

# Utjecaj koncentracije otopina natrijevog klorida na eluiranje dominantnih kationa iz umjetne morske vode

---

**Tomurad, Tomislav**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Pharmacy and Biochemistry / Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:798862>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FARMACEUTSKO-BIOKEMIJSKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

TOMISLAV TOMURAD

Zagreb, 2020.

**Tomislav Tomurad**

**Utjecaj koncentracije otopina natrijevog klorida  
na eluiranje dominantnih kationa iz umjetne  
morske vode**

**DIPLOMSKI RAD**

Predan Sveučilištu u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu

Zagreb, 2020.

Ovaj diplomski rad je prijavljen na kolegiju Metaloproteini i izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, pod stručnim vodstvom doc. dr. sc. Tina Weitnera.

Prvenstveno se zahvaljujem svojem mentoru dr.sc. Tinu Weitneru na pruženoj pomoći, mnogobrojnim savjetima, povjerenju i strpljenju. Također, zahvaljujem se i ostatku Zavoda za opću i anorgansku kemiju, prof. dr. sc. Mariju Gabričeviću na savjetima te dr. sc. Davoru Šakiću na pomoći. Nadasve bih htio zahvaliti svojoj obitelji na monetarnoj podršci, svojoj curi Dori na psihološkoj podršci te kofeinu na fizičkoj podršci prilikom izrade ovog diplomskog rada.

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
1.1. Tekućinska kromatografija .....	1
1.1.1. Povijesni pregled kromatografije ionske izmjene .....	1
1.1.2. Ionski kromatografski sustav .....	1
1.1.3. Konduktometrijska detekcija .....	2
1.1.4. ÄKTA™ Start .....	5
1.1.5. Klinički značaj kromatografije ionske izmjene .....	6
1.1.6. Industrijski značaj kromatografije ionske izmjene .....	7
1.2. Atomska apsorpcijska spektroskopija .....	7
1.2.1 Atomizator .....	8
1.2.2. Izvor radijacije .....	8
1.2.3. Spektrofotometar .....	9
2. OBRAZLOŽENJE TEME .....	10
3. MATERIJALI I METODE .....	11
3.1. Materijali .....	11
3.1.1. Korištene tvari .....	11
3.1.2. Priprema otopina .....	11
3.1.3. Korišteni instrumenti .....	11
3.2. Metode .....	12
3.2.1. Protokol 1 – Ispiranje 2M HCl-om .....	12
3.2.2. Protokol 2 – Neutralizacija 2M NaOH .....	13
3.2.3. Protokol 3 – Vežanje iona na kolonu iz „Mora“ .....	14
3.2.4. Protokol 4 – Uklanjanje iona s kolone otopinom NaCl-a .....	15
3.2.5. Izračun postotaka adsorbiranih i otpuštenih kationa metala .....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	21
5. ZAKLJUČCI .....	36
6. LITERATURA .....	37

## 1. UVOD

### 1.1. Tekućinska kromatografija

Tekućinska kromatografija (LC) jest analitička metoda koja se koristi za separaciju individualnih komponenti otopine ovisno o njihovim relativnim afinitetima spram tekuće mobilne faze i stacionarne faze. Postoje brojni modeli tekućinske kromatografije (npr. kromatografija obrnutih faza, kromatografija normalnih faza, kromatografija ionske izmjene) koji se klasificiraju prema mehanizmu same separacije. U kromatografiji, razlike u jačini vezanja analita, mobilne i stacionarne faze omogućavaju separaciju (Gratz i sur., 2000).

#### 1.1.1. Povijesni pregled kromatografije ionske izmjene

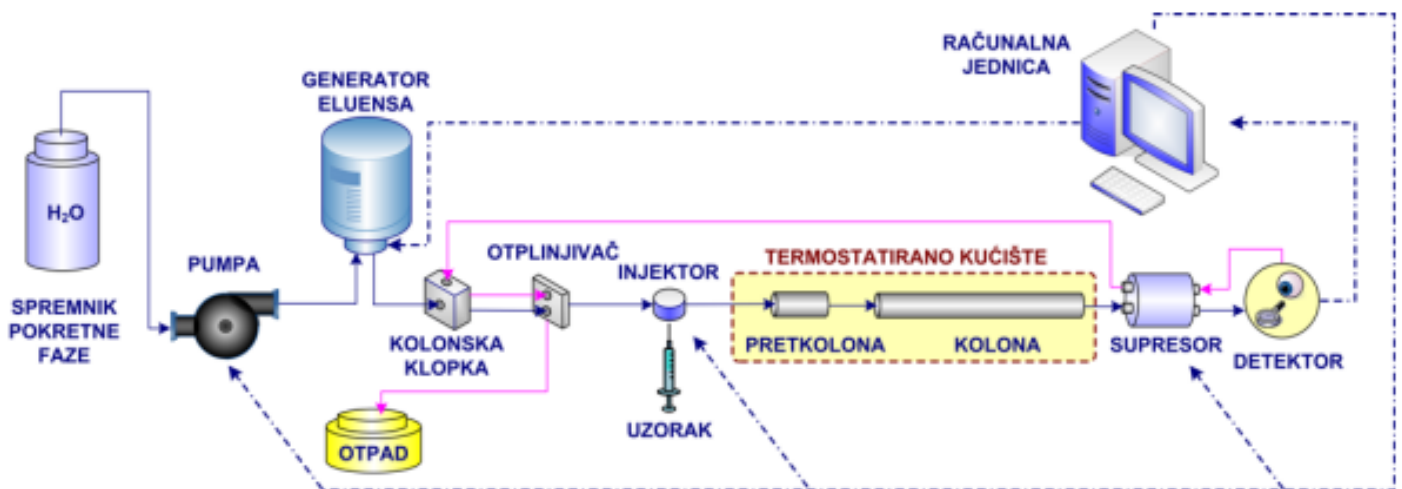
Kromatografiju ionske izmjene (IC) kao novu analitičku metodu prvi put su predstavili Baumann, Small i Stevens (Small i sur., 1975).

Širina IC primjene se uvelike povećala uvođenjem elektrokemijskih i spektrometrijskih detektora. Tako je 1983. predstavljen pulsni amperometrijski detektor, što je omogućilo vrlo osjetljivu detekciju karbonata (Rocklin i Johnson, 1983). Primjena poslijekolonske obrade uzorka u kombinaciji s fotometrijskim detektorom omogućila je određivanje prijelaznih i teških metala. Osobitu popularnost ionska kromatografija počela je stjecati uvođenjem segmenata za prigušenje pozadinskog šuma, tzv. supresora (1970-ih diskontinuirani kemijski, 1980-ih kontinuirani kemijski te 1990-ih samoregenerirajući elektrokemijski supresori). Ovakav razvoj omogućio je ionskoj kromatografiji da se uvrsti u moderne analitičke tehnike, te postane sastavni dio moderne anorganske i organske analize (Nigović, 2020a).

#### 1.1.2. Ionski kromatografski sustav

Na slici 1 prikazan je blok dijagram osnovnih komponenti modernog ionskog kromatografa s konduktometrijskom detekcijom. Voda kao pokretna faza crpi se iz spremnika visokotlačnom pumpom s prigušivačem pulsova i potiskuje dalje kroz sustav. Eluens željene koncentracije nastaje elektrolitičkim putem u računalno kontroliranoj jedinici otkud nastavlja dalje kroz sustav. Ako sustav sadrži jedinicu za generiranje eluensa u pravilu odmah nakon nje mora se nalaziti tzv. kolonska klopka, koja uklanja pojedine smetajuće ionske vrste i reducira trend povećanja pozadinskog šuma s porastom koncentracijskog gradijenta eluensa. Nakon kolonske klopke iz eluensa se uklanjaju potencijalno prisutni plinovi. U injektorskoj

jedinici dolazi do uvođenja uzorka u tok eluenta, koji dalje biva nošen strujom pokretne faze kroz kromatografsku pretkolonu i kolonu unutar kojih dolazi do razdvajanja sastojaka uzorka. Pretkolona i kolona najčešće se nalaze u termostatiranom kućištu. Na izlasku iz kolone nalazi se elektrokemijski supresor koji omogućava smanjenje pozadinskog šuma kao i pojačanje samog signala analita, te detektor za mjerenje odziva. Signal detektora sakuplja se i obrađuje u računalnoj jedinici.

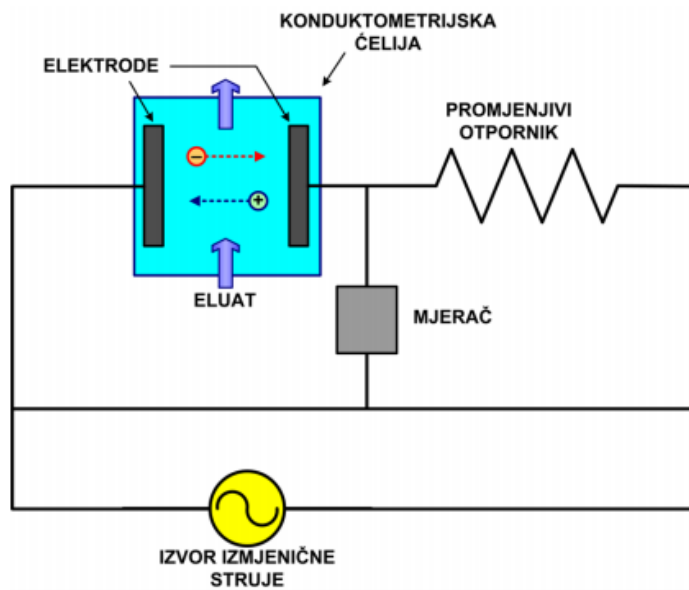


Slika 1. Shema modernog ionskog kromatografskog sustava s konduktometrijskom detekcijom.

### 1.1.3. Konduktometrijska detekcija

Kombinacija ionske izmjenjivačke kolone i konduktometrijskog detektora predstavlja najvažniju konfiguraciju ionske kromatografije, te se u praksi najčešće koristi (Schäfer i sur., 1998). Provodnost se definira kao sposobnost otopine elektrolita, da u električnom polju, između dvije elektrode, provede struju migracijom iona, a da se u sustavu ne odvijaju redoks reakcije (amperometrija).

Konduktometrijski detektor sastoji se od konduktometrijske ćelije s dvije elektrode (slika 2.) koje su sastavni dio Wheatstonovog mosta, gdje se impedancija mijenja s promjenom koncentracije iona unutar ćelije. Za mjerenje se koristi izmjenična struja iz razloga što bi istosmjerna polarizirala elektrode, a to bi uzrokovalo stvaranje plinova unutar mobilne faze, odnosno povećani šum signala (Tomljanović, 2000).



Slika 2. Shematski prikaz konduktometrijskog detektora.

Relacija između napona i jakosti struje je dana Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{U}{I}$$

gdje je  $R$  električni otpor [ $\Omega$ ],  $U$  električni napon [V], a  $I$  jakost struje [A]. Recipročna vrijednost otpora naziva se električkom vodljivošću,  $G$ , i ima jedinicu siemens, S, po definiciji jednaku  $\Omega^{-1}$ :

$$G = \frac{1}{R}$$

Otpor otopine elektrolita ovisi o njegovim dimenzijama, odnosno u konkretnom slučaju konduktometrijske detekcije o površini elektroda koje su u kontaktu s elektrolitom,  $A$ , i njihovoj međusobnoj udaljenosti,  $l$ :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

Veličina  $\rho$  naziva se električnom otpornošću [ $\Omega \text{ m}$ ], a omjer udaljenosti i površina elektroda konstantom ćelije,  $K_c$



$$K_c = \frac{l}{A}$$

Konstanta ćelije u pravilu se ne određuje pomoću kalibracijskih otopina. Recipročna vrijednost električne otpornosti predstavlja pak električnu provodnost,  $\kappa$  [ $S\ m^{-1}$ ], vjerojatno najčešću varijablu u konduktometriji:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

$$\kappa = G \cdot K_c$$

Električna provodnost ovisna je o vrsti i koncentraciji otopljenih sastojaka te se može prikazati izrazom:

$$\kappa = \Lambda \cdot c$$

pri čemu je  $\Lambda$  molarna provodnost elektrolita [ $S\ m^2\ mol^{-1}$ ], a  $c$  njegova množinska koncentracija [ $mol\ dm^{-3}$ ]. S obzirom na brojčane vrijednosti provodnosti elektrolita upotreba osnovnih SI jedinice nepraktična je u svakodnevnim izračunima. Uvažavajući stoga uobičajeni način izražavanja spomenutih varijabli, izraz se najčešće prezentira u formi:

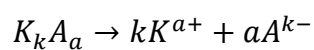
$$\kappa[S\ cm^{-1}] = \frac{\Lambda[S\ cm^2\ mol^{-1}] \cdot c[mol\ dm^{-3}]}{1000}$$

Vidljivo je da električna provodnost raste linearno s porastom koncentracije elektrolita. Međutim, taj linearni odnos vrijedi samo za razrijeđene otopine. Kod jakih elektrolita, molarna provodnost ponaša se prema Debye-Hückel-Onsager-ovom zakonu (Atkins, 2001):

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - K \sqrt{c}$$

gdje je  $\Lambda_{\infty}$  molarna provodnost elektrolita pri beskonačnom razrjeđenju, a  $K$  Kohlrauschova konstanta. Prema Kohlrauschovom zakonu molarna provodnost elektrolita pri beskonačnom

razrjeđenju jednaka je zbroju molarnih provodnosti njegovih kationa i aniona,  $\lambda$ . Primjerice za elektrolit  $K_kA_a$  koji disocira prema izrazu:



molarna provodnost bila bi:

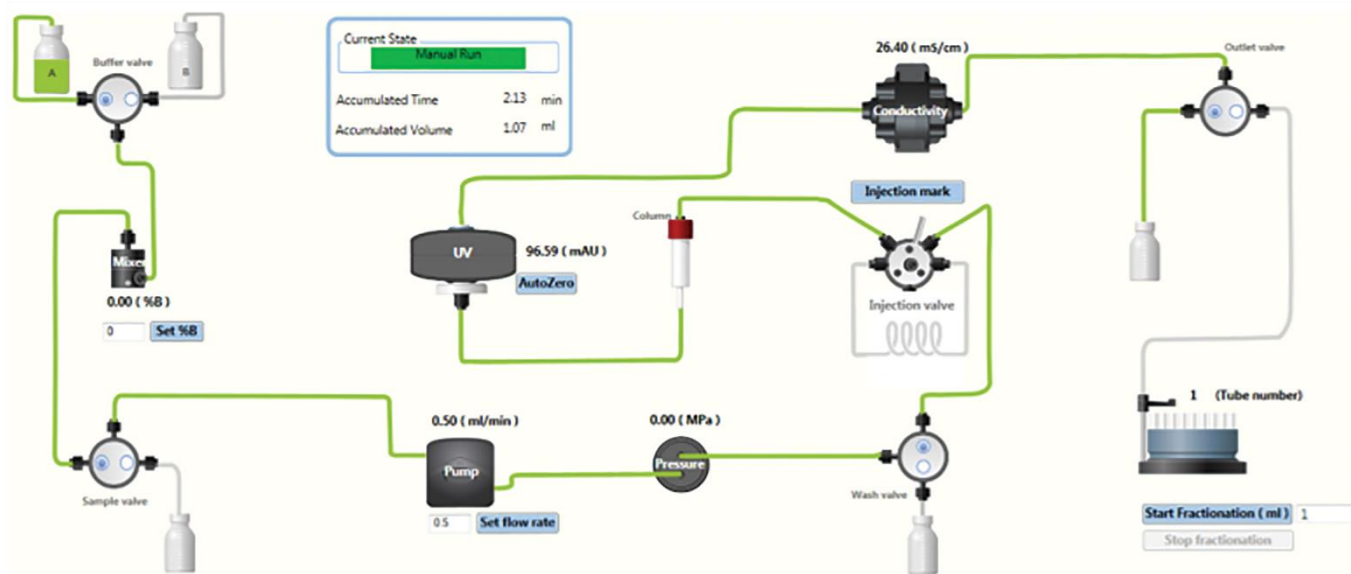
$$\Lambda_{\infty} = k\lambda_{\infty}(K^{a+}) + a\lambda_{\infty}(A^{k-})$$

#### 1.1.4. ÄKTA™ Start

ÄKTA™ Start jest laboratorijski, preparativni kromatografski sistem prvenstveno dizajniran za brzu proteinsku separaciju i pročišćivanje, no zbog svoje univerzalnosti i mogućnosti kreiranja vlastoručnih metoda i uvjeta kromatografiranja, može se koristiti za široku paletu separacija. ÄKTA Start sistem uključuje samostalni instrument sa touchscreen displayom, Frac30 kolektor frakcija i UNICORN start software ([www.gelifesciences.com](http://www.gelifesciences.com)).



Slika 3. Prikaz ÄKTA™ Start sistema.



Slika 4. Prikaz UNICORN Start softvera koji oponaša shemu samog ÄKTA™ Start sistema.

### 1.1.5. Klinički značaj kromatografije ionske izmjene

Limiti detekcije od čak 1  $\mu\text{M}$  mogu biti ostvareni za alkalijske metalne ione (Hauser, 2016). Stoga se kromatografija ionske izmjene može koristiti za pročišćivanje vode te mjerenja HbA1c i porfirina. Ionsko-izmjenjivačke smole (IER) naširoko se koriste u medicini zbog svog velikog kapaciteta i jednostavnog procesa separacije. Jedna od takvih upotreba jest u dijalizi bubregom. Ta metoda se koristi za odvajanje krvnih elemenata upotrebljavajući umjetni bubreg s celuloznom membranom (Mohammad i Inamuddin, 2012).

Još jedna klinička primjena ionske kromatografije je tehnika brze izmjene aniona koja se upotrijebila za separaciju izoenzima kreatin kinaze (CK-MM, CK-MB i CK-BB) iz humanog seruma i tkiva u autopsiji čime se dokazala korelacija pojedinih izoenzima s određenim dijagnozama poput miokardijalne infarkcije, renalnog zatajenja i cerebrovaskularnih bolesti (Bürklen i sur., 2006; Lott i Abbott, 1986; Klein i sur., 1977; Nealon i Henderson 1975; Mercer 1974).

Nadalje, ionska izmjena može se upotrijebiti za separaciju plemenitih metala poput zlata i platine iz sekundarnih izvora čime se uvelike potpomaže stomatologija u vidu regeneracije dentalnih slitina (Hubicki i sur., 2015).

### **1.1.6. Industrijski značaj kromatografije ionske izmjene**

#### *Čišćenje otpadnih voda*

Uklanjanje industrijske otpadne vode je veliki okolišni problem budući da kontaminanti u konačnici mogu dospjeti do površinskih i podzemnih voda koje se mogu koristiti kao voda za piće. Kao najčešća onečišćenja nailazi se na teške metale, koji uz dugo vrijeme poluživota, također nisu biorazgradivi te je poznato da su toksični ili karcinogeni. Uz precipitaciju, koagulaciju-flokulaciju, povećanje pH te tvorenje hidroksida metala netopljivih u vodi, ionska izmjena je i dalje zasigurno jedna od zastupljenijih metoda uklanjanja polutanata. (Turhanen i sur., 2015).

#### *Smanjivanje tvrdoće vode*

Općenito, voda s ukupnom tvrdoćom većom od 200 mg/L može se tolerirati od strane korisnika, no smatra se loše kvalitete; dok voda s vrijednosti većom od 500 mg/L nije prihvatljiva za konzumaciju. Tvrdoća vode referira se na dvovalentne katione koji se u njoj nalaze, poput željeza, mangana, kalcija i magnezija. Među njima, magnezij i kalcij smatraju se dominantnim specijama zaslužnim za tvrdoću vode (Yan i sur., 2008). Iako je dokazano da tvrdoća vode nema ozbiljnih posljedica po zdravlje, ona je odgovorna za formiranje depozita kamenca u bojlerima i domaćinstvima kao i što ima utjecaj na sposobnosti čišćenja deterdžentima (Suzuki i sur., 2002). Nadalje, visoke koncentracije magnezija u pitkoj vodi mogu inducirati gorak okus (Dimirkou i Doula, 2008). Unatoč visokoj potrošnji energije, ionska izmjena se ipak smatra boljom u odnosu na ostale metode te se predlaže za implementaciju kao globalna alternativa natrijevom karbonatu i vapnu (Cetin, 2014; Sepehr i sur., 2013).

## **1.2. Atomska apsorpcijska spektroskopija**

Atomska apsorpcijska spektroskopija je analitička tehnika koja se koristi za kvantitativnu analizu kemijskih elemenata te se temelji na apsorpciji specifičnih valnih duljina svjetla od strane slobodnih metalnih atoma u plinovitom stanju. Atomska apsorpcijska spektroskopija može odrediti preko 70 različitih elemenata u otopini ili u krutim uzorcima. Ova tehnika koristi se u farmakologiji, biofizici, arheologiji i toksikologiji (Nigović, 2020b; Taylor, 1999).

### **1.2.1 Atomizator**

Da bi se uzorak mogao analizirati ovom tehnikom, on mora biti atomiziran. Najzastupljenije vrste atomizatora su plameni i elektrotermalni. Plameni atomizator je stariji i češće korišten te se izvodi u 2 načina, ovisno o vrsti plamena; zrak-acetilen plamen temperature  $\sim 2300$  °C i N<sub>2</sub>O-acetilen plamen temperature  $\sim 2700$  °C. N<sub>2</sub>O-acetilen plamen tvori reduktivniju atmosferu te je optimalan za analite s visokim afinitetom prema kisiku (Koirtyohann, 1991).

Elektrotermalni atomizator kao izvor topline koristi grafitne tube koje se zagrijavaju vlastitim ohmskim otporom provodeći struju niskog napona i visoke jakosti te je prvi puta korištena u St. Petersburgu (L'vov, 1988). Prednost elektrotermalnog atomizatora jest ta da može atomizirati krute, tekuće ili plinovite uzorke direktno te je za nekoliko redova veće osjetljivosti od plamenog atomizatora. Uz to, smatra se jednim od najrobustnijih pristupa kvantitativnoj analizi elemenata u kompleksnoj matrici (Chakrabarti, 1999).

### **1.2.2. Izvor radijacije**

Postoje dvije izvedbe atomske apsorpcijske spektroskopije ukoliko se gleda sa stajališta izvora elektromagnetske radijacije; linijski AAS (LS AAS) i kontinuirani AAS (CS AAS).

LS AAS kao izvor radijacije najčešće koristi šuplju katodnu lampu. Sama lampa je ispunjena neonom ili argonom pri niskom tlaku u kojem se nalazi metalna katoda elementa koji se analizira. Prednost linijskog izvora radijacije jest što se ne treba koristiti monokromator visoke rezolucije, no nedostatak linijskog izvora radijacije jest što se za svaki element koji se analizira treba koristiti pojedinačna katoda tog elementa.

CS AAS u kontrastu spram LS AAS koristi singularni izvor radijacije, ksenonsku lampu pod visokim tlakom koja emitira cijeli spektar elektromagnetskog zračenja koji je od značenja za analizu što se smatra prednošću, no nedostatak je taj što se mora koristiti monokromator visoke rezolucije (Hill i Fisher, 2017).



Slika 5. Ksenonska lampa

### 1.2.3. Spektrofotometar

Spektrofotometar se sastoji od 2 ključna dijela, monokromatora i detektora. Postoje dvije izvedbe ovisno o kakvom se izvoru radijacije radi.

Spektrofotometar srednje rezolucije za LS AAS čiji monokromator jednostavno razluči linijsku emisiju od ostale moguće radijacije emitirane od strane izvora te se time kolektivno postiže visoka i točna interpretacija rezultata. CS AAS koristi spektrofotometar s monokromatorom visoke rezolucije budući da se uzorak pogađa cijelim spektrom elektromagnetskog zračenja čime se gubi na osjetljivosti i linearnosti kalibracijskog grafa. (Welz, 2007).

## 2. OBRAZLOŽENJE TEME

Desalinizacija vode predstavlja veliku korist za društvo iskorištavanjem postojeće nepitke vode, no ograničena je primarno zbog enormnih troškova novca i električne energije. Predtretiranje ulazne vode, uveliko utječe na kvalitetu same desalinizacije te pozitivno utječe na uloženi kapital i dobivenu efektivnost. Jedan od glavnih razloga predtretiranja ulazne vode jest mineralizacija, tj. precipitacija teško topljivih soli magnezija, kalcija i stroncija čime se blokiraju membranske pore korištene za daljnju reverznu osmozu. Blokiranjem pora smanjuje se efektivnost membrane te ima negativni učinak na dugovječnost iste što rezultira većim troškovima i manjom efikasnošću. Dakle, pomno isplaniran i dobro proveden proces predtretiranja ulazne vode pridonosi boljoj produktivnosti membrane, smanjenoj frekvenciji čišćenja membrane za reverznu osmozu te samim time smanjenom količinom korištenih kemikalija za čišćenje membrane što se odražava financijski, ali i ekološki.

Ovim radom htjelo se utvrditi efektivnost uklanjanja dijela kationa iz ulazne vode na laboratorijskoj razini čime bi se simuliralo predtretiranje ulazne vode na industrijskoj razini. Mjerene su koncentracije magnezija, kalcija i kalija u frakcijama dobivenim eluiranjem kolone simuliranom ulaznom vodom te potom otopinom natrijevog klorida. Zatim se izračunao postotak adsorbiranih i otpuštenih kationa magnezija, kalcija i kalija. Mjerenje koncentracija kationa u frakcijama napravio je Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom.

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Korištene tvari

U eksperimentu su korištenje sljedeće tvari:

- dvostruko destilirana voda
- NaCl (natrijev klorid) - Kemika, Mr = 58.44
- HCl (klorovodična kiselina) - Carlo Erba Reagents, Mr = 36.46
- NaOH (natrijev hidroksid) - Kemika, Mr = 40.00
- „More“ (otopina koja sadrži 10373.1 mg/L natrija, 376.7 mg/L kalija, 1288.1 mg/L magnezija i 396.9 mg/L kalcija)
- Amberlite IRC748i ionsko-izmjenjivačka smola (Kolona 1)
- Amberlite IRC747 ionsko-izmjenjivačka smola (Kolona 2)

##### 3.1.2. Priprema otopina

1. 5.5M otopina natrijevog klorida dobivena je otapanjem odgovarajuće mase natrijevog klorida u dvostruko destiliranoj vodi.
2. 4.5M otopina natrijevog klorida dobivena je otapanjem odgovarajuće mase natrijevog klorida u dvostruko destiliranoj vodi.
3. 2M otopina klorovodične kiseline dobivena je razrjeđivanjem odgovarajućeg volumena klorovodične kiseline u dvostruko destiliranoj vodi.
4. 2M otopina natrijevog hidroksida dobivena je otapanjem odgovarajuće mase natrijevog hidroksida u dvostruko destiliranoj vodi.
5. „More“ je dobiveno otapanjem odgovarajuće mase natrija, magnezija, kalija i kalcija u dvostruko destiliranoj vodi. Konačna otopina sadržavala je 10373.1 mg/L natrija, 376.7 mg/L kalija, 1288.1 mg/L magnezija i 396.9 mg/L kalcija.

##### 3.1.3. Korišteni instrumenti

- Za vaganje je korištena Sartorius LA 310 S analitička vaga s točnošću odvage 0,1 mg.
- Otopine su pripremane u Duran Schott staklenim bocama od 500mL.
- Za fino usitnjavanje natrijevog klorida kod otapanja korišten je Ultrasonic Cleaner, Sper Scientific.

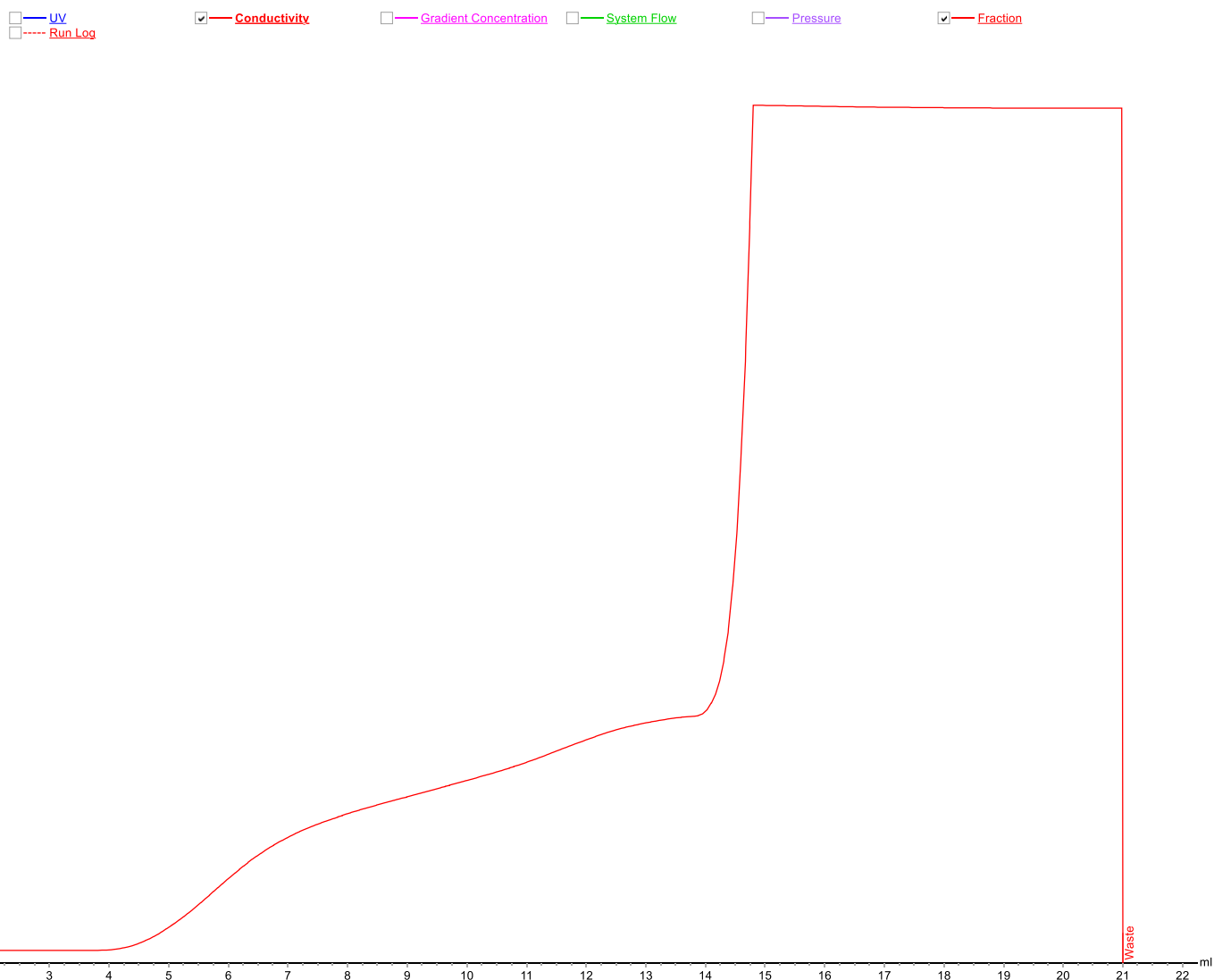


- Mjerenja su obavljena na Äkta Start tekućinskom kromatografu.
- Za obradu podataka korišteno je PC računalo te softveri Microsoft Excel i Unicorn.

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Protokol 1 – Ispiranje 2M HCl-om

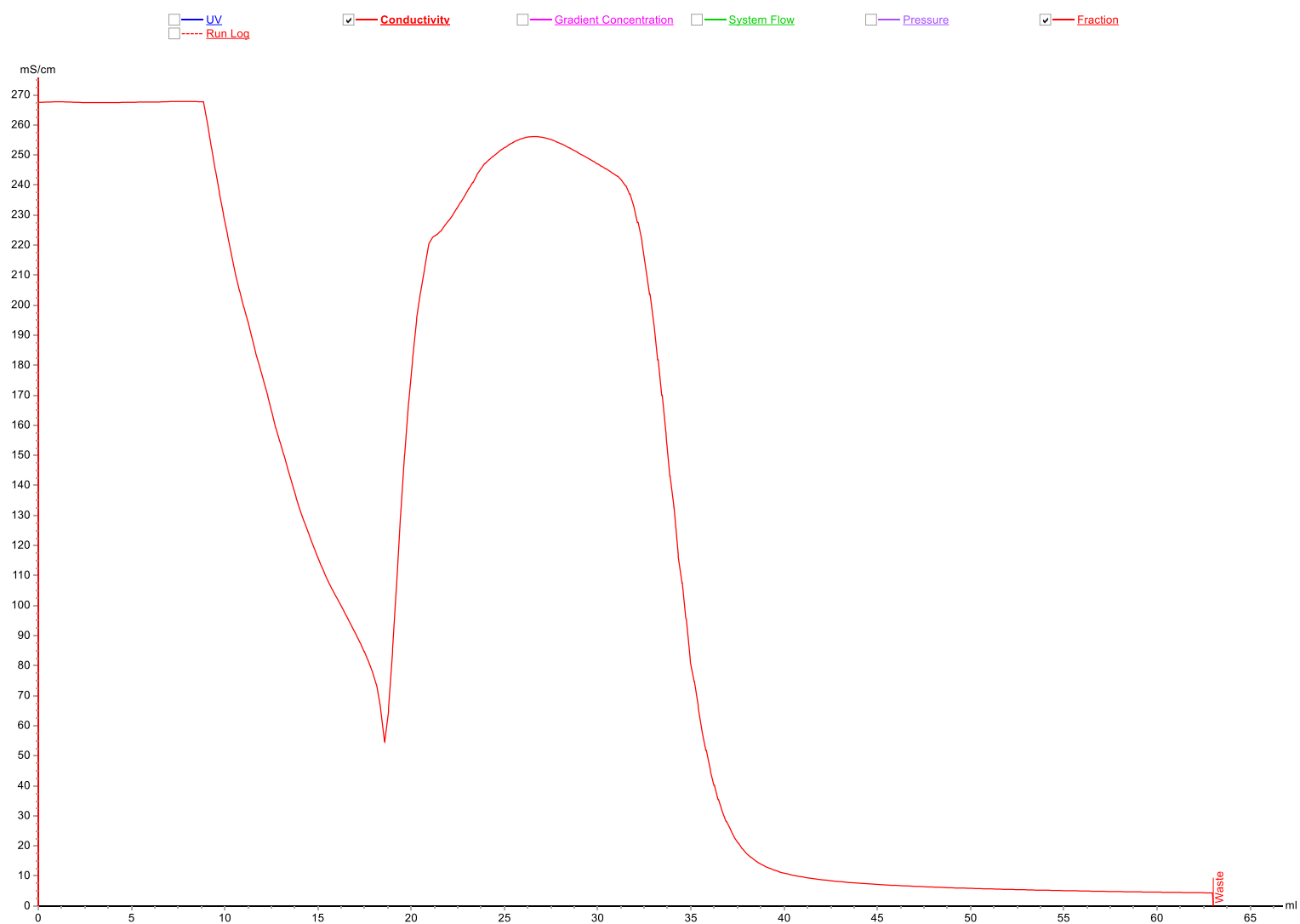
Kolona se ispire s 2M HCl-om te se time pripremi za daljnje protokole tekućinske kromatografije. Ispiranje 2M HCl-om uklanja moguće nečistoće i katione koji su zaostali od prijašnjih kromatografija te time omogućava egzaktne rezultate. Ispiranje traje 3.5 Cv kolone (Cv=6mL) uz protok od 0.5 mL/s.



Slika 6. Prikaz vrijednosti provodnosti frakcija eluiranjem s 2M HCl.

### 3.2.2. Protokol 2 – Neutralizacija 2M NaOH

Nakon uklanjanja nečistoća i zaostalih kationa na koloni, zaostali HCl se neutralizira s 2M NaOH te se kolona zatim ispere s dvostruko destiliranom vodom. Neutralizacija traje 3.5 Cv kolone uz protok od 0.5 mL/s, dok ispiranje dvostruko destiliranom vodom traje 7 Cv kolone uz protok od 5 mL/s.

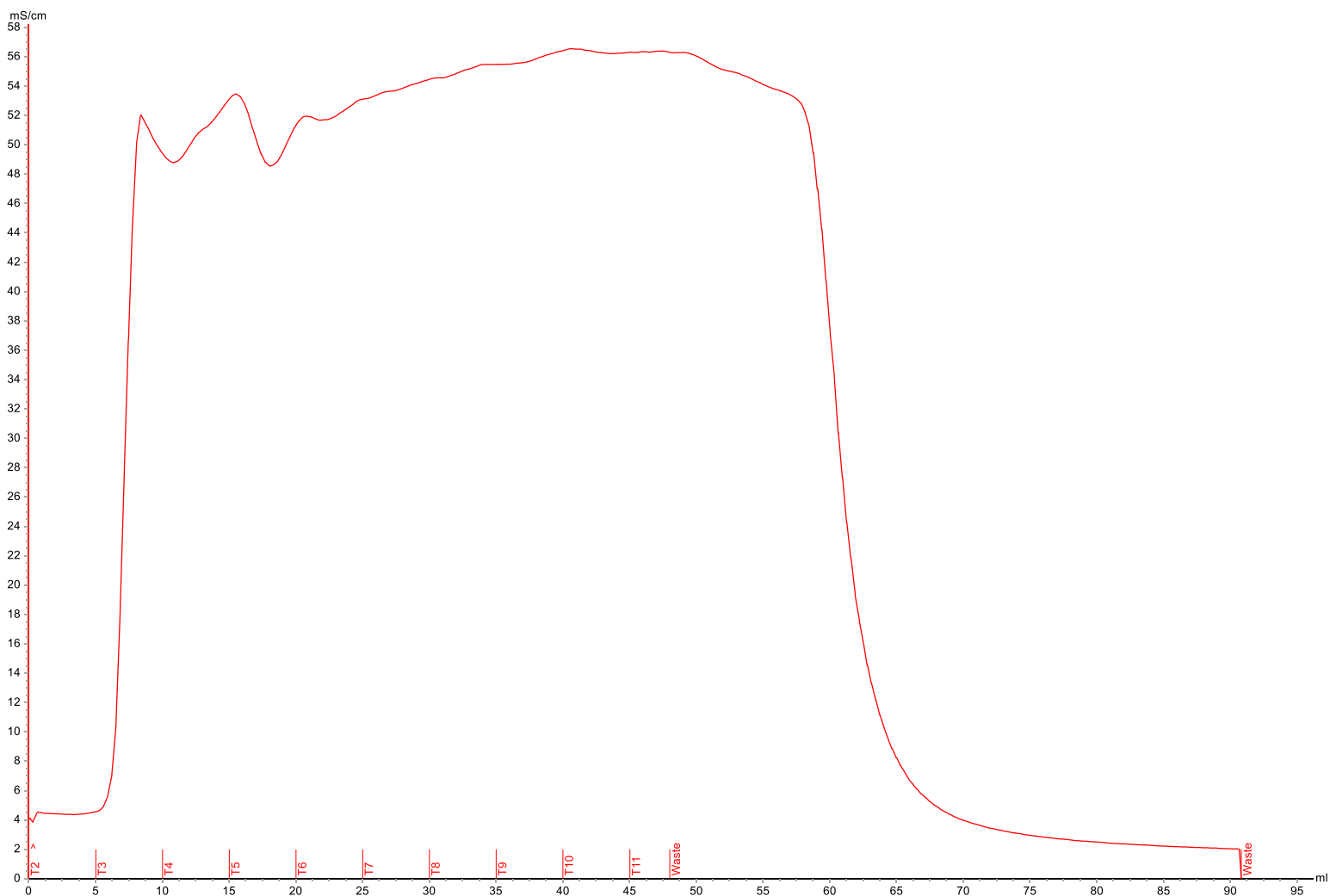


Slika 7. Prikaz vrijednosti provodnosti frakcija eluiranjem s 2M NaOH

### 3.2.3. Protokol 3 – Vežanje iona na kolonu iz „Mora“

Ovaj protokol obuhvaća vežanje iona iz mora na kolonu te ponovno ispiranje dvostruko destiliranom vodom. Vežanje iona traje 8 Cv uz protok od 0.5 mL/s, dok ispiranje dvostruko destiliranom vodom traje 7 Cv uz protok od 5 mL/s. U ovom protokolu sakuplja se 10 frakcija po 5 mL za daljnje ispitivanje atomskom apsorpcijskom spektroskopijom.

UV       Conductivity       Gradient Concentration       System Flow       Pressure       Fraction  
 Run\_Log

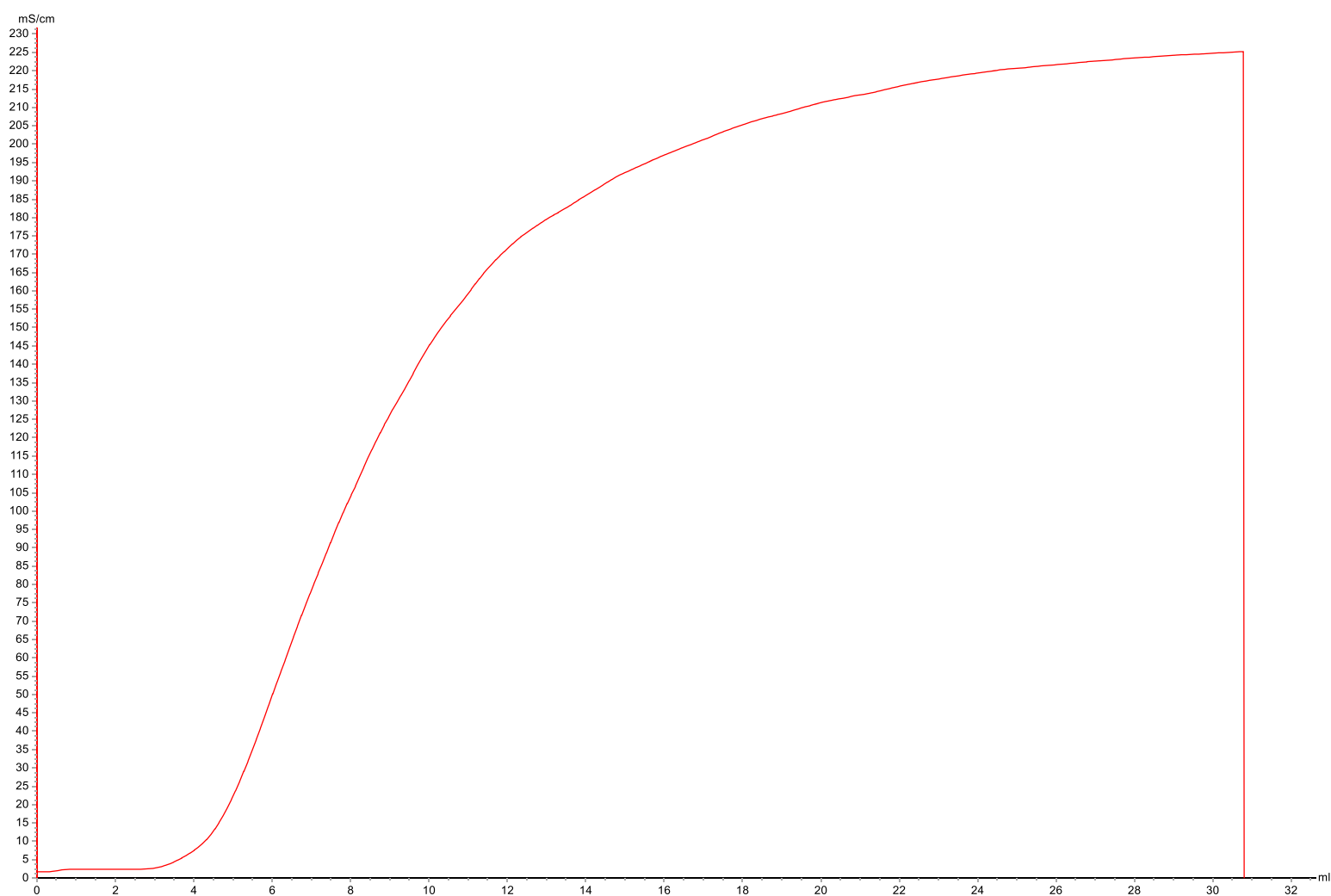


Slika 8. Prikaz vrijednosti provodnosti frakcija eluiranjem s Morem

### 3.2.4. Protokol 4 – Uklanjanje iona s kolone otopinom NaCl-a

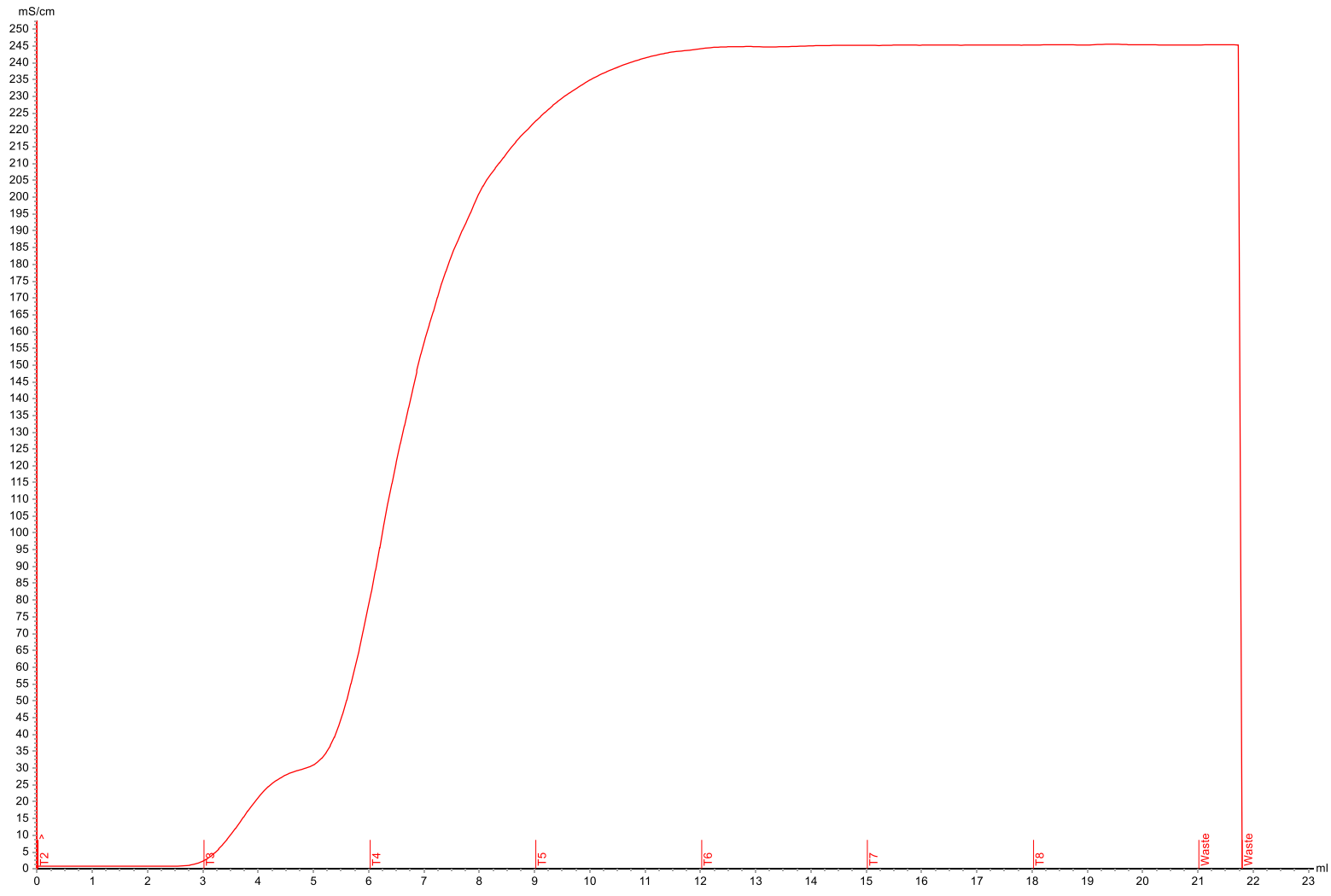
Nakon vezanja iona iz mora na kolonu, kolona se ispiri zasićenom otopinom NaCl-a. Protokol traje 5 Cv kolone uz protok od 0.5 mL/s. U ovom protokolu također se sakuplja 10 frakcija po 3 mL za daljnje ispitivanje atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. Prije ispiranja zasićenom otopinom NaCl-a, kolona se pripremi provođenjem prva tri protokola za svaku koncentraciju zasićene otopine NaCl-a. Koriste se dvije koncentracije NaCl-a; 4.5M i 5.5M. Protokoli se provode na 2 kolone.

UV  Conductivity  Gradient Concentration  System Flow  Pressure  Fraction  
 Run Log

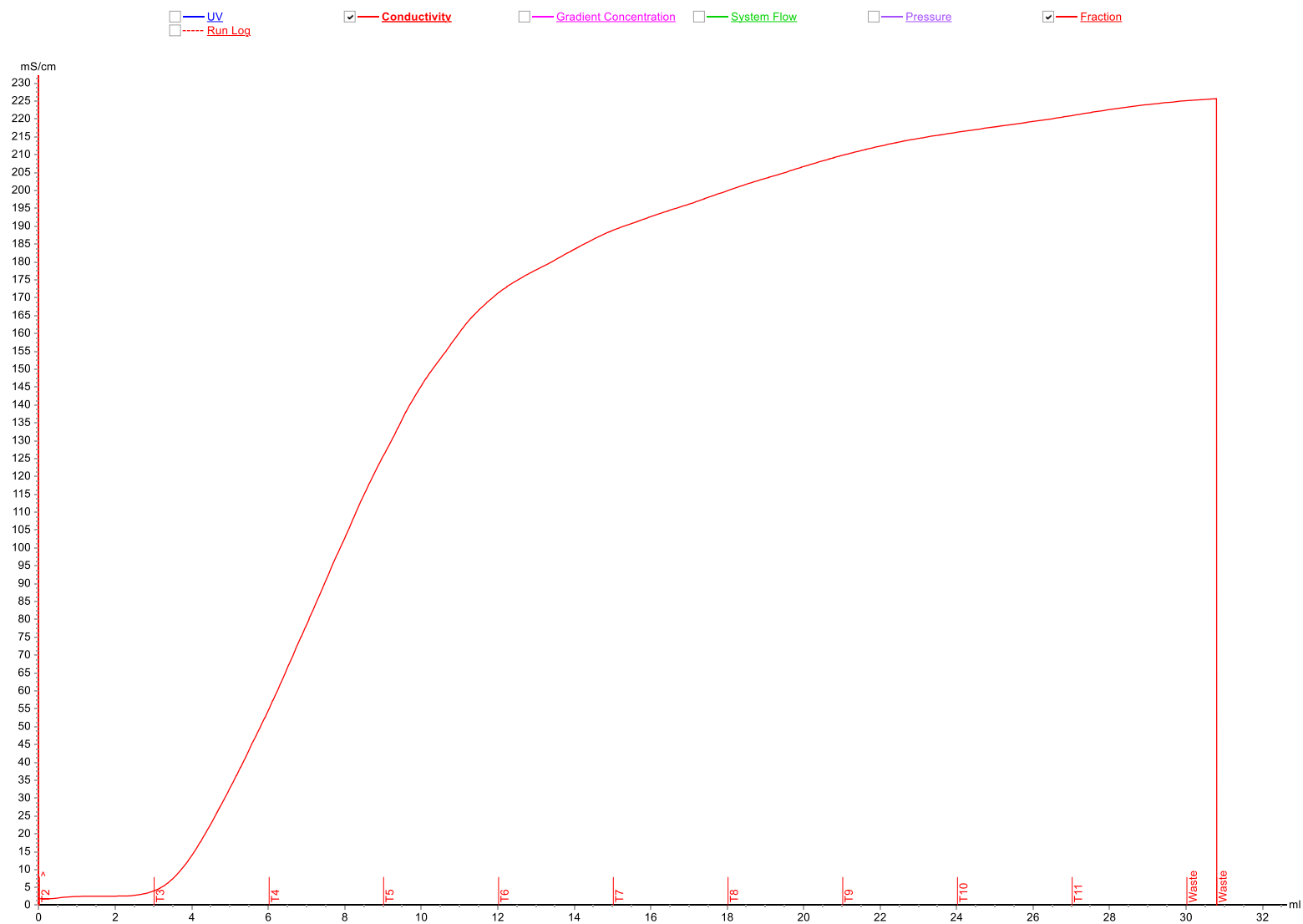


Slika 9. Prikaz vrijednosti provodnosti frakcija eluiranjem s 4.5M NaCl na prvoj koloni

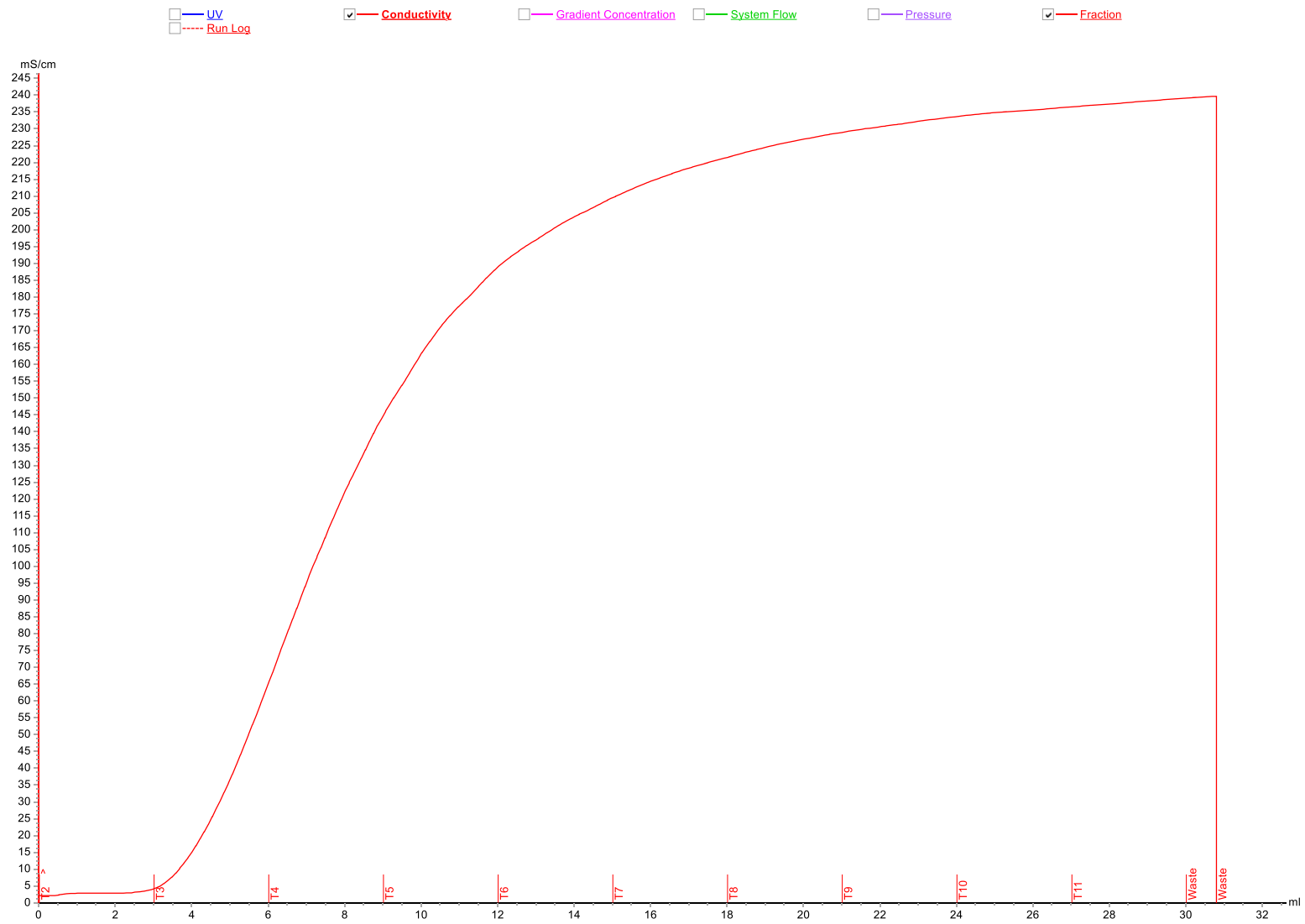
UV       Conductivity       Gradient Concentration       System Flow       Pressure       Fraction  
 Run Log



Slika 10. Prikaz vrijednosti provodnosti frakcija eluiranjem s 5.5M NaCl na prvoj koloni



Slika 11. Prikaz vrijednosti provodnosti frakcija eluiranjem s 4.5M NaCl na drugoj koloni



Slika 12. Prikaz vrijednosti provodnosti frakcija eluiranjem s 5.5M NaCl na drugoj koloni

### 3.2.5. Izračun postotaka adsorbiranih i otpuštenih kationa metala

Za izračun postotaka adsorbiranih i otpuštenih kationa metala, potrebne su četiri veličine. Prva je masa maksimalno mogućeg adsorbiranog metala u ukupnom volumenu frakcija za taj metal,  $m_{load}$  (mg). Druga je masa neadsorbiranog metala u jednoj frakciji,  $m_{pass}$  (mg). Treća veličina je masa stvarnog adsorbiranog metala  $m_{loaded}$  (mg). Četvrta veličina je masa otpuštenog metala u jednoj frakciji eluiranjem s otopinom natrijevog klorida,  $m_{unloaded}$  (mg).

Masa maksimalno mogućeg adsorbiranog metala u ukupnom volumenu frakcija izračuna se, respektivno za svaki metal, tako što se ukupni volumen frakcija pomnoži s koncentracijom tog metala u „Moru“, po formuli:

$$m_{load}(Mg^{2+}) = \frac{50 \text{ mL} \cdot 1288.1 \text{ mg/L}}{1000}$$

$$m_{load}(Ca^{2+}) = \frac{50 \text{ mL} \cdot 396.9 \text{ mg/L}}{1000}$$

$$m_{load}(K^+) = \frac{50 \text{ mL} \cdot 376.7 \text{ mg/L}}{1000}$$

Masa neadsorbiranog metala u jednoj frakciji izračuna se, respektivno za svaki metal, tako da se volumen jedne frakcije pomnoži sa sumom koncentracija metala dobivenih atomskom apsorpcijskom spektroskopijom u svim frakcijama, po formuli:

$$m_{pass}(metala) = \frac{5 \text{ mL} \cdot \Sigma c_{metala}}{1000}$$

Masa stvarnog adsorbiranog metala izračuna se, respektivno za svaki metal, tako da se od mase maksimalno mogućeg adsorbiranog metala u ukupnom volumenu frakcija oduzme masa neadsorbiranog metala u jednoj frakciji, po formuli:

$$m_{loaded}(metala) = m_{load} - m_{pass}$$



Postotak adsorbiranog metala izračuna se, respektivno za svaki metal, tako da se masa stvarnog adsorbiranog metala podijeli s masom maksimalno mogućeg adsorbiranog metala u ukupnom volumenu frakcija, po formuli:

$$L(\text{metala}) = \frac{m_{\text{loaded}}}{m_{\text{load}}} \cdot 100\%$$

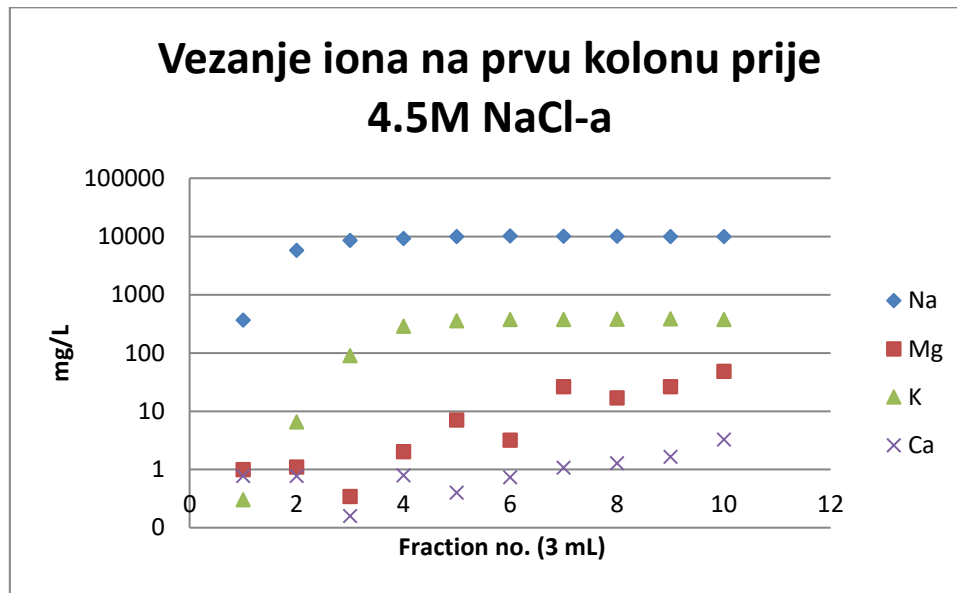
Postotak otpuštenog metala izračuna se, respektivno za svaki metal, tako da se masa otpuštenog metala u jednoj frakciji eluiranjem s otopinom natrijevog klorida podijeli s masom stvarnog adsorbiranog metala, po formuli:

$$UL(\text{metala}) = \frac{m_{\text{unloaded}}}{m_{\text{loaded}}} \cdot 100\%$$

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 1. Prikaz koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija vezanja iona iz „Mora“ na prvoj koloni prije eluiranja 4.5M natrijevim kloridom.

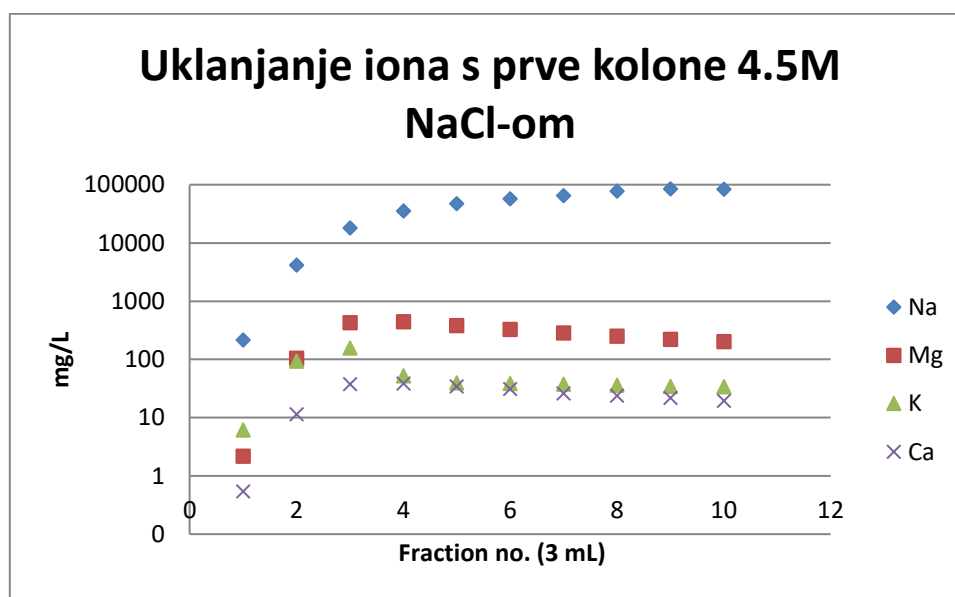
Frakcija	Na / mg/L	Mg / mg/L	K / mg/L	Ca / mg/L
1	368	1.0	0.3	0.77
2	5815	1.1	6.6	0.77
3	8532	0.3	90.0	0.16
4	9292	2.0	289.8	0.79
5	9916	7.1	358.1	0.40
6	10222	3.2	377.8	0.73
7	10103	26.3	374.0	1.08
8	10066	17.0	381.9	1.28
9	9957	26.2	385.3	1.66
10	9905	48.5	377.8	3.26



Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije vezanja iona iz „Mora“ na prvoj koloni prije eluiranja 4.5M natrijevim kloridom.

Tablica 2. Prikaz koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora“ na prvoj koloni eluiranjem s 4.5M natrijevim kloridom.

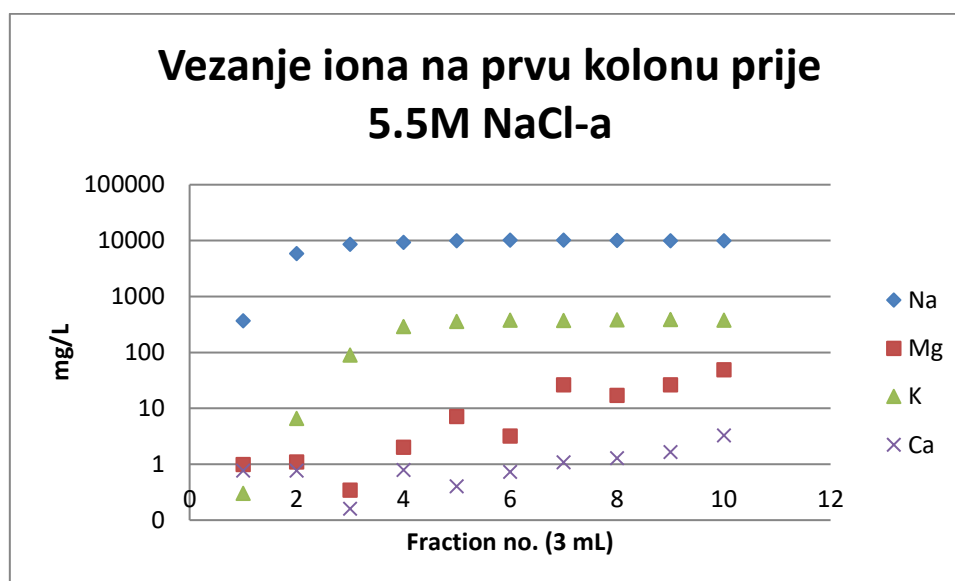
Frakcija	Na / mg/L	Mg / mg/L	K / mg/L	Ca / mg/L
1	215	2.2	6.1	0.5
2	4134	104.0	93.7	11.4
3	17971	427.0	156.8	37.4
4	35482	442.6	52.0	38.3
5	47104	378.7	39.5	34.2
6	57229	324.6	38.4	31.0
7	64624	285.2	37.5	26.0
8	77228	249.4	36.0	23.6
9	83957	219.3	34.4	21.7
10	83736	201.2	33.8	19.4



Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije uklanjanjem iona iz „Mora“ na prvoj koloni eluiranjem s 4.5M natrijevim kloridom.

Tablica 3. Prikaz koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija vezanja iona iz „Mora“ na prvoj koloni prije eluiranja 5.5M natrijevim kloridom.

Frakcija	Na / mg/L	Mg / mg/L	K / mg/L	Ca / mg/L
1	10774	1292.8	405.0	356.3
2	10592	1277.3	400.4	383.9
3	10344	1259.8	393.4	404.7
4	10004	1237.5	382.7	400.7
5	10061	1256.4	391.2	408.7
6	9966	1247.5	384.7	406.2
7	9523	1223.0	380.3	392.9
8	9633	1231.3	381.8	407.4
9	9520	1255.8	388.9	400.7
10	10319	1361.8	418.6	448.5



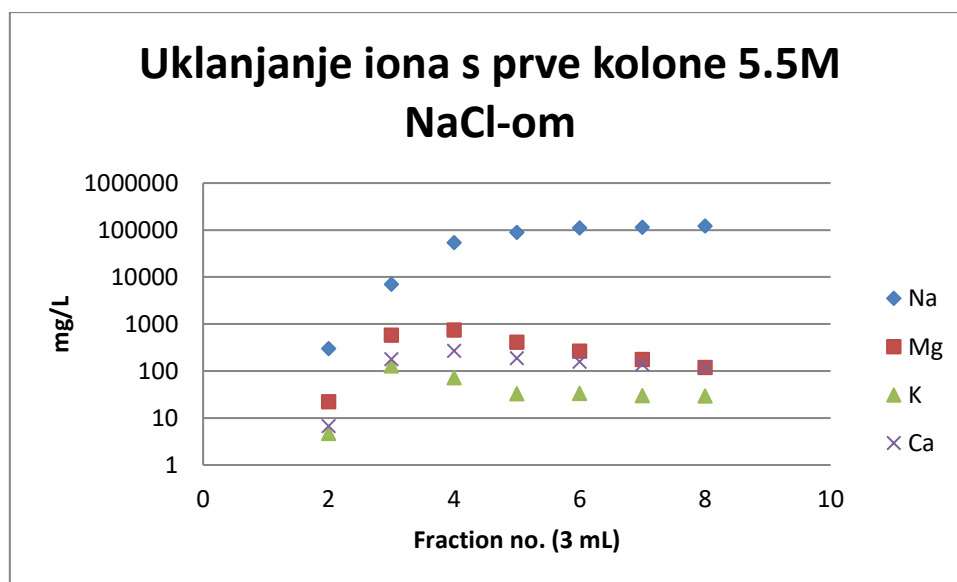
Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije vezanja iona iz „Mora“ na prvoj koloni prije eluiranja 5.5M natrijevim kloridom.

Važno je napomenuti da je u ovom koraku došlo do laboratorijske pogreške u protoku „Mora“ te je došlo do nepravilnog kromatografiranja što se i vidi iz Tablice 3. po

koncentracijama metala. Iz tog su razloga u daljnjem računu korištene koncentracije kationa iz Tablice 1.

Tablica 4. Prikaz koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora“ na prvoj koloni eluiranjem s 5.5M natrijevim kloridom.

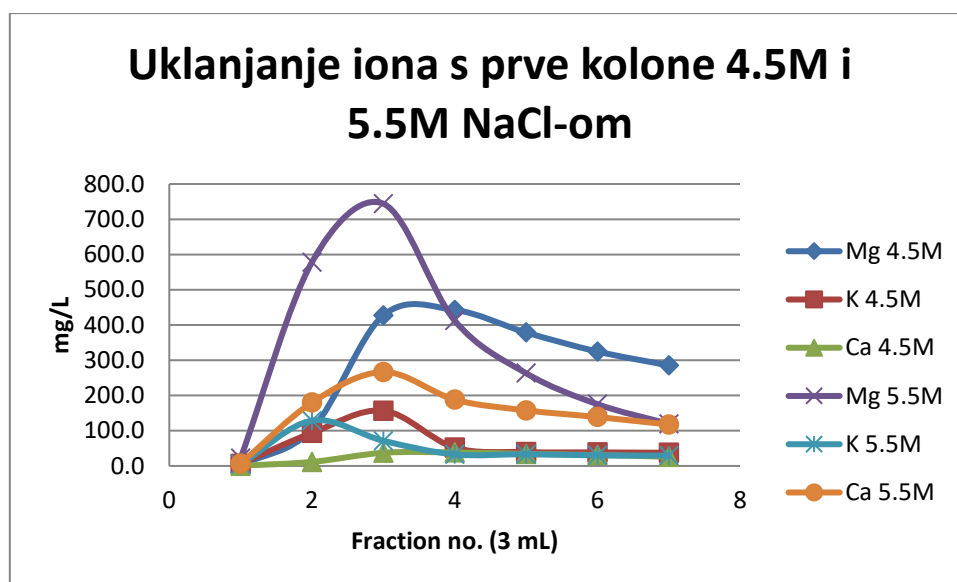
Frakcija	Na / mg/L	Mg / mg/L	K / mg/L	Ca / mg/L
1	300	22.3	4.7	6.7
2	7065	578.4	128.5	179.9
3	54157	744.1	71.5	266.5
4	89653	412.5	32.8	188.2
5	110068	263.2	33.2	157.8
6	115081	175.3	30.0	138.8
7	121671	119.3	29.5	117.6



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije uklanjanjem iona iz „Mora“ na prvoj koloni eluiranjem s 5.5M natrijevim kloridom.

Tablica 5. Sumarni prikaz koncentracija magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora“ na koloni 1 eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.

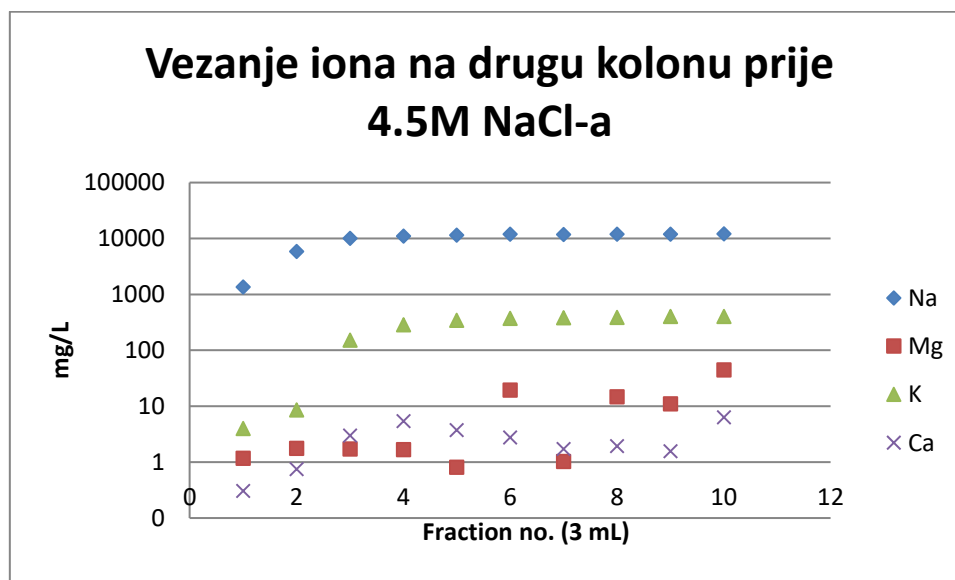
Frakcija	Mg 4.5M / mg/L	K 4.5M / mg/L	Ca 4.5M / mg/L	Mg 5.5M / mg/L	K 5.5M / mg/L	Ca 5.5M / mg/L
1	2.2	6.1	0.5	22.3	4.7	6.7
2	104.0	93.7	11.4	578.4	128.5	179.9
3	427.0	156.8	37.4	744.1	71.5	266.5
4	442.6	52.0	38.3	412.5	32.8	188.2
5	378.7	39.5	34.2	263.2	33.2	157.8
6	324.6	38.4	31.0	175.3	30.0	138.8
7	285.2	37.5	26.0	119.3	29.5	117.6



Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije uklanjanjem iona iz „Mora“ na prvoj koloni eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.

Tablica 6. Prikaz koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija vezanja iona iz „Mora“ na drugoj koloni prije eluiranja 4.5M natrijevim kloridom.

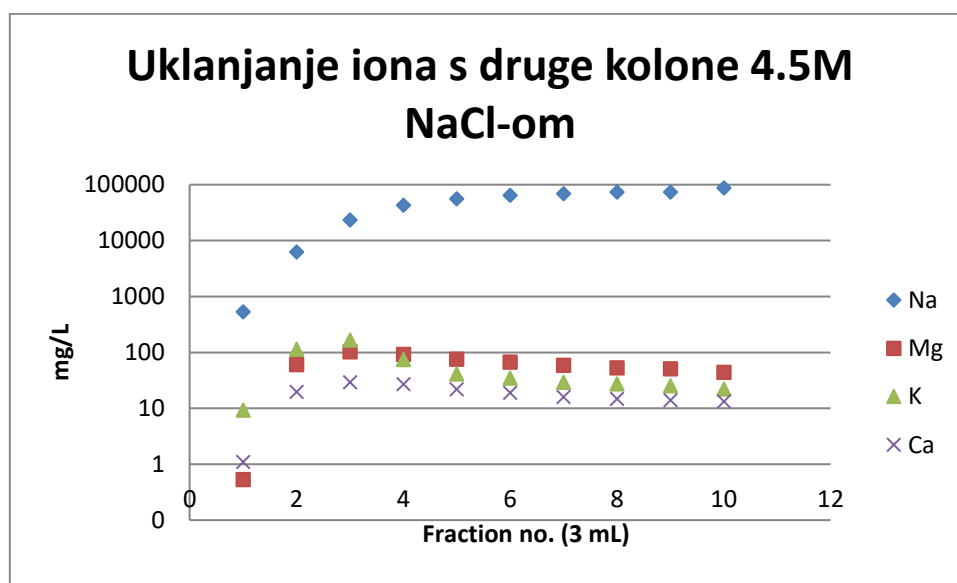
Frakcija	Na / mg/L	Mg / mg/L	K / mg/L	Ca / mg/L
1	1351	1.2	4.0	0.3
2	5853	1.7	8.5	0.7
3	10036	1.7	151.4	3.0
4	11024	1.7	286.3	5.4
5	11369	0.8	343.8	3.7
6	11822	19.3	372.9	2.7
7	11658	1.0	381.6	1.7
8	11811	14.7	387.4	1.9
9	11901	11.0	402.3	1.6
10	12087	44.1	400.9	6.3



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije vezanja iona iz „Mora“ na drugoj koloni prije eluiranja 4.5M natrijevim kloridom.

Tablica 7. Prikaz koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora“ na drugoj koloni eluiranjem s 4.5M natrijevim kloridom.

Frakcija	Na / mg/L	Mg / mg/L	K / mg/L	Ca / mg/L
1	532	0.5	9.2	1.1
2	6223	60.5	114.0	19.7
3	23242	102.2	165.2	29.4
4	42662	91.8	74.8	27.0
5	55755	75.1	40.9	21.9
6	64212	67.0	34.5	18.9
7	68820	58.4	29.3	15.8
8	73209	53.1	27.2	14.8
9	73138	50.6	25.3	13.9
10	87376	43.8	22.1	13.2

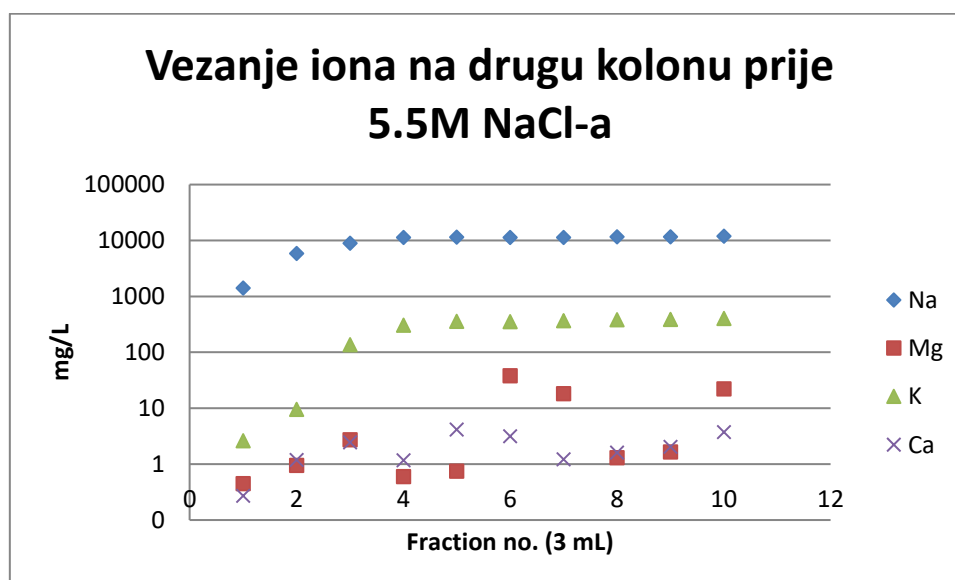


Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije uklanjanjem iona iz „Mora“ na drugoj koloni eluiranjem s 4.5M natrijevim kloridom.



Tablica 8. Prikaz koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija vezanja iona iz „Mora“ na drugoj koloni prije eluiranja 5.5M natrijevim kloridom.

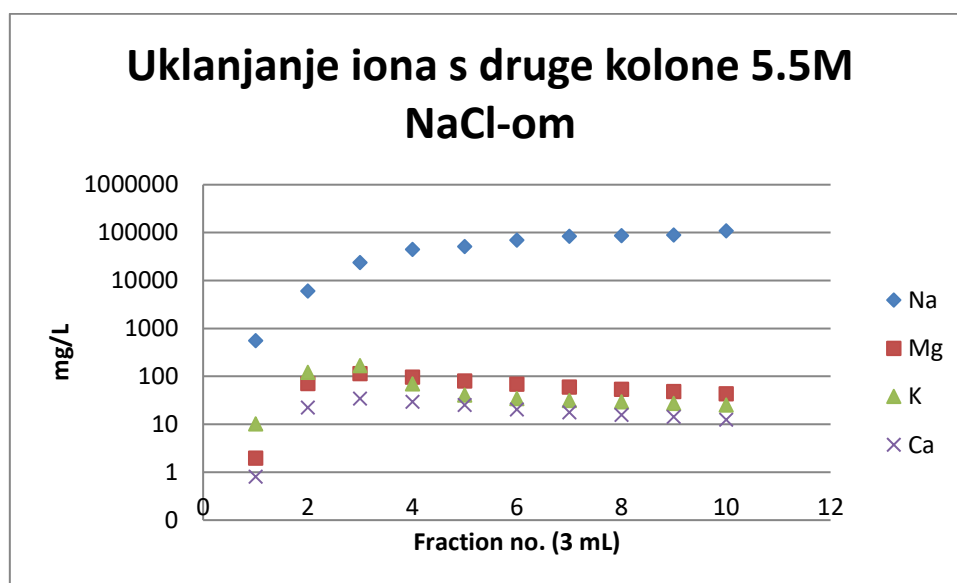
Frakcija	Na / mg/L	Mg / mg/L	K / mg/L	Ca / mg/L
1	1411	0.4	2.6	0.3
2	5834	0.9	9.5	1.2
3	8888	2.7	136.0	2.4
4	11300	0.6	303.0	1.2
5	11486	0.7	355.2	4.1
6	11314	37.8	352.7	3.1
7	11329	18.1	365.7	1.2
8	11579	1.3	379.3	1.6
9	11600	1.6	387.8	2.0
10	11830	22.1	402.7	3.7



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije vezanja iona iz „Mora“ na drugoj koloni prije eluiranja 5.5M natrijevim kloridom.

Tablica 9. Prikaz koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora“ na drugoj koloni eluiranjem s 5.5M natrijevim kloridom.

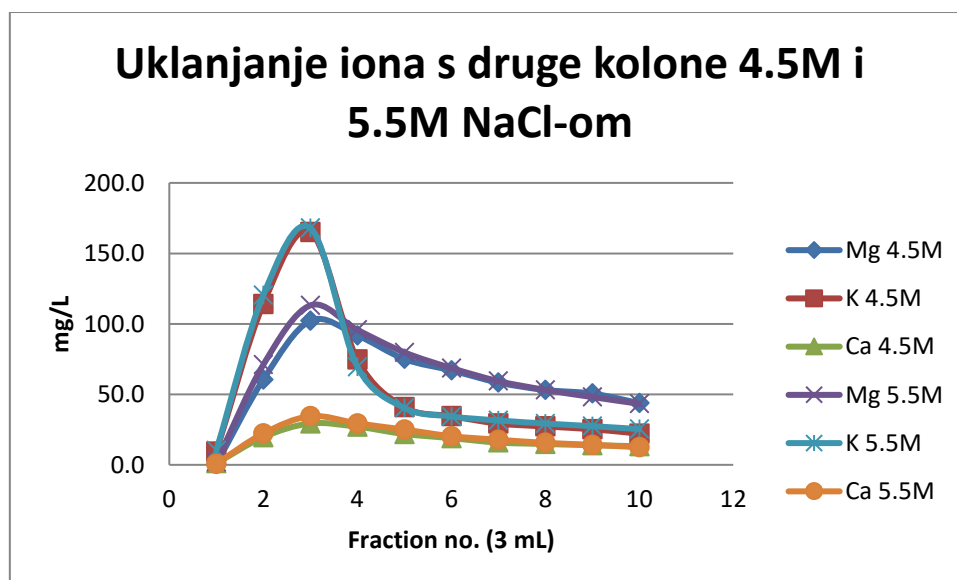
Frakcija	Na / mg/L	Mg / mg/L	K / mg/L	Ca / mg/L
1	556	2.0	10.2	0.8
2	6029	71.0	120.3	22.3
3	23720	113.1	168.0	34.5
4	44431	95.8	69.6	29.4
5	50859	79.8	40.4	25.0
6	68966	68.7	34.3	20.3
7	83108	59.4	31.5	17.8
8	85998	53.2	29.3	15.6
9	89247	48.1	27.4	14.2
10	108299	43.3	25.4	12.5



Slika 21. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa natrija, magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije uklanjanjem iona iz „Mora“ na drugoj koloni eluiranjem s 5.5M natrijevim kloridom.

Tablica 10. Sumarni prikaz koncentracija magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora“ na koloni 2 eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.

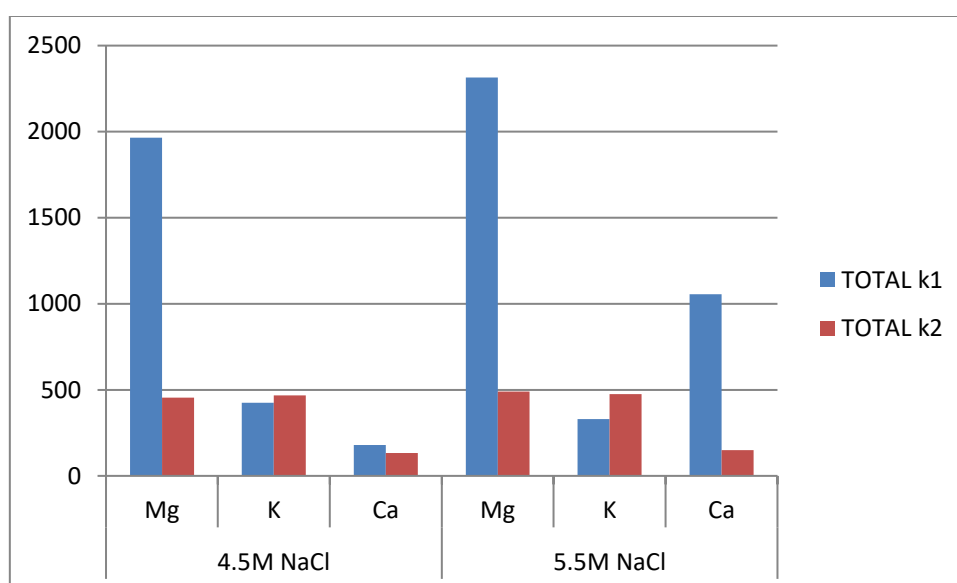
Frakcija	Mg 4.5M / mg/L	K 4.5M / mg/L	Ca 4.5M / mg/L	Mg 5.5M / mg/L	K 5.5M / mg/L	Ca 5.5M / mg/L
1	0.5	9.2	1.1	2.0	10.2	0.8
2	60.5	114.0	19.7	71.0	120.3	22.3
3	102.2	165.2	29.4	113.1	168.0	34.5
4	91.8	74.8	27.0	95.8	69.6	29.4
5	75.1	40.9	21.9	79.8	40.4	25.0
6	67.0	34.5	18.9	68.7	34.3	20.3
7	58.4	29.3	15.8	59.4	31.5	17.8



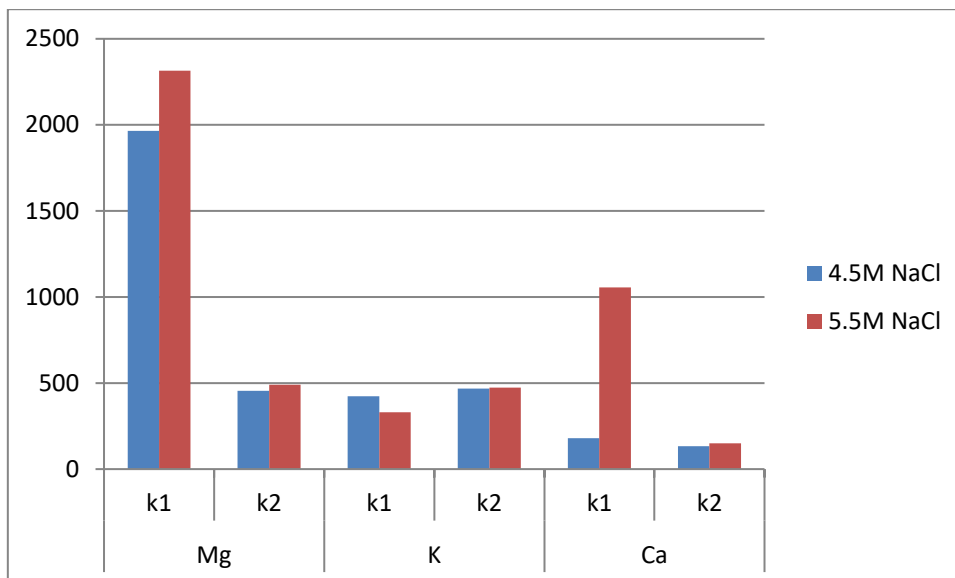
Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija kationa magnezija, kalija i kalcija o rednom broju eluirane frakcije uklanjanjem iona iz „Mora“ na drugoj koloni eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.

Tablica 11. Prikaz suma koncentracija magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora“ na koloni 1 i koloni 2 eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.

	<b>Mg 4.5M / mg/L</b>	<b>K 4.5M / mg/L</b>	<b>Ca 4.5M / mg/L</b>	<b>Mg 5.5M / mg/L</b>	<b>K 5.5M / mg/L</b>	<b>Ca 5.5M / mg/L</b>
<b>K1</b>	1964.4	424.0	178.9	2315.0	330.2	1055.5
<b>K2</b>	455.5	468.0	133.8	489.7	474.4	150.1



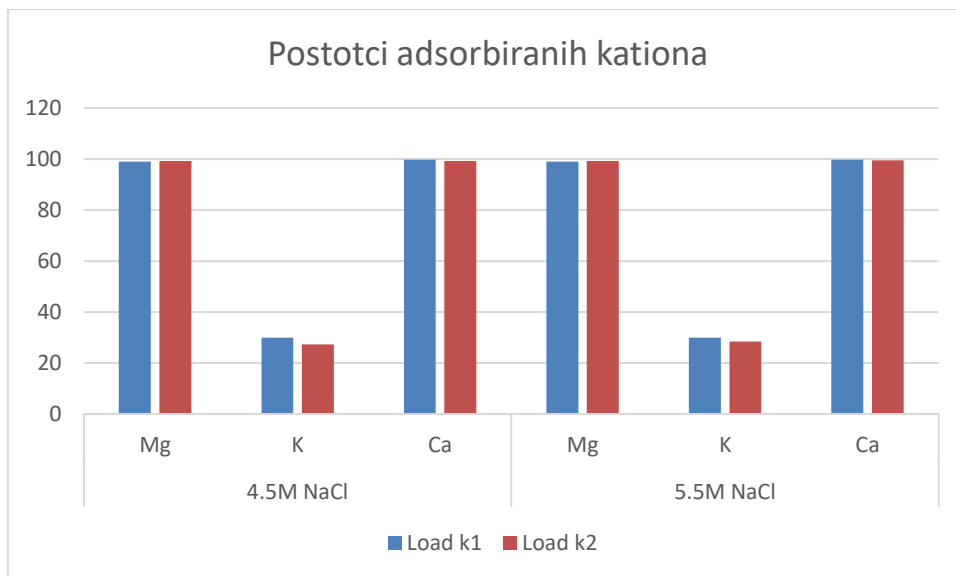
Slika 23. Grafički prikaz suma koncentracija magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora“ na koloni 1 i koloni 2 u odnosu na 4.5M i 5.5M natrijev klorid.



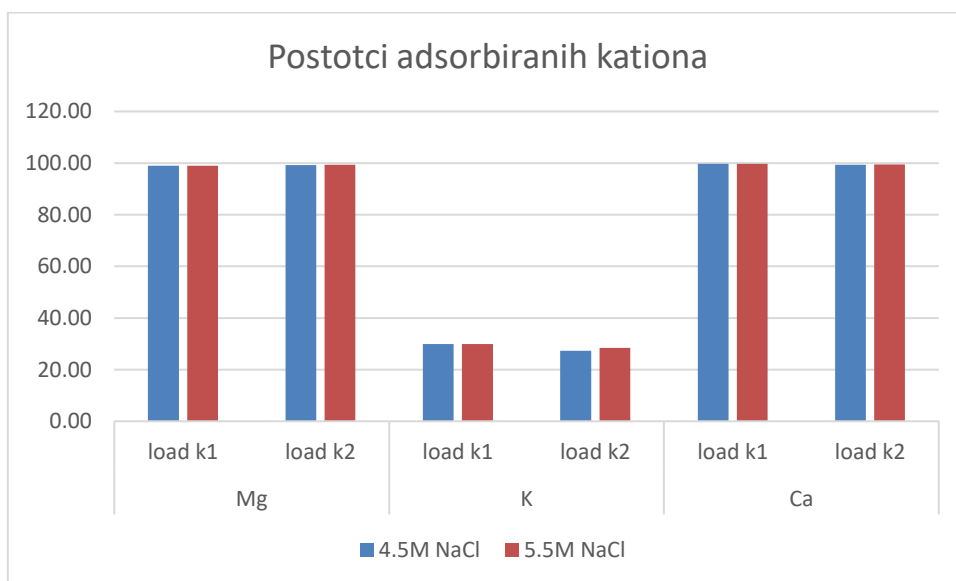
Slika 24. Grafički prikaz suma koncentracija magnezija, kalija i kalcija izmjerenih atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom frakcija uklanjanjem iona iz „Mora eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom u odnosu na kolonu 1 i kolonu 2.

Tablica 12. Prikaz postotaka adsorbiranih metala na kolonu 1 i kolonu 2 vezanjem iona iz „Mora“ prije eluiranja 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.

	Mg 4.5M	K 4.5M	Ca 4.5M	Mg 5.5M	K 5.5M	Ca 5.5M
<b>K1</b>	98.97 %	29.88 %	99.73 %	98.97 %	29.88 %	99.73 %
<b>K2</b>	99.25 %	27.28 %	99.73 %	99.33 %	28.47 %	99.47 %



Slika 25. Grafički prikaz usporedbe postotaka adsorbiranog magnezija, kalija i kalcija na kolonu 1 i kolonu 2 vezanjem iona iz „Mora“ prije eluiranja 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.



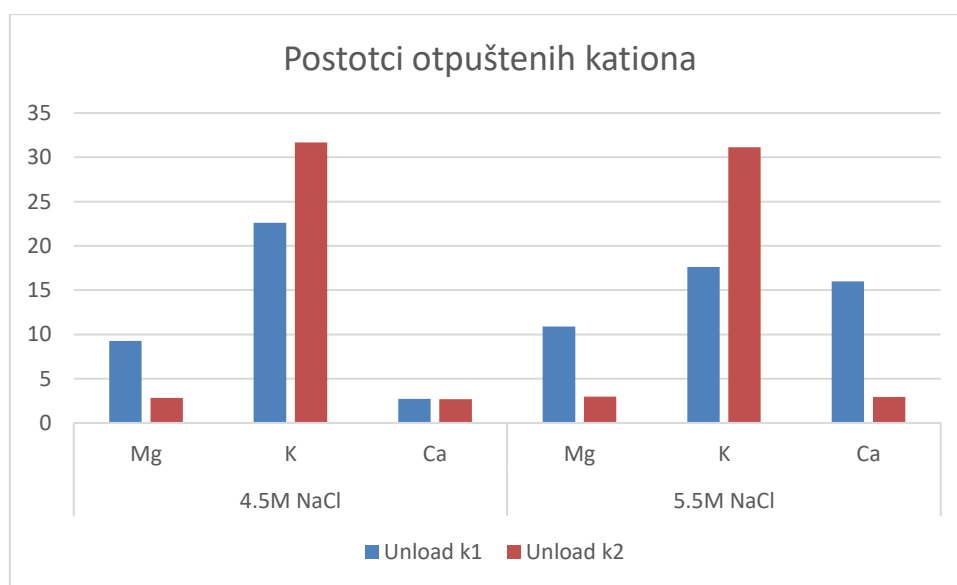
Slika 26. Grafički prikaz usporedbe postotaka adsorbiranog magnezija, kalija i kalcija vezanjem iona iz „Mora“ prije eluiranja 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom na kolonu 1 i kolonu 2.

Postotak adsorbiranih kationa magnezija je veći na koloni 2 eluiranjem s obje koncentracije natrijevog klorida, dok su postotci adsorbiranih kationa kalija i kalcija veći na koloni 1

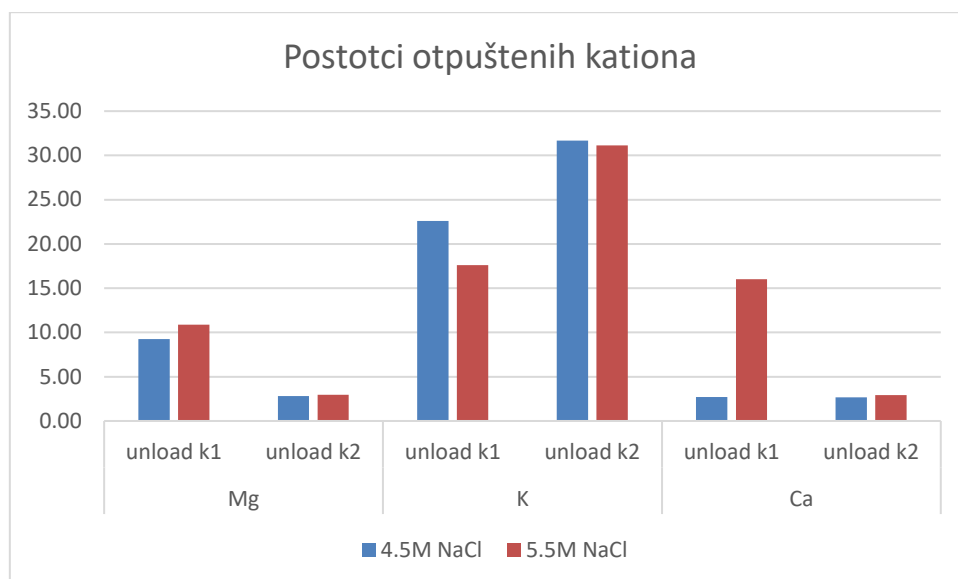
eluiranjem s obje koncentracije natrijevog klorida. To ukazuje da kolona 1 ima veći afinitet za katione kalija i kalcija, dok kolona 2 ima veći afinitet za katione magnezija.

Tablica 13. Prikaz postotaka otpuštenih metala s kolone 1 i kolone 2 uklanjanjem iona iz „Mora“ eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.

	Mg 4.5M	K 4.5M	Ca 4.5M	Mg 5.5M	K 5.5M	Ca 5.5M
<b>K1</b>	9.25 %	22.60 %	2.71 %	10.90 %	17.61 %	16.00 %
<b>K2</b>	2.83 %	31.67 %	2.67 %	2.97 %	31.13 %	2.92 %



Slika 27. Grafički prikaz usporedbe postotaka otpuštenog magnezija, kalija i kalcija na kolonu 1 i kolonu 2 uklanjanjem iona iz „Mora“ eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom.



Slika 28. Grafički prikaz usporedbe postotaka otpuštenog magnezija, kalija i kalcija uklanjanjem iona iz „Mora“ eluiranjem s 4.5M i 5.5M natrijevim kloridom na koloni 1 i koloni 2.

Postotci otpuštenih kationa magnezija i kalcija s obje kolone je veći eluiranjem s 5.5M natrijevim kloridom, dok je postotak otpuštenih kationa kalija s obje kolone veći eluiranjem s 4.5M natrijevim kloridom. To ukazuje da je 5.5M natrijev klorid efikasniji za uklanjanje kationa magnezija i kalcija, dok je 4.5M natrijev klorid efikasniji za uklanjanje kationa kalija.



## 5. ZAKLJUČCI

Provedenim mjerenjima te usporedbom postotaka adsorbiranih kationa na kolonu 1 i kolonu 2 dokazano je da fosfatna ionsko-izmjenjivačka smola (K2) ima veći afinitet za katione magnezija, a manji afinitet za katione kalija i kalcija od karbonatne ionsko-izmjenjivačke smole (K1).

Također, usporedbom postotaka otpuštanja kationa s kolone 1 i kolone 2, dokazano je da je 4.5M natrijev klorid kao eluens pogodniji za uklanjanje kationa kalija, dok je 5.5M natrijev klorid efikasniji kao eluens za uklanjanje kationa magnezija i kalcija.

Dobiveni rezultati ovog eksperimenta upućuju na potrebu za daljnjim istraživanjem predtretiranja ulazne vode i demineralizacije prije procesa desalinizacije čime bi se smanjili troškovi tretiranja nepitke vode i posljedično povećale zalihe pitke vode.

## 6. LITERATURA

- ÄKTA start protein purification system, 2013., [www.gelifesciences.com](http://www.gelifesciences.com), pristupljeno 26.03.2020.
- Atkins PW. *The Elements of Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001, str. 799-800.
- Bürklen TS, Schlattner U, Homayouni R, Gough K, Rak M, Szeghalmi A, Wallimann T. The Creatine Kinase/Creatine Connection to Alzheimer's Disease: CK Inactivation, APP-CK Complexes, and Focal Creatine Deposits. *J Biomed Biotechnol.* 2006
- Cetin G. Removal of Hardness of Earth Alkaline Metals from Aqueous Solutions by Ion Exchange Method. *ISRN Analytical Chemistry.* 2014.
- Chakrabarti CL. Atomic Spectroscopy, Historical Perspective. U: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Lindon, JC, urednik, Elsevier, Oxford, 1999, str. 56–58.
- Dimirkou A, Doula MK. Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  removal from drinking water. *Desalination*, 2008, 224, 280–292.
- Gratz SR, Gamble BM, Stalcup AM. *Encyclopedia of Separation Science*, Cincinnati, Academic Press, 2000, str. 3079-3086.
- Hauser PC. Determination of Alkali Ions in Biological and Environmental Samples. U: *The Alkali Metal Ions: Their Role in Life*. Sigel A, Sigel H, Sigel RKO. urednici, Zürich, Springer, 2016, str. 11–25.
- Hill SJ, Fisher AS, *Atomic Absorption, Methods and Instrumentation*. U: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*. Lindon, JC, Tranter, GE, Koppelaar, DW, urednici, Academic Press, Oxford, 2017, str. 37–43.
- Hubicki Z, Wawrzkiwicz M, Wójcik G, Kołodyńska D et al. Ion Exchange Method for Removal and Separation of Noble Metal Ions. 2015
- Klein B, Foreman JA, Jeunelot CL, Sheehan JE. Separation of serum creatine kinase isoenzymes by ion-exchange column chromatography. *Clinical Chemistry*, 1977, vol.23 (3), 504–510.
- Koirtyohann SR. A history of atomic absorption spectrometry. *Anal Chem*, 1991, 63, 1024A-1031A.
- L'vov BV. Graphite furnace atomic absorption spectrometry-on the way to absolute analysis. *J Anal At Spectrom* 1988, 3, 9–12.
- Lott JA, Abbott LB. Creatine kinase isoenzymes. *Clin. Lab. Med.* 1986, 6, 547-576.

Mercer DW. Separation of Tissue and Serum Creatine Kinase Isoenzymes by Ion-Exchange Column Chromatography. Separation of Tissue and Serum Creatine Kinase Isoenzymes by Ion-Exchange Column Chromatography. *Clinical Chemistry*, 1974, vol.20 (1), 36–40.

Mohammad L, Inamuddin. *Ion Exchange Technology II*. New York, Springer, 2012, str. 169.

Nealon DA, Henderson AR. Separation of Creatine Kinase Isoenzymes in Serum by Ion-Exchange Column Chromatography. *Clinical Chemistry*, 1975, vol.21 (3), 392–397.

Nigović B. *Atomska apsorpcijska spektrofotometrija (AAS)*. Predavanje iz kolegija *Analitika lijekova*. Zagreb, 2020.

Nigović B. *Tekućinska kromatografija (LC)*. Predavanje iz kolegija *Analitika lijekova*. Zagreb, 2020.

Rocklin RD, Johnson EL. *Anal. Chem.*, 1983, 55, 4-7.

Schäfer H, Läubli M, Dörig R. *Ion Chromatography*. Metrohm, Herisau, 1998, str. 731-732.

Sepehr MN, Zarrabi M, Kazemian H, Amrane A, Yaghmaian K, et al. Removal of hardness agents, calcium and magnesium, by natural and alkaline modified pumice stones in single and binary systems. *Applied Surface Science*, Elsevier, 2013, 274, 295-305.

Small H, Stevens TS, Bauman WC. *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1801-1809.

Suzuki K, Tanaka Y, Osada T, Waki M. Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Res.* 2002, 36, 2991–2998.

Taylor A. *Biomedical Applications of Atomic Spectroscopy*. U: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*. Lindon, JC, urednik, Academic Press, Oxford, 1999, str. 174–182.

Tomljanović, M. *Instrumentalne kemijske metode*. Zenica, Hijatus, 2000, str. 217-220.

Turhanen PA, Vepsäläinen JJ, Peräniemi S. Advanced material and approach for metal ions removal from aqueous solutions. 2015, Kuopio

Welz B. *Atomic Absorption Spectrometry 3.*, completely rev. ed., 1. repr, 2007.

Yan M, Wang D, Ni J, Qu J, Yan Y, Chow CWK. Effect of polyaluminum chloride on enhanced softening for the typical organic-polluted high hardness North-China surface waters. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 62, 401–406.

## 7. SAŽETAK

Desalinizacija vode predstavlja veliku dobit za društvo iskorištavanjem postojeće nepitke vode, no ograničena je primarno zbog enormnih troškova novca i električne energije. Predtretiranje ulazne vode, uveliko utječe na kvalitetu same desalinizacije te pozitivno utječe na uloženi kapital i dobivenu efektivnost. Jedan od glavnih razloga predtretiranja ulazne vode jest mineralizacija teško topljivih soli magnezija, kalcija i stroncija čime se blokiraju membranske pore korištene za daljnju reverznu osmozu. Blokiranjem pora smanjuje se efektivnost membrane te ima negativni učinak na dugovječnost iste što rezultira većim troškovima i manjom efikasnošću.

Ovim radom htjelo se utvrditi efektivnost uklanjanja dijela kationa iz ulazne vode na laboratorijskoj razini čime bi se simuliralo predtretiranje ulazne vode na industrijskoj razini. Mjerene su koncentracije magnezija, kalcija i kalija u frakcijama dobivenim eluiranjem kolone simuliranom ulaznom vodom te potom otopinom natrijevog klorida.

Provedenim mjerenjima te usporedbom postotaka adsorbiranih kationa dokazano je da fosfatna ionsko-izmjenjivačka smola (K2) ima veći afinitet za katione magnezija, a manji afinitet za katione kalija i kalcija od karbonatne ionsko-izmjenjivačke smole (K1).

Također, usporedbom postotaka otpuštanja kationa dokazano je da je 4.5M natrijev klorid kao eluens pogodniji za uklanjanje kationa kalija, dok je 5.5M natrijev klorid efikasniji kao eluens za uklanjanje kationa magnezija i kalcija.

## SUMMARY

Water desalination is a huge benefit by using existing non-potable water, but it is limited primarily due to the enormous cost of money and electricity. The pretreatment of the feed water greatly affects the quality of the desalination itself and has a positive effect on the invested capital and the obtained efficiency. One of the main reasons for pretreatment of feed water is the mineralization of sparingly soluble salts of magnesium, calcium and strontium thus blocking the membrane pores used for further reverse osmosis. Blocking the pores reduces the effectiveness of the membrane and has a negative effect on its longevity, which results in higher costs and lower efficiency.

This paper sought to determine the effectiveness of removing part of the cation from the feed water at laboratory level, which would simulate the pretreatment of the inlet water at the industrial level. The concentrations of magnesium, calcium and potassium in the fractions obtained by elution of the column with simulated feed water and then with sodium chloride solution were measured.

Measurements and comparison of the percentages of adsorbed cations showed that phosphate based ion-exchange resin (K2) has a higher affinity for magnesium cations and a lower affinity for potassium and calcium cations than carbonate based ion-exchange resin (K1).

Also, by comparing the cation release percentages, 4.5M sodium chloride as eluent was shown to be more suitable for removing potassium cations, while 5.5M sodium chloride was more effective as eluent for removing magnesium and calcium cations.

## Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Zagrebu  
Farmaceutsko-biokemijski fakultet  
Zavod za opću i anorgansku kemiju  
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Diplomski rad

### UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINA NATRIJEVOG KLORIDA NA ELUIRANJE DOMINANTNIH KATIONA IZ UMJETNE MORSKE VODE

Tomislav Tomurad

#### SAŽETAK

Desalinizacija vode predstavlja veliku dobit za društvo iskorištavanjem postojeće nepitke vode, no ograničena je primarno zbog enormnih troškova novca i električne energije. Predtretiranje ulazne vode, uveliko utječe na kvalitetu same desalinizacije te pozitivno utječe na uloženi kapital i dobivenu efektivnost. Jedan od glavnih razloga predtretiranja ulazne vode jest mineralizacija teško topljivih soli magnezija, kalcija i stroncija čime se blokiraju membranske pore korištene za daljnju reverznu osmozu. Blokiranjem pora smanjuje se efektivnost membrane te ima negativni učinak na dugovječnost iste što rezultira većim troškovima i manjom efikasnošću. Ovim radom htjelo se utvrditi efektivnost uklanjanja dijela kationa iz ulazne vode na laboratorijskoj razini čime bi se simuliralo predtretiranje ulazne vode na industrijskoj razini. Mjerene su koncentracije magnezija, kalcija i kalija u frakcijama dobivenim eluiranjem kolone simuliranom ulaznom vodom te potom otopinom natrijevog klorida. Provedenim mjerenjima te usporedbom postotaka adsorbiranih kationa dokazano je da fosfatna ionsko-izmjenjivačka smola (K2) ima veći afinitet za katione magnezija, a manji afinitet za katione kalija i kalcija od karbonatna ionsko-izmjenjivačke smole (K1). Također, usporedbom postotaka otpuštanja kationa dokazano je da je 4.5M natrijev klorid kao eluens pogodniji za uklanjanje kationa kalija, dok je 5.5M natrijev klorid efikasniji kao eluens za uklanjanje kationa magnezija i kalcija.

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.

Rad sadrži: 40 stranica, 28 grafičkih prikaza, 13 tablica i 29 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Ključne riječi: kromatografija ionske izmjene, aas, elucija, natrijev klorid, demineralizacija

Mentor: **Doc. dr. sc. Tin Weitner**, *docent Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.*

Ocjenjivači: **Izv. prof. dr. sc. Mario Gabričević**, *izvanredni profesor Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.*

**Doc. dr. sc. Davor Šakić**, *docent Sveučilišta u Zagrebu Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.*

Rad prihvaćen: 2020.

## Basic documentation card

University of Zagreb  
Faculty of Pharmacy and Biochemistry  
Department of General and Inorganic Chemistry  
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Diploma thesis

### EFFECT OF SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS ON THE ELUTION OF MAJOR CATIONS FROM ARTIFICIAL SEA WATER

Tomislav Tomurad

#### SUMMARY

Water desalination is a huge benefit by using existing non-potable water, but it is limited primarily due to the enormous cost of money and electricity. The pretreatment of the feed water greatly affects the quality of the desalination itself and has a positive effect on the invested capital and the obtained efficiency. One of the main reasons for pretreatment of feed water is the mineralization of sparingly soluble salts of magnesium, calcium and strontium thus blocking the membrane pores used for further reverse osmosis. Blocking the pores reduces the effectiveness of the membrane and has a negative effect on its longevity, which results in higher costs and lower efficiency. This paper sought to determine the effectiveness of removing part of the cation from the feed water at laboratory level, which would simulate the pretreatment of the inlet water at the industrial level. The concentrations of magnesium, calcium and potassium in the fractions obtained by elution of the column with simulated feed water and then with sodium chloride solution were measured. Measurements and comparison of the percentages of adsorbed cations showed that phosphate based ion-exchange resin (K2) has a higher affinity for magnesium cations and a lower affinity for potassium and calcium cations than carbonate based ion-exchange resin (K1). Also, by comparing the cation release percentages, 4.5M sodium chloride as eluent was shown to be more suitable for removing potassium cations, while 5.5M sodium chloride was more effective as eluent for removing magnesium and calcium cations.

The thesis is deposited in the Central Library of the University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry.

Thesis includes: 40 pages, 28 figures, 13 tables and 29 references. Original is in Croatian language.

Keywords: ion-exchange chromatography, aas, elution, sodium chloride, demineralisation

Mentor: **Tin Weitner, Ph.D.** Assistant Professor, University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry

Reviewers: **Mario Gabričević, Ph.D.** Associate Professor, University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry

**Davor Šakić, Ph.D.** Assistant Professor, University of Zagreb Faculty of Pharmacy and Biochemistry

The thesis was accepted: 2020.

