iz uzorka i kemijski vezanog liganda na površini stacionarne faze
- *Kromatografija isključenjem po veličini* kod koje je stacionarna faza materijal s porama određenih dimenzija i slabo izraženim adsorpcijskim svojstvom, a odjeljivanje molekula događa se zbog razlike u molekulskoj masi i obujmu

Kromatografske tehnike također se mogu podijeliti ovisno o sastavu mobilne faze:

- *Plinska kromatografija* (engl. *Gas Chromatography*, GC) kod koje je pokretna faza inertni plin
- *Tekućinska kromatografija* (engl. *Liquid Chromatography*, LC) gdje je pokretna faza tekućina male viskoznosti
- *Fluidna kromatografija pri superkritičnim uvjetima* (engl. *Supercritical Fluid Chromatography*, SFC) gdje pokretnu fazu predstavlja fluid iznad svoje kritične temperature i tlaka [2]



Slika 4. Podjela kromatografije [29]

3.2.1. PLINSKA KROMATOGRAFIJA

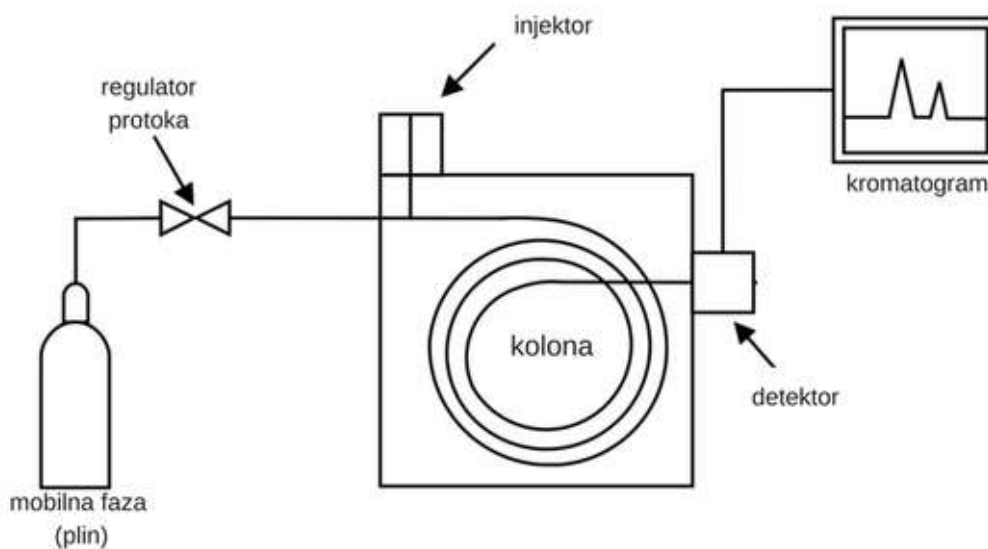
Plinska kromatografija odvija se u koloni, pokretna faza je plin, a nepokretna faza može biti tekućina nanjena na površinu čvrstog nosača adsorpcijom ili kemijskim vezanjem

ili čvrsta tvar velike specifične površine. Ukoliko je nepokretna faza tekućina, govorimo o plinsko-tekućinskoj kromatografiji (engl. *Gas-Liquid Chromatography*, GLC), a ako je to krutina onda govorimo o plinsko-adsorpcijskoj kromatografiji (engl. *Gas-Solid Chromatography*, GSC). GC se koristi za odvajanje toplinski stabilnih, lako hlapljivih komponenti smjese. Ukoliko se odjeljuju komponente velike molekulske mase preferirana metoda je GLC, a za one male molekulske mase to je GSC. Plinska kromatografija, a naročito GLC, uključuje isparavanje uzorka i njegovo ubrizgavanje na vrh kolone. Pod kontroliranim gradijentom temperature, uzorak se transportira kroz kolonu protokom inertne, plinovite pokretne faze. Hlapljive tvari se zatim odvajaju na temelju nekoliko svojstava, uključujući vrelište, veličinu molekula i polarnost [28]. Općenito odjeljivanje sastojaka plinskom kromatografijom posljedica je tlaka para tvari u parnoj fazi i njihovu afinitetu prema čvrstoj ili tekućoj nepokretnoj fazi.

Osnovni dijelovi plinskog kromatografa su metalni rezervoar za plin, injektor, stupac (kolona) za odjeljivanje i detektor (slika 5.). Uzorak se može unositi ručnim injektiranjem ili automatskim dodavanjem uzoraka iz otopina ili parne faze, a mjesto unošenja uzorka najčešće je grijano (oko 50 °C iznad temperature vrelišta najmanje hlapljivog sastojka). Analit se uobičajeno ubrizgava kao tekućina koja zbog visoke temperature u kromatografu prelazi u plinovito stanje. Uzorak zatim ulazi u plinski tok koji ga prenosi do kolone gdje dolazi do razlučivanja, a razlučeni sastojci se detektiraju na izlazu iz kolone. Plin nosilac mora biti inertan prema mobilnoj i stacionarnoj fazi te prema samom analitu, a najčešće se u tu svrhu koriste argoni, dušik, vodik i helij. Kolone koje se koriste obično su punjene ali mogu biti i kapilarne koje su efikasnije i omogućavaju brže razdvajanje. Odjeljivanje se može provoditi uz temperaturni program, obično u rasponu 50-250 °C, čime je u istoj smjesi omogućeno razlučivanje spojeva različitih vrelišta [2]. Općenito temperatura kolone je ista kao temperatura peći koja okružuje kolonu i obično se može programirati u cilju boljeg razdvajanja. Temperatura bi trebala biti stabilna i lako promjenjiva da bi se dobili reproducibilni rezultati [30]. Detektor mjeri količinu komponenti koje izlaze iz kolone. Detektori mogu biti univerzalni kao što je primjerice plameno-ionizacijski detektor ili specifični kao što je primjerice spektrometar masa.

Prednosti plinske kromatografije su brzina, mogućnost odjeljivanja vrlo složenih smjesa (više od 100 sastojaka) te mala masa uzorka (nanogrami). Nedostatak je što se njome mogu odjeljivati samo lako hlapivi i toplinski stabilni spojevi. Za odjeljivanje postojanih organskih onečišćivala često se koristi plinska kromatografija visoke razlučivosti (engl. *High*

Resolution Gas Chromatography, HRGC), posebno za halogena onečišćivala koja su vrlo hlapljiva [2].



Slika 5. Shema plinskog kromatografa [31]

3.2.2. TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA

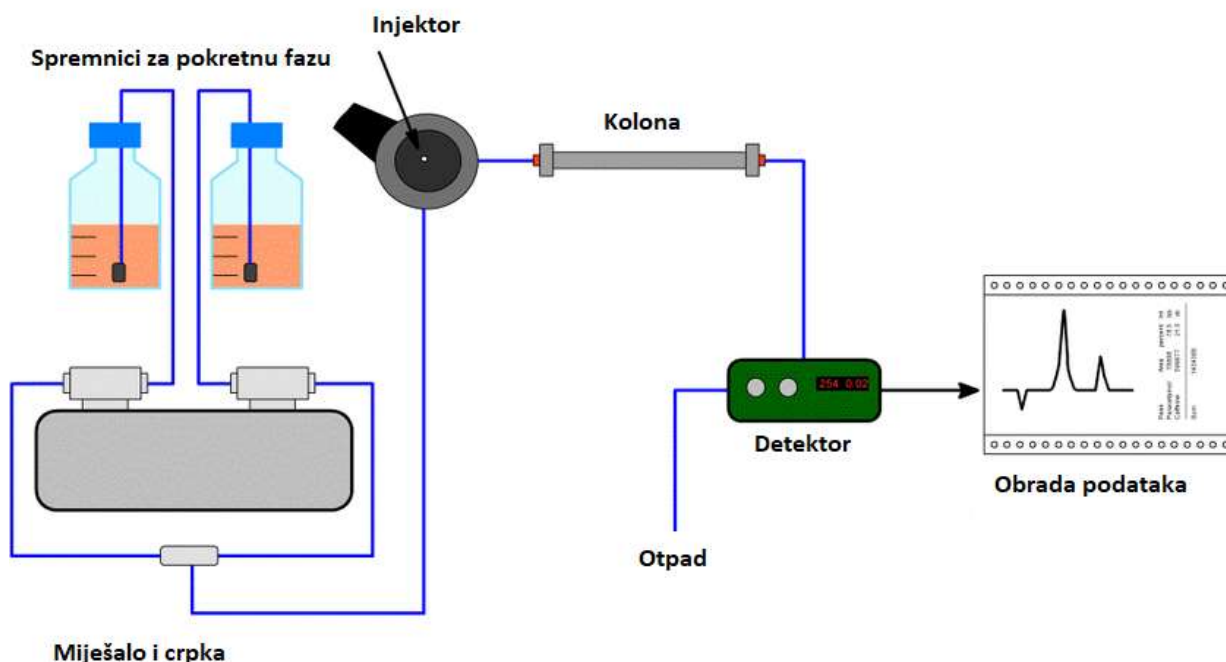
Tekućinska kromatografija obuhvaća skup kromatografskih tehnika kod kojih se kao pokretna faza koristi tekućina male viskoznosti. Može se provoditi u zatvorenom ili otvorenom sustavu, odnosno u stupcu ili na kromatografskoj ploči. Možemo reći da danas postoje dvije vrste tekućinske kromatografije: klasična LC i LC visoke djelotvornosti (engl. *High performance liquid chromatography*, HPLC). Klasična LC koristi velike kolone, a mobilna faza se kreće pod utjecajem gravitacijskog djelovanja pa je zbog toga mali protok i metoda nije posebno učinkovita. Danas se puno češće koristi suvremenija analitička metoda, HPLC, kod koje se mobilna faza dovodi pomoću crpke [32].

3.2.2.1. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

HPLC se definira kao tekućinska kromatografija u kojoj se primjenjuju vrlo sitne čestice nepokretne faze i relativno visoki ulazni tlakovi [27]. Danas ova metoda ima široku primjenu, koristi se za odjeljivanje i određivanje polarnih i nepolarnih nehlapljivih spojeva u farmaceutskoj, biokemijskoj, forenzičkoj, kliničkoj i industrijskoj praksi. Njezina primjena važna je i u određivanju štetnih tvari u hrani, tlu, zraku, industrijskim procesnim i drugim otpadnim vodama [2]. Glavne prednosti ove metode su osjetljivost, prilagodljivost mogućnost analize neisparljivih i toplinski osjetljivih spojeva te široki spektar uzoraka koje je moguće

analizirati. Osim toga moguća je višekratna upotreba kolona, unošenje uzorka je automatsko i vrijeme trajanja analize je skraćeno u odnosu na klasičnu LC [30]. Iako postoje brojne prednosti HPLC-a, postoje i određeni nedostaci. Zbog brzine i oslanjanja na razliku u polarnosti komponenti, dvije komponente slične strukture i polarnosti mogu izaći iz kolone u gotovo isto vrijeme što uvelike otežava analizu. Općenito identifikacija spoja može biti otežana ukoliko HPLC nije povezan sa spektrometrijom masa. Nadalje, nije moguće analizirati veći broj uzoraka istovremeno, cijena uređaja je visoka i potrebno je znanje i iskustvo rada na ovakvom instrumentu da bi se postigla optimalna separacija [33].

3.2.2.2. Princip rada tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti



Slika 6. Shema HPLC kromatografa [34]

Osnovni konstrukcijski dijelovi HPLC-a su spremnici za otapala pokretne faze, crpka, injektor, poželjno ali ne i nužno predkolona, kolona i detektor (slika 6.). Mobilna faza se pumpa u stupac pod visokim tlakom stalnom brzinom (0,1-10 mL/min). Postupak predviđa unošenje malog volumena uzorka u tok mobilne faze i on se automatskim dodavanjem unosi u sustav za injektiranje, tzv. petlju (obujma 5-500 μ L) u kojoj se održava stalan tlak. Otapalo prolazi kroz injektor te nosi uzorak u kolonu koja je obično cijev od nehrđajućega čelika, duljine 50-250 mm, unutarnjeg promjera 2-4,6 mm, punjena česticama veličine 1,7-5 μ m, a najčešće 4 ili 5 μ m. Predkolone je poželjno koristiti da bi se produljilo trajanje kolone.

Ključan dio HPLC uređaja su detektori. Oni mogu pratiti promjenu svojstava mobilne faze ili analita. U prvom slučaju se mjeri indeks loma ili provodnost pa se otopljeni analit dokazuje neizravno putem promjene tih veličina. U drugom slučaju se prate karakteristike otopljene tvari (apsorpcija u UV/VIS ili IR području, fluorescencija ili struja na elektrodi). Neki od značajnih detektora su spektrometar masa, UV-VIS spektrofotometrijski detektori, detektori na osnovi molekulske fluorescencije, indeksa loma ili raspršenja elektromagnetskog zračenja na isparenom uzorku, te elektrokemijski detektori.

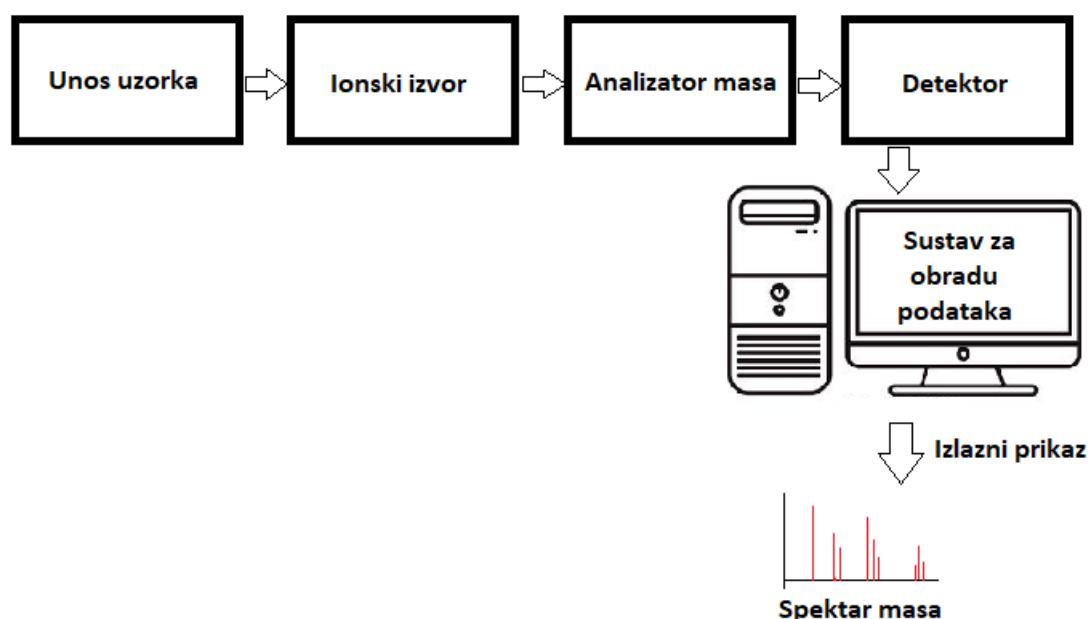
Danas se, osim HPLC metode, vrlo često koristi tekućinska kromatografija ultravisoke djelotvornosti (engl. *Ultra High Performance Liquid Chromatography*, UHPLC) koja se osniva na principima HPLC-a uz određene razlike. Promjer čestica punila smanjen je s 5 ili 3 μm (za HPLC kolone) na manje od 2 μm zbog čega je brzina devet puta veća uz sličnu učinkovitost, odnosno u približno istome vremenu postiže se devet puta veća učinkovitost. Također je zbog smanjenja veličine čestica povećan povratni tlak i zbog toga je neophodno raditi pri visokim tlakovima (69-103 MPa). Kromatografski signali dobiveni primjenom UHPLC-a su vrlo uski (nekoliko sekunda) pa je uređaj potrebno vezati sa detektorom s povećanom brzinom prikupljanja informacija [2].

3.3. SPEKTROMETRIJA MASA

Zbog određenih karakteristika kao što su nenadmašna osjetljivost, niske granice detekcije, brzina i raznolikost primjene, masena spektrometrija danas je jedna od najčešće korištenih analitičkih metoda. U analitičkoj kemiji najnovije primjene uglavnom su orijentirane na biokemijske probleme, a rutinski se koristi u kontroli onečišćenja i hrane, forenzici i općenito za nadzor industrijskih procesa. Osim toga primjenu nalazi i u znanstvenim područjima kao što su atomska fizika, istraživanje kinetike reakcija, određivanje termodinamičkih parametara i mnogi drugi. Masena spektrometrija naglo je napredovala krajem 20. stoljeća, između 1995. i 2005. Taj napredak doveo je do razvoja potpuno novih instrumenata, usavršeni su postojeći i razvijeni su novi analizatori kao što je orbitalna ionska klopka te su različitim kombinacijama analizatora ostvareni novi hibridni instrumenti. Sve to dovelo je do novih, do tada nepoznatih, primjena masene spektrometrije [35].

Osnovni dijelovi spektrometra masa su sustav za unošenje uzorka, ionski izvor, analizator masa, detektor te sustav za obradu signala i prikaz rezultata (slika 7.). Uzorak se u

spektrometar masa može unositi izravno (engl. *Direct sample injection*, DI) ili iz uređaja koji je vezan sa spektrometrom masa kao što su LC i GC kromatografi, uređaj za kapilarnu elektroforezu (engl. *Capillary electrophoresis*, CE) ili uređaj za analizu s injektiranjem u protok (engl. *Flow injection analysis*, FIA). Nakon unošenja uzorka, idući korak je ionizacija molekula u ionskom izvoru (ionizatoru). Nastali ioni se provode kroz analizator koji razdvaja ione u prostoru i/ili vremenu. Iz analizatora, ionu idu na detektor gdje proizvode električni signal koji se registrira u sustavu za obradu signala te dobivamo konačni prikaz rezultata [2].



Slika 7. Dijelovi spektrometra masa

3.3.1. IONSKI IZVOR

Ionski izvor je dio spektrometra u kojemu se molekule prevode u ione. Proces ionizacije obično uključuje dovođenje energije molekuli i pri tome se iz molekule izbacuje jedan ili više elektrona te nastaju ioni u plinskoj fazi:

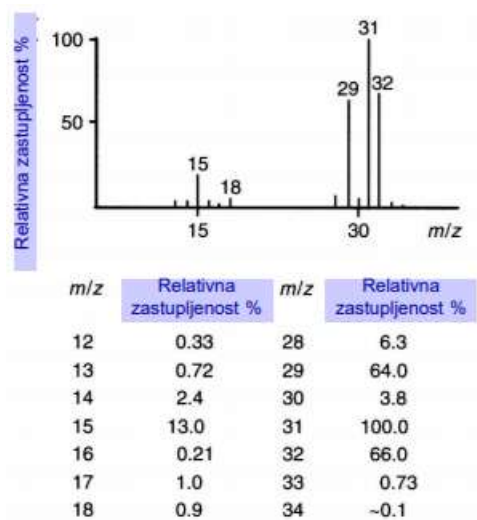


Ovakav molekularni ion obično je podložan fragmentaciji. Zbog toga što je to radikalski kation s neparnim brojem elektrona, može fragmentirati tako da nastaje radikal i ion s parnim brojem elektrona ili neutralna molekula i novi radikalski kation (EE-ion s parnim brojem elektrona, OE-ion a neparnim brojem elektrona, R-radikal, N-neutralna molekula):





Ove dvije vrste iona imaju različita kemijska svojstva. Svaki od tih nastalih primarnih produkata nastalih iz molekulskog iona mogu također fragmentirati. Svi nastali ioni se u masenom spektrometru razdvajaju na temelju omjera njihove mase i naboja (m/z omjer) i detektiraju se proporcionalno njihovoj zastupljenosti te na taj način dobivamo spektar masa. Spektar masa može biti prikazan u obliku grafa ili tablice (slika 8.). Neovisno o tome o kojem se prikazu radi, najučestaliji (najintenzivniji) pik u spektru se naziva osnovni pik i njemu se pripisuje normalizirani intenzitet od 100%, a ostalim pikovima se pripisuju proporcionalne vrijednosti kao postotci osnovnog pika. Kod grafičkog prikaza X-os predstavlja mase dobivenih iona analiziranog spoja, dok Y-os predstavlja zastupljenost pojedine ionske vrste.



Slika 8. EI-MS spektar metanola [36]

Masa se izražava u atomskim jedinicama mase (u), a naboj u elementarnim jedinicama naboja (e). Zbog jednostavnosti predložena je nova jedinica, Thomson (Th):

$$1 \text{ Th} = 1 u / e = 1,036426 \cdot 10^{-8} \text{ kg C}^{-1} \quad (16)$$

Ioni nam daju informaciju o strukturi i prirodi molekule od koje su potekli. U spektru čistog spoja, molekulski ion, ako postoji, pojavljuje se kod najveće vrijednosti m/z (slijede ioni koji sadrže teže izotope) i daje molekularnu masu spoja. Postoje različiti načini kako se može definirati i na taj način izračunati masa atoma, molekule ili iona. Za stehiometrijske proračune kemičari koriste prosječnu masu izračunatu koristeći atomsku težinu, koja je ponderirani prosjek atomske mase različitih izotopa svakog elementa u molekuli. U masenoj spektrometriji općenito se koristi nominalna masa ili monoizotopna masa. Nominalna masa za

pojedini element je maseni broj najzastupljenijeg izotopa tog elementa u prirodi, a za ion ili molekulu to je zbroj nominalnih masa atoma elemenata od kojih se sastoji. Točne mase izotopa zapravo ne odgovaraju masenom broju i nisu cijeli brojevi, one se malo razlikuju od zbroja masa čestica od kojih su građeni (protona, elektrona i neutrona). Te razlike, koje se nazivaju maseni defekti, ekvivalentne su energiji vezanja koja te čestice drži zajedno. Monoizotopna masa uzima u obzir te masene defekte i računa se koristeći točnu masu (engl. *Exact mass*) najzastupljenijeg izotopa pojedinog elementa od kojeg je promatrana molekula građena. Monoizotopna masa koristi se kad je eksperimentalno moguće razlikovati pojedine izotope, a prosječna masa se koristi kada to nije moguće. Korištenje nominalne mase se ne preporučuje osim ako se radi o spojevima male mase koji od elemenata sadrže samo ugljik, vodik, dušik, kisik i sumpor da bi se izbjegle moguće pogreške.

Danas se koristi velik broj ionizacijskih tehnika u masenoj spektrometriji. Prilikom ionizacije najvažniji čimbenici su unutarnja energija koja se prenosi za vrijeme procesa ionizacije i fizikalno-kemijska svojstva analita koji može biti ioniziran. Neke ionizacijske tehnike su bogatije energijom i zbog toga dolazi do nastajanja velikog broja fragmenata, a druge tehnike su slabije i proizvode samo ione pojedine molekulske vrste. Neke od tehnika koje se danas koriste su [35]:

- Ionizacija elektronima (engl. *Electron Ionization*, EI)
- Kemijska ionizacija (engl. *Chemical Ionization*, CI)
- Ionizacija u polju(engl. *Field Ionization*, FI)
- Bombardiranje brzim atomima (engl. *Fast Atom Bombardment*, FAB)
- Maticom potpomognuta laserska desorpcijska ionizacija (engl. *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization*, MALDI)
- Ionizacija pri atmosferskom tlaku(engl. *Atmospheric Pressure Ionization*, API)
- Ionizacija zahvatom elektrona (engl., *Electron Capture Ionization*, ECI)

3.3.2. ANALIZATOR MASA

Nakon što nastanu ioni u plinskoj fazi, potrebno ih je odvojiti u skladu s njihovim masama, koje se moraju odrediti. S obzirom na to da postoji velik broj različitih vrsta ionskih izvora, razvijeno je i nekoliko vrsta analizatora masa. Odvajanje iona u analizatoru može se temeljiti na različitim principima (tablica 3.). Svi oni koriste statičko ili dinamičko električno i magnetsko polje, pojedinačno ili u kombinaciji. Većina razlika, između drugačijih vrsta

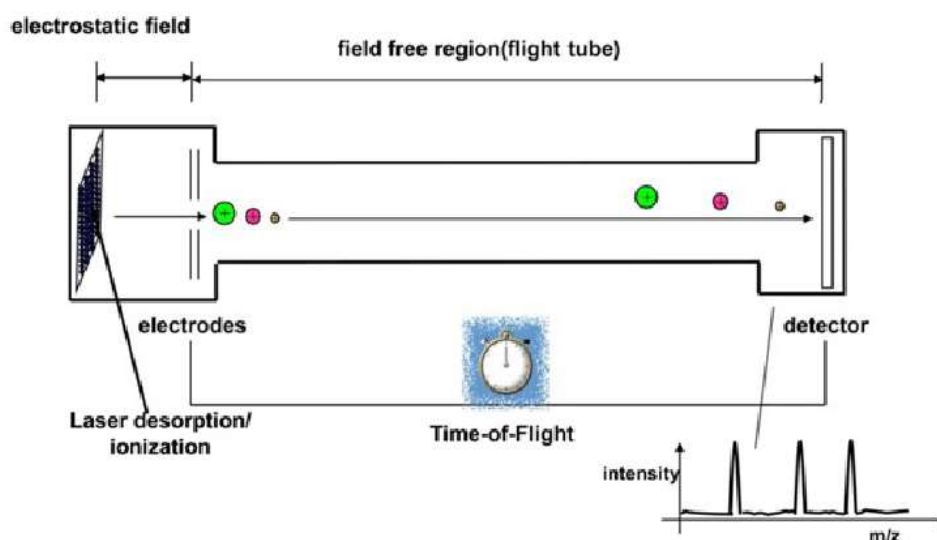
analizatora koji se uobičajeno koriste, leži u načinu na koji se navedena polja koriste da bi se postiglo odvajanje [35].

Tablica 3. Osnovne vrste analizatora masa koji se koriste u masenoj spektrometriji

Vrsta analizatora	Oznaka	Princip odvajanja
Magnetni (sektorski)	B	Moment
Kvadrupolni	Q (engl. <i>Quadrupole</i>)	m/z (stabilnost putanje)
Brzinski s mjerenjem vremena preleta	ToF (engl. <i>Time of Flight</i>)	Brzina (vrijeme preleta)
Ionsko-ciklotronski rezonantni	ICR (engl. <i>Ion Cyclotron Resonance</i>)	m/z (rezonantna frekvencija)
Ionska klopka	IT (engl. <i>Ion Trap</i>)	m/z (rezonantna frekvencija)

3.3.2.1. Brzinski analizator s mjerenjem vremena preleta

Brzinski analizator s mjerenjem vremena preleta (engl. *Time of Flight*, ToF) vjerojatno je najjednostavniji analizator masa koji razdvaja ione prema njihovoj brzini preleta, odnosno prema vremenu potrebnom za prelet od mjesta nastanka iona do detektora [2].



Slika 9. Shematski prikaz ToF-a [37]

ToF koristi električno polje za ubrzanje iona nakon čega oni ulijeću u područje u kojemu ne djeluje polje, odnosno u cijev za prelet kroz koju se kreću brzinom koja ovisi o

njihovom m/z omjeru (slika 9.). Ukoliko čestice imaju isti naboj, njihove brzine ovisit će samo o masi. Lakši ioni imat će veću brzinu i stići će prije do detektora od onih s većom masom. Ioni se ubrzavaju u električnom polju poznate jakosti koje im daje odgovarajuću kinetičku energiju. Na temelju vremena preleta, kao ključnog eksperimentalnog parametra, određuje se odnos mase i naboja za pojedinu vrstu iona.

Potencijalna energija nabijene čestice u električnom polju ovisi o naboju čestice i jačini električnog polja, sukladno izrazu:

$$E_p = q \cdot U \quad (17)$$

Veličina E_p predstavlja potencijalnu energiju, q naboj čestice ($q=z \cdot e$), a U razlika potencijala (napon). Kada se električki nabijena čestica ubrza pomoću napona U , njena potencijalna energija se pretvara u kinetičku:

$$E_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (18)$$

Pretvorba potencijalne u kinetičku energiju dovodi do izjednačavanja vrijednosti danih jednadžbama (17) i (18), tj. $E_p = E_k$, iz čega slijedi:

$$q \cdot U = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (19)$$

Brzina nabijene čestice nakon ubrzanja neće se mijenjati ako se ona kreće u cijevi za prelet u kojoj nema djelovanja novog polja. Ona je dana preko vremena t , potrebnog da čestica prijeđe udaljenost d prije nego što dođe do detektora. Dakle t predstavlja vrijeme preleta, a d dužinu puta u cijevi:

$$v = \frac{d}{t} \quad (20)$$

Odnosno, kada se uvrsti u jednadžbu (19):

$$q \cdot U = \frac{1}{2} m \left(\frac{d}{t} \right)^2 \quad (21)$$

Ako u jednadžbu (21) uvrstimo $q=z \cdot e$:

$$z \cdot e \cdot U = \frac{1}{2} m \left(\frac{d}{t} \right)^2 \quad (22)$$

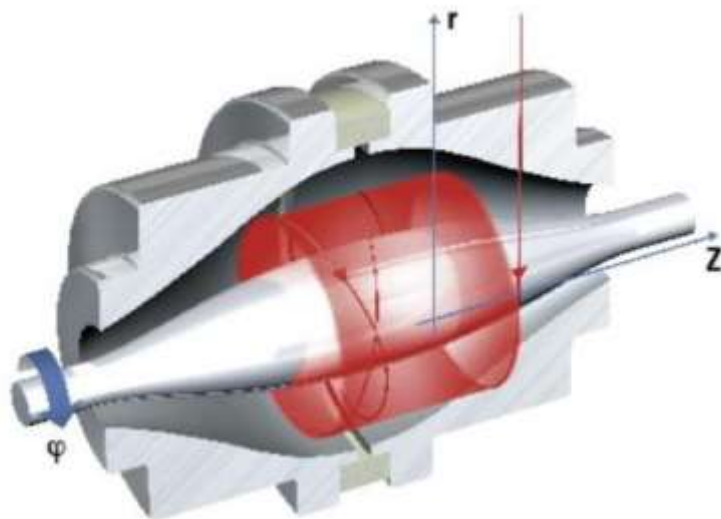
Preuređivanjem izraza (22) dolazimo do:

$$t^2 = \frac{m}{z} \left(\frac{d^2}{2e \cdot U} \right) \quad (23)$$

Ova jednadžba pokazuje da omjer m/z može biti izračunat mjerenjem vremena preleta, odnosno veličine t^2 , obzirom da su veličine u zagradi konstantne. Ova jednadžba također pokazuje da će ion manje mase, uz uvjet da su svi ostali parametri isti, u kraćem vremenu stići do detektora [38].

3.3.2.2. Orbitalna ionska klopka

Orbitalna ionska klopka (engl. *Orbitrap*) je izum znanstvenika Aleksandra Makarova baziran na konceptu ionske klopke. Privukao je veliku pažnju zbog svojih analitičkih karakteristika u smislu rezolucije, preciznosti određivanja masa, relativno male veličine i povoljne cijene. Princip rada temelji se na elektrostatičkom polju kojeg stvaraju dvije elektrode, središnja vretenasta i vanjska u obliku cijevi, u kojemu su zarobljeni ioni. Prostor između unutrašnje i vanjske elektrode čini komoru za mjerenje i povezan je sa sustavom vakum pumpi koji omogućava uvjete visokog vakuma (oko 10^{-6} Pa). Kada se nađu u električnom polju orbitrapa, pojedine skupine iona određenog m/z omjera počinju koherentno oscilirati. Ioni kruže po kompleksnim putanjama u obliku spirale oko centralne elektrode i istovremeno osciliraju duž središnje osi (slika 10.)



Slika 10. Poprečni presjek orbitalnog analizatora masa

Svi ioni imaju istu amplitudu, ali osciliraju različitim frekvencijama. Ioni osciliraju na tri različite frekvencije duž tri polarne koordinate, r , φ i z , i to su frekvencija radijalnog

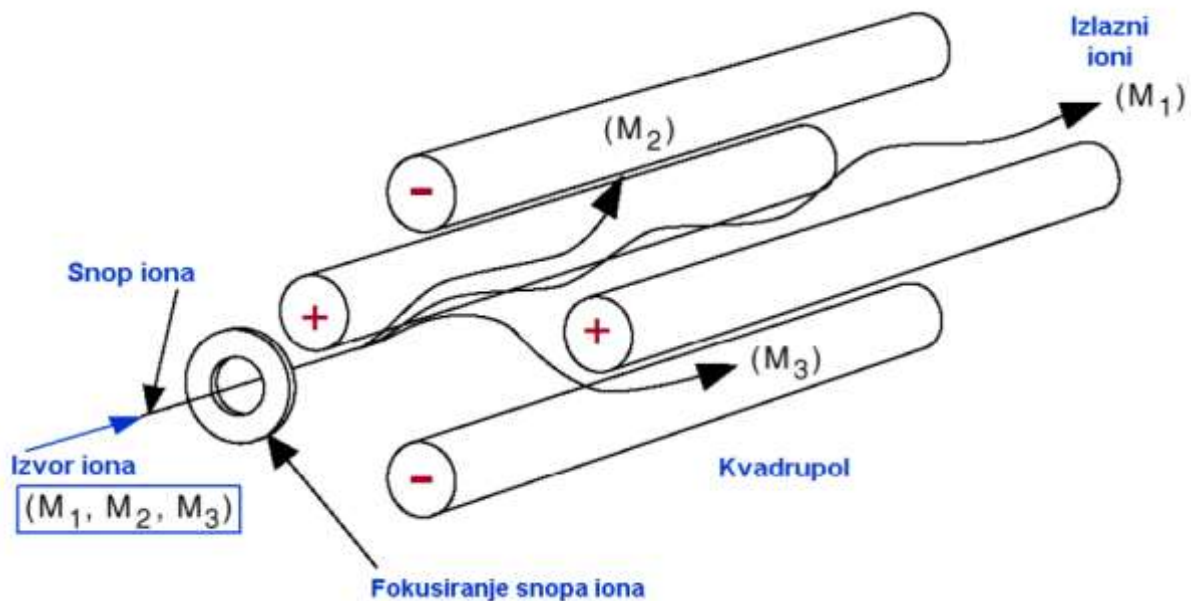
osciliranja ω_r , frekvencija rotacije ω_ϕ , i frekvencija aksijalnog osciliranja ω . Samo aksijalna frekvencija, dana jednadžbom:

$$\omega = \sqrt{\frac{z}{m}} \quad (24)$$

koristi se za analizu masa, jer ne ovisi o energiji i prostornom razmještanju iona. Ona je obrnuto proporcionalna odnosu mase i naboja iona i može se pretvoriti u maseni spektar Fourierovom transformacijom signala. Upravo činjenica da je m/z vrijednost iona funkcija frekvencije, parametra koji se može mjeriti sa vrlo visokom preciznošću, omogućava visoku rezoluciju [39].

3.3.2.3. Kvadrupolni analizator masa

Kvadrupolni analizator masa (engl. *Quadrupole*, Q) je dosad bio najviše upotrebljavan. Odjeljivanje u njemu posljedica je kretanja iona u dinamičkome električnom polju i ovisi izravno o omjeru m/z [2]. Kvadrupolni analizatori sastoje se od leća za fokusiranje snopa iona, četiri šipke i detektora (slika 11.).



Slika 11. Kvadrupolni analizator masa [40]

Ioni koji nastaju u ionizacijskoj komori dovode se u vakumirani prostor između šipki i taj dio u kojemu se ioni razdvajaju sastoji se od četiri paralelne šipke koje stvaraju oscilirajuće električno polje. Primjenom izmjeničnog i istosmjernog napona duž zajedničke osi šipki

kvadrupola moguće je filtrirati ione ovisno o vrijednostima omjera mase i naboja. Možemo reći da je kvadrupol „filtrar“ mase, jer za određenu vrijednost električnog polja propušta ione samo jedne vrijednosti m/z . Naime, samo ioni s određenim vrijednostima omjera m/z za vrijeme prolaska kroz električno polje rezoniraju s kvadrupolnom frekvencijom, dok ostali ioni nemaju stabilnu putanju i zbog toga se ne kreću u smjeru detektora. Kvadrupol je posebno pogodan za spregnute tehnike zbog brzine skeniranja koju je njime moguće postići, a glavni mu je nedostatak manja rezolucija nego kod ostalih vrsta analizatora [35,40].

3.3.3. DETEKTORI

Ioni prolaze kroz analizator masa i nakon toga moraju biti detektirani i transformirani u signal koji je moguće koristiti, a to se događa na detektoru. Detektori mogu generirati električnu struju, iz upadajućih iona, koja je proporcionalna njihovoj zastupljenosti. Danas postoji nekoliko vrsta, a odabir odgovarajućeg detektora ovisi o dizajnu instrumenta i analitičkoj primjeni za koju će se koristiti. Različiti pristupi se koriste za detekciju iona, a najčešće se temelje na njihovom naboju, masi ili brzini [35]. U modernim se MS instrumentima kao detektori najčešće upotrebljavaju Faradayev kolektor, multiplikator elektrona, fotomultiplikator ili scintilacijski detektor [2].

3.4. SPREGNUTE TEHNIKE

Da bi se mogli analizirati kompleksni uzorci separacijske metode kao što su GC i LC se kombiniraju s masenom spektrometrijom. Odvojeni uzorci moraju biti jedan za drugim uvedeni u spektrometar, bilo u plinovitom stanju za GC-MS (engl. *Gas chromatography-mass spectrometry*, GC-MS) ili u otopini za LC-MS (engl. *Liquid chromatography mass spectrometry*, LC-MS). To se može odvijati na dva načina: tako da se odijeljene komponente prikupljaju i zatim se naknadno analiziraju ili kromatograf može biti direktno spojen na spektrometar i maseni spektri se dobivaju dok se spojevi smjese eluiraju. Najočiglednija prednost vezanja tehnike odjeljivanja s masenom spektrometrijom je dobivanje spektra koji se koristi za identifikaciju izoliranog spoja [35]. Trenutačno je najveći napredak postignut u primjeni LC-MS tehnike. Najveća prepreka rutinskoj primjeni LC-MS bila je nedostatak odgovarajućeg sučelja između tekućinske kromatografije i spektrometra masa. Razvojem

ionizacije pri atmosferskom tlaku (API) riješena su ograničenja, poput oskudnih strukturnih informacija ili slabe osjetljivosti.

Osim vezanja kromatografije sa spektrometrijom masa, danas se koriste i hibridni spektrometri koji povezivanjem više različitih tehnika analize masa u jednome instrumentu daju više informacija o uzorku, uz istovremeno znatno smanjenje trajanja analize. Među njima se ističu kvadrupol-brzinski analizator masa (Q-ToF) i kvadrupol-linearna ionska klopka (Q-LIT) jer su vrlo moćni alati za ciljanu analizu onečišćivala u okolišu. Ovi hibridni instrumenti omogućavaju istovremeno određivanje izvornih spojeva, ali i njihovih transformacijskih produkata u jednoj analizi što daje veći stupanj sigurnosti u identifikaciji analiziranih onečišćivala. Pogodna alternativa Q-ToF instrumentima je Orbitrap, instrument visoke razlučivosti koji omogućuje točno mjerenje mase, identifikaciju transformacijskih produkata i pretraživanje širega raspona masa, no nedostatak mu je visoka cijena te zbog toga još nije u širokoj primjeni.

Ove metode koriste se primjerice za identifikaciju i kvantifikaciju pesticida. Dominanta metoda je LC-MS koja se koristi za identifikaciju polarnih i toplinski nestabilnih sastojaka pesticida jer omogućava brzu, jednostavnu i uspješnu analizu. GC-MS je također u upotrebi za odjeljivanje i detekciju mnogih toplinski stabilnih, polarnih ali i nepolarnih sastojaka. Slično kao i kod ostalih onečišćivala, ni kod pesticida nije dovoljno analizirati samo ciljane spojeve već i njihove transformacijske produkte. U tu svrhu najčešće se koristi brzinski analizator masa koji mjeri vrijeme preleta (ToF), ali i hibridni Q-ToF sustavi koji se odlikuju velikom točnošću mjerenja masa i visokom osjetljivošću te na taj način omogućavaju pouzdanu identifikaciju velikog broja međuprodukata razgradnje jednom kromatografskom analizom. Slična je situacija i kod analize farmaceutika. GC-MS može se primjenjivati samo na ograničen broj nepolarnih i hlapljivih tvari te se zbog toga češće koristi LC uz detekciju hibridnim spektrometrima masa. Osim za farmaceutike i pesticide, ove tehnike imaju niz drugih primjena u analizi tragova specifičnih skupina onečišćivala kao što su hormoni, kontracepcijska sredstva, sredstva za zaštitu od UV zračenja, opojne droge, površinski aktivna sredstva i mnoga druga onečišćivala. Općenito primjena naprednih GC-MS i LC-MS tehnika u analizi okoliša omogućava određivanje velikog broja spojeva, no većina je današnjih analitičkih metoda usmjerena na određivanje izvornih spojeva i rijetko obuhvaća njihove metabolite i transformacijske produkte. Da bismo mogli razumijeti učinke određenih onečišćivala na okoliš potrebna je kvalifikacija međuprodukata razgradnje pojedinih spojeva i razumijevanje njihovih reakcijskih putova. Takva analiza vrlo složenih uzoraka iz okoliša trebala bi omogućavati istovremeno određivanje izvornih spojeva, ali i njihovih

transformacijskih produkata što je omogućeno uvođenjem instrumenata kao što su Orbitrap, ToF, Q-ToF i Q-LIT. Za očekivati je da će se kemijska analiza okoliša sve više usmjeravati prema analizi metabolita i transformacijskih produkata. Glavni nedostatak konvencionalnog pristupa analizi okoliša je praćenje poznatih spojeva jer se zanemaruje razvoj metoda za određivanje novih, nedovoljno istraženih, onečišćivala [2].

4. ZAKLJUČAK

Posljednjih nekoliko desetljeća, značajna pažnja usmjerena je na organska mikroonečišćivala prisutna u vodama, ali i na njihove transformacijske produkte. Također sve se više istražuju nova onečišćivala koja uključuju širok spektar različitih kemijskih spojeva. Njihova sve veća prisutnost u okolišu, otpadnim vodama, a čak i u vodi za piće, je prepoznata kao veliki ekološki problem čije posljedice još nisu u potpunosti jasne. Konvencionalnim načinima obrade vode se vrlo često ne postiže potpuno uklanjanje ovakvih postojanih onečišćivala, što rezultira njihovim ispuštanjem u okoliš. Unazad nekoliko godina napredni oksidacijski procesi, temeljeni na proizvodnji vrlo reaktivnih radikala, privukli su mnogo pažnje kao učinkovit način uklanjanja velikog broja organskih onečišćivala iz vode. Međutim, iako je primjena AOP-a omogućila znatno smanjenje prisutnosti onečišćujućih tvari u vodama, kvalitacija međuprodukata koji nastaju za vrijeme procesa razgradnje postaje sve važnija za procjenu utjecaja na okoliš, obzirom da postoje određene supstance kod kojih se primjenom AOP-a ne postiže potpuna mineralizacija. Postoje brojna istraživanja koja ukazuju na činjenicu da prilikom AOP razgradnje mogu nastati nepoželjni i za okoliš štetni međuprodukti, toksičniji od matičnih spojeva od kojih potječu. Upravo iz tog razloga je potrebna potpuna strukturna analiza međuprodukata AOP razgradnje različitih onečišćivala, a taj proces zahtjeva napredne analitičke metode koje kombiniraju visoku učinkovitost odvajanja s maksimalnim strukturnim informacijama. Danas se za tu svrhu najčešće koriste spregnute tehnike GC-MS i LC-MS i instrumenti kao što su Orbitrap, ToF, Q-ToF i Q-LIT kojima je moguće u jednoj analizi odrediti izvorne spojeve ali i transformacijske produkte. Također su provedena istraživanja kojima je dokazano da se prilagodbom procesnih parametara mogu postići zadovoljavajući rezultati u smislu smanjene proizvodnje štetnih međuprodukata te se kemijska analiza koristi i u svrhu optimizacije samog procesa. Dakle, kvalitativna analiza izvornih spojeva, ali i transformacijskih produkata pojedinih onečišćivala, ključna je za razumijevanje reakcijskih putova AOP razgradnje, te samim time i za procjenu učinkovitosti, praćenje i optimiranje AOP procesa, te bi kao takva trebala biti sastavni dio njihova provođenja.

5. LITERATURA

1. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2009_12_153_3744.html (pristup 16. srpnja 2019.)
2. Kaštelan-Macan, M., Petrović, M., Analitika okoliša, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
3. <https://www.alliedacademies.org/articles/water-pollution-and-human-health.pdf> (pristup 16. srpnja 2019.)
4. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=LEGISSUM%3A121279> (pristup 16. srpnja 2019.)
5. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/hr/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0105> (pristup 17. srpnja 2019.)
6. Tilley, E., Ulrich, L., Lüthi, C., Reymond, Ph., Zurbrügg, C., Compendium of Sanitation Systems and Technologies – (2nd Revised Edition), Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag), Duebendorf, 2014.
7. Briški F., Zaštita okoliša, Element, Zagreb, 2016.
8. Zrnčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvatske vode **24** (2016) 119-136.
9. Lončarić Božić, A., Obrada industrijskih otpadnih voda, Predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
10. Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, Interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
11. Cesaro, A., Naddeo, V., Belgiorno, V., Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems, J Bioremed Biodeg, **4** (2013) 208-220.
12. Andrezzi, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, **53** (1999) 51–59
13. <https://pdfs.semanticscholar.org/e165/f3fa23655a2af6ec0a7870b2d1982809d303.pdf> (pristup 21. srpnja 2019).
14. Vujević, D. Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

15. Armstrong, D.A., Huie, R. E., Lyman, S., H. Koppenol, W. H., Merényi, G., Neta, P., Stanbury, D. M., Steenken, S., Wardman, P., Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals, *Bio. Inorg. React. Mech.* **9** (2013) 59–61.
16. Carey, J. H., An introduction to AOP for destruction of organics in wastewater, *Water Pollut. Res. J. Can.*, **27** (1992) 1–21.
17. Munka, S., Pročišćavanje otpadnih voda-danas i sutra, Predavanja, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
18. Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G., Canonica, S., von Gunten, U., Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂, *Water Research*, **40**(20) (2006) 3695–3704.
19. Schulte, P., Bayer, A., Kuhn, F., Luy, T., Volkmer, M., H₂O₂/ O₃, H₂O₂/ UV And H₂O₂/ Fe²⁺Processes For The Oxidation Of Hazardous Wastes, *Ozone: Science & Engineering*, **17**(2) (1995) 119–134.
20. bit.ly/2kw9O99 (pristup 25. srpnja 2019.)
21. A.J.M. Horvat, K. Margeta, Instrumentalna analiza, Radni materijal za internu upotrebu, Zagreb, 2009.
22. Mutavdžić Pavlović, D., Procesna i instrumentalna analiza, Predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
23. Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A., d'Ischia, M., Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine, *Chemosphere*, **54**(4) (2004) 497–505.
24. Zazo, J. A., Casas, J. A., Molina, C. B., Quintanilla, A., Rodriguez, J. J., Evolution of Ecotoxicity upon Fenton's Oxidation of Phenol in Water, *Environmental Science & Technology*, **41** (2007) 7164–7170.
25. Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Rodríguez, J.J., Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent, *Environmental Science & Technology*, **39** (2005) 9295–9302.
26. De Witte, B., van Langenhove, H., Demeestere, K., Dewulf, J., Advanced Oxidation of Pharmaceuticals: Chemical Analysis and Biological Assessment of Degradation Products. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **41** (2011) 215–242
27. Kromatografsko nazivlje : IUPAC preporuke 1993. i 1998. / preveli i uredili Štefica Cerjan-Stefanović, Vlasta Drevenkar, Blaženka Jurišić, Marica Medić Šarić, Mira

- Petrović, Nikola Šegudović, Vlado Švob, Srećko Turina. Zagreb : Hinus ; Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa ; Hrvatsko kemijsko društvo, 1999.
28. http://anuragaja.staff.ipb.ac.id/files/2017/05/1_Prinsip-dasar-kromatografi.pdf (pristup 21. kolovoza 2019.)
 29. https://www.hkmb.hr/clanovi/tecajevi/2018/Analiticke%20tehnike/prezentacije/05_Dario%20Mandic%20-%20Uvod%20u%20kromatografske%20separacije.pdf (pristup 22. kolovoza 2019.)
 30. <http://www.kemija.unios.hr/nastava/nastavni-materijali/> (pristup 22. kolovoza 2019.)
 31. <https://petraratajc.com/2017/03/18/gcms/> (pristup 22. kolovoza 2019.)
 32. Meyers R., Encyclopedia of physical science and technology - Third edition, Ramtech Limited, Kalifornija, 2001.
 33. https://books.google.hr/books?id=MrHMeDmaLPwC&printsec=frontcover&hl=hr&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false (pristup 23. kolovoza 2019.)
 34. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-layout-of-a-HPLC-system_fig1_307971644 (pristup 22. kolovoza 2019.)
 35. Stroobant V., de Hoffmann E., Mass Spectrometry Principles and Applications Third Edition, Wiley, 2007.
 36. https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/12_AK2_MS_krom.pdf (pristup 23. kolovoza 2019.)
 37. https://www.researchgate.net/figure/Diagrammatic-illustration-of-the-basic-principles-and-components-of-a-MALDI-ToF-mass_fig1_324890095 (pristup 24. kolovoza 2019.)
 38. https://www.researchgate.net/publication/262116138_Masena_spektrometrija (pristup 24. kolovoza 2019.)
 39. Tripković M., T., Analiza proteinskih veziva u umetničkim delima metodama masene spektrometrije, doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2017.
 40. https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/13_AK2_MS_i_spregnute_tehnike.pdf (pristup 25. kolovoza 2019.)

ŽIVOTOPIS

Sandra Romac [REDACTED] završava Osnovnu školu Kustošija i X. gimnaziju "Ivan Supek". U tom razdoblju polaže DELF - certificirani ispit iz francuskog jezika. 2016. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije kao redovna studentica sveučilišnog preddiplomskog studija Kemijsko inženjerstvo. U veljači 2019. postaje demonstratorica na Zavodu za analitičku kemiju te sudjeluje na I. Studentskom kongresu o inženjerstvu materijala, e-SKIM 2019. U ožujku 2019. pohađa stručni seminar na temu razvoja ekološki prihvatljivog transporta na francuskom sveučilištu CentraleSupélec u Gif-sur-Yvetteu. U svibnju 2019. aktivno sudjeluje u organizaciji stručnog seminara na temu obnovljivih i neobnovljivih izvora energije u Zagrebu. Iste godine postaje član upravnog odbora studentske udruge BEST Zagreb te sudjeluje u organizaciji finala najvećeg europskog inženjerskog natjecanja, EBEC-a, u Torinu. Za vrijeme studija stručnu praksu odradila je u Ru-Ve d.o.o.