

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za opću i anorgansku kemiju

Radna verzija

**PREDVIĐANJE KEMIJSKIH VRSTA
KOMPJUTERSKIM MODELIRANJEM
programskim paketom
VISUAL MINTEQA**

Priredila: dr. sc. Lidija Furač

Sadržaj:

1. UVOD.....	3
2. TEORETSKI DIO	
2.1. Termodinamička ravnoteža.....	4
2.1.1. Termodinamičke konstante ravnoteže.....	6
2.2. Metoda za računanje složenih ravnotežnih kemijskih sustava.....	10
2.2.1. Konstante ravnoteže	11
2.2.2. Bilanca mase.....	11
2.2.3. Ukupna bilanca mase	12
2.2.4. Bilanca naboja.....	13
2.2.5. Bilanca protona.....	13
2.2.6. Ukupna bilanca protona.....	14
2.3. Ravnoteža karbonata u okolišu.....	15
2.4. Ravnoteža na graničnim površinama čvrsto/tekuće.....	17
2.4.1. Specifična adsorpcija.....	17
2.4.2. Površinsko kompleksiranje	19
2.4.3. Model konstantne kapacitivnosti (CCM).....	26
2.4.4. Model dvostrukog sloja (DLM).....	28
2.4.5. Model trostrukog sloja (TLM).....	29
3. Vodič kroz programski paket VISUAL MINTEQ	31
4. Literatura.....	58

1. UVOD

Zadnjih desetljeća, razvojem tehnologije i industrijalizacije, svijet se susreće sa velikim problemom onečišćenja i zagađenja okoliša uključujući atmosferu, podzemne vodotokove i tla. Predvidjeti otpuštanje i pokretljivost zagađivača i /ili onečišćivača u okoliš kompleksna je zadaća koja zahtjeva dobro poznavanje i razumijevanje fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa koji su odgovorni i koji kontroliraju njihovu pokretljivost.

Veliki napredak, u ovoj problematici, postignut je razvojem matematičkih modela koji opisuju utjecaj kompetirajućih procesa i reakcija na cjelokupno ponašanje zagađivača i onečišćivača. Različiti matematički modeli uključuju godine iscrpnih znanstvenih istraživanja i danas mogu predvidjeti ponašanje zagađivača u različitim uvjetima, a sastavni su dio razvijenih kompjutorskih geokemijskih programskih paketa. Računalnom primjenom matematičkih modela, danas je moguće gotovo trenutno izvesti kompleksne proračune koji bi inače trajali mjesecima. Geokemijski modeli mogu računati: ravnotežne koncentracije između otopljenih i adsorbiranih vrsta, aktivite kemijskih vrsta, količine i vrste otopljenih ili istaloženih minerala, količine i vrste adsorbiranih kompleksnih vrsta na minerale i organske tvari (npr. huminske) uključujući adsorpcijske izoterme i modele površinskog kompleksiranja. Na taj način računalo određuje kemijske vrste čime simulira i opisuje mogući proces otpuštanja u okoliš ili podzemne vodotokove.

U sve proračune, moguće je uključiti i različite redoks reakcije te reakcije otapanja plinova. Programski paketi sadrže i velike baze podataka, a nude i mogućnost kreiranja vlastitih baza sa svojim eksperimentalno određenim ravnotežnim konstantama.

Geokemijski programski paket Visual Minteq razvio je profesor Jon Petter Gustafsson sa KTH (Royal Institute of Technology, Department Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden), a proizašao je iz programa MINTEQA2 kojeg je razvila Američka agencija za zaštitu okoliša (USEPA, U. S. Environmental Protection Agency). Za uspješnu primjenu i korištenje programskog paketa potrebno je dobro vladati temeljnim teoretskim znanjima ravnoteža koje se javljaju u okolišu (ravnoteže na granicama faza čvrsto/kapljevina, atmosfera/kapljevina, ravnotežama u vodeenim otopinama). Programski paket Visual Minteq dostupan je kao besplatan na web stranici <http://vminteq.lwr.kth.se/download/> Danas na tržištu postoje još i drugi programski paket PHREEQC, MINEQUL, FITEQL, CD MISIC.

U daljnjim poglavljima objasniti će se temeljni termodinamički principi bitni za ravnotežne reakcije koje se javljaju na granicama faza, a koji su prijeko potrebni u kompjuterskom modeliranju. Bitno je napomenuti da modeli predviđaju konačno stanje sustava, ali ne i brzinu kojom se procesi dešavaju. Isto tako, modeli su rezultat teorijskih predviđanja temeljenih na teorijskim principima i eksperimentalnim podacima te u stvarnom vrlo složenom okolišu (tlu, sedimentu) u kojem su neke reakcije kinetički izuzetno spore i nepovratne dolazi do odstupanja od predviđanja.

2. TEORETSKI DIO

2.1. Termodinamička ravnoteža

Gotovo sve kemijske reakcije su povratne, što znači da produkti reakcije ponovno reagiraju dajući reaktante. Tako se između svih sastojaka sustava odnosno reaktanata i produkata uspostavlja kemijska ravnoteža. Neku kemijsku reakciju, općenito možemo prikazati na sljedeći način:



Termodinamička konstanta ravnoteže (K°) za navedenu reakciju definirana je kao:

$$K^\circ = \frac{\{A_a B_b\}}{\{A\}^a \{B\}^b} \quad (2)$$

gdje { } zagrade predstavljaju **aktivitet reaktanata** A i B te **produkta** AB, a oznaka K° uvjete standardnog stanja.

Termodinamička konstanta ravnoteže (K°) ovisi o temperaturi i tlaku, a standardni uvjeti kod kojih je definirana termodinamička konstanta ravnoteže jesu temperatura od 298,15 K i tlak od 1 atm (101325 Pa). Potrebno je naglasiti da je aktivitet vrste u čvrstoj fazi jedan. Odnos između promjene standardne slobodne Gibbsove energije i standardne termodinamičke konstante ravnoteže pojedinih vrsta dan je jednadžbom:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (3)$$

gdje je R opća plinska konstanta koja iznosi $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a T je apsolutna temperatura u kelvinima. Poznavajući slobodnu Gibbsovu energiju (ΔG°) može se izračunati ravnotežna konstanta (K°).

Aktivitet tvari (a) je djelotvorna koncentracija neke tvari u otopinama elektrolita. U idealnoj otopini na čestice otopljene tvari djeluju samo molekule otapala, dok kod realnih otopina Coulombove privlačne sile između iona u otopini rastu s povećanjem naboja iona i povećanjem njihove koncentracije, čime se smanjuje efektivna koncentracija iona u otopini.

Jednažba (2) definira termodinamičku konstantu ravnoteže (K^0) pri čemu se **aktivitet vrsta** $\{a_i\}$ definira kao umnožak ukupne koncentracije vrste $[c_i]$ i **koeficijenta aktiviteta** (γ_i):

$$\{a_i\} = \gamma_i * [c_i] \quad (4)$$

Aktivitet i koeficijent aktiviteta bezdimenzijske su veličine. Aktivitet je jednak koncentraciji tek u vrlo razrijeđenim otopinama. Za čvrste tvari uzima se da je aktivitet jednak jedinici. Koeficijent aktiviteta može se izračunati na nekoliko načina iz odgovarajućih jednažbi, a jedna od njih je **proširena Debye-Huckel-ova**:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \right) \quad (5)$$

gdje je $A = 1,82 * 10^6 * (\epsilon T)^{-3/2}$ ($A \sim 0,51$ pri temperaturi od 298 K), $B = 50,3 * (\epsilon T)^{-1/2}$, ϵ je konstanta dielektričnosti i iznosi 78,3 za vodu pri 298 K, z_i jest naboj iona, T je apsolutna temperatura u K, I je ionska jakost otopine (mol dm^{-3}), a je parametar iona. Ionska jakost otopine dana je izrazom:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (6)$$

gdje je c_i koncentracija iona u mol dm^{-3} . Koeficijent aktiviteta se smanjuje s povećanjem ionske jakosti otopine i naboja iona.

Koeficijent aktiviteta može se računati i iz **Davisova jednažbe** koja predstavlja empirijsko proširenje Debye-Huckelove teorije gdje su parametri koji ovise o veličini iona jednaki za svaki nabijeni ion :

$$\log \gamma_i = -AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,24I \right) \quad (7)$$

U svrhu modeliranja poželjnije je koristiti Davis-ovu jednažbu jer je potrebno poznavati samo ionsku jakost otopine i naboj vrsta koje su potrebne za račun koeficijenta aktiviteta. Postoje slučajevi kada aktivitet neutralnih vrsta nije 1, kao npr. kod $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ te se koeficijent aktiviteta tada računa Helgesonovom jednažbom:

$$\log \gamma_i = \alpha_1 * I \quad (8)$$

gdje je $\alpha_1 = 0,1$.

Korištenjem koeficijenta aktiviteta, termodinamički oblik jednažbe može biti izražen preko koncentracije i koeficijenta aktiviteta (γ_i):

$$K^o = \frac{\gamma_{AB}[A]^a[B]^b}{\gamma_A^a[A]^a\gamma_B^b[B]^b} \quad (9)$$

Koncentracijska konstanta ravnoteže (K_c) koja je termodinamički ovisna može biti izražena i kao funkcija prave termodinamičke konstante (K^o)[11]:

$$K_c = \frac{[AB]}{[A][B]} = K^o \cdot \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_{AB}^a} \quad (10)$$

gdje je K_c koncentracijska konstanta ovisna o ionskoj jakosti.

Iz prethodno navedenih jednažbi zaključuje se da je bez obzira na jednažbu kojom se koeficijent aktiviteta računa, ključni parametar ionska jakost koja se može izračunati iz eksperimentalnih podataka. Mnoge od ravnotežnih konstanti koje se mogu pronaći u raznim literaturama izračunate su kod temperature od 298,15 K.

Standardno stanje odnosno koeficijent aktiviteta za čistu tvar u čvrstom stanju kod $p = 1 \text{ atm}$ i specifične temperature je $a = c = \gamma = 1$.

2.1.1. Termodinamičke konstante ravnoteže

Konstante nastajanja kompleksa(β)

Reakcije koje se dešavaju između metala (Me) i liganda (L) uvijek uključuju izmjenu protona, a mogu se općenito prikazati jednažbom:



Parametri p, q i r predstavljaju stehiometrijske koeficijente kemijskih komponenti, a često se koriste i kao indeksi pored simbola koji se koriste za **konstante nastajanja kompleksa(β)**.

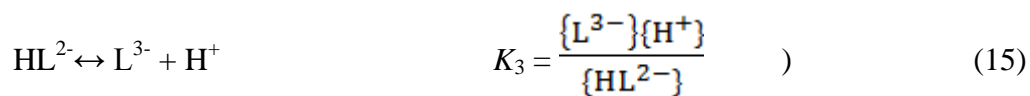
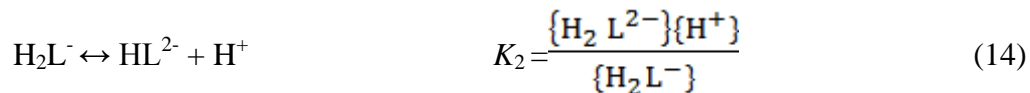
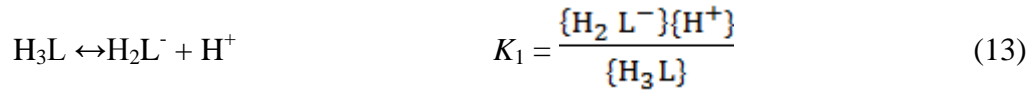
Konstanta ravnoteže nastajanja kompleksa tada glasi:

$$\beta_{p,q,r} = \frac{\{\text{H}_p\text{Me}_q(\text{H}_n\text{L})_r^{p+qz}\}}{\{\text{H}^+\}^p\{\text{Me}^{z+}\}^q\{\text{H}_n\text{L}\}^r} \quad (12)$$

Konstante disocijacije

Disocijacija nekepoliprotionske kiseline (npr. H_3PO_4) može se prikazati kao poliprotionska (tristupanjnska) disocijacija od kojih svaki stupanj disocijacije ima svoju konstantu disocijacije.

Opći prikaz po stupnjevima dan je pojedinačnim konstantama (K_1 , K_2 , K_3)



Reakcija disocijacije poliprotionske kiseline može se napisati i kao ukupna, ukoliko se promatra preko disocijacije protona: te su pojedinačne i **ukupna konstanta** (K) su međusobno povezane:

$$K = K_1 * K_2 * K_3 \quad (16)$$

Kao što je vidljivo konstante ravnoteže mogu se izraziti različito, ali sa stajališta modeliranja poznavanje brojčane vrijednosti konstante potrebno je prije nego što se pristupi samom modeliranju.

Konstanta produkta topljivosti

Topljivost krute faze može se izraziti preko **konstante produkta topljivosti** (K_{so}) koja je definirana umnoškom aktiviteta iona prisutnih u otopini, a ti ioni su isti oni koji čine izvornu krutu fazu. Za primjer možemo uzeti da je kruta faza sastavljena od metala (Me) i liganda (L), pa se reakcija otapanja može pisati kao:



Konstanta produkta topljivosti za navedenu reakciju glasi:

$$K_{so} = \{\text{Me}^{b+}\}^a \{\text{L}^{a-}\}^b \quad (18)$$

Umnožak $\{Me^{b+}\}^a\{L^{a-}\}^b$ u otopini poznat je kao **produkt ionskih aktivnosti** (engl. *ion activity product*, **IAP**). Produkt ionskih aktivnosti koristan je parametar u kemijskom modeliranju kao pokazatelj nezasićenosti, zasićenosti ili prezasićenosti otopine. Naime, pomoću produkta ionskih aktivnosti IAP računa se **indeks zasićenja** (engl. *Saturation index*, **SI**) prema izrazu:

$$SI = \log(IAP/K_{so}) \quad (19)$$

Ako je vrijednost indeksa zasićenja SI pozitivna, otopina je prezasićena, dok negativna vrijednost indeksa zasićenja pokazuje da je otopine nezasićena.

Topljivost plinova

Topljivost plinova u vodenoj otopini opisana je ravnotežnom konstantom koja se još naziva i **konstantom Henryeva zakona** (K_H). Vrijednost konstante K_H odnosi se na količinu plina u vodenoj otopini (mol dm^{-3}), a ovisna je o parcijalnom tlaku plina u atmosferi kod zadane temperature. Za ugljikov dioksid, CO_2 , konstanta K_H definirana je jednadžbom:

$$K_H = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p(\text{CO}_2)} \quad (20)$$

pri čemu je $[\text{CO}_2]$ ravnotežna koncentracija plina, a $p(\text{CO}_2)$ njegov parcijalni tlak.

Konstante površinskog kompleksiranja

Reakcije u heterogenim sustavima uključuju i adsorpciju na čvrstu površinu ($\equiv\text{SOH}$): Adsorpcija je u takvim sustavima kompleksno vezanje na površinski aktivna kompleksirajuća mjesta. Primjerice, reakcija vezanja metala olova na čvrstu površinu može se prikazati kao:



Za navedenu ravnotežnu reakciju može se napisati konstanta ravnoteže koja se zove **intrinzička konstanta površinskog kompleksiranja** (K_{intr}), a o njoj će biti više rečeno u poglavlju 2.5.

Konstante redoks ravnoteža

Općeniti izraz za redoks reakciju glasi:



Standardni elektrodni potencija E° može se izračunati preko slobodne Gibbsove energije redoks reakcije (G_r°):

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_{\text{red}} \quad (23)$$

gdje je K_{red} konstanta ravnoteže redoks reakcije, R je opća plinska konstanta, a T apsolutna temperatura.

E° može se izračunati preko izraza:

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} * \ln K_{\text{red}} \quad (24)$$

gdje je n broj izmijenjenih elektrona, a F je Faradayeva konstanta koja iznosi $96\,485 \text{ Cmol}^{-1}$.

Vrijednost oksidacijskih ili redukcijских uvjeta u tlu ili sedimentu je redoks potencijal E_h , koji ovisi o standardnom redukcijском potencijalu, E° i aktivitetu oksidansa i reducensa.

Izražava se **Nernstovom jednadžbom**:

$$E_h = E^\circ - \frac{RT}{nF} * \ln \frac{\{\text{reducens}\}}{\{\text{oksidans}\}} \quad (25)$$

Uvrstimo li poznate vrijednosti R , T i F pri standardnim uvjetima i logaritimiramo po bazi 10, Nernstova jednadžba glasi:

$$E_h = E^\circ - \frac{0,059}{n} * \log \frac{\{\text{reducens}\}}{\{\text{oksidans}\}} \quad (26)$$

Redoks potencijal (E_h), može se mjeriti umetanjem platinaste elektrode u tlo ili sediment i njezinim spajanjem na referentnu elektrodu kao što je naprimjer kalomel elektroda.

U vodenim otopinama zbivaju se redoks reakcije u kojima voda može imati reducirajuće ili oksidirajuće djelovanje. Izmjerene visoke vrijednosti redoks potencijal (E_h) mjera su sposobnosti sustava da primi elektrone pri čemu sustav djeluje oksidirajuće. Istovremeno, niske vrijednosti redoks potencijala (E_h) predstavljaju reducirajuće uvjete sustava i sposobnost sustava da otpusti elektrone. Proizlazi da je kemijsko stanje prirodnog sustava određeno sa dva mjerljiva parametra: vrijednošću pH i redoks potencijalom (E_h). Vrijednost redoks

potencijala (E_h) je mjera je aktivnosti elektrona, a vrijednosti pH mjera je aktivnosti protona. Redoks reakcije u vodenim otopinama kod temperature od 25°C i tlaka 1 atm zbivaju se unutar granica oksidacije i redukcije odnosno granica stabilnost vode. Pri visokim vrijednostima redoks potencijala, voda je nestabilna u odnosu na kisik prema reakciji:



te slijedi da je:

$$E_h = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (28)$$

Pri niskim vrijednostima redoks potencijala, voda je nestabilna u odnosu na vodik reakciji:



$$E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

t slijedi:

$$E_h = 0 - 0,059 \text{ pH} \quad (30)$$

2.2. Metoda za računanje složenih ravnotežnih kemijskih sustava

U stvarnim okolišnim uvjetima uvijek je prisutno nekoliko kemijskih ravnoteža koje mogu biti promatrane kao otvoreni (uz prisutan CO_2 iz atmosfere) ili zatvoreni sustav (nema ravnoteže s CO_2 iz atmosfere). Kako bi se riješili takvi zadaci odnosno stvarne ravnoteže u okolišu, potrebno je toliko neovisnih algebarskih jednadžbi koliko je sudionika u sustavu. U rješavanju zadataka koriste se algebarske jednadžbe i izrazi koje daju uvid u odnose različitih ravnotežnih koncentracija različitih jedinki u različitim interakcijama koje se javljaju u otopinama i na granicama faza (plin/otopina; otopina krutina, plin/krutina). Pri definiranju kemijskih ravnoteža koristi se šest različitih vrsta jednadžbi :

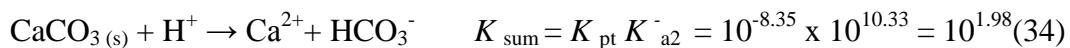
1. Konstante ravnoteže
2. Bilanca mase pojedine vrste u otopini (iskazana kao C_T)
3. Ukupna bilanca mase pojedine vrste koja se javlja u svim fazama (otopina, plin, krutina, iskazana kao npr. TOTNa)
4. Bilanca naboja (princip elektroneutralnosti)
5. Bilanca protona (odnosi se na reakcije primanja i otpuštanja protona H^+)
6. Ukupna bilanca protona

2.2.1. Konstante ravnoteže

Osnova izraza za konstantu ravnoteže neke kemijske reakcije je primjena stehiometrijskog Zakona o djelovanju masa kao što je već u ranijim poglavljima opisano. Promatrajući reakciju otapanja kalcijeva karbonata koja glasi:



možemo zaključiti da nam nije poznata konstanta ravnoteže za danu reakciju. Međutim, kako je reakcija otapanja zapravo sumarna reakcija dviju reakcija (otapanja $\text{CaCO}_3(s)$ i protonacije karbonata) zadani problem može se riješiti raspisivanjem svake pojedine jednadžbe i njihovima zbrajanjem kao što je prikazano:



2.2.2. Bilanca mase

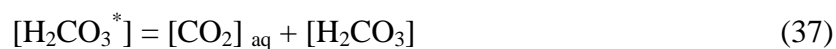
Jednadžbe bilanca masa daju uvid o tome kako se ravnotežene koncentracije različitih jedinki u otopini odnose jedna prema drugoj i prema analitičkim koncentracijama različitih **otopljenih spojeva**. Izvode se iz prisutnih vrsta u otopini i njihovih ravnoteža koje se uspostave. Za željenu koncentraciju bilo koje tvari vrijedi:

$$X_T = \sum[X_i] \quad (35)$$

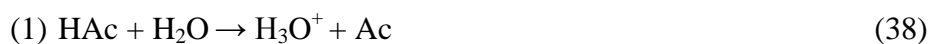
Ukoliko u vodi imamo otopljen CO_2 bilanca mase za ugljik prisutan u glasit će:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (36)$$

pri čemu je H_2CO_3^* otopljeni CO_2 i stvarna H_2CO_3 odnosno:



Za otopnu octene kiseline koncentracije 0,5 M bilanca se izvodi iz prisutnih ravnotežnih reakcija:



Budući da postoji samo jedan izvor za HAc i Ac⁻, može se napisati da je analitička koncentracija octene kiseline c(HAc) jednaka zbroju koncentracija njihovih jedinaka:

$$c(\text{HAc}) = 0,05 = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \quad (40)$$

Druga bilanca masa može se dobiti razmatranjem dviju kemijskih jednadžbi. Proizlazi da po jednom molu octene kiseline (HAc) i po jednom molu OH⁻ nastane jedan mol H₃O⁺ jedinaka:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \quad (41)$$

2.2.3. Ukupna bilanca mase

Za sustav u kojem se pojedina vrsta nalazi otopljeni u vodi, plinovitom i/ili čvrstom agregatnom stanju ukupna bilanca mase odnosi se na ukupnu koncentraciju svake pojedine jedinice koja se nalazi u svim fazama. Na primjeru otvorenog sustava otopljeni CO₂ u vodi koji je u doticaju s kalcitom, ilustrirana je ukupna bilanca za ugljik i kalcij:

$$\text{TOTC} = [\text{CaCO}_3(\text{s})] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (42)$$

$$\text{TOTCa} = [\text{CaCO}_3(\text{s})] + [\text{Ca}^{2+}] \quad (43)$$

2.2.4. Bilanca naboja (princip elektroneutralnosti)

Otopine elektrolita su električki neutralne čak i kada sadrže milijune nabijenih iona. Otopine su neutralne jer je molarna koncentracija pozitivnog naboja u elektrolitu jednaka molarnoj koncentraciji negativnog naboja. Može se napisati:

$$\begin{aligned} \text{molarna konc. pozitivnog naboja /L} &= \text{molarna konc. negativnog naboja/L} \\ \sum \text{ekvivalenata kationa} &= \sum \text{ekvivalenata aniona} \\ \sum v_i(M^{vi+}) &= \sum v_j(A^{vj-}) \end{aligned} \quad (44)$$

gdje v_i i v_j predstavljaju naboj svakog pojedinog iona.

Na primjeru otopine NaHCO_3 proizlazi da je :

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (45)$$

Ukoliko je prisutan otopljeni CO_2 u čistoj H_2O :

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (46)$$

Vrsta CO_2 ne ulazi u bilancu budući da je neutralna molekula.

2.2.5. Bilanca protona

Bilanca protona poseban je slučaj elektroneutralnosti otopine koji se odnosi isključivo na kiselo - bazne ravnoteže. Ukoliko kiselina otpušta proton (H^+) druga tvar (baza) može ga primiti te proizlazi da je:

$$\begin{aligned} \text{broj primljenih protona} &= \text{broj otpuštenih protona} \\ \sum \text{PPC} &= \sum \text{PPR} \end{aligned} \quad (47)$$

pri čemu se R znači otpušteni (release), a C primljeni (consumption , acceptance) protoni.

Na primjeru čiste vode bilanca glasi:

$$\sum \text{PPC} = \sum \text{PPR} \quad (48)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (49)$$

Na primjeru otopljenog CO_2 u čistoj H_2O :

$$\sum \text{PPC} = \sum \text{PPR} \quad (50)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (51)$$

Ukoliko u gornje navedenu otopinu dodamo sol NaHCO_3 bilanca glasi:

$$\sum \text{PPC} = \sum \text{PPR} \quad (52)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (53)$$

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = C_T - [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (54)$$

Za svaki HCO_3^- ekvivalentan je jedan Na^+ što proizlazi iz disocijacije NaHCO_3 :

$$C_T = [\text{Na}^+] \quad (55)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (56)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (57)$$

2.2.6. Ukupna bilanca protona (TOTP)

Jednadžba ukupne bilance protona poseban slučaj ukupne bilance H^+ koji se odnosi isključivo na kiselo - bazne ravnoteže. Ukoliko imamo otopinu NaHCO_3 u otopini su prisutne vrste svrstane u tri grupe:

- 1) iz vode: H^+ , OH^- , H_2O
- 2) dodatkom HCO_3^- : H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-}
- 3) iz soli: Na^+

Proizvoljno se uzmu referentne vrste, pazeći da su to one koje su u sustavu dominantne, a ovdje su to H_2O i HCO_3^- te se tada H^+ određuje se prema referentnim vrstama. Slijedi za sve bilanca :



Slijedi izraz za TOTH:

$$\begin{aligned} \text{TOTH} = & [\text{H}_2\text{O}] \times 0 + [\text{H}^+] \times 1 + [\text{OH}^-] \times (-1) + [\text{Na}^+] \times 0 + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \times 1 \\ & + [\text{HCO}_3^-] \times 0 + [\text{CO}_3^{2-}] \times (-1) \end{aligned} \quad (59)$$

$$\text{TOTH}_{\text{eq}} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{CO}_3^{2-}] \quad (60)$$

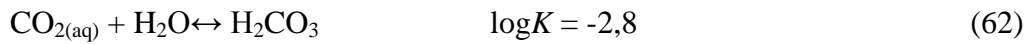
2.3. Ravnoteža karbonata u okolišu

Heterogeni sustavi prisutni u okolišu mogu biti otvoren što znači da je prisutan dotok ugljikovog dioksida (CO_2) iz atmosfere ili zatvoren što znači da nema doticaja s atmosferom i CO_2 te je potrebno rastumačiti ravnotežne pojave koje se zbivaju u takvim sustavima. U otvorenom sustavu promatramo ravnotežu H_2O - CO_2 kao kiselo baznu ravnotežu u kojoj se CO_2 otapa u vodi prema **Henryevom zakonu**, a njegova topljivost definira se *principom elektroneutralnosti* (ENE).

Ravnotežna podjela između plinovite i vodene faze dana je preko Henryjeve konsante (K_H), a plinoviti ugljični dioksid otapa se u vodi prema reakciji:



Ravnotežnom reakcijom između ugljikovog dioksida i vode nastaje diprotonska kiselina H_2CO_3 , prema reakciji:



Ako je sustav otvoren znači da ima konstantan dotok CO_2 i da je prisutna **karbonatna ravnoteža** $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ koja je izuzetno važna za život na Zemlji.

Ukupna količina otopljenog CO_2 prikazuje se kao hipotetska vrsta $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + \text{CO}_{2(\text{aq})} \quad (63)$$

Međutim, stvarna količina nastale H_2CO_3 je vrlo mala ($\log K = -2,8$), tako da se koncentracija diprotonske kiseline $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ u sustavu može aproksimirati izrazom:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx \text{CO}_{2(\text{aq})} \quad (64)$$

Diprotionska kiselina može disocirati prema jednadžbi:



Reakcije u ravnoteži karbonata obično se pišu za $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$.

Ravnotežne reakcije koje određuju položaj ravnoteže i time određuju vrijednost pH su:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \leftrightarrow K_{\text{H}} \text{pCO}_2 \quad \log K_{\text{H}} = -1,47 \quad (66)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad \log K_{\text{a1}} = 6,352 \quad (67)$$

$$\log K_{\text{a2}} = 10,33 \quad (68)$$

Definiranje problema

Vrste prisutne u sustavu:



Bilanca tvari:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_{\text{H}} \text{pCO}_2 \quad (70)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_{\text{a1}} [\text{H}_2\text{CO}_3^*] [\text{H}^+]^{-1} \quad (71)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{a1}} K_{\text{a2}} [\text{H}_2\text{CO}_3^*] [\text{H}^+]^{-2} \quad (72)$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{w}} [\text{H}^+]^{-1} \quad (73)$$

Princip elektroneutralnosti:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (74)$$

Četiri jednadžbe bilance tvari i princip elektroneutralnosti daju ukupno pet jednadžbi s pet nepoznanica koje treba riješiti. Supstituiranjem jednadžbi bilance tvari (70 -73) i principa elektroneutralnosti (74) dobije se:

$$[\text{H}^+] = K_w[\text{H}^+]^{-1} + K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3^*][\text{H}^+]^{-1} + 2K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{CO}_3^*][\text{H}^+]^{-2} \quad (75)$$

Ova jednadžba može se preurediti u jednadžbu trećeg reda:

$$[\text{H}^+]^3 - [\text{H}^+](K_w + K_{a1}K_H p\text{CO}_{2(\text{g})}) - 2K_{a1}K_{a2} p\text{CO}_{2(\text{g})} = 0 \quad (76)$$

Ovaj izraz može se koristiti za određivanje $[\text{H}^+]$, ako nam je poznat parcijalni tlak $p(\text{CO}_2)_{(\text{g})} = 0,00033$. Izračunata vrijednost pH tada iznosi 5,65.

2.4. Ravnoteža na graničnim površinama čvrsto/tekuće

Specifična adsorpcija

Adsorpcija je proces akumulacije tvari na međufaznoj granici čvrsto-tekuće i jedan od najznačajnijih površinsko – kemijskih procesa u prirodi. Atomi, molekule i ioni djeluju međusobno jedni na druge i na graničnu površinu adsorbenta elektrostatskim silama. Dijeli se na :

- fizikalnu adsorpciju
- elektrostatsku adsorpciju
- **specifičnu adsorpciju.**

Ukoliko se molekule adsorbensa drže se na površini adsorbenta slabim Van der Waals-ovim silama govorimo o *fizikalnoj adsorpciji*. Proces je vrlo brz , reverzibilan i ne ovisi o temperaturi ili ionskoj jakosti otopine, a veliki utjecaj ima pH vrijednost. *Elektrostatska adsorpcija* dešava se zbog međusobnog privlačenja Coulombovim silama između nabijenih čestica u otopini i adsorbenta. Ti procesi najčešće su brzi, sporo reverzibilni i izuzetno jako ovisni o sastavu otopine i adsorbenta. Neovisni su o temperaturi, a ionska izmjena primjer je simultane adsorpcije i desorpcije između dvije elektrostatski nabijene čestice.

Specifična adsorpcija javlja se kada dolazi do **jakog kemijskog vezanja na površinska mjesta čvrste faze odnosno površine hidratiziranog oksida**. Proces je spor i slabo je ireverzibilan. Ovisi o sastavu i površini čvrste faze, koncentraciji otopljenе tvari, pH vrijednosti, temperaturi, *Eh* potencijalu, prisutnim kompleksirajućim tvarima, elementima u tragovima, ionskoj jakosti i površinskim svojstvima čvrste faze. Otopljenа tvar koja može biti i kation i anion difundira u strukturu adsorbenta i kovalentnom vezom se veže za oksid ili

hidroksid. Jako dobro se adsorbiraju anioni slabih kiselina kao što su fosfati, arsenati, seleniti i molibdati. Specifična adsorpcija je najvažnija reakcija koja kontrolira otpuštanje metala vodenim sedimentima, a isto tako i aniona. U modeliranju specifične adsorpcije postoje dva različita pristupa: **empirijski i mehanistički**.

U **empirijskom pristupu** na temelju eksperimentalnih podataka odabire se najbolji matematički model. Broj promjenjivih eksperimentalnih parametara ograničen je na:

- ravnotežne koncentracije aniona ili kationa u tekućoj fazi
- koncentraciju čvrste faze
- konstantnu temperaturu.

Unatoč malom broju parametara, empirijski modeli mogu dobro opisivati eksperimentalne podatke. Adsorpcijska ravnoteža definira se jednakošću kemijskih potencijala između dvije faze, a ti se odnosi nazivaju izoterme. Dvije najraširenije adsorpcijsko/desorpcijske jednadžbe su *Langmuirova* i *Freundlichova izoterma*, a mogu se još koristiti *Frumkinova* i *Brunauer-Emmet-Teller izoterme*.

Empirijske adsorpcijske izoterme ne uzimaju u obzir elektrostatske interakcije između iona u otopini i nabijene čvrste površine koju nalazimo u tlima i sedimentima. Elektrostatske interakcije opisuje **mehanistički model** adsorpcije koji uzima u obzir funkciju pH vrijednosti i ionske jakosti te promjene električnih svojstava površine s obzirom na adsorpciju nabijenih iona i njen efekt na parametre afiniteta. To znači da će u matematičkom računu u obzir biti uzete masene bilance različitih komponenata i bilance površinskog naboja. Broj promjenjivih parametara je veći i složeniji nego kod empirijskog modela te zahtjeva i veći broj eksperimentalnih varijabli no upotrebom računala i velikih dostupnih baza podataka posao je znatno olakšan.

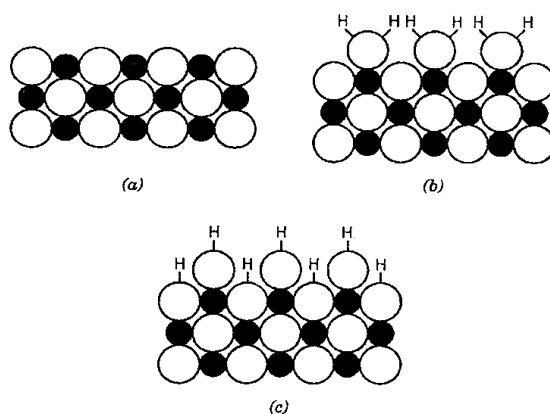
Pojam "*mehanistički model*" odnosi se na sve adsorpcije koje se javljaju između iona u otopini i nabijene površine. Različite vrste mehanističkih modela razlikuju se u opisu prirode nabijene površine, broju i površinama ravnina potencijala i mjesta adsorbiranih vrsta. Dvije glavne reakcije koje se javljaju su *izmjena iona* koja je elektrostatske prirode i *kompleksiranje površini* koja je kemijske prirode. *Modeli površinskog kompleksiranja* dobro opisuju adsorpciju na granici faze čvrsto/ tekuće, a u kombinaciji sa *modelom dvostrukog sloja* daju snažan pristup za predviđanje adsorpcije iona na nabijenim površinama koje su dominantne u tlima (npr. glina, metalni hidroksid). Danas postoji više elektrostatičkih

modela koji opisuju promjene na granici faze čvrsto/tekuće, ali svima je osnova model dvostrukog sloja. Najčešće korišteni modeli su **model konstantnog kapaciteta** (eng. constant capacitance model, CCM), **model dvosloja**(eng. double layer model, DLM) i **model trosloja** (eng. triple layer model, TLM). Da bi se lakše objasnili pojedini razvijeni modeli ukratko je opisan teoretski razvoj modela dvosloja odnosno raspodjele naboja na granici faze čvrsto/tekuće u poglavlju 2.2.2.

2.4.2. Površinsko kompleksiranje

Granične površine u heterogenim vodenim sustavima (oksidi/voda, sediment/voda, tlo/voda) najčešće posjeduju električni naboj. Naboj je posljedica akumulacije (adsorpcije) nabijenih vrsta kao što su kationi, anioni i elektroni u graničnom području između dviju faza, ili je rezultat kemijskih reakcija na njihovoj površini. U nekim slučajevima, površinski naboj nastaje zbog izomornog premještanja atoma unutar kristalne strukture mnogih oksida.

Oksidi metala u vodi su potpuno okruženi molekulama vode kao što prikazuje slika 1.



Slika 1. Schematski prikaz presjeka površinskog sloja oksida O i metala •.

U površinskom sloju (slika 1.a) ioni metala imaju manji koordinacijski broj i ponašaju se kao Lewisove kiseline. U dodiru s vodom (slika 1.b) na površini iona metala adsorbiraju se molekule vode. Slika 1.c. prikazuje energetski najpovoljniji model hidratacije oksida metala. Glavna reakcija koja se zbiva na graničnoj površini započinje kemisorpcijom vode na metalne okside i može se opisati jednadžbom:



Površina tako hidratiziranog oksida metala ponaša se amfoterno (kao kiselina i kao baza), pri čemu može primiti ili otpustiti proton, što se može prikazati reakcijama protoniranja i deprotoniranja (jednadžba 64 i 65). Pri tome na površini nastaje pozitivan ili negativan naboj:



gdje je $\equiv\text{SOH}_2^+$ pozitivno nabijena površina, $\equiv\text{SO}^-$ negativno nabijena površina, a $\equiv\text{SOH}^0$ neutralna površina oksida.

Ukoliko se na sve navedene jednadžbe primijeni Zakon o djelovanju masa dobiju se ravnotežne konstante disocijacije koje se još zovu i *mikro ravnotežne konstante*, a glase:

$$K_{\text{int}}^+ = \frac{[\equiv\text{SOH}_2^+]}{[\equiv\text{SOH}^0][\text{H}^+]} \quad (80)$$

$$K_{\text{int}}^- = \frac{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}^0]} \quad (81)$$

gdje su: K_{int}^+ i K_{int}^- mikrokonstante disocijacije kiselina, [] ravnotežne koncentracije površinskih vrsta u mol/L.

Osim navedenih protolitičkih reakcija na površini su moguće i sljedeće reakcije adsorpcije:

a) vezanje metala na površinu hidratiziranog oksida:



ili



ili



b) vezanje liganda na površinu hidratiziranog oksida:



ili



Otpuštanjem protona u reakciji (82) nastaje površinski kompleks metalnog kationa vezanjem na površinski atom kisika. Ukoliko reagiraju dvije površinske funkcionalne skupine nastaje bidentatni površinski kompleks ($\equiv(\text{SO})_2\text{Me}^{(z-2)}$), što prikazuje reakcija (83). Reakcija (84) prikazuje reakciju vezanja metalnog kationa na površinski atom kisika uz hidrolizu metalnog kationa i otpuštanje protona pri čemu, također, nastaje površinski kompleks. Površinski naboj može nastati i reakcijama izmjene liganda, pri čemu dolazi do izmjene površinske funkcionalne skupine s nekim ligandom, što prikazuju reakcije (85) i (86). Pri tome mogu nastati monodentatni kompleksi $\equiv\text{SL}$ ili bidentatni kompleksi $\equiv\text{S}_2\text{L}^+$.

Kao što je prikazano, svim ovim reakcijama adsorpcije nastaju površinski kompleksi sa određenom količinom naboja, σ_0 . Kompleksi mogu nastati u jednom, dva ili više slojeva i postavljeni su modeli koji opisuju takve površine. Nabijena površina uzrok je uspostavljanju razlike potencijala između površine čvrste čestice i vodene otopine.

Ioni odgovorni za nastanak površinskog naboja i potencijala nazivaju se potencijal-određujući ioni (eng. potential-determining ions). Za okside i hidrokside metala to su H^+ i OH^- ioni. Površinski naboj ovisi o pH otopine i moguće ga je kvantitativno odrediti potenciometrijskom titracijom. Za svaku točku potenciometrijske titracije moguće je napisati bilancu masa:

$$C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\equiv\text{SOH}_2^+_{(p)}] - [\equiv\text{SO}^-_{(p)}] \quad (87).$$

pri čemu su:

C_A i C_B = koncentracije kiseline i baze dodane po litri otopine, mol/L

$[\text{OH}^-]$ i $[\text{H}^+]$ = koncentracije vodikovih i hidroksid iona izmjerene titracijom za svaku točku, mol /L

$[\text{SOH}_2^+_{(p)}]$ i $[\text{SO}^-_{(p)}]$ = koncentracije nastalih pozitivnih i negativnih površinskih vrsta, mol /L.

Desna strana jednadžbe (87) zapravo je koncentracija protona koji su se adsorbirali na površinu oksida. Jednadžbom je moguće izraziti direktnu ovisnost ukupnog površinskog naboja izraženog preko količine, Q (mol/kg), u ovisnosti o vrijednosti pH otopine za točnu količinu oksida γ (kg /L):

$$\frac{C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{\gamma} = [\equiv\text{SOH}_2^+_{(p)}] - [\equiv\text{SO}^-_{(p)}] = Q \quad (88)$$

Vrijednosti u zagradama [] predstavljaju koncentracije površinskih kompleksa izražene u mol /kg.

Uz poznatu specifičnu površinu titiranog oksida moguće je preračunati količinski naboj Q (mol/kg) u površinski naboj σ (C/m²) prema jednadžbi:

$$\sigma = QFs^{-1} = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (89)$$

gdje su:

F = Faradayeva konstanta, 96 500 C

Γ_{H^+} i Γ_{OH^-} = gustoće adsorbiranih H⁺ i OH⁻ iona, mol/m².

Poznavajući površinski naboj moguće je izračunati ravnotežne konstante disocijacije kiselina K_{int}^+ i K_{int}^- . Preuređivanjem jednadžbi (87) i (88) uz pretpostavku da je:

$$Q \cong [SOH_2^+(p)] \quad \text{za } pH < pH_{pzc} \quad \text{i} \quad Q \cong [SO^-(p)] \quad \text{za } pH > pH_{pzc}$$

dobivaju se izrazi za ravnotežne konstante disocijacije kiselina:

$$K_{int}^+ = \frac{([SOH_{(p)}]_{TOT} - Q)[H^+]}{Q}, \quad \text{za } pH < pH_{TNN} \quad (90)$$

i

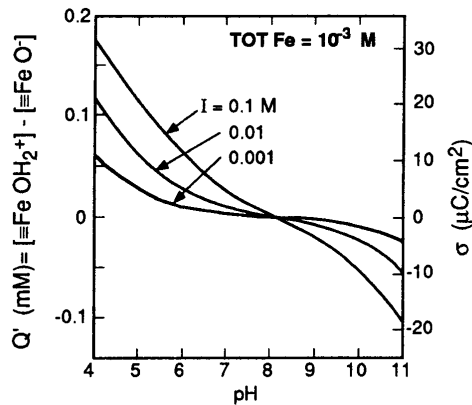
$$K_{int}^- = \frac{Q[H^+]}{[SOH_{(p)}]_{TOT}(-Q)}, \quad \text{za } pH > pH_{TNN} \quad (91)$$

pri čemu je:

$[SOH_{(p)}]_{TOT}$ = ukupna koncentracija svih površinskih vrsta oksida metal

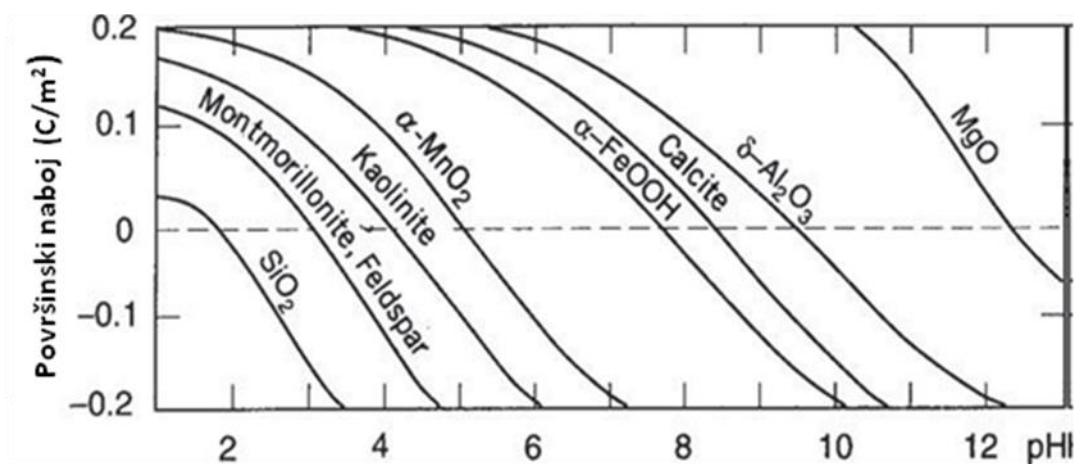
pH_{TNN} točka nultog naboja (engl. *point of zero charge*, pH_{pzc}).

Točka nultog naboja (pH_{TNN}) je točka u kojoj je naboj na površini nula odnosno vrijednost u kojoj je jednak broj protoniranih i deprotoniranih mjesta i važan je parametar u opisivanju površine prilikom njene ionizacije. Vrijednost pH_{TNN} ne ovisi o ionskoj jakosti inertnog elektrolita (Slika 2), a krivulje titracije otopina različitih ionskih jakosti sijeku se upravo u pH_{TNN} .



Slika 2. Ovisnost površinskog naboja o pH i ionskoj jakosti inertnog elektrolita za otopinu α -FeOOH

Vrijednost pH_{TNN} jedinstveno svojstvo jednostavnih oksida i hidroksida. Na slici 3. prikazane su pH_{TNN} za pojedine minerale. Tako je za aluminijev oksid pri temperaturi 25 °C vrijednost $pH_{NN} \approx 8$, željezova oksida i hidroksida $pH_{TNN} \approx 7$, kvarca $pH_{TNN} \approx 2.5$, magnezijeva oksida $pH_{NN} \approx 12$ itd. Ove vrijednosti određene su u odsustvu specifično adsorbiranih stranih iona te odgovaraju **izoelektričnoj točki** (pH_{IET}). Naime, izoelektrična točka (IET) je točka kojoj odgovara vrijednost pH_{IET} pri kojoj je suspenzija čestica oksida električki neutralna, a jednak je pH_{TNN} jer su jedini ioni koji određuju potencijal sistema H^+ i OH^- ioni. Izoelektrična točka određuje se elektrokinetičkim mjerenjima elektroosmoze, potencijala strujanja i elektroforeze, dok se pH_{NN} određuje direktnim mjerenjem adsorpcije *potencijal-određujućih iona* potenciometrijskom titracijom. Ukoliko je površina pozitivno nabijena privlačit će negativno nabijene anione i obratno te dolazi do njihove adsorpcije, dok u blizini pH_{TNN} čestice ostaju u otopini kao koloidi, aglomerati ili talože.



Slika 3. Ovisnost površinskog naboja o pH

Budući da je površina elektrostatski nabijena, na površinske reakcije u heterogenom sustavu utječu i elektrostatske interakcije (*efekt površinskog naboja i promjena potencijala*) te se u jednadžbama (90) i (91) moraju uzeti u obzir i ti efekti koji su iskazani Boltzmanovim faktorom. Tako se dobiju **intrinzičke** ili **prave konstante ravnoteže reakcija površinskog kompleksiranja** koje glase:

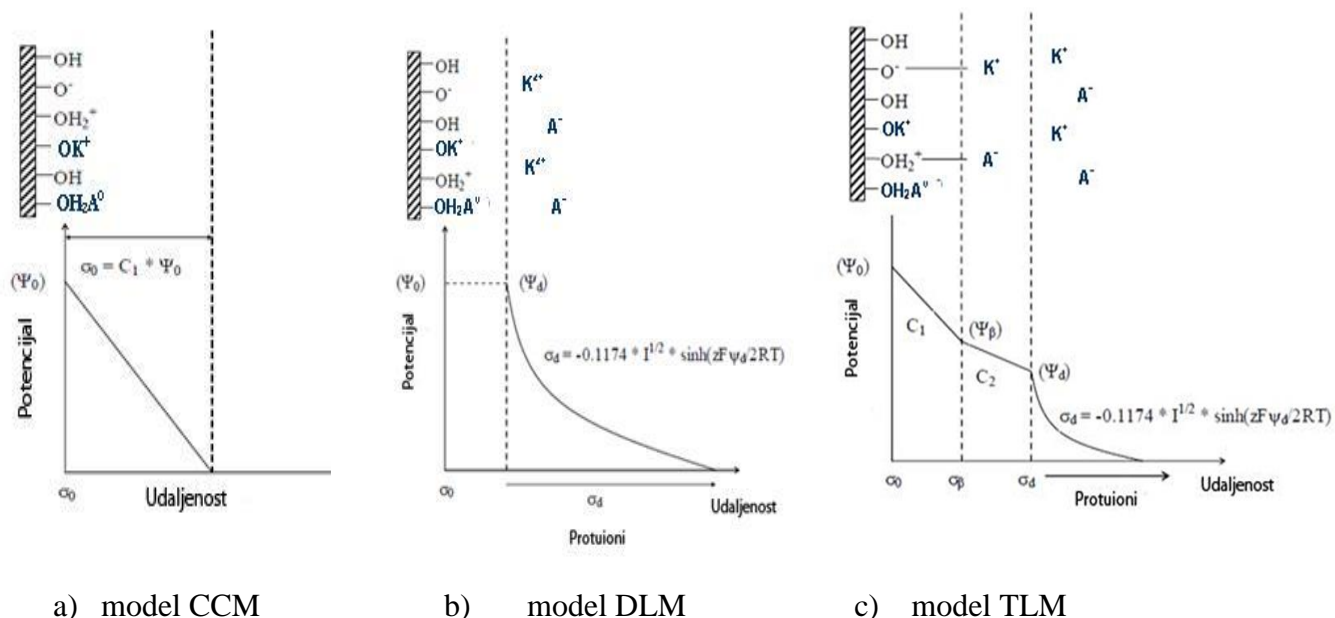
$$K_{\text{int}}^+ = \frac{[\equiv \text{SOH}_2^+]}{[\equiv \text{SOH}^0][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}} * \exp\left(\frac{-F * \psi}{R * T}\right) \quad (92)$$

$$K_{\text{int}}^- = \frac{[\equiv \text{SO}^-][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}}{[\equiv \text{SOH}^0]} * \exp\left(\frac{-F * \psi}{R * T}\right) \quad (93)$$

gdje je $\exp\left(\frac{-F * \psi}{R * T}\right)$ Boltzmannov faktor, F Faradayeva konstanta, 96 500 C/mol, R opća plinska konstanta koja iznosi 8,314 J/molK, T je termodinamička temperatura u K, ψ elektrostatski potencijal sloja u V, a γ_{H^+} koeficijent aktiviteta H^+ iona.

Struktura međufazne granice na kojoj dolazi do adsorpcije odnosno površinskog kompleksiranja opisana je i ima svojstva elektrokemijskog dvosloja. Prve predodžbe o strukturi međufazne granice postavio je Helmholtz sredinom prošlog stoljeća. Prema njemu, ona ima svojstva dvosloja koji se sastoji od naboja na površini čestice i ekvivalentne količine suprotno nabijenih iona na strani otopine elektrolita (Slika 4.a). Takvom predodžbom dvosloj

bi trebao pokazivati svojstva električnog pločastog kondenzatora s konstantnim kapacitetom, međutim, teorija i eksperimentalne činjenicu nisu se slagale jer ovakav model ne uzima, između ostalog, u obzir ovisnost svojstava o koncentraciji otopine elektrolita i temperaturi.



Slika 4. Shematski prikaz električnog dvosloja na granici čvrsto/tekuće za različite modele

Gouy i Chapman (GC) proširili su Helmholtzovu predodžbu prostorno-statističkom raspodjelom iona (Slika 4 b). Električni dvosloj zamislili su kao sloj naboja na površini čestice (σ_0) koji je u ravnoteži sa nabojem difuznog sloja iona u otopini (σ_D) (eng. counter-ions). Uzimajući u obzir ovisnost kapaciteta dvosloja o koncentraciji elektrolitske otopine, zanemaruje se udaljenosti do kojih se proteže utjecaj ionskih naboja, no pretpostavlja se difuzna raspodjela iona ispred nabijene površine čestice koja je rezultat superponiranja elektrostatskih sila između suprotno nabijenih iona i termičkog (Brownovog) gibanja u otopini. Prema toj teoriji električni dvosloj sastoji se od *fiksno dijela* koji nosi površinski naboj, σ_0 , površinski potencijal, ψ_0 i u tom dijelu pad potencijala je linearan. Drugi sloj je *difuzni* u kojem se potencijal, ψ_1 , mijenja približno eksponencijalno sa udaljenošću od fiksno dijela sloja. Gustoća naboja na difuznom dijelu dvosloja, σ_d (C/m^2), ovisi o potencijalu na površini čestice, ψ_0 , i njihov međusobni odnos dan je Gouy- Chapman-ovom jednačinom:

$$\sigma_d = -\left(8RT\varepsilon_0 c * 10^3\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{z\psi_0 F}{2RT}\right) \quad (94)$$

gdje je σ_d gustoća naboja u difuznom dijelu dvosloja, C/m^2 , ψ_0 prosječni elektrostatski površinski potencijal, V, ε relativna dielektrična konstanta vode ($\varepsilon = 78,5$ na $25^\circ C$), ε_0 permitivnost vakuuma ($8,854 \times 10^{-12} C V^{-1} m^{-1}$), z naboj iona, c koncentracija elektrolita, mol /L, R opća plinska konstanta, $8,314 J/ mol K$, T termodinamička temperatura, K.

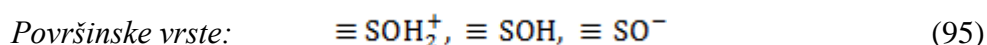
Nekoliko je osnovnih modela koji su temeljeni na elektrokemijskom dvosloju: **model konstante kapacitivnosti** (eng. *constant capacitance model*, CCM), **model dvostrukog** (eng. *doublelayer model*, DLM) i **model trosloja** (eng. *triplelayer model*, TLM), koji su prikazani na slici 4.

2.4.3. Model konstantne kapacitivnosti (CCM)

Model konstantne kapacitivnosti (CCM) najjednostavniji je model površinskog kompleksiranja koji dobro opisuje procese specifične adsorpcije, ali ne može opisati promjene koje se događaju sa promjenom ionske jakosti. Temelji se na sljedećim pretpostavkama:

- Površinska mjesta su amfoterna (neutralna, pozitivno ili negativno nabijena).
- Svi površinski kompleksi nastali specifičnom adsorpcijom su unutarnje sferni (eng. *inner-sphere complexes*).
- Referentno stanje je nulti površinski naboj za površinske vrste te velika i konstantna ionska jakost otopine, koja određuje koeficijente aktiviteta pojedinih vrsta u otopini te time i konstante ravnotežnih reakcija.
- Električni dvosloj tumači se kao paralelno pločasti kondenzator.
- Jedna ravnina u graničnom području (površinska ravnina za adsorpciju H^+ , OH^- iona i svih ostalih adsorbiranih vrsta).
- Nema stvaranja površinskih kompleksa sa pozadinskim ionima elektrolita.

Za model CCM koriste se sljedeće pretpostavke i reakcije:



Zakon o djelovanju masa:

$$\begin{aligned} [\equiv \text{SOH}_2^+] &= [\equiv \text{SOH}][\text{H}^+][K_{a1}^{\text{int}}]^{-1} \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right) \\ [\equiv \text{SO}^-] &= [\text{SOH}][\text{H}^+]^{-1}[K_{a2}^{\text{int}}] \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (96)$$

Bilanca mase: $[\equiv \text{SOH}]_T = [\equiv \text{SOH}_2^+] + [\equiv \text{SOH}] + [\equiv \text{SO}^-]$
(93)

Bilanca naboja: $\sigma_s = ([\equiv \text{SOH}_2^+] - [\equiv \text{SO}^-]) * \left(\frac{F}{S_A C_s}\right)$ (97)

gdje σ_s predstavlja površinski naboj u Cm^{-2} , F je Faradayeva konstanta u Cmol^{-1} , S_A specifična površina u m^2g^{-1} i C_s koncentracija suspenzije u gdm^{-3} .

Ovisnost naboja – potencijal: $\sigma_0 = \psi_0 * c$ (98)

gdje c predstavlja kapacitet unutarnjeg sloja u Fm^{-2} , a ψ_0 površinski potencijal.

Gustoća naboja koji se javlja na površini krutog dijela dvosloja ista je po iznosu, ali je suprotnog naboja:

$$\sigma_d = -\sigma_0 \quad (99)$$

gdje je σ_0 površinski naboj, C/m^2 , a σ_d gustoća naboja u difuznom dijelu dvosloja, C/m^2 .

U ovom modelu uvodi se novi pojam, kapacitet površinskog sloja, C , kao jedini promjenjivi parametar, koji je povezan sa odnosom naboj/potencijal između mase otopine i nabijenih površinskih mjesta. Površinski potencijal, koji se računa se kao suma svih specifično adsorbiranih iona, linearno opada sa udaljenošću od površine (slika 3.a), što se može prikazati jednadžbom:

$$-\sigma_0 = \sigma_d \sim C * \psi_0 \quad (100)$$

gdje je C unutarnji kapacitet površinskog sloja, F/m^2 , a ψ_0 prosječni elektrostatski površinski potencijal, V

2.4.4. Model dvostrukog sloja (DLM)

Model difuznog sloja (DLM), prvi su predložili Stumm i suradnici (1973.), a razvili i doradili Dzombak i Morel (1990.). Model DLM se temelji se na sljedećim pretpostavkama :

- Površinska mjesta su amfoterna.
- Svi površinski kompleksi su unutarnje sferni i nastali su specifičnom adsorpcijom.
- Dvije ravnine u graničnom području (površinska ravnina za adsorpciju H^+ , OH^- iona i ostalih adsorbiranih vrsta, te ravnina difuznog sloja koja predstavlja graničnu udaljenost zbližavanja suprotnih iona, odnosno pristupa protuiona).
- Referentno stanje je beskonačno razrjeđenje otopine, te nulti površinski naboj i potencijal za površinske vrste.
- Nema stvaranja površinskih kompleksa sa pozadinskim ionima elektrolita.
-

Model DLM se smatra jednim od najjednostavnijih elektrostatskih modela. Za opis modela potrebna su samo 4 parametra: dvije konstante površinske kiselosti (K_{int}^+ i K_{int}^-), (jednadžbe (83) i (84)), konstanta veze za adsorbirani metal (K_{Me}) i broj površinskih mjesta (N_s). Za razliku od modela CCM, može se primijeniti na sustave s uvjetima niske i promjenjive ionske jakosti te dobro opisuje adsorpciju kao funkciju ionske jakosti. Učinci ionske jakosti na adsorpciju iona izračunavaju se putem izravne veze između naboja Gouy-Chapman difuznog sloja (σ_d) i ionske jakosti (I) prema jednadžbi:

$$\sigma_d = \left(-0,1174 * I^{1/2} * \sinh\left(\frac{z\psi_d F}{2RT}\right) \right) \quad (101)$$

gdje je z naboj iona, a ψ_d elektrostatski potencijal sloja d , V.

Površinski naboj računa se sumom svih specifično adsorbiranih iona te se s udaljenošću od površine ne mijenja linearno, kao kod modela CCM, već eksponencijalno (slika 3.b)

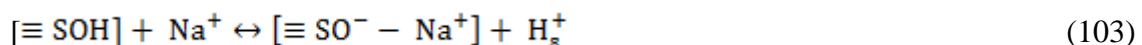
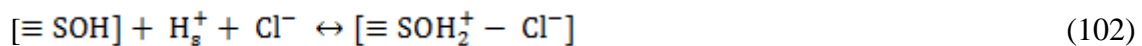
Ovaj model je granični slučaj za Sternov model niskih ionskih jakosti, $I \leq 0,1$ mol/L

2.4.5. Model trostrukog sloja (TLM)

Model trostrukog sloja (TLM) najsloženiji je model koji se može primijeniti za široki raspon ionskih vrijednosti. Razvili su ga Davis i suradnici razvili ,a Yates i Goldberg te njihovi suradnici zaslužni za značajnije proširenje modela. Ovaj model je najsloženiji i najcjelovitiji, a temelji se na sljedećim pretpostavkama:

- Površinski kompleksi mogu nastati i kao unutarnje-sferni (eng. inner-sphere complexes) i kao vanjsko- sferni kompleksi (eng. outer-sphere complexes)
- Pozadinski ioni elektrolita adsorpcijom stvaraju površinske komplekse i to kao vanjsko sferne komplekse (zahvaljujući β -ravnini).
- Referentni uvjeti su nulti površinski naboj i beskonačno razrjeđenje.
- Amfoterna površinska mjesta.
- Uvođenje dvije konstante kapaciteta, C_1 za vanjski i C_2 za unutarnji sloj.

Kao i što i samo ime modela govori, model trostrukog sloja (TLM) dijeli granicu faza čvrsto/tekuće u tri sloja (slika 3.c): prvi sloj je površinska ravnina za adsorpciju H^+ i OH^- te čvrsto vezanih iona; drugi sloj je površinska β -ravnina za adsorpciju slabo vezanih iona; i treći sloj je ravnina difuznog sloja (d -ravnina) koja predstavlja graničnu udaljenost za pristup iona iz otopine.[23] Površinski naboj osim unutarnje – sfernih uključuje i nastanak vanjsko - sfernih kompleksnih vrsta pozadinskog elektrolita (npr. NaCl).



Ukupna bilanca masa tada glasi:

$$[SOH]_T = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SOH^0] + [\equiv SO^-] + [\equiv SOH_2^+ Cl^-] + [\equiv SO^- Na^+] \quad (104)$$

Međusobni odnos površinskog naboja i potencijala objašnjen je niže navedenim izrazima. Pretpostavka je da je elektrostatski potencijal elektroneutralan:

$$\psi_0 + \psi_d + \psi_\beta = 0 \quad (105)$$

gdje je ψ_0 elektrostatski potencijal površinskog sloja, V , ψ_β elektrostatski potencijal β -sloja, V , ψ_d elektrostatski potencijal d -sloja, V .

Potencijal površinskog sloja dan je jednadžbom:

$$\psi_0 = (\sigma_0 - \sigma_\beta) * C_1 \quad (106)$$

gdje je σ_0 površinski naboj, C/m^2 , σ_β naboj β -sloja, C/m^2 , C_1 kapacitet vanjskog sloja, F/m^2 .

Iz jednadžbe (102) i (103) proizlazi:

$$-\psi_d = \psi_0 + \psi_\beta = (\sigma_\beta - \sigma_d) * C_2 \quad (107)$$

gdje je C_2 kapacitet unutarnjeg sloja, F/m^2 , a σ_d naboj d -sloja, C/m^2 .

Naboj ravnine difuznog sloja (σ_d) računa se korištenjem Gouy-Chapman-Stern-Grahame teorije:

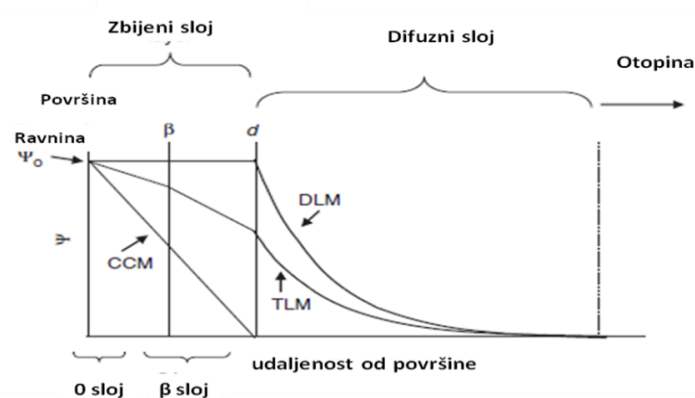
$$\sigma_d = -\left(\sqrt{8RTI\varepsilon_0}\right) * \left[\sinh \frac{z\psi_d F}{2RT}\right] \quad (108)$$

gdje je ε relativna dielektrična konstanta vode ($\varepsilon = 78,5$ na $25^\circ C$) ε_0 permitivnost vakuumu ($8,854 \times 10^{-12} C V^{-1} m^{-1}$), z naboj iona, F Faradayeva konstanta, $96\,500 C$, R opća plinska konstanta, $8,314 J/mol K$ i T termodinamička temperatura, K .

Ovaj model, iako ima veliki broj promjenjivih parametara, jako dobro opisuje stvarne uvjete jer uzima u obzir sve površinske komplekse (unutarnje i vanjsko sferne) uključujući i elektrolit.

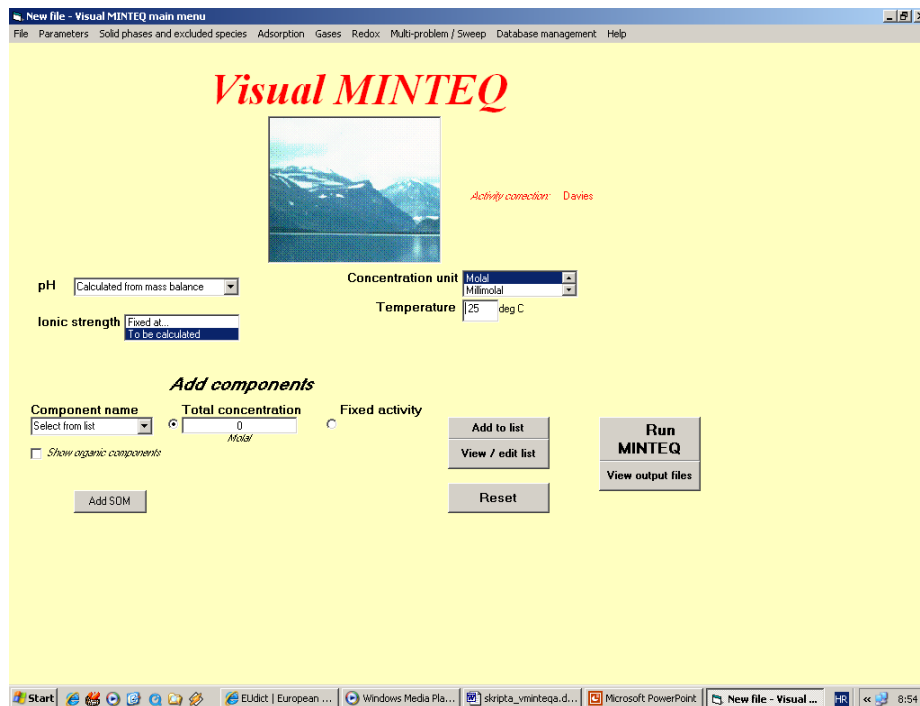
U novije vrijeme, Hiemstra i Van Riemsdijk, iz modela trosloja razvili su još izuzetno kompleksnije modele nazvane JEDAN-pK model (engl. ONE-pK model) i DVA-pK model (engl. TWO-pK model). Zajednički naziv tih modela je MUSIC (engl. **M**U**L**t**S**ite **C**omplexation model). Ovi modeli uzimaju u obzir ravnotežne konstante za različite vrste površinskih grupa koje adsorbiraju na različite kristalne površine oksida minerala i izuzetno dobro opisuju procese.

Na slici 5 prikazna je promjena potencijala ψ u ovisnosti od udaljenosti od površine za sva tri modela



Slika 5. Promjena potencijala ψ u ovisnosti od udaljenosti od površine za tri različita modela

3. Vodič kroz programski paket VISUAL MINTEQ



1. Glavni menu: naslovnica

1. **pH**: izračunati iz masene bilance ili odrediti stalnu vrijednost
2. **ionska jakost** :izračunati iz masene bilance ili izračunati iz bilance mase i naboja
3. **koncentracijske jedinice** : M, mM, μ M, mg/L, μ g/L, log M
4. **Dodatak komponenti** : odabir komponente i ukupne koncentracije

2. Prozori:

parametri : a) odredi alkalitet

b) odredi pe i Eh

c) mogućnost podešavanja postavki

redoks opcije: odabir redoks para

adsorpcija : odabir modela površinskog kompleksiranja ili adsorpcijske izoterme

čvrsta faza: odabir minerala

multi problem sweep: definirati račun

baza podataka: različite baze podataka koje se mogu mijenjati i dopunjavati prema potrebi

Zadatak 1. Izračunati pH otopine octene kiseline ako je ukupna koncentracija kiseline $[HAc]_r = 1 * 10^{-3} \text{ M}$?

- **pH**
izaberi (*choose*): izračunaj iz masene bilance (*calculated from mass balance*)
- **koncentracijska jedinica** (*unit concentration*) : **molal**
- **dodaj komponente** (*add components*)
klikni **dodaj organske komponente** (*show organic components*) i **selektiraj** (*selecte*) **acetate-1** i unesi **0.001** za ukupnu koncentraciju (*Total concentration*) i **klikni dodaj na listu** (*add to list*)
- **provjeri listu**
komponente: H+ je konc. 0 —→ **promjeni u 0.001** (*što ako ostane nula)
acetat-1 je 0.001
vрати se u glavni meni (*beck to main manu*)
- **pokreni porgram** (RUN MINTEQ)
- **klikni OK** ako je MINTURM program zavrio
- **klikni izlazni ekran** (*view output files*) koji sadrži
izračunati pH
izračunatu ionsku jakost
koncentraciju vrsta

Visual MINTEQ - Output

File Options

No. of iterations: 5

pH: 3.908

Ionic strength: 0.0001

Sum of cations (molc/kg): 1.2533E-04

Sum of anions (molc/kg): 1.2533E-04

Charge difference (%): 0.000000

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

	Concentration	Activity	Log activity
Acetate-1	1.2533E-04	1.2372E-04	-3.908
H+1	1.2533E-04	1.2372E-04	-3.908
H-Acetate (aq)	8.7467E-04	8.7469E-04	-3.058
OH-	8.2453E-11	8.1390E-11	-10.089

View species distribution | Display saturation indices | Equilibrated mass distribution

Execution time (s): 3.84375

Back to input menu

Windows taskbar: Start, EUdict | Europ..., Windows Medi..., skripta_vmint..., Microsoft Pow..., Visual MINTE..., untitled - Paint, 12:08

Zajednički komentirati rezultate. Primjer ispisa rezultata iz excela.

	Concentration	Activity	Log activity
Acetate-1	0.00012533	0.00012372	-3.908
H+1	0.00012533	0.00012372	-3.908
H-Acetate	0.00087467	0.00087469	-3.058
OH-	8.2453E-11	8.139E-11	-10.089

Component	% of total component concentration	Species name
Acetate-1	12.533	Acetate-1
	87.467	H-Acetate (aq)

Zadatak 2. Izračunati pH otopine natrijeva acetata ako je ukupna koncentracija

$$[NaAc]_T = 1 * 10^{-3} M ?$$

- **pH**

izaberi (choose): izračunaj iz masene bilance (*calculated from mass balance*)

- **koncentracijska jedinica (unit concentration) : molal**

- **dodaj komponente (add components)**

klikni **dodaj organske komponente** (*show organic components*) i

selektiraj (selecte) acetate-1 i unesi **0.001** za ukupnu koncentraciju

(*Total concentration*) i **klikni dodaj na listu (add to list)**, zatim **dodaj**

Na⁺ unesi **0.001** za ukupnu koncentraciju (*Total concentration*) i **klikni**

dodaj na listu (add to list)

- **provjeri listu**

komponente: H⁺ je konc. 0

acetat-1 je 0.001

Na⁺ je 0.001

- **vрати se u glavni meni (beck to main manu)**

- **pokreni porgram (RUN MINTEQ)**

- **klikni OK ako je MINTURM program zavrio**

- **klikni izlazni ekran (view output files) koji sadrži**

izračunati pH

izračunatu ionsku jakost

koncentraciju vrsta

Komentirati zajednički rezultate.

Visual MINTEQ - Output

File Options

No. of iterations: 5

pH: 7.865
Ionic strength: 0.0010

Sum of cations (molc/kg): 9.9931E-04
Sum of anions (molc/kg): 9.9931E-04
Charge difference (%): 0.000000

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

	Concentration	Activity	Log activity
Acetate-1	9.9854E-04	9.6353E-04	-3.016
H+1	1.4144E-08	1.3648E-08	-7.865
H-Acetate (aq)	7.5134E-07	7.5152E-07	-6.124
Na+1	9.9929E-04	9.6426E-04	-3.016
Na-Acetate (aq)	7.0463E-07	7.0479E-07	-6.152
NaOH (aq)	8.9541E-10	8.9561E-10	-9.048
OH-	7.6459E-07	7.3778E-07	-6.132

View species distribution | Display saturation indices | Equilibrated mass distribution

Execution time (s): 3.140625

Back to input menu

Zadatak 3. Koliki je pH otopine koja sadrži octenu kiselinu i natrijev acetat u zadanim koncentracijama, $[HAc]_r = 1 * 10^{-4} M$ i $[NaAc]_r = 3 * 10^{-4} M$?

- **provjeri listu**

komponente: H⁺ je konc. 0 —→ **promjeni u 0.0001**

acetat-1 je 0.0001 —→ **promjeni u 0.0004** (ukupna konc iz soli i iz kiseline)

Na⁺ je 0.0001 —→ **promjeni u 0.0003**

- **vрати se u glavni meni** (*beck to main manu*)
- **pokreni porgram (RUN MINTEQ)**
- **klikni OK ako je MINTURM program završio**
- **klikni izlazni ekran** (*view output files*) **koji sadrži**

izračunati pH

izračunatu ionsku jakost

koncentraciju vrsta

Visual MINTEQ - Output

File Options

No. of iterations: 2

pH: 5.258

Ionic strength: 0.0003

Sum of cations (molc/kg): 3.0556E-04

Sum of anions (molc/kg): 3.0556E-04

Charge difference (%): 0.000000

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

	Concentration	Activity	Log activity
Acetate-1	3.0556E-04	2.9948E-04	-3.524
H+1	5.6267E-06	5.5147E-06	-5.258
H-Acetate (aq)	9.4375E-05	9.4382E-05	-4.025
Na+1	2.9993E-04	2.9397E-04	-3.532
Na-Acetate (aq)	6.6777E-08	6.6782E-08	-7.175
NaOH (aq)	6.7568E-13	6.7573E-13	-12.170
OH-	1.8630E-09	1.8259E-09	-8.739

View species distribution | Display saturation indices | Equilibrated mass distribution

Execution time (s): 3.1875

Back to input menu

Windows taskbar: Start, ELidict | Europ..., Windows Medi..., skripta_vmint..., Microsoft Pow..., Visual MINTE..., untitled - Paint, HR, 12:39

Zadatak 4. Nacrtati ravnotežni dijagram **c-pH** ako je zadana ukupna koncentracija karbonata $\text{TOT CO}_3 = 0.01 \text{ M}$.

- **pH**
izaberi (*choose*): izračunaj iz masene bilance (*calculated from mass balance*)
- **ionska jakost** upiši fiksna (fixed) kod 0.001
- **koncentracijska jedinica** (*unit concentration*) : **molal**
- **dodaj komponente** (*add components*)
i **selektiraj** (*selecte*) CO_3^{2-} i unesi **0.01**
i **klikni** dodaj na listu (*add to list*)
- **provjeri listu**
komponente: H+ 0
 CO_3^{2-} je **0.01**
vрати se u glavni meni (*beck to main manu*)
 - **klikni** na **Multi –problem/sweep** na glavni meni i odaberi:
Sweep : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)
odredi broj problema i upiši 14 (*state the number of problems*)
odrdi komponentu koju variraš : klikni i selektiraj pH
početna vrijednost (*start value*) :1
(*increment value*) :1
 - **odaberi** na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) $\longrightarrow \text{CO}_3^{2-}$, HCO_3^- , H_2CO_3 \longrightarrow i klikni obavezno **dodaj** (*add*) \longrightarrow klikni obavezno **spremi i vrati se u glavni meni** (*save and back to main manu*)
- **pokreni porgram** (RUN MINTEQ)
- **klikni OK** ako je MINTURM program završio
- **klikni izlazni ekran** (*view output files*) koji sadrži tablice :

Primjer prikaza ispisa na ekranu.

Visual MINTEQ - Output

This is a sweep output file - Select Problem no. 1 No. of iterations

Visual MINTEQ - Selected sweep results

	pH	CO3-2 Concentration	H2CO3* (aq) Concentration	HCO3- Concentration	Run successful?
1	1.000	2.0845E-17	1.000E-02	4.4463E-08	OK
2	2.000	2.0844E-15	9.9996E-03	4.4461E-07	OK
3	3.000	2.0836E-13	9.9996E-03	4.4443E-06	OK
4	4.000	2.0753E-11	9.9957E-03	4.4266E-05	OK
5	5.000	1.9958E-09	9.9743E-03	4.2570E-04	OK
6	6.000	1.4429E-07	6.9221E-03	3.0778E-03	OK
7	7.000	3.8259E-06	1.8354E-03	8.1608E-03	OK
8	8.000	4.5641E-05	2.1895E-04	9.7354E-03	OK
9	9.000	4.4686E-04	2.1437E-05	9.5317E-03	OK
10	10.000	3.1913E-03	1.5310E-06	6.8072E-03	OK
11	11.000	8.2419E-03	3.9539E-08	1.7580E-03	OK
12	12.000	9.7911E-03	4.6971E-10	2.0885E-04	OK
13	13.000	9.9787E-03	4.7871E-12	2.1285E-05	OK
14	14.000	9.9979E-03	4.7963E-14	2.1326E-06	OK

View spe... Execution tir... Include last column when printing to Excel

Main output menu Print to Excel

Nacrtati graf u excelu.

Zadatak 5. Nacrtati ravnotežni dijagram **c-pH** ako je zadana koncentracija arsenata

$$[AsO_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-6} M$$

- **pH**
izaberi (*choose*): izračunaj iz masene bilance (*calculated from mass balance*)
- **ionska jakost** upiši fiksna (fixed) kod 0.001
- **koncentracijska jedinica** (*unit concentration*) : molal
- **dodaj komponente** (*add components*)
i selektiraj (*selecte*) AsO_4^{3-} i unesi **0.0000001** ili **1e-6**
i **klikni** dodaj na listu (*add to list*)
- **provjeri listu**
 AsO_4^{3-} je **0.0000001**
vрати se u glavni meni (*beck to main manu*)
 - **klikni** na **Multi –problem/sweep** na glavni meni i odaberi:

Sweep : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)

odredi broj problema i upiši 14 (*state the number of problems*)

odredi komponentu koju variraš : klikni i selektiraj pH

početna vrijednost (*start value*) :1

(*increment value*) :1

- **odaberi** na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) → AsO_4^{3-} , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_4 → i klikni obavezno **dodaj** (*add*) → klikni obavezno **spremi i vrati se u glavni meni** (*save and back to main manu*)
- **pokreni program** (RUN MINTEQ)
- **klikni OK** ako je MINTURM program završio
- **klikni izlazni ekran** (*view output files*) koji sadrži tablice :

koncentraciju vrsta (ovisno o tome što se označi)

AsO_4^{3-} , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_4

Raspodjelu vrsta

Primjer ispisa na ekranu.

Visual MINTEQ - Output

This is a sweep output file - Select Problem no. 1 No. of iterations

Sum of cations (mol/kg) 1.0000E-01

Visual MINTEQ - Selected sweep results

	pH	AsO4-3	H2AsO4-	H3AsO4	HAsO4-2	Run
		Concentration	Concentration	Concentration	Concentration	
1	1.000	7.7404E-25	4.7727E-08	9.5227E-07	4.9038E-14	
2	2.000	5.4146E-22	3.3386E-07	6.6614E-07	3.4164E-12	
3	3.000	1.3519E-19	8.3359E-07	1.6632E-07	8.5301E-11	
4	4.000	1.5885E-17	9.7946E-07	1.9543E-08	1.0023E-09	
5	5.000	1.6022E-15	9.8792E-07	1.9712E-09	1.0109E-08	
6	6.000	1.4710E-13	9.0701E-07	1.8097E-10	9.2813E-08	
7	7.000	8.0155E-12	4.9424E-07	9.8613E-12	5.0575E-07	
8	8.000	1.4436E-10	8.3011E-08	1.7760E-13	9.1094E-07	
9	9.000	1.5671E-09	9.6626E-09	1.9279E-15	9.8877E-07	
10	10.000	1.5587E-08	9.6107E-10	1.9176E-17	9.8345E-07	
11	11.000	1.3680E-07	8.4347E-11	1.6830E-19	8.6312E-07	
12	12.000	6.1313E-07	3.7806E-12	7.5432E-22	3.8686E-07	
13	13.000	9.4065E-07	5.8000E-14	1.1573E-24	5.9351E-08	
14	14.000	9.9373E-07	6.1273E-16	1.2226E-27	6.2700E-09	

View species

Execution time (s)

Include last column when printing to Excel

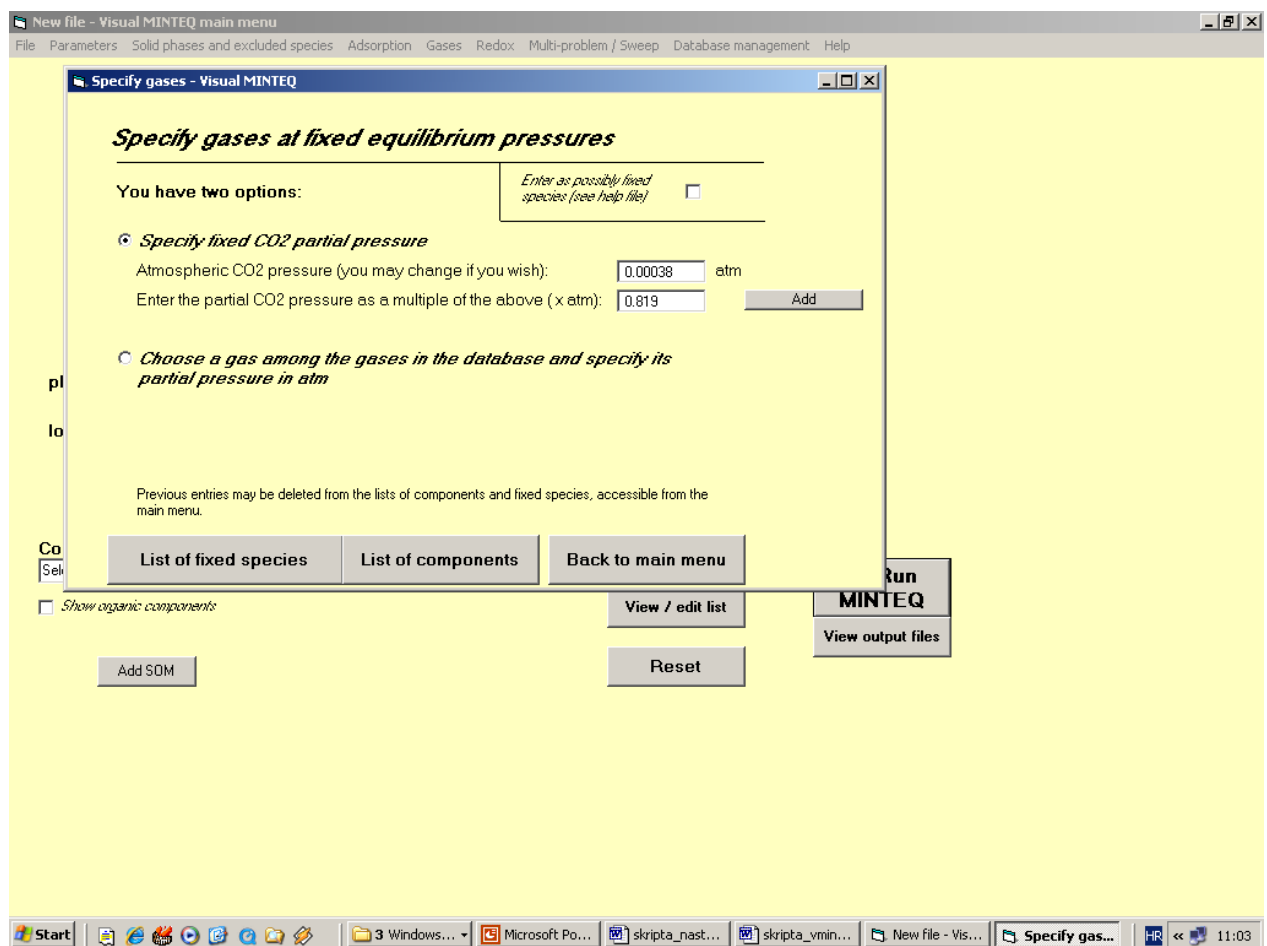
Main output menu Print to Excel

Zadatak 6:

Nacrtati ravnotežni dijagram **log a-pH** za otopinu koja je u ravnoteži sa atmosferom ako parcijalni tlak CO₂ iznosi $p(\text{CO}_2) = 10^{-3.47}$ atm.

- **Klikni na** glavni menu plinovi (*gases*) i **izaberi** stalni parcijalni tlak CO₂ (*choose a specific fixed CO₂*) i promjeni ga u 0.000347 atm i zatim **klikni** na dodaj (*add*)

Napomena: $p(\text{CO}_2) = 10^{-3.47}$ atm = 0.000338 atm)



- **Klikni** na listu nepromjenljivih vrsta (*List fixed species*) da provjeriš da li je parcijalni tlak CO₂ dodan
- **vрати se u glavni meni** (*beck to main manu*)
- **pH:**

izaberi (choose): izračunaj iz masene bilance (*calculated from mass balance*)

- pokreni program (RUN MINTEQ)
- klikni OK ako je MINTURM program završio
- klikni izlazni ekran (*view output files*) i dobiveni rezultati su: pH = 5.668, i $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_{\text{aq}} = -4.985$

Visual MINTEQ - Output

File Options

No. of iterations: 6

pH: 5.668
Ionic strength: 0.0000

Sum of cations (molc/kg): 2.1518E-06
Sum of anions (molc/kg): 2.1518E-06
Charge difference (%): 0.000001

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

	Concentration	Activity	Log activity
CO3-2	4.7100E-11	4.6777E-11	-10.330
H+1	2.1518E-06	2.1481E-06	-5.668
H2CO3* (aq)	1.0355E-05	1.0355E-05	-4.985
HCO3-	2.1471E-06	2.1434E-06	-5.669
OH-	4.6955E-09	4.6875E-09	-8.329

Execution time (s): 3.171875

View species distribution | Display saturation indices | Equilibrated mass distribution

Back to input menu

- klikni na **Multi –problem/sweep** na glavni meni i odaberi:
 - Sweep** : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)
 - odredi broj problema** i upiši 14 (*state the number of problems*)
 - odredi komponentu koju variraš** : klikni i selektiraj pH
 - početna vrijednost (start value)** :1
 - (increment value)** :1
- **odaberi** na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) —→ CO_3^{2-} , H^+ , H_2CO_3^* , HCO_3^- i OH^- i selektiraj **log**

aktivitet —→ i klikni **dodaj** (*add*) —→ klikni obavezno **spremi i vrati se u glavni meni** (*save and back to main manu*)

- **pokreni porgram (RUN MINTEQ)**

- **program javlja grešku** : broj komponenata je jednak ili niži od broja nepromjenjivih vrsta (*fixed species*) —→ to je tipična greška koja se javlja u izvršenju programa i mora se dodati nova koncentracije nekih novih ili se mora ukloniti neka komponenta u nepromjenjivim vrstama komponenata —→ da bi se uvjerali da je tu greška —→ **pogledajte unešenu listu** (*view/edit list*):

- **dvije komponente: H^+ i CO_3^{2-}**
- **nepromjenjive vrste : $CO_2(g)$ i H^+**

- **vrati se glavni meni** (*beck to main manu*) i **dodaj** malo soli npr. NaCl kao komponente: **dodaj komponente** (*add components*)

i **selektiraj** (*selecte*) Na^+ i unesi **0.0000001** ili **1e-6**

i **klikni** dodaj na listu (*add to list*) i **ponovi isto za Cl^-**

- **klikni OK** ako je MINTURM program završio

- **klikni izlazni ekran** (*view output files*) i **idi na selected sweep rezultate** i **klikni na Print to excel**

Nacrtaj graf prema dobivenoj tablici.

Visual MINTEQ - Output

This is a sweep output file - Select Problem no. 1 No. of iterations: 3

pH 1.000 Sum of cations (mole/kg) 1.2367E-01
 Ionic strength 0.0618 Sum of anions (mole/kg) 1.0001E-06
 Charge difference (%) 99.998383

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

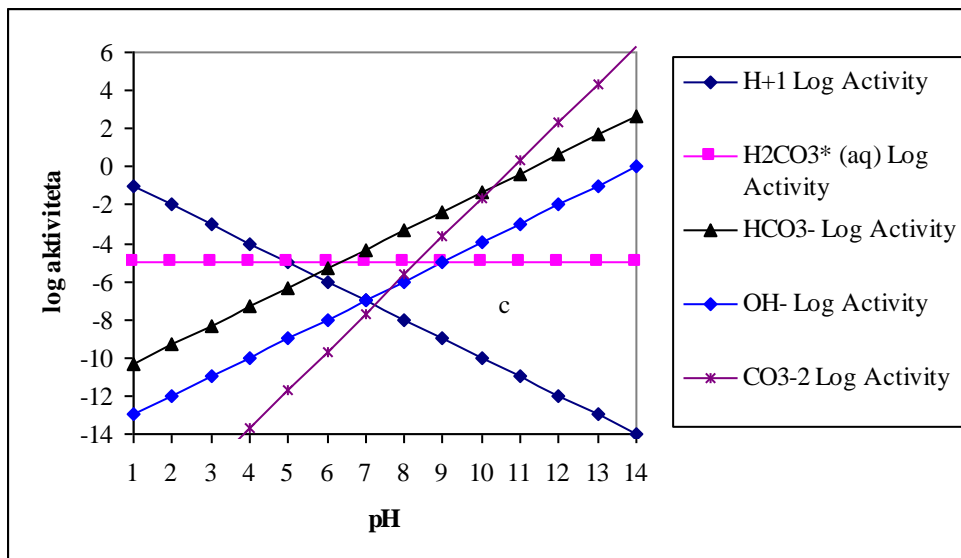
	pH	H+1	H2CO3* (aq)	HCO3-	OH-	CO3-2	Run st
1	1.000	-1.000	-4.985	-10.337	-12.997	-19.666	OK
2	2.000	-2.000	-4.985	-9.337	-11.997	-17.666	OK
3	3.000	-3.000	-4.985	-8.337	-10.997	-15.666	OK
4	4.000	-4.000	-4.985	-7.337	-9.997	-13.666	OK
5	5.000	-5.000	-4.985	-6.337	-8.997	-11.666	OK
6	6.000	-6.000	-4.985	-5.337	-7.997	-9.666	OK
7	7.000	-7.000	-4.985	-4.337	-6.997	-7.666	OK
8	8.000	-8.000	-4.985	-3.337	-5.997	-5.666	OK
9	9.000	-9.000	-4.985	-2.337	-4.997	-3.666	OK
10	10.000	-10.000	-4.985	-1.337	-3.997	-1.666	OK
11	11.000	-11.000	-4.985	-0.337	-2.997	0.334	The r
12	12.000	-12.000	-4.985	0.663	-1.997	2.334	OK
13	13.000	-13.000	-4.985	1.663	-0.997	4.334	OK
14	14.000	-14.000	-4.985	2.663	0.003	6.334	OK

Red text: These data may not be accurate. An error occurred during execution.

Include last column when printing to Excel

Main output menu Print to Excel

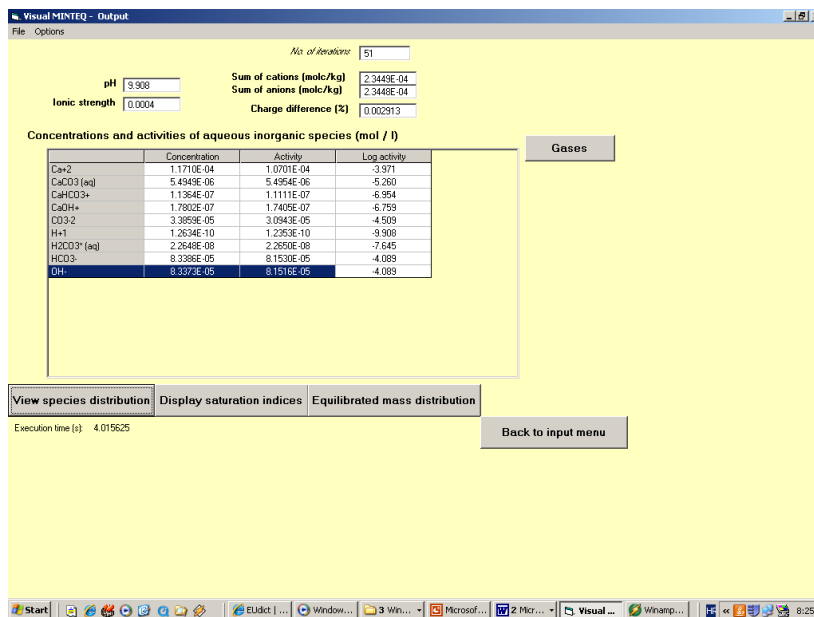
Grafički prikaz ovisnosti $\log a / \text{pH}$.



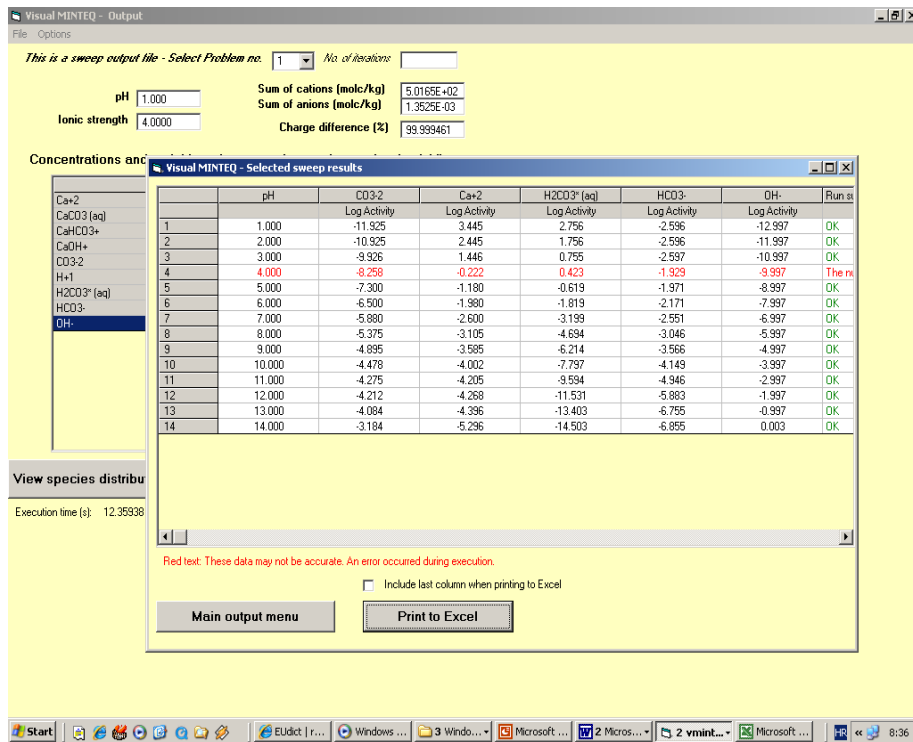
Zadatak 7. Nacrtati ravnotežni dijagram $\log a$ - pH za otopinu koja je u ravnoteži s kalcitom (CaCO_3).

- **Klikni na** glavni menu parametri (*parameters*) i **izaberi** različite pridružene postavke (*various default settings*) i zatim **klikni na** (*oversaturated solids allowed to precipitate each time a mineral precipitates or dissolves*) i **klikni na** spremi i zatvori (*save and quit*)
- **Definiraj čvrstu fazu (kalcit) :**
 - **klikni na** glavnom meni (*main menu*) čvrsta faza *solid phases and excluded species*) i zatim klikni na definiraj neograničene čvrste faze (*specify infinite solid phases*) i **dodaj** sa liste kalcit (*calcite*) i **provjeri** na listi utvrđenih vrsta (*list fixed species*) da li je unesen
 -

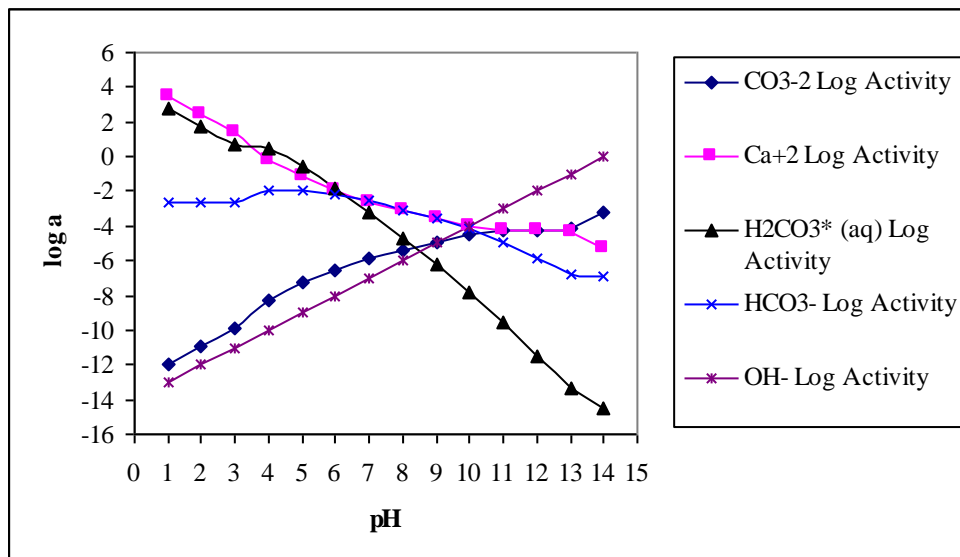
- **vрати se** na glavni meni (*main manu*) i **klikni** RUN MINTEQ i nakon OK pogledaj izlazni file koj izgleda ovako:



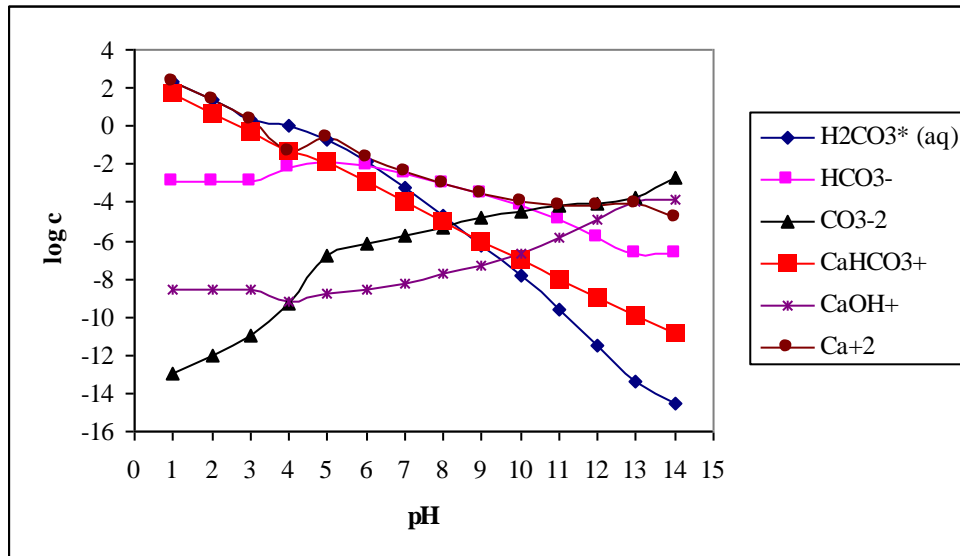
- **klikni** na **Multi –problem/sweep** na glavni meni i odaberi:
 - Sweep** : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)
 - odredi broj problema** i upiši 28 (*state the number of problems*)
 - odredi komponentu koju variraš** : klikni i selektiraj pH
 - početna vrijednost (start value)** :1
 - (increment value)** :1
- **odaberi** na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) —→ CO₃²⁻, Ca²⁺, H⁺, H₂CO₃* (aq), HCO₃⁻ i OH⁻ i selektiraj **log aktivitet** —→ i klikni **dodaj (add)** —→ klikni obavezno **spremi i vrati se u glavni meni (save and back to main manu)**
 - **pokreni program (RUN MINTEQ)**
- program javlja upozorenje da je izračunata ionska jakost > 1 i da izabranom metodom za korekciju koeficijenta aktiviteta (activity correction method) dobiveni rezultati nisu pouzdani
- **klikni izlazni ekran (view output files) i idi na selected sweep results i klikni na Print to excel**



Grafički prika rezultata.



Grafički prikaz rezultata ionskih vrsta ukoliko se selektira u prikazu vrsta koncentracija.

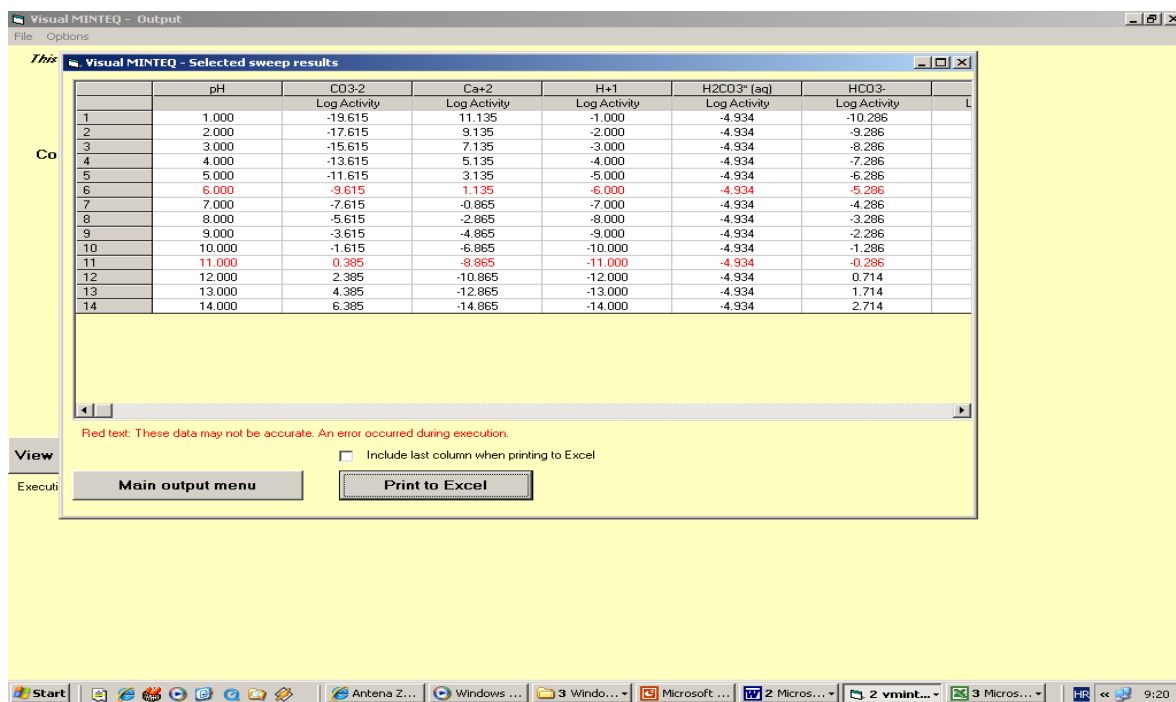


Zadatak 9. Nacrtati ravnotežni dijagram **log a-pH** za otopinu koja je u ravnoteži s atmosferom i kalcitom (CaCO_3).

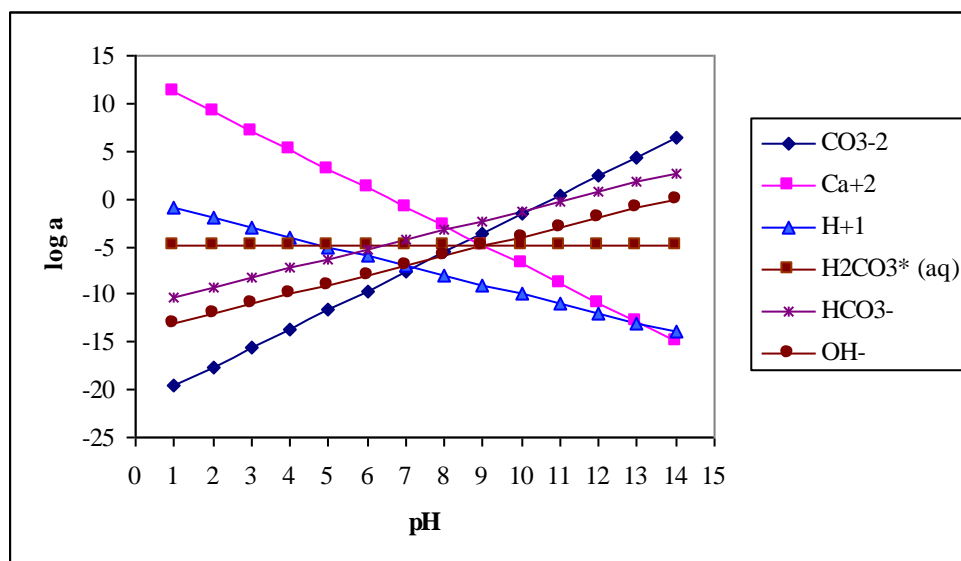
Problem 9. nastavak je problema 8 i problema 7.

- **Klikni na** glavni menu plinovi (*gases*) i **izaberi** stalni parcijalni tlak CO_2 (*choose a specificity fixed CO_2*) i promjeni ga u 0.000342 atm
- **Definiraj čvrstu fazu (kalcit) :**
 - **klikni na** glavnom meni (*main manu*) čvrsta faza i ? (*solid phases and excluded species*) i zatim klikni na definiraj neograničene čvrste faze (*specificy infinite solid phases*) i **dodaj** sa liste kalcit (*calcite*) i zatim **klikni** na dodaj (*add*) i **provjeri** na listi utvrđenih vrsta (*list fixed species*) da li su CO_2 i kalcit
- **vрати se** na glavni meni (*main manu*) i **klikni** RUN MINTEQ i nakon OK pogledaj izlazni file koj izgleda ovako:

Prikaz izlaznog ekrana.



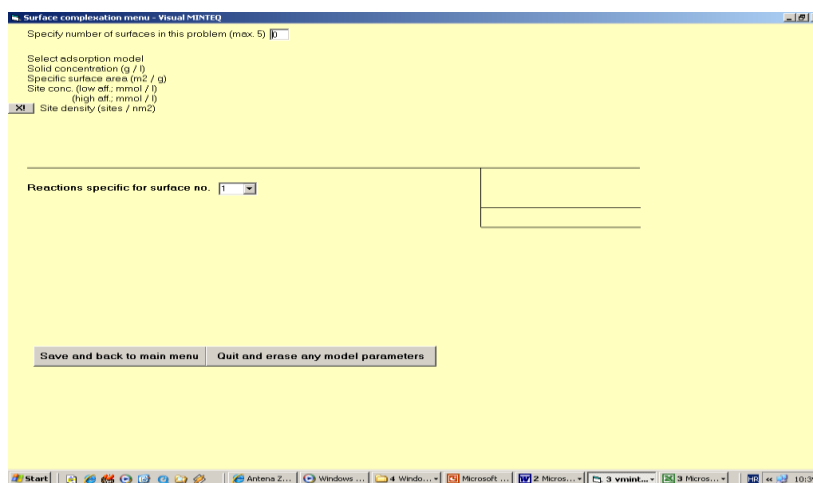
Grafički prikaz rezultata.



Zadatak 10: Adsorpcija arsenata na željezov hidroksid (FeOOH).

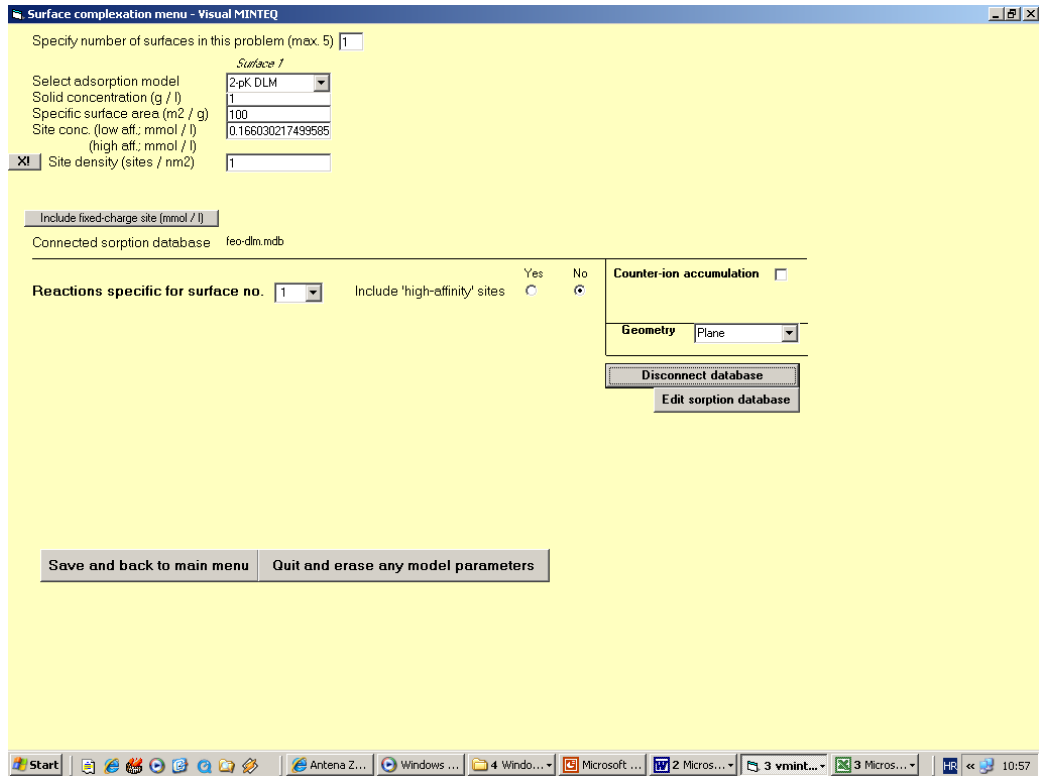
Prikazati grafički adsorpciju arsenata (AsO_4^{3-}) na željezov hidroksid ovisno pH ako je zadana ukupna koncentracija arsenata, $\text{Tot As} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{FeOOH}) = 1 \text{ g/l}$, njegova specifična površina $S = 100 \text{ m}^2/\text{g}$ i ionska jakost, $I = 0.01$ (i 0.001).

- **pH**
izaberi (choose): izračunaj iz masene bilance(*calculated from mass balance*)
- **ionska jakost** upiši fiksna (fixed) kod 0.01
- **Klikni na adsorpcija (adsorption) i odaberi** površinsko kompleksiranje (*surface complexation reactions*) i ekran izgleda ovako:

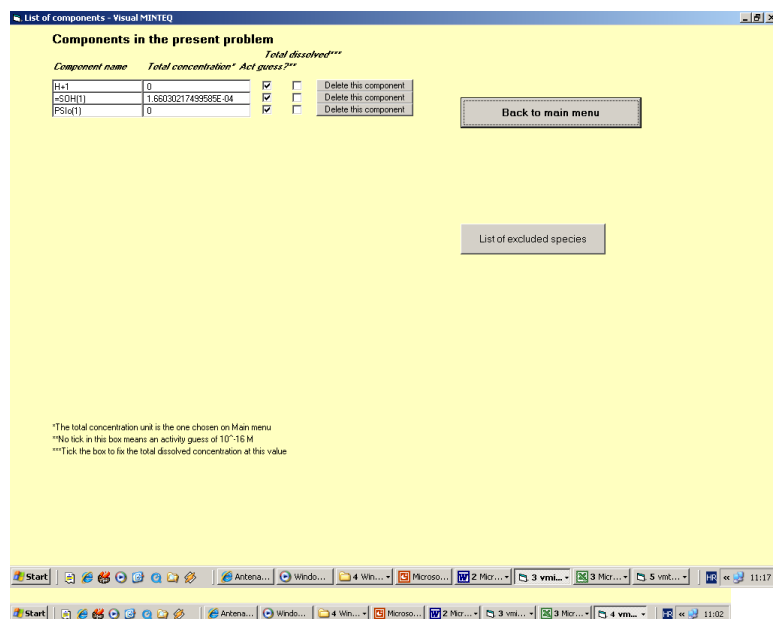


- U prazne kućice unesi zadane podatke ovim redom:
 - Broj problema: 1
 - Unesi adsorpcijski model (*select adsorption model*): 2-pK DLM
 - Koncentracija čvrstog (*solid concentration*): 1 g/L
 - Spesifična površina (*specific surface area*): 100
 - Gustoća površinskih mjesta (*site density ,sites/nm²*): 1
 - zatim **klikni** na X i program sam računa koncentraciju površinskih mjesta (site concentration, mmol/L): 0.16603 (slabog afiniteta)

- učitaj reakcije (*read reactoin*) —→ otvara se baza podataka
 —→ klikni na **feo-dlm.mdb** i program te sam vraća , a ekran izgleda ovako:

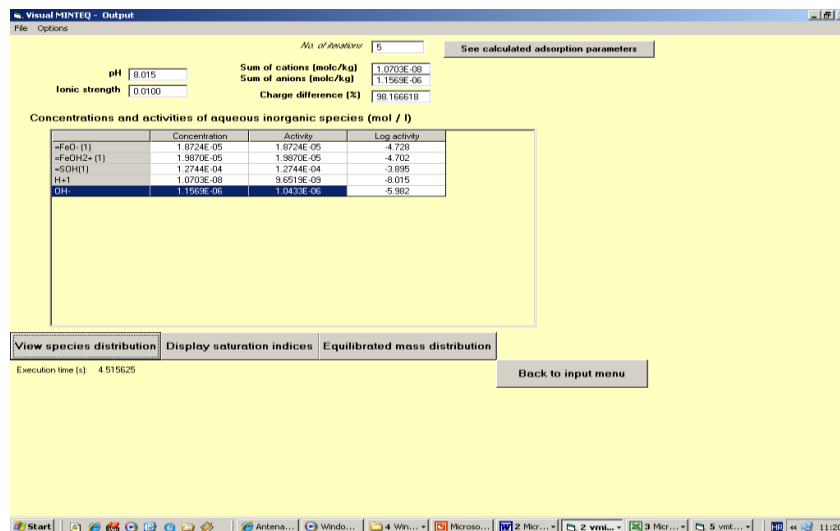


- klikni zatim na *edit sorption dana base* i klikni na npr. FeH_2AsO_4 što izgleda ovako:

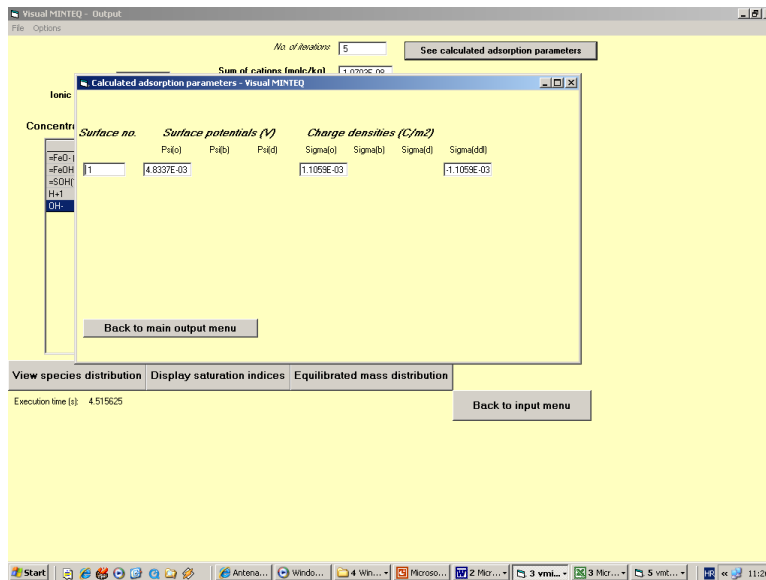


U ovoj bazi podataka dane su vrijednosti konstanti za različite komplekse na FeOOH. Moguće je unositi nove podatke ili promijeniti postojeće.

- Klikni na **zatvori (Quit)** i **spremi i vrati se** u glavni meni (save and back to main manu)
 - Klikni na kontrolnu listu (view/add list) koja izgleda ovako:
-
- **vrati se** u glavni meni (save and back to main manu)
 - **pokreni program (RUN MINTEQ)**
 - **klikni OK** ako je MINTURM program završio
 - izlazni podaci izgledaju ovako:



uključujući i adsorpcijske parametre:



Iz dobivenih podataka može se zaključiti da 1 g/L FeOOH sa specifičnom površinom od 100 m²/g i brojem površinskih mjesta od 1 mj./nm² koji je dodan u vodu ionske jakosti 0.01 M ima pH 8,015 i vrijednost adsorpcijskog paramtera 0.0047 i površinski naboj 0.00111C/m².

Zatim unesi:

- **koncentracijska jedinica (unit concentration) : molal**
- **dodaj komponente (add components)**
i **selektiraj (selecte) AsO₄³⁻** i unesi **0.0000001 ili 1e-6**
i **klikni** dodaj na listu (*add to list*)
- **provjeri listu (view list):**
AsO₄³⁻ je **0.0000001**
=SOH **1.666 * 10⁻⁴**
vрати se u glavni meni (beck to main manu)
 - **klikni na Multi –problem/sweep** na glavni meni i odaberi:
Sweep : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)

odredi broj problema (*state the number of problems*) i upiši: 14

odredi komponentu koju variraš : klikni i selektiraj pH

početna vrijednost (*start value*) :1

(*increment value*) :1

- **odaberi** na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) —→ npr. AsO_4^{3-} (adsorbirani), =SOH, $>\text{FeO}^-$, $>\text{FeOH}^{2+}$ itd . (prema želji) —→ i klikni obavezno **odaj** (*add*) —→ klikni obavezno **spremi i vrati se u glavni meni** (*save and back to main*)
- **pokreni program (RUN MINTEQ)**
- **klikni OK ako je MINTURM program završio**
- **klikni izlazni ekran (view output files) i idi na selected sweep rezultate i klikni na Print to excel**

Izlazni podaci izgledaju ovako.

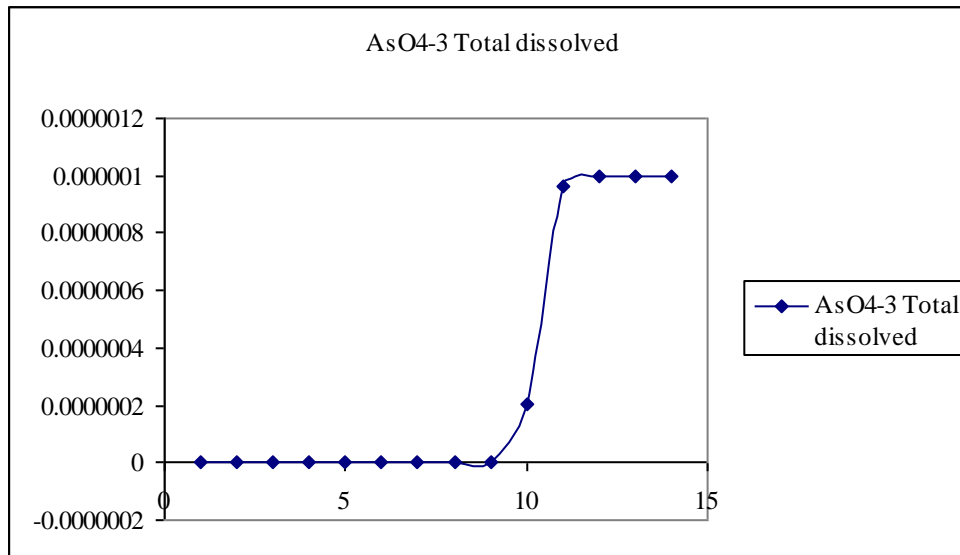
	pH	=SOH(1) Concentration	=FeO- (1) Concentration	=FeOH2+ (1) Concentration	AsO4-3 Total sorbed	Run
1	1.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
2	2.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
3	3.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
4	4.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
5	5.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
6	6.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
7	7.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
8	8.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	9.9397E-07	
9	9.000	1.2661E-04	1.7840E-05	2.0584E-05	9.9735E-07	
10	10.000	1.2679E-04	1.8126E-05	2.0318E-05	7.9604E-07	
11	11.000	1.2742E-04	1.9233E-05	1.9339E-05	3.8456E-08	
12	12.000	1.2745E-04	1.9290E-05	1.9290E-05	1.8064E-10	
13	13.000	1.2745E-04	1.9291E-05	1.9290E-05	2.7719E-13	
14	14.000	1.2745E-04	1.9291E-05	1.9290E-05	2.9283E-16	

Komentirati rezultate.

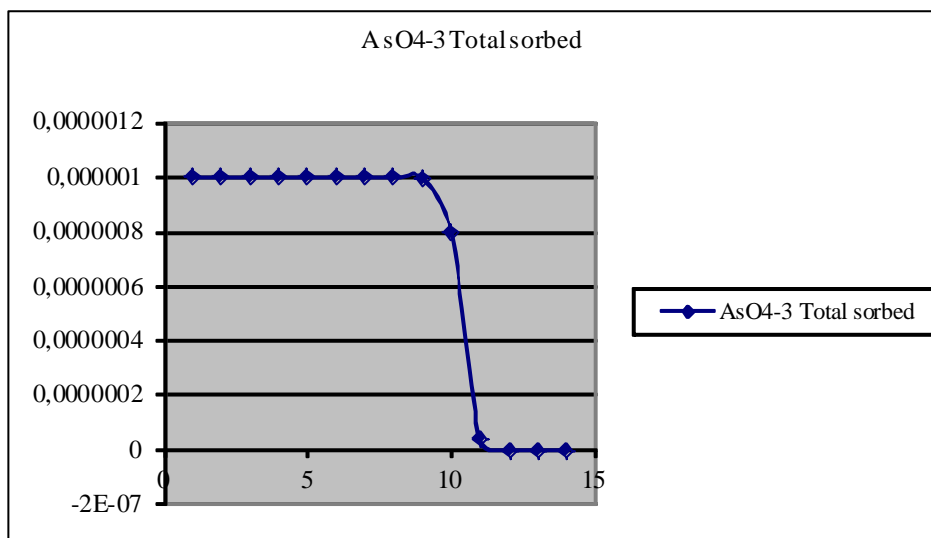
Nacrtaati graf prema izboru.

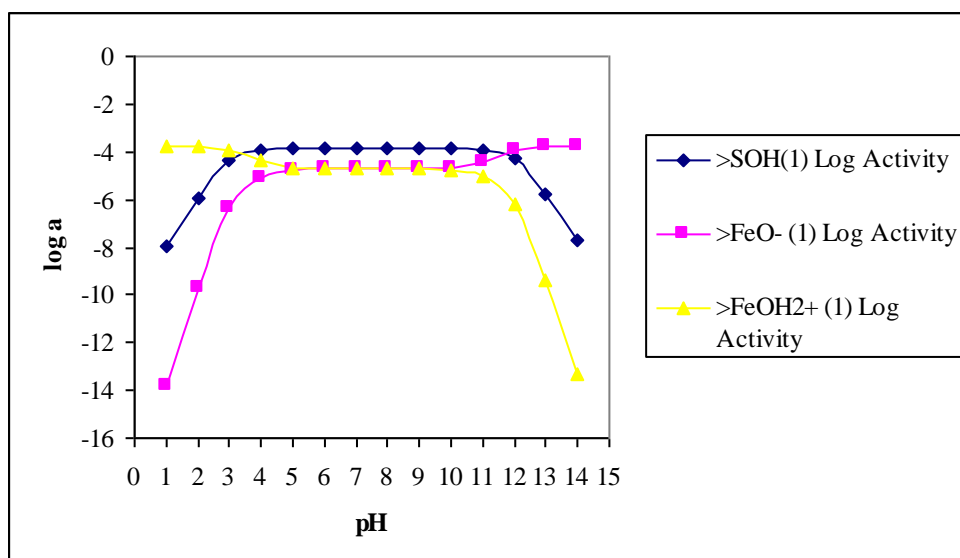
Primjer:

a) ovisnost koncentracije otopljenog arsena o pH



b) ovisnost koncentracije adsorbiranog arsena o pH



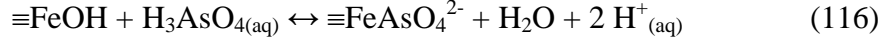
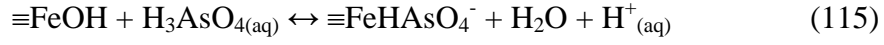


Zadatak 10. Pretpostaviti modele CCM, DLM i TLM za adropspciju arsena na FeOOH. Reakcije površinskog kompleksiranja dane su jednadžbama (53) do (58) gdje $\equiv\text{FeOH}$ predstavlja reaktivna površinska mjesta. Intrinzičke ravnotežne konstante za reakcije unutarnje sfernih kompleksa dane su jednadžbama (59) do (64). Jednadžba (65) daje masenu bilancu površinskih funkcionalnih grupa, a jednadžba (66) bilancu ukupnog naboja. Međusobni odnos površinskog naboja i potencijala daje jednadžba (67). Vrijednost unutarnjeg sfernog kapaciteta je $C_1 = 140 \mu\text{F} / \text{cm}^2$, a vanjsko sfernog je $C_2 = 20 \mu\text{F} / \text{cm}^2$. Za gustoću površinskih mjesta, S_D , uzima se vrijednost $2,31 \text{ mjesto} / \text{nm}^2$.

Kiselo – bazne reakcije arsenata:



Reakcije površinskog kompleksiranja:



Konstante površinskog kompleksiranja:

$$K_+(\text{int}) = \frac{[\equiv\text{FeOH}_2^+]}{[\equiv\text{FeOH}][\text{H}^+]} \exp(F\psi_o / RT) \quad (118)$$

$$K_-(\text{int}) = \frac{[\equiv\text{FeO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{FeOH}]} \exp(-F\psi_o / RT) \quad (119)$$

$$K_{\text{As}}^{1us}(\text{int}) = \frac{[\equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4]}{[\equiv\text{FeOH}][\text{H}_3\text{AsO}_4]} \quad (120)$$

$$K_{\text{As}}^{2us}(\text{int}) = \frac{[\equiv\text{FeHAsO}_4^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{FeOH}][\text{H}_3\text{AsO}_4]} \exp(-F\psi_o / RT) \quad (121)$$

$$K_{\text{As}}^{3us}(\text{int}) = \frac{[\equiv\text{FeAsO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\equiv\text{FeOH}][\text{H}_3\text{AsO}_4]} \exp(-2F\psi_o / RT) \quad (122)$$

$$K_{\text{As}}^{4us}(\text{int}) = \frac{[\equiv\text{FeOHASO}_4^{3-}][\text{H}^+]^3}{[\equiv\text{FeOH}][\text{H}_3\text{AsO}_4]} \exp(-3F\psi_o / RT) \quad (123)$$

Bilanca mase:

$$[\text{FeOH}]_r = [\equiv\text{FeOH}] + [\equiv\text{FeOH}_2^+] + [\equiv\text{FeO}^-] + [\equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4] + [\equiv\text{FeHAsO}_4^-] + [\equiv\text{FeAsO}_4^{2-}] + [\equiv\text{FeOHASO}_4^{3-}] \quad (65)$$

Bilanca naboja:

$$\sigma_o = [\equiv FeOH_2^+] - [\equiv FeO^-] - [\equiv FeHASO_4^-] - 2[\equiv FeAsO_4^{2-}] - 3[\equiv FeOHASO_4^{3-}] \quad (124)$$

Odnos površinskog naboja / površinskog potencijala:

$$\sigma_o = \frac{C_1 S_A c \psi_o}{F} \quad (125)$$

Tumač oznaka:

F = Faradayeva konstanta, 96 500 C/ mol

R = opća plinska konstanta, 8,314 J/mol K

T = temperatura, 295 K

[] = ravnotežna koncentracija, mol/L

us = unutarne sferni površinski kompleksi

$[FeOH]_r$ = ukupna koncentracija površinskih mjesta, računa se prema jednadžbi (41)

σ_o = površinski naboj, mol/L

C_1 = unutarnji sferni kapacitet, F/m².

U tablici su dane vrijednosti koje se unose u program kao početni parametri modeliranja.

Parametri	
Stehiometrija ^a	Fe ₂ O ₃ * H ₂ O; 89g FeOOH / mol Fe
Gustoća površinskih mjesta ^a	
Slaba adsorpcijska mjesta(Fe ^w OH)	0.2 mola / 1 mol Fe
Jaka adsorpcijska mjesta, (Fe ^s OH)	0.005 mola / 1 mol Fe
Ionska jakost, I (NaNO ₃)	0.001; 0.01; 0.1 M
Unutarnje sferni kapacite , C ₁	140 μF/cm ²
Vanjsko sferni kapacitet, C ₂	20 μF/cm ²
Koncentracija adsorbenta	6.125 g /L
Ukupna konc. površinskih mjesta	2,23 mM
[FeOH] _T	
Ukupna koncentracija arsena	1·10 ⁻⁶ M
Reakcije	
	log K
AsO ₄ ³⁻ + H ⁺ ↔ HAsO ₄ ²⁻	11,8
AsO ₄ ³⁻ + 2H ⁺ ↔ H ₂ AsO ₄ ²⁻	18,79
AsO ₄ ³⁻ + 3H ⁺ ↔ H ₃ AsO ₄	21,09
≡FeOH + H ⁺ _(aq) ↔ ≡FeOH ₂ ⁺	7,29
≡FeOH ↔ ≡FeO ⁻ + H ⁺ _(aq)	-8,23
≡FeOH + H ₃ AsO _{4(aq)} ↔ ≡FeH ₂ AsO ₄ + H ₂ O	30,98
≡FeOH + H ₃ AsO _{4(aq)} ↔ ≡FeHAsO ₄ ⁻ + H ₂ O + H ⁺ _(aq)	25,84
≡FeOH + H ₃ AsO _{4(aq)} ↔ ≡FeAsO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2 H ⁺ _(aq)	19,5
≡FeOH + H ₃ AsO _{4(aq)} ↔ ≡FeOHAsO ₄ ³⁻ + 3 H ⁺ _(aq)	11,92

Zadana je koncentracija arsenata $[AsO_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-6} M$

- **pH**
izaberi (*choose*): izračunaj iz masene bilance (*calculated from mass balance*)
- **ionska jakost** upiši fiksna (fixed) kod 0.001
- **koncentracijska jedinica** (*unit concentration*) : **molal**
- **dodaj komponente** (*add components*)
i selektiraj (*selecte*) **AsO₄³⁻** i unesi **0.0000001** ili **1e-6**

i **klikni** dodaj na listu (*add to list*)

- **provjeri listu**

AsO_4^{3-} je **0.0000001**

vрати se u glavni meni (*beck to main manu*)

- **klikni** na *Multi –problem/sweep* na glavni meni i odaberi:

Sweep : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)

odredi broj problema i upiši 14 (*state the number of problems*)

odrdi komponentu koju variraš : klikni i selektiraj pH

početna vrijednost (*start value*) :1

(*increment value*) :1

- **odaberi** na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) \longrightarrow AsO_4^{3-} , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_4 \longrightarrow i klikni obavezno **dodaj** (*add*) \longrightarrow klikni obavezno **spremi i vrati se u glavni meni** (*save and back to main manu*)

- **klikni** na *Multi –problem/sweep* na glavni meni i odaberi:

-

- **pokreni program (RUN MINTEQ)**
- **klikni OK** ako je MINTURM program završio
- **klikni izlazni ekran** (*view output files*) koji sadrži tablice :

koncentraciju vrsta (ovisno o tome što se označi)

AsO_4^{3-} , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_4

Raspodjelu vrsta

Literatura:

1. W Stumm. and J.J. Morgan, (1981) *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
2. P. Brezonik, W. A. Arnold, *Water Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2011.
3. W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, John Wiley and Sons, New York, 1992.
4. D. A. Dzombak, F. M. M. Morel, *Surface Complexation Modelling*, J. Wiley and Sons, New York, 1990
5. Visual Minteq, 2002. Free Version, Version 2.11. KTH, Department of land and water resources Engineering (www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/, Sweden, 2002).
6. Ana Peranić, Predviđanje kemijskih vrsta kompjuterskim modeliranjem, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015.
7. L. Furač, Karakterizacija i svojstva arsena u podzemnim vodama, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2005.