

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ivana D. Sredović Ignjatović

**RAZVOJ METODA ZA ANALIZU  
HALOGENIH ELEMENATA U ČVRSTIM  
UZORCIMA U ATMOSFERI KISEONIKA**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivana D. Sredović Ignjatović

**THE DEVELOPMENT OF METHODS FOR  
ANALYSIS OF HALOGEN ELEMENTS IN  
SOLID SAMPLES IN OXYGEN  
ATMOSPHERE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

MENTOR

---

Dr Ljubinka Rajaković, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE

---

Dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

Dr Antonije Onjia, naučni savetnik,  
Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

---

Dr Miloš B. Rajković, redovni profesor  
Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## Zahvalnica

Tokom izrade ove doktorske disertacije dobila sam bezrezervnu pomoć svojih profesora, kolega i porodice, kojima se ovim putem iskreno zahvaljujem.

Mentoru prof. dr Ljubinki Rajković hvala na snažnoj i nešabičnoj podršci, znanjima i veštinama koje mi je prenela ne samo u profesionalnom pogledu, već i ljudskom. Uzvracam dubokim poštovanjem.

Svojim konstruktivnim sugestijama i kolegijalnošću, prof. dr Aleksandra Đerić-Grujić je na svojstven način ostavila traga u izradi ove disertacije.

Profesoru dr Milošu Rajkoviću zahvaljujem na savetima koji su pratili pisanje disertacije, kao i podršci i ukazanom poverenju.

Dr Antoniju Onjiji zahvaljujem na mnogim savetima, koji su pratili izradu eksperimentalnog dela rada.

Svojoj porodici dugujem više od zahvalnosti, jer su svo vreme mog rada na disertaciji pružali najvruću podršku, veru i razumevanje.

U Beogradu,  
oktobar 2015. god.

Ivana Sredović Ignjatović

# **Razvoj metoda za analizu halogenih elemenata u čvrstim uzorcima u atmosferi kiseonika**

## **IZVOD**

Analiza kvaliteta čvrstih materijala, u zavisnosti od namene, obuhvata: tehničku analizu, elementarnu analizu, analizu makrokomponentata i mikrokomponentata. Poseban analitički zadatak predstavlja analiza anjona u složenoj matrici čvrstog uzorka. U literaturi i analitičkoj praksi postoji veliki broj metoda za određivanje halogenih elemenata, od klasičnih do savremenih (instrumentalnih), koje se razlikuju kako po principima rada, tako i po kriterijumima koji karakterišu analitičke tehnike, od kojih treba izdvojiti tačnost i reproduktivnost.

Predmet rada ove doktorske disertacije su halogeni elementi u uglju. Halogeni elementi u uglju su prisutni u niskim koncentracijama, ali je uticaj ovih elemenata na životnu sredinu i zdravlje ljudi od posebnog značaja. Istraživanja u okviru ove disertacije obuhvataju analizu halogenih elemenata u uglju, rezultate istraživanja pirohidrolitičke metode za određivanje halogenih elemenata, kao i primenu eksperimentalnog dizajna za razvoj analitičkih metodologija.

Cilj ove doktorske disertacije bio je da se utvrdi metodologija i odrede uslovi za istovremeno određivanje fluora, hlora i broma u uglju. U okviru ove disertacije primenjene su statističke metode za organizaciju i izvođenje eksperimenata, i tehnike za obradu i analizu dobijenih rezultata. Primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna ispitan je uticaj šest promenljivih na sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi i apsorpciju gasovitih jedinjenja koja se tokom sagorevanja izdvajaju iz uglja. Ispitan je uticaj početnog pritiska kiseonika, dodatak katalizatora i pomoćnog goriva na sagorevanje uglja, kao i tip apsorpcionog rastvora, dodatak redukcionog agensa i vreme hlađenja bombe nakon sagorevanja na apsorpciju gasovitih jedinjenja. Koncentracija jona u apsorpcionom rastvoru merena je potenciometrijski jon-selektivnom elektrodom (za fluorid-jon) i jonskom

hromatografijom. Rezultati frakcionisanog faktorijskog dizajna su analizirani pomoću Pareto-grafika, grafika glavnih efekata i dijagrama interakcije parametara. Utvrđeno je da se dodatkom katalizatora i povećanjem pH vrednosti apsorpcionog rastvora smanjuje koncentracija halogenid-jona u apsorpcionom rastvoru. S druge strane, povećanjem početnog pritiska kiseonika i dodatkom pomoćnog goriva, povećava se izdvajanje halogenih elemenata iz uglja tokom sagorevanja u atmosferi kiseonika.

Na osnovu rezultata preliminarnih istraživanja, pritisak kiseonika i zapremina pomoćnog goriva su detaljnije ispitani primenom metodologije odgovora površine. Rezultati optimizacionih eksperimenata razmatrani su analizom grafika odgovora površine, procene regresionih koeficijenata i analize varijansi. Pošto su se optimalni uslovi za određivanje fluora i hlora razlikovali, definisan je grupni parametar - ukupni halogeni u uglju (*engl.*- total halogen in coal, TCX). Ukupni halogeni u uglju su izraženi preko hlora, a hlor je izabran iz razloga što predstavlja dominantan halogeni element u uglju. Optimalni uslovi metode određivanja ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi su: pritisak kiseonika od 2,5 MPa, zapremina pomoćnog goriva od 150  $\mu$ L, apsorpcioni rastvor je voda uz dodatak 0,5 % rastvora vodonik-peroksida i hlađenje kiseonične bombe u ledenom kupatilu 15 minuta nakon sagorevanja uglja. Masa uzorka je bila 0,5 g.

Validacija predložene metode za određivanje fluora i hlora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi urađena je analizom internih referentnih uzoraka uglja i sertifikovanih referentnih ugljeva (BCR 460 i NIST 1632c). Relativna standardna devijacija određivanja fluora bila je manja od 5,0 %, a procenat izdvojenog fluora u odnosu na referentnu vrednost veći od 95 %. Relativna standardna devijacija određivanja hlora bila je manja od 6,0 %, a procenat izdvojenog hlora veći od 85 %, što znači da je određivanje fluora i hlora predloženom metodom precizno i reproduktivno. Predloženom metodom je određen i sadržaj sumpora u uglju. Validacija metode za određivanje sumpora je pokazala da je standardna devijacija merenja manja od 6 %, uz dobru ponovljivost.

Granica detekcije (*engl.*-LOD) i granica kvantifikacije (*engl.*-LOQ) je procenjena za metodu jonske hromatografije i standardnu devijaciju određivanja jona u mešovitom standardnom rastvoru najniže koncentracije. Utvrđeno je da su LOD i LOQ za: fluor 0,4 mg/kg i 1,26 mg/kg; hlor 0,84 mg/kg i 2,79 mg/kg; sumpor  $2,2 \cdot 10^{-5}$  % i  $7,2 \cdot 10^{-5}$  %. Predložena metoda je primenjena za određivanje sadržaja fluora, hlora i sumpora u uzorcima uglja iz basena Kolubare i Kostolca.

**Ključne reči:** halogeni elementi, sagorevanje u atmosferi kiseonika, ugalj, frakcioni faktorijski dizajn, metodologija odgovora površine, jonska hromatografija

**Naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija

**Uža naučna oblast:** Analitička hemija

**UDK broj:**

## **The development of methods for analysis of halogen elements in solid samples in oxygen atmosphere**

Comprehensive analysis of the quality of solids, depending on the application, includes: technical analysis, elemental analysis, analysis of the macrocomponents and microcomponents. A special analytical task is the analysis of anions in a complex matrix of solid samples. In literature and in analytical practice there are a number of methods for the determination of halogens, from classic to contemporary (instrumental), which differ according to the principles of work, and according to criteria that characterize the analytical techniques of which accuracy and reproducibility should be allocated.

The subject of the work of this doctoral thesis are halogen elements in coal. Halogen elements in coal are present in low concentrations, but the impact of these elements on the environment and human health is of particular importance. Research in this thesis are designed in the field of analysis of the halogen elements in coal, the results of pyrohydrolytic methods for the determination of halogens, as well as on the application of experimental design for the development of analytical methodologies.

The aim of this doctoral thesis was to establish methodology and determine the conditions for simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in coal. Within this dissertation statistical methods were applied for the plan and for conducting experiments, and techniques for processing and analysis of results. Applying fractional factorial design, the influence of six variables on coal combustion in oxygen bomb and absorption of gaseous compounds during combustion was investigated. The analyzed variables were oxygen pressure, catalysts, combustion aid, type of absorbent solution, reducing agent and bomb cooling time. The concentration of ions in the absorption solution was measured by ion-selective electrode (the fluoride-ion) and by ion chromatography. The results of fractional factorial design were analyzed using Pareto-graphics, graphics of main effects and interaction plots. It was found that with the addition of the catalyst and with the increase of pH value of the absorption solution the concentration of halide ions in the



absorption solution decreases. On the other hand, increase of oxygen pressure and the addition of combustion aid, increases the separation of halogens from the coal during combustion in an oxygen atmosphere.

On the basis of preliminary studies, oxygen pressure and combustion aid were examined in more detail by using response surface methodology. Results of the optimization experiments were discussed using response surface plots, estimated regression coefficients and analysis of variance. Since the optimum conditions for the determination of fluorine and chlorine differed, the group parameter - total halogens in coal (TCX) was defined. Total halogen in coal are expressed in terms of chlorine and it was chosen because it is the dominant halogen element in coal. The optimal parameters for the determination of halogens in coal were 0.5 g of coal samples, oxygen pressure of 2.5 MPa, 5 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O as the absorption solution, 5 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as reducing reagent, 150 μL of mineral oil as the combustion aid, and a cooling interval of 15 minutes after combustion.

Validation of proposed method was performed by determination of fluorine and chlorine in in-house prepared reference coal samples and in certified reference materials (BCR 460 and NIST 1632c). The relative standard deviation of determination of fluorine was less than 5.0%, and recovery was greater than 95%. The relative standard deviation of determination of chlorine was less than 6.0%, and recovery greater than 85%. The method was sensitive, with good reproducibility and accuracy. The proposed method was applied for determination of sulfur in coal. Validation of a method for determining the sulfur content is shown that the standard deviation of measurements was less than 6%, with a good reproducibility.

The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) is estimated for ion chromatography measurements and standard deviation of determining ions in the mixed standard solution of the lowest concentration. It has been found that the LOD and LOQ for fluorine were 0.4 mg / kg and 1.26 mg / kg; chlorine 0.84 mg / kg and 2.79 mg / kg; sulfur

$2.2 \cdot 10^{-5}$  % and  $7.2 \cdot 10^{-5}$  %. The proposed method was applied for the determination of fluorine, chlorine and sulfur in Kolubara and Kostolac coal samples.

**Keywords:** halogen elements, combustion in oxygen atmosphere, coal, fractional factorial design, response surface methodology, ion chromatography

**Scientific field:** Chemistry and Chemical Technology

**Field of Academic Expertise:** Analytical Chemistry

**UDK Number:**

## **Struktura i sadržaj disertacije**

Doktorska disertacija mr Ivane Sredović Ignjatović „Razvoj metoda za analizu halogenih elemenata u čvrstim uzorcima u atmosferi kiseonika” rađena je u periodu 2009-2015. na Katedri za analitičku hemiju i kontrolu kvaliteta, pod rukovodstvom metora prof. dr Ljubinke Rajaković. Disertacija je pisana u skladu sa metodologijom pisanja naučnog rada i sadrži sledeća poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultate i diskusiju, Zaključak i Literaturu.

### **Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja**

U uvodnom delu je definisan predmet istraživanja i predstavljeni su ciljevi doktorske disertacije. Istaknuti su najvažniji doprinosi istraživanja u okviru ove disertacije.

Teorijski deo je organizovan u tri poglavlja. U prvom poglavlju dati su osnovni pojmovi koji obuhvataju nastanak, klasifikaciju i tipove analize uglja. Prikazan je i uticaj sagorevanja uglja na životnu sredinu, sa posebnim osvrtom na uticaj halogenih elemenata i značaj određivanja halogenih elemenata u uglju. U drugom poglavlju dat je pregled sadržaja i oblika fluora, hlora i broma u uglju prema literaturnim podacima. Treće poglavlje sistematizuje i opisuje nedestruktivne metode kojima se može odrediti sadržaj halogena u uglju, kao i metode pripreme uglja za analizu halogenih elemenata. Dati su principi i teorijski osnovi tehnika za određivanje koncentracije halogenid-jona u rastvoru.

U eksperimentalnom delu prikazana je metodologija rada. Dati su uvodni detalji o korišćenim hemikalijama, tehnici sagorevanja uglja u atmosferi kiseonika, dizajnu eksperimenata i metodama određivanja koncentracije anjona u rastvoru primenom jon-selektivne elektrode i jonske-hromatografije. U ovom poglavlju su opisani ispitivani parametri sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi i apsorpcije izdvojenih gasovitih jedinjenja, kao i analitička procedura. Opisan je frakcionisani faktorijski dizajn, koji je

primenjem u preliminarnim istraživanjima i dizajn odgovora površine, korišćen u eksperimentima optimizacije.

U delu Rezultati i diskusija prikazani su rezultati određivanja fluora i hlora prema izabranom dizajnu eksperimenata. Razmatran je uticaj ispitivanih promenljivih, kako pojedinačno, tako i kroz interakcije parametara primenom statističkog pristupa kroz Pareto-grafik, grafik glavnih efekata i grafik interakcije parametara. Opisani su i analizirani rezultati optimizacionih eksperimenata. Na osnovu optimizacije utvrđeni su eksperimentalni uslovi određivanja halogenih elemenata primenom grupnog parametra, označenog kao ukupni halogeni u uglju. Prikazani su i prodiskutovani rezultati validacije, koja je izvršena primenom sertifikovanih referentnih materijala i metodom standardnog dodatka. U ovom poglavlju su prikazani i rezultati određivanja, optimizacije i validacije metode za određivanje sumpora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi. Analizirani su rezultati procene granice detekcije i granice kvantifikacije halogena i sumpora u uglju predloženom metodom. Prikazani su i rezultati ispitivanja mogućnosti primene sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi, kao metode za pripremu uzorka u cilju određivanja teških metala. Dati su rezultati određivanja sadržaja halogena i sumpora u realnim uzorcima sa kopova uglja Kolubara i Kostolac.

Na kraju disertacije su izneta zaključna razmatranja sa istaknutim rezultatima i doprinosima ovih istraživanja, dat je spisak korišćene literature, biografija kandidata sa referencama, kao i izjave o autorstvu i istovetnosti štampane i elektronske verzije rada.

Beograd, 2015.

*Autor*

### **Verifikacija rezultata proisteklih iz teze u međunarodnim časopisima:**

#### U vrhunskom časopisu međunarodnog značaja M21

1. **I. Sredović**, Lj. Rajaković, „Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: A chemometric approach”, *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3) (2010) 445-451, ISSN: 0304-3894, IF<sub>2010</sub>=3,723, Engineering, Environmental=6/45

#### Rad u časopisu međunarodnog značaja M23

1. **I.D. Sredović Ignjatović**, A.E. Onjia, Lj.M. Ignjatović, Ž. Todorović, Lj.V. Rajaković, „Experimental Design Optimization of the Determination of Total Halogens in Coal by Combustion - Ion Chromatography”, *Analytical Letters* 48 (16) (2015) 2597-2612, ISSN: 0003-2719, IF<sub>2014</sub>=1,030, Chemistry, Analytical=58/74

### **Verifikacija rezultata na domaćim i međunarodnim skupovima:**

#### Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu M34

1. **I. Sredović**, Đ. Čokeša, A. Onjia, Lj. Rajaković, „Use of experimental design in the optimisation of pyrohydrolytic extraction of fluorine from coal”, International Conference, *Extraction of the organic compounds*, ICEOC-2010, Voronezh, Book of abstracts, 152 (2010)
2. **I. Sredovic**, Dj. Cokesa, A. Onjia, Lj. Rajakovic, „Experimental design applied on pyrohydrolytic extraction of fluorine and chlorine from coal”, *Chemicke Listy* 106, s587-s1423 (2012) s1152. (ISSN 0009-2770)

#### Saopštenja na skupovima nacionalnog značaja štampani u celini M63

1. **I. Sredović Ignjatović**, A. Onjia, M. Rajković, Lj. Rajaković, „Primena frakcionog faktorijskog dizajna za određivanje fluora u uglju”, 6. *Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine* - EnviroChem 2013 sa međunarodnim učešćem, 21.-24. maj 2013., Vršac, Srbija, Knjiga izvoda, str. 66-67. (ISBN 978-86-7132-052-8)
2. **I. Sredović Ignjatović**, A. Onjia, Lj. Ignjatović, Lj. Rajaković, „Primena jonske hromatografije za određivanje fluora u uglju posle sagorevanja u kiseoničnoj bombi”, 6. *Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine* - EnviroChem 2013 sa međunarodnim učešćem, 21.-24. maj 2013, Vršac, Srbija, Knjiga izvoda, str. 212-213. (ISBN 978-86-7132-052-8)

## **Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa**

Doprinos ove doktorske disertacije ima dvojaki značaj:

- naučni, kako je osnova rada bila optimizacija i utvrđivanje metoda i postupaka primenom statističkog pristupa, upotrebom dizajna eksperimenata, za utvrđivanje uslova za sagorevanje uzoraka uglja u atmosferi kiseonika i apsorbovala gasovita jedinjenja u odgovarajući rastvor, u cilju određivanje anjona sa većom osetljivošću i izbegao uticaj matrice; razvoj metoda za analizu sadržaja halogena u uglju, sa aspekta granice detekcije, linearnosti, tačnosti, ponovljivosti rezultata i primenljivosti za uzorke uglja,
- praktični, predložene metode i postupci mogu da budu primenjeni u svakodnevnoj laboratorijskoj praksi analize uglja, upotrebom dostupne instrumentacije, neagresivnih hemikalija, što predloženu metodu čini prihvatljivom sa aspekta uticaja na životnu sredinu.

Na osnovu izloženog može se zaključiti da je disertacija svojim rezultatima dala doprinos u oblasti razvoja metodologije za istovremeno određivanje halogenih elemenata u uglju. U okviru disertacije primenom statističkog pristupa u organizovanju i planiranju eksperimenata, ispitan je uticaj većeg broja promenljivih na određivanje halogena u uglju sagorevanjem u atmosferi kiseonika. Izabrani su optimalni uslovi, predložena analitička procedura i rezultati validirani analizom sertifikovanih referentnih materijala. Rezultati ove doktorske disertacije mogu se upotrebiti za poboljšanje sistema zaštite životne sredine u okviru termoenergetskih postrojenja.

# RAZVOJ METODA ZA ANALIZU HALOGENIH ELEMENATA U ČVRSTIM UZORCIMA U ATMOSFERI KISEONIKA

## SADRŽAJ

Spisak skraćenica i simbola

Spisak slika

Spisak tabela

<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2 UGALJ - OSNOVNI POJMOVI</b>	<b>4</b>
2.1 Poreklo i nastanak	4
2.2 Vrste uglja	5
2.3 Osnovne analize uglja	6
2.4 Uticaj sagorevanja uglja na životnu sredinu	8
<b>3 FLUOR, HLOR I BROM U UGLJU</b>	<b>11</b>
3.1 Opšta svojstva fluora i njegovih jedinjenja	11
3.2 Sadržaj i oblici fluora u uglju	12
3.3 Opšta svojstva hlora i njegovih jedinjenja	13
3.4 Sadržaj i oblici hlora u uglju	13
3.5 Opšta svojstva broma i njegovih jedinjenja	15
3.6 Sadržaj i oblici broma u uglju	15
<b>4 PREGLED METODA ZA ODREĐIVANJE HALOGENA U UGLJU</b>	<b>17</b>
4.1 Nedestruktivne instrumentalne metode za određivanje fluora i hlora	20
4.2 Jon-selektivne elektrode	25
4.3 Jonska hromatografija (IC)	33
4.4 Priprema uglja za određivanje halogenida u rastvoru	50
<b>5 POSTAVKA EKSPERIMENTA</b>	<b>57</b>
5.1 Hemikalije i reagensi	57
5.2 Ugalj	58
5.3 Metode za određivanje koncentracije halogenid-jona u rastvoru	59

5.3.1	Određivanje fluorida jon-selektivnom elektrodom	60
5.3.2	Određivanje halogenid-jona jonskom hromatografijom	61
5.4	Sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi	62
5.5	Eksperimentalni dizajn	64
5.5.1	Eksperimentalni dizajn sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi	69
5.6	Analitička procedura	72
<b>6</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA</b>	<b>73</b>
6.1	Razvoj analitičke metodologije za određivanje halogena u uglju	73
6.1.1	Određivanje fluorida metodom sagorevanje u kiseoničnoj bombi-JSE	74
6.1.2	Određivanje fluorida metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC	79
6.1.3	Određivanje hlorida metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC	84
6.1.4	Određivanje ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC	89
6.1.5	Određivanje sumpora metodom sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi-IC	93
6.2	Optimizacija i validacija analitičke metodologije za određivanje halogena u uglju	99
6.2.1	Optimizacija određivanja fluora i hlora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi	104
6.2.2	Optimizacija određivanja ukupnih halogena metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi	109
6.2.3	Validacija određivanja halogena metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi	113
6.2.4	Optimizacija i validacija određivanja sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi	118
6.2.5	Procena granice detekcije i granice kvantifikacije određivanja halogena i sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi	121
6.3	Primena metode sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi za određivanje teških metala	124



<b>7 ODREĐIVANJE FLUORA I HLORA U UZORCIMA UGLJA SA KOPOVA KOLUBARE I KOSTOLCA</b>	<b>127</b>
<b>8 ZAKLJUČAK</b>	<b>130</b>
<b>9 LITERATURA</b>	<b>135</b>

## SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

- AA - atomsko-apsorpcioni
- ANOVA - analiza varijansi (*engl.*-analysis of variance)
- AOX - apsorbovani organski halogeni (*engl.*-absorbable organic halogens)
- ASTM - Američko udruženje za testiranje i materijale (*engl.*-American Society for Testing and Materials)
- BCR – Evropska komisija, Program za merenja i testiranje (*engl.*-European Commision, Measurements and Testing Programme)
- CCD - centralni kompozitni dizajn (*engl.*-central composite design)
- CDTA - 1,2-diammincikloheksanteterasirćetna kiselina
- $C_{\text{fix}}$  - fiksni ugljenik
- DAD - detektor sa diodnim poljem (*engl.*-Diode Array Detector)
- daf - suvi ugalj koji predstavlja masu uglja bez analitičke vlage i bez pepela (*engl.*-dry ash free)
- db - suvi ugalj (*engl.*-dry bais)
- EDXRF - detektor za razdvajanje energije emitovanog zračenja (*engl.*-energy-dispersive detector)
- EMS – elektromotorna sila sprega
- EOX - ekstrahovani organski halogeni (*engl.*-extractable organic halogens)
- $E_r$  - relativna greška
- FFD - frakcionisani faktorski dizajn
- FLD - fluorescentni detektori
- FWD - detektor sa zadatom talasnom dužinom (*engl.*-Fixed Wavelenght Detector)
- GPC - hromatografija istiskivanja (isključenja) po veličini ( )
- GTM - gornje toplotne moći uglja
- HPLC - tečna hromatografija visoke efikasnosti (*engl.* -high preformance liquid chromatography)
- HTA - pepeo dobijen žarenjem na visokoj temperaturi (*engl.*-high-temperature ash)
- IC - jonska hromatografija

- INAA - instrumentalna neutron aktivaciona analiza (*engl.*-instrumental neutron activation analysis)
- IR – infracrvena
- JSE - jon-selektivna elektroda
- *LOD* – granica detekcije (*engl.*-limit of detection)
- *LOQ* – granica kvantifikacije (*engl.*-limit of quantification)
- LTA - pepeo dobijen žarenjem na niskoj temperaturi (*engl.*-low-temperature ash)
- MIC - sagorevanje pomoću mikrotalasa (*engl.*-microwave-induced combustion)
- MS - maseni spektrometri
- NIST – Nacionalni institut za standarde i tehnologiju (*engl.*-National Institute of Standards and Technology)
- OFC – sagorevanje u boci od kvarcnog stakla napunjenom kiseonikom (*engl.*-oxygen flask combustion)
- PAH - poliaromatski ugljovodonici
- PCDD - polihlorovanivani dibenzodiodoksini
- PCDF - polihlorovani dibenzofurani
- PIGE - proton indukovana radijaciona spektrometrija (*engl.*-proton-induced  $\gamma$ -ray spectrometry)
- PIXE - proton indukovana rendgenska spektrometrija (*engl.*-proton-induced x-ray spectrometry)
- POM - policiklične organske materije
- ppb – bilioniti deo (*engl.*-parts per bilion)
- ppm – milioniti deo (*engl.*-parts per million)
- ppt – trilioniti deo (*engl.*-parts per trilion)
- RI - detektori na bazi indeksa refrakcije
- *RSD* - relativna standardna devijacija
- RSM - metodologija odgovora površina (*engl.*-response surface methodology)
- *SD* - standardna devijacija
- SEC - hromatografija istiskivanja (isključenja) po veličini
- $S_g$  - sagorljivi sumpor

- $S_p$  - sumpor u pepelu
- $\beta_0$  – konstanta
- $\beta_i$  - linearni koeficijent
- $\beta_{ii}$  - koeficijent kvadratnog parametra
- $\beta_{ij}$  - koeficijent interakcija
- $S_u$  - ukupni sumpor
- SXRF - sinhrona rendgenska fluorescentna spektrometrija
- TCX - ukupni halogeni u uglju (*engl.*-total halogens in coal)
- TISAB - mešoviti pufer (*engl.*-Total Ionic Strength Adjustment Buffer)
- $t_o$  - mrtvo vreme, vreme od unošenja uzorka do pojave pika mobilne faze
- TOX - ukupni organski halogeni (*engl.*-total organic halogens)
- $t_R$  - retenciono vreme, vreme od unošenja uzorka u kolonu do pojave maksimuma pika
- $t_R' = t_R - t_o$ , neto retenciono vreme, redukovano (korigovano) retenciono vreme - vreme koja ispitivana supstanca provede u stacionarnoj fazi
- UV – ultravioletna
- VIS - vidljiva
- VOX - isparljivi organski halogeni (*engl.*-volatile organic halogens)
- VWD - detektor sa promenljivom talasnom dužinom - spektrofotometrijski detektor (*engl.* -Variable Wavelength Detector)
- $W_{0.5}$  - širina pika na polovini visine,  $= 2,354 \sigma_i$
- $W_b$  - bazna širina pika,  $= 4 \sigma_i$  (za pikove Gaussovog oblika) - širina pika merena između tačaka u kojima sa tangente povučene u tačkama infleksije pika seku sa baznom linijom
- WDXRF - detektor za razdvajanje talasnih dužina emitovanog zračenja (*engl.*-wavelength-dispersive detector)
- XRF - rendgenska fluorescentna spektrometrija (*engl.*-X-ray fluorescence analysis, XRF)
- $\varepsilon$  - rezidual
- $\sigma_i$  - standardna devijacija, poluisina pika u infleksionim tačkama

## SPISAK SLIKA

<b>Slika 2.1</b>	Šematski prikaz tipova uglja i primene uglja u savremenoj energetici (dat u %, u odnosu na ukupne svetske rezerve)	6
<b>Slika 2.2</b>	Odnos različitih osnova prema kojima se mogu izraziti rezultati hemijske analize uglja	7
<b>Slika 2.3</b>	Klasifikaciona šema tragova na osnovu njihove isparljivosti i raspodele tokom sagorevanja uglja	10
<b>Slika 4.1</b>	Podela analitičkih tehnika za određivanje neorganskih supstanci u uglju	18
<b>Slika 4.2</b>	Podela analitičkih tehnika za elementarnu analizu uglja i pepela	19
<b>Slika 4.3</b>	Izbacivanje elektrona sa unutrašnjeg nivoa	22
<b>Slika 4.4</b>	Prelazak spoljašnjeg na mesto izbačenog unutrašnjeg elektrona	22
<b>Slika 4.5</b>	Emisija x-zraka usled prelaza spoljašnjeg elektrona na mesto izbačenog unutrašnjeg elektrona	24
<b>Slika 4.6</b>	Kalibraciona kriva jon-selektivne elektrode	28
<b>Slika 4.7</b>	Zavisnost <i>EMS</i> sprega fluorid-selektivna elektroda/referentna elektroda od pH	31
<b>Slika 4.8</b>	Šema uređaja za HPLC. Opis: P1, P2 – pumpe visokog pritiska, P3, P4 – pumpe za poslekolonsku derivatizaciju, 1 – kolona, 2, 4 – reagensi za poslekolonsku derivatizaciju, 3, 5 – reaktori za poslekolonsku derivatizaciju, 6 - fluorescentni detektor	36
<b>Slika 4.9</b>	Parametri koji karakterizuju hromatogram	44
<b>Slika 4.10</b>	Shematski prikaz procesa jonske izmene za katjone i anjone (A - jon analita, E - jon eluenta)	45
<b>Slika 4.11</b>	Jonski hromatogram bez i sa hemijskom supresijom	48
<b>Slika 4.12</b>	Shema supresora sa pakovanim slojevima za semi-kontinualan rad	49
<b>Slika 4.13</b>	Konstrukcija ćelije za merenje provodljivosti	49

<b>Slika 4.14</b>	Hromatogram za standardni rastvor anjona sa označenim koncentracijama	49
<b>Slika 4.15</b>	Shematski prikaz kiseonične bombe	52
<b>Slika 5.1</b>	pH-jon metar za merenje koncentracije jona jon-selektivnim elektrodama u ovom radu	60
<b>Slika 5.2</b>	Metrom 761 Compact IC za jonsku hromatografiju korišćen u ovom radu	61
<b>Slika 5.3</b>	Kalorimetarska bomba	63
<b>Slika 5.4</b>	Kalorimetar	64
<b>Slika 5.5</b>	Prikaz tačaka koje odgovaraju eksperimentima koji se izvode primenom: a) centralnog kompozitnog dizajna; b) Box- Behnken-ovog dizajna	69
<b>Slika 6.1</b>	Hromatogram analiziranog realnog uzorka uglja. Oznake pikova: 1 - fluorid, 2 - neidentifikovan, 3 - hlorid, 4 - nitrat, 5 - bromid, 6 - neidentifikovan i 7 – sulfat	73
<b>Slika 6.2</b>	Pareto-grafik određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE	75
<b>Slika 6.3</b>	Grafik glavnih efekata određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE	76
<b>Slika 6.4</b>	Dijagram interakcije parametara određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE	78
<b>Slika 6.5</b>	Hromatogram kalibracionog rastvora 1. Oznake pikova: 1 - fluorid ( $1 \text{ mg/dm}^3$ ), 2 - hlorid ( $2 \text{ mg/dm}^3$ ), 3 - nitrat ( $4 \text{ mg/dm}^3$ ), 4 - bromid ( $4 \text{ mg/dm}^3$ ), 6 - fosfat ( $5 \text{ mg/dm}^3$ ) i 7 - sulfat ( $4 \text{ mg/dm}^3$ )	80
<b>Slika 6.6</b>	Hromatogram kalibracionog rastvora 3. Oznake pikova: 1 - fluorid ( $5 \text{ mg/dm}^3$ ), 2 - hlorid ( $10 \text{ mg/dm}^3$ ), 3 - nitrat ( $20 \text{ mg/dm}^3$ ), 4 - bromid ( $20 \text{ mg/dm}^3$ ), 6 - fosfat ( $30 \text{ mg/dm}^3$ ) i 7 - sulfat ( $20 \text{ mg/dm}^3$ )	80
<b>Slika 6.7</b>	Jonski hromatogram za rastvor iz eksperimenta 7. Oznake pikova: 1 - fluorid ( $13,04 \text{ mg/dm}^3$ ), 2 - hlorid ( $10,00 \text{ mg/dm}^3$ ), 3 - nitrat ( $44,70 \text{ mg/dm}^3$ )	82

<b>Slika 6.8</b>	Jonski hromatogram za rastvor iz eksperimenta 7 nakon neutralizacije. Oznake pikova: 1 - fluorid ( $1,62 \text{ mg/dm}^3$ ), 2 – neidentifikovan, 3- hlorid ( $1,64 \text{ mg/dm}^3$ ), 4 – nitrit ( $1,56 \text{ mg/dm}^3$ ), 5 - nitrat ( $45,63 \text{ mg/dm}^3$ )	83
<b>Slika 6.9</b>	Pareto-grafik za određivanje hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC	85
<b>Slika 6.10</b>	Grafik glavnih efekata određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC	87
<b>Slika 6.11</b>	Dijagram interakcije parametara određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC	88
<b>Slika 6.12</b>	Pareto-grafik za određivanje ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC	90
<b>Slika 6.13</b>	Grafik glavnih efekata za određivanje ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC	91
<b>Slika 6.14</b>	Dijagram interakcije parametara sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi i određivanja ukupnih halogena	92
<b>Slika 6.15</b>	Pareto-grafik određivanja sumpora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC	94
<b>Slika 6.16</b>	Grafik glavnih efekata određivanja sumpora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC	95
<b>Slika 6.17</b>	Jonski hromatogram rastvora eksperimenta 17. Oznake pikova: 1 – neidentifikovan, 2 - fluorid ( $1,60 \text{ mg/dm}^3$ ), 3- hlorid ( $2,13 \text{ mg/dm}^3$ ), 4 – nitrat ( $44,15 \text{ mg/dm}^3$ ), 5 - sulfit ( $2,00 \text{ mg/dm}^3$ ), 6 – neidentifikovan, 7 – sulfat ( $108,60 \text{ mg/dm}^3$ )	96
<b>Slika 6.18</b>	Jonski hromatogram rastvora eksperimenta 3. Oznake pikova: 1 – neidentifikovan, 2 - fluorid ( $1,41 \text{ mg/dm}^3$ ), 3 – neidentifikovan, 4 - hlorid ( $2,11 \text{ mg/dm}^3$ ), 5 – nitrat ( $23,14 \text{ mg/dm}^3$ ), 6 - sulfat ( $115,25 \text{ mg/dm}^3$ ), 7 – neidentifikovan	96
<b>Slika 6.19</b>	Dijagram interakcija parametara određivanja sumpora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC	97

<b>Slika 6.20</b>	Promena temperature u kalorimetru sa vremenom za početni pritisak kiseonika u bombi: A) 1,5 MPa (eksperiment 2), B) 2,5 MPa (eksperiment 11)	101
<b>Slika 6.21</b>	Promena temperature u kalorimetru sa vremenom za početni pritisak kiseonika u bombi: A) 1,5 MPa (eksperiment 13), B) 2,5 MPa (eksperiment 4), i uz dodatak pomoćnog goriva	101
<b>Slika 6.22</b>	Procenat izdvojenog fluora u zavisnosti od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva	104
<b>Slika 6.23</b>	Procenat izdvojenog hlora u zavisnosti od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva	107
<b>Slika 6.24</b>	Procenat izdvojenih ukupnih halogena u funkciji od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva	111
<b>Slika 6.25</b>	Procenat izdvojenog sumpora u funkciji pritiska kiseonika i pomoćnog goriva	118
<b>Slika 6.26</b>	Kalibraciona kriva za određivanje fluorida primenom jonske hromatografije	121
<b>Slika 6.27</b>	Kalibraciona kriva za određivanje hlorida primenom jonske hromatografije	122
<b>Slika 6.28</b>	Kalibraciona kriva za određivanje bromida primenom jonske hromatografije	122
<b>Slika 6.29</b>	Kalibraciona kriva za određivanje sulfata primenom jonske hromatografije	123



## SPISAK TABELA

<b>Tabela 2.1</b>	Podela uglja na klase prema ASTM-u	5
<b>Tabela 4.1</b>	Detektori koji se koriste u HPLC analizi i granice detekcije	40
<b>Tabela 5.1</b>	Tehnička i silikatna analiza internih standardnih uzoraka uglja	59
<b>Tabela 5.2</b>	Eksperimentalni faktori i njihovi nivoi	69
<b>Tabela 5.3</b>	Frakcionisani faktorijski dizajn sagorevanja u kiseoničnoj bombi, realne vrednosti	71
<b>Tabela 6.1</b>	Parametri kalibracionih krivih za neorganske anjone	81
<b>Tabela 6.2</b>	Određivanje fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi primenom JSE i IC	83
<b>Tabela 6.3</b>	Procenat izdvojenog fluora i hlora prema dizajnu odgovora površine, pH i provodljivost apsorpcionog rastvora	103
<b>Tabela 6.4</b>	Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC	105
<b>Tabela 6.5</b>	Analiza varijansi (ANOVA) za izabrani model odgovora površine određivanja fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC, kodirane jedinice	106
<b>Tabela 6.6</b>	Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja hlora u kiseoničnoj bombi	108
<b>Tabela 6.7</b>	Analiza varijansi (ANOVA) za izabrani model odgovora površine određivanja hlora, kodirane jedinice	109
<b>Tabela 6.8</b>	Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC	112
<b>Tabela 6.9</b>	Analiza varijansi (ANOVA) za izabrani model odgovora površine određivanja ukupnih halogena u uglju, kodirane jedinice	112
<b>Tabela 6.10</b>	Vrednosti parametara predložene metode	113

<b>Tabela 6.11</b>	Rezultati određivanja, standardna devijacija, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi	114
<b>Tabela 6.12</b>	Rezultati određivanja, standardna devijacija, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi	115
<b>Tabela 6.13</b>	Rezultati određivanja metodom standardnog dodatka, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost fluora i hlora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC	116
<b>Tabela 6.14</b>	Rezultati određivanja, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC	117
<b>Tabela 6.15</b>	Određivanje ukupnih halogena u uzorcima sertifikovanih ugljeva	117
<b>Tabela 6.16</b>	Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja sumpora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi	119
<b>Tabela 6.17</b>	Analiza varijansi (ANOVA) za izabrani model odgovora površine određivanja sumpora, kodirane jedinice	120
<b>Tabela 6.18</b>	Ponovljivost, relativna standardna devijacija i pojavljivost određivanja sumpora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi	120
<b>Tabela 6.19</b>	Granice detekcije i granice kvantifikacije za određivanje halogena i sumpora metodom sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC	124
<b>Tabela 6.20</b>	Određivanje teških metala u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi	126
<b>Tabela 7.1</b>	Rezultati određivanja sadržaja fluora, hlora i sumpora u uzorcima uglja iz Kolubarskog i Kostolačkog basena	128

# 1 UVOD

Sveobuhvatna analiza kvaliteta uglja obuhvata: tehničku analizu, elementarnu analizu, analizu na makroelemente i mikroelemente. U proceni kvaliteta uglja sa energetskeg aspekta bitna je tehnička analiza (toplotna moć uglja, vlaga, sadržaj pepela, ugljenika, koks, vodonika, kiseonika, azota, sumpora). U istraživanjima i radovima u okviru kojih se definišu procesi transporta, sagorevanja, odlaganja pepela i prečišćavanja dimnih gasova, jedan od polaznih podataka je sadržaj teških metala i anjona. Iako se radi o vrlo niskim vrednostima (u sastavu uglja učestvuju sa manje od 0,5 %) veoma je važno odrediti tačno i reproduktivno sadržaj mikroelemenata. Poseban analitički zadatak predstavlja analiza anjona u složenoj matrici čvrstog uzorka uglja. Postoji više metoda za određivanje fluora, hlora i broma, od klasičnih do najsavremenijih (instrumentalnih), ali ni jedna od tih metoda nema zadovoljavajuću reproduktivnost.

**Predmet rada** doktorske disertacije su halogeni elementi u uglju. Halogeni elementi u uglju su prisutni u niskim koncentracijama, ali je uticaj ovih elemenata na životnu sredinu i zdravlje ljudi od posebnog značaja. Taj značaj se ogleda u činjenici da se uglj uglavnom koristi u termoelektranama, čijim sagorevanjem u atmosferu dospevaju velike količine opasnih materija. Fluor se tokom sagorevanja uglja izdvaja u obliku gasovitih jedinjenja kao to su HF, SiF<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>. Sagorevanjem uglja hlor i brom se uglavnom emituju u obliku HCl, odnosno HBr. Izdvojeni halogenovodonici učestvuju u formiranju kiselih kiša i u obliku padavina dospevaju u zemljište i vodotokove. Sa tehničke strane, HCl i HBr utiču na pojavu korozije u temoenergetskim postrojenjima. Da bi se procenila efikasnost procesa odsumporavanja uglja, pored sadržaja sumpora potrebno je znati i sadržaj halogenih elemenata.

Anjonske vrste se u uglju i pepelu nalaze u opsegu koncentracija od 10 do 3000 mg/kg. Međutim, uočeno je da se rezultati određivanja koncentracije halogena u uzorcima uglja, uzorkovanih na istim bušotinama razlikuju. Odstupanja su ponekad velika i za red veličine. Uočeni problemi u analizi anjonskih komponenti pripisuju se heterogenosti čvrstih uzoraka, ali i primeni različitih metoda za pripremu i određivanje halogena. U literaturi i analitičkoj praksi postoji veliki broj metoda koje se razlikuju kako po

principima rada tako i po kriterijumima koji karakterišu analitičke tehnike: tačnosti, preciznosti i reproduktivnosti.

Jedan od osnovnih problema u određivanju halogena u uglju je izdvajanje ovih elemenata iz kompleksne matrice. Najveći broj predloženih metoda za određivanje fluora, hlora i broma u čvrstim uzorcima uključuje destilaciju, pirohidrolizu, alkalno topljenje ili sagorevanje u kiseoničnoj bombi. Merenja se vrše spektrofotometrijskim, hromatografskim ili potenciometrijskim metodama. Mnoge od ovih metoda su kompleksne i dugotrajne (metode koje se zasnivaju na destilaciji i alkalnom topljenju), ne dovode do potpunog razaranja uzorka ili dolazi do gubitka supstance usled neodgovarajuće temperature spaljivanja.

U ovoj doktorskoj disertaciji je ispitivana metoda sagorevanja uglja u atmosferi kiseonika za izdvajanje halogena (F, Cl, Br) iz kompleksne matrice uglja. **Osnovni cilj rada** je bio da se utvrdi metodologija koja bi činila spregu metode za pripremu uzoraka uglja i instrumentalne tehnike za određivanje koncentracije anjona u vodenom rastvoru. Termin „halogeni” u ovoj disertaciji je korišćen za označavanje fluora, hlora i broma u uglju, bez obzira da li su u uglju prisutni kao kovalentna ili jonska jedinjenja. Nakon sagorevanja, gasovita jedinjenja su apsorbovana u odgovarajućem rastvoru, a koncentracija jona je određena izabranom instrumentalnom tehnikom. Pošto se u rastvoru određuju joni, termin „halogenid-jon” je korišćen za jednovalentne jone fluora, hlora i broma u vodenom rastvoru. Da bi se ustanovila jedinstvena metodologija određivanja halogena u uglju, za pripremu uzoraka uglja ispitana je metoda sagorevanja u kiseoničnoj bombi. Koncentracija anjona u apsorpcionom rastvoru je određena primenom direktne potenciometrije i jonske hromatografije.

Tokom sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi, dolazi do sagorevanja organske komponente i razaranja neorganske komponente uglja. Ovi procesi su praćeni izdvajanjem halogenih elemenata iz uglja u obliku lako isparljivih jedinjenja, pre svih halogenovodonika. Izdvojena gasovita jedinjenja se apsorbuju u odgovarajućim rastvorima. Na osnovu literaturnih podataka izabrani su eksperimentalni parametri sa ciljem da su utvrdi njihov uticaj na izdvajanje halogena iz uglja tokom sagorevanja u

kiseoničnoj bombi. Uticaj pritiska kiseonika, katalizatora, pomoćnog goriva, tipa apsorpcionog rastvora, redukcionog sredstva i vremena hlađenja bombe ispitan je primenom eksperimentalnog dizajna. U ovoj disertaciji primenjen je frakcionisani faktorijski eksperimentalni dizajn, koji je omogućio da se izdvoje parametri koji imaju najveći uticaj na sagorevanje uglja i izdvajanje halogena, kao i rastvaranje izdvojenih gasovitih jedinjenja u apsorpcionom rastvoru. Nakon izbora parametara sa najvećim uticajem na karakteristike sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi i izdvajanje halogena, izvršena je optimizacija. Optimizacija izabranih parametara je urađena primenom eksperimentalnog dizajna odgovora površine, kojom su definisani uslovi i način sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi. Tačnost, preciznost i reproduktivnost metode ispitani su analizom internih referentnih uzoraka i sertifikovanih referentnih materijala.

Sadržaj anjona u rastvoru je ispitan metodama visoke osetljivosti kao što su direktna potencijometrija, jon-selektivnim elektrodama (JSE) i jonskom hromatografijom (IC). Na taj način je izabrana odgovarajuća metodologija koja obuhvata pripremu uzorka uglja i merenje sadržaja anjona u rastvoru, koja je primenjena za određivanje ukupnog sadržaja halogena u uglju.

**Doprinos doktorske disertacije** je razrada i utvrđivanje metoda i postupaka primenom statističkog pristupa, upotrebom dizajna eksperimenata, kako bi se utvrdili optimalni uslovi za sagorevanje uzoraka uglja u atmosferi kiseonika i absorbovala gasovita jedinjenja u odgovarajući rastvor, u cilju određivanja anjona sa većom osetljivošću i izbegao uticaj matrice. Predložena metoda za analizu sadržaja halogena u uglju, validirana je sa aspekta linearnosti, tačnosti i ponovljivosti rezultata upotrebom internih referentnih materijala i sertifikovanih referentnih materijala. Određene su granice detekcije i granice kvantifikacije. Osim za analizu halogenih elemenata, predložena metoda se može uspešno primeniti i za određivanje ukupnog sadržaja sumpora u uglju. Predložene metode i postupci mogu da budu primenjeni u svakodnevnoj laboratorijskoj praksi analize uglja, upotrebom dostupne instrumentacije, kao i neagresivnih hemikalija, što predloženu metodu čini prihvatljivom sa aspekta uticaja na životnu sredinu.

## 2 UGALJ - OSNOVNI POJMOVI

### 2.1 Poreklo i nastanak

Jednu od najsadržajnijih definicija uglja dao je van Krevelen [1], u kojoj kaže: „Ugalj je stena, sediment, konglomerat, biološki fosil, kompleksan koloidan sistem, enigma za fiziku čvrstog stanja i intrigantan objekt u hemijskoj i fizičkoj analizi”. Ukratko, ugalj je u hemijskom i fizičkom smislu heterogena, sagorljiva, sedimentna stena, koju čini i organski i neorganski materijal. Organsku komponentu uglja čine jedinjenja ugljenika, vodonika i kiseonika, i u nešto manjoj meri jedinjenja sumpora i azota. Neorgansku komponentu uglja čini širok spektar jedinjenja, koja nakon sagorevanja uglja, uglavnom, zaostaju u pepelu, a raspoređena su kroz osnovnu organsku matricu. Sadržaj neorganskih supstanci u uglju varira u opsegu od nekoliko procenata do ppb-nivoa.

Obrazovanje, odnosno nastanak uglja objašnjavaju dve teorije [2]. Prema prvoj, opšte prihvaćenoj, ugalj predstavlja izmenjene ostatke praistorijske vegetacije, prvobitno akumulirane u močvarama i tresetištima. Akumulacije mulja i ostalih sedimenata, u sprezi sa pomeranjima Zemljine kore (tektonskim poremećajima) zakopavale su ove slojeve na velike dubine. Uporedo sa potiskivanjem u dubinu, materijal je bio izložen dejstvu povišenih temperatura i pritiska, što je dovelo do izmene vegetacionog materijala. Prema drugoj teoriji, najpre je došlo do akumulacije biljnog materijala, koji je nošen rečnim tokovima. Do akumulacije je dolazilo na dnu mora ili jezera, gde su se formirali slojevi koji su potom komprimovali u čvrst materijal.

U početku se treset, kao primarni ugalj, pretvarao u lignit ili mrki ugalj – tipove uglja niske organske zrelosti. Tokom miliona godina, kontinuirani efekti delovanja povišene temperature i pritiska, prouzrokovali su dodatne promene na lignitu, povećavali organsku zrelost i postepeno ga transformisali u viši rang, poznat kao sub-bituminozni ugalj. Daljim hemijskim i fizičkim promenama, dolazi se do stepena kada ugalj postaje čvršći i zreliji. Tada se govori o bituminoznom ili čvrstom (kamenom) uglju. Konačno, u realnim uslovima, nastavlja se progresivno sazrevanje, dovodeći tako ugalj u formu koja se naziva antracit.

## 2.2 Vrste uglja

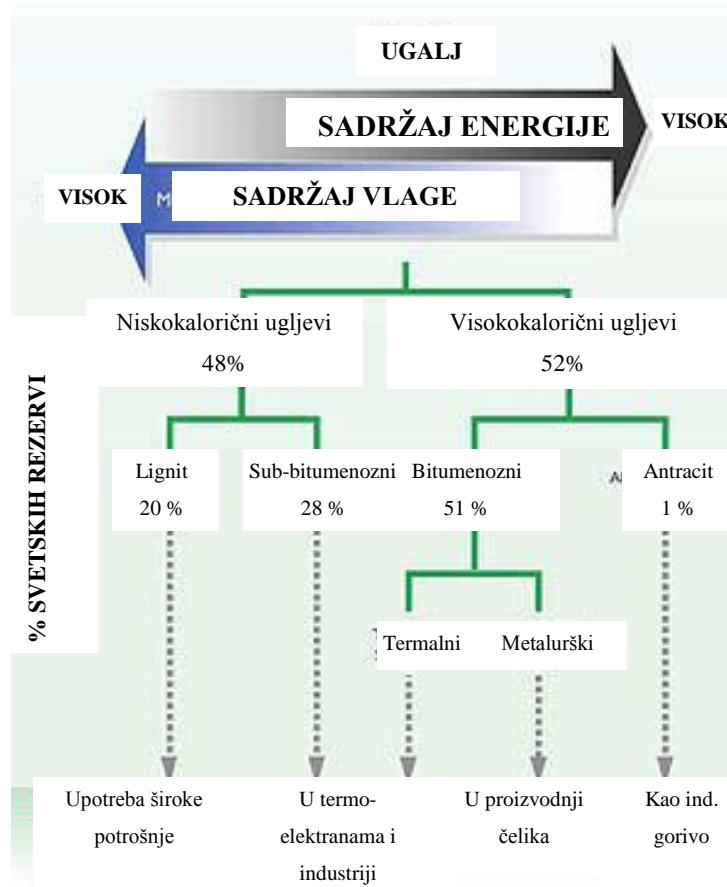
Stepen metamorfoze ili stepen pougljavanja kome je podvrgnut ugalj, tokom sazrevanja iz treseta u antracit, ima veliki značaj u kvalifikaciji fizičkih i hemijskih karakteristika i koristi se za označavanje tipa (ranga, klase) uglja. Jedinstven način klasifikacije uglja na tipove ne postoji. Američko udruženje za testiranje i materijale (*engl.*-American Society for Testing and Materials, ASTM) utvrdilo je četiri klase uglja [3]: antracit, bituminozan ugalj, sub-bituminozan ugalj i lignit, na osnovu sadržaja fiksnog ugljenika,  $w(C_{\text{fix}})$ , %, i gornje toplotne moći uglja, GTM, MJ/kg. U tabeli 2.1 prikazane su klase uglja prema ASTM-u, sadržaj fiksnog ugljenika i toplotna moć pojedine klase [3].

Tabela 2.1 Podela uglja na klase prema ASTM-u [3]

Klasa uglja	$w(C_{\text{fix}})$ , %	GTM, MJ/kg
Antracit	86-98	28,4-33
Bituminozan	46-86	23,2-31,6
Sub-bituminozan	46-60	17,6-27,4
Lignit	46-60	11,6-17,6

Nisko rangirani ugalj, kao lignit ili sub-bituminozni ugalj, predstavljaju mekše, gorive materijale, zemljanog izgleda i karakteriše ih visok stepen vlage i nizak procenat ugljenika, što prouzrokuje loš energetska potencijal. Visoko rangirani ugljevi su čvršći, odlikuje ih tamnija (crnija) boja, povećani sadržaj ugljenika, kao i rast energetska potencijala, praćen smanjenjem udela vlage. Antracit, koji se nalazi na samom vrhu kvaliteta, ima odgovarajuće visok sadržaj ugljenika i nizak udeo vlage.

Sazrevanje uglja, i energetska promena, proces pougljavanja, ostvaruje se postepenim povećavanjem relativnog sadržaja ugljenika, uz istovremeno smanjivanje relativnog sadržaja kiseonika, azota i vodonika. Na slici 2.1 šematski je prikazana podela tipova uglja i njihova primena u savremenoj energetici.



Slika 2.1 Šematski prikaz tipova uglja i primene uglja u savremenoj energetici (dat u %, u odnosu na ukupne svetske rezerve) [4]

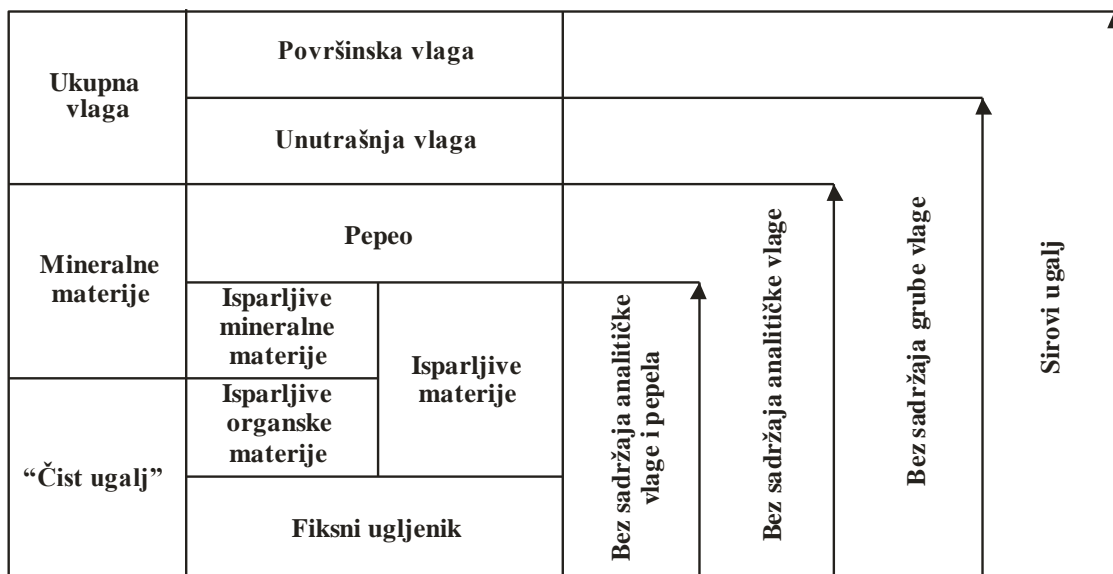
### 2.3 Osnovne analize uglja

Osnovna analiza uglja određuje klasu uglja, upotrebu uglja u komercijalne svrhe, i uticaj eksploatacije i sagorevanja uglja na životnu sredinu [2]. Za klasifikaciju uglja karakteristične su tri vrste analize, dve predstavljaju hemijsku analizu uglja, a treća je kalorimetrijsko određivanje toplotne moći uglja. Prva grupa hemijskih analiza, zajedno sa kalorimetrijskim određivanjem čini tehničku analizu uglja. Tehnička analiza obuhvata određivanje: vlage, pepela, ukupnog sumpora ( $S_u$ ), sumpora u pepelu ( $S_p$ ), sagorljivog sumpora ( $S_g$ ), koksa, fiksnog ugljenika ( $C_{fix}$ ), isparljivih i sagorljivih materija, gornje i donje toplotne moći. Druga grupa hemijskih analiza predstavlja elementarnu analizu i oduhvata određivanje: ukupnog ugljenika, vodonika, sagorljivog sumpora ( $S_g$ ), azota i kiseonika.



U proceni kvaliteta uglja sa aspekta uticaja na životnu sredinu bitna je analiza makro i mikroelemenata: katjona i anjona. U istraživanjima u okviru kojih se definišu procesi transporta, sagorevanja, odlaganja pepela i prečišćavanja dimnih gasova, jedan od polaznih podataka je sadržaj teških metala i anjona. Analiza makroelemenata oduhvata određivanje: Ca, K, Mg i Na. U okviru analize mikroelemenata se određuju: Zn, Cu, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Ni, Fe, Ba, V, B, Be, Sr, Hg, As, Se, U i Th. Posebno mesto u analizi mikroelemenata (elemenata koji su u tragovima prisutni u uglju) zauzima određivanje halogenih elemenata, pre svih fluora i hlora.

Rezultati analize uglja se mogu izraziti na nekoliko različitih načina koji se razlikuju po osnovnom, baznom sadržaju uglja sa ili bez vlage i pepela. U literaturi se nalaze rezultati analize uglja koji su računati na sadržaj uglja bez mineralnih materija, ali se ta osnova manje koristi. Na slici 2.2 dat je šematski prikaz načina na koje se mogu izraziti rezultati hemijske analize uglja [5].



Slika 2.2 Odnos različitih osnova prema kojima se mogu izraziti rezultati hemijske analize uglja [5]

Najčešće korišćeni načini izražavanja rezultata hemijske analize su [1]:

1. maseni udeo (sadržaj u masenim %) na sirovi ugalj (ugalj koji sadrži grubu vlagu),
2. maseni udeo (sadržaj u masenim %) na suvi ugalj (*engl.*-dry bais, db) koji predstavlja masu uglja bez analitičke vlage;
3. maseni udeo (sadržaj u masenim %) na suvi ugalj koji predstavlja masu uglja bez analitičke vlage i bez pepela (*engl.*-dry ash free, daf).

Da bi se na osnovu rezultata analize mogla vršiti komparativna analiza različitih ugljeva, neophodno je definisati parametre koji se odnose na vlagu i pepeo. Ovi parametri, značenje i određivanje, definisani su standardima [6,7,8].

Gruba ili ravnotežna vlaga predstavlja razliku mase sirovog uglja i uglja osušenog na sobnoj temperaturi (ili maksimalno na 40 °C).

Analitička ili higroskopna vlaga predstavlja razliku mase uglja (bez grube vlage) i uglja osušenog u sušnici na 105 °C.

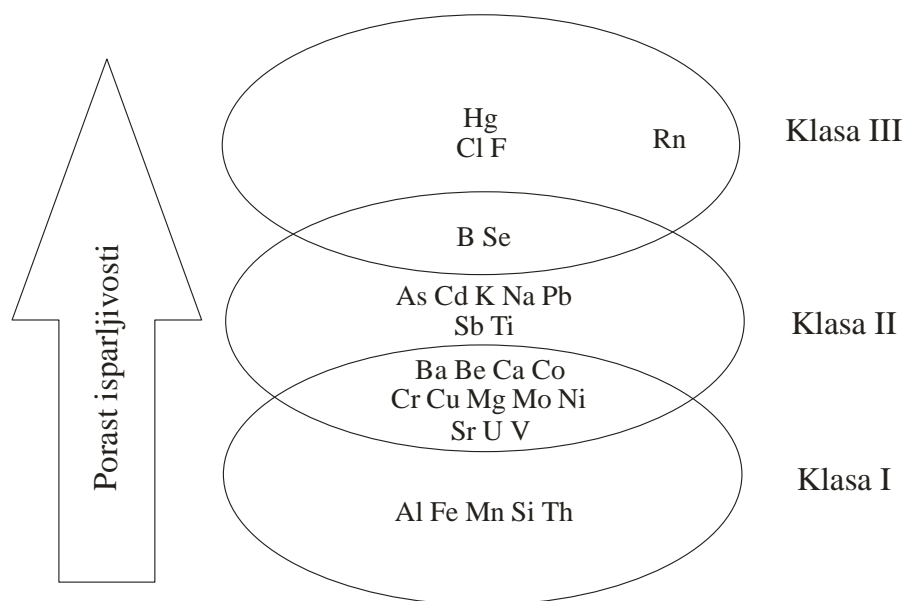
## **2.4 Uticaj sagorevanja uglja na životnu sredinu**

U odnosu na ostala fosilna goriva, svetske rezerve uglja su najveće. Iako proizvodnja i potrošnja uglja uzrokuju mnoge probleme zagađenja životne sredine, ugalj će i u bliskoj budućnosti predstavljati jedan od osnovnih energenata. U zavisnosti od prirode i sastava uglja, kao i od načina sagorevanja, zagađivači koji se emituju u atmosferu nakon sagorevanja uključuju: okside azota, sumpor(IV)-oksid, ugljen(II)-oksid, suspendovane materije i lakoisparljive organske materije. U pokušaju da se smanji negativan uticaj sagorevanja uglja na životnu sredinu, najveća pažnja u analizi i kontroli emisije posvećena je gasovima koji izazivaju efekat „staklene bašte” (CH<sub>4</sub>) i/ili utiču na formiranje „kiselih kiša” (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>). Sagorevanjem uglja nastaje i niz drugih zagađivača i opasnih materija u niskim koncentracijama. Kao rezultat nepotpunog sagorevanja ili prisustva u uglju, u dimnim gasovima koji nastaju sagorevanjem uglja nađen je niz različitih organskih supstanci. Najčešće su to alkani, alkeni, alkoholi, benzen i toluen. Od opasnih materija mogu nastati, ali u izuzetno niskim

koncentracijama PCDF (polihlorovani dibenzofurani), PCDD (polihlorovani dibenzodioksini). Nastanak ovih jedinjenja zavisi od temperature dimnog gasa, a mogućnost formiranja je na temperaturama od oko 220 do oko 330 °C. Grupa jedinjenja koja se iz dimnjaka emituje kao kondenzovana faza čini grupu policikličnih organskih materija (POM), od kojih je najpoznatija grupa poliaromatskih ugljovodonika (PAH) [9].

Kada je reč o štetnim uticajima sagorevanja uglja na životnu sredinu i ljudsko zdravlje, posebna pažnja se posvećuje elementima koji su u tragovima prisutni u uglju. Iako je sadržaj ovih elemenata u uglju nizak (ppm ili ppb-nivoa), velike količine ovih štetnih elemenata se godišnje emituje u obliku gasova ili lebdećih čestica, imajući u vidu da se u svetu sagori po nekoliko miliona tona uglja. Posebnu grupu tih elemenata čini grupa metala koji se u uglju nalaze u opsegu od 0,1 do 300 µg/g. To su: Be, Cr, Mn, Co, Ni, As, Se, Cd, Sb, Hg i Pb. U poslednje vreme, značajna pažnja u razvoju metoda za određivanje sadržaja i kontrolu emisije pri sagorevanju uglja, posvećena je **halogenim elementima (F, Cl, Br, I)**, odnosno halogenovodonicima ovih elemenata, koji učestvuju u procesu obrazovanja kiselih kiša.

Elementi koji su u tragovima prisutni u uglju, različito će se rasporediti u pepelu, letećem pepelu i gasovima tokom sagorevanja uglja. Ovaj raspored zavisi od mnogih faktora, među kojima najveći uticaj ima hemijska priroda elementa, isparljivost elementa, temperatura sagorevanja uglja, način na koji se tokom sagorevanja uglja kontroliše emisija polutanata [10]. Brojna istraživanja su pokazala da se tragovi u uglju mogu klasifikovati u tri kategorije [11,12], prema njihovoj raspodeli između pepela, letećeg pepela i emitovanih gasova tokom sagorevanja uglja. Na slici 2.3 prikazane su kategorije u koje se klasifikuju elementi prisutni u tragovima u uglju na osnovu raspodele između pepela, letećeg pepela i gasova. Prvu klasu čine elementi koji u potpunosti zaostaju u pepelu, ili se ravnomerno raspoređuju između pepela i letećeg pepela. Klasu II čine elementi koji isparavaju tokom sagorevanja uglja, ali se kondenzuju u dimnjaku i koncentrišu u finim česticama. Elementi treće klase su najveće isparljivosti i skoro u potpunosti se emituju u obliku gasovitih jedinjenja tokom sagorevanja uglja.



Slika 2.3 Klasifikaciona šema tragova na osnovu njihove isparljivosti i raspodele tokom sagorevanja uglja [11,12]

Utvrđeno je da neki elementi za koje se očekuje gubitak u toku spaljivanja, ostaju u pepelu zato što se nalaze u obliku neisparljivih minerala kao što su alumosilikati ili su kalcificirani prisustvom kalcijuma. Ova činjenica može da bude iskorišćena kao pravac za smanjenje dejstva i uklanjanje štetnih elemenata u toku spaljivanja i desulfurizacije. Pretpostavljeni modeli raspodele tragova u pepelu i atmosferi zahtevaju poznavanje isparljivosti elemenata. Ti modeli omogućuju procenu udela elemenata koji se nalazi u pepelu ili u vazduhu. Modelovanje samo na osnovu isparljivosti nailazi na odstupanja od realnih rezultata upravo zato što nije uračunat ili procenjen udeo minerala i udeo kalcifikacije. Hemijski i termodinamički modeli koji uvažavaju uslove sagorevanja i međusobne hemijske uticaje mogu dovesti do efikasnijeg modelovanja.

## 3 FLUOR, HLOR I BROM U UGLJU

### 3.1 Opšta svojstva fluora i njegovih jedinjenja

Fluor pripada grupi halogenih elemenata i najreaktivniji je nemetal. Fluor je najlakši član grupe halogenih elemenata, a njegovo hemijsko ponašanje se često razlikuje od drugih halogenih elemenata [13]. Fluor u poslednjem energetskom nivou ima sedam valentnih elektrona, pa mu je potreban jedan elektrona radi postizanja stabilne elektronske konfiguracije najbližeg plemenitog gasa (Ne). Iz tog razloga i činjenice da fluor ima mali atomski prečnik, u prirodi su prisutna jedinjenja fluora - **fluoridi**, u kojima fluor ima oksidacioni broj -1. Fluorit,  $\text{CaF}_2$  je najčešći mineral fluora, slabo je rastvoran i javlja se u vulkanskim i sedimentnim stenama. Pored fluorita, u prirodi su prisutni i minerali fluora apatit,  $\text{Ca}_5(\text{Cl, F, OH})(\text{PO}_4)_3$  i kriolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Minerali amfiboli, kao što je hornblenda i neke vrste liskuna, mogu da sadrže fluor, koji je praktično delimično zamenio hidroksid-jon. Stene bogate alkalnim metalima, imaju nešto veći sadržaj fluora, nego ostale vulkanske stene. Fluorid-jon ima isto naelektrisanje i približno isti radijus kao i hidroksid-jon. Zbog toga ovi joni mogu međusobno da se zamenjuju u strukturama minerala. Fluor formira dobro rastvorne komplekse sa mnogim katjonima ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) i neke prilično uobičajene mineralne vrste male rastvorljivosti [14]. Mešoviti minerali  $\text{NaMgAl}(\text{F,OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Al}_2(\text{F,OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  su retki.

Fluorid-jon u tragovima u vodi za piće potpomaže rast i razvoj zdravih, otpornih zuba i kostiju. Preporučena granična vrednost za fluoride u vodi za piće Svetske zdravstvene organizacije i Evropske unije (EU) iznosi  $1,5 \text{ mg/dm}^3$ , dok je naš standard  $1 \text{ mg/dm}^3$  [15]. Mnogobrojnim istraživanjima utvrđeno je da su fluoridi efikasni u prevenciji zubnog karijesa. Zubna gleđ je najvećim delom izgrađena od minerala hidroksiapatita. Hidroksiapatit sadrži hidroksid-jone, koji žestoko napadaju kiseline (proizvodi bakterija u ustima koje se hrane šećerom), za razliku od mnogo slabije baze, fluorid-jona u fluoroapatitu. Višak fluorida u organizmu može izazvati fluorazu zuba i skeleta. Fluor u organizmu ima svoju optimalnu, sigurnosno-tolerantnu i toksičnu dozu, koja zavisi od životne dobi, telesne mase i zdravstvenog stanja osobe. U prvoj godini života optimalna

količina fluora iznosi 0,045 mg/kg telesne mase, tolerantna 0,073 mg/kg, hronična toksična 0,150 mg/kg. Optimalna doza fluora za odrasle je 0,020-0,025 mg/kg telesne mase [16].

### 3.2 Sadržaj i oblici fluora u uglju

Fluor i hlor su najznačajniji halogeni elementi u uglju. Tokom sagorevanja uglja, fluor i hlor se izdvajaju u obliku halogenovodonika, koji mogu izazvati niz kako tehnoloških tako i ekoloških problema. Sadržaj fluorida u uglju se kreće od 20 do 500 mg/kg, pri čemu je srednja koncentraciona vrednost oko 150 mg/kg [17]. U Kini skoro 50 miliona ljudi boluje od nekog oblika fluoraze koja je izazvana emisijom fluora usled sagorevanja uglja. Iz tog razloga, Kina predstavlja zemlju koja se u svetu najviše bavi problematikom određivanja oblika i sadržaja fluorida u uglju, kao i iznalaženjem načina da se smanji emisija štetnih jedinjenja fluora. Prosečan sadržaj fluora u kineskim ugljevima je 82 mg/kg. Prema Luo i saradnicima [18] dati sadržaj je blizu vrednosti koja se danas uzima kao svetski prosek od 80 mg/kg, mada u nekim provincijama sadržaj je i do tri puta veći od prosečnog.

Fluor u uglju je uglavnom prisutan u obliku neorganskih jedinjenja, a osnovni mineral fluora u uglju je fluoroapatit. Deo fluora je prisutan i u obliku minerala kao što su  $\text{CaF}_2$  i  $\text{MgF}_2$ . Kao što je već napomenuto, fluorid i hidroksid-jon imaju slične radijuse, pa male količine fluora u uglju mogu biti prisutne u obliku kaolinita, montmorilonita i ilita. U ovim mineralima dolazi do jonske izmene hidroksid-jona fluorid-jonom [17]. Godbeer i Swaine [19] u svojim ranijim radovima napominju da fluor može biti prisutan i u obliku silikatnih minerala kao što su muskovit ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ), topaz ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ ) i turmalin. Imajući u vidu da je fluor najizrazitiji nemetal u Periodnom sistemu elemenata, u uglju u malim količinama mogu biti prisutna i organska jedinjenja fluora.

Tokom sagorevanja uglja fluor uglavnom isparava u obliku gasovitih jedinjenja. U zavisnosti od mineralnog oblika u kom je fluor prisutan u uglju, između 60 i 90 % ukupnog fluora, tokom sagorevanja uglja se emituje u atmosferu u obliku

fluorovodonika, HF. Fluorovodonik je nekoliko desetina puta toksičniji od SO<sub>2</sub>, a posebno je štetan za životinje i biljke. Pored HF, tokom sagorevanja uglja u atmosferu se emituju i drugi toksični gasovi, kao što su SiF<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> [20], kao i kancerogena jedinjenja iz grupe policikličnih aromatičnih ugljovodonika, fluoraten i fluoren.

### 3.3 Opšta svojstva hlora i njegovih jedinjenja

Hlor spada u grupu halogenih elemenata i u odnosu na druge elemente iz ove grupe najčešći je element u prirodi. Geohemijsko ponašanje hlora posledica je njegove isparljivosti, kao i činjenice da jedinjenja hlora sa najzastupljenijim metalima u prirodi (alkalnim i zemnoalkalnim) su lako rastvorna u vodi. Iako hlor može da gradi jedinjenja u kojima se njegovo oksidaciono stanje kreće od -1 do +7, jedino je hlorid-jon od značaja za proučavanje hemije uglja. Značajna je i činjenica da se tri četvrtine od ukupne količine hlora prisutnog u zemljinoj kori, atmosferi i hidrosferi, nalazi u svetskim okeanima u obliku hlorid-jona. Elementarni hlor je dvoatomni gas, toksičan je, slabo se rastvara u vodi, a u tehnologiji pripreme vode za piće i obradi otpadnih voda koristi se kao sredstvo za dezinfekciju [13].

Najznačajniji mineral hlora je halit (kamenja so), NaCl. Minerali hlorida koji se nalaze u vulkanskim stenama su Na<sub>8</sub>[Cl<sub>2</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] i apatit. Minerali u kojima je hlorid-jon osnovni konstituent su retki, a prisustvo hlorid-jona u mineralima geohemičari posmatraju kao nečistoću, a ne kao konstitutivni element. Ponašanje hlorida u hidrosferi može se prikazati kružnim ciklusom koji je znatno jednostavniji nego kružni ciklus ugljenika i sumpora.

### 3.4 Sadržaj i oblici hlora u uglju

Elementi u uglju se dele na makro (> 1%), mikro (1-0,1 %) i tragove (< 0,1 %). Koncentracija hlora u većini ugljeva se kreće od 50 do 2000 mg/kg [17], a u retkim slučajevima, na primer u nekim ugljevima u Velikoj Britaniji i do 1 % [21]. Poredeći prema nekim tipovima stena, zemljišta i tresetišta, u uglju je prisutna veća koncentracija hlora. Razlog tome je pre svega organska materija koja sadrži biofilni hlor. S druge

strane, određene organske i mineralne supstance mogu biti pogodna sredina za zadržavanje, fiksaciju i akumulaciju hlorid'jona iz vode koja okružuje ili teče kroz slojeve uglja [22].

Sadržaj hlora u bituminoznim ugljevima i antracitu je veći, poredeći prema sub-bituminoznim ugljevima i lignitu [23]. Na primer, koncentracija hlora u kanadskim ugljevima postepeno raste sa porastom klase (ranga) uglja [24]. Skipsey [21] takođe ukazuje na značajan uticaj klase uglja na koncentraciju hlora i ukazuje na opadanje koncentracije hlora sa povećanjem sadržaja ugljenika iznad ~86 % (računato na suv uzorak, bez pepela). Ovakv trend promene koncentracije hlora se može objasniti niskom poroznošću visoko kvaliletnog uglja, koja utiče na ograničen kapacitet zadržavanja hlora [25].

Hlor u uglju se javlja u obliku različitih neorganskih i organskih jedinjenja, uključujući i konstituente u obliku fluida [23]. Minerali kao što su halit (NaCl), u nešto manjoj meri silvit (KCl), zatim  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  predstavljaju najčešća neorganska jedinjenja hlora u uglju. Pored ovih jedinjenja, hlor u uglju može biti prisutan i u obliku hlorapatita, sodalita ( $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ ), neorganskih amorfnih supstanci i kao hlor vezan za izmenjive katjone iz različitih mineralnih supstanci. Hlor u obliku fluida obuhvata: hlorid-jon u adsorbovanoj i apsorbovanoj vlazi, kao i gasovita jedinjenja hlora okludovana u organskim i neorganskim jedinjenjima [26].

Za razliku od fluora, hlor u obliku organskih jedinje je u znatno većoj meri prisutan u uglju. Pretpostavlja se da hlor može biti vezan za organske supstance u uglju na sledeće načine [23]: kao kovalentna organohlorna jedinjenja koja su nerastvorna u vodi; hlorid-jon adsorbovan na površini uglja, a koji je jonoizmenjivačkim vezama povezan sa azotnim funkcionalnim grupama, kao što su amino- ili hidrohloridi na bazi piridina.

Sagorevanjem uglja dolazi do građenja i emisije različitih organskih i neorganskih jedinjenja. Pretpostavlja se da najveći deo prisutnog hlora u uglju, tokom sagorevanja isparava u obliku hlorovodonika i hlormetana [27]. Sagorevanjem lignita nastaje i niz drugih zagađivača i opasnih materija u niskim koncentracijama. Kao rezultat



nepotpunog sagorevanja mogu nastati hlorfenoli, a u izuzetno niskim koncentracijama i PCDF (polihlorovani dibenzofurani), PCDD (polihlorovani dibenzodiodoksini). Nastanak PCDD i PCDF jedinjenja zavisi od temperature dimnog gasa, kao i nastanka elementarnog hlora tokom sagorevanja uglja. Naime, elementarni hlor učestvuje u reakcijama aromatične supstitucije, koje dovode do obrazovanja PCDD i PCDF, a koje su katalizovane jonima teških metala (Cu i Fe) prisutnim u letećem pepelu [28].

### **3.5 Opšta svojstva broma i njegovih jedinjenja**

Brom je halogeni element manje reaktivnosti u odnosu na hlor. U elementarnom stanju, brom je dvoatomni molekul. Na sobnoj temperaturi brom je u obliku guste tečnosti tamno-mrke boje [13]. U prirodi broma nema u elementarnom stanju, već u obliku jedinjenja, uglavnom kao bromida i organskih jedinjenja. Najveća koncentracija broma u prirodi je u morskoj vodi i iznosi u proseku  $65 \text{ mg/dm}^3$ , zatim u slanim jezerima i podzemnim slanim vodama. Prosečna koncentracija broma u Zemljinoj kori je  $0,4 \text{ mg/kg}$ , dok u zemljištu koncentracija broma varira između  $5$  i  $40 \text{ mg/kg}$ . U prirodi u veoma niskim koncentracijama je prisutan veliki broj organskih jedinjenja broma, od kojih su najčešći metilbromid i bromoform. Brom u prirodi uglavnom prati hlor, ali u znatno manjim koncentracijama u odnosu na hlor [29].

Brom je toksična supstanca, koja u dodiru sa kožom izaziva opekotine, a pare broma deluju nadražujuće na sluzokožu nosa i grla. Brom može da gradi jedinjenja sa oksidacionim brojevima od  $-1$  do  $+7$ , ali su u prirodi uglavnom prisutna jedinjenja broma sa oksidacionim brojem  $-1$ . Brom se koristi u farmaceutskoj industriji, u organskim sintezama, jedinjenja broma se dodaju benzinu kao antidetonator, i za proizvodnju pesticida [13].

### **3.6 Sadržaj i oblici broma u uglju**

Sadržaj i jedinjenja broma u uglju su daleko manje ispitivani i razmatrani u odnosu na fluor i hlor. Istraživanja u ovoj oblasti radili su Vassilev i saradnici [22] koji su utvrdili da iako u geohemijskom pogledu Cl i Br imaju mnoge sličnosti, neke značajne razlike

su utvrđene kada je reč o oblicima i svojstvima ovih elemenata u uglju. Brom u uglju može biti prisutan u obliku organskih jedinjenja, kao nečistoća u različitim kristalnim i amorfnim neorganskim konstituentima, u tečnosti i kao diskretni minerali. Brom u uglju je najčešće vezan za ilit  $((K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$  i u manjoj meri za liskun, kaolin i minerale gvožđa. Slično hloru, brom je u uglju uglavnom prisutan u obliku organskih jedinjenja i to kao kovalentna organobromna jedinjenja koja su nerastvorna u vodi i bromid-jon adsorbovan na površini uglja, a koji je jonoizmenjivačkim vezama povezan sa azotnim funkcionalnim grupama. Wei i saradnici su u kineskim ugljevima utvrdili prisustvo 2,4-dibromfenola i 2,4,6-tribromfenola [30].

Koncentracija broma u uglju je u opsegu od 0,5 do 90 mg/kg, a prosečan sadržaj je 20 mg/kg [29]. Najviši sadržaj broma je utvrđen u kanadskim, britanskim i pojedinim ugljevima iz Australije. Sadržaj broma u uglju iz Velike Britanije iznosio je 75 mg/kg, uz istovremen visok sadržaj hlora, pa se ovakvi ugljevi karakterišu kao „slani ugljevi” [31].

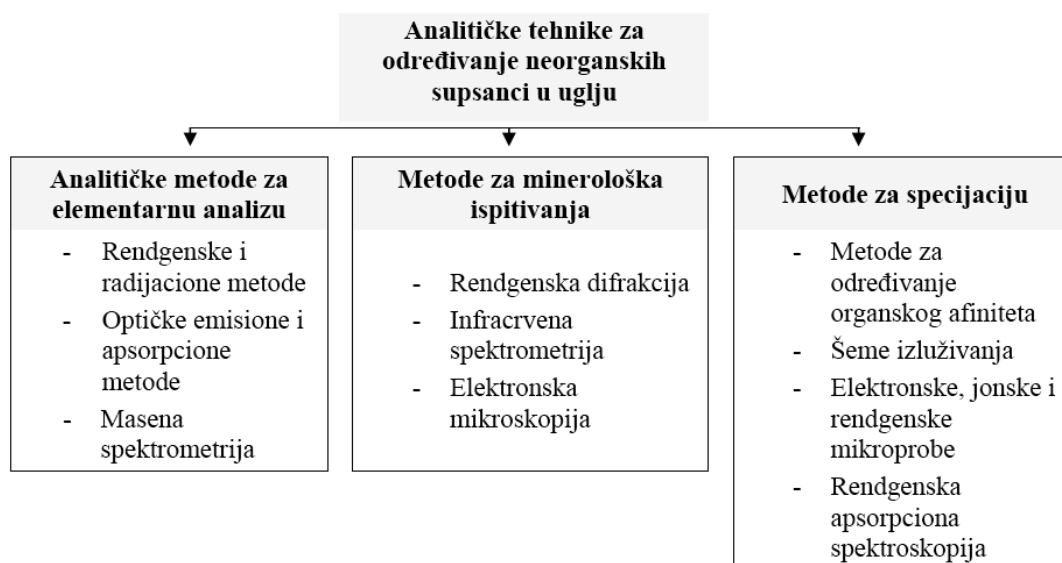
Tokom sagorevanja uglja, preko 85 % broma isparava, mada taj procenat može biti i veći, što zavisi od oblika broma u uglju [32]. Brom uglavnom isparava u obliku HBr, toksičnog polutanta, ali i supstance koja utiče na pojavu korozije u termoenergetskim postrojenjima [33].

## 4 PREGLED METODA ZA ODREĐIVANJE HALOGENA U UGLJU

Većina ekoloških i tehnoloških problema upotrebe uglja potiče od uglavnom nesagorivih neorganskih komponenti uglja. Međutim, kako se ugalj sastoji od dve čvrste komponente koje su međusobno nerazdvojive, sa ekonomske strane gledano, odvajanje nepoželjne neorganske od poželjne organske komponente uglja se ne može postići čak ni u proizvodnji „čistog uglja”. Prema tome, prisustvo neorganskih supstanci pri upotrebi uglja se ne može izbeći, pa smanjenje ekoloških posledica sagorevanja uglja zahteva podrobno razumevanje hemijskog ponašanja neorganskih supstanci prilikom upotrebe uglja. Da bi se u potpunosti sagledalo ponašanje neorganskih supstanci, nije dovoljno samo odrediti koncentraciju nekog elementa u uglju, već je potrebno odrediti oblik i klasu jedinjenja u kom se taj element nalazi u uglju [34,35].

Za proizvodnju električne energije termoelektrane godišnje sagorevaju milione tona uglja. Iz tog razloga ključni faktor u smanjenju emisije štetnih organskih i neorganskih jedinjenja u atmosferu predstavljaju termoenergetska postrojenja, zbog čega je ova grana industrije postala subjekt mnogobrojnih zakonskih regulativa iz oblasti zaštite životne sredine. Ove stroge zakonske regulative doprinele su da najpre dođe do smanjenja emisije oksida sumpora u atmosferu, a u novije vreme sve veća pažnja se posvećuje i drugim štetnim elementima koji su prisutni u uglju. To je dovelo do sve obimnijeg istraživanja u oblasti određivanja koncentracije i oblika u kome je dati element prisutan u uglju. Dalje, sve veći broj sofisticiranih analitičkih tehnika se primenjuje u cilju karakterizacije različitih organskih i neorganskih komponenti u uglju. Na slici 4.1 prikazane su analitičke metode za analizu neorganskih supstanci u uglju koje se mogu podeliti u sledeće grupe [36]:

- metode za određivanje koncentracije elemenata u uglju (ili pepelu),
- metode za mineraloška ispitivanja, i
- metode za specijaciju, odnosno određivanje oblika u kom je dati element prisutan u uglju.



Slika 4.1 Podela analitičkih tehnika za određivanje neorganskih supstanci u uglju [36]

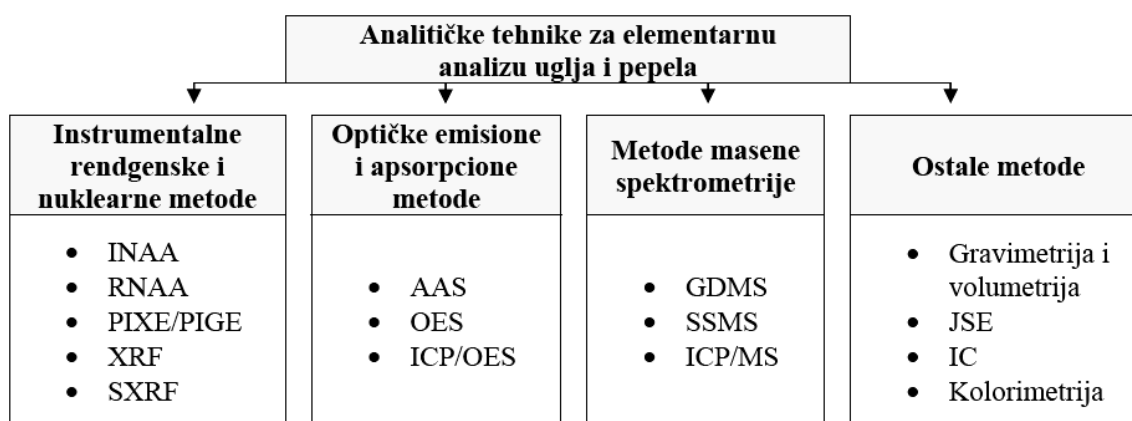
Svaka od ove tri grupe metoda daje različite informacije o nekoj neorganskoj supstanci u uglju. Da bi se u potpunosti sagledalo ponašanje date supstance pri upotrebi uglja, često su potrebne informacije sve tri grupe analitičkih metoda. Potrebno je naglasiti, da iako neki element u uglju može biti prisutan u obliku organskih i neorganskih jedinjenja, najčešće nije moguće razdvojiti ove dve klase jedinjenja u analitičke svrhe.

Mnoge analitičke metode omogućavaju određivanje makro, mikro i tragova elemenata u uglju. Ove metode se kreću od onih kojima može da se odredi samo jedan element u datoj matrici, do metoda koje u principu omogućavaju određivanje skoro svih elemenata iz Periodnog sistema u bilo kojoj matrici. Na slici 4.2 su date analitičke tehnike za elementarnu analizu, koje se mogu svrstati u sledeće četiri grupe:

- Prvu grupu čine instrumentalne rendgenske i radijacione tehnike kojima se može istovremeno (simultano) odrediti veći broj elemenata, čije karakteristike zavise od generisanja, detekcije i merenja karakterističnog x- i/ili  $\gamma$ -zračenja datog elementa.
- Optičke apsorpcione i emisione tehnike predstavljaju drugu grupu analitičkih tehnika, kojima takođe može da se odredi koncentracija većeg broj elemenata istovremeno. Karakteristike ovih tehnika su određene pobuđivanjem, detekcijom

i merenjem intenziteta karakterističnih atomskih prelaza u vidljivoj oblasti elektromagnetnog zračenja datog elementa.

- Metodama masene spektrometrije moguće je istovremeno određivanje velikog broja elemenata iz Periodnog sistema. Primena ovih metoda određena je ukupnom volatilizacijom uzorka i njegovim uvođenjem u maseni spektrometar u takvom obliku da je omogućeno razlikovanje elemenata (i izotopa) na osnovu njihovih atomskih masa.
- Ostale analitičke tehnike se uglavnom koriste za određivanje koncentracije jednog ili svega nekoliko elemenata, kada nije moguće primeniti neku od gore navedenih, opštih tehnika. Ove analitičke tehnike obuhvataju različite klasične, kolorimetrijske, elektroanalitičke i metode jonske hromatografije.



Slika 4.2 Podela analitičkih tehnika za elementarnu analizu uglja i pepela [36]

Navedene analitičke tehnike mogu se primeniti za analizu kako uglja, tako i pepela. Osnovno pitanje koje se nameće pre određivanja koncentracije nekog elementa je da li analizirati ugalj ili pepeo. U praksi, za analizu neorganskih supstanci u uglju pepeo se može pripremiti na dva načina. Prvi je kontrolisanim sagorevanjem uglja na temperaturama od 400 °C do 815 °C (*engl.*-high-temperature ash, HTA). Drugi način je sagorevanjem uglja, odnosno organske komponente uglja u struji kiseonika na temperaturama ne većim od 200 °C (*engl.*-low-temperature ash, LTA) [37]. Kada je reč o analizi makro elementa (na primer Si, Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, P) razlika u određivanju ovih elemenata u HTA i LTA pepelu nije značajna. Međutim, kada je reč o tragovima,

značajne razike nastaju kada se ovi elementi određuju u uglju, odnosno pepelu. Uopšteno, direktna analiza uglja je uvek brža, priprema uzorka je jednostavnija i smanjena je mogućnost gubitka lako isparljivih elemenata kao što su As, Se, Hg, B, F, Cl. Bez obzira da li se analizira ugalj ili pepeo, većina tehnika pokazuje najbolje karakteristike kada se primenjuje na dobro samlevene i homogenizovane uzorke. Prednost analize pepela je u tome što se njegovom pripremom može povećati koncentracija elementa za 5 do 10 puta, čime se značajno povećava i osetljivost i preciznost primenjene analitičke tehnike. Međutim, korekcija zbog uticaja matrice koja se zahteva kod nekih tehnika (kao što je XRF) je izraženija kod analize pepela nego kod analize uglja.

#### **4.1 Nedestruktivne instrumentalne metode za određivanje fluora i hlora**

Instrumentalna neutron aktivaciona analiza (INAA) i rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF) se u elementarnoj analizi uglja primenjuju od 70-tih godina XX veka. Osamdesetih godina su razvijene sinhrona rendgenska fluorescentna spektrometrija (SXRF) i rendgenske i nuklearne emisione metode indukovane česticama (PIXE/PIGE) i primenjene u analizi uglja.

Aktivaciona analiza je nuklearna (radijaciona) metoda za određivanje koncentracije elemenata u različitim materijalima. U aktivacionoj analizi uzorak se izlaže dejstvu radioaktivnih čestica ili neutrona, pri čemu dolazi do formiranja radioaktivnih izotopa ispitivanih elemenata. Usled nestabilnosti novoformiranih izotopa dolazi do emisije karakterističnog  $\gamma$ -zračenja. Merenjem intenziteta karakterističnog  $\gamma$ -zračenja određuje se koncentracija elementa u uzorku. Najčešća tehnika aktivacione analize je **instrumentalna neutron aktivaciona analiza** (*engl.*-instrumental neutron activation analysis, INAA). Kod INAA izvor čestica je nuklearni reaktor, a uzorak se izlaže dejstvu neutrona male kinetičke energije („spori” neutroni). Princip INAA je reakcija između neutrona i atomskog jezgra stabilnih izotopa ispitivanog elementa. Kada atomsko jezgro apsorbuje neutrone, dolazi do formiranja radioaktivnih izotopa ispitivanog elementa. Novonastali radioaktivni izotopi su nestabilni, dolazi do njihovog

raspada, što je praćeno emisijom  $\gamma$ -zraćenja. Na osnovu emitovanog  $\gamma$ -zraćenja vrši se kvalitativno i kvantitativno određivanje elemenata prisutnih u uzorku. U opštem slučaju ove promene su mogu prikazati kao [38]:

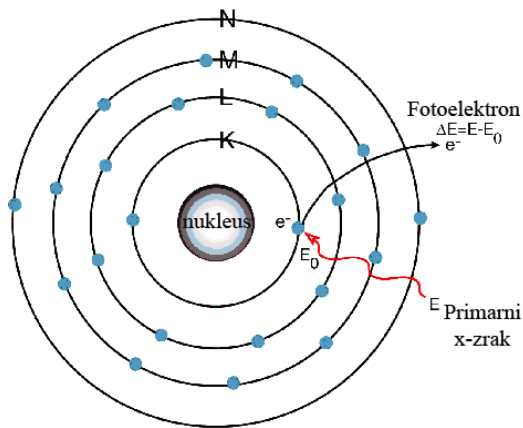


Emisija  $\gamma$ -zraćenja koja se odvija tokom raspada radioaktivnog izotopa  ${}^{A+1}_z X$  meri se poluprovodničkim detektorima na bazi germanijuma. Izgled spektra emitovanih  $\gamma$ -zraka se može uporediti sa hromatogramom gasnog hromatografa. Položaj „pika” za odgovarajuće „retenciono vreme” na spektru odgovara energiji  $\gamma$ -zraćenja, koja je karakteristična za svaki element i predstavlja kvalitativnu karakteristiku elementa. „Površina pika” odgovara intenzitetu karakterističnog  $\gamma$ -zraćenja i proporcionalna je koncentraciji elementa u uzorku (kvantitativna karakteristika elementa).

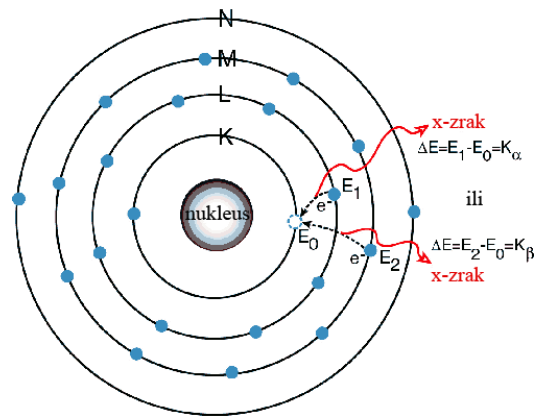
Osnovna prednost INAA je što omogućava direktnu analizu uglja, priprema uzorka je jednostavna, pa je mogućnost od kontaminacije uzorka svedena na minimum. Ovom metodom se može analizirati skoro 40 elemenata istovremeno, neki elementi se mogu odrediti i na sub-ppm nivou. Značajna prednost ove metode se ogleda i u neznatnim korekcijama koje je potrebno primeniti kada je u pitanju uticaj kristalografske strukture matrice. Glavna prepreka u širokoj laboratorijskoj primeni ove metode je slabo dostupna instrumentacija za generisanje neutrona. Metoda INAA omogućava određivanje fluora i hlora u uglju. Međutim B, Be, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb i Tl se ne mogu rutinski analizirati ovom metodom, usled malog efikasnog preseka zahvata termalnih neutrona, što dovodi do visokih granica detekcije. Nedostatak ove metode je i u njenom trajanju. Naime, u praksi se intenzitet  $\gamma$ -zraćenja meri odmah nakon zraćenja materijala sporim neutronima, a potom nekoliko nedelja, pa i meseci kasnije, kako bi se eliminisale smetnje onih izotopa čije je vreme poluraspada malo, odnosno, postigla bolja preciznost za stabilnije radioaktivne vrste.

**Rendgenska fluorescentna analiza** (*engl.*-X-ray fluorescence analysis, XRF) se primenjuje za određivanje makroelemenata u uglju od sedamdesetih godina XX veka [39], a vremenom su razvijene XRF metode za analizu tragova [40]. Osnovni princip XRF metoda je ozračivanje uzorka uglja ili pepela primarnim x-zracima. Kao izvor

primarnih x-zraka koriste se rendgenske cevi. Kada primarni x-zraci dođu u kontakt sa uzorkom oni bivaju apsorbirani od strane atoma ili rasuti u materijalu. Ukoliko dođe do apsorpcije primarnih x-zraka, javlja se unutrašnji fotoelektrični efekat. Primarni x-zraci predaju svoju energiju unutrašnjem elektronu atoma (elektroni na K i L nivou elektronskog omotača). Ako je energetska sadržaj x-zraka dovoljno veliki, dolazi do izbacivanja unutrašnjeg elektrona sa njegovog osnovnog energetskog nivoa kao što je prikazano na slici 4.3. Usled izbacivanja elektrona atom prelazi u jonizovano i pobuđeno stanje. Kako je pobuđeni atom energetska nestabilan, na mesto izbačenog elektrona prelazi elektron sa nekog od viših energetskih nivoa. Na slici 4.4 je prikazan prelaz elektrona sa spoljašnjeg na unutrašnji energetski nivo, koji je praćen emisijom karakterističnih sekundarnih x-zraka.



Slika 4.3 Izbacivanje elektrona sa unutrašnjeg nivoa [41]



Slika 4.4 Prelazak spoljašnjeg na mesto izbačenog unutrašnjeg elektrona [41]

Proces emitovanja karakterističnih sekundarnih x-zraka naziva se rendgenska fluorescencija. Analiza koja koristi rendgensku fluorescenciju naziva se rendgenska fluorescentna spektrometrija.

Kod elemenata koji se nalaze na početku Periodnog sistema najčešće dolazi do izbacivanja 1s elektrona (K-nivo), dok kod elemenata sa većim rednim brojem, izbacuju se 2s ili 2p elektroni (L-nivo). Energija emitovanog sekundarnog x-zračenja predstavlja razliku između energije odgovarajućih nivoa. Kako svaki element ima jedinstven



raspored energije po nivoima, to su i emitovani sekundarni x-zraci jedinstvena karakteristika elementa, na osnovu koje se može izvršiti kvalitativno određivanje elementa. Intenzitet emitovanog sekundarnog x-zračenja je kvantitativna karakteristika datog elementa. U zavisnosti od zahteva analize, detekcija sekundarnih x-zraka se vrši pomoću odgovarajućih detektora. Ako se želi postići dobra preciznost i tačnost određivanja elementa u uzorku, tada se koristi detektor za razdvajanje talasnih dužina emitovanog zračenja (*engl.-wavelength-dispersive detector*, WDXRF). Ako se naglasak pri analizi stavlja na brzinu, tada se koriste detektori za razdvajanje energije emitovanog zračenja (*engl.-energy-dispersive detector*, EDXRF). Za određivanje elemenata sa malim rednim brojem (od Na do Cl), K i L emisione linije mogu biti apsorbovane vazduhom, pa čak i helijumom. Iz tog razloga, pri analizi ovih elemenata potrebno je koristiti vakuum XRF spektrofotometre.

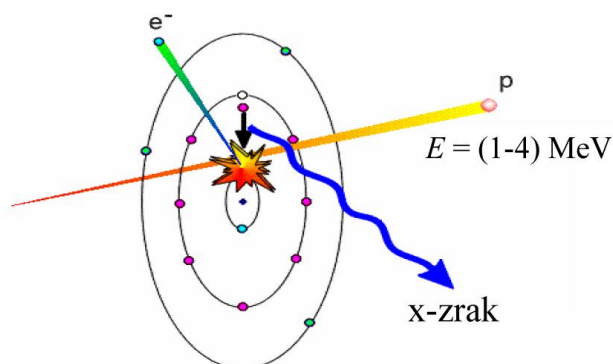
XRF je nedestruktivna metoda, a jedna od njenih prednosti je relativno jednostavna priprema uzorka, koja obuhvata mlevenje i tabletiranje uzoraka. Instrumentacija za XRF analizu je relativno lako dostupna. Opseg određivanja elemenata XRF metodom se kreće od manje od 1 ppm do 100 % (masenih). Osnovni nedostatak je relativno mala osetljivost prema tragovima, pa su granica detekcije, preciznost i tačnost XRD metoda manje u odnosu na ostale metode iz grupe rendgenskih i radijacionih metoda. Široka primena XRF metoda ograničena je nedostatkom referentnih materijala, koji su strukturno (kristalografski) slični analiziranom materijalu.

Evans i saradnici [40] su primenili WDXRF metodu za određivanje hlora u uglju. U ovom ispitivanju, tačnost određivanja je bila između 2 i 5 % za makrokomponente primenom WDXRF i ispod 5 % za elemente u tragovima primenom EDXRF. Kod WDXRF određivanja P i Cl u uzorcima uglja, merna nesigurnost je bila 10 %.

Pored INAA i XRF metoda, za elementarnu analizu uglja se mogu primeniti još dve metode. Princip ovih metoda se, kao i kod INAA i XRF tehnika, zasniva na fizici atoma. Naime, emisija x- i  $\gamma$ -zračenja atoma se izaziva ubrzanim česticama, najčešće protonima, mada se u nekim slučajevima primenjuju i ubrzani joni. Kada se uzorak izloži dejstvu ubrzanih protona, može doći do dve vrste interakcija ubrzanih protona i

atoma. Ukoliko je energija ubrzanih protona dovoljna, protoni će nadvladati odbojne Kulonove sile koje se javljaju u interakciji sa pozitivnim jezgrom atoma. Tada dolazi do nuklearne reakcije i ubrzani protoni bivaju apsorbovani od strane atomskog jezgra, što je praćeno emisijom  $\gamma$ -zračenja. Tehnika kod koje dolazi do emisije  $\gamma$ -zračenja usled nuklearne reakcije između jezgra atoma i ubrzanih protona, naziva se **proton indukovana radijaciona spektrometrija** (*engl.*-proton-induced  $\gamma$ -ray spectrometry, PIGE). Princip INAA i PIGE tehnike je isti. Osnovna razlika između ovih tehnika je u tipu čestica koje u interakciji sa atomskim jezgrom dovode do nuklearne reakcije.

Drugi tip interakcije ubrzanih protona je sa unutrašnjim elektronima elektronskog omotača atoma. Slično XRF tehnici, ubrzani proton predaje energiju unutrašnjem elektronu i izbacuje ga sa osnovnog energetskeg nivoa. Obrazuje se pobuđeni, nestabilni atom. Na mesto izbačenog elektrona prelazi elektron sa nekog od viših energetskeg nivoa, što je praćeno emisijom odgovarajućih x-zraka na način prikazan na slici 4.5. Tehnika kod koje se element određuje na osnovu emisije x-zračenja, koje nastaje usled prelaza spoljašnjeg elektrona na mesto unutrašnjeg elektrona izbačenog usled interakcije sa ubrzanim protonima, naziva se **proton indukovana rendgenska spektrometrija** (*engl.*-proton-induced x-ray spectrometry, PIXE). Princip PIXE tehnike je sličan XRF tehnici, a razlika u načinu indukovanja x-zračenja.



Slika 4.5 Emisija x-zraka usled prelaza spoljašnjeg elektrona na mesto izbačenog unutrašnjeg elektrona [42]

Obe tehnike omogućavaju istovremeno određivanje do 75 elemenata. PIXE i PIGE tehnike su osetljivije od XRF metode, i pogodne su za analizu malih količina uzoraka, posebno onih koji su deponovani u tankom sloju. Osnovni nedostatak PIXE i PIGE

metoda je što protonski zrak ima manju prodornu moć od neutrona, pa se ove metode ne mogu koristiti za deblje tabletirane uzorke. S druge strane, ukoliko se ove metode primene u analizi debljih uzoraka, korekcije na kristalografsku strukturu uzorka su značajne [43]. Ograničenje za širu primenu ovih metoda u analizi čvrstih materijala je teško dostupan akcelerator potreban za proizvodnju snopa brzih protona.

Roelandts i saradnici su razvili PIGE metodu za određivanje fluora u uglju [44]. Analizom pet referentnih materijala, zaključili su da je relativna standardna devijacija oko 5 %, pri koncentraciji fluora u uglju od 100 mg/kg, a granica detekcije 25 mg/kg. Primena sintetičkih standarda i uzoraka sa standardnim dodatkom, ukazala je da je PIGE metoda, znatno preciznija od drugih metoda kojima se može odrediti sadržaj fluora u uglju.

## 4.2 Jon-selektivne elektrode

Problem određivanja halogena u uglju je sprega adekvatnog prevođenja ovih elemenata iz kompleksne čvrste matrice u vodeni rastvor i merenja jonske koncentracije. Halogenid-joni u vodenom rastvoru mogu se odrediti volumetrijski, spektrofotometrijski, potenciometrijski jon-selektivnim elektrodama i metodama jonske hromatografije. Ovde će biti opisane samo potenciometrijske i metode jonske hromatografije, koje su upotrebljene u izradi ove disertacije.

Razvoj jon-selektivnih elektroda (JSE) poslednjih decenija dvadesetog veka veoma je brz što je, sa jedne strane, rezultat razvoja elektronike, koja kao komercijalne proizvode nudi milivoltmetre i pH-metre sa visokom impedancom ( $> 10^{12} \Omega$ ), a sa druge strane, pogodnosti rada sa ovim elektrodama. Određivanje koncentracije jon-selektivnim elektrodama je nedestruktivna metoda, merenje se vrši za kratko vreme, potrebna je mala zapremina rastvora, obično nekoliko  $\text{cm}^3$  ali i manja - do  $0,05 \text{ cm}^3$ . Pored toga sa njima se može kontinualno vršiti kontrola koncentracije jona u protočnim sistemima ( $\text{F}^-$ , amonijaka,  $\text{CN}^-$  i dr.) a koriste se i za izgradnju uređaja za automatsko održavanje nivoa koncentracije jona u tečnim protočnim sistemima (npr.  $\text{F}^-$  u vodi). Određivanje koncentracije jona može se vršiti najčešće u opsegu  $10^{-5} - 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ , mada se u

pojedinin slučajevima mogu određivati i koncentracije od  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>. Ovaj opseg koncentracija, zajedno sa jednostavnošću i brzinom određivanja, omogućava njihovu primenu u analizi nečistoća u različitim proizvodima, u analizi zemljišta, bioloških materijala, analizi zagađenosti vode i kvaliteta prirodnih voda kao i u nizu fundamentalnih i primenjenih istraživanja.

Jon-selektivne elektrode predstavljaju elektrohemijske polućelije čiji potencijal zavisi od koncentracije (odnosno aktivnosti) određene vrste jona u rastvoru, a odziv jon-selektivne elektrode posledica je uspostavljanja Donanove (*Donann*) ravnoteže na dodirnoj površini rastvora i osetnog elementa senzora usled razlike aktivnosti jonske vrste u tečnoj i čvrstoj fazi, što za rezultat ima uspostavljanje membranskog potencijala, odnosno razlike potencijala sa obe strane membrane. Ovaj potencijal menja se u zavisnosti od promene aktivnosti jona u tečnoj fazi.

Senzor, odnosno membrana JSE je jedinjenje vrlo niske rastvorljivosti i izrazite poluprovodljivosti. Kako jedinjenja sadrže anjonsku i katjonsku komponentu, svaka elektroda je u osnovi biselektivna, a vrednost potencijala elektrode je srazmeran koncentraciji u rastvoru svom senzoru korespodentnog katjona ili svom senzoru korespodentnog anjona. Promena potencijala elektrode, dovodi do generisanja električnog signala koji se ili preko unutrašnjeg referentnog rastvora ili čvrstog kontakta prenosi do mernog instrumenta.

Određivanje koncentracije jona pomoću jon-selektivne elektrode se zasniva na merenju elektromotorne sile elektrohemijske ćelije:



čija je elektromotorna sila (EMS) data izrazom:

$$EMS = E_{\text{ref}} - E_j \quad (4.2.1)$$

kada je potencijal referentne elektrode ( $E_{\text{ref}}$ ) pozitivniji od potencijala jon-selektivne elektrode ( $E_j$ ). U suprotnom slučaju njihova mesta u jednačini 4.2.1 su zamenjena. Kako je potencijal referentne elektrode konstantan, to promene EMS ćelije potiču jedino

od promene potencijala jon-selektivne elektrode prouzrokovanih promenom aktivnosti primarnih jona u rastvoru.

Zavisnost potencijala jon-selektivne elektrode od aktivnosti primarnih jona određena je jednačinom Nernstovog tipa:

$$E_j = k_e + k \log a_x \quad (4.2.2)$$

gde je:  $k_e$  - konstanta elektrode;  $k$  - teoretski ima vrednost  $2,303RT/nF$ ,  $a_x$  - aktivnost određivanog jona u rastvoru.

Ako se aktivnost jona u rastvoru izrazi preko koncentracije i koeficijenta aktivnosti, dobija se sledeći izraz:

$$E_j = k_e + k \log(\gamma_x [X^-]) \quad (4.2.3)$$

U praktičnim merenjima, jonska jačina rastvora se održava konstantom dodavanjem konstantne količine rastvora sa visokom jonskom jačinom ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ). Tada je koeficijent aktivnosti određivanog jona konstantan i ulazi u konstantu  $k_e$ , pa je potencijal elektrode linearan sa logaritmom koncentracije merenog jona:

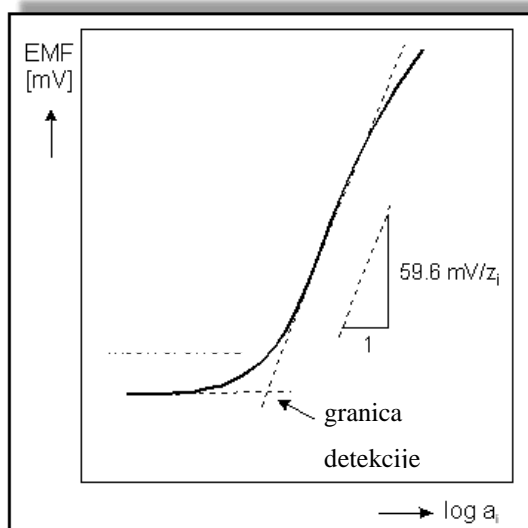
$$E_j = k'_e + S \log [X^-] \quad (4.2.4)$$

Na osnovu jednačine 4.2.4 zaključuje se da se dobija skoro Nernstovska zavisnost potencijala jon-selektivne elektrode od aktivnosti (koncentracije) ispitivanog jona u rastvoru. Veličina  $S$ , je nagib funkcije  $E - \log a$  (Nernstovski nagib), koji na 273 K iznosi  $59,16 \pm 2$  mV po dekadi aktivnosti jednovalentnih jona, odnosno  $29,58 \pm 2$  mV po dekadi aktivnosti dvovalentnih jona.

Određivanje koncentracije jon-selektivnom elektrodom podrazumeva prethodnu kalibraciju sa rastvorom poznate koncentracije. Kalibracija u dve tačke primenjuje se samo onda kada je poznat opseg koncentracije jona u ispitivanom rastvoru. Pouzdaniji i jednostavniji način merenja jonske koncentracije je konstruisanjem kalibracionog dijagrama, merenjem  $EMS$  u 5-6 standardnih rastvora različitih koncentracija. Ovaj način određivanja jonske koncentracije je pogodan za rad sa velikim brojem uzoraka, čije koncentracije variraju u širokom opsegu.

Usled postojanja jonskih interakcija u električnom polju sila, potenciometrijska merenja ne daju podatke o stehiometrijskoj, već o aktivnoj koncentraciji, odnosno aktivnosti ispitivane jonske vrste. Pošto je jonska interakcija izraženija u koncentrovanijim rastvorima, za konstruisanje kalibracione krive ne primenjuju se rastvori koncentrovaniji od  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Rastvori nižih koncentracija se prave sukcesivnim, desetstrukim razblaživanjem prvog rastvora, destilovanom vodom ili  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  rastvorom  $\text{KNO}_3$ , zavisno od preporuke proizvođača jon-selektivne elektrode. Na taj način će standardni i ispitivani rastvori biti iste jonske jačine, a različite aktivnosti. Merenja odgovarajućom jon-selektivnom elektrodom treba početi od najrazblaženijeg rastvora da bi se izbegao „efekat pamćenja” i iz tog razloga ne treba koristiti rastvore razblaženije od  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .

Grafički prikaz eksperimentalnog određivanja  $E$ -pX funkcije je dat na slici 4.6 [46]. Merenja u zakrivljenom delu su nesigurna, a prouzrokovana su nesigurnošću u pripremanju izuzetno razblaženih rastvora, nesavršenošću elektrode, a zavise i od proizvoda rastvorljivosti senzorskog jedinjenja. Granica detekcije predstavlja onu najnižu koncentraciju ispitivane vrste posle koje dolazi do zakrivljenja Nerstove funkcije. Praktično, bez obzira o koliko nerastvornom jedinjenju senzorske faze se radi, granica detekcije je reda veličine  $10^{-4}$  do  $10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ .



Slika 4.6 Kalibraciona kriva jon-selektivne elektrode [46]

Kada su u pitanju niske koncentracije koje su ispod granice detekcije jon-selektivne elektrode koristi se metoda jednostukog ili višestrukog *standardnog dodatka*. Poznata količina iste vrste, u obliku čistog rastvora, dodaje se u ispitivani rastvor, čime se nivo koncentracije dovodi u oblast pravolinijske zavisnosti  $E$ - $pX$  krive. I u ovom slučaju se konstruiše kalibracioni dijagram, merenjem potencijala u seriji standardnih rastvora istih jonskih jačina. Potom se izmeri *EMS* ispitivanog uzorka poznate zapremine ( $V_t$ ). Ako se primeni Nernstova jednačina, može se napisati da je:

$$E_t = k_e + k \log \gamma_t c_t \quad (4.2.5)$$

gde u praksi  $k$  predstavlja nagib prave koja predstavlja zavisnost  $E$  od  $\log c$ ,  $\gamma_t$  i  $c_t$  su koeficijent aktivnosti, odnosno koncentracija jona u ispitivanom rastvoru. Poznata zapremina  $V_2$  standardnog rastvora koncentracije  $c_s$  određivanog jona se dodaje u ispitivani rastvor i izmeri se potencijal  $E_2$ . Koncentracija  $c_s$  bi trebalo da bude 50-100 puta veća od koncentracije  $c_t$ . Za potencijal  $E_2$  važi:

$$E_2 = k_e + k \cdot \log \frac{\gamma_t (V_t c_t + V_2 c_s)}{(V_t + V_2)} \quad (4.2.6)$$

gde je  $V_t$  zapremina ispitivanog rastvora.

Obezbeđivanjem slične jonske jačine oba rastvora, koeficijent aktivnosti u oba rastvora će biti isti, pa se razlika potencijala može izraziti kao:

$$\Delta E = E_2 - E_t = k \log \frac{(V_t c_t + V_2 c_s)}{c_t (V_t + V_2)} \quad (4.2.7)$$

odnosno:

$$c_t = \frac{c_s}{10^{\Delta E/k} \left( 1 + \frac{V_t}{V_2} \right) - \frac{V_t}{V_2}} \quad (4.2.8)$$

Dakle pretpostavljajući da je nagib kalibracione prave prethodno određen, koncentracija jona u ispitivanom rastvoru se može izračunati prema jednačini 4.2.8 [45].

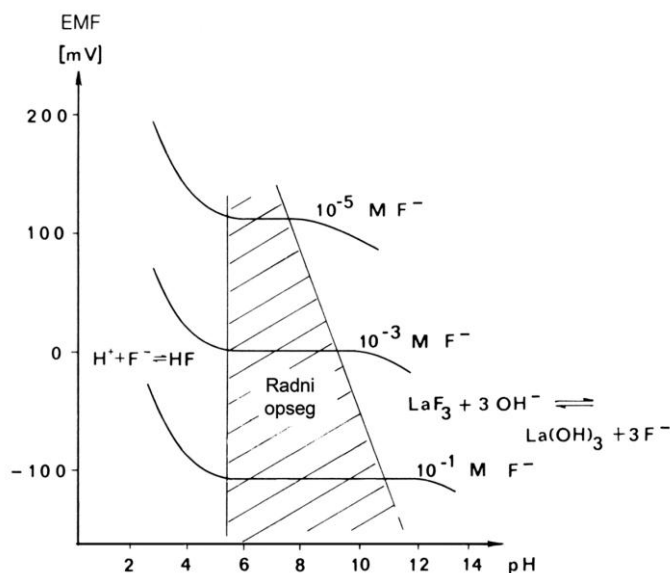
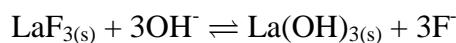
**Fluorid-selektivna elektroda** je veoma osetljiva, a temperaturni opseg elektrode je od 0 do 50 °C. Aktivnu fazu fluorid-selektivne elektrode čini monokristal  $\text{LaF}_3$  koji je dopovan jonima  $\text{Eu}^{2+}$ , u cilju smanjenja omskog otpora membrane. Velika selektivnost

elektrode leži u činjenici da u procesu difuzije učestvuju samo fluorid-joni [46]. Komercijalno dostupne elektrode izrađuju se tako što se elektroaktivni materijal umeće u nosač elektrode. Nosač elektrode je najčešće organska polimerna supstanca (PVC, epoksi smola, polipropilen, teflon). Unutrašnjost nosača elektrode je ispunjen 1 mol/dm<sup>3</sup> rastvorom NaCl i 0,01 mol/dm<sup>3</sup> rastvorom NaF, unutrašnja referentna elektroda je Ag/AgCl. Granica detekcije monokristalnih jon-selektivnih elektroda zavisi od proizvoda rastvorljivosti teško rastvornog jedinjenja u test rastvoru. Čak i da test rastvor ne sadrži fluorid-jon, kada se fluorid-selektivna elektroda uroni u rastvor doći će do rastvaranja LaF<sub>3</sub>, a koncentracija jona La<sup>3+</sup> i F<sup>-</sup> odgovaraće vrednostima koje se mogu izračunati iz proizvoda rastvorljivosti LaF<sub>3</sub>. To znači da će u rastvoru uvek biti prisutna niska, konstantna, koncentracija fluorid-jona, pa je primenljivost fluorid-selektivne elektrode od 5·10<sup>-7</sup> mol/dm<sup>3</sup> do 1 mol/dm<sup>3</sup> fluorida.

U praktičnim merenjima, jonska jačina rastvora se održava konstantom dodavanjem konstantne količine rastvora sa visokom jonskom jačinom, koji se naziva mešoviti pufer (*engl.*-Total Ionic Strength Adjustment Buffer, TISAB) i u standardne rastvore i u rastvore uzoraka [47]. Rastvor TISAB-a je smeša NaCl, glacialne CH<sub>3</sub>COOH i neke organske supstance (najčešće natrijum-citrata ili 1,2-diamincikloheksantetrasirćetne kiseline). Fluorid-jon ima mali jonski radijus, zbog čega pokazuje veliku tendenciju da se ponaša kao ligand. Fluorid-jona stoga gradi veliki broj različitih kompleksnih jona, u kojima centralni jon ima visoki koordinacioni broj (uglavnom 6). Stabilne komplekse u vodi fluor gradi sa aluminijum-, berilijum- i gvožđe(III)-jonom, a sa borom gradi mešovite fluorid-hidroksno komplekse. U kiselim rastvorima, fluor može da se veže za silicijum, pri čemu nastaju kompleksni joni SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> i SiF<sub>4</sub>. Organske supstance se u rastvor TISAB-a dodaju u cilju uklanjanja interferirajućeg dejstva jona metala, sa kojima fluorid-jon gradi stabilne kompleksne jone. Fluorid-selektivna elektroda je veoma selektivna prema fluorid-jonima, ali istovremeno u određenoj meri je selektivna i prema hidroksid-jonima. Podešavanje pH vrednosti pomoću pufera je potrebno pošto F<sup>-</sup> i OH<sup>-</sup>-joni imaju isto naelektrisanje i sličan jonski radijus, tako da hidroksid-joni mogu ometati merenje fluorid-selektivnom elektrodom. U kiselim rastvorima gradi se HF, prema kojoj fluorid-selektivna elektroda nije osetljiva. Na taj način se sa smanjenjem pH vrednosti rastvora smanjuje aktivnost fluorid-jona u rastvoru što je prikazano na slici



4.7, pa merenje neće biti korektno. S druge strane u jako baznim rastvorima na površini senzorskog dela se gradi tanak sloj  $\text{La}(\text{OH})_3$ :



Slika 4.7 Zavisnost EMS sprega fluorid-selektivna elektroda/referentna elektroda od pH [46]

Na ovaj način se povećava koncentracija fluorid-jona u rastvoru, odnosno, sa povećanjem pH vrednosti rastvora, elektrodni potencijal jon-selektivne elektrode je sve negativniji. Na osnovu napred rečenog, zaključuje se da vrednost pH rastvora pri merenju fluorid-selektivnom elektrodom mora biti između 5,0 i 7,0. Pre merenja fluorid-selektivnom elektrodom, treba voditi računa da organske nečistoće budu uklonjene iz rastvora, pre svega  $\text{CHCl}_3$ .

Za razliku od fluorid-selektivne elektrode, **hlorid-selektivna** elektroda je manje osetljiva, na šta ukazuje i opseg određivanja hlorida koji se kreće od  $5 \cdot 10^{-5}$  do  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Temperaturni opseg u kome se može koristiti ova elektroda je od 0 do  $80^\circ\text{C}$ , a opseg pH od 2 do 12. Razvoj hlorid-selektivne elektrode vezuje se za Kolthoff-a i Sander-a, koji su utvrdili da disk topljenog srebro-hlorida može da se upotrebi kao jon-selektivni materijal, ukoliko se elektroda pripremi na način sličan pripremi staklene elektrode za merenje pH. Uz odgovarajuću referentnu elektrodu ovakva elektroda

omogućava stabilno merenje *EMS*, kao i elektroda tipa srebrne žice prevučene srebro-hloridom. Međutim, prednost ove elektrode je njena veća otpornost na delovanje redukcionih supstanci. Dalji razvoj hlorid-selektivne elektrode vodio je ka razvoju mono i polikristalnih homogenih elektroda u kojima je srebro-hlorid umetnut u kristalnu rešetku srebro-sulfida. Hlorid-selektivna elektroda po svojoj konstrukciji slična je monokristalnoj fluorid-selektivnoj elektrodi. Kristali srebro-hlorida se na visokoj temperaturi i pritisku mešaju sa kristalnim srebro-sulfidom, s tim što je udeo  $\text{AgCl}$  do 30 %. Potom se dobijena kristalna smeša u obliku diska umeće u nosač elektrode koji je sintetičkog polimernog materijala (PVC, epoksi smola, polipropilene, teflon). Unutrašnja referentna elektroda je  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektroda. U cilju održanja konstantnog potencijala na dvema unutrašnjim granicama faza ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{unutrašnji rastvor}/\text{membrana}$ ), neophodno je da unutrašnji rastvor ima konstantnu koncentraciju jona koji se određuje. U ovom slučaju unutrašnji rastvor je koncentrovani rastvor  $\text{KCl}$ . Najveći problem u radu sa hlorid-selektivnom elektrodom predstavljaju smetnje koje najčešće potiču od  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$  i  $\text{CN}^-$ -jona, dok sulfid-joni ne smeju biti prisutni ni u tragovima. S druge strane, negativan uticaj katjona koji sa hlorid-jonom grade stabilne komplekse daleko je manji nego kod određivanja fluorida. Iz tog razloga pri merenju sa hlorid-selektivnom elektrodom nije potrebno pripremati rastvor TISAB-a, već se jonska jačina rastvora relativno lako reguliše. Standardni i ispitivani rastvor se mešaju neposredno pre merenja u odnosu 1:1 (v/v) sa rastvorom  $\text{KNO}_3$  koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$ .

Proizvođač *Consort* (Belgija) predlaže da se u cilju uklanjanja smetnji, koje potiču od gore pomenutih anjona, neposredno pre merenja hlorida u ispitivani uzorak doda rastvor CISA-e [48]. CISA-a je smeša  $\text{NaBrO}_3$  i koncentrovane azotne kiseline, koja deluje kao oksidaciono sredstvo i smanjuje negativan uticaj anjona.

Tehnika merenja koncentracije hlorid -selektivnom elektrodom je ista kao i kod merenja fluorid-selektivnom elektrodom.

Na osnovu pregleda novije stručne literature, dolazi se do zaključka da je razvoj hlorid-selektivne elektrode u drugom planu u odnosu na jonsku-hromatografiju, koja se pokazala kao izuzetno osetljiva i pouzdana metoda za određivanje hlorid-jona.

### 4.3 Jonska hromatografija (IC)

Hromatografija obuhvata više različitih grupa metoda koje omogućavaju razdvajanje, izolovanje, identifikaciju i određivanje komponenti u smeši. Komponente smeše se razdvajaju na osnovu različitih koeficijenata raspodele između *pokretne* (mobilne) i *nepokretne* (stacionarne) faze. Pokretna faza može biti gas ili tečnost, a nepokretna faza tečnost na nekom čvrstom nosaču, adsorpcioni sloj na površini čvrste faze ili jonoizmenjivač. Pokretna faza protiče preko nepokretnog adsorpcionog sloja i prenosi sastojke smeše kroz nepokretan sloj. Kretanje sastojaka uzorka može da se odvija na dva načina: istim brzinama (istisna hromatografija) i različitim brzinama (eluciona hromatografija).

Otkriće hromatografije kao metode odvajanja pripisuje se ruskom botaničaru Mikhail Tswett-u (Cvet), koji je 1903.godine ovom metodom razdvojio hlorofil i druge biljne pigmente biljnog ekstrakta. Za odvajanje je upotrebio staklenu kolonu ispunjenu čvrstim  $\text{CaCO}_3$  kao adsorpcionim sredstvom. U gornji deo kolone je uneo biljni ekstrakt i kolonu zatim ispirao petrol-etrom. Pri ispiranju, pojedine komponente su se kretale kroz kolonu različitom brzinom i međusobno se razdvojile u obojene trake ili zone. Sadržaj kolone je pažljivo izvađen, pojedine trake razdvojene isecanjem i obrađivanjem odgovarajućim rastvaračem, sorbovane komponente su desorbovane i analizirane.

U prvim primenama metoda je bila ograničena na obojena jedinjenja, pa otuda i ime HROMATOGRFIJA koje je M.Cvet 1906. godine dao metodi prema grčkim rečima *chromos* što znači boja i *graphein* što znači pisati. Danas je hromatografija jedna od najboljih i najčešće primenjivih metoda hemijske analize. Zahvaljujući visokoj efikasnosti primenjuje se u hemiji, biologiji, farmaciji, biomedicini, pa i u tehnologiji.

Podela hromatografskih metoda se može izvršiti na više načina [49]:

1. Opšta klasifikacija ili klasifikacija prema načinu smeštanja stacionarne faze: planarna hromatografija (tankoslojna, papirna i elektrochromatografija) i hromatografija na koloni (gasna i tečna);

2. Prema fizičkoj prirodi mobilne i stacionarne faze: tečno – tečno; tečno - čvrsto; gas - tečno i gas - čvrsto hromatografija. Često se pod tečnom hromatografijom navode prva dva sistema, a pod gasom poslednja dva;
3. Prema fizičko-hemijskom procesu na granici faza: adsorpciona (adsorpcija); jonoizmenjivačka (jonska izmena); taložna (taloženje); gel–filtracija (filtracija); afinitetna (stvaranje kompleksa); i particiona (rastvaranje) hromatografija;
4. Prema načinu pomeranja mobilne faza: hromatografija eluiranjem, frontalna analiza, hromatografija istiskivanjem i kombinovana;
5. Prema cilju, hromatografija može biti: analitička (kvalitativna i kvantitativna) ili preparativna (izdvajanje čiste supstance u većoj količini).

**Tečna hromatografija** je tip hromatografije čija je pokretna faza tečna, a nepokretna faza može biti granulovana čvrsta faza ili tečnost nanešena na granule čvrstog nosača (nerastvorna u tečnosti koja predstavlja mobilnu fazu). Za razliku od gasne hromatografije koja zahteva da uzorak bude u stanju gasa ili pare, odnosno, da su temperature daleko iznad sobne, tečna hromatografija se uglavnom izvodi na sobnoj temperaturi. To znači da se mogu analizirati i termički nestabilne supstance (npr. organske supstance biološkog porekla i značaja).

Teorije razvijene za hromatografiju u gasnoj fazi Giddings je primenio na tečnu fazu pokazavši u svojim radovima (od 1963 do 1965 godine) da je prednost hromatografije u gasnoj fazi brzina analize, a u tečnoj mogućnost povećanja broja teorijskih platoa. U cilju povećanja efikasnosti i smanjivanja vremena analize u praksu se uvode nove kolone punjene vrlo malim česticama adsorbensa ili nosača tečne nepokretne faze. Da bi se omogućio protok pokretne tečne faze kroz kolonu, bio je potreban visok ulazni pritisak, koji predstavlja jednu od karakteristika revolucionarne hromatografije pod visokim pritiskom.

**Tečna hromatografija pod visokim pritiskom** (*engl.*-high pressure liquid chromatography) ili tečna hromatografija visoke efikasnosti (*engl.* -high performance liquid chromatography, HPLC) je tečno-hromatografska tehnika u kojoj se tečnost kroz kolonu propušta pod pritiskom od 400 bara, pa i većim. Analize sa različitim parovima

pokretna/nepokretna faza se izvode jednim jedinstvenim uređajem koji omogućuje kontinualnu promenu hemijskog sastava pokretne faze u cilju poboljšanja separacije, priključivanje raznih tipova detektora i pumpi, automatsko upravljanje postupkom od uzimanja uzorka do registracije hromatograma i obrade podataka.

HPLC ima niz prednosti u poređenju sa klasičnom tečnom hromatografijom i to u brzini, razdvajanju, osetljivosti, višekratnoj upotrebi kolona i lakoj regeneraciji uzoraka.

Četiri osnovna tipa HPLC su sledeća [50]:

1. Hromatografija pomoću jonskih izmenjivača,
2. Tečno-čvrsta (adsorpciona) hromatografija,
3. Tečno-tečna hromatografija,
4. Hromatografija istiskivanja (isključenja) po veličini (SEC, GPC).

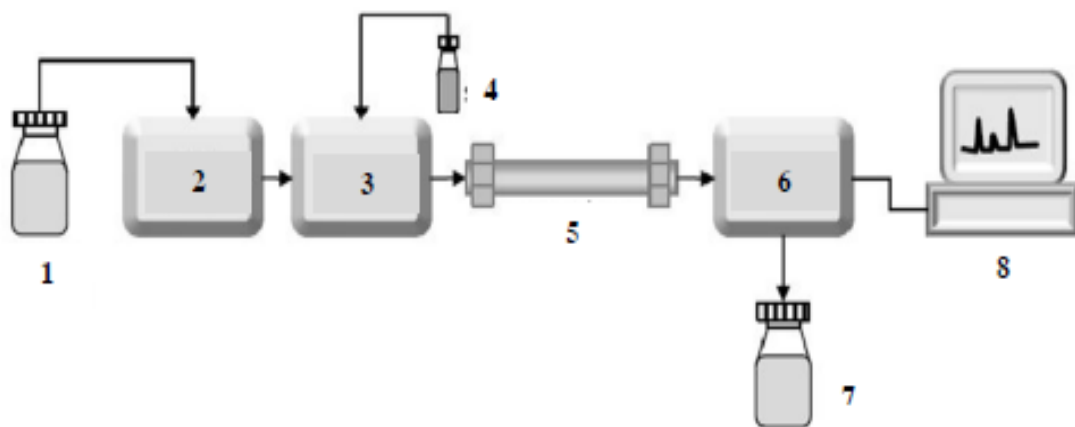
Ovi tipovi reprezentuju četiri posebna mehanizma interakcije molekula uzorka sa stacionarnom fazom. Razlike između ovih tipova hromatografije leže u osnovi u različitim kolonama koje koriste.

**Uređaj** za visokopformansnu tečnu hromatografiju prikazan je na slici 4.8 i sastoji se iz rezervoara za mobilnu fazu, pumpe, injektora, kolone, detektora, termostata za kolonu i detektor, uređaja za registrovanje i obradu podataka [51].

Protok tečne faze kroz kolonu, koja je termostatirana obezbeđuje pumpa koja proizvodi visoki pritisak. Tečna faza, nakon injektiranja uzorka, po izlasku iz kolone, protiče kroz odgovarajući osetljivi detektor čiji je odziv srazmeran koncentraciji supstance. Odziv detektora se prevodi u odgovarajući naponski signal koji se automatski beleži.

Rastvarač koji služi kao mobilna faza sipa se u poseban *rezervoar*. Rezervoar je obično sud od stakla ili nerđajućeg čelika zapremine 200-1000 cm<sup>3</sup>. Rezervoara može biti za više rastvarača. Njihovi izvodi se spajaju u mešaču koji pušta rastvarače iz različitih rezervoara različitim brzinama i time obezbeđuje mobilnu fazu određenog hemijskog sastava. U cilju efikasnijeg razdvajanja komponenti, sastav mobilne faze može da se linearno menja u toku samog procesa hromatografije (gradijentna hromatografija).

U tečnoj hromatografiji mobilna faza je tečnost, a njeno kretanje obezbeđuju sistemi za pumpanje. *Pumpe* obezbeđuju: brzinu protoka od 0,1 do 10 cm<sup>3</sup>/min; kontrolu i reproduktivnost protoka; visoke pritiske i postizanje bezpulsirajućeg režima rada ili protok sa minimumom pulsacija.



Slika 4.8 Šema uređaja za HPLC. Opis: 1 – rezervoar mobilne faze, 2 - pumpa visokog pritiska, 3 - injektor, 4 - uzorak, 5 - kolona, 6 – detektor, 7 – otpad, 8 – uređaj za registrovanje i obradu podataka [51]

Koriste se tri osnovna tipa pumpi. *Recipročna (povratna)* pumpa, koja se najčešće koristi, je jednostruka, dvostruka ili trostruka klipna pumpa, sa ili bez dijafragme, koja obezbeđuje konstantan protok ili pritisak. Princip rada se sastoji u naizmeničnom kretanju klipa natrag-napred u hidrauličnoj komori čija zapremina varira od 35 do 400  $\mu\text{L}$ . Pri tom naizmeničnom kretanju, klip uvlači rastvarač iz rezervoara mobilne faze (kada je ventil na separacionoj koloni zatvoren), a zatim ga izbacuje iz pumpe i ceo ovaj proces se ciklično ponavlja. Dvostruke i trostruke klipne pumpe su se pokazale praktičnije jer se u svakom trenutku na jednom od klipova odvija ili punjenje ili istiskivanje rastvarača iz komore. *Ubrizgavajuća pumpa* ima ograničenu zapreminu između 250 i 500  $\mu\text{L}$  i najviše odgovaraju kolonama malog prečnika jer samo ograničena zapremina mobilne faze dospeva u pumpu pre ponovnog punjenja. *Pumpa konstantnog pritiska* ima ograničen rezervoar (oko 70 cm<sup>3</sup> i daje nepulsirajući protok). Nedostatak ovog sistema je što se gas, koji pomera tečnost, rastvara u mobilnoj fazi.

U tačnoj hromatografiji sastav *mobilne faze* je jedan od najbitnijih činilaca koji utiče na hromatografsko razdvajanje. Postoji veliki broj pogodnih organskih rastvarača ili vodenih puferских rastvora. Za mobilnu fazu je osnovno da: ne menja karakteristike kolone; bude kompatibilna sa detektorom; rastvara uzorak; ima malu viskoznost; omogućava ponovnu regeneraciju uzorka (ukoliko je potrebno); bude bez stranih primesa (HPLC čistoće), i bude komercijalno dostupna.

Mobilna faza se uglavnom nakon upotrebe ne regeneriše, već se odbacuje. Tečnost koja se koristi kao mobilna faza treba da bude dobro degazirana. Vazduh koji se nalazi rastvoren stvara mehuriće u detektoru, što izaziva visok šum na izlazu iz detektora. Jedan od načina da se ovo izbegne je postavljanje restriktora (uređaja koji sprečavaju stvaranje mehurića) na izlazu iz detektora.

Mobilna faza se degazira pre ulaska u pumpu. Prethodna degazacija se vrši u vakuumu, ultrasoničnom kupatilu ili zagrevanjem. Kontinualna degazacija u toku rada se vrši primenom takozvanih degazera. Karakteristike kontinualnog vakuumskeg degazatora: male interne zapremine - za brzu promenu mobilne faze; visoka efikasnost degaziranja - za nesmetani rad i dobre rezultate eliminišući potrebu za helijumom; širok opseg protoka - sve do 10 cm<sup>3</sup>/min za sve vrste HPLC analiza uključujući i semi preparativnu HPLC.

Efikasnost kolone zavisi od brzine protoka mobilne faze. Za kolone visoke efikasnosti (unutrašnji prečnik 2 mm) koriste se protoci u opsegu 0,5 - 5 cm<sup>3</sup>/min koji se dobijaju pri pritiscima od 30 do 350 bara. Primenjeni pritisak zavisi od permeabilnosti i dužine kolone, prečnika čestica stacionarne faze i viskoziteta mobilne faze. Protok mobilne faze se dobija merenjem vremena koje je potrebno da se sakupi određena zapremina tečnosti u neki graduisani sud.

Eluiranje može biti izokratsko i gradijentno. Gradijentno eluiranje predstavlja promenu sastava mobilne faze u toku hromatografskog procesa. Gradijentnim eluiranjem se: skraćuju retenciona vremena jedinjenja koja se duže zadržavaju u koloni; vreme trajanja

analize se smanjuje; poboljšava se razdvajanje komponenata; dobijaju se oštri pikovi (bez razvlačenja) i povećava se osetljivost.

Gradijent može biti stupnjevit ili kontinualana. Optimalni gradijent za razdvajanje komponenti smeše dobija se eksperimentalnim putem. Izokratski uslovi, odnosno mešanje rastvarača pre unošenja u sistem ima prednost nad gradijentnim eluiranjem (mešanjem rastvarača u samom sistemu) jer ponovno uspostavljanje ravnoteže pri promeni mobilne faze pri gradijentnom eluiranju može da traje isuviše dugo. Pri izokratskom eluiranju dolazi i do stabilizacije bazne linije.

*Injekcioni sistem* služi za unošenje uzorka u struju pokretne faze. Injektori su četvorokrake ili šestokrake slavine koje mogu da izdrže visoke pritiske. Pomoću mikrošpriceva uzorci se odmeravaju i doziraju, a količina uzorka zavisi od osetljivosti detekcije. Tečni uzorak se u dozator unosu probadanjem zaptivne gume pomoću igle šprica. Savremeni uređaji imaju automatske izmenjivače uzorka koji su u isto vreme i sistemi za doziranje, u određenim vremenskim intervalima automatski se unose programirane količine uzorka (od 0,001 do 0,5 cm<sup>3</sup> uzorka). Pri unošenju uzorka u kolonu bitno je da se ne poremeti materijal kojim je kolona pakovana. Koriste se dve vrste injektiranja: sa protokom mobilne faze ili sa zaustavljenim protokom mobilne faze. U sistemima u kojima radni pritisci nisu veći od 70 bara koristi se direktno injektiranje bez zaustavljanja protoka mobilne faze. Pri pritiscima većim od 70 bara koristi se injektor sa zaustavljenim protokom (*engl.*-stop-flow injector). Za unošenje uzorka čija je količina veća od 10 µL najpogodniji je injektor sa petljom (*engl.*-loop injector).

*Kolone* su cevi od nerđajućeg čelika (ili stakla) sa urezanim navojima na krajevima tako da se zašrafljivanjem mogu pričvrstiti na odgovarajuće mesto u termostatiranom prostoru hromatografa. Kolona je ispunjena granulama nepokretne faze (čvrstog adsorbensa) od čijeg hemijskog sastava zavisi namena kolone za analizu određene smeše. U praksi, izbor kolona se vrši na osnovu podataka iz literature ili iz kataloga proizvođača uređaja za HPLC. Od kolona zavisi razdvajanje komponenata, gde zadovoljavajuće (efikasno) razdvajanje predstavlja kompromis između moći



razdvajanja, vremena trajanja analize i kapaciteta, što znači da poboljšanje jednog od parametara ide na račun druga dva. Pre svega razlikujemo: analitičke i zaštitne (predkolone) kolone.

Dimenzija kolone se navodi kao unutrašnji prečnik x dužina (*engl.*-internal diameter (ID) x length; 4,6 mm x 250 mm). Na osnovu vrednosti ID razlikujemo:

- kolone većeg ID (preko 10 mm),
- analitičke kolone (4,6 mm) se najčešće i koriste u klasičnoj kvantitativnoj analizi uzorka i uvek se koriste uz UV detektore,
- Narrow-bore kolone (1-2 mm) se koriste kad je potrebna veća osetljivost kod UV, fluorescentni i LC-MS,
- kapilarne kolone (manje od 0.3 mm) kod LC-MS.

Veličina čestica je od 3 do 50  $\mu\text{m}$  (najčešće 5  $\mu\text{m}$ ). Obične kolone su najčešće pakovane česticama silikagela. Veličina pora se izražava u  $\text{Å}$  i iznosi 100-1000  $\text{Å}$  (najčešće 120  $\text{Å}$ ).

Da bi se sprečila dezaktivacija analitičke kolone usled adsorpcije nečistoća na stacionarnoj fazi, preporučuje se upotreba predkolona. To su metalne kolone dužine 2 - 10 cm, istog unutrašnjeg prečnika kao i analitičke kolone, napunjene istim ili sličnim puniocom. Postavljaju se između injektora i kolone. U zavisnosti od kontaminacije uzorka imaju duži ili kraći vek trajanja; u nekim slučajevima posle nekoliko unošenja uzoraka (injektiranja) punilac se mora izbaciti i zameniti novim. Na ovaj način se znatno produžava vek trajanja analitičke kolone.

**Detektori** registruju prisustvo i mere količinu jedinjenja koje se eluiraju iz kolone. Dobri detektori: imaju visoku osetljivost; mali šum; mogućnost detektovanja velikog broja jedinjenja; daju odgovor za svaku supstancu iz smeše; daju linearan odgovor kao funkciju koncentracije; odgovor detektora ne zavisi ili slabo zavisi od temperature ili brzine proticanja mobilne faze i širok opseg linearnosti [51].

Postoje različiti tipovi detektora: optički apsorpcioni detektori (ultravioletna (UV) i vidljiva (VIS) oblast), fluorescentni detektori, detektori na bazi indeksa refrakcije (RI),

elektrohemijski, infracrveni (IR), atomsko-apsorpcioni (AA), maseni spektrometri (MS), radiometrijski i konduktometrijski. U tabeli 4.1 su za navedene detektore date granice detekcije.

Tabela 4.1 Detektori koji se koriste u HPLC analizi i granice detekcije [51]

Detektor	Granica detekcije
UV detektori	$10^{-8}$ - $10^{-9}$
Fluorescentni	$10^{-12}$
Na bazi indeksa prelamanja	$10^{-6}$
Elektrohemijski	$10^{-9}$
Radiohemijski	$10^{-9}$ - $10^{-10}$

*Optički apsorpcioni detektori* pokrivaju tri područja: ultravioletno od 190 do 400 nm, vidljivo od 400 do 700 nm i infracrveno od 2 do 25  $\mu$ m. Postoje tri vrste optičkih apsorpcionih detektora:

- UV sa apsorpcijom (fotometrijski) pri određenoj talasnoj dužini, najčešće 254 nm ili 280 nm,
- spektrofotometrijski sa apsorpcijom u UV i vidljivom području,
- spektrofotometrijski sa apsorpcijom u infracrvenom području.

UV detektori su u principu selektivni i prikladni za ispitivanje velikog broja jedinjenja. Pomoću HPLC se razdvajaju uglavnom organska jedinjenja relativno složene strukture, što podrazumeva prisustvo hromofora sa karakterističnom apsorpcijom u ultravioletnom (UV) i vidljivom (VIS) području.

Po izlasku iz hromatografske kolone pokretna faza struji kroz protočnu ćeliju zapremine manje od 10  $\mu$ L (od materijala transparentnog za UV zračenje). Kako kroz ćeliju nailazi jedna po jedna komponenta analizirane smeše, menja se apsorbanca rastvora, a to izaziva izmenu fotostruje u kolu radne fotodiode. Signal se registruje pisačem, integratorom ili pomoću odgovarajućeg softvera. Ova grupa detektora je najviše zastupljena. Prednost im je što imaju široku primenu, kompatibilni su sa gradijentnim eluiranjem, ne razlažu ispitivani uzorak, jednostavni su za rukovanje i održavanje. Nedostatak UV detektora sa fiksiranom talasnom dužinom je u tome što postoji niz

jedinjenja koja se detektuju pri drugim talasnim dužinama. To su ugljeni hidrati, masne kiseline, većina aminokiselina kao i masti. Iz ovih razloga razvijen je tip detektora sa mogućnošću odabiranja talasne dužine. UV detektore zapravo možemo podeliti na:

- detektor sa zatom talasnom dužinom (*engl.*-Fixed Wavelength Detector, FWD) je detektor ekonomične cene; osetljiv; koristi se samo za definisanu talasnu dužinu (obično 254 nm).
- detektor sa promenljivom talasnom dužinom - spektrofotometrijski detektor (*engl.*-Variable Wavelength Detector, VWD), čiji je rang detekcije: 190-700 nm; odgovara većini supstanci; visoke osetljivosti i niske granice detekcije sa malim šumom i pomerajem bazne linije.
- detektor sa diodnim poljem (*engl.*-Diode Array Detector, DAD) - detektor sa nizom dioda; proširenog opsega talasnih dužina (190-950 nm); za pouzdane spektralne podatke (višestruki signal i spektralne biblioteke-interaktivno ili automatski u toku iste analize).

*Infracrveni detektori (IR).* Kod detektora sa apsorpcijom u infracrvenom području dolazi do pojave interferencije karakteristične frekvencije rastvarača, a i manje je osetljiv u odnosu na pomenute. Primena mu je ograničena, najčešće na ekskluzionu HPLC pri samo jednoj talasnoj dužini.

*Fluorescentni detektori (FLD).* Veliki broj jedinjenja ima sposobnost da apsorbuje svetlost, pa da je zatim emituje pri dužim talasnim dužinama. Pojava je poznata kao fluorescencija. Fluorescentni detektori se odlikuju niskom granicom detekcije i selektivniji su u odnosu na druge.

*Detektor na bazi indeksa refrakcije (RI).* Ovaj tip detektora daje signale u zavisnosti od promene indeksa refrakcije tečnosti usled prisustva komponente koja se eluira. Može se smatrati univerzalnim, zato što sve tečnosti imaju određeni indeks refrakcije i vrlo je retko da dve tečnosti imaju iste vrednosti. Indeks refrakcije tečnosti zavisi od temperature i pritiska, dok je specifični indeks refrakcije nezavisan. Nedostatak ovog tipa detektora je relativno mala osetljivost, svega  $10^{-6}$  g injektovanog uzorka kao i

inkompaktibilnost sa gradijentnim eluiranjem. Da bi se dobili potpuniji podaci o nekom uzorku UV i RI detektori se mogu serijski vezati.

*Elektrohemijski detektor.* Princip rada ovog detektora bazira se na oksidaciji ili redukciji ispitivanog uzorka na površini elektrode pri određenom potencijalu. Srazmerno prirodni uzorka menja se potencijal elektroda. Izmerena struja oksidacije ili redukcije je srazmerna koncentraciji. Iz ovog se vidi da se samo ograničeni broj jedinjenja može dokazivati i određivati pomoću elektrohemijskog detektora čija je osetljivost reda veličine  $10^{-9}$  g.

*Radiometrijski detektor.* Ako se smeša pre analize obeleži radioaktivnim izotopima, na primer izotopima C, H, P ili S, za detekciju se može koristiti radiometrijski detektor. Pošto zbog niskih koncentracija obeleživača i malog dometa zračenja u tečnostima, direktna detekcija nije praktična, u rastvarač se dodaje luminiscentna supstanca pa se detekcija vrši merenjem intenziteta emitovane svetlosti. U te svrhe se pokretna faza po izlasku iz hromatografske kolone vodi kroz protočnu ćeliju od materijala transparentnog u oblasti spektra u kome zrači upotrebljena luminiscentna supstanca. Intenzitet zračenja meri se fotodiodom, a fotostruja se registruje pisačem.

*Konduktometrijski detektor.* Ovim detektorom se hromatografski analiziraju komponente koje utiču na električnu provodljivost pokretne faze (npr. hromatografsko razdvajanje smeše jonskih soli u neprovodnom polarnom rastvaraču - vodi ili metanolu, ili kada se analizira smeša neprovodnih, npr. organskih jedinjenja u elektroprovodnom rastvaraču). Detektor je u suštini most naizmjenične struje sa konduktometrijskom ćelijom od dve platinske elektrode uronjene u protočnu ćeliju male zapremine; na izlazu kada u nju nailaze komponente smeše most se svaki put rebalansira. Dobijeni strujni signal se registruje pisačem.

**Uređaj za registrovanje i obradu podataka.** Elektronski digitalni integratori se sve više koriste u tačnoj hromatografiji. Uređaj vrši integraciju površine pikova i daje podatke o površinama i retencionim vremenima. Primjenjuju se i računari koji vrše

integraciju površine pikova i daju potrebne proračune koncentracije ispitivanih jedinjenja.

### **Hromatografski pojmovi i parametri**

Mobilna faza i stacionarna faza su standardni pojmovi koji se koriste u hromatografiji, uključujući i HPLC. Mobilna faza je rastvarač, a stacionarna faza je sorbent. Stacionarna faza koja takođe može biti tečna, može biti (a ne mora) na čvrstom nosaču (matriksu). Razdvajanje komponenti u HPLC-u je povezano sa ravnotežnim raspodelom različitih jedinjenja između stacionarne faze, dok je rasprostiranje rezultujućeg hromatograma povezano sa migracionom brzinom komponentata. Različiti tipovi HPLC sistema zasnovani su na različitim supstancijama koje se koriste za stacionarnu i mobilnu fazu. Nakon izlaska komponenti iz kolone, one se mogu registrovati detektorom, čija je intenzitet signala proporcionalan koncentracijama komponenti.

Ako se u koordinatni sistem nanosi signal detektora ili koncentracija komponenti u zavisnosti od vremena potrebnog da pojedine komponente stignu do detektora (ili od potrebne zapremine mobilne faze), dobija se niz simetričnih elucionih krivih ili pikova Gaussovog tipa. Ovakvi dijagrami se nazivaju **hromatogrami** i omogućavaju kvalitativnu (položaj maksimuma pika) i kvantitativnu (visina ili površina istog pika) analizu.

Hromatografski pojmovi i parametri su brojni, a u daljem tekstu su definisani i shematski prikazani na slici 4.9, oni parametri koji su od značaja za izradu ovog rada. Osnovni hromatografski parametri su [52]:

$t_0$  - mrtvo vreme, vreme od unošenja uzorka do pojave pika mobilne faze,

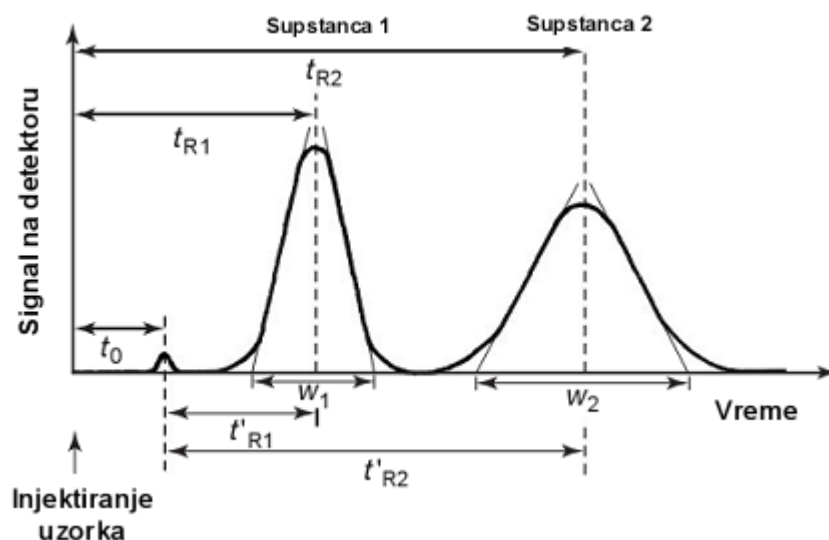
$t_R$  - retenciono vreme, vreme od unošenja uzorka u kolonu do pojave maksimuma pika,

$t_R' = t_R - t_0$ , neto retenciono vreme, redukovano (korigovano) retenciono vreme - vreme koja ispitivana supstanca provede u stacionarnoj fazi,

$\sigma_i$  - standardna devijacija, poluvisina pika u infleksionim tačkama,

$W_{0.5}$  - širina pika na polovini visine,  $= 2,354 \sigma_i$ ,

$W_b$  - bazna širina pika,  $=4 \sigma_i$  (za pikove Gaussovog oblika) - širina pika merena između tačaka u kojima sa tangente povučene u tačkama infleksije pika seku sa baznom linijom.



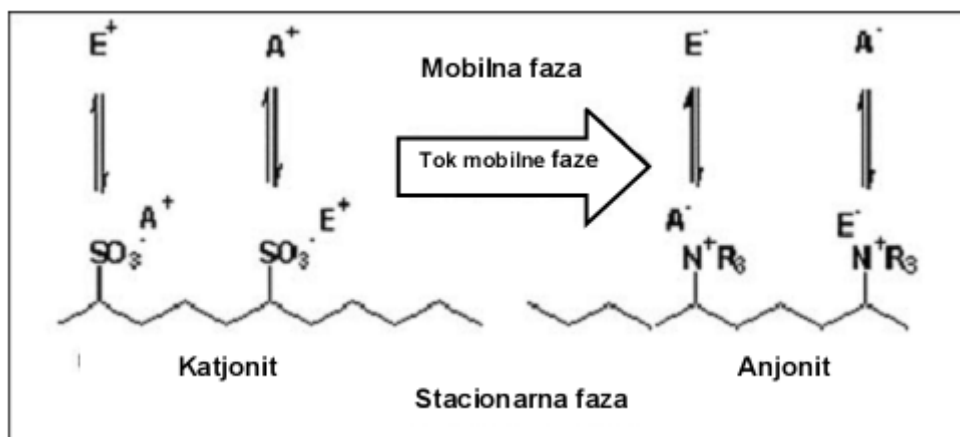
Slika 4.9 Parametri koji karakterizuju hromatogram [52]

### Hromatografija pomoću jonskih izmenjivača ili jonoizmenjivačka hromatografija

(IC) se primenjuje za razdvajanje jedinjenja u jonskom obliku, jedinjenja koja se mogu jonizovati ili reagovati sa jonskim grupama. Proces se odvija u vodenoj ili nevodenoj sredini. Kolona je ispunjena materijalom čija aktivna površina nosi naelektrisanje: anjonski jonski izmenjivač (anjonit) ima osobinu da izmenjuje anjone, a katjonski jonski izmenjivač (katjonit) da izmenjuje katjone. Amfoterni jonski izmenjivači mogu izmenjivati i katjone i anjone. Jonski izmenjivači mogu biti i organski i neorganski. Katjonski izmenjivači sadrže kisele grupe, koje mogu biti jako i slabo polarne. Izmenjivači sa jakim polarnim kiselim grupama ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{H}_2\text{PO}_4$ ), nazivaju se jaki katjonski izmenjivači. Slabi katjonski izmenjivači sadrže karboksilnu ili fenolnu grupu. Anjonski izmenjivači sadrže polarne alkalne grupe. Jaki anjonski izmenjivači sadrže kvaternarne amonijum grupe ( $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ ), slabi primarnu ( $\text{R}-\text{NH}_2$ ), sekundarnu ( $\text{R}_2-\text{NH}$ ) ili tercijarnu ( $\text{R}_3-\text{N}$ ) amino grupu [53].

Jonski izmenjivači na bazi sintetičkih smola sastoje se iz matrice i protivjona. Matricu katjonita čine polimerni umreženi ugljovodonični lanci za koje su čvrsto vezani fiksirani

joni. Kod katjonita fiksirani su anjoni, a kod anjonita fiksirani su katjoni. Za jonoizmenjivačke smole se vezuju joni uzorka, a zatim eluiranjem selektivno razdvajaju. Koeficijenti raspodele izražavaju afinitet smole prema odgovarajućem jonu i zahvaljujući razlikama u njihovim veličinama moguće je razdvajanje [54]. Na slici 4.10 shematski je prikazan proces jonske izmene za katjone i anjone.



Slika 4.10 Shematski prikaz procesa jonske izmene za katjone i anjone

(A - jon analita, E - jon eluenta) [54]

Jonske smole je neophodno regenerisati posle korišćenja. Regenerisanje katjonskih smola vrši se sa HCl, da bi se sve kisele grupe koje se nalaze u obliku soli ( $-SO_3Na$ ) posle jonske izmene, ponovo prevele u aktivne grupe zasićene vodonikom ( $-SO_3H$ ). Anjonske smole se regenerišu sa NaOH. Ovaj tip hromatografije nalazi veliku primenu kod analize neorganskih jedinjenja, jona lantanoida (u preparativne svrhe), i aminokiselina, gde se eluiranje vrši puferkim rastvorima različite pH vrednosti.

Jonska hromatografija predstavlja savremenu metodu za hromatografsko razdvajanje jona, i to u uslovima kada se razdvajanje izvodi na koloni pakovanoj sa čvrstim jonoizmenjivačkim materijalom. Ali ako se hromatografija definiše, najšire, kao proces u kome se separacija odigrava preko razlika u pokretljivosti (migraciji jona), kapilarna elektroforeza mora takođe biti obuhvaćena.

Jonska hromatografija se sve više pokazuje kao značajno i gotovo neophodno sredstvo u savremenoj analitičkoj laboratoriji. Složene smeše anjona ili katjona obično se

razdvajaju i kvantitativne količine pojedinačnih jona mere se u relativno kratkom vremenu primenom ove metode. Visoke koncentracije jona u uzorku zahtevaju razblaživanje uzorka pre uvođenja u jonski hromatograf. Međutim, jonska hromatografija je, takođe, idealan način za određivanje jona prisutnih u veoma niskim koncentracijama, nižim od ppb nivoa ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [55]. Najveći broj primena jonske hromatografije odnosi se na određivanje neorganskih i relativno malih organskih jona.

Moderna jonska hromatografija se zasniva na čvrstim temeljima dobijenim u toku višegodišnjeg rada u klasičnoj jonoizmenjivačkoj hromatografiji. Odnos između stare jon-izmenjivačke hromatografije i savremene jonske hromatografije je analogan odnosu tečne hromatografije i kasnije razvijene visoko efikasne tečne hromatografije u kojoj su korišćeni automatski detektori, a efikasnost razdvajanja je značajno poboljšana [56].

Jonska hromatografija je analitička tehnika za merenje različitih vrsta jona u rastvoru. Zasniva se na principima hromatografske separacije i metodama za detekciju, od kojih je najčešća supresija (*supreso*, *lat.*-prigušivanje) jonske provodljivosti. Jonska hromatografija se može primeniti kao konduktometrijska metoda za određivanje provodljivosti, za analizu katjona, odnosno svih neorganskih jona, jer je neuporedivo boljih karakteristika, ima visoku osetljivost, dobru selektivnost i visoku preciznost uz relativno kratko vreme trajanja analize. I tako osetljiva metoda nije ipak bila dovoljno osetljiva za analizu tragova, jer je značajan uticaj jonske jačine rastvora. U takvim uslovima razdvajanje jona nije bilo zadovoljavajuće. Optimalna koncentracija za određivanje jona bila je reda veličine ppm. Zbog toga je ova metoda razvijana u pravcu proširivanja opsega određivanja koncentracije do ppb i ppt nivoa. Jedan od pravaca usavršavanja ove metode je jonska supresija [54,56].

Jonska supresija je fenomen kojim se utiče na provodljivost jona u uzorku. Konduktometrijska supresija uzorka analita bila je značajno unapređenje metode jonske hromatografije. Ona omogućava osetljivo otkrivanje razlike u provodljivosti između anjona i mobilne faze eluenta. Zbog toga što je koncentracija eluenta tako visoka u odnosu na koncentraciju anjona, često je teško otkriti blaga opadanja u visoko provodljivom eluentu dok manje provodljivi anjoni prolaze kroz ćeliju za detekciju. Od



svog nastanka, konduktometrijska detekcija je postala uobičajeno sredstvo za detekciju anjona, a posebno detekcija supresivne (prigušene) provodljivosti [54,57,58].

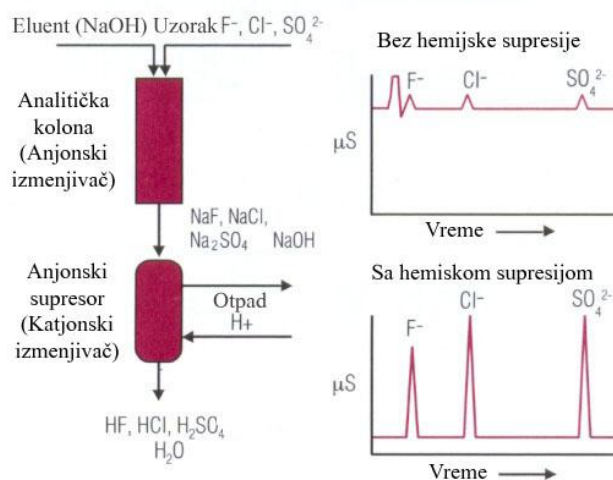
Izabrani instrument, koji je korišćen u radu je Metrom 761 Compact IC (Methrom Ion Analysis, Switzerland) model. Ovaj sistem može koristiti petlju različitih zapremina uzorka od 5  $\mu\text{L}$ , 20  $\mu\text{L}$  ili 50  $\mu\text{L}$ , u koju se injektira razblažen rastvor za ispitivanje. Zaštitna (Metrosep A Supp 1) i separaciona kolona (Metrosep A Supp 1 anion-exchange column (250x4.6 mm)) za razdvajanje jona su sačinjene od iste polimerne smole za anjonsku izmenu, opremljene anjonskim samoregenerišućim supresorom (Metrohm Suppressor Module) sa očekivanom provodljivošću šuma od 5 - 15  $\mu\text{S}$ . Kao detektor korišćen je konduktometrijski detektor (Metrohm conductivity detector) koji je bio termostatiran. Kontrola rada instrumenta, snimanje i evaluacija hromatograma je rađena pomoću programskog paketa (The Metrodata IC Net 2.3 software). Eluent koji se koristi za razdvajanje anjona na ovoj koloni je rastvor  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Analiza anjona primenom jonske hromatografije odvija se kroz pet faza: injektiranje uzorka, separacija (razdvajanje) jona, supresija, detekcija i snimanje.

Uzorak anjonskih soli u vodenom rastvoru se ubrizgava u tok mobilne faze eluenta. Anjoni koje treba detektovati mogu se izdvojiti na osnovu svog afiniteta prema osnovnim funkcionalnim grupama smola unutar zaštitne i separacione kolone. Elektronegativniji anjoni, kao što su fluorid i hlorid, eluiraju prvi iz kolone, a krupniji, manje elektronegativni anjoni, kao što su fosfat i sulfat, eluiraju kasnije. Uzorak se prenosi kroz zaštitnu kolonu, koja odvaja neželjene i štetne nečistoće, a zatim se prenosi kroz glavnu separacionu kolonu.

Tokom faze supresije, supresor provodljivosti se koristi za smanjenje provodljivosti osnove (šuma) eluenta, dok se specifična provodljivost analita povećava. Taj proces se odvija pretvaranjem visoko provodljivog eluenta u manje provodljivu kiselu formu, pomoću jonoizmenjivačke smole katjenskog tipa. Istovremeno se protonuje anjonska so analita u odgovarajuću provodljivu konjugovanu kiselinu. To znači da se u slučaju  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kao eluenta, so prevodu u ugljenu kiselinu, a ako je analit hlorid-jon, prevodi se

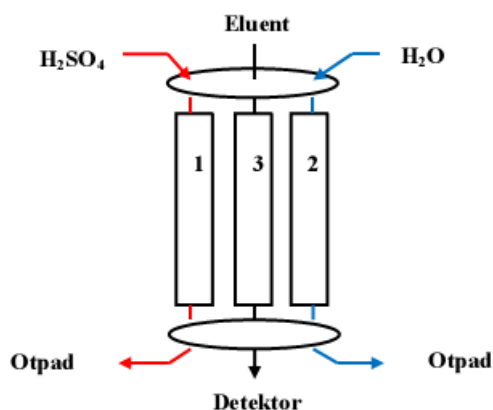
u HCl. Supresor smanjuje polazni nivo provodljivosti eluenta (šum), povećava odziv detektora analita i eliminiše sistemske pikove, uklanjajući otpornosti, kao što je prikazano na slici 4.11 [59].



Slika 4.11 Jonski hromatogram bez i sa hemijskom supresijom [59]

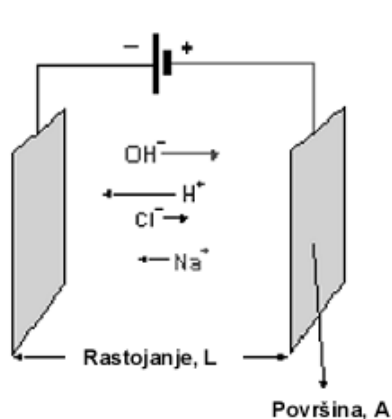
Metrohm model supresora se sastoji od tri nezavisne supresorske jedinice u obliku cilindra, koje stoje jedna u odnosu na drugu pod uglom od  $120^\circ$ . Dok jedna jedinica radi kao supresor, druga se regeneriše sumpornom kiselinom, a treća se ispira ultra-čistom vodom, kao što je prikazano na slici 4.12. Tokom regeneracije sa  $H_2SO_4$ , joni katjona se izmenju  $H^+$ -jonima. Nakon analize, jedinice supresora se rotiraju za  $120^\circ$  i jedinica koja je isprana vodom u sledećoj analizi ima ulogu supresora. Na ovaj način je omogućen semi-kontinualan rad supresora.

Rad konduktometrijskog detektora se zasniva na principu neselektivnosti. Pošto se kao mobilna faza koristi rastvor elektrolita, potrebno je da detektuje relativno male promene u provodljivosti rastvora, koje su posledica prisustva analita u rastvoru eluenta. Detektor je u suštini most naizmenične struje sa konduktometrijskom ćelijom od dve platinske elektrode uronjene u protočnu ćeliju male zapremine kao što je prikazano na slici 4.13. Na izlazu, kada u ćeliju nailaze komponente smeše, most se svaki put rebalansira. Dobijeni strujni signal se registruje pisačem.

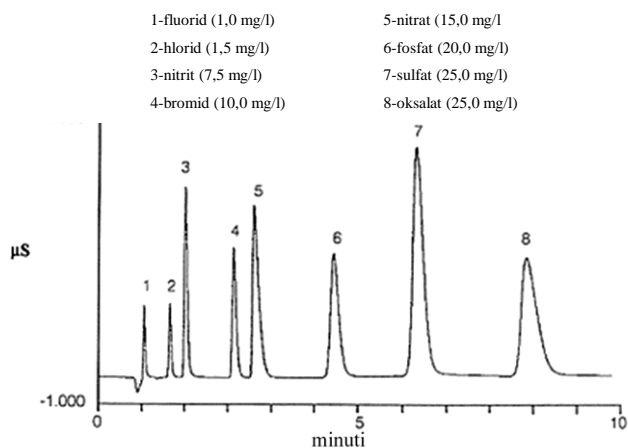


Slika 4.12 Shema supresora sa pakovanim slojevima za semi-kontinualan rad [54]

Zatim detektor meri provodljivost analita u odnosu na provodljivost eluenta i registruje vreme zadržavanja (retenciono vreme) i provodljivost, u vidu grafika, kao što je grafik prikazan na slici 4.14. Površina pikova može se integraliti da bi se dobila koncentracija analita unutar uzorka, u odnosu na standard.



Slika 4.13 Konstrukcija ćelije za merenje provodljivosti [54]



Slika 4.14 Hromatogram za standardni rastvor anjona sa označenim koncentracijama [59]

Da bi se precizno odredila koncentracija anjona u rastvoru, potrebno je konstruisati kalibracionu krivu, koja prikazuje koncentracije standardnih rastvora anjona u odnosu na njihove odgovarajuće površine, a površine se izračunavaju prema hromatografu načinjenom prema njihovim specifičnim provodljivostima (u  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Unutar radnog opsega, ova korelacija bi trebalo da bude linearna.

#### 4.4 Priprema uglja za određivanje halogenida u rastvoru

Mada su za elementarnu analizu uglja razvijene odgovarajuće XRF i PIGE metode, nijedna od ovih metoda nije dovoljno osetljiva za određivanje halogenih elemenata. Iz tog razloga halogeni se u uglju određuju primenom jonske-hromatografije i potenciometrijski jon-selektivnim elektrodama. Da bi se ove metode primenile za analizu fluora, hlora i broma u uglju, potrebno je halogene elemente na odgovarajući način prevesti u vodeni rastvor, razaranjem čvrste matrice. Najznačajnije metode za pripremu uglja u cilju određivanja fluora i hlora su: alkalno topljenje, sagorevanje u kiseoničnoj bombi, pirohidroliza i sagorevanje pomoću mikrotalasa.

##### Alkalno topljenje

Alkalnim topljenjem fluoridi se izdvajaju iz uglja rastvaranjem ostatka koji se dobija nakon sagorevanja smeše uglja i natrijum-karbonata. Topljenje se izvodi pažljivim zagrevanjem smeše, najpre preliminarnim topljenjem na 475 °C i finalnim topljenjem na 1000 °C. Bituminozni ugljevi se ne mogu potpuno oksidovati tokom topljenja sa natrijum-karbonatom, a tokom ovog postupka, deo isparljivih fluorida može biti izgubljen. Za topljenje bituminoznih ugljeva može se koristiti natrijum-peroksid, kao jače oksidaciono sredstvo. Topljenje sub-bituminoznih ugljeva se zbog njihove veće reaktivnosti mora izvoditi sa natrijum-karbonatom. Postupak alkalnog topljenje se može primeniti i za pepeo pripremljen na temperaturama nižim od 200 °C (LTA). Prednosti ovakve pripreme uzoraka su relativno veća koncentracija fluorida u finalnom rastvoru, nešto veća preciznost i brzina pripreme uzoraka. S druge strane, utvrđeno je da dolazi do gubitka jednog dela fluorida tokom pripreme mineralnog ostatka (verovatno usled pirohidrolitičkih reakcija), pa je ovaj pristup odbačen pošto se pokazao kao nepogodan [60].

Kako bi se sprečio gubitak fluora tokom sagorevanja uglja, Wood i saradnici [61] predlažu sagorevanje uglja sa litijum-tetraboratom i smešom cink-oksida i litijum-karbonata. Fluksom  $ZnO/Li_2CO_3$  se prekriva smeša uglja i tetraborata, u cilju zadržavanja isparljivih jedinjenja fluora. Sagorevanje uglja se odvija u dva stupnja, na 600 °C i 1050 °C, a ostatak nakon žarenja se rastavara u azotnoj kiselini.

## Tehnike sagorevanja

Sagorevanje čvrstih ili tečnih uzoraka se zasniva na reakcijama razlaganja organske matrice u reakciji sa kiseonikom na visokoj temperaturi, sa kiseoničnim radikalima ili sa ekscitovanim kiseonikom u plazmi [62]. U ovim procedurama, procesi oksidacije i pirolize se odigravaju u prisustvu vazduha ili čistog kiseonika. Nakon sagorevanja, analit je prisutan kao neisparljiva komponenta, kao gasovito ili isparljivo jedinjenje, što znači da produkti sagorevanja mogu biti rastvoreni i prevedeni u odgovarajući rastvor pre analitičkog određivanja.

Reakcije sagorevanja se odigravaju između dve supstance, goriva i oksidansa. Sagorevanje organskih supstanci je kompleksna i egzotermna reakcija, gde kao proizvodi reakcije uglavnom nastaju voda i ugljenik(IV)-oksid. Sagorevanje se može izvršiti u **otvorenim** ili **zatvorenim sistemima**. Kod otvorenih sistema, kiseonik se kontinuirano uvodi u sistem i na taj način omogućava sagorevanje uzorka. Kod zatvorenih sistema pritisak i temperatura u sistemu nakon sagorevanja, zavise od mase uzorka, početnog pritiska kiseonika, dimenzija suda za sagorevanje, kao i brzine reakcije između organskog matriksa i kiseonika.

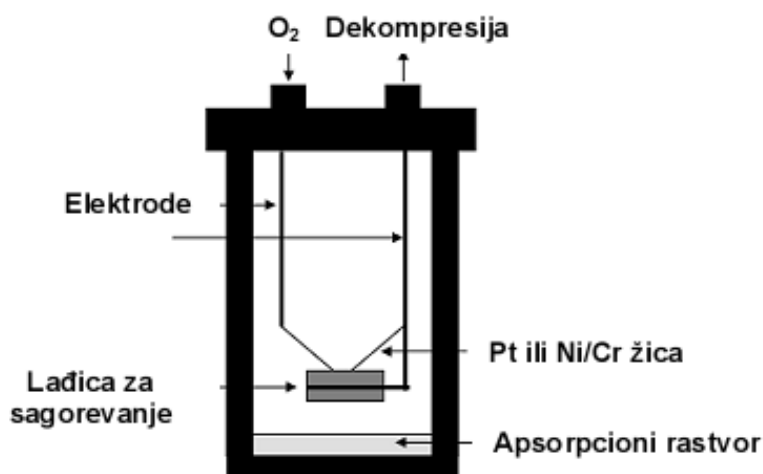
Sagorevanje uzorka počinje paljenjem, nakon čega se reakcija ubrzava i odvija dok se jedan od reaktanata ne utroši. U zatvorenim sistemima ako je brzina kojom se toplota tokom sagorevanja oslobađa veća od brzine kojom se ta toplota predaje okolini (kroz zidove suda), tada temperatura u sudu raste pa se reakcija dodatno ubrzava, usled čega raste i brzina reakcije a time i brzina oslobađanja toplote [63]. Na taj način, usled samo-ubrzavanja reakcije raste i pritisak u sudu. U zatvorenim sistemima za paljenje uzorka koriste se električna struja, infracrveno zračenje ili manuelno paljenje pomoću plamena [64].

**Sagorevanje u otvorenim sistemima** se primenjuje za uzorke sa visokim sadržajem ugljenika. Najčešći način sagorevanja uzoraka na ovaj način je u pećnicama na temperaturama do 500 °C. Iako se ova procedura i danas primenjuje, osnovni nedostaci su mogućnost gubitka analita isparavanjem i kontaminacija.

**Sagorevanje u zatvorenim sistemima** se odnosi na dve klasične tehnike, kiseoničnu bombu i kiseoničnu bocu. Pored navedenih klasičnih tehnika, u novije vreme se razvijaju metode gde se razaranje uzorka vrši pomoću mikrotalasa.

Sagorevanje uzoraka u **kiseoničnoj bombi** je metoda koja se uglavnom primenjuje za određivanje halogenih elemenata i sumpora u različitim organskim uzorcima, kao što su ugalj i leteći pepeo [65,66,67], uljani škriljci [66], otpad [68,69], nericiklirani automobilski delovi [70], biološki uzorci [71].

Na slici 4.15 shematski je prikazana konstrukcija kiseonične bombe. Kiseonična bomba je sud od nerđajućeg čelika, u kome uzorak sagoreva u prisustvu viška kiseonika, a gasoviti proizvodi se apsorbuju u odgovarajući rastvor koji je na dnu suda. Razlaganje organskog materija u kiseoničnoj bombi je potpuno i odvija se za nekoliko minuta. Sprašeni čvrst uzorak se tabletira i smešta iznad posude za sagorevanje. Paljenje uzorka se vrši puštanjem struje kroz žicu od Pt ili Ni/Cr legure, koja je provučena kroz sprašeni uzorak tokom tabletiranja. Krajevi žice su povezani sa elektrodama kroz koje se pušta struja. Ukoliko se sagoreva tečnost, tada se žica postavlja tako da blago dodiruje površinu tečnosti. Odgovarajuća zapremina apsorpcionog rastvora se sipa na dno kiseonične bombe, potom se bomba zatvara i puni kiseonikom do odgovarajućeg pritiska. Pritisak kiseonika u bombi je između 2,0 i 3,0 MPa.



Slika 4.15 Shematski prikaz kiseonične bombe [62]

Nakon sagorevanja uzorka i hlađenja bombe, bomba se dekompresuje otvaranjem odgovarajućeg ventila i otvara. Apsorpcioni rastvor se prebacuje u merni sud, svi delovi bombe se isperu i tako pripremljen rastvor se dalje analizira. Kako bi se ubrzalo hlađenje kiseonične bombe nakon sagorevanja, bomba se stavlja u vodeno [62,66,70] ili ledeno kupatilo [67]. U nekim slučajevima uzorku se dodaje pomoćno gorivo, kako bi se povećao stepen sagorevanja uzorka. Za tu namenu koriste se kerozin [66,68], 1-dodecanol [66], ulje [65], paraffin [67] ili smeša parafina i etanola [70].

Sagorevanje uglja u bombi pod visokim pritiskom u prisustvu kiseonika je relativno jednostavna metoda za razaranje uglja i prevođenje fluora i hlora u vodeni rastvor. Ova metoda je i standardna ASTM-ova (*engl.*-American Society for Testing and Materials) metoda za određivanje fluora [72] i hlora [73] u uglju. Iako je metoda razaranja uglja u kiseoničnoj bombi primenjivana za ugalj sa sadržajem pepela do 25 %, primena ove metode na uzorke sa većim sadržajem pepela zahteva dodatak benzoeve kiseline, kako bi se omogućilo dostizanje viših temperatura sagorevanja.

Kako bi se poboljšale performanse datih metoda, sagorevanje uglja se može izvršiti i u **kiseoničnoj boci**, odnosno, boci od kvarcnog stakla koja je napunjena kiseonikom (*engl.*-oxygen flask combustion, OFC). Geng i saradnici [74] su razvili metodu u kojoj se ugalj sagoreva u prisustvu katalizatorske smeše koju čine volfram(VI)-oksid i elementarni kalaj. Ugalj, nakon paljenja, sagoreva u platinskom tigli, koji je povezan sa zatvaračem boce. Izdvojena gasovita jedinjenja fluora se apsorbuju u vodi, koja je na dnu boce. Na ovaj način, sprečava se gubitak fluora, do koga može doći pri otvaranju kiseonične bombe.

**Sagorevanje pomoću mikrotalasa** (*engl.*-microwave-induced combustion, MIC) podrazumeva razlaganje organskih uzorka u zatvorenom sudu od kvarcnog stakla, koji je napunjen kiseonikom pod pritiskom, pri čemu se paljenje uzorka vrši pomoću mikrotalasnog zračenja. Nakon sagorevanja gasoviti proizvodi se apsorbuju u odgovarajući rastvor. Prednost metode je što je moguće primeniti refluks, kako bi se obezbedila potpuna ekstrakcija analita iz uzorka. Punjenje kvarcnog suda kiseonikom se

vrši preko ventila, koji služi i za ispuštanje viška kiseonika i gasovitih supstanci nakon sagorevanja.

Sagorevanje pomoću mikrotalasa Flores i saradnici [75] su primenili u cilju određivanja halogenih elemenata u uglju. Oko 500 mg uzorka se može sagoreti u prisustvu kiseonika za kratko vreme (manje od minut). Refluks je primenjen u cilju potpunog izdvajanja halogena iz uglja. Kao apsorpcioni rastvor je upotrebljen 50 mM rastvor amonijum-karbonata. Kocentracija halogenid-jona u apsorpcionom rastvoru je određena jonskom-hromatografijom, a rezultati su upoređeni sa ICP-OES i ICP-MS metodama. Prednost metode je što se sagorevanje vrši u mikrotalasnoj pećnici, koja omogućava istovremeno razaranje osam uzoraka. Za određivanje broma i joda u uglju i atmosferskim česticama Sun i saradnici [76] su za mikrotalasnu digestiju uzoraka koristili smešu  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nakon digestije supstance u apsorpcionom rastvoru su dodatno oksidovali natrijum-persulfatom. Sadržaj bromida i jodida je određen indukovanom spregnutom plazmom - masenom spektrometrijom. Mikrotalasnu digestiju uzoraka uglja i koksa Gao i saradnici [77] su primenili u cilju pripreme uzoraka za istovremeno određivanje arsena, broma i joda. Za mikrotalasnu digestiju uzoraka upotrebljena je smeša  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Analiti u apsorpcionom rastvoru su naknadno oksidovani persulfatom, a koncentracija analita je određena primenom ICP-MS metode.

### **Sagorevanje uglja sa Eška smešom**

Smeša magnezijum-oksida i natrijum-karbonata u masenom odnosu 2:1 predstavlja Eška smešu. Određivanje hlora Eška smešom je standardna britanska metoda za određivanje ukupnog hlora u uglju [78]. Na dno tigla se odmeri oko 0,5 g Eška smeše, potom se stavi smeša uglja i Eške, a sve prekrije sa još oko 1 g Eška smeše. Eška se postavlja na dno tigla kako ne bi došlo do reakcije uglja sa silicijumom iz porcelanskog tigla. Gornji sloj Eške sprečava isparavanje jedinjenja hlora tokom žarenja uglja. Smeša uglja i Eška smeše se žari na  $675\text{ }^\circ\text{C}$ , tokom dva sata. Ostatak žarenja se nakon hlađenja rastvari u vreloj destilovanoj vodi i filtrira.



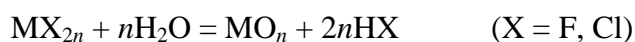
Princip određivanja fluora Eška smešom je isti kao i određivanje hlora. Jedina razlika se ogleda u režimu i dužini žarenja. Smeša uglja i Eške se najpre zagreje do 400 °C, na toj temperaturi žari 30 minuta, a potom zagreje do 675 °C i žari sedam sati.

### **Pirohidroliza**

Izdvajanje fluora i hlora iz čvrste supstance alkalnim topljenjem, sagorevanjem u kiseoničnoj bombi ili sa Eška smešom, uglavnom je praćeno spektrofotometrijskim ili potenciometrijskim određivanjem ovih elemenata u rastvoru. Iako su mnoge od navedenih metoda za pripremu uzorka, standardne metode, one su istovremeno kompleksne, dugotrajne (uglavnom metode koje se zasnivaju na topljenju), često ne dovode do kompletnog razaranja uzoraka, može doći do gubitka fluorida pri otvaranju bombi, ili do gubitka usled isparavanja elemenata zbog ne adekvatne temperature žarenja [79].

Hidroliza na visokim temperaturama, pirohidroliza, brzo oslobađa halogene elemente kao gasovite halogenovodonične kiseline. Termin pirohidroliza je usvojen za opisivanje hidrolitičkih reakcija, čije konstante ravnoteže i brzine reakcije se znatno povećavaju na povišenim temperaturama. Pirohidrolitički postupak za određivanje fluora prvi put je upotrebljen 1954. godine od strane Warf-a i saradnika [80]. Po ovom postupku, vodena para je propušтана preko zagrejanog uzorka u platinskoj aparaturi. Izdvojena gasovita jedinjenja su potom kondenzovana, a fluoridi u kondenzatu su određeni titrimetrijski. Pirohidrolitička reakcija za mnoge fluorida je spora i odigrava se na temperaturi od oko 1000 °C [81]. Warf je u svojim radovima zaključio da se fluoridi mogu podeliti u dve grupe: a) one koji se brzo (lako) pirohidrolizuju i b) one koji se sporo pirohidrolizuju. Fluoridi alkalnih i zemnoalkalnih metala se ubrajaju u drugu grupu. Treba napomenuti da se značajne razlike u brzini pirohidrolizovanja javljaju između NaF i minerala fluorita (CaF<sub>2</sub>) koji se najteže pirohidrolitički razlaže.

Jednačina reakcije u opštem obliku, koja opisuje promene pri pirohidrolizi je:



Brzina reakcije se povećava u prisustvu nekih oksida, kao što su oksidi uranijuma, vanadijuma, silicijuma, aluminijuma i volframa [81]. U literaturi su prikazane različite katalizatorske smeše, koje variraju po sastavu i efikasnosti. Obično se katalizatorske smeše sastoje od kiselih oksida, koji određenim heterogenim izmenjivačkim mehanizmima reaguju sa fluoridima iz čvrste matrice, što rezultuje izdvajanjem fluorida u obliku isparljivih jedinjenja, najčešće u obliku fluorovodonične kiseline. Pored oksida, kao katalizatori pirohidrolitičkih reakcija korišćeni su natrijum- i litijum-divolframat [82], smeša silikagela, volfram(VI)-oksida i kalijum-dihidrogenfosfata [83]. U nekim slučajevima preko zagrejanog uzorka puštana je smeša pare i oksidativnog gasa, najčešće kiseonika [60,84], u prisustvu katalizatora, a izdvojeni halogenovodonici su kondenzovani ili skupljeni u razblaženom alkalnom rastvoru. Umesto smeše vodene pare i kiseonika, Dressler i saradnici [85] koristili su smešu vodene pare i vazduha.

Od 1954. godine kada je pirohidroliza prvi put primenjena od strane Warf-a i saradnika, predložene su neke modifikacije. Relativno visoka temperatura i koroziono dejstvo rastvora fluorovodonične kiseline na metal i staklo, uslovile su upotrebu otpornih materijala kao što su kvarc, platina, nerđajući čelik, nikl, platina, porcelan i keramika. Za zagrevanje uzoraka mogu se koristiti cevaste [60,82,84] ili indukcione peći [83], kao i plamenici [85,86].

Pirohidroliza je posebno pogodna za analizu čvrstih uzoraka, pošto se fluor i hlor mogu direktno izdvojiti iz uzorka bez prethodne pripreme. Iz tog razloga, pirohidroliza omogućava rad sa velikim brojem uzoraka, pošto nema potrebe za dugotrajnim žarenjem, sagorevanjem, rastvaranjem i filtriranjem, što značajno produžava pripremu uzoraka za dalje merenje. Pirohidrolitička metoda je standardna ASTM-ova metoda za određivanje fluora u uglju [87]. Nakon pirohidrolize, koncentracija fluorida u rastvoru se određuje jon-selektivnom elektrodom ili jonskom hromatografijom. Treba napomenuti da se potenciometrijski fluoridi mere kombinacijom metode standardog dodatka i gravimetrije, što u određenoj meri produžava vreme analize. Granica detekcije standardne metode je 20 mg/kg, a relativna standardna devijacija manja od 5 %.

## 5 POSTAVKA EKSPERIMENTA

### 5.1 Hemikalije i reagensi

U toku izrade ove disertacije korišćene su sledeće hemikalije (sve p.a. stepena čistoće):

- NaF (Merck, Nemačka) - korišćen je za pripremanje standardnog rastvora fluorida za merenje jon-selektivnom elektrodom i mešovito standardnog rastvora;
- NaCl (Alkaloid, Makedonija) - korišćen je za pripremanje mešovito standardnog rastvora;
- NaBr (Merck, Nemačka) - korišćen je za pripremanje mešovito standardnog rastvora;
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Fluka, Češka) - korišćen je za pripremu mobilne faze za određivanja jonskom hromatografijom kao 3 mmol/dm<sup>3</sup> rastvor;
- NaHCO<sub>3</sub> (Alkaloid, Makedonija) - korišćen je za pripremanje mobilne faze za jonsku hromatografiju kao 0,5 mmol/dm<sup>3</sup> rastvor;
- 1,2-diammincikloheksanteterasirćetna kiselina (CDTA) u obliku dinatrijumove soli (Merck, Nemačka) - upotrebljena je za pripremanje rastvora TISAB-a za merenje fluorid-selektivnom elektrodom;
- CH<sub>3</sub>COOH (Zorka-Pharm, Srbija) – glacijalna sirćetna kiselina je potrebna za pripremanje rastvora TISAB-a;
- NaOH (Merck, Nemačka) - pripreman je 5 mol/dm<sup>3</sup> rastvor za podešavanje pH vrednosti rastvora TISAB-a; rastvor koncentracije 1 mol/dm<sup>3</sup> je korišćen kao apsorpcioni rastvor u kiseoničnoj bombi;
- NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (Merck, Nemačka) - amonijum-vanadat je žaren 4 sata [85] u cilju dobijanja V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> koji je korišćen kao katalizator;
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, Nemaka) - razblaživanjem 35 %-tnog rastvora, gustine 1,13 g/cm<sup>3</sup> pripremani su radni rastvori masenog udela 0,5 i 1,0 %;
- Parafinsko mineralno ulje (Fluka, Nemačka) - korišćeno kao pomoćno gorivo za sagorevanje uglja;
- O<sub>2</sub> (Messer, Nemačka) - korišćen je za punjenje kiseonične bombe;

- Mešoviti standardni rastvor anjona (Multi-Component Anion Mix 2, IC-MAN-02-1, AccuStandard, USA) - korišćen je za konstruisanje kalibracionih krivih za hromatografsko određivanje i sadržao je u smeši fluoride, hloride, nitrate, bromide, fosfate i sulfate.

Za potenciometrijsko i hromatografsko određivanje anjona potrebni su sledeći rastvori:

- Osnovni standardni rastvor fluorida,  $R=1000 \text{ mg/dm}^3$ , pripremljen je rastvaranjem potrebne mase NaF u merni sud od  $1 \text{ dm}^3$ . Natrijum-fluorid je prethodno sušen jedan sat na temperaturi od  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sukcesivnim razblaživanjem osnovnog standardnog rastvora, za konstruisanje kalibracione krive za potenciometrijska merenja pripremljeni su rastvori sledećih koncentracija (u  $\text{mg/dm}^3$ ): 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0 i 10.
- Za konstruisanje kalibracione krive metodom jonske hromatografije pripremljeni su multivarijantni standardni rastvori C1 ( $1 \text{ mg/dm}^3 \text{ F}^-$ ,  $2 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cl}^-$ ,  $4 \text{ mg/dm}^3 \text{ Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $6 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$ ), C2 ( $5 \text{ mg/dm}^3 \text{ F}^-$ ,  $10 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cl}^-$ ,  $20 \text{ mg/dm}^3 \text{ Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $30 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$ ) i C3 ( $10 \text{ mg/dm}^3 \text{ F}^-$ ,  $20 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cl}^-$ ,  $40 \text{ mg/dm}^3 \text{ Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $60 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$ ), razblaživanjem osnovnog mešovitog standardnog rastvora.
- Rastvor mešovitog pufera (TISAB-a) za merenje fluorid-selektivnom elektrodom pripremljen je rastvaranjem 58 g NaCl, 4 g CDTA i 57 mL glacijalne  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u  $500 \text{ cm}^3$  destilovane vode. Dodavanjem  $5 \text{ mol/dm}^3$  rastvora NaOH pH vrednost je podešena na 5,2 i rastvor razblažen do  $1 \text{ dm}^3$ .

## 5.2 Ugalj

Određivanje halogena u uglju je sprega adekvatnog izdvajanja ovih elemenata iz kompleksne čvrste matrice, prevođenja u vodeni rastvor i merenja jonske koncentracije. Osnovni cilj disertacije je razvoj metode koja će omogućiti da se halogeni elementi jedinstvenom metodologijom izdvoje iz uglja i prevedu u vodeni rastvor. U tom smislu ispitivana je metoda sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi. Sadržaj anjona u rastvoru je ispitivan metodama visoke osetljivosti kao što su direktna potenciometrija, jon-selektivnim elektrodama (JSE) i jonskom hromatografijom (IC). Na taj način se težilo

izboru odgovarajuće metodologije koja obuhvata pripremu uzorka i merenje sadržaja anjona u rastvoru, koja je primenjena za određivanje ukupnog sadržaja halogena u uglju.

Težište rada bilo je usmereno na metodu sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi u cilju prevođenja fluora, hlora i broma u vodeni rastvor. U cilju razvoja i ispitivanja uticaja izabranih parametara na metodu sagorevanja u kiseoničnoj bombi, preliminarna ispitivanja su urađena sa dva interna standarda uglja. Standardni uzorci uglja su označeni sa EPS1 i EPS2. Sadržaj pepela, vlage i nekih makro i mikro elemenata za standardne uzorke uglja prikazani su u tabeli 5.1. Sadržaj fluora i hlora u internim referentnim uzorcima uglja određen je standardnim metodama [73,87].

Tabela 5.1 Tehnička i silikatna analiza internih standardnih uzoraka uglja

Parametar	vlaga	pepeo	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Cl
	%										mg/kg	
EPS1	9,40	27,70	15,7	10,3	0,68	3,0	0,21	0,72	0,01	1,2	167	145
EPS2	10,80	29,80	19,3	8,4	0,65	4,3	0,19	0,36	0,01	2,4	150	66

Sertifikovani referentni materijali, BCR460 i NIST1632c, kao i interni standardni uzorci uglja su korišćeni i za ispitivanje preciznosti i reproduktivnosti metode sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi.

### 5.3 Metode za određivanje koncentracije halogenid-jona u rastvoru

Nakon odgovarajuće pripreme uglja, koncentracija fluorid-, hlorid- i bromid-jona u rastvoru je merena primenom jonske hromatografije. Rezultati određivanja fluorid-jona jonskom hromatografijom su upoređeni sa potenciometrijskim određivanjem, jon-selektivnom elektrodom. Ove dve metode su deo uobičajene laboratorijske prakse, visoko osetljive i pouzdane.

### 5.3.1 Određivanje fluorida jon-selektivnom elektrodom

Sva potenciometrijska merenja su rađena na pH-jon metru C830 (Consort, Belgija), prikazanom na slici 5.1. Koncentracija fluorida u rastvoru merena je kombinovanom fluorid-selektivnom elektrodom (tip ISE27B) [88]. Uređaj C830 je dvokanalni, što je omogućilo da se istovremeno meri i pH vrednost apsorpcionog rastvora nakon sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi. Tačnije, omogućeno je paralelno kontrolisanje pH pri merenju koncentracije fluorid-jona [89,90].



Slika 5.1 pH-jon metar za merenje koncentracije jona jon-selektivnim elektrodama u ovom radu

Pre svakog merenja, elektroda je aktivirana držanjem tokom jednog sata u  $10 \text{ mg/dm}^3$  rastvora fluorida. Kalibraciona kriva je snimana svaki put pre merenja u rastvoru uzoraka, na način opisan u delu 4.2.

U cilju kontrolisanja jonske jačine i podešavanja pH vrednosti, rastvori standarda i uzoraka su mešani sa rastvorom TISAB-a u odnosu 1:1 (v/v) pri merenju fluorid-selektivnom elektrodom. Rastvori su odmeravani u odgovarajuće plastične čaše, ubačeno je magnetno jezgro, podešena brzina mešanja i potencijal očitavan posle pet minuta. Kako bi se izbegao uticaj različite matrice rastvora standarda u odnosu na uzorke, koncentracija fluorida je određena metodom jednostrukog standardnog dodatka. Koncentracija fluorid-jona je izračunavana prema jednačini 4.2.8 (poglavlje 4.2).

### 5.3.2 Određivanje halogenid-jona jonskom hromatografijom

Izabrani instrument, koji je korišćen u radu je Metrohm 761 Compact IC (Methrom Ion Analysis, Herisau, Switzerland) model koji je prikazan na slici 5.2. Zaštitna (Metrosep A Supp 1) i separaciona kolona (Metrosep A Supp 1 anion-exchange column (250x4.6 mm) za razdvajanje jona su sačinjene od iste polimerne smole za anjonsku izmenu, opremljene anjonskim samoregenerišućim supresorom model Metrohm Suppressor Module sa očekivanom provodljivošću šuma od 5 - 15  $\mu\text{S}$ . Kao detektor korišćen je model Metrohm conductivity detector koji je bio termostatiran. Kontrola rada instrumenta, snimanje i evaluacija hromatograma je rađena pomoću programskog paketa The Metrodata IC Net 2.3 software. Eluent koji je korišćen za razdvajanje anjona na ovoj koloni je 3  $\text{mmol}/\text{dm}^3$  rastvor natrijum-karbonata. Protok mobilne faze je bio 1  $\text{cm}^3/\text{min}$ , injektirana zapremina 20  $\mu\text{L}$ , a vreme analize 20 minuta. Rastvori standarda i uzoraka su pre injektiranja filtrirani kroz celulozni membranski filter od 0,45  $\mu\text{m}$  (Phenomenex Inc., USA).



Slika 5.2 Metrom 761 Compact IC za jonsku hromatografiju korišćen u ovom radu

Da bi se precizno odredila koncentracija anjona u rastvoru, konstruisana je kalibraciona kriva, koja prikazuje koncentracije standardnih rastvora anjona u odnosu na njihove

odgovarajuće površine, a površine se izračunavaju prema hromatografu dobijenom prema njihovim specifičnim provodljivostima (u  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

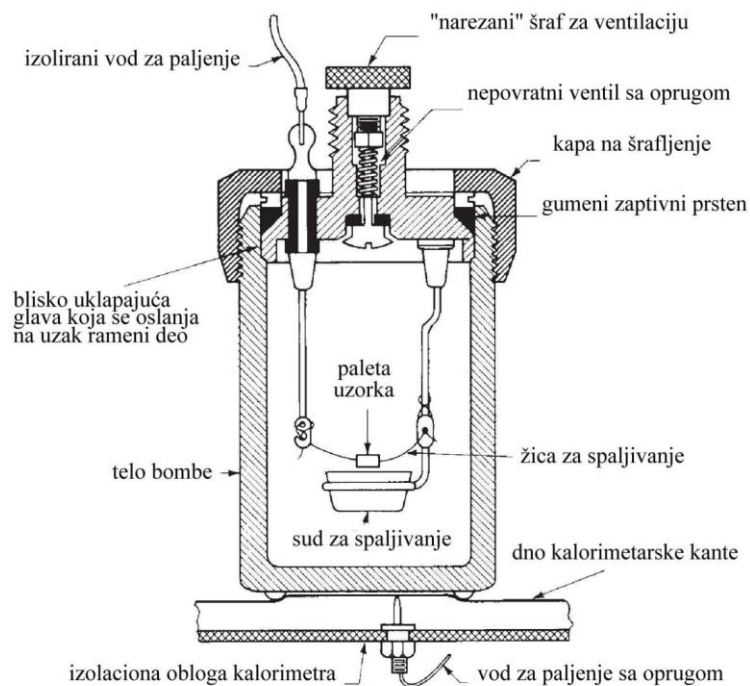
## 5.4 Sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi

Reakcije sagorevanja se odigravaju između dve komponente, goriva i oksidansa. Sagorevanje organske supstance je kompleksna i egzotermna reakcija, gde kao proizvodi sagorevanja nastaju  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Kako bi sagorevanje bilo potpuno, potrebno je da se reakcija odigrava u višku oksidansa. Za sagorevanje u kiseoničnoj bombi kao oksidans se koristi kiseonik, a višak kiseonika se obezbeđuje punjenjem bombe kiseonikom pod određenim pritiskom.

Delovi kiseonične bombe su prikazani na slici 5.3, a u ovom radu korišćena je kiseonična bomba proizvođača Parr (1108 Oxygen Combustion bomb, Parr Instrument Company, USA) unutrašnje zapremine  $340\text{ cm}^3$ . Na držaču koji se postavlja na vrh bombe nalaze se elektrode, pri čemu se jedna od elektroda nastavlja u prsten na koji se postavlja odgovarajuća posuda za sagorevanje. U posudu su mogu odmeriti tečni uzorci ili se iznad nje postavlja čvrst uzorak u obliku tablete (pastile). Najpre se izmeri 10 cm žice za paljenje, koja se na svom središnjem delu savije u spiralu. Žica se savije kako bi se obezbedio bolji kontakt između žice i tabletiranog uzorka. Određena masa uzorka se odmeri na analitičkoj vagi i tabletira tako da je žica za paljenje postavljena kroz tabletu. Potom se krajevi žice vezuju za elektrode i tabletirani uzorak postavlja iznad posude za sagorevanje.

U kiseoničnu bombu se najpre odmeri odgovarajuća zapremina apsorpcionog rastvora, a potom se postavi držač za elektrode i boca zatvori poklopcem. Na poklopcu postoje odvojeni ventili za punjenje kiseonikom i ventil za dekompresiju i ispuštanje gasova. Ventil za dekompresiju se ostavi otvorenim i najpre se nekoliko minuta propušta kiseonik kroz bombu u cilju uklanjanja vazduha. Potom se zatvori ventil za dekompresiju i bomba napuni kiseonikom pod određenim pritiskom.

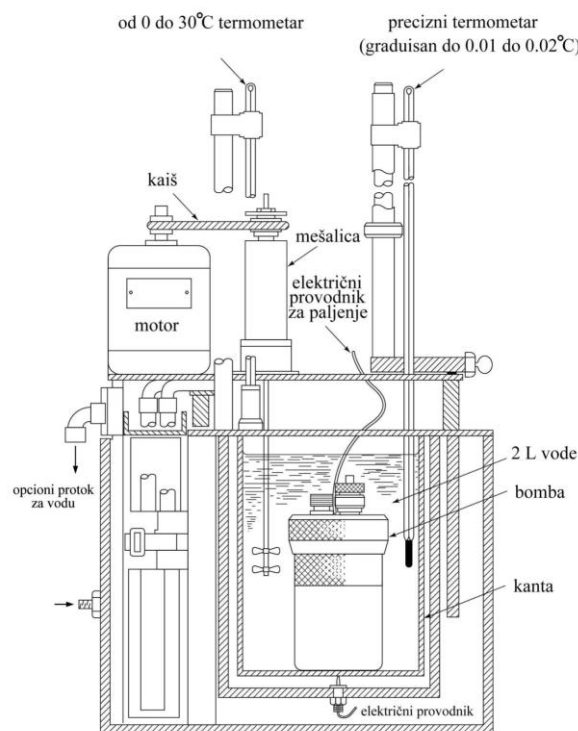




Slika 5.3 Kalorimetarska bomba [91]

Elektrode kiseonične bombe se povežu sa sistemom za paljenje i bomba se potom postavlja u kalorimetarski sud, koji je napunjen vodom. U kalorimetarski sud su uronjeni mešalica i termometar. Usled odigravanja reakcije u kiseoničnoj bombi, oslobođena toplota se predaje vodi u kalorimetarskom sudu, što je praćeno povećanjem temperature vode. Kalorimetrijski sud je od okoline izolovan kalorimetrijskom oblogom, a da bi se sprečila razmena toplote između kalorimetrijskog suda i okoline, između suda i obloge je vazduh, koji se smatra lošim provodnikom toplote. Ovakav kalorimetar je prikazan na slici 5.4 i naziva se neadijabatski kalorimetar [92].

Kiseonična bomba u kalorimetru osim što služi za sagorevanje i pripremu uzoraka uglja za analizu halogena, omogućava i da se istovremeno prati toplota sagorevanja. Iz tog razloga nakon postavljanja bombe u kalorimetrijski sud, temperatura se beleži na svaki minut dok se ne ustali. Nakon paljenja uzorka, temperatura se beleži na 15 sec dok se ne završi sagorevanje, što se vidi na osnovu promene temperature, a zatim još pet minuta kako bi se grafičkom metodom jednakih površina odredile početna i krajnja temperatura sagorevanja [92].



Slika 5.4 Kalorimetar [91]

Kiseonična bomba se potom izvadi iz kalorimetra, i stavi u ledeno kupatilo kako bi se ohladila. Nakon hlađenja otvori se ventil za dekompresiju tako da zaostali gasovi lagano izađu iz bombe i da se pritisak u bombi izjednači sa spoljašnjim. Nakon toga se bomba otvara, vadi se držač elektroda i skida posuda za sagorevanje. Apsorpcioni rastvor iz bombe se prebaci u merni sud određene zapremine, ispere se unutrašnjost bombe, držač elektroda i elektrode destilovanom vodom nad mernim sudom, a merni sud se potom dopuni do crte. Izmeri se na analitičkoj vagi ostatak od sagorevanja, i dužina zaostale žice za paljenje.

## 5.5 Eksperimentalni dizajn

Izvođenje eksperimenata predstavlja način da se ispitaju karakteristike nekog procesa ili sistema. Date karakteristike obično zavise od nekoliko faktora, a zadatak eksperimentatora je da odredi uticaj tih faktora na neku od izlaznih karakteristika sistema (prinos, kvalitet, itd). Najjednostavniji matematički opis, odnosno model sistema je funkcija:

$$y = f(x,p) \quad (5.5.1)$$

gde je  $y$ -odgovor sistema koji zavisi od nezavisno promenljive  $x=(x_1, x_2, x_3... x_n)$ , pri čemu je  $p=(p_1, p_2, p_3...p_n)$  nepoznat parametar. Odgovor sistema  $y$ , analizira se kao funkcija nezavisno promenljivih  $x$ . U svakom sistemu susrećemo se sa dve ili više nezavisno promenljive (na primer, koncentracija reagenasa, pH, vreme trajanja reakcije, itd.) i one ograničavaju zavisno promenljivu veličinu koja predstavlja odgovor sistema na date eksperimentalne uslove. Nezavisno promenljive nazivaju se faktorima, a broj načina na koji variraju promenljive obično se naziva brojem nivoa faktora (na pr. pH 4 i pH 7 su dva nivoa faktora pH).

Serije testova koje uključuju promene polaznih varijabila sistema izvode se kako bi promene u odgovoru sistema mogle da budu identifikovane. Postoje dve eksperimentalne strategije koje se u ovu svrhu koriste: promena jednog faktora uz uslov da su ostali faktori konstantni i primena eksperimentalnog dizajna [93]. Do dvadesetih godina prošlog veka efekat više faktora na odgovor sistema ispitivan je isključivo pristupom „one factor at a time”. Pri ovakvom izvođenju eksperimenata svi faktori osim jednog obično su održavani na niskom nivou, a odgovor sistema je zatim procenjivan na niskom i visokom nivou faktora čiji se efekat ispituje. Smatralo se da se istovremenom promenom nivoa više faktora ne može uočiti efekat pojedinog faktora. Sistematska promena jednog faktora, dok se svi ostali održavaju na nekom konstantnom nivou, postepeno dovodi do definisanja individualnog optimuma datog faktora. Glavni nedostaci ove strategije su nemogućnost da se uoče interakcije između različitih faktora, teškoće u pronalaženju pravog optimuma sistema i neophodnost izvođenja velikog broja eksperimenata.

Eksperimentalni dizajn predstavlja sistematični metod u planiranju eksperimenata kako bi oni bili izvedeni na dobro organizovan i efikasan način. Britanski naučnik, R. A. Fisher [94] započeo je 1925. godine razvoj metoda statističkog eksperimentalnog dizajna, kod koga se svi faktori menjaju istovremeno. Da bi se ovakav pristup uspešno primenio u dizajniranju i analizi eksperimenata potrebno je da se:

- utvrde glavni ciljevi eksperimenta,

- izaberu faktori čiji će uticaj biti analiziran, definiše opseg unutar kog će se varirati vrednosti faktora, kao i specifični nivoi faktora pri kojima će se izvoditi eksperimenti,
- izaberu izlazne karakteristike sistema koje će davati korisne informacije o ispitivanom procesu,
- izvrši izbor odgovarajućeg eksperimentalnog dizajna (najčešće pomoću interaktivnih statističkih softvera, na osnovu broja faktora i drugih ulaznih podataka),
- eksperimenti urade uz pažljivu kontrolu svih faktora prema odabranom dizajnu,
- dobijeni rezultati analiziraju statističkim metodama,
- izvedu odgovarajući zaključci.

Korišćenjem ovakve metodologije, razlikuju se dva osnovna pristupa primene eksperimentalnog dizajna. Jedan pristup se koristi u početnoj fazi istraživanja i daje odgovor na pitanje koji faktori imaju najveći uticaj na odgovor sistema i da li postoji sinergizam između faktora. Drugi pristup, sledi nakon prvog i omogućava da se odrede optimalni uslovi za funkcionisanje sistema [95]. Pošto se eksperimentalni dizajn zasniva na korišćenju matematičkih modela, generisani modeli se evaluiraju kroz analizu varijansi (*engl.*-analysis of variance, ANOVA).

Metode eksperimentalnog dizajna često se koriste u industriji za empirijsku analizu veze između polaznih varijabla i finalnog proizvoda [96], u analitičkoj hemiji za optimizaciju metoda [86,97], u preparativnoj hemiji pri ispitivanju uticaja parametara sinteze na svojstva proizvoda [98,99], u izučavanju sorpcionih procesa [100], optimizaciji procesa prečišćavanja otpadnih voda [101,102], itd.

Najznačajniji korak predstavlja pravilan izbor odgovarajućeg eksperimentalnog dizajna (faktorski, fracionisani faktorski dizajn, crtanje površine odgovora), a on je pre svega uslovljen brojem faktora.

Ukoliko performansa sistema zavisi od svega nekoliko faktora, potpun faktorski dizajn predstavlja pravilan izbor eksperimentalnog dizajna. Povećanjem broja faktora koji

utiču na odgovor sistema, povećava se i broj eksperimenata potrebnih za evaluaciju faktora. Problem je rešen smanjenjem broja nivoa u oblasti od interesa za svaku promenljivu na dva nivoa (niski i visoki). Time broj eksperimenata za potpun faktorski dizajn koji obuhvata  $n$  faktora i dva nivoa za svaki faktor iznosi  $2^n$ . Faktorski dizajn zanemaruje činjenicu da su neke promenljive kontinualne a neke diskretne [103]. Ako je promenljiva kontinualna, rezultati analize znatno zavise od izbora faktorskih nivoa pri kojima se izvode eksperimenti. Postoji verovatnoća da se ispitivanja odvijaju pri dva veoma bliska nivoa, kada se efekat faktora na odgovor sistema pokazuje kao zanemarljiv, ili pri dva veoma udaljena nivoa, kada se optimalni nivo faktora može potpuno promašiti. Zbog toga je za izbor oblasti od interesa i nivoa faktora u okviru te oblasti neophodno iskustvo eksperimentatora i dobro poznavanje procesa. U potpunom faktorskom dizajnu ispituju se sve moguće kombinacije faktora, pri svim nivoima. Dobijeni eksperimentalni rezultati služe za procenu uticaja pojedinih faktora, kao i za procenu interakcije između faktora. Ukoliko su faktori međusobno zavisni, efekat jednog faktora menja se zavisno od kombinacije ostalih faktora. Efekta faktora definiše se kao promena u odgovoru sistema izazvana promenom nivoa faktora.

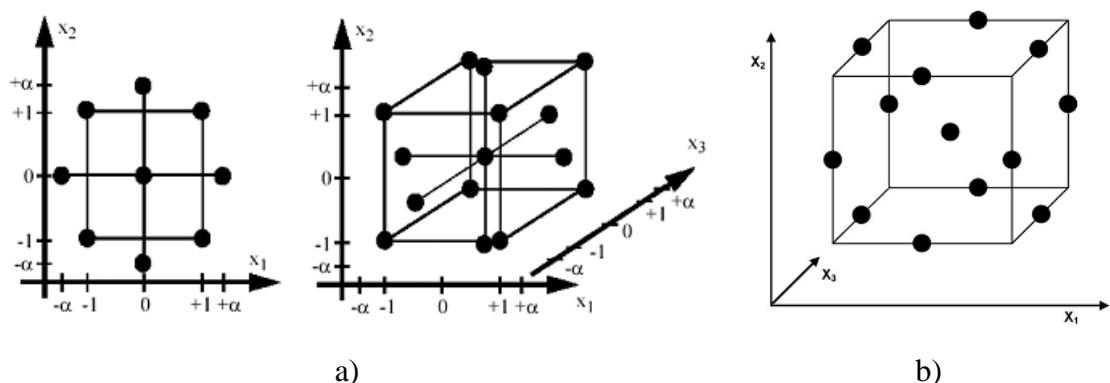
Ako je broj faktora koji utiču na odgovor sistema veliki, primena potpunog faktorskog dizajna postaje neadekvatna. Na primer, ukoliko performansa sistema zavisi od 6 faktora, za potpun faktorski dizajn potrebno je izvesti  $2^6=64$  eksperimenata. U ovakvom dizajnu od mogućih 63 stepena slobode, samo 6 se odnose na efekte samih faktora, 15 na interakcije između 2 faktora, a preostalih 42 stepena slobode su povezana sa interakcijama između 3 i više parametara. Ukoliko se pretpostavi da su interakcije višeg reda zanemarljive, informacije o efektima faktora i interakcijama nižeg reda mogu se dobiti izvođenjem jednog dela eksperimenata potrebnih za potpun faktorski dizajn. Ovakav dizajn naziva se **frakcionisani faktorski dizajn (FFD)**, i najčešće se koristi za takozvane „screening” eksperimente. Ovi eksperimenti se primenjuju u najranijoj fazi nekog istraživanja, kada je potrebno selektovati faktore koji najviše utiču na sistem, a čiji nivoi mogu biti optimizovani u kasnijim fazama rada [104]. Zbog toga je pogodan za početnu fazu evaluacije nekog sistema, kada želimo da saznamo malo o velikom broju faktora, odnosno da odredimo najuticajnije faktore [105,106]. Za svaki faktor definišu se dva nivoa (niski i visoki), a region od interesa treba da je što širi. U kasnijim

fazama, kada se selektuju važni faktori, regioni od interesa se sužavaju i na kraju definišu optimumi. Frakcionisani faktorijski dizajn predstavlja deo potpunog faktorijskog dizajna, u kome se ukupan broj eksperimenata smanjuje za faktor  $p$  prema  $2^{n-p}$  dizajnu [107].

U praksi se, korišćenjem statističkih softvera (na primer MINITAB) dobijaju matrice sa rasporedom nivoa faktora. Eksperimenti se zatim izvode nasumičnim redosledom kako bi se smanjila verovatnoća da nekontrolisani faktori utiču na rezultat. Glavni efekat predstavlja meru prosečne promene izlaznog signala pri promeni vrednosti faktora između dve krajnje vrednosti.

Nakon primene frakcionisanog faktorijskog dizajna i određivanja najznačajnijih faktora, pristupa se optimizaciji proces. Za definisanje optimuma uglavnom se koristi metodologija odgovora površina (*engl.*-response surface methodology, RSM). Metodologija odgovora površine je multivarijantna tehnika koja matematički povezuje ispitivani eksperimentalni domen sa teorijskim dizajnom kroz funkciju odgovora. Za modelovanje odgovara površina najčešće se koriste dva pristupa, centralni kompozitni dizajn (*engl.*-central composite design, CCD) ili Box-Behnken dizajn. Ispitivani parametri koji se optimizuju imaju tri ili pet nivoa, ali se sve moguće kombinacije ne pojavljuju u matrici sa rasporedom nivoa faktora [108].

Centralni kompozitni dizajn, sadrži ugrađeni faktorijski ili frakcionisani faktorijski dizajn sa centralnim tačkama koje se uvećavaju grupom aksijalnih tačaka, koje omogućavaju da se uradi procena zakrivljenja na površinskom dijagramu. Centralni kompozitni dizajn, kao što je prikazano na slici 5.5a, sadrži dva puta više aksijalnih tačaka u odnosu na broj ispitivanih parametara. To znači da aksijalne tačke predstavljaju nove nivoe (niski i visoki) za svaki ispitivani parametar. Box-Behnken dizajn predstavlja alternativu centralnom kompozitnom dizajnu. Kod Box-Behnken-ovog dizajna prikazanog na slici 5.5b, svaki ispitivani faktor ima tri nivoa, tako da kombinacijom frakcionisanog faktorijskog i nepotpunog blokovskog dizajna, ispitivanje se vrši izbegavajući ispitivanje površine u ekstremnim vrednostima (u uglovima prostora) [109].



Slika 5.5 Prikaz tačaka koje odgovaraju eksperimentima koji se izvode primenom:  
 a) centralnog kompozitnog dizajna [110]; b) Box- Behnken-ovog dizajna [111]

### 5.5.1 Eksperimentalni dizajn sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi

Sagorevanjem uglja, organska jedinjenja se razlažu dajući uglavnom ugljenik(IV)-oksid i vodu, a azot i sumpor se izdvajaju u obliku odgovarajućih oksida. Halogeni elementi pri sagorevanju uglja isparavaju u obliku odgovarajućih halogenovodonika.

Korišćenjem frakcionisanog faktorijskog dizajna, ispitivan je uticaj šest parametara (faktora) na sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi i izdvajanje fluora, hlora i broma u obliku halogenovodonika. Za svaki parametar izabrana su dva nivoa: minimalni (-1) i maksimalni (+1). U Tabeli 5.2, sistematizovani su parametri i njihovi nivoi.

Tabela 5.2 Eksperimentalni faktori i njihovi nivoi

Br.	Parametar	Nivo 1 kodirana vrednost (-1)	Nivo 2 kodirana vrednost (1)
1	Pritisak kiseonika, MPa	1,5	2,5
2	$m(\text{V}_2\text{O}_5)/m(\text{uglja})$	0	0,5
3	Apsorpcioni rastvor	H <sub>2</sub> O	NaOH, 1 mol/dm <sup>3</sup>
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	0	1,0
6	Vreme hlađenja bombe	5	25
7	Pomoćno gorivo (parafinsko ulje), $\mu\text{L}$	0	100

Pri reakciji sagorevanja organska supstanca se razlaže u reakciji sa kiseonikom na visokoj temperaturi. Da bi se obezbedio dovoljan višak kiseonika za reakciju sagorevanja, ispitan je uticaj kiseonika pri početnim pritiscima kiseonika u bombi od 1,5 i 2,5 MPa. Kao katalizator izabran je vanadijum(V)-oksid zbog svoje velike aktivnosti [85]. Cilj primene vanadijum-pentoksida je utvrditi uticaj katalizatora na sagorevanje u kiseoničnoj bombi organskih i neorganskih jedinjenja halogenih elemenata. Ugalj koji je ispitan u ovom radu je lignit iz basena Kolubara. Karakteristike ovog uglja su visok sadržaj isparljivih materija, visok sadržaj vlage i nizak sadržaj sumpora, srednji sadržaj pepela i visoka toplotna vrednost. Mada je ugalj sagorljiva supstanca, kako bi se obezbedilo što potpunije sagorevanje i razlaganje neorganske materije ispitan je uticaj pomoćnog goriva. Kao pomoćno gorivo je korišćeno parafinsko mineralno ulje. Ulje je uzorcima dodavano neposredno pre sagorevanja, na tabletirani uzorak, a pre punjenja bombe kiseonikom.

Nakon sagorevanja uzorka uglja, ispitivani analiti su prisutni u obliku gasovitih jedinjenja, pa se mogu apsorbovati u odgovarajućem rastvoru pre analitičkog određivanja. Apsorpcija izdvojenih gasovitih jedinjenja halogena je ispitana u vodi i 1 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru NaOH. Na ovaj način je indirektno ispitan uticaj pH vrednosti apsorpcionog rastvora na rastvorljivost izdvojenih gasovitih jedinjenja.

Pri sagorevanju uglja, halogeni elementi mogu da se izdvajaju ne samo kao halogenovodonici, već i u elementarnom stanju ili kao oksihalogenidi. Pošto se merenje koncentracije halogen-jona u apsorpcionom rastvoru vrši primenom jonske hromatografije ili jon-selektivnom elektrodom, potrebno je da halogeni u apsorpcionom rastvoru budu u obliku odgovarajućih jona. Da bi se obezbedila redukcija halogena do oksidacionog stanja -1, ispitan je uticaj vodonik-peroksida kao redukcionog agensa. Ispitivan je uticaj dodatka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> masenog udela 1,0 % i bez dodavanja vodonik-peroksida u apsorpcioni rastvor.

Rastvorljivost gasova u vodi i vodenim rastvorima se povećava sa smanjenjem temperature. Povećanje rastvorljivosti izdvojenih gasovitih jedinjenja u apsorpcionom



rastvoru ispitivano je hlađenjem bombe, nakon sagorevanja uglja, u ledenom kupatilu. Uticaj vremena hlađenja je ispitano za 5 i 25 minuta.

Za potpuni faktorijski dizajn za šest ispitivanih parametara bilo bi potrebno izvršiti 64 eksperimenta. Pod pretpostavkom da se interakcije između parametara višeg reda mogu zanemariti, za preliminarna istraživanja izabran je frakcionisani faktorijski dizajn. Frakcionisani faktorijski dizajn primenjen u ovom radu, predstavlja jednu četvrtinu potpunog faktorijskog dizajna i to je  $2^{6-2}$  dizajn, koji je sadržao 19 eksperimenata sa tri ponavljanja u centralnoj tački. Prisustvo interakcija nižeg reda između ispitivanih faktora je ispitano definisanjem centralne tačke u kojoj su vrednosti za svaki ispitivani faktor na srednjem nivou. Matrica sa eksperimentalnim uslovima, za 6 varijabli i tri nivoa, prema izabranom frakcionisanom faktorijskom dizajnu, dobijena je korišćenjem statističkog softvera MINITAB. Realne vrednosti matrice prikazane su u Tabeli 5.3.

Tabela 5.3 Frakcionisani faktorijski dizajn sagorevanja u kiseoničnoj bombi, realne vrednosti

Br. eksp.	p(O <sub>2</sub> ), (MPa)	$m(\text{V}_2\text{O}_5)/m(\text{uglja})$	Apsorpcioni rastvor	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (w, %)	Vreme hlađenja (min)	Pomoćno gorivo (μL)
1	1,5	0	1 M NaOH	0	25	100
2	1,5	0	H <sub>2</sub> O	0	5	0
3	2,5	0,5	H <sub>2</sub> O	1	5	0
4	2,5	0	1 M NaOH	0	5	100
5	1,5	0,5	1 M NaOH	0	5	0
6	1,5	0,5	H <sub>2</sub> O	1	25	0
7	1,5	0,5	1 M NaOH	1	5	100
8	2,5	0,5	1 M NaOH	1	25	100
9	2,5	0,5	H <sub>2</sub> O	0	5	100
10	1,5	0	1 M NaOH	1	25	0
11	2,5	0	1 M NaOH	1	5	0
12	2,0	0,25	0,5 M NaOH	0,5	15	50

Tabela 5.3 Nastavak

Eksp.	$p(\text{O}_2)$ , (MPa)	$m(\text{V}_2\text{O}_5)/m(\text{uglja})$	Absorpcioni rastvor	$\text{H}_2\text{O}_2$ (w, %)	Vreme hlađenja (min)	Pomoćno gorivo ( $\mu\text{L}$ )
13	1,5	0	$\text{H}_2\text{O}$	1	5	100
14	2,0	0,25	0,5 M NaOH	0,5	15	50
15	2,5	0,5	1 M NaOH	0	25	0
16	2,5	0	$\text{H}_2\text{O}$	0	25	0
17	1,5	0,5	$\text{H}_2\text{O}$	0	25	100
18	2,0	0,25	0,5 M NaOH	0,5	15	50
19	2,5	0	$\text{H}_2\text{O}$	1	25	100

Na ovaj način određene su vrednosti parametara za svaki od devetnaest eksperimenata. Cilj ovih eksperimenata je utvrditi uticaj izabranih parametara i selektovati one parametre koji najviše utiču na sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi.

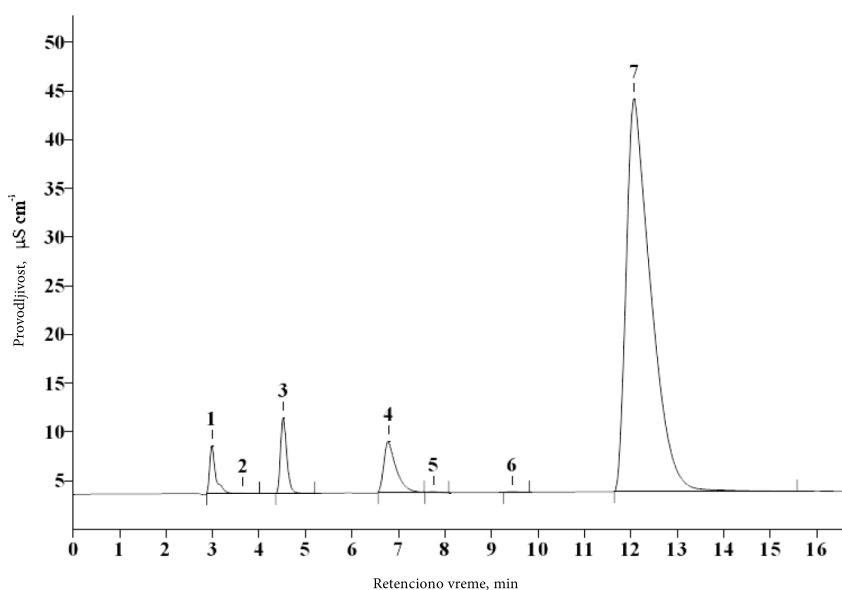
## 5.6 Analitička procedura

Uzorak uglja se priprema na način opisan u poglavlju 5.4. Pripremi se žica sa paljenje određene dužine, postavi kroz uzorak prilikom tabletiranja i uzorak sa žicom stavi u bombu. Masa uglja je bila konstantna i iznosila je 0,50 g. Ukoliko se koristi i katalizator, tada se ugalj i katalizator izmešaju pre tabletiranja. U bombu se odmeri 5  $\text{cm}^3$  apsorpcionog rastvora (vode ili NaOH) i 5  $\text{cm}^3$  rastvora  $\text{H}_2\text{O}_2$ . U eksperimentima gde se ne dodaje  $\text{H}_2\text{O}_2$  odmeri se 5  $\text{cm}^3$  vode. Na taj način je u svim eksperimentima ukupna zapremina rastvora u bombi bila 10  $\text{cm}^3$ . U eksperimentima gde je korišćeno pomoćno gorivo (parafinsko ulje), odmerena zapremina je pažljivo dodavana na tabletirani uzorak pre zatvaranja bombe i punjenja kiseonikom. Nakon sagorevanja, hlađenja i dekompresije bombe, rastvor iz bombe je prebačen u merni sud od 50  $\text{cm}^3$ . Potom su ispirani unutrašnjost bombe, kao i svi njeni delovi, a rastvor od ispiranja je takođe prebačen u merni sud, koji je potom dopunjen vodom do merne crte. Slepa proba je pripremljena tako što su eksperimenti izvršeni na način prikazan u tabeli 5.3, ali bez tabletiranog uzorka uglj.

## 6 REZULTATI I DISKUSIJA

### 6.1 Razvoj analitičke metodologije za određivanje halogena u uglju

Cilj eksperimentalnog dizajna je da se u što manjem broju eksperimentalnih pokušaja (u ovom slučaju – sagorevanja u kiseoničnoj bombi) odredi koji parametri najviše utiču na izdvajanje fluora, hlora i broma iz uglja. U tu svrhu ispitan je uticaj početnog pritiska kiseonika u bombi, katalizatora, pomoćnog goriva, sastav apsorpcionog rastvora, dodatak redukcionog sredstva, kao i vreme hlađenja bombe nakon sagorevanja uglja primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna (tabela 5.3). Koncentracija jona u apsorpcionom rastvoru određivana je primenom jonske hromatografije. Na slici 6.1 prikazan je hromatogram dobijen sagorevanjem uglja prema eksperimentalnim uslovima 19 datim u tabeli 5.3. Koncentracija fluorid-jona u apsorpcionom rastvoru merena je i metodom direktne potenciometrije korišćenjem jon-selektivne elektrode.



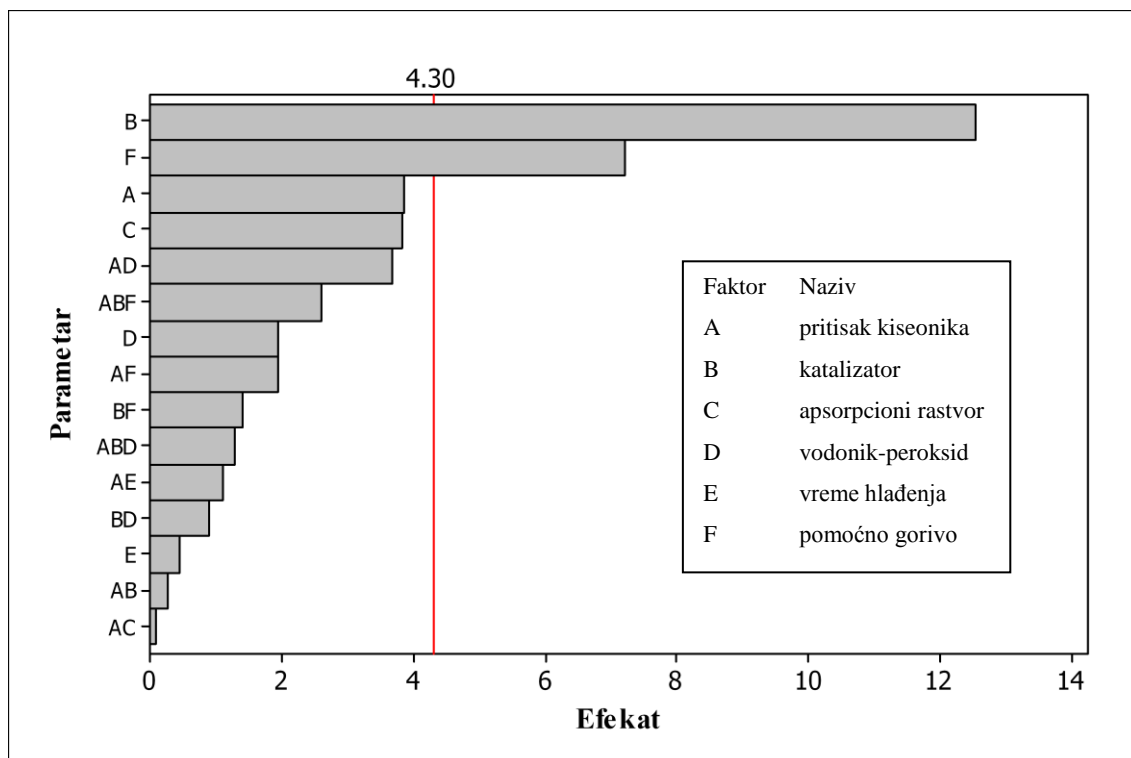
Slika 6.1 Hromatogram analiziranog realnog uzorka uglja. Oznake pikova: 1 - fluorid, 2 - neidentifikovan, 3 - hlorid, 4 - nitrat, 5 - bromid, 6 - neidentifikovan i 7 - sulfat

Za analizu uticaja ispitivanih parametara na sagorevanje uglja i izdvajanje halogena korišćen je statistički softver MINITAB. Apsolutne vrednosti efekata zadatih parametara izračunate su primenom Yates-ove metode, koja je detaljno opisana u

literaturi [95]. Tri vrste grafika korišćene su pri analizi i poređenju rezultata. Komparacija apsolutnih vrednostih efekata na izdvajanje halogena iz uglja izvršena je konstruisanjem Pareto-grafika. Ovi grafici takođe pružaju informaciju o statističkom značaju efekata u zadatom području poverenja. MINITAB softver prikazuje faktore sistematizovane po opadajućoj apsolutnoj vrednosti efekta. Referentna vertikalna linija na grafiku predstavlja granicu iznad koje su svi efekti statistički značajni. Referentna linija konstruisana je za vrednost  $\alpha=0,05$ , odnosno područje poverenja od 95 %. Druga vrsta grafika su grafici glavnih efekata koji pružaju dodatne informacije o tome na koji način se koncentracija izdvojenih halogena iz uglja menja sa promenom parametra sagorevanja između dva zadata nivoa. Najpre se za svaki faktor, i za svaki nivo faktora pojedinačno izračunava srednja vrednost odgovora sistema. U grafiku glavnih efekata se zatim ucrtavaju izračunate srednje vrednosti odgovora sistema za niži i viši nivo, i povezuju pravom linijom. Horizontalna linija na grafiku predstavlja ukupnu srednju vrednost odgovora sistema, za oba nivoa svih faktora. Poređenje relativnih efekata faktora na određeni odgovor sistema (u ovom slučaju na izdvajanje halogena iz uglja sagorevanjem u kiseoničnoj bombi) vrši se poređenjem nagiba linija na grafiku glavnih efekata. Što je veće odstupanje od horizontalne, referentne linije, veći je efekat. Za razliku od Pareto grafika, koji poredi samo apsolutne vrednosti efekata, grafici glavnih efekata pružaju i informaciju o tome da li promenom između dva nivoa faktora odgovor sistema opada ili raste. Dijagrami interakcija prikazuju promenu odziva sistema kada se vrednosti parametara jedne promenljive menjaju između njena dva nivoa, pri konstantnoj vrednosti nivoa druge promenljive. Što je odstupanje od horizontalne linije veće, veća je interakcija upoređivanih promenljivih.

### **6.1.1 Određivanje fluora metodom sagorevanje u kiseoničnoj bombi-JSE**

Na slici 6.2 predstavljen je Pareto-grafik, koji pokazuje uticaj ispitivanih promenljivih na sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi i apsorpciju izdvojenih gasovitih jedinjenja, koje je praćeno merenjem koncentracije fluorid-jona u apsorpcionom rastvoru primenom JSE. Poredeći apsolutne vrednosti efekata na određivanje fluora u uglju, ukazuje da statistički najveći uticaj imaju prisustvo katalizatora i dodatak pomoćnog goriva.

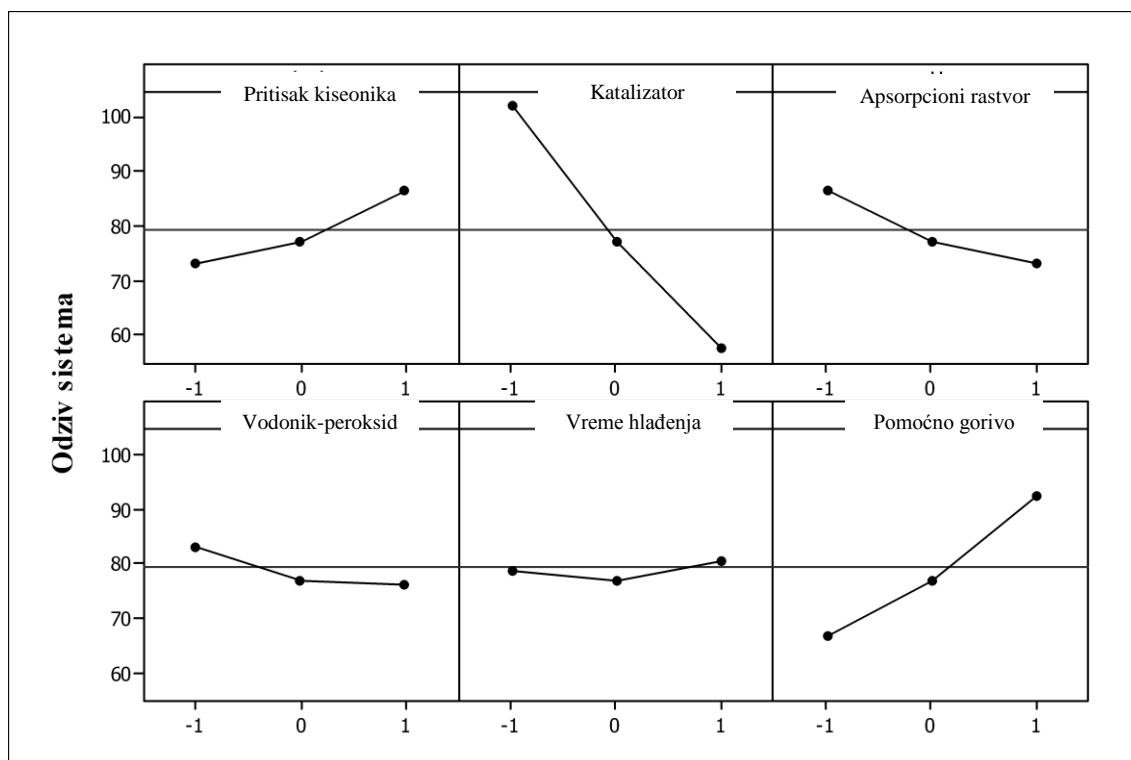


Slika 6.2 Pareto-grafik određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE

U reakcijama sagorevanja uglja pored sagorevanja organskog matriksa, dolazi i do razlaganja neorganskih komponenti u uglju. Kako se fluor u uglju uglavnom nalazi u obliku neorganskih jedinjenja [17,19], čije razaranje zahteva i veću energiju, uočava se da dodavanjem parafinskog ulja kao pomoćnog goriva se povećava i nivo razlaganja neorganskih komponenti u uglju. U statističkom smislu pritisak kiseonika u bombi, apsorpcioni rastvor i interakcija između pritiska kiseonika i koncentracije vodonik-peroksida ne utiču na izdvajanje fluora iz uglja. Međutim, na osnovu apsolutnih vrednosti prikazanih na Pareto-grafiku i ovi parametri kao i pomenuta interakcija u izvesnoj meri imaju značaj na sagorevanje i izdvajanje fluora iz uglja. Poredeći apsolutnu vrednost uticaja koncentracije vodonik-peroksida, vremena hlađenja kao i interakcije između dva i tri faktora, uočava se da ovi faktori i navedene interakcije nemaju značajnog uticaja na apsorpciju gasovitih jedinjenja tokom sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi i određivanje fluora.

Na slici 6.3 prikazan je grafik glavnih efekata za sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi i merenja koncentracije fluorid-jona metodom JSE. Na osnovu grafika glavnih efekata

može se zaključiti da li koncentracija izdvojenog fluora iz uglja opada ili raste sa promenom vrednosti ispitivanih parametara sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi između dva nivoa.



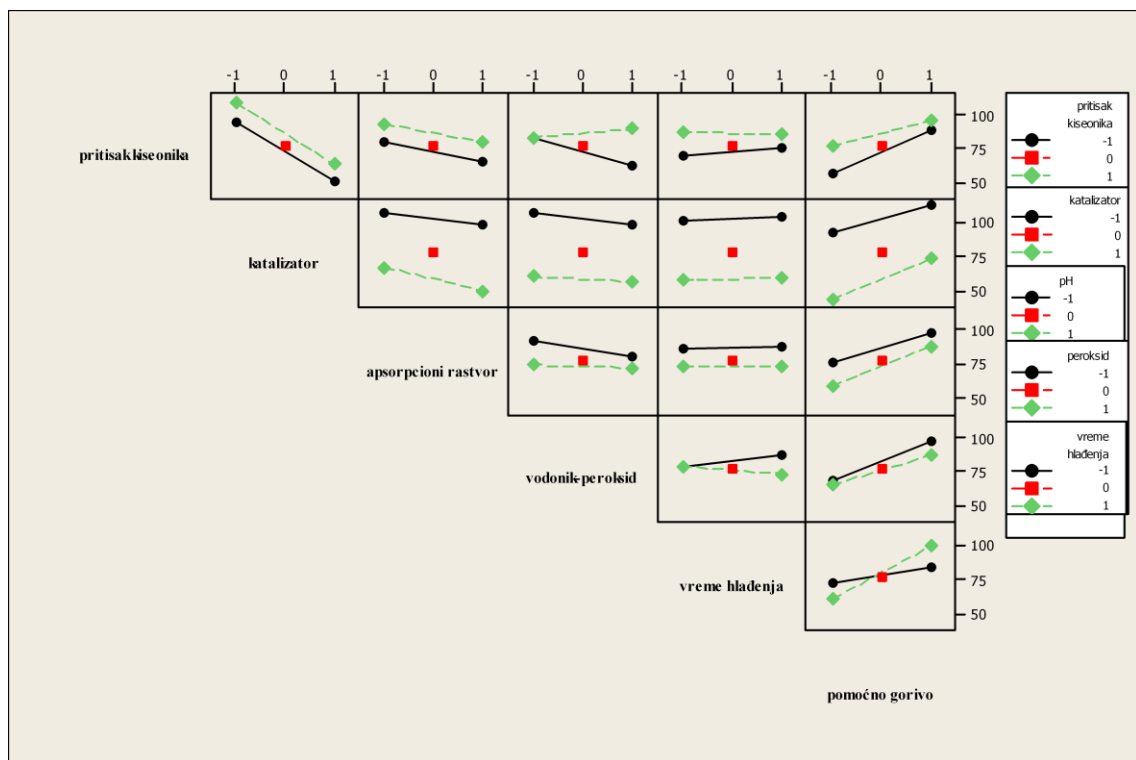
Slika 6.3 Grafik glavnih efekata određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE

Pareto-grafik je ukazao na katalizator kao parametar koji ima statistički najznačajniji uticaj na sagorevanje uglja. Međutim, na osnovu Pareto-grafika ne zna se priroda tog uticaja. Grafik glavnih efekata pokazuje da dodatak katalizatora ima izrazito negativan uticaj na izdvajanje fluora iz uglja prilikom sagorevanja u kiseoničnoj bombi. Negativan uticaj na izdvajanje fluora pri sagorevanju uglja uočen je i kod pirohidrolitičkih reakcija [86]. Parafinsko ulje kao pomoćno gorivo, potpomaže proces sagorevanja, tako da povećanjem količine parafinskog ulja se povećava i količina fluora izdvojenog iz uglja pri sagorevanju u kiseoničnoj bombi. U reakcijama sagorevanja kiseonik predstavlja reaktant i da bi se obezbedilo potpuno sagorevanje organske i razlaganje neorganske supstance potrebno je da kiseonik bude u višku. Dovoljna količina kiseonika kao reaktanta ispitana je promenom početnog pritiska kiseonika u bombi, i na osnovu grafika glavnih efekata uočava se da povećanjem pritiska kiseonika raste i količina

izdvojenog fluora iz uglja pri sagorevanju. Kao apsorpcioni rastvori ispitani su rastvor NaOH i destilovana voda, a na taj način indirektno je ispitan uticaj pH vrednosti apsorpcionog rastvora na rastvorljivost izdvojenih gasova. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 6.3 uočava se da količina fluorida u apsorpcionom rastvoru opada sa povećanjem pH vrednosti. Pošto se fluor pri sagorevanju uglja uglavnom izdvaja kao gas fluorovodonik, koji ima kisela svojstva, ovakav trend nije očekivan. To znači da se pored HF pri sagorevanju uglja izdvajaju i druga gasovita jedinjenja fluora, koja su rastvorljivija u vodi u odnosu na rastvor NaOH.

Redukcija eventualno prisutnih oksohalogenid-jona u apsorpcionom rastvoru ispitana je dodavanjem vodonik-peroksida u apsorpcioni rastvor. Povećanjem koncentracije vodonik-peroksida od niske ka srednjoj ispitivanoj vrednosti pokazuje neznatni negativni trend uticaja na apsorpciju gasovitih jedinjenja fluora. Promena koncentracije vodonik-peroksida od srednje ka višoj ispitivanoj vrednosti nema uticaj na apsorpciju gasovitih jedinjenja fluora. Vreme hlađenja kiseonične bombe nakon sagorevanja uglja ne utiče na rastvorljivost jedinjenja fluora u gasnoj fazi. Povećanjem koncentracije kiseonika raste i brzina sagorevanja ugljenika, pa raste i emisija organskih jedinjenja fluora. S druge strane, sa porastom koncentracije kiseonika, tokom sagorevanja uglja, brže raste površinska temperatura uglja, čime dolazi do bržeg razlaganja neorganskih jedinjenja fluora u uglju [112].

Izabrani frakcionisani faktorijski dizajn je omogućio da se analiziraju i interakcije između parametara. Pošto frakcionisani faktorijski dizajn predstavlja deo potpunog faktorijskog dizajna ispitane su interakcije između dva i interakcije između tri eksperimentalna parametra primenom statističkog programa MINITAB. Grafički prikaz interakcija između dva parametra prikazan je na slici 6.4. Dijagram interakcija prikazuje promenu odziva sistema kada se vrednosti parametara jedne promenljive menjaju između njena dva nivoa, pri konstantnoj vrednosti nivo druge promenljive. Na slici 6.4 crna linija odgovara promeni koncentracije fluorida u apsorpcionom rastvoru za niži ispitivani nivo date promenljive, crvena tačka predstavlja srednju vrednost, a zelena linija odgovara promeni koncentracije fluorida za višu ispitivanu vrednost promenljive.



Slika 6.4 Dijagram interakcije parametara određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-JSE

Interakcija između katalizatora i kiseonika u bombi ima negativan trend, jer za obe ispitivane vrednosti pritiska kiseonika sa dodatkom katalizatora, opada količina fluora izdvojenog iz uglja pri sagorevanju. Koncentracija fluorida u apsorpcionom rastvoru opada sa povećanjem pH vrednosti, bez obzira da li se sagorevanje vrši na višem ili nižem pritisku kiseonika. Koncentracija vodonik-peroksida u apsorpcionom rastvoru ne utiče na rastvorljivost gasovitih jedinjenja fluora kada se ugalj sagoreva u prisustvu veće količine kiseonika. Međutim, pri nižem pritisku kiseonika (1,5 MPa), sa povećanjem koncentracije vodonik-peroksida opada koncentracija fluorid-jona u apsorpcionom rastvoru. Između početnog pritiska kiseonika u bombi i vremena hlađenja bombe nakon sagorevanja uglja nema interakcija. Sa povećanjem količine dodatog parafinskog ulja, raste i količina izdvojenog fluora iz uglja, pri čemu je interakcija sa kiseonikom izraženija za niži ispitivani početni pritisak kiseonika.

Sa povećanjem pH vrednosti apsorpcionog rastvora i za viši sadržaj katalizatora opada koncentracija fluorida u apsorpcionom rastvoru. Interakcije između katalizatora i



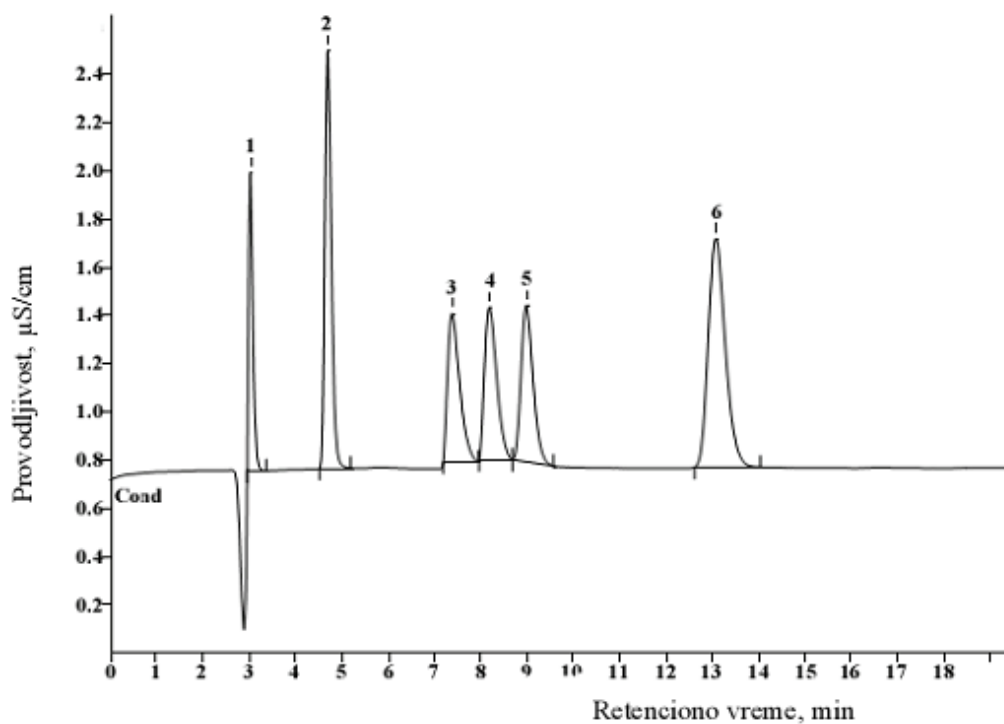
vodonik-peroksida, kao i katalizatora i vremena hlađenja nisu prisutne. Uticaj dodatka pomoćnog goriva je izražen kroz interakciju sa katalizatorom. Kada je sadržaj katalizatora na višoj vrednosti (Tabel 5.3), iako sam katalizator ima negativan uticaj na izdvajanje fluora, sa povećanjem količine pomoćnog goriva, povećava se koncentracija fluorid-jona u apsorpcionom rastvoru.

Interakcije između tipa apsorpcionog rastvora i vodonik-peroksida, tipa apsorpcionog rastvora i vremena hlađenja, kao i vremena hlađenja bombe i vodonik-peroksida nisu prisutne. Interakcije se uočavaju između pomoćnog goriva s jedne strane, i tipa apsorpcionog rastvora, vodonik-peroksida i vremena hlađenja bombe s druge strane. Sa povećanjem količine dodatog pomoćnog goriva, povećava se količina izdvojenog fluora pri sagorevanju uglja, za obe ispitivane vrednosti (niži i višu) ostala tri parametra.

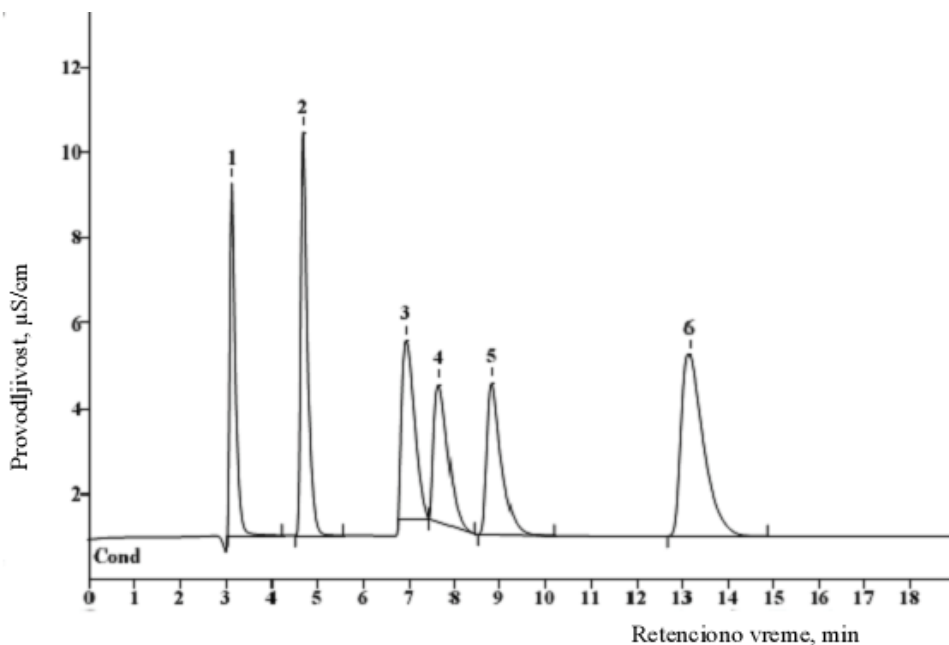
Ovi preliminarni eksperimenti pružili su važne informacije o odnosu ispitivanih parametara sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi i efikasnosti izdvajanja fluora iz uglja, koja je izražena koncentracijom fluora u uglju. Statistički najznačajniji parametar je katalizator, za koji je pokazano da utiče na smanjenje izdvajanja fluora pri sagorevanju uglja. Vreme hlađenja bombe i dodatak vodonik-peroksida u apsorpcioni rastvor ne utiču na koncentraciju fluorid-jona u apsorpcionom rastvoru. Povećanjem pH vrednosti smanjuje se koncentracija fluorid-jona u apsorpcionom rastvoru. Parametari koji su dalje razmatrani su pritisak kiseonika i pomoćno gorivo.

### **6.1.2 Određivanje fluora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC**

Neorganski anjoni u rastvorima dobijenim prema eksperimentalnom dizajnu prikazanom u tabeli 5.3 određivani su primenom jonske hromatografije. Na slikama 6.5 i 6.6 prikazani su jonski hromatogrami dva standardna rastvora anjona, od ukupno tri koji su korišćeni za kalibraciju.



Slika 6.5 Hromatogram kalibracionog rastvora 1. Oznake pikova: 1 - fluorid (1 mg/dm<sup>3</sup>), 2 - hlorid (2 mg/dm<sup>3</sup>), 3 - nitrat (4 mg/dm<sup>3</sup>), 4 - bromid (4 mg/dm<sup>3</sup>), 6 - fosfat (5 mg/dm<sup>3</sup>) i 7 - sulfat (4 mg/dm<sup>3</sup>)



Slika 6.6 Hromatogram kalibracionog rastvora 3. Oznake pikova: 1 - fluorid (5 mg/dm<sup>3</sup>), 2 - hlorid (10 mg/dm<sup>3</sup>), 3 - nitrat (20 mg/dm<sup>3</sup>), 4 - bromid (20 mg/dm<sup>3</sup>), 6 - fosfat (30 mg/dm<sup>3</sup>) i 7 - sulfat (20 mg/dm<sup>3</sup>)

Na osnovu kalibracije dobijeni su parametri kalibracionih krivih za svaki od ispitivanih neorganskih anjona, koji su prikazani u tabeli 6.1. Kalibracione krive predstavljaju zavisnost koncentracije ( $c$ ) ispitivanih jona ( $\text{mg/dm}^3$ ) od površine pika ( $A$ ) i mogu se predstaviti kvadratnom jednačinom:

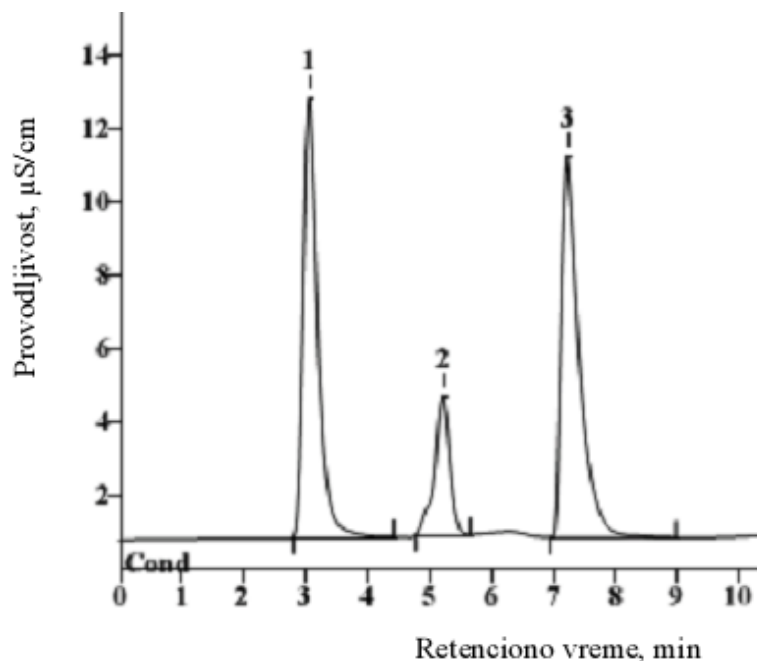
$$c = k_1 \cdot A + k_2 \cdot A^2 \quad (6.1.2.1)$$

Tabela 6.1 Parametri kalibracionih krivih za neorganske anjone

Anjon	Retenciono vreme (min)	Kalibracioni koeficijent		Relativna standardna devijacija
		$k_1$	$k_2 \cdot 10^3$	
F <sup>-</sup>	3,78	0,8654	2,6	5,60
Cl <sup>-</sup>	6,00	2,4539	2,8	0,30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,50	3,3690	3,5	0,90
Br <sup>-</sup>	10,60	5,8287	3,7	0,62
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	11,64	9,2523	8,7	0,15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17,20	2,0107	0,9	4,75

Iz tabele 6.1, kao i sa slika 6.5 i 6.6, se na osnovu razlike u retencionim vremenima vidi da su pikovi ispitivanih neorganskih anjona dobro razdvojeni, simetrični i da se mogu koristiti u analitičke svrhe. Iz tabele 6.1 se takođe vidi da kalibracione jednačine praktično predstavljaju prave jer je koeficijent  $k_2$  u krivolinijskoj kvadratnoj jednačini reda  $10^{-3}$ , odnosno, zanemarljiv u odnosu na pravolinijski koeficijent  $k_1$ .

Na slici 6.7 prikazan je deo hromatograma za eksperiment 7 (tabela 5.3), gde je za apsorpciju izdvojenih gasovitih jedinjenja korišćen rastvor NaOH. Sa slike 6.7 se uočava da je koncentracija fluorid-jona visoka, iznad očekivane i veća od one koja je određena pomoću JSE. Jedan od razloga je što se tokom sagorevanja uzorka u kiseoničnoj bombi, izdvajaju mali organski molekuli koji u apsorpcionom rastvoru disosuju. Ovi organski anjoni iz kolone eluiraju istovremeno ili u bliskom vremenskom periodu sa fluorid-jonom. Iz tog razloga pik na hromatogramu za fluorid-jon je veći nego što odgovara njegovoj realnoj koncentraciji u rastvoru, pošto se preklapa sa pikom organskih anjona. Zbog toga rezultati određivanja fluorid-jona jonskom hromatografijom mogu biti veći od stvarnih vrednosti.

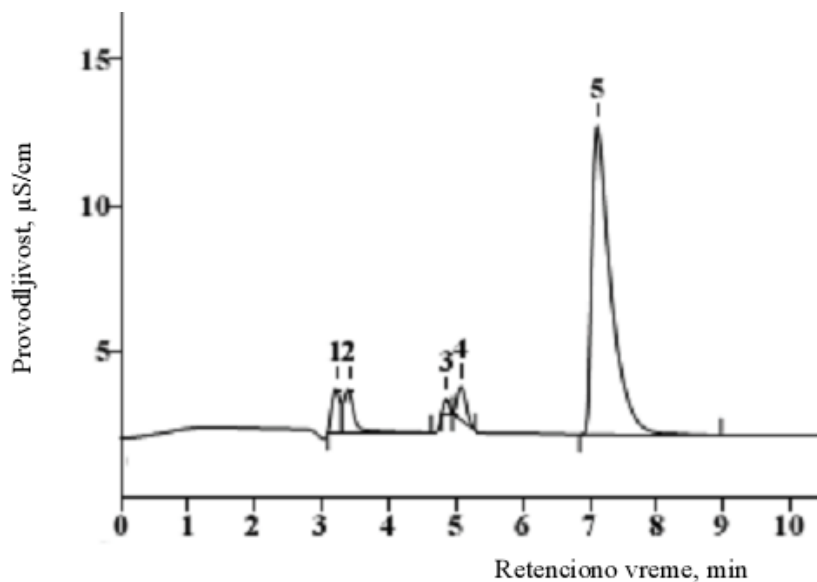


Slika 6.7 Jonski hromatogram za rastvor iz eksperimenta 7. Oznake pikova: 1 - fluorid ( $13,04 \text{ mg/dm}^3$ ), 2 - hlorid ( $10,00 \text{ mg/dm}^3$ ), 3 - nitrat ( $44,70 \text{ mg/dm}^3$ )

Iako se kolona koja je korišćena za hromatografsko razdvajanje može primeniti u širokoj oblasti pH, izvršena je neutralizacija adsorpcionog rastvora pomoću IC-H filtera za neutralizaciju baznih uzoraka. Deo hromatograma neutralizovanog rastvora prikazan je na slici 6.8. Poređenjem hromatograma adsorpcionog rastvora pre i posle neutralizacije primetno je bolje razdvajanje fluorid-jona i organskih anjona koji eluiraju uz fluorid-jon. Neutralizacija adsorpcionog rastvora je u nekim slučajevima uticala i na bolje razdvajanje hlorid-jona i nitrit-jona. Pošto sagorevanjem uglja, dolazi do izdvajanja različitih oksida azota,  $\text{NO}_x$  pretpostavilo se da u adsorpcionom rastvoru pored nitrat-jona mogu biti prisutni i nitrit-joni. Da bi se utvrdilo retenciono vreme, u standardni rastvor anjona dodat je i nitrit-jon u obliku rastvora  $\text{NaNO}_2$ . Nakon što se semi-kvalitativnom analizom utvrdilo retenciono vreme, urađena je dokalibracija i na taj način omogućeno i kvantitativno određivanje nitrit-jona. Kako hlorid-jon i nitrit-jon eluiraju iz analitičke kolone u bliskim vremenima, hromatogramima prikazanim na slikama 6.7 i 6.8 pokazan je značaj neutralizacije i na razdvajanje ova dva jona.

Poređenjem rezultata dobijenih direktnom potenciometrijom i metodom IC (tabela 6.2), uočava se da postoje odstupanja u određivanju koncentracije fluorid-jona u

apsorpcionom rastvoru ovim dvema metodama. To znači da se neutralizacijom baznih rastvora postiže bolje razdvajanje fluorid-jona i anjona organskih kiselina, ali nedovoljno za pouzdano i tačno određivanje njegove koncentracije u apsorpcionom rastvoru.



Slika 6.8 Jonski hromatogram za rastvor iz eksperimenta 7 nakon neutralizacije. Oznake pikova: 1 - fluorid ( $1,62 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 2 – neidentifikovan, 3- hlorid ( $1,64 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 4 – nitrit ( $1,56 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 5 - nitrat ( $45,63 \text{ mg}/\text{dm}^3$ )

Kada se za apsorpciju produkata sagorevanja uglja koristi voda, metodom IC dobijaju se povećane koncentracije fluorida, ali su odstupanja u odnosu na koncentraciju određenu metodom JSE manja.

Tabela 6.2 Određivanje fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi primenom JSE i IC

Eksp.	Provodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	$\gamma(\text{F})$ , mg/kg	
			JSE	IC*
1	2600	8,99	123	84,3
2	615	2,92	94	123
3	316	7,52	58	111
4	2660	9,74	102	82,1
5	2450	9,80	34	81,6

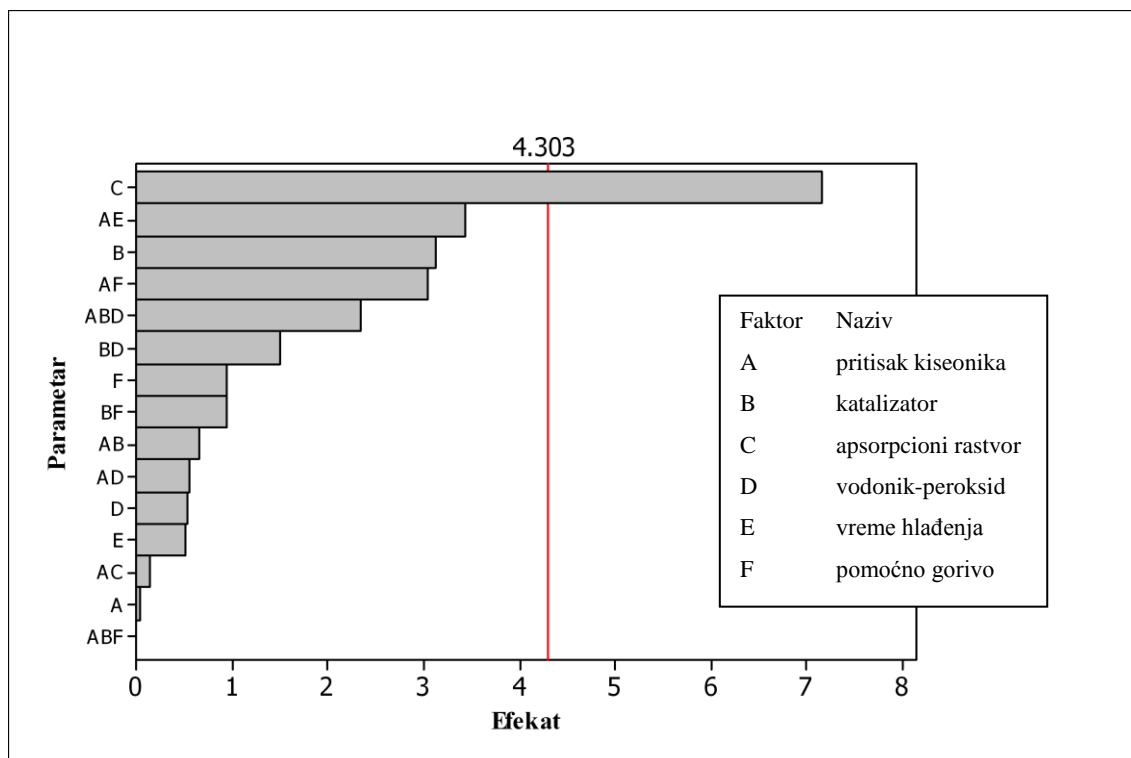
Tabela 6.2 Nastavak

Eksp.	Provodljivost, $\mu\text{S/cm}$	pH	$\gamma(\text{F})$ , mg/kg	
			JSE	IC*
6	518	2,96	40	89,7
7	2580	9,77	50	85,8
8	2520	9,22	75	136
9	1178	2,50	86	119
10	2620	9,42	59	146
11	2640	9,81	105	163
12	1889	9,51	69	153
13	983	2,72	103	94,0
14	1790	9,49	78	110
15	2560	9,46	37	139
16	790	3,20	109	125
17	672	2,73	81	114
18	1812	9,53	83	107
19	1272	2,43	121	114

\*Koncentracija fluorid-jona određena metodom IC nakon neutralizacije apsorpcionog rastvora

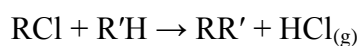
### 6.1.3 Određivanje hlora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

Na osnovu eksperimentalnih uslova datih frakcionisanim faktorijskim dizajnom (tabela 5.3), koncentracija hlorid-jona u apsorpcionom rastvoru nakon sagorevanja uglja u bombi određena je primenom jonske hromatografije. Za razliku od pikova koji odgovaraju fluorid-jonu, pikovi za hlorid-jon su bili jasno definisani, što je omogućilo da se relativno lako očita površina pika, na osnovu koje je određena koncentracija hlorida u uglju. Rezultati određivanja hlora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi i merenja jonske koncentracije metodom IC su statistički obrađeni. Na slici 6.9 prikazan je Pareto-grafik, grafik uticaja apsolutnih vrednosti promenljivih.

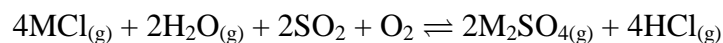
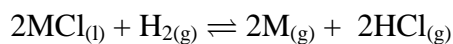
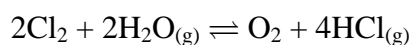
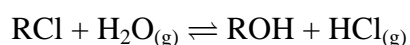


Slika 6.9 Pareto-grafik za određivanje hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi/IC

Tokom pirolize (sagorevanja) uglja pretpostavlja se da najveći deo hlorida u uglju prelazi u gasovitu hlorovodoničnu kiselinu, što se može prikazati sledećim jednačinama [113]:



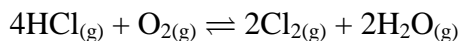
R - alifatična, R' - aromatična funkcionalna grupa)



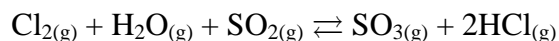
(M – alkalni metali i zemnoalaklni metali)

Na osnovu Pareto-grafika vidi se da najveći uticaj na izdvajanje hlorida iz uglja nemaju osnovne promenljive sagorevanja u bombi, a to su pritisak kiseonika i pomoćno gorivo, već rastvor u kome se apsorbuju izdvojena gasovita jedinjenja hlora. Ako tip

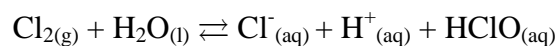
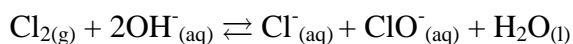
apsorpcionog rastvora, voda ili rastvor NaOH, posmatramo indirektno preko pH vrednosti, uočava se da u atmosferi koja je bogata kiseonikom, može doći do obrazovanja molekuskog hlora [114]:



Izdvojeni hlor sa jedne strane reaguje sa vodenom parom u prisustvu sumpor(IV)-oksida i gradi hlorovodonik:



Jedan deo izdvojenog hlora u obliku gasa dolazi u apsorpcioni rastvor gde se mogu odigrati sledeće reakcije:



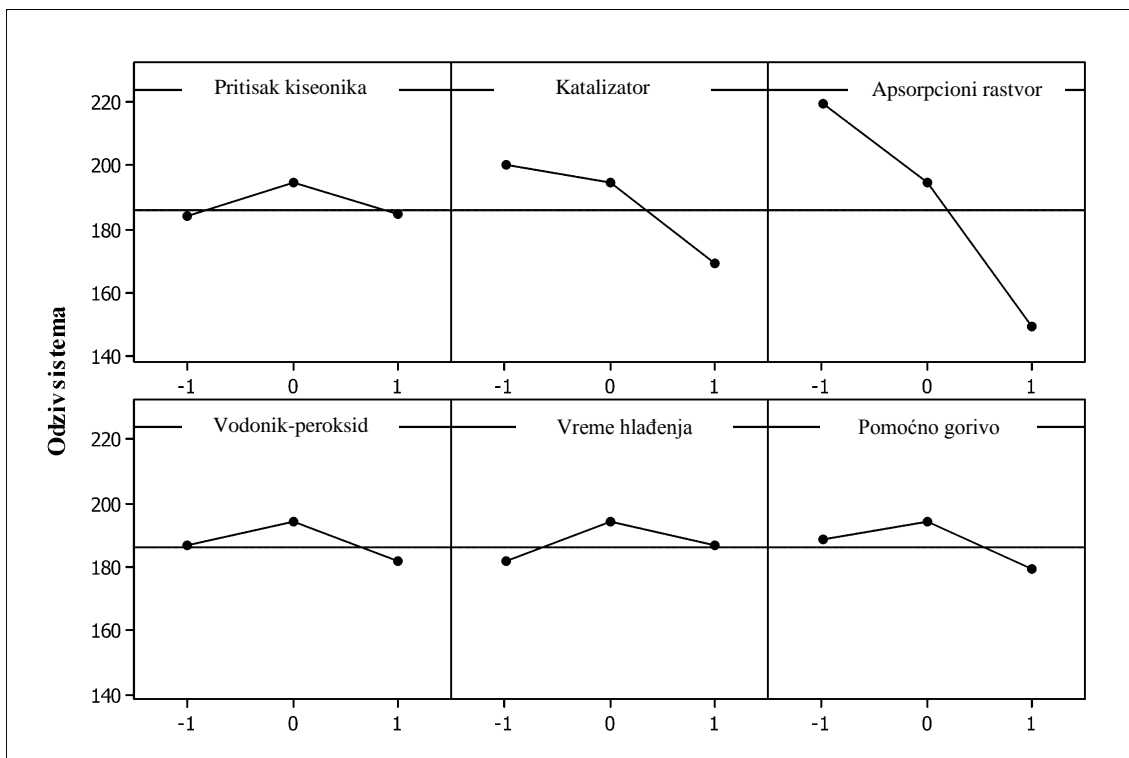
Dalja analiza Pareto-grafika ukazuje da uticaj na izdvajanje hlora iz uglja pri sagorevanju u kiseoničnoj bombi ima interakcija između pritiska kiseonika i vremena hlađenja bombe, zatim dodatak katalizatora u uglj i interakcija između pritiska kiseonika u bombi i dodatka pomoćnog goriva.

Na slici 6.10 prikazan je grafik glavnih efekata određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi. Na osnovu rezultata prikazanih na grafiku glavnih efekata, uočava se da povećanjem pH vrednosti apsorpcionog rastvora, koncentracija hlorid-jona opada. Dodatak katalizatora, kao i kod fluora, ima negativan uticaj na izdvajanje hlora iz uglja pri sagorevanju. Cilj dodavanja katalizatora bio je pre svega ubrzavanje reakcija u kojima dolazi do razaranja organskih jedinjenja fluora i hlora. U slučaju hlora dolazi do sporedne reakcije  $\text{V}_2\text{O}_5$  sa hlorovodonikom i stvaranja hlorida vanadijuma(V). U uslovima brzog zagrevanja uzorka [112], difuzija hlora iz unutrašnjosti uzorka može biti usporena. Iz toga razloga može doći do sporednih reakcija hlora i formiranja hlorida sa elementima kao što su Cu, Pb, Cd, Tl i As.

Grafik glavnih efekata ukazuje i na činjenicu da pritisak kiseonika, pomoćno gorivo, dodatak vodonik-peroksida u apsorpcioni rastvor i vreme hlađenja bombe na sličan način utiču na izdvajanje hlora iz uglja pri sagorevanju. Za sve ove parametre je



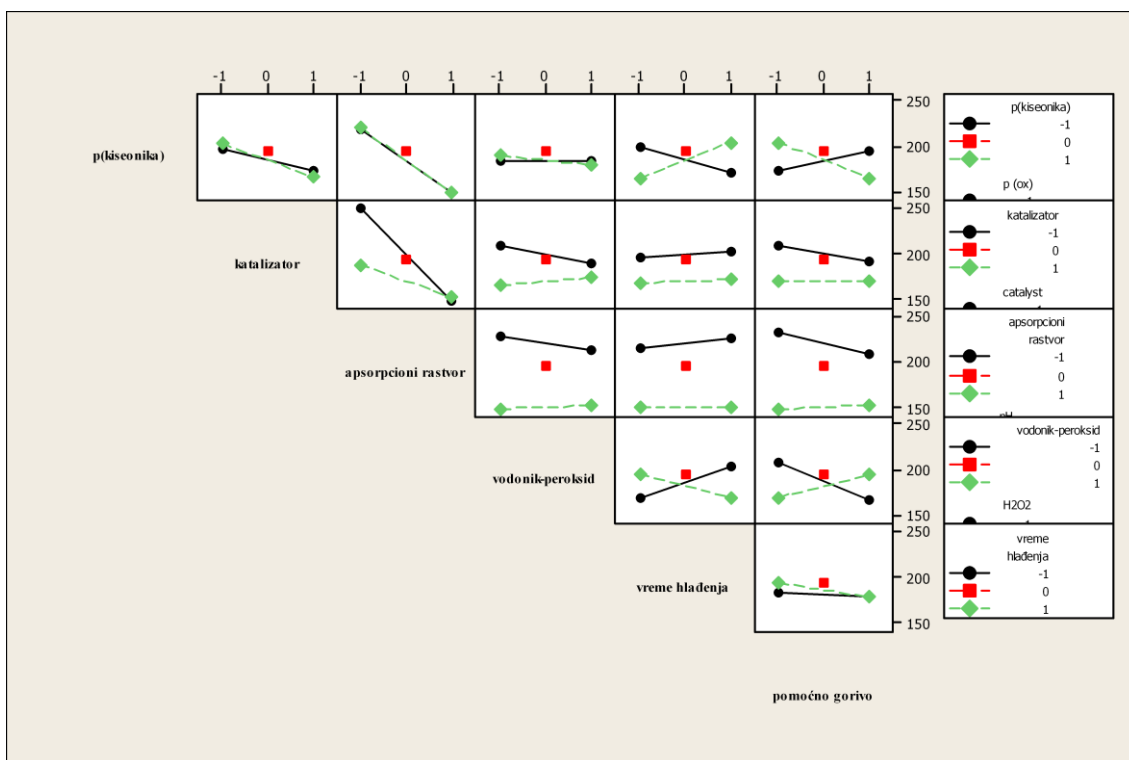
karakteristično da koncentracija hlorid-jona u apsorpcionom rastvoru raste sa promenom vrednosti ipitivanih parametara od niže ka srednjoj ispitivanoj vrednosti. Za srednju ispitivanu vrednost parametra, koncentracija hlorid-jona u apsorpcionom rastvoru je najveća, a potom sa povećanjem intervala ispitivanja ka višoj vrednosti, koncentracija hlorid-jona opada.



Slika 6.10 Grafik glavnih efekata određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

Na slici 6.11 prikazan je grafik interakcija parametara. Crna linija na grafiku odgovara promeni koncentracije hlorida u apsorpcionom rastvoru za niži ispitivani nivo date promenljive, crvena tačka predstavlja srednju vrednost, a zelena linija odgovara promeni koncentracije hlorida za višu ispitivanu vrednost promenljive. Sa datog grafika se uočava da kada se menja količina dodatog katalizatora od niže ka višoj ispitivanoj vrednosti, koncentracija hlora izdvojenog iz uglja opada, bez obzira da li se uglj sagoreva pri nižoj ili višoj ispitivanoj vrednosti početnog pritiska kiseonika. Isti trend je prisutan i za obe ispitivane vrednosti pritiska kiseonika. Pri promeni pH vrednosti apsorpcionog rastvora, pad koncentracije hlorid-jona još je izraženiji. Ukoliko početni pritisak kiseonika u bombi ima nižu ispitivanu vrednost, sa povećanjem vremena

hlađenja bombe količina hlora izdvojena iz uglja opada. Pri višoj ispitivanoj vrednosti pritiska kiseonika, sa povećanjem vremena hlađenja, povećava se i rastvorljivost izdvojenih gasovitih jedinjenja hlora, pa je time i koncentracija hlorid-jona u rastvoru veća. Dodavanjem pomoćnog goriva, kada se uglj sagoreva pri nižoj ispitivanoj vrednosti pritiska kiseonika, povećava se koncentracija hlorid-jona u apsorpcionom rastvoru. Suprotan trend interakcija je uočen kada se doda pomoćno gorivo, a sagorevanje uglja vrši za viši početni pritisak kiseonika.



Slika 6.11 Dijagram interakcije parametara određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi-IC

Povećanjem pH vrednosti apsorpcionog rastvora, bez obzira da li se sagorevanje vrši u prisustvu ili bez katalizatora, količina hlorid-jona u apsorpcionom rastvoru opada. Kada se koncentracija vodonik-peroksida menja između niže i više vrednosti, a uz dodatak katalizatora, povećava se koncentracija hlorid-jona u rastvoru. Ukoliko je sagorevanje uglja vršeno bez prisustva katalizatora, a količina dodatog pomoćnog goriva povećavana, koncentracija hlora izdvojenog iz uglja tokom sagorevanja opada. Ista zavisnost se uočava kada se gasovita jedinjenja hlora apsorbuju u vodi, a količina

pomoćnog goriva povećava. Kada se apsorpcija gasovitih jedinjenja hlora, izdvojenih tokom sagorevanja uglja, vrši u rastvoru bez dodatka vodonik-peroksida, sa povećanjem vremena hlađenja povećava se i količina hlorid-jona u rastvoru. Sa dodatkom vodonik-peroksida i povećanjem vremena hlađenja, koncentracija hlorida u rastvoru opada. Ako se analizira sagorevanje uglja uz promenu količine pomoćnog goriva od niže ka višoj ispitivanoj vrednosti, zaključuje se da koncentracija hlorid-jona opada u apsorpcionom rastvoru koji ne sadrži vodonik-peroksid, dok se povećava kada se u apsorpcioni rastvor doda vodonik-peroksid.

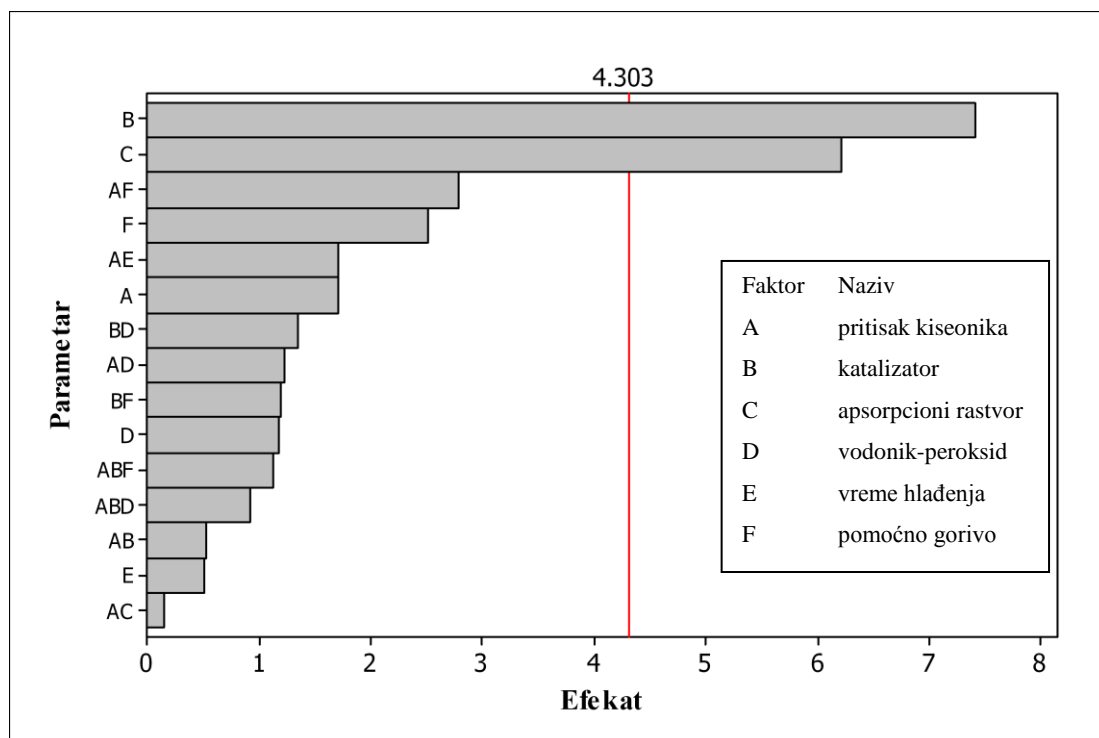
Analiza prikazanih i prodiskutovanih rezultata ukazuje da je, u statističkom smislu, najznačajniji ispitivani parametar određivanja hlora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi uz merenje koncentracije jonskom hromatografijom, tip apsorpcionog rastvora. Dalje, na izdvajanje hlora iz uglja tokom sagorevanja negativan uticaj ima dodatak katalizatora. Uticaj ostalih ispitivanih parametara, pokazuje sličan trend. Najveća količina hlora koja se izdvoji tokom sagorevanja uglja je za eksperimentalne uslove kada pritisak kiseonika, pomoćno gorivo, dodatak vodonik-peroksida i vreme hlađenja bombe imaju srednju ispitivanu vrednost.

#### **6.1.4 Određivanje ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC**

Jedan od osnovnih ciljeva ove disertacije bio je utvrđivanje analitičke metodologije za određivanje sadržaja halogenih elemenata u uglju. Rezultati dobijeni primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna ukazali su da prisustvo katalizatora i povećanje pH vrednosti apsorpcionog rastvora, na isti, negativan, način utiču na ekstrakciju halogenih elemenata iz uglja sagorevanjem u kiseoničnoj bombi. Nakon statističke obrade rezultata, uočeno je da kada je ispitivana vrednost ostalih parametara postavljena na srednji nivo, koncentracija hlorid-jona u ispitivanom rastvoru je i najviša. S druge strane, izdvajanje fluora iz uglja pri sagorevanju u kiseoničnoj bombi raste sa povećanjem pritiska kiseonika i sa povećanjem količine dodatog pomoćnog goriva. Kako bi se utvrdili optimalni uslovi koji bi omogućili istovremeno određivanje fluora i hlora, analizirani su ukupni halogeni u uglju. Rezultati merenja koncentracije bromid-

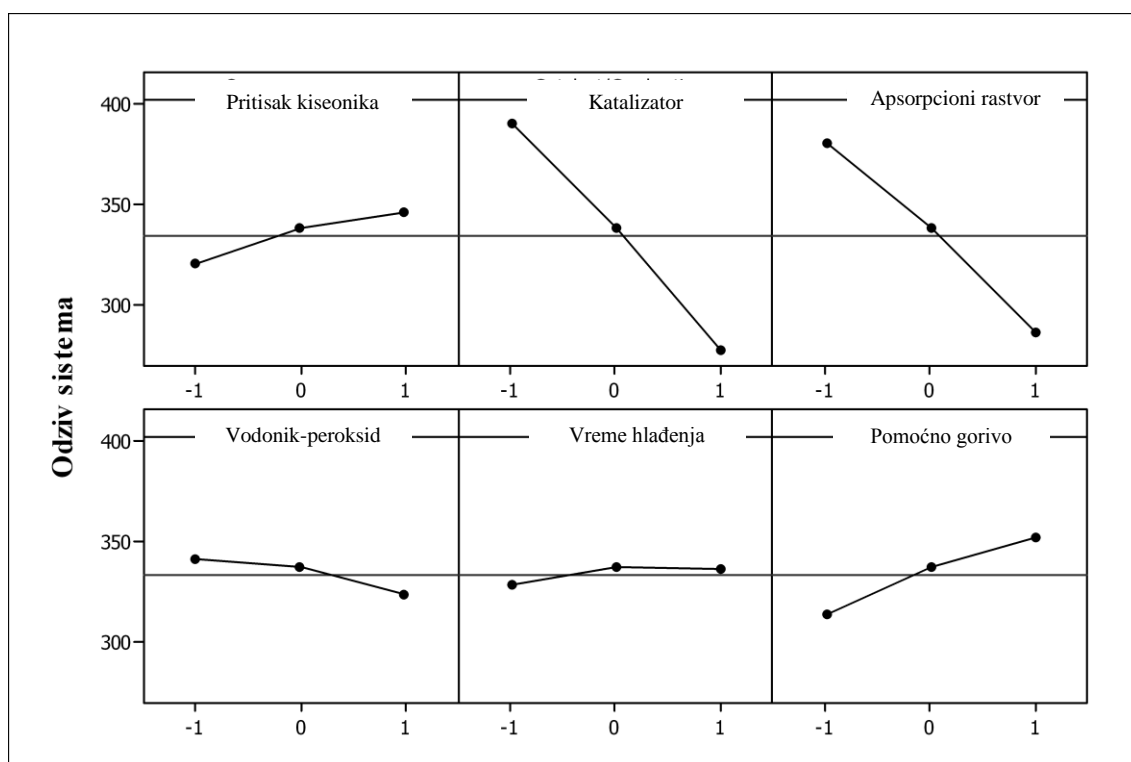
jona pomoću IC pokazali su da se ispitivanom metodologijom brom u uglju ne može pouzdano odrediti. Naime, u mnogim apsorpcionim rastvorima, dobijenim prema eksperimentima iz tabele 5.3, koncentracija bromid-jona bila je ispod granice detekcije. Koncentracija fluorid-jona je preračunata na odgovarajuću koncentraciju hlorid-jona, korišćenjem odnosa molarnih masa ovih elemenata. Na isti način je preračunata i koncentracija bromid-jona, za one eksperimente gde je bila merljiva. Tako je sadržaj halogena izražen kroz odgovarajuću ukupnu koncentraciju, prikazanu kao koncentracija hlorid-jona. Hlorid-jon je izabran pošto u uglju hlor predstavlja dominantan halogeni element [17]. Ovako dobijeni rezultati sadržaja ukupnih halogena su statistički obrađeni, a rezultati su prikazani Pareto-grafikom, grafikom glavnih efekata i dijagramom interakcija parametara.

Na slici 6.12 prikazan je Pareto-grafik za određivanje ukupnih halogena nakon sagorevanja u kiseoničnoj bombi. Na osnovu apsolutnih vrednosti uočava se da na određivanje ukupnih halogena najveći uticaj imaju katalizator i pH vrednost apsorpcionog rastvora, dok su u statističkom smislu uticaji ostalih ispitivanih parametara zanemarljivi.



Slika 6.12 Pareto-grafik za određivanje ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC

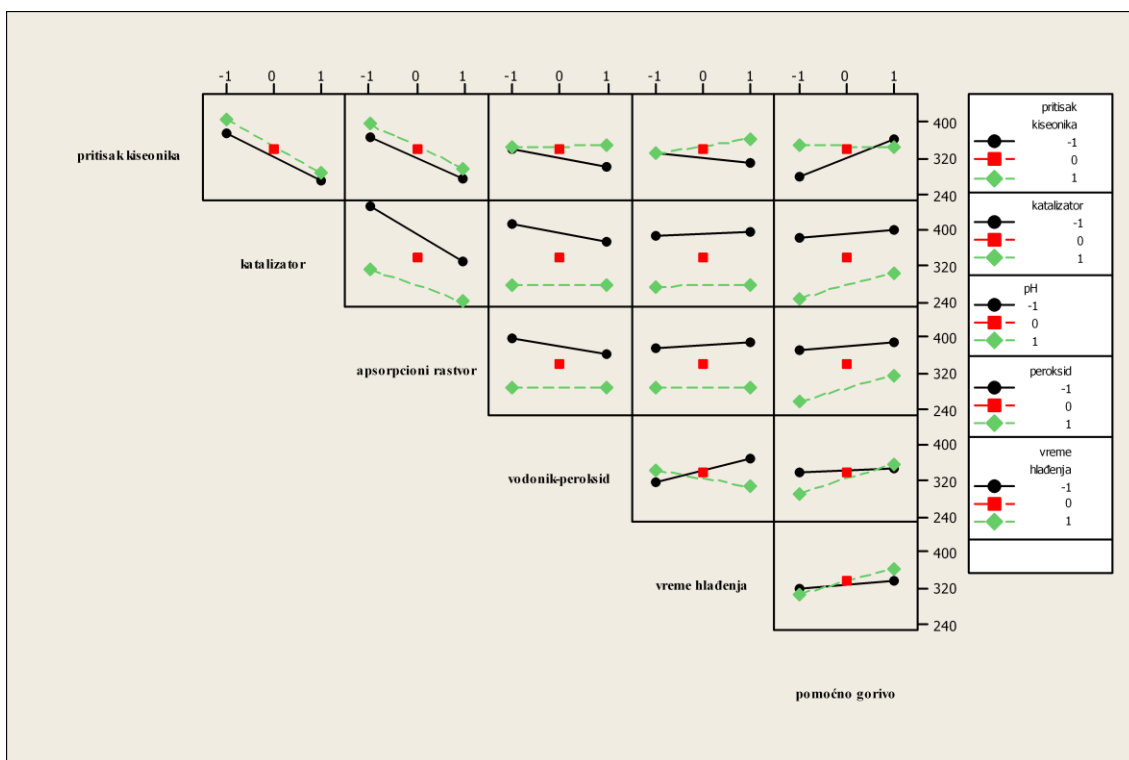
Na slici 6.13 prikazan je grafik glavnih efekata za određivanje ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC. Na osnovu prikazanih rezultata uočava se da dodatak katalizatora i povećanje pH vrednosti apsorpcionog rastvora negativno utiču na izdvajanje halogena pri sagorevanju uglja, odnosno rastvaranje izdvojenih gasovitih jedinjenja u baznom apsorpcionom rastvoru. Povećanjem pritiska kiseonika u bombi i povećanjem količine pomoćnog goriva, povećava se izdvajanje halogena iz uglja pri sagorevanju, pa je i koncentracija odgovarajućih anjona u apsorpcionom rastvoru veća. Promenom koncentracije vodonik-peroksida u apsorpcionom rastvoru sa 0 na 0,5 % ne utiče se na sadržaj halogenid-jona u apsorpcionom rastvoru, dok se daljim povećanjem koncentracije  $H_2O_2$  koncentracija halogenid-jona smanjuje. Vreme hlađenja kiseonične bombe, nakon sagorevanja uzorka, ne utiče na rastvorljivost izdvojenih gasovitih proizvoda sagorevanja.



6.13 Grafik glavnih efekata za određivanje ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC

Dijagram interakcije parametara za određivanje ukupnih halogena sagorevanjem u kiseoničnoj bombi prikazan je na slici 6.14. Dijagram interakcija ukazuje da se za visoki

i niski ispitivani nivo pritiska kiseonika, sa povećanjem dodate količine katalizatora i povećanjem pH vrednosti, smanjuje koncentracija halogenid-jona u apsorpcionom rastvoru. Za nižu ispitivanu vrednost pritiska kiseonika, sa povećanjem količine pomoćnog goriva, povećava se i količina halogena izdvojenih iz uglja. Za višu ispitivanu vrednost pritiska kiseonika ne uočava se interakcija sa dodatom količinom pomoćnog goriva. Kada se ugalj sagoreva uz dodatak katalizatora, tada se povećanjem količine pomoćnog goriva, povećava i količina halogena izdvojenih iz uglja tokom sagorevanja. Povećanjem količine dodatog pomoćnog goriva, povećava se i količina halogena u baznom apsorpcionom rastvoru. Promenom vremena hlađenja bombe nakon sagorevanja od niže ka višoj ispitivanoj vrednosti, koncentracija halogenid-jona raste kada se u apsorpcioni rastvor ne dodaje vodonik peroksid. Ukoliko se u apsorpcioni rastvor doda vodonik-peroksid, tada je ova zavisnost suprotna.



Slika 6.14 Dijagram interakcije parametara sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi i određivanja ukupnih halogena

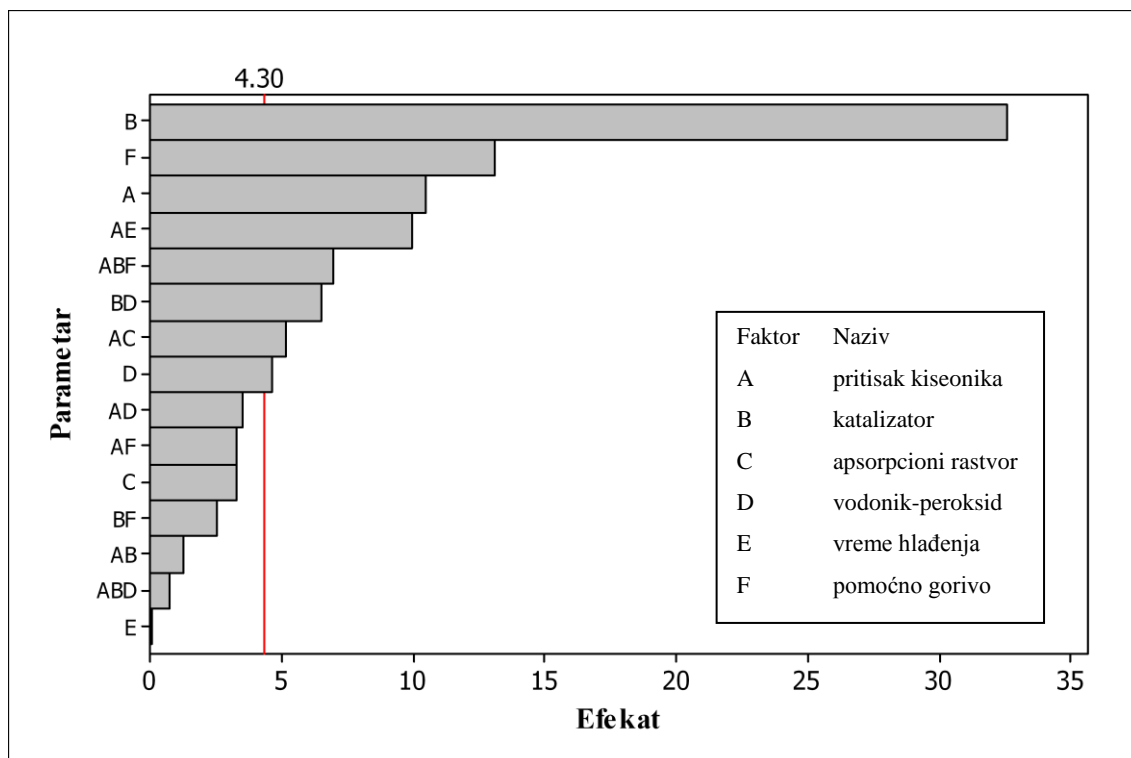
Kada se u apsorpcioni rastvor doda vodonik-peroksid, a uz povećanje količine dodatog pomoćnog goriva, povećava se i sadržaj halogenida u apsorpcionom rastvoru. Isti trend

interakcije između vremena hlađenja i pomoćnog goriva, se uočava kada je duže vreme hlađenja. Interakcija između pomoćnog goriva s jedne strane, kraćeg vremena hlađenja i bez prisustva vodonik-peroksida u apsorpcionom rastvoru s druge strane, nisu prisutne.

#### **6.1.5 Određivanje sumpora metodom sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi-IC**

Određivanje anjona jonskom hromatografijom omogućava da se istovremeno u jednom ispitivanom uzorku odredi koncentracija više različitih anjona. Na osnovu izmerene koncentracije sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru, izračunat je sadržaj sumpora u ispitivanom uzorku uglja. Sadržaj sumpora je izračunat u masenim procentima. Rezultati određivanja sumpora prema izabranom frakcionisanom faktorijskom dizajnu su obrađeni pomoću matematičkog softvera MINITAB. Kao i u slučaju određivanja halogenida, rezultati statističke obradu su prikazani Pareto-grafikom, grafikom glavnih efekata i dijagramom interakcija između parametara.

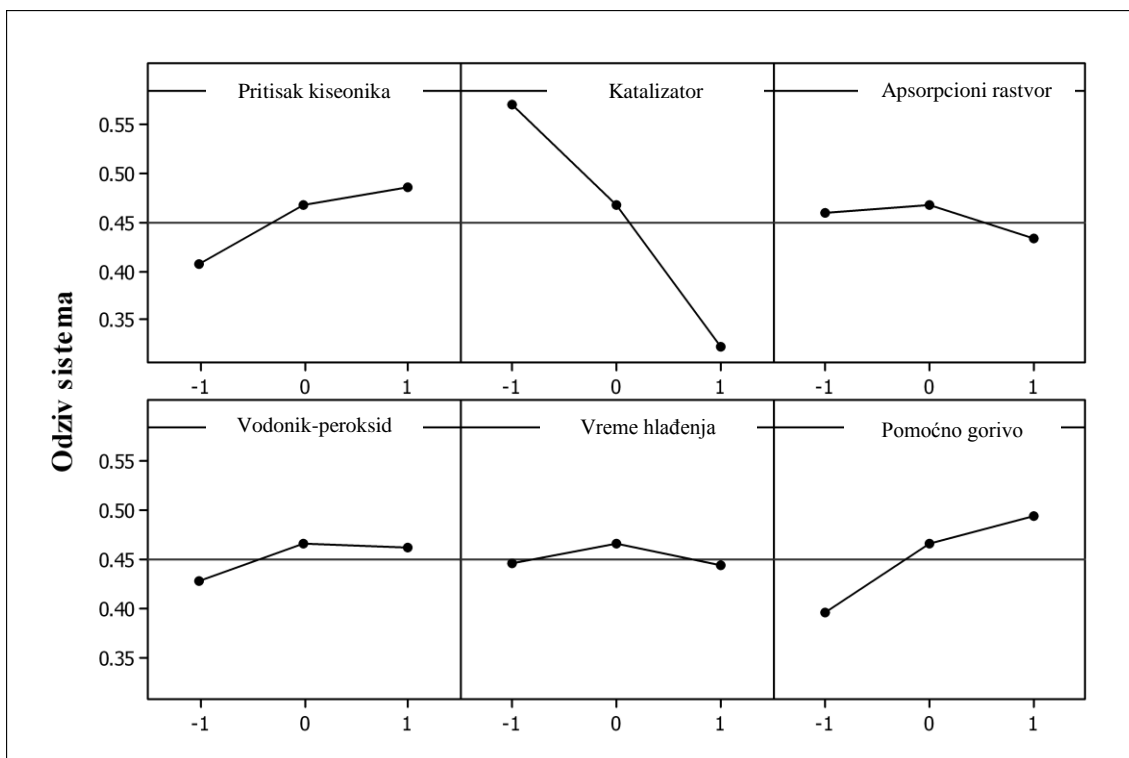
Na slici 6.15 prikazan je Pareto-grafik određivanja sumpora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC. Na osnovu apsolutnih vrednosti, zaključuje se da na određivanje sumpora utiču katalizator, pomoćno gorivo, pritisak kiseonika i dodatak vodonik-peroksida u apsorpcioni rastvor. Statistički posmatrano, na određivanje sumpora značajno utiču i interakcije između pritiska kiseonika i vremena hlađenja bombe nakon sagorevanja uglja, katalizatora i dodavanja vodonik-peroksida, pritiska kiseonika i pH vrednosti apsorpcionog rastvora. Na osnovu apsolutnih vrednosti uticaja na određivanje sumpora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi utiče i interakcija između tri parametra, pritiska kiseonika, katalizatora i pomoćnog goriva.



Slika 6.15 Pareto-grafik određivanja sumpora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC

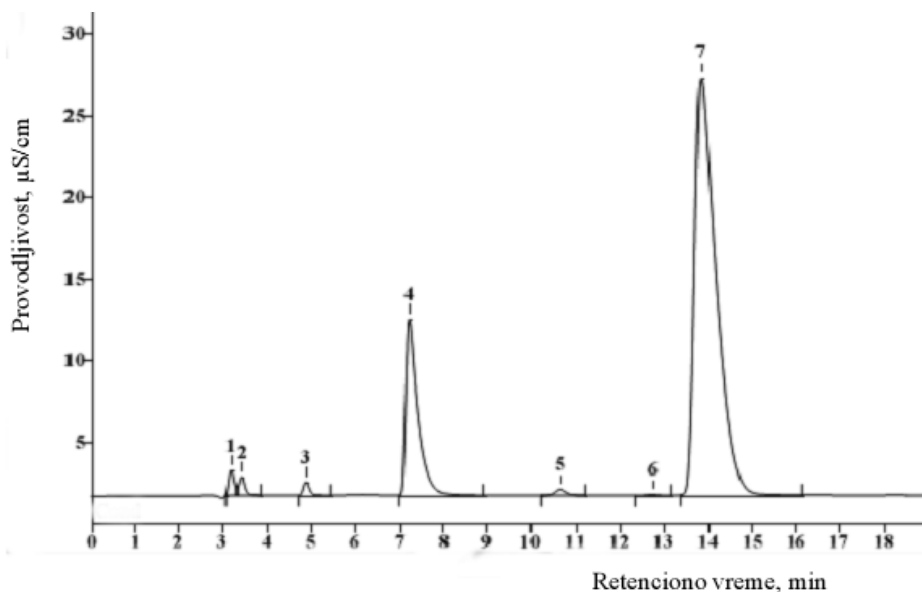
Grafik glavnih efekata prikazan na slici 6.16 ukazuje na prirodu uticaja ispitivanih parametara na određivanje sumpora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi. Povećanjem pritiska kiseonika sagorevanje uglja je potpunije, a time i izdvajanje sumpora pa je koncentracija sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru viša. Detaljnija analiza ukazuje da se koncentracija sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru značajnije povećava promenom pritiska kiseonika sa niže na srednju ispitivanu vrednost, dok je povećanjem od srednje ka višoj ispitivanoj vrednosti trend povećanja koncentracije sulfat-jona nešto manje izražen. Dodatak vanadijum(V)-oksida, kao katalizatora, ima negativan uticaj na izdvajanje sumpora pri sagorevanju uglja. Povećanjem koncentracije natrijum-hidroksida, odnosno povećanjem pH vrednosti apsorpcionog rastvora, smanjuje se i rastvorljivost oksida sumpora, odnosno koncentracija sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru.





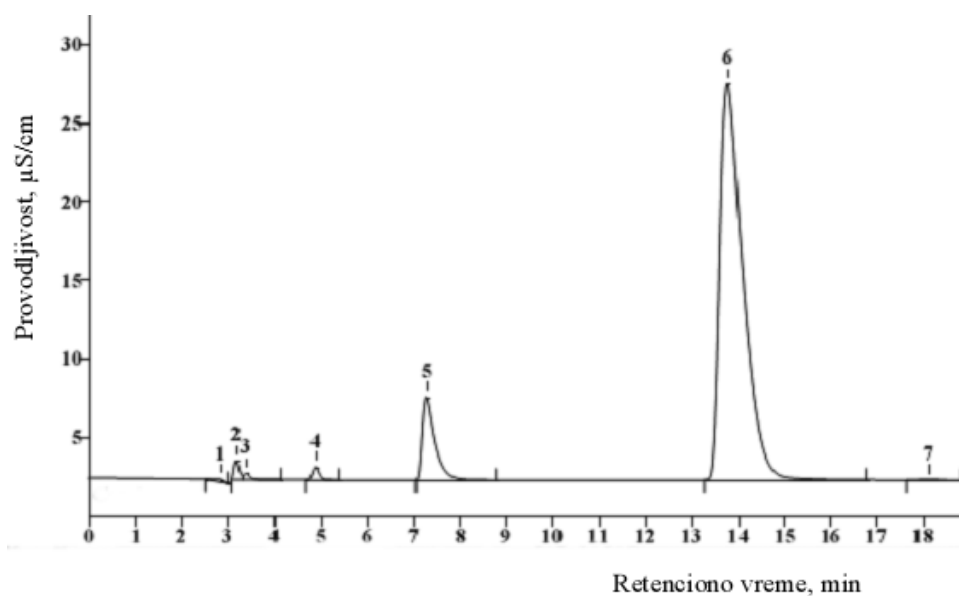
Slika 6.16 Grafik glavnih efekata određivanja sumpora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi/IC

Koncentracija sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru je manja ukoliko se ne dodaje vodonik-peroksid. Dodavanjem vodonik-peroksida u apsorpcioni rastvor raste i koncentracija sulfat-jona, pri čemu se uočava da povećanje koncentracije  $H_2O_2$  sa 0,5 % na 1,0 % ne utiče na povećanje koncentracije sulfat-jona. Sagorevanjem uglja, sumpor se izdvaja u obliku  $SO_2$  i  $SO_3$ . Rastvaranjem  $SO_2$  u apsorpcionom rastvoru se grade sulfit-joni, koji se oksiduju u sulfat-jon. Uticaj vodonik-peroksida na oksidaciju sulfit-jona se uočava i na osnovu hromatograma apsorpcionih rastvora sa i bez vodonik-peroksida. Na slikama 6.17 i 6.18 prikazani su hromatogrami za rastvore iz eksperimenta 17 i eksperimenta 3 (tabela 5.3). Prema eksperimentu 17 u apsorpcioni rastvor nije se dodavao vodonik-peroksid, dok je u apsorpcioni rastvor za eksperiment 3 dodat vodonik-peroksid.



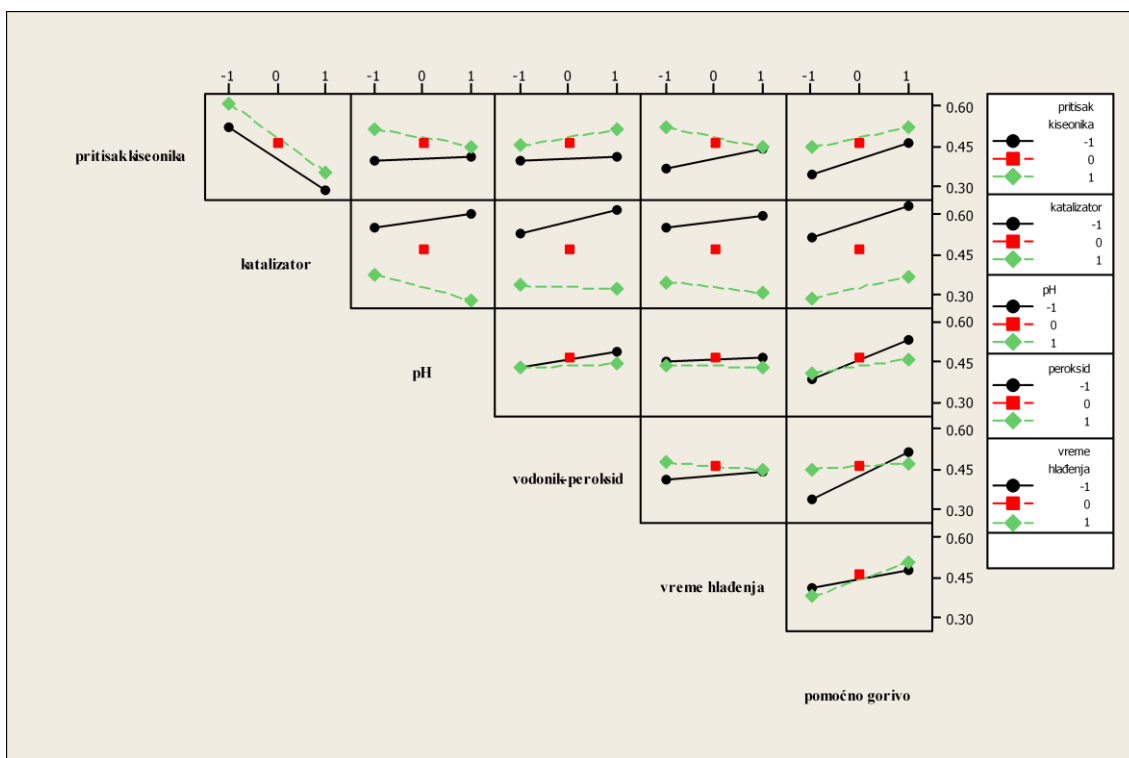
Slika 6.17 Jonski hromatogram rastvora eksperimenta 17. Oznake pikova: 1 - neidentifikovan, 2 - fluorid ( $1,60 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 3 - hlorid ( $2,13 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 4 - nitrat ( $44,15 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 5 - sulfid ( $2,00 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 6 - neidentifikovan, 7 - sulfat ( $108,60 \text{ mg}/\text{dm}^3$ )

Analiza prikazanih hromatograma ukazuje da je u rastvoru iz eksperimenta 17 pored sulfat-jona prisutan i sulfid-jon. Hromatogram eksperimenta 3 ukazuje da je u apsorpcionom rastvoru prisutan samo sulfat-jonu.



Slika 6.18 Jonski hromatogram rastvora eksperimenta 3. Oznake pikova: 1 - neidentifikovan, 2 - fluorid ( $1,41 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 3 - neidentifikovan, 4 - hlorid ( $2,11 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 5 - nitrat ( $23,14 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 6 - sulfat ( $115,25 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), 7 - neidentifikovan

Dijagram interakcija ispitivanih parametara na određivanje sumpora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi prikazan je na slici 6.19. Dijagram interakcija ukazuje da se dodatkom katalizatora smanjuje izdvajanje sumpora iz uglja, tokom sagorevanja, bez obzira na početni pritisak kiseonika u bombi. Sa povećanjem pH vrednosti, povećava se i sadržaj sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru pri višoj ispitivanoj vrednosti pritiska kiseonika. Između pH vrednosti apsorpcionog rastvora i niže ispitivane vrednosti pritiska kiseonika ne uočava se interakcija. Kada se uglj sagoreva pri višem početnom pritisku kiseonika, smanjuje se koncentracija sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru sa povećanjem vremena hlađenja bombe. Za nižu ispitivanu vrednost pritiska kiseonika, sa povećanjem vremena hlađenja povećava se i sadržaj sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru. Dijagram interakcija jasno ukazuje da bez obzira na pritisak kiseonika u bombi, dodatkom pomoćnog goriva sagorevanje uglja je potpunije, a time i izdvajanje sumpora, a iz tog razloga se povećava koncentracija sulfata u apsorpcionom rastvoru.



Slika 6.19 Dijagram interakcija parametara određivanja sumpora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC

Dijagram interakcija katalizatora i ostalih ispitivanih parametara pokazuje da se sagorevanjem uglja bez prisustva katalizatora povećava količina sumpora izdvojena iz uglja. Interakcije se uočavaju između katalizatora i pH vrednosti apsorpcionog rastvora, kao i katalizatora i pomoćnog goriva. Dodavanje katalizatora uglju pri sagorevanju u kiseoničnoj bombi i sa povećanjem pH vrednosti, veća je i koncentracija sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru. Ako se uglju pri sagorevanju dodaju i katalizator i pomoćno gorivo, povećava se i izdvajanje sumpora iz uglja tokom sagorevanja. Interakcija između pH vrednosti apsorpcionog rastvora s jedne strane, i dodatka  $H_2O_2$ , kao i vremena hlađenja bombe s druge strane nije prisutna. Ukoliko se ugaj sagoreva pri nižoj početnoj vrednosti pritiska kiseonika, tada se sa povećanjem pH vrednosti povećava i sadržaj sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru. Interakcije između vodonik-peroksida i vremena hlađenja bombe se ne uočavaju, što znači da smanjenje temperature ne utiče na oksidaciju sulfit-jona u sulfat-jon i da se ova reakcija odigrava u toku samog sagorevanja uglja. Dodatak pomoćnog goriva je posebno značajan ako se sagorevanje uglja vrši pri nižem početnom pritisku kiseonika u bombi. Naime, za nižu ispitivanu vrednost pritiska kiseonika, dodatkom pomoćnog goriva se obezbeđuje intenzivnije sagorevanje uglja i izdvajanje sumpora, što se zaključuje na osnovu povećanja koncentracije sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru. Vreme hlađenja bombe nakon sagorevanja ne utiče na sadržaj sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru, ukoliko se sagorevanje uglja vrši uz dodatak pomoćnog goriva.

Na osnovu svih rezultata koji su statistički obrađeni i razmatrani zaključuje se da pritisak kiseonika i pomoćno gorivo utiču na potpunije razaranje uglja tokom sagorevanja, a time i na izdvajanje sumpora. Dodavanjem katalizatora uglju i povećanjem pH vrednosti apsorpcionog rastvora smanjuje se izdvajanje sumpora iz uglja tokom sagorevanja u kiseoničnoj bombi, a time i koncentracija sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru.

## 6.2 Optimizacija i validacija analitičke metodologije za određivanje halogena u uglju

Jedan od osnovnih ciljeva ove disertacije bio je utvrđivanje jedinstvene metode za izdvajanje fluora, hlora i broma iz kompleksne matrice uglja i njihovo prevođenje u vodeni rastvor. Kako je sadržaj bromida u uglju nizak, u preliminarnim istraživanjima primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna, nije bilo moguće analizirati uticaj ispitivanih parametara na izdvajanje broma iz uglja. U najvećem broju eksperimenta sadržaj bromida u apsorpcionom rastvoru je bio ispod granice detekcije metode jonske hromatografije. Analizom rezultata frakcionisanog faktorijskog dizajna, prikazanih kroz Pareto-grafike, grafike glavnih efekta i dijagrame interakcija, utvrđene su sličnosti i razlike za određivanje fluora i hlora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi. Iako spada u najefikasnije katalizatore, utvrđeno je da dodatak vanadijum(V)-oksida negativno utiče na izdvajanje fluora i hlora pri sagorevanju uglja. Iz navedenog razloga se za dodatno ispitivanje i utvrđivanje optimalnih analitičkih uslova nije koristio katalizator. Pošto sa povećanjem pH vrednosti smanjuje koncentracija halogenid-jona u apsorpcionom rastvoru, za dalje eksperimente izabrana je voda kao apsorpcioni rastvor. Uticaj vodonik-peroksida u apsorpcionom rastvoru je takav da se povećanjem koncentracije iznad 0,5 % smanjuje koncentracija i fluorida i hlorida u apsorpcionom rastvoru. Pošto se u ispitivanom opsegu od niže do srednje vrednosti povećava sadržaj hlorida, a neznatno smanjuje sadržaj fluorida, za dalje eksperimente je odabran rastvor vodonik-peroksida kao redukcionog sredstva, koncentracije 0,5 %. Vreme hlađenja u neznatnoj meri utiče na određivanje fluorida, dok je za kvantitativno određivanje hlorida srednja ispitivana vrednost najpogodnija, izabrano je vreme hlađenja bombe nakon sagorevanja od 15 minuta. Dodatak pomoćnog goriva značajno utiče na određivanje fluora, dok se za hlor javlja pregib za srednju ispitivanu vrednost. Analiza ispitivanih parametara ukazala je da i pritisak kiseonika značajno utiče na izdvajanje fluora, dok se za hlor takođe javlja pregibna tačka za srednju ispitivanu vrednost.

Statistička analiza ispitivanih parametara ukazuje da pritisak kiseonika i dodatak pomoćnog goriva utiču na potpunije izdvajanje halogena iz uglja tokom sagorevanja u kiseoničnoj bombi. Uticaj početnog pritiska kiseonika i dodatka pomoćnog goriva se

može posmatrati i kroz toplote sagorevanja. Naime, toplota koja se oslobodi sagorevanjem uglja i žice jednaka je proizvodu toplotnog kapaciteta kalorimetra i promene temperature:

$$m_{\text{Fe}}Q_{\text{Fe}} + mQ_s = C_k\Delta T \quad (6.2.1)$$

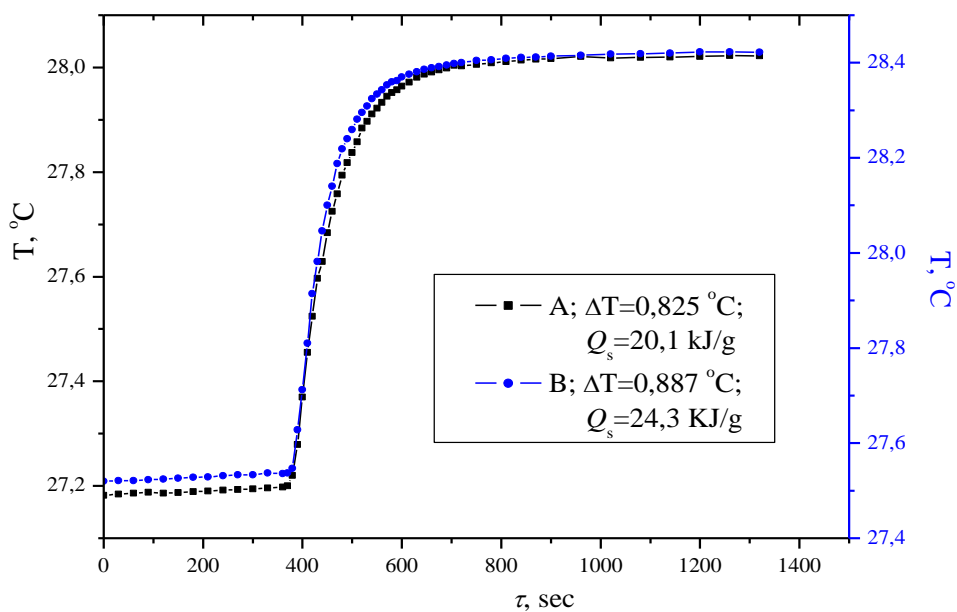
gde je:  $Q_{\text{Fe}}$  - specifična toplota sagorevanja gvožđa;  $Q_s$  - toplota sagorevanja uglja; i  $m$  - masa uglja.

Što znači da je toplota sagorevanja, koja ujedno odgovara i gornjoj toplotnoj moći uglja, jednaka:

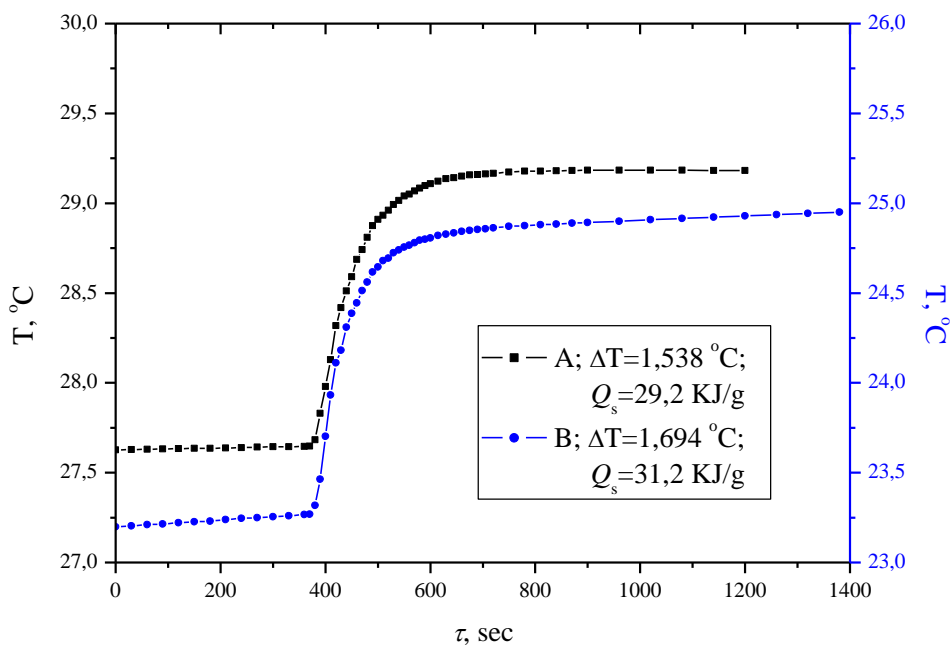
$$Q_s = \frac{C_k\Delta T - m_{\text{Fe}}Q_{\text{Fe}}}{m} \quad (6.2.2)$$

Na slici 6.20 prikazana je promena temperature u kalorimetru sa vremenom, za višu i nižu ispitivanu početnu vrednost pritiska kiseonika. Crna linija na grafiku odgovara pritisku kiseonika od 1,5 MPa, a plava linija predstavlja promenu za pritisak kiseonika od 2,5 MPa. Na osnovu toplote sagorevanja uglja za dve ispitivane vrednosti pritiska kiseonika uočava se da se sagorevanjem uglja u atmosferi koja je bogatija kiseonikom izdvaja veća količina toplote. To znači da je sagorevanje uglja potpunije, jer je obezbeđena veća količina oksidansa, a time i izdvajanje halogena iz uglja u obliku gasovitih proizvoda.

Uticao pomoćnog goriva na povećanje toplote sagorevanja, što znači i na potpunije sagorevanje uzoraka uglja prikazana je na slici 6.21. Grafik na slici 6.21 uporedno prikazuje promenu temperature tokom sagorevanja uglja za eksperimente 13 i 4 (tabela 5.3). U oba eksperimenta je dodavano pomoćno gorivo uglju, ali za različite pritiske kiseonika. U odnosu na promene temperature u kalorimetru, a time i toplote sagorevanja prikazane na graficima slike 6.20 jasno je da se toplota sagorevanja povećava dodatkom pomoćnog goriva, što i jeste cilj dodavanja pomoćnog goriva uglju. S druge strane, poredeći vrednosti toplote sagorevanja uz dodatak pomoćnog goriva, a za različite ispitivane pritiske kiseonika, uočava se da je potrebna veća količina oksidansa u bombi kako bi sagorevanje bilo potpunije.



Slika 6.20 Promena temperature u kalorimetru sa vremenom za početni pritisak kiseonika u bombi: A) 1,5 MPa (eksperiment 2), B) 2,5 MPa (eksperiment 11)



Slika 6.21 Promena temperature u kalorimetru sa vremenom za početni pritisak kiseonika u bombi: A) 1,5 MPa (eksperiment 13), B) 2,5 MPa (eksperiment 4), i uz dodatak pomoćnog goriva

Pošto pritisak kiseonika i dodatak pomoćnog goriva predstavljaju parametre koji značajno utiču na određivanje fluora i hlora, urađeni su dodatni eksperimenti. Cilj dodatnih eksperimenata je optimizacija pomenutih promenljivih i utvrđivanje optimalnih uslova za istovremeno određivanje halogena u uglju. Dodatno ispitivanje odabranih parametara je urađeno primenom metodologije odgovara površine (*engl.*- Response Surface Methodology, RSM). Metodologija odgovara površine primenjuje se nakon što je ispitan uticaj više faktora i nakon što su izabrani parametri koji značajno utiču na ispitivani sistem. U ovom radu je izabran centralni kompozitni dizajn, kao deo metodologije odgovara površine koji omogućava da se određivanjem zakrivljenja na površinskom dijagramu odrede optimalni uslovi za određivanje halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi. Kako bi se odredila kritična tačka (maksimum, minimum ili „sedlo”) na dijagramu odgovora površine, primenjuje se matematički model. Jednačina matematičkog modela daje zavisnost odgovora sistema  $y$ , što je u posmatranom slučaju koncentracija halogena u uglju, od varijabli  $x$ , odnosno pritiska kiseonika i zapremine dodatog pomoćnog goriva [108,109]:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (6.2.3)$$

Data jednačina sadrži linearni deo (prva dva člana) i  $\varepsilon$ . Treći član omogućava da se ispituju interakcije između promenljivih. Četvrti član jednačine predstavlja deo modela kojim se određuju kritične tačke. Praktično linerna jednačina je najjednostavniji model kojim se može opisati odgovor sistema. U cilju određivanja zakrivljenja, linearna jednačina se proširuje trećim članom u polinom drugog reda. I na kraju, kako bi se odredile kritične tačke, polinomna funkcija se proširuje kvadratnim članom. U datoj jednačini koeficijenti  $\beta$  označavaju:  $\beta_0$  - konstantu;  $\beta_i$  - linearni koeficijent;  $\beta_{ij}$  - koeficijent interakcija;  $\beta_{ii}$  - koeficijente kvadratnog parametra. Konstanta  $\varepsilon$  je rezidual koji se pripisuje eksperimentalnim rezultatima.

Uticaj kiseonika na izdvajanje halogena iz uglja pri sagorevanju u kiseoničnoj bombi ispitan je za pritisak kiseonika između 2,0 i 3,0 MPa. Dodatak pomoćnog goriva je ispitan u opsegu od 50 do 150  $\mu$ L. Kako bi se ispitale interakcije, parametri su ispitani za tri nivoa, što znači da je u obzir uzeta i srednja (centralna) tačka. Matrica sa eksperimentalnim uslovima, za dve promenljive i tri nivoa, sa pet centralnih tačaka i



prema izabranom centralnom kompozitnom dizajnu, dobijena je korišćenjem statističkog softvera MINITAB. Realne vrednosti matrice prikazane su u tabeli 6.3.

Uzorci uglja su sagorevani na način opisan u poglavlju 5.6. Pritisak kiseonika i zapremina pomoćnog goriva su menjani prema eksperimentima prikazanim u tabeli 6.3. Rezultati određivanja halogena, takođe su prikazani u tabeli 6.3, kao procenat izdvojenog fluora i hlora. Procenat izdvojenog halogena (*engl.*-recoveri, R) je izračunat kao odnos izmerene koncentracije i sadržaja određenog standardnom metodom za analizu fluora i hlora u uglju.

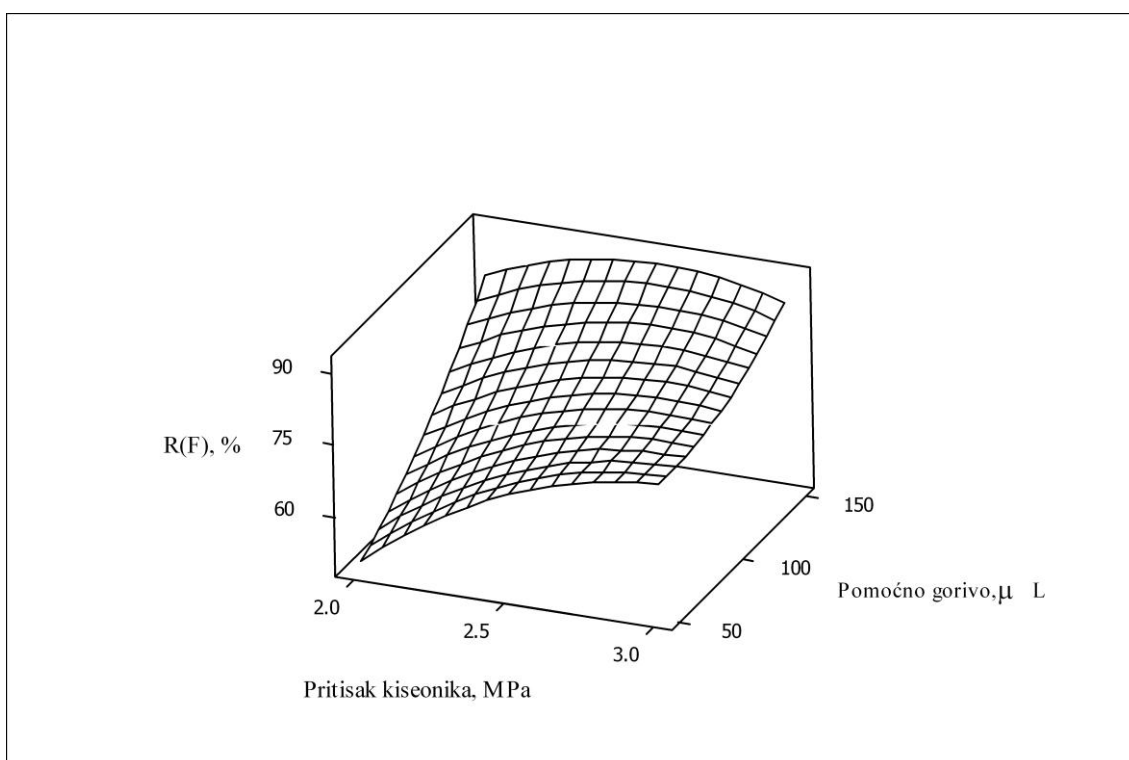
Tabela 6.3 Procenat izdvojenog fluora i hlora prema dizajnu odgovora površine, pH i provodljivost apsorpcionog rastvora

Br. Exp.	$p(\text{O}_2)$ , MPa	Pomoćno gorivo, $\mu\text{L}$	R, %		pH	Provodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$
			F	Cl		
1	2,5	100	73,4	92,0	2,34	824
2	3,0	150	70,7	97,9	2,21	1053
3	2,5	50	66,4	96,5	2,31	882
4	2,5	100	53,9	85,4	2,20	931
5	3,0	50	48,1	103	2,34	796
6	2,5	100	80,8	92,0	2,28	836
7	2,0	150	76,3	89,8	2,30	818
8	2,5	100	71,3	100	2,26	878
9	2,0	100	64,1	93,9	2,32	760
10	2,0	50	45,9	84,4	2,28	794
11	2,5	150	94,1	87,5	2,29	804
12	3,0	50	81,9	93,4	2,32	777
13	2,5	100	69,8	100	2,32	904

### 6.2.1 Optimizacija određivanja fluora i hlora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Prema podacima datim u tabeli 6.3 urađeni su eksperimenti, a koncentracija fluorida i hlorida u apsorpcionom rastvoru je izmerena primenom jonske hromatografije. Na osnovu koncentracije halogenid-jona u apsorpcionom rastvoru izračunat je sadržaj halogena u uglju i izražen u mg/kg. Dobijeni eksperimentalni rezultati su obrađeni u statističkom programu MINITAB, pri čemu je analiziran procenat izdvojenog halogena (tabela 6.3) u funkciji pritiska kiseonika i pomoćnog goriva.

Na slici 6.22 prikazan je dijagram odgovara površine za određivanje fluora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi. Dijagram predstavlja zavisnost izdvojenog fluora (u %) iz uglja u odnosu na promenu pritiska kiseonika i pomoćnog goriva između ispitivanih vrednosti. Procenat izdvojenog fluora je određen kao količnik izmerene koncentracije i referentne vrednosti, koja je određena standardnom metodom [72].



Slika 6.22 Procenat izdvojenog fluora u zavisnosti od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva

Maksimum na dijagramu površine odgovara i najvećem procentu fluora izdvojenog iz uglja. Za ispitivane parametre i njihove nivoe zaključuje se da se najveća količina fluora izdvaja iz uglja pri početnom pritisku kiseonika od 2,5 MPa i zapremini pomoćnog goriva od 150  $\mu$ L.

Za određivanje optimalnih vrednosti ispitivanih parametara nije značajan samo dijagram odgovara površine već i procenjeni regresioni koeficijenti i analiza varijansi (*engl.*- Analysis of Variance, ANOVA). Rezultati procenjenih regresionih koeficijena i analize varijansi za određivanje fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi prikazani su u tabelama 6.4 i 6.5.

Regresioni koeficijenti predstavljaju koeficijente jednačine matematičkog modela (jednačina 6.2.3), koja opisuje kako se menja koncentracija izdvojenog fluora iz uglja tokom sagorevanja sa promenom optimizovanih promenljivih (pritiska kiseonika i pomoćnog goriva). Regresioni koeficijenti se određuju primenom metode najmanjih kvadrata, kojom se eksperimentalni rezultati opisuju pomoću izabranog matematičkog modela datog jednačinom 6.2.3, tako da rezidual ( $\epsilon$ ) bude što manji.

Tabela 6.4 Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi/IC

Član	Koeficijent	Standardna	<i>p</i> -vrednost
		greška koeficijenta, %	
Konstanta	76,195	3,119	0,000
Pritisak kiseonika	7,553	3,066	0,043
Pomoćno gorivo	11,138	3,066	0,008
Pritisak kiseonika*Pritisak kiseonika	-5,966	4,519	0,228
Pomoćno gorivo*Pomoćno gorivo	3,661	4,519	0,445
Pritisak kiseonika*Pomoćno gorivo	-5,372	3,755	0,196

Na osnovu jednačine 6.2.3, jednačina matematičkog modela kojim se opisuje procenat izdvojenog fluora iz uglja tokom sagorevanja, u funkciji ispitivanih promenljivih glasi:

$$R(F) = 76,195 + 7,553p(O_2) + 11,138V(p.g) - 5,966p^2(O_2) + 3,661V^2(p.g) - 5,372p(O_2)V(p.g) \quad (6.2.4)$$

Statistički značajni regresioni koeficijenti matematičkog modela su oni koji imaju  $p$ -vrednost jednaku ili manju od izabrane vrednosti  $\alpha=0,05$ , odnosno područje poverenja od 95 %. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 6.5 uočava se da u statističkom smislu, na određivanje fluora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi značaj ima dodatak pomoćnog goriva.

Pouzdaniji način kojim se može proceniti kvalitet matematičkog modela, primenjenog za opisivanje eksperimentalnih rezultata je primenom analize varijanse. Analiza varijansi (ANOVA), za izabrani model odgovora površine, određivanja fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC data je u tabeli 6.5.

Tabela 6.5 Analiza varijansi (ANOVA) za izabrani model odgovora površine određivanja fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC, kodirane jedinice

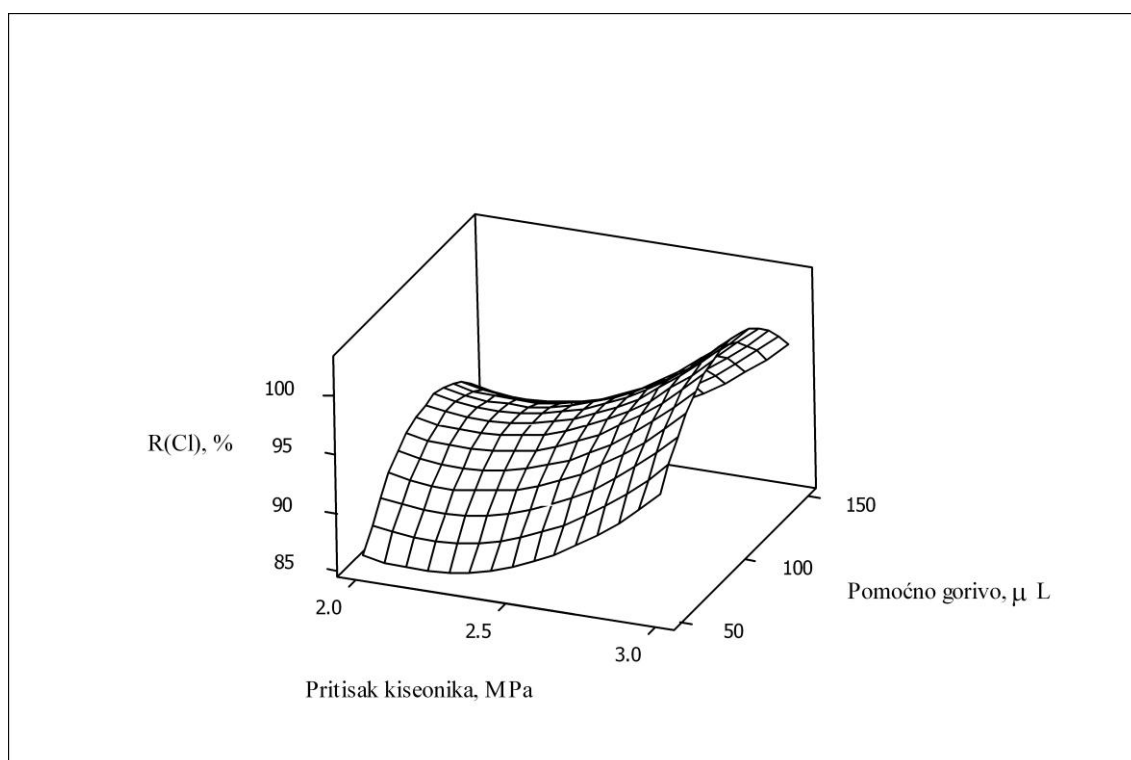
Poreklo varijacije	Stepen slobode	Seq. SS	Adj. SS	Adj. MS	F-vrednost	p-vrednost
Regresija	5	1306,59	1306,59	261,32	4,63	0,035
Linearna	2	1086,62	1086,62	543,31	9,63	0,010
Kvadrata	2	104,52	104,52	52,26	0,93	0,440
Interakcija	1	115,45	115,45	115,45	2,05	0,196
Rezidualna greška	7	394,87	394,87	56,41		
Neinterpolisano	3	327,00	327,00	109,00	6,42	0,052
Greška	4	67,86	67,86	16,97		
Ukupno	12	1701,46				

Seq. SS - sekvencijalna suma kvadrata (zavisi od redosleda parametara); Adj. SS - usklađena suma kvadrata (nezavisna od redosleda parametara); Adj. MS – srednja vrednost kvadrata (SeqSS/SS); SS – stepen slobode

Analiza varijanse (ANOVA) je statistička metoda zaključivanja zasnovana na polinomnim modelima, koja ukupan varijabilitet skupa podataka deli na dve komponente: faktorsku (organizovanu) i rezidualnu (slučajnu). Faktorska varijacija

je posledica promene ispitivanih parametara između izabranih nivoa. Rezidualna varijacija nastaje usled prisustva slučajne greška koja pripada merenju izabranog odgovora sistema. Na osnovu vrednosti pokazanih u tabeli 6.5 zaključuje se da se primenjenim matematičkim modelom, eksperimentalni rezultati mogu opisati linearnom jednačinom. To je u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u tabeli 6.4, pošto samo linearni koeficijent za pomoćno gorivo ima statistički značaj. Kvadratni i interakcijski član jednačine matematičkog modela nemaju statistički značaj, pošto su odgovarajuće  $p$ -vrednosti veće od izabrane vrednosti  $\alpha$ .

Dijagram odgovora površine za određivanje hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi u zavisnosti od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva prikazan je na slici 6.23. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 6.3 i na slici 6.23 uočava se da je u svim eksperimentima procenat izdvojenog hlora veći od 85 %. Najveći procenat izdvojenog hlora je za maksimalnu ispitivanu vrednost pritiska kiseonika od 3,0 MPa i zapreminu pomoćnog goriva od 100  $\mu$ L.



Slika 6.23 Procenat izdvojenog hlora u zavisnosti od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva

Analiza regresionih koeficijenata (tabela 6.6) i analiza varijansi (tabela 6.7), međutim, ukazuje na sledeće; standardna greška određivanja koeficijenata matematičkog modela koji opisuje uticaj ispitivanih promenljivih na određivanje hlora je manja u odnosu na standardnu grešku određivanja koeficijenata promenljivih za fluor. To znači da su koeficijenti statistički posmatrano preciznije određeni za hlor u odnosu na fluor.

Tabela 6.6 Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja hlora u kiseoničnoj bombi

Član	Koeficijent	Standardna	
		greška	<i>p</i> -vrednost
		koeficijenta, %	
Konstanta	94,260	1,508	0,000
Pritisak kiseonika	4,482	1,483	0,019
Pomoćno gorivo	1,154	1,483	0,462
Pritisak kiseonika* Pritisak kiseonika	3,663	2,185	0,138
Pomoćno gorivo*Pomoćno gorivo	-6,113	2,185	0,027
Pritisak kiseonika*Pomoćno gorivo	-0,220	1,816	0,907

Na osnovu jednačine 6.2.3, jednačina matematičkog modela kojim se opisuje procenat izdvojenog hlora iz uglja tokom sagorevanja, u funkciji ispitivanih parametara glasi:

$$R(\text{Cl}) = 94,260 + 4,482p(\text{O}_2) + 1,154V(\text{p.g}) - 3,663p^2(\text{O}_2) - 6,113V^2(\text{p.g}) - 0,220p(\text{O}_2)V(\text{p.g}) \quad (6.2.5)$$

Ako se rezultati prikazani u tabeli 6.6 razmatraju preko *p*-vrednosti, uočava se da je *p*-vrednost manja od izabrane vrednosti  $\alpha$  za kvadratni član koji opisuje uticaj pomoćnog goriva.

Kao i u slučaju optimizacije uslova za određivanje fluora, i kod određivanja hlora rezultati analize varijansi (tabela 6.7) ukazuju da se linernom matematičkom jednačinom može opisati odziv sistema u funkciji ispitivanih parametara. Drugim rečima, kvadratni i interakcijski član jednačine matematičkog modela nemaju statistički značaj, pošto su odgovarajuće *p*-vrednosti veće od izabrane vrednosti  $\alpha$ .

Tabela 6.7 Analiza varijansi (ANOVA) za izabrani model odgovora površine određivanja hlora, kodirane jedinice

Poreklo varijacije	Stepen slobode	Seq. SS	Adj. SS	Adj. MS	F- vrednost	p- vrednost
Regresija	5	237,648	237,648	47,530	3,60	0,062
Linearna	2	128,497	128,497	64,249	4,87	0,047
Kvadrata	2	108,957	108,957	54,479	4,13	0,065
Interakcija	1	0,194	0,194	0,194	0,01	0,907
Rezidualna greška	7	92,327	92,327	13,190		
Neinterpolisano	3	26,759	26,759	8,920	0,54	0,678
Greška	4	65,569	65,569	16,392		
Ukupno	12	329,976				

Seq. SS - sekvencijalna suma kvadrata (zavisi od redosleda parametara); Adj. SS - usklađena suma kvadrata (nezavisna od redosleda parametara); Adj. MS – srednja vrednost kvadrata (SeqSS/DF); SS – stepen slobode

Na osnovu rezultata eksperimentanog dizajna i dodatnih eksperimenata optimizacije, jasno je da se hlor i fluor ne mogu uspešno istovremeno odrediti metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi. U statističkom smislu mogu se odrediti optimalni uslovi za njihovo pojedinačno određivanje.

### 6.2.2 Optimizacija određivanja ukupnih halogena metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Pošto je na osnovu rezultata optimizacije zaključeno da se ne mogu odrediti uslovi za istovremeno određivanje fluora i hlora, rezultati optimizacije su razmatrani kroz grupni parametar: **ukupni halogeni u uglju** (*engl.*-total halogens in coal, TCX). U literaturi i praksi su poznati grupni parametri za organske halogene. Parametrima kao što su ukupni organski halogeni (*engl.*-total organic halogens, TOX), apsorbovani organski halogeni (*engl.*-absorbable organic halogens, AOX), isparljivi organski halogeni (*engl.*-volatile organic halogens, VOX), ekstrahovani organski halogeni (*engl.*-extractable organic halogens, EOX) se često primenjuju kao parametri za monitoring vode za piće

[115], površinske vode [116], određivanje kvaliteta otpadnih voda [117], za procenu zagađenja zemljišta [118] i sedimentata [119]. S druge strane sadržaj halogena u uglju nije bitan samo zbog praćenja zagađenja životne sredine i uticaja upotrebe uglja na ljudsko zdravlje, već i za procesnu upotrebu uglja. Na primer, za procenu efikasnosti procesa desulfurizacije uglja, osim sadržaja sumpora, bitan je i sadržaj halogenih elemenata [120].

Ukupni halogeni u uglju su izraženi preko koncentracije hlora, kao dominantnog halogena u uglju, pošto sadržaj hlora u uglju može biti i do 2000 mg/kg [17]. Sadržaj fluora izračunat prema eksperimentima datim u tabeli 6.3 je izražen kroz odgovarajuću koncentraciju hlora koristeći odnos molarnih masa hlora i fluora:

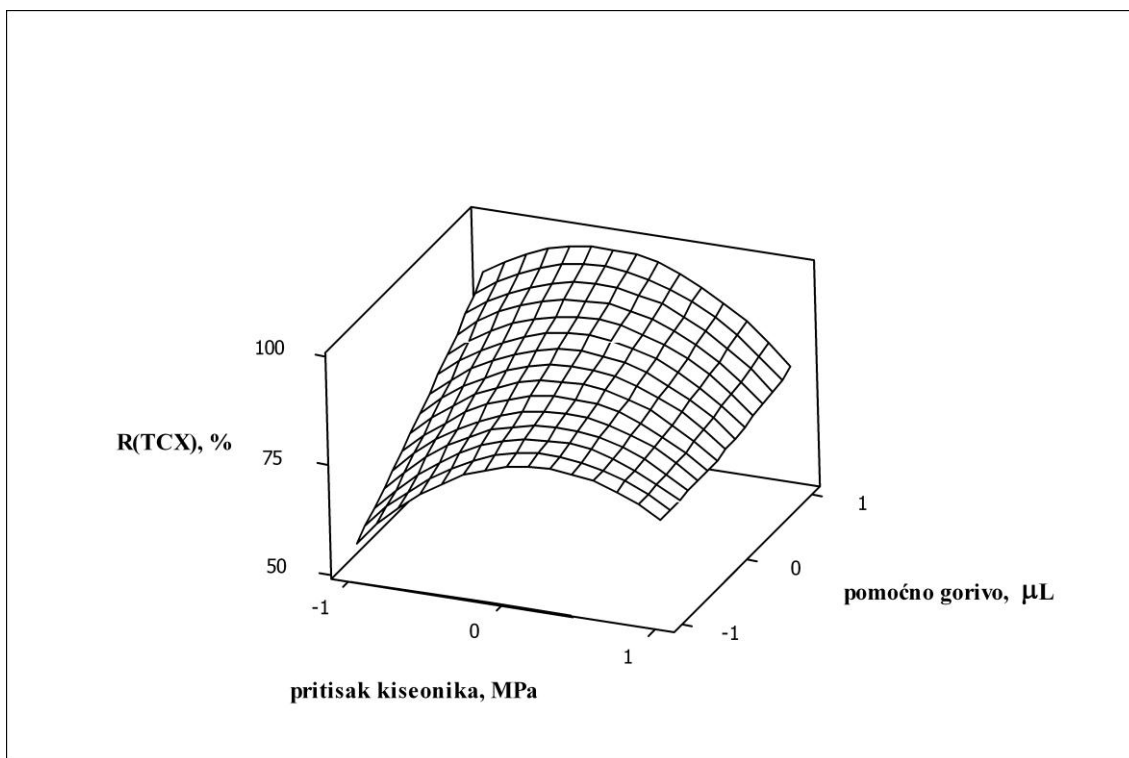
$$\gamma(\text{Cl})_{\text{F}} = \frac{M(\text{Cl})}{M(\text{F})} \cdot \gamma(\text{F}) \quad (6.2.2.1)$$

Primenom jednačine 6.2.2.1 preračunata je koncentracija fluora u uglju, dobijena primenom standardne metode, u odgovarajuću koncentraciju hlora. Tako dobijena korespodentna koncentracija iz fluora, sabrana je sa koncentracijom hlora, koja je određena standardnom metodom, i predstavljala je koncentraciju ukupnih halogena u uglju za interne referentne uzorke koji su korišćeni u ovom radu.

Određivanje ukupnih halogena u uglju je predstavljeno kao odnos izmerene (određene) koncentracije halogena u odnosu na referentnu (očekivanu) vrednost i izražen je u procentima (*engl.*-recovery, R). Dobijeni rezultati su analizirani u statističkom programu MINITAB i garfički prikazani grafikom odgovora površine, i tabelarno kroz procenu regresionih koeficijenata i analizu varijansi.

Na slici 6.24 prikazan je dijagram odgovora površine za određivanje ukupnih halogena u uglju u funkciji od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva. Sa dijagrama prikazanog na slici 6.24 zaključuje se da optimalni uslovi za određivanje ukupnih halogena u uglju praktično odgovaraju uslovima za određivanje fluora, a to je pritisak od 2,5 MPa i zapremini pomoćnog goriva od 150  $\mu\text{L}$ .





Slika 6.24 Procenat izdvojenih ukupnih halogena u funkciji od pritiska kiseonika i pomoćnog goriva

U tabeli 6.8 su prikazani rezultati određivanja regresionih koeficijenata. Analizom rezultata prikazanih u tabeli 6.8, poređenjem  $p$ -vrednosti u odnosu na izabranu vrednost  $\alpha=0,05$ , uočava se da pomoćno gorivo, kao i interakcija između pritiska kiseonika i pomoćnog goriva, u statističkom smislu utiču na određivanje ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi. To znači da se na osnovu podataka prikazanih u tabeli 6.8 može izvesti jednačina matematičkog modela na osnovu statistički značajnih promenljivih:

$$\gamma(\text{TCX}) = 87,231 + 9,433V(\text{p.g.}) - 14,859p^2(\text{O}_2) - 6,775p(\text{O}_2) \cdot V(\text{p.g}) \quad (6.2.2.2)$$

Prikazana jednačina odgovara matematičkom modelu kojim se opisuje određivanje ukupnih halogena u uglju u zavisnosti od pritiska kiseonika i zapremine pomoćnog goriva.

Tabela 6.8 Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi/IC

Član	Koeficijent	Standardna	
		greška	<i>p</i> -vrednost
		koeficijenta, %	
Konstanta	87,231	1,50	0,000
Pritisak kiseonika	1,433	1,494	0,369
Pomoćno gorivo	9,433	1,494	0,000
Pritisak kiseonika*Pritisak kiseonika	-14,859	2,202	0,000
Pomoćno gorivo*Pomoćno gorivo	1,341	2,202	0,562
Pritisak kiseonika*Pomoćno gorivo	-6,775	1,830	0,008

Rezultati analize varijansi (ANOVA) prikazani su tabeli 6.9.

Tabela 6.9 Analiza varijansi (ANOVA) za izabrani model odgovora površine određivanja ukupnih halogena u uglju, kodirane jedinice

Poreklo varijacije	Stepen slobode	Seq. SS	Adj. SS	Adj. MS	<i>F</i> -vrednost	<i>p</i> -vrednost
Regresija	5	1399,89	1399,89	279,979	20,90	0,000
Linearna	2	546,25	546,25	273,127	20,39	0,001
Kvadrata	2	670,04	670,04	335,018	25,01	0,001
Interakcija	1	183,60	183,60	183,603	13,71	0,008
Rezidualna greška	7	93,78	93,78	13,397		
Neinterpolisano	3	58,98	58,98	19,659	2,26	0,224
Greška	4	34,80	34,80	8,700		
Ukupno	12	1493,67				

Seq.SS - sekvencijalna suma kvadrata (zavisi od redosleda parametara); Adj. SS - usklađena suma kvadrata (nezavisna od redosleda parametara); Adj. MS – srednja vrednost kvadrata (SeqSS/DF); SS – stepen slobode

Rezultati analize varijansi (ANOVA) prikazani u tabeli 6.9 ukazuju da se izabranim matematičkim modelom može opisati odziv sistema u funkciji ispitivanih parametara.

Drugim rečima, primenjenim matematičkim modelom su utvđene linearna, kvadratna i interakcijska regresija, što znači da jednačina matematičkog modela sadrži četiri člana, kao što je i prikazano jednačinom 6.2.2.2.

### 6.2.3 Validacija određivanja halogena metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Na osnovu prethodno prikazanih i analiziranih rezultata utvrđene su vrednosti svih ispitivanih parametara, tako da su određeni uslovi analitičke metodologije za određivanje ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi. Vrednosti parametara analitičke metode su prikazani u tabeli 6.10.

Tabela 6.10 Vrednosti parametara predložene metode

Parametar	Vrednost
Pritisak kiseonika (MPa)	2,5
$m(V_2O_5)/m(\text{uglja})$	0
Apsorpcioni rastvor	H <sub>2</sub> O
Vodonik-peroksid (%)	0,5
Vreme hlađenja (min)	15
Pomoćno gorivo (μL)	150

U cilju određivanja reproduktivnosti, preciznosti i tačnosti predložene metode, interni referentni uzorci i uzorci sertifikovanih referentnih materijala (SRM) sagorevani su u kiseoničnoj bombi u pet ponavljanja, prema metodi prikazanoj u tabeli 6.11. Interni referentni uzorci su označeni kao EPS1 i EPS2, a ispitivani sertifikovani referentni ugljevi su BCR 460 i NIST 1632c.

Procena (evaluacija) rezultata određivanja halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi i primenom IC, izvršena je izračunavanjem statističkih pokazatelja. Tačnost je određena izračunavanjem relativne greške ( $E_r$ , %), a preciznost (reproduktivnost) izračunavanjem standardne devijacije ( $SD$ , mg/kg) i relativne standardne devijacije ( $RSD$ , %) [47, 121]. Za procenu rezultata određivanja halogena predloženom metodom korišćena je i veličina koja je u ovoj disertaciji nazvana pojavljivost. Pojavljivost ( $R$ ) je

jedan od prevoda engleskog pojma „recovery”, a koji u naučnoj i stručnoj javnosti još uvek nema opšte prihvaćen prevod. Pojavljivost predstavlja odnos izmerene i referentne vrednosti i izražena je u procentima.

Rezultati određivanja fluora u internim referentnim i sertifikovanim ugljevima prikazani su u tabeli 6.11. Sadržaja fluora i hlora u internim referentnim ugljevima određen je standardnim metodama [73,87], a za referentne ugljeve (BCR 460 i NIST 1632c) su prikazane sertifikovane vrednosti. Sadržaj fluora u ispitivanim ugljevima je prikazan kao srednja izmerena vrednost, a odstupanje je prikazano kroz interval poverenja. Interval poverenja je izračunat prema sledećoj jednačini [47]:

$$\mu = \pm \frac{SD \cdot t}{\sqrt{n}} \quad (6.2.3.1)$$

gde je: *SD* standardna devijacija, *n* broj merenja, a *t* = 2,776 je koeficijent iz Fišerovih tablica za oblast poverenja od *p* = 0,05 i dati broj merenja [122].

Tabela 6.11 Rezultati određivanja, standardna devijacija, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost određivanja fluora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi

Uzorak	$\gamma(F^-)$ , mg/kg		SD, mg/kg	RSD, %	<i>E<sub>r</sub></i> , %	R, %
	Referentna	Izmerena				
EPS1	167	163 ± 9,14	7,40	4,52	2,40	97,6
EPS2	150	143 ± 4,20	3,40	2,34	4,70	95,3
BCR460	225 ± 18	246 ± 14,5	11,7	4,75	9,33	109
NIST1632c	72,7 ± 6	71 ± 1,75	1,41	2,00	2,34	98

Na osnovu prikazanih rezultata iz tabele 6.11 zaključuje se da se sa povećanjem sadržaja fluora u uglju povećavaju relativna greška određivanja i standardna devijacija. Relativna greška kao mera tačnosti, ukazuje da se tačnost određivanja fluorida predloženom metodom smanjuje sa povećanjem sadržaja fluora u uglju. S druge strane, relativna standardna devijacija merenja je manja od 5,0 %, a procenat izdvojenog fluora (pojavljivost) u odnosu na referentnu vrednost je veći od 95 %, što znači da je određivanje fluora predloženom metodom precizno i reproduktivno.

Rezultati određivanja hlora u referentnim i sertifikovanim uzorcima uglja su prikazani u tabeli 6.12. Na osnovu vrednosti za relativnu grešku određivanja, uočava se je tačnost određivanja veća za niže sadržaje hlora u uglju. Sa povećanjem sadržaja hlora iznad 0,1 % opada tačnost određivanja, pošto se smanjuje i procenat izdvojenog hlora iz uglja u odnosu na njegov stvarni sadržaj. Sa povećanjem sadržaja hlora u uglju preciznost određivanja opada, što se zaključuje na osnovu povećanja vrednosti standardne devijacije.

Tabela 6.12 Rezultati određivanja, standardna devijacija, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost određivanja hlora sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi

Uzorak	$\gamma(\text{Cl}^-)$ , mg/kg		SD, mg/kg	RSD, %	$E_r$ , %	R, %
	Referentna	Izmerena				
EPS1	145	139 ± 6,50	7,60	5,44	4,14	95,9
EPS2	66	68 ± 3,50	2,83	4,20	3,03	103
BCR460	59 ± 18	64 ± 4,20	3,40	5,23	8,50	108
NIST1632c	1139 ± 41	927 ± 12,12	9,76	1,05	18,61	81,4

Validacija predložene metode za određivanje halogena u uglju je urađena metodom standardnog dodatka i određivanjem halogena u sertifikovanim referentnim ugljevima. U internim referentnim uzorcima EPS, koncentracija fluora, hlora i broma je povećana tako što je uzorcima uglja dodat mešoviti standardni rastvor koji je sadržao natrijumove halogenid soli ovih elemenata. Mešoviti standardni rastvor je dodat tabletiranom uzorku tako da su koncentracije fluora i hlora povećane za 50 % (S1) i za 100 % (S2). Koncentracija bromid-jona u mešovitom standardnom rastvoru je podešena tako da za dodatak S1, koncentracija broma u uglju bude 20 mg/kg, a u slučaju dodatka S2 bude 40 mg/kg. Uzorak je pre sagorevanja pažljivo osušen. Rezultati određivanja su prikazani u tabeli 6.13. Iako je koncentracija broma u uglju podešena na nivo svetskog proseka i duplo veću, utvrđeno je da predložena metoda nije pogodna za određivanje broma, jer je koncentracija bromid-jona u rastvoru dobijenom nakon sagorevanja uglja bila ispod granice detekcije metodom jonske hromatografije. Relativna greška određivanja fluora je bila u opsegu od 1,30 do 7,11 %, i može se zaključiti da je tačnost određivanja fluora u uglju dobra. Reproductivnost određivanja fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi je

dobra, sa relativnom standardnom devijacijom manjom od 5,5 % i procentom izmerene koncentracije u odnosu na očekivanu većim od 98 %.

Relativna standardna devijacija određivanja hlora u uzorcima metodom standardnog dodatka je nešto veća u odnosu na određivanje fluora. To znači da je preciznost određivanja hlora manja u odnosu na preciznost određivanja fluora predloženom metodom. Tačnost određivanja hlora u uglju je takođe manja u odnosu na fluor, pošto je vrednost relativne greške određivanja između 2,70 i 10,0 %. Ovo je i očekivano s obzirom da parametri predložene metode bliski uslovima za određivanje fluora, koji su utvrđeni postupkom optimizacije (poglavlje 6.2.2). Procenat hlora izdvojenog tokom sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi je u opsegu od 90 do 104 %.

Tabela 6.13 Rezultati određivanja metodom standardnog dodatka, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost fluora i hlora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

Uzorak	$\gamma(\text{F}^-)$ , mg/kg		RSD, %	$E_r$ , %	R, %
	Očekivana	Izmerena			
EPS1 S1	250	246 ± 16,26	5,32	1,60	98,4
EPS1 S2	334	339 ± 4,90	1,16	1,50	102
EPS2 S1	225	241 ± 5,90	1,96	7,11	107
EPS2 S2	300	296 ± 3,17	0,86	1,30	98,7
$\gamma(\text{Cl}^-)$ , mg/kg					
EPS1 S1	220	214 ± 6,50	2,44	2,73	97,3
EPS1 S2	290	261 ± 18,5	5,70	10,0	90,0
EPS2 S1	100	94 ± 4,02	3,45	6,00	94,0
EPS2 S2	132	137 ± 10,7	6,30	3,80	104

Tačnost, preciznost i pojavljivost su razmatrani i za određivanje ukupnih halogena u uglju (TCX) metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi. Rezultati analize, tačnost i preciznost određivanja ukupnih halogena u internim referentnim uzorcima uglja prikazani su u tabeli 6.14. U tabeli 6.14 prikazani su rezultati i statistički parametri i za metodu standardnog dodatka.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 6.14 uočava se da je tačnost određivanja ukupnih halogena dobra, sa relativnom greškom određivanja manjom od 4,5 %. Preciznost određivanja je visoka, sa relativnom standardnom devijacijom manjom od 3,5 %. Procenat halogena izdvojenih iz uglja sagorevanjem u kiseoničnoj bombi i apsorbovanjem izdvojenih gasovitih jedinjenja u vodi je između 97 i 104 %.

Tabela 6.14 Rezultati određivanja, relativna standardna devijacija, relativna greška i pojavljivost ukupnih halogena u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi-IC

Uzorak	$\gamma(\text{TCX}), \text{mg/kg}$		RSD, %	$E_r, \%$	R, %
	Očekivana	Izmerena			
EPS1	457	443 ± 10,5	1,90	3,06	97
EPS1 S1	670	673 ± 25,6	3,10	0,45	104
EPS1 S2	934	893 ± 24,0	2,16	4,40	96
EPS2	346	334 ± 5,80	1,40	3,50	97
EPS2 S1	529	544 ± 12,3	1,82	2,84	103
EPS2 S2	711	689 ± 14,8	1,73	3,09	97

Rezultati određivanja ukupnih halogena u sertifikovanim referentnim materijalima su prikazani u tabeli 6.15. Tačnost određivanja ukupnih halogena u sertifikovanim ugljevima je oko 10 %, dok je preciznost dobra, pošto je relativna standardna devijacija manja od 4 %.

Tabela 6.15 Određivanje ukupnih halogena u uzorcima sertifikovanih ugljeva

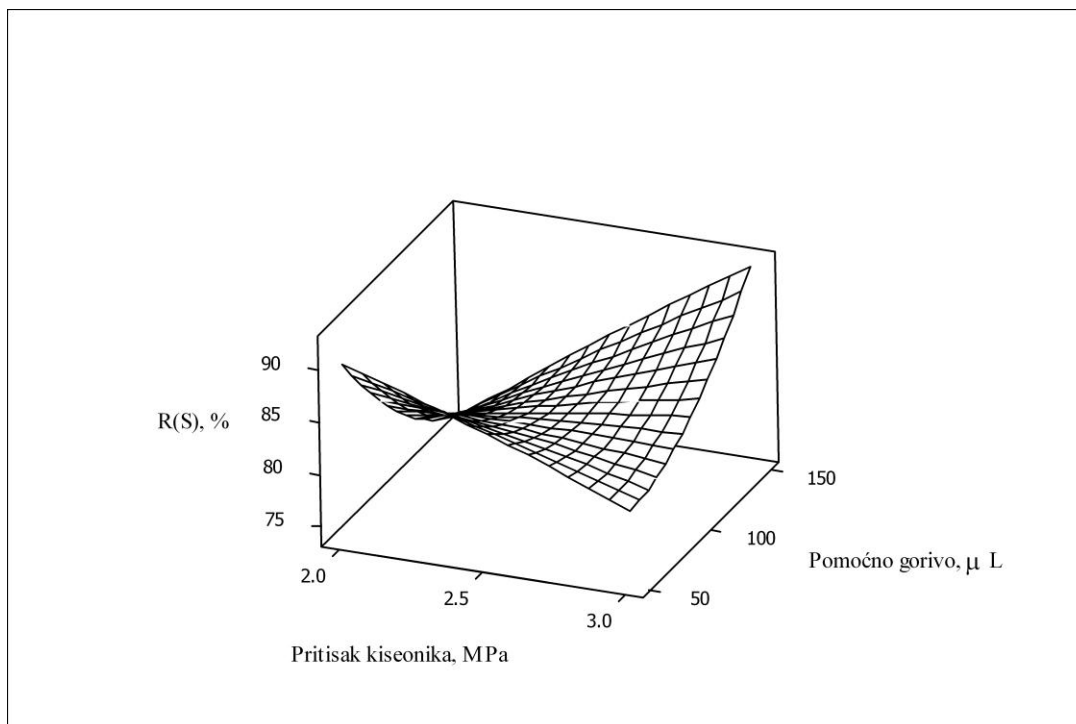
Uzorak	TCX (mg/kg)		RSD, %	$E_r, \%$	R, %
	Očekivana	Izmerena			
BCR 460	479 ± 19,7	523 ± 24,9	3,83	9,20	109
NIST 1632c	1283 ± 41,6	1138 ± 24,7	1,74	11,30	87

Rezultati prikazani u tabeli 6.15 ukazuju da se procenat određivanja ukupnih halogena smanjuje sa povećanjem koncentracije ukupnih halogena u uglju iznad 1000 mg/kg. Smanjenje pojavljivosti za uzorak NIST i povećanje pojavljivosti za uzorak BCR je usled pojave slučajne greške u predloženoj metodologiji određivanja, koja obuhvata

više koraka. Pošto pojavljivost, ali i tačnost obuhvataju celokupnu metodologiju, koja uključuje merenje, sagorevanje, prebacivanje apsorpcionog rastvora u merni sud, ispiranje delova bombi, razblaživanje i merenje jonskom-hromatografijom, dobijene vrednosti su prihvatljive i zadovoljavajuće.

#### 6.2.4 Optimizacija i validacija određivanja sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Sagorevanjem uglja prema optimizovanim eksperimentima prikazanim u tabeli 6.3, dobijeni su rastvori u kojima je primenom jonske hromatografije određena koncentracija sulfat-jona. Na osnovu izmerene koncentracije sulfat-jona izračunat je sadržaj sumpora u uglju. Dobijeni rezultati su analizirani primenom statističkog programa MINITAB, na taj način što je izračunat procenat izdvojenog i određenog sumpora u odnosu na vrednost određenu standardnom metodom [123]. Rezultati statističke analize su prikazani grafički, grafikom odgovora površine prikazanom na slici 6.25, i kroz procenu regresionih koeficijena i analizu varijanse (ANOVA).



Slika 6.25 Procenat izdvojenog sumpora u funkciji pritiska kiseonika i pomoćnog goriva



Na osnovu dijagrama odgovora površine uočava se da je sagorevanjem uglja u kiseoničnoj bombi, prema optimizacionim eksperimentima izdvojeno manje od 90 % prisutnog sumpora. Najveća količina izdvojenog sumpora je za uslove maksimalno ispitivanih vrednosti pritiska kiseonika i zapremine dodatog pomoćnog goriva, kada je pritisak kiseonika 3,0 MPa i zapremina dodatog pomoćnog goriva 150  $\mu$ L.

Rezultati određivanja regresionih koeficijenata su prikazani u tabeli 6.16. Analiza rezultata procene regresionih koeficijenata ukazuje da se eksperimentalni rezultati mogu opisati primenjenim matematičkim modelom. Ako se uporede  $p$ -vrednosti prikazane u tabeli 6.16 sa izabranom vrednošću  $\alpha$ , zaključuje se da je statistički značajna samo interakcija između ispitivanih promenljivih.

Tabela 6.16 Procenjeni regresioni koeficijenti za dizajn odgovora površine određivanja sumpora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi

Term	Koeficijent	Standardna	
		greška	$p$ -vrednost
		koeficijenta, %	
Konstanta	81,8281	1,244	0,000
Pritisak kiseonika	2,0921	1,223	0,131
Pomoćno gorivo	-1,0757	1,223	0,408
Pritisak kiseonika* Pritisak kiseonika	-0,3168	1,803	0,865
Pomoćno gorivo*Pomoćno gorivo	2,6990	1,803	0,178
Pritisak kiseonika*Pomoćno gorivo	6,9097	1,498	0,002

U tabeli 6.17 prikazani su rezultati analize varijansi. Razmatranje dato na osnovu procenjenih regresionih koeficijenata, potvrđeno je i analizom varijansi. Rezultati prikazani u tabeli 6.17 ukazuju da je statistički značajna regresija interakcija.

Tabela 6.17 Analiza varijansi (ANOVA) za izabrani model odgovora površine određivanja sumpora, kodirane jedinice

Poreklo varijacije	Stepen slobode	Seq. SS	Adj. SS	Adj. MS	F- vrednost	p- vrednost
Regresija	5	245.936	245.936	49.187	5.48	0.023
Linearna	2	33.203	33.203	16.602	1.85	0.227
Kvadrata	2	21.755	21.755	10.878	1.21	0.353
Interakcija	1	190.977	190.977	190.977	21.27	0.002
Rezidualna greška	7	62.839	62.839	8.977		
Neinterpolisano	3	25.478	25.478	8.493	0.91	0.512
Greška	4	37.361	37.361	9.340		
Ukupno	12	308.775				

Seq.SS - sekvencijalna suma kvadrata (zavisi od redosleda parametara); Adj. SS - usklađena suma kvadrata (nezavisna od redosleda parametara); Adj. MS – srednja vrednost kvadrata (SeqSS/DF); SS – stepen slobode

Eksperimentalna merenja koja su se odnosila na validaciju metode za određivanje halogena u uglju, su omogućila da se odredi i sadržaj sumpora i u internim referentnim uzorcima uglja i u sertifikovanim referentnim ugljevima. Rezultati određivanja sumpora su dati kao srednja vrednost, a odstupanje je izračunato preko intervala poverenja i prikazani su u tabeli 6.18.

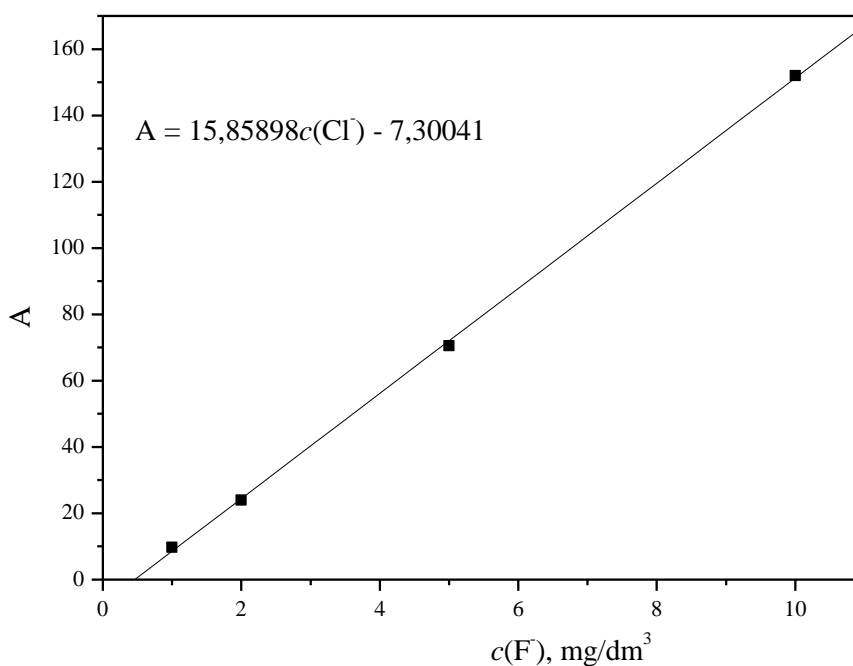
Tabela 6.18 Ponovljivost, relativna standardna devijacija i pojavljivost određivanja sumpora u uglju metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

Uzorak	$w(S)$ , %		RSD, %	$E_r$ , %	R, %
	Očekivana	Izmerena			
EPS1	0,72	0,765 ± 0,0483	5,63	6,25	106
EPS2	1,95	2,04 ± 0,0610	3,00	4,61	105
BCR 460	/	0,765 ± 0,0118	1,60	/	/
NIST 1632c	1,462±0,051	1,563 ± 0,0500	2,64	6,90	107

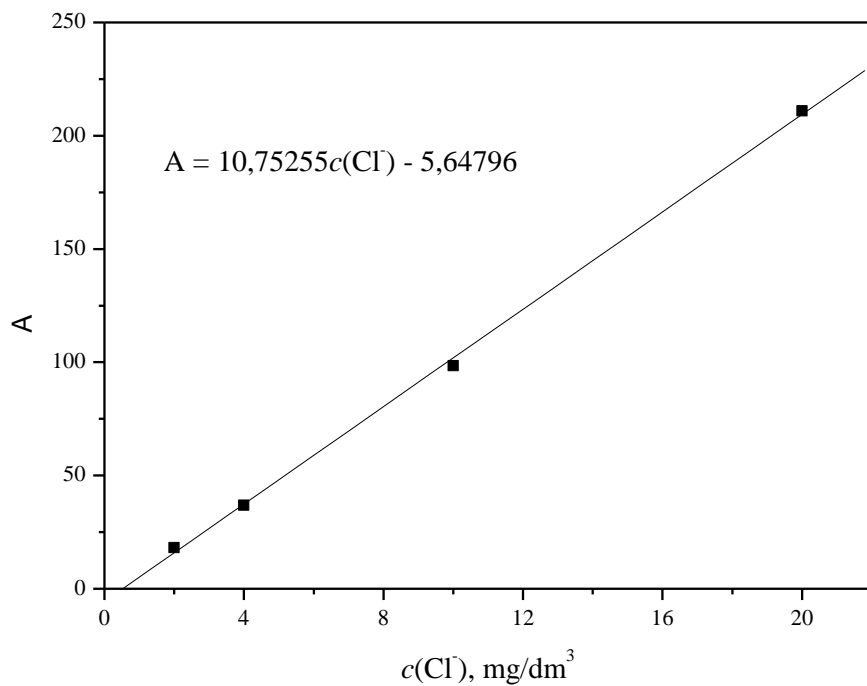
Određivanje sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi dalo je rezultate dobre tačnosti i ponovljivosti, sa relativnom standardnom devijacijom manjom od 6 %.

### 6.2.5 Procena granice detekcije i granice kvantifikacije određivanja halogena i sumpora metodom sagorevanja u kiseoničnoj bombi

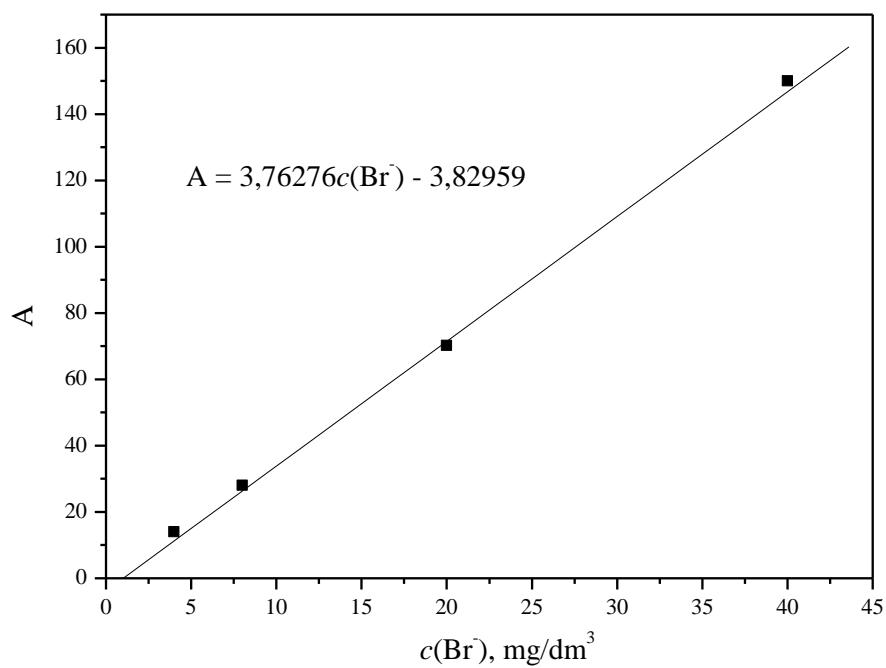
Procena granice detekcije i granice kvantifikacije je izvršena na osnovu merenja koncentracije halogenid-jona i sulfat-jona primenom jonske hromatografije. Najpre su konstruisani kalibracioni dijagrami koji prikazuju promenu površine pika u funkciji koncentracije jona u standardnom rastvoru. Pošto je zavisnost površine pika od koncentracije linearna, određena je jednačina prave koja opisuje ovu zavisnost za fluorid-, hlorid-, bromid- i sulfat-jon i prikazana na slikama od 6.26 do 6.29, pojedinačno.



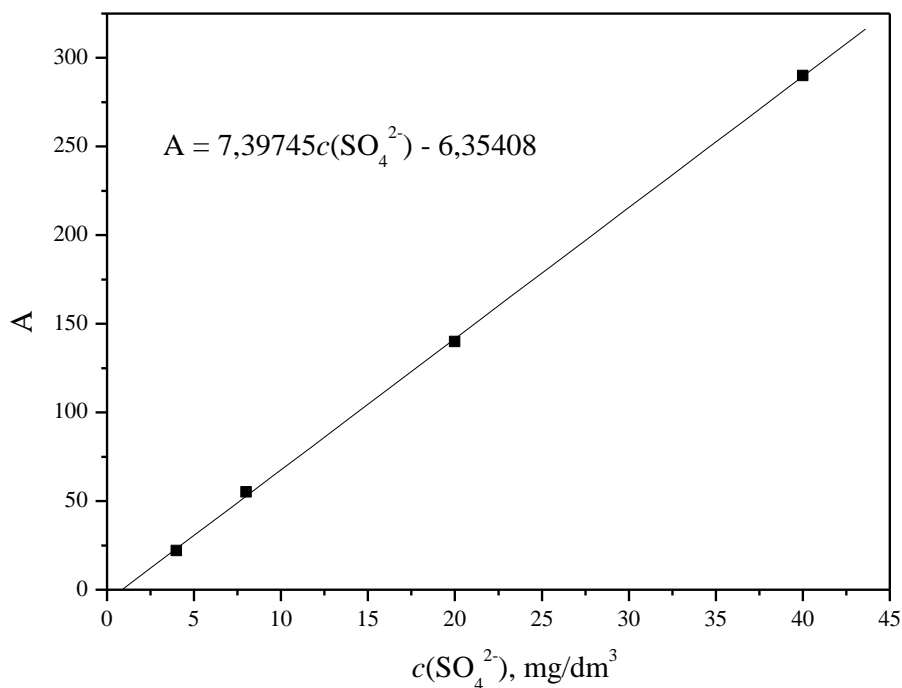
Slika 6.26 Kalibraciona kriva za određivanje fluorida primenom jonske hromatografije



Slika 6.27 Kalibraciona kriva za određivanje hloriga primenom jonske hromatografije



Slika 6.28 Kalibraciona kriva za određivanje bromida primenom jonske hromatografije



Slika 6.29 Kalibraciona kriva za određivanje sulfata primenom jonske hromatografije

Potom je za svaki jon izračunata standardna devijacija određivanja, tako što je najrazblaženiji mešoviti standardni rastvor analiziran primenom jonske hromatografije pet puta. Na osnovu standardne devijacije određivanja jonskom hromatografijom i nagiba kalibracione krive izračunate su granice detekcije (*engl.*–limit of detection, LOD) i granica kvantifikacije (*engl.*–limit of quantificatin, LOQ) [47]:

$$LOD = \frac{3 \cdot s}{k} \quad (6.2.5.1)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot s}{k} \quad (6.2.5.2)$$

gde je:  $s$  –standardna devijacija;  $k$  – nagib kalibracione prave.

Granica detekcije i granica kvantifikacije se definišu za slepu probu, ali se može pretpostaviti da u rastvorima gde je koncentracija analita bliska granici detekcije, standardna devijacija određivanja za slepu probu približna standardnoj devijaciji za merenja u razblaženom rastvoru. Granica detekcije i granica kvantifikacije izračunate

prema jednačinama 6.2.5.1 i 6.2.5.2 odnose se na merenja jonskom hromatografijom i date su u tabeli 6.20. Kako je u ovom radu masa uzorka bila konstantna i iznosila je 500 mg, granica detekcije i granica kvantifikacije za analizu čvrstog uzorka su izračunate prema ovoj masi i takođe su date u tabeli 6.19.

Tabela 6.19 Granice detekcije i granice kvantifikacije za određivanje halogena i sumpora metodom sagorevanjem u kiseoničnoj bombi-IC

Jon	IC (mg/dm <sup>3</sup> )		Element	Sagorevanje u kiseoničnoj bombi (mg/kg)	
	<i>LOD</i>	<i>LOQ</i>		<i>LOD</i>	<i>LOQ</i>
Fluorid-jon	0,0040	0,0126	Fluor	0,40	1,26
Hlorid-jon	0,0084	0,0279	Hlor	0,84	2,79
Bromid-jon	0,0320	0,1068	Brom	3,20	10,68
Sulfat-jon	0,0065	0,0216	Sumpor	0,22	0,72

Pošto se predloženom metodom brom u uglju ne može odrediti, prikazane granice detekcije i granice kvantifikacije određivanja broma su na nivou teorijskih pretpostavki. Ukoliko se halogeni u uglju određuju kao ukupni (TCX), tada se za granicu detekcije i granicu kvantifikacije usvaja viša vrednost, koja u datom slučaju odgovara granicama za određivanje hlora. U tabeli 6.20 sadržaj sumpora u uglju izražen u mg/kg odgovara granici detekcije od  $2,2 \cdot 10^{-5}$  % i granici kvantifikacije od  $7,2 \cdot 10^{-5}$  %.

### 6.3 Primena metode sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi za određivanje teških metala

Kada je reč o štetnim uticajima sagorevanja uglja na životnu sredinu i ljudsko zdravlje, posebna pažnja se posvećuje elementima koji su u tragovima prisutni u uglju. Iako je sadržaj ovih elemenata u uglju nizak (ppm ili ppb-nivoa), velike količine ovih štetnih elemenata se godišnje emituje u obliku gasova ili lebdećih čestica, imajući u vidu da se u svetu sagori po nekoliko miliona tona uglja. Posebnu grupu tih elemenata čini grupa metala koji se u uglju nalaze u opsegu od 0,1 do 300 mg/kg. To su: Be, Cr, Mn, Co, Ni, As, Se, Cd, Sb, Zn, Cu, V, Hg i Pb. Ovi metali se pri sagorevanju uglja različito

ponašaju, a za sve je karakteristično da pri sagorevanju uglja isparavaju. Ti elementi se mogu kondenzovati u dimnjaku ili na finim česticama (Be, Se, As, Cd, Pb, Sb, Hg) ili se raspoređuju između pepela i letećeg pepela (Be, Co, Cr, Cu, Ni, V) [11, 12]. Na osnovu eksperimentalnih istraživanja i/ili termodinamičkih proračuna utvrđeno je da isparljivost metala tokom sagorevanja uglja zavisi od različitih hemijskih faktora, kao što su jedinjenja metala u uglju, interakcije sa pepelom i afinitet prema fluoru, hloru i sumporu [124, 125]. Isparljivost metala tokom sagorevanja uglja zavisi i od tipa uglja i uslova sagorevanja uglja. Metali u uglju su uglavnom vezani za neorgansku materiju i to alumosilikate (Ni, Cr, Cu i Pb) i pirit (Ni, Cu, Cd, Pb) [126]. Za hrom je utvrđeno da u uglju može biti vezan za organsku materiju u vidu organskih makromolekula ili u fulvokiselinama [127]. Polezeći od činjenice da neki metali isparavaju tokom sagorevanja uglja, ispitana je mogućnost primene metode sagorevanja u kiseoničnoj bombi za određivanje metala u uglju.

Uzorak uglja je tabletiran i pripremljen na način kao kod određivanja halogena. Kao apsorpcioni rastvor je korišćeno je  $10 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol/dm}^3$  rastvora azotne kiseline. Pritisak kiseonika je bio 2,5 MPa, nije korišćeno pomoćno gorivo, katalizator i vodonik-peroksid. Nakon sagorevanja uzorka, bomba je hlađena 15 minuta. Apsorpcioni rastvor je nakon otvaranja bombe prebačen u merni sud od  $50 \text{ cm}^3$ . Unutrašnji delovi bombe su isprani, a rastvor od ispiranja je dodat apsorpcionom rastvoru i potom merni sud dopunjen vodom do merne crte.

Sadržaj Pb, Cd, Cu, Zn, Fe, Ni i Cr u apsorpcionom rastvoru je određen primenom atomske apsorpcione spektrometrije. Koncentracije ispitivanih metala u apsorpcionom rastvoru i uglju prikazane su u tabeli 6.20. Osim određenih koncentracija ispitivanih metala, u tabeli 6.20 su prikazani literaturni podaci koji se odnose na oseg u kome se kreću koncentracije datih metala [17], kao i prosečna koncentracija datih metala u uglju na svetskom nivou [128].

Tabela 6.20 Određivanje teških metala u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi

Metal	Koncentracija		Opseg	Prosečna koncentracija
	mg/dm <sup>3</sup>	mg/kg		
Pb	< 0,10	< 10	2-80	25
Cd	< 0,02	< 2,0	0,1 – 3	0,6
Cu	0,079	9,10	0,5-50	15
Zn	0,207	23,8	5-300	50
Ni	3,314	381	0,5-50	15
Cr	0,666	76,6	0,5-60	10
Fe	1,986	228	-	-

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 6.20 uočava se da je sadržaj olova i kadmijuma u apsorpcionom rastvoru ispod granice detekcije. Na osnovu mase uzorka koji je uzet za sagorevanja, proračunom se utvrdilo da je sadržaj Pb u uglju niži od 10 mg/kg, a Cd 2,0 mg/kg. Za oba metala je utvrđeno da im je sadržaj u okviru svetkog proseka. Sadržaj bakra i cinka je u okviru svetskog opsega koncentracija, i približno upola niži u odnosu na prosečnu koncentraciju. Rezultati prikazani u tabeli 6.20 ukazuju na povećan sadržaj nikla i hroma u ispitivanom uzorku. Sadržaj hroma je sedam puta veći, dok je sadržaj nikla 25 puta veći u odnosu na prosečnu koncentraciju u svetskim ugljevima. Gvožđe se tokom sagorevanja uglja ili potpuno zadržava u pepelu, ili se ravnomerno raspoređuje između pepela i letećeg pepela. Prisustvo Fe u letećem pepelu, ukazuje na isparavanje ovog elementa tokom sagorevanja uglja, zbog čega je kvantitativno određeno i u apsorpcionom rastvoru.

Istraživanja vezana za isparavanje metala tokom sagorevanja uglja, ukazala su da u atmosferi bogatoj kiseonikom, Cu i Zn pokazuju veću tendenciju vezivanja za hlor, u odnosu na Cd, Ni i Pb, i da isparavaju u obliku odgovarajućih hlorida. Hrom u oksidacionoj atmosferi, dok je temperatura sagorevanja relativno niska (posle paljenja uzorka) može se iz uglja izdvojiti u obliku sulfata [127]. Stepem izdvajanja metala iz uglja tokom sagorevanja, pre svega zavisi od jedinjenja datog metala u uglju, temperature sagorevanja, kao i sadržaja S, C, H i O u uglju [129].



## **7 ODREĐIVANJE FLUORA I HLORA U UZORCIMA UGLJA SA KOPOVA KOLUBARE I KOSTOLCA**

U savremenom društvu proizvodnja električne energije je osnovni pokretač i stub industrijskog razvoja. U Srbiji proizvodnja električne energije se prvenstveno bazira na eksploataciji i upotrebi lignita. U industrijskog proizvodnji, najveći deo eksploatacije uglja se troši u termoenergetskim postrojenjima, čak 69 % proizvodnje električne energije u Srbiji se zasniva na lignitu. Eksploatacija i upotreba uglja ima za posledicu tri načina zagađivanja životne sredine. Prvi način odnosi se na zagađivanje voda tokom rudničke eksploatacije, a drugi i treći način na sagorevanje uglja, a to su zagađivanje atmosfere dimnim gasovima i zagađivanje površinskih i podzemnih voda filtratom iz pepelišta. Godinama je najveća pažnja bila posvećena određivanju elemenata koji se tokom sagorevanja uglja emituju u atmosferu u obliku oksida koji izazivaju efekat „staklene bašte” i utiču na formiranje „kiselih kiša”. U poslednje vreme, značajna pažnja u razvoju metoda za određivanje sadržaja i kontrolu emisije pri sagorevanju uglja, posvećena je fluoru i hloru, odnosno halogenovodonicima ovih elemenata, koji učestvuju u procesu obrazovanja kiselih kiša.

Termoenergetski sistem u okviru EPS-a, tek u poslednjih par godina ulaže u projekte koji se tiču praćenja sadržaja i kontrole emisije halogenih elemenata, pre svih fluora i hlora. Određivanje sadržaj halogenih elemenata u uglju, nije značajno samo sa aspekta zaštite životne sredine, već i projektovanja sistema za odsumporavanje uglja. Lignit u Srbiji se eksploatiše na nekoliko lokacija. Više od 75 % ukupnih rezervi uglja u Srbiji je u Kosovsko-Metohijskom basenu. Basen Kolubara raspolaže sa oko 14 %, basen Kostolac sa oko 3,3 %, a Sjenički i basen Kovin zajedno sadrže 2,7 % rezervi lignita [130].

Uzorci su izabrani tako da se analiziraju ugljevi sa dva basena, Kolubarskog i Kostolačkog. Ova dva basena u sadašnjim uslovima predstavljaju najznačajnije eksploatacije uglja za industrijsku proizvodnju. Uzorci sa basena Kolubara su kompozitni uzorci iz pet bušotina, sa ugljenokopa Tamnava Zapadno polje. Uzorci iz

Kostolačkog basena su uzorkovani iz šarže pripremljene za upotrebu u TE Kostolac, u različitim periodima.

Rezultati određivanja fluora i hlora u uzorcima su prikazani u tabeli 7.1. Pored sadržaja halogena, u uzorcima je predloženom metodom određen i sadržaj sumpora, koji je prikazan u istoj tabeli.

Tabela 7.1 Rezultati određivanja sadržaja fluora, hlora i sumpora u uzorcima uglja iz Kolubarskog i Kostolačkog basena

Kolubara	$\gamma(\text{F})$ , mg/kg	$\gamma(\text{Cl})$ , mg/kg	$w(\text{S})$ , %	Kostolac	$\gamma(\text{F})$ , mg/kg	$\gamma(\text{Cl})$ , mg/kg	$w(\text{S})$ , %
1	219	203	0,67	1	98,0	61,6	1,30
2	259	112	1,58	2	105	145	0,98
3	234	82,5	1,01	3	316	105	1,48
4	64,7	145	0,92	4	85,0	21,5	1,90
5	157	54,5	1,12	5	101	27,1	2,10
6	72,0	186	0,78	6	247	40,7	1,71
7	120	234	0,86	7	153	21,0	1,85
8	235	147	0,82	8	193	102	1,71
9	46,3	272	0,75	9	67,5	104	2,10
10	464	245	1,44	10	80,0	20,8	1,84

Sadržaj fluora u uzorcima lignite iz Kolubare je bio u osegu od 46 do 464 mg/kg, a u uzorcima iz Kostolca od 67,5 do 316 mg/kg. Prosečan sadržaj fluora u analiziran uzorcima iz Kolubare iznosio je 187 mg/kg, dok je u uzorcima iz Kostolca iznosio 145 mg/kg. Koncentracija fluora u svim realnim uzorcima je približan prosečnom sadržaju na svetskom nivou. Sadržaj hlora u uzorcima iz Kolubare je bio u opsegu od 54 do 272 mg/kg, a u uzorcima iz Kostolca od 21,0 do 145 mg/kg. Prosečan sadržaj hlora za analizirane uzorke iz Kolubare je 168 mg/kg. Za ispitivane uzorke iz Kostolca, prosečan sadržaj hlora, u odnosu na uzorke iz Kolubare, je 2,5 puta manji i bio je 65 mg/kg. Na osnovu prikazanih rezultata uočava se da je sadržaj fluora u uzorcima iz Kolubarskog i

Kostolačkog basena približan, a da je sadržaj hlora znatno manji u uzorcima iz Kostolačkog basena.

Sadržaj sumpora u ispitivanim uzorcima iz Kolubare je bio u opsegu od 0,67 do 1,44 %, a u uzorcima Kostolačkog basena od 0,98 do 2,10 %. Prosečan sadržaj sumpora u uzorcima iz Kostolca je dva puta veći od prosečnog sadržaja sumpora u uzorcima iz Kolubare.

Uopšteno, sadržaj fluora i hlora u ispitivanim uzorcima uglja kolubarskog basena, veći je u odnosu na sadržaj halogenih elemenata u uzorcima uglja iz basena Kostolac. S druge strane, sadržaj sumpora je znatno veći u uzorcima iz Kostolca u odnosu na Kolubaru.

## 8 ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove disertacije je određivanje halogenih elemenata u uglju koji se koristi u radu termoenergetskih postrojenja, sa aspekta uticaja na životnu sredinu. Naučni cilj ove disertacije bio je da se utvrdi metodologija i odrede uslovi za istovremeno određivanje fluora, hlora i broma u uglju. Primenjena je metoda sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi za izdvajanje halogena iz kompleksne čvrste matrice uglja, a koncentracija jona u apsorpcionom rastvoru merena potenciometrijski jon-selektivnom elektrodom (za fluorid-jon) i jonskom hromatografijom. Eksperimentalna istraživanja i analiza rezultata su izvršena primenom statističkog pristupa, koristeći dizajn eksperimenata, primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna i metodologije odgovora površine.

Istraživanja u okviru ove disertacije koncipirana su na osnovu definisanih ciljeva i analize literaturnih podataka iz oblasti analize halogenih elemenata u uglju, rezultata istraživanja pirohidrolitičke metode za određivanje halogenih elemenata, kao i primene eksperimentalnog dizajna za razvoj analitičkih metodologija. Činjenica je da u literaturi i praksi postoji veliki broj metoda za analizu halogenih elemenata u uglju, koje se razlikuju kako po principima rada, tako i po kriterijumima koje karakterišu analitičku tehniku. S obzirom na složenost problematike primenjena je metodologija koja problem određivanja halogena u uglju razmatra kao jedan kompleksan sistem, koji je pre svega određen hemijskim svojstvima jedinjenja halogenih elemenata u uglju. Naime, fluor je u uglju uglavnom prisutan u obliku različitih neorganskih jedinjenja, dok se hlor pored neorganskih jedinjenja u znatno većoj meri u odnosu na fluor nalazi i u obliku organskih jedinjenja. Poseban doprinos predstavlja celovitost i povezanost analitičkog i statističkog pristupa, koji je rezultirao u utvrđivanju uticaja ispitivanih promenljivih na određivanje halogena u uglju razmatranom metodologijom.

Naučni cilj doktorske disertacije bio je usmeren ka primeni statističkih metoda za organizaciju i izvođenje eksperimenata, kao i primena statističkih tehnika za obradu i analizu dobijenih rezultata. Primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna ispitan je uticaj šest promenljivih na sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi i apsorpciju gasovitih

jedinjenja koja se tokom sagorevanja izdvajaju iz uglja. U tom smislu ispitan je uticaj početnog pritiska kiseonika, dodatak katalizatora i pomoćnog goriva na sagorevanje uglja, kao i tip apsorpcionog rastvora, dodatak redukcionog agensa i vreme hlađenja bombe nakon sagorevanja na apsorpciju gasovitih jedinjenja. Statistički pristup u organizovanju i planiranju eksperimenata, podrazumeva analizu ne samo pojedinačnog uticaja ispitivanih promenljivih, već i analizu interakcija između promenljivih na određivanje halogenih elemenata u uglju. Pretpostavljajući da se interakcije višeg reda mogu zanemariti, primenom frakcionisanog faktorijskog dizajna urađena su preliminarna istraživanja. Rezultati frakcionisanog faktorijskog dizajna su analizirani primenom statističkog softvera, prikazani su i diskutovani pomoću Pareto-grafika, grafika glavnih efekata i dijagrama interakcije parametara, pri čemu se došlo do sledećih rezultata i zaključaka:

- Na osnovu Pareto-grafika za određivanje fluora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi i merenjem jonske koncentracije fluorid-selektivnom elektrodom, utvrđeno je da su najznačajniji parametri dodatak katalizatora i pomoćnog goriva. Analiza grafika glavnih efekata ukazala je da dodatak katalizatora smanjuje ekstrakciju fluora iz uglja tokom sagorevanja u kiseoničnoj bombi, dok se sa dodatkom pomoćnog goriva povećava i izdvajanje fluora iz uglja. Analizom Pareto-grafika za određivanje hlorida sagorevanjem u kiseoničnoj bombi i merenjem jonske koncentracije jonskom-hromatografijom, zaključeno je da najveći uticaj ima tip apsorpcionog rastvora, a grafik glavnih efekata je ukazao da se sa povećanjem pH vrednosti smanjuje koncentracija hlorid-jona u apsorpcionom rastvoru. Uopšteno, utvrđeno je da katalizator i bazna sredina (apsorpcioni rastvor NaOH) smanjuju izdvajanje i apsorpciju gasovitih jedinjenja fluora i hlorida iz uglja, a da se izdvajanje halogenih elemenata tokom sagorevanja uglja povećava sa povećanjem pritiska i dodatkom pomoćnog goriva. Dodatak vodonik-peroksida kao redukcionog sredstva ne utiče na koncentraciju fluorid-jona u apsorpcionom rastvoru, dok se koncentracija hlorid-jona povećava sa povećanjem koncentracije vodonik-peroksida do srednje ispitivane vrednosti. Statistička analiza je pokazala da vreme hlađenja bombe nakon sagorevanja uglja ne utiče na rastvaranje gasovitih jedinjenja fluora, a da se rastvorljivost jedinjenja hlorida povećava sa povećanjem vremena hlađenja.

- Na osnovu rezultata preliminarnih istraživanja, dobijenih frakcionisanim faktorijskim dizajnom izdvojeni su parametri koji su dodatno ispitani, u cilju optimizacije i utvrđivanja jedinstvene metodologije određivanja fluora i hlora u uglju metodom sagorevanja u atmosferi kiseonika. Izabrani parametri, pritisak kiseonika i zapremina pomoćnog goriva su ispitani primenom metodologije odgovora površine. Rezultati optimizacionih eksperimenata razmatrani su analizom grafika odgovora površine, procene regresionih koeficijenata i analize varijansi (ANOVA). Utvrđena je linearna zavisnost određivanja halogena u funkciji ispitivanih promenljivih, i to: za određivanje fluora u funkciji pritiska kiseonika, a za određivanje hlora u funkciji pritiska kiseonika i kvadratnog člana za uticaj pomoćnog goriva.
- Pošto su se optimalni uslovi za određivanje fluora i hlora razlikovali, definisan je grupni parametar - ukupni halogeni u uglju (TCX). Ukupni halogeni u uglju su izraženi preračunavanjem koncentracije fluora u korespondentnu koncentraciju hlora, a hlor je izabran iz razloga što predstavlja dominantan halogeni element u uglju. Rezultatima optimizacije su definisani uslovi i data je jednačina matematičkog modela, koja opisuje kako se procenat izdvojenih halogena iz uglja menja sa promenom pritiska kiseonika i zapremine dodatog pomoćnog goriva. Optimalni uslovi metode određivanja ukupnih halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi su: početni pritisak kiseonika od 2,5 MPa, zapremina pomoćnog goriva od 150  $\mu$ L, apsorpcioni rastvor je voda uz dodatak 0,5 % rastvora vodonik-peroksida i hlađenje kiseonične bombe u ledenom kupatilu 15 minuta nakon sagorevanja uglja. Masa uzorka je iznosila 0,50 g.
- Validacija predložene metode za određivanje fluora i hlora sagorevanjem u kiseoničnoj bombi urađena je analizom internih referentnih uzoraka uglja i sertifikovanih referentnih ugljeva (BCR 460 i NIST 1632c). Procena (evaluacija) rezultata određivanja halogena u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi i primenom IC, izvršena je izračunavanjem statističkih pokazatelja. Tačnost je određena izračunavanjem relativne greške, a preciznost (reproduktivnost) izračunavanjem standardne devijacije i relativne standardne devijacije. Relativna greška kao mera tačnosti, ukazuje da se tačnost određivanja fluora predloženom metodom smanjuje sa povećanjem sadržaja fluora u uglju. Relativna standardna

devijacija merenja je manja od 5,0 %, a procenat izdvojenog fluora u odnosu na referentnu vrednost je veći od 95 %, što znači da je određivanje fluora predloženom metodom precizno i reproduktivno. Tačnost određivanja hlora u uglju predloženom metodom je veća za niže sadržaje hlora u uglju. Sa povećanjem sadržaja hlora iznad 0,1 % opada tačnost određivanja, pošto se smanjuje i procenat izdvojenog hlora iz uglja u odnosu na njegov stvarni sadržaj. Sa povećanjem sadržaja hlora u uglju preciznost određivanja opada, što se zaključuje na osnovu povećanja vrednosti standardne devijacije. Relativana standardna devijacija određivanja hlora bila je manja od 6,0 %, a procenat izdvojenog hlora opada sa povećanjem sadržaja hlora u uglju.

- Na osnovu koncentracije sulfat-jona u apsorpcionom rastvoru određen je sadržaj sumpora u uglju prema primenjem fracionisanom faktorijskom dizajnu. Prema Pareto-grafiku utvrđeno je da na određivanje sumpora u uglju sagorevanjem u kiseoničnoj bombi utiču katalizator, pomoćno gorivo, pritisak kiseonika i dodatak vodonik-peroksida u apsorpcioni rastvor. Statistički, na određivanje sumpora značajno utiču i interakcije drugog i trećeg reda. Na osnovu grafika glavnih efekata zaključeno je da katalizator i bazna sredina (apsorpcioni rastvor NaOH) smanjuju izdvajanje i apsorpciju gasovitih jedinjenja sumpora, a da se izdvajanje sumpora tokom sagorevanja uglja povećava sa povećanjem pritiska i dodatkom pomoćnog goriva. Analizom rezultata optimizacionih eksperimenata, utvrđeno je da se procenat izdvojenog sumpora u funkciji pritiska kiseonika i zapremine pomoćnog goriva, matematički može opisati interakcijskom regresijom. Validacija predložene metode za određivanje sumpora je pokazala da je standardna devijacija merenja manja od 6 %, uz dobru ponovljivost.
- Granica detekcije (*LOD*) i granica kvantifikacije (*LOQ*) je procenjena za metodu jonske hromatografije i standardnu devijaciju određivanja jona u mešovitom standardnom rastvoru najniže koncentracije. Utvrđeno je da su *LOD* i *LOQ* za: fluor 0,4 mg/kg i 1,26 mg/kg; hlor 0,84 mg/kg i 2,79 mg/kg; sumpor  $2,2 \cdot 10^{-5}$  % i  $7,2 \cdot 10^{-5}$  %.
- Sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi kao metoda za pripremu uzorka je ispitana i za određivanje teških metala. Utvrđeno je da se Pb, Cu, Cd, Cr i Ni mogu analizirati na ovaj način, ali je potrebno detaljnije istraživanje, kako bi se utvrdili parametri

koji utiču na sagorevanje uglja u cilju izdvajanja teških metala i odredili optimalni uslovi.

- Sadržaj fluora i hlora je određen u uzorcima uglja iz basena Kolubare i Kostolca. Poređenje sadržaja fluora i hlora u uzorcima uglja sa ovih basena, pokazalo je da kolubarski basen ima nešto veći srednji sadržaj halogena u odnosu na kostolački ugalj. Sadržaj fluora u svim analiziranim realnim uzorcima je reda veličine svetskog proseka. Sadržaj hlora u uzorcima iz Kostolca je 2,5 puta manji u odnosu na sadržaj u uzorcima iz Kolubarskog basena. Srednji sadržaj sumpora u uzorcima Kostolačkog uglja je skoro dva puta veći u odnosu na sadržaj sumpora u uzorcima iz Kolubarskog basena.

Rezultati istraživanja u okviru doktorske disertacije pokazuju značaj i kompleksnost utvrđivanja jedinstvene analitičke metodologije za određivanje halogenih elemenata u uglju. Primena statističkog pristupa u planiranju i izvođenju eksperimenata omogućila je da se sa relativno manjim brojem eksperimenata, uz istovremeno variranje, ispita uticaj većeg broja promenljivih na sagorevanje uglja i apsorpciju izdvojenih jedinjenja u kiseoničnoj bombi. Definisanjem grupnog parametra – ukupni halogeni u uglju, omogućeno je određivanje optimalnih uslova za analizu halogena u uglju sagorevanjem u atmosferi kiseonika. Doprinos disertacije nije samo u razvoju analitičke metodologije za određivanje halogena u uglju, već i u sagledavanju značaja i uticaja halogena na životnu sredinu, kao posledica upotrebe uglja u industriji.



## 9 LITERATURA

---

1. D. W. van Krevelen, Coal: Typology-Physics-Chemistry-Constitution, 3<sup>rd</sup> Ed., Elsevier Science, Amsterdam (1993)
2. B. G. Miller, Coal Energy Systems, Elsevier Inc., USA (2005)
3. J. J. Logowski (Editor in Chief), Chemistry: foundation and applications, vol 1(A-C), Macmillan Reference, USA (2000)
4. World Coal Institute, <http://www.worldcoal.org>
5. C. R. Ward (Editor in Chief), Coal Geology and Coal Technology, Blackwell Scientific, Melbourne (1984)
6. ASTM D3302-07ae1, Standard Test Method for Total Moisture in Coal, ASTM International, West Conshohocken, PA (2002)
7. ASTM D3173-03, Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, ASTM International, West Conshohocken, PA (2008)
8. ASTM D3174-04, Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, ASTM International, West Conshohocken, PA (2002)
9. Lj. V. Rajaković, V. N. Rajaković, D. Z. Čičkarić, I. D. Novaković, Elaborat za opremanje laboratorije za monitoring životne sredine u JP RB Kolubara Lazarevac, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2004)
10. W. T. Davis (Editor in Chief), Air Pollution Engineering Manual, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York (2000)
11. L. E. Clarke, L. L. Sloss, Trace elements: Emission from Coal Combustion and Gasification, IEA Coal Research, London, 1992
12. S. J. Miller, S. R. Ness, G. F. Weber, T. A. Ericson, D. J. Hassett, S. B. Hawthorne, K. A. Katrinak, P. K. K. Louie, A Comprehensive Assessment of Toxic Emissions from Coal-Fired Power Plants: Phase I Results from U. S. Department of Energy Study Final Report, USA (1996)
13. M. B. Rajković, Hemija elemenata, Poljoprivredni fakultet, Zemun (2005)
14. J. D. Hem, Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of natural Water, U.S. Geological Survey, United States Government Printing Office (1985)
15. B. Dalmacija, Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2000)

- 
16. Internet sajt: [www.mineralwaters.org](http://www.mineralwaters.org)
  17. D. J. Swaine, Trace elements in Coal, Butterworths, London (1990)
  18. K. Luo, D. Ren, L. Xu, S. Dai, F. Feng, J. Tan, Fluorine content and distribution pattern in Chinese coals, *International Journal of Coal Geology* 57 (2004) 143-149
  19. W. C. Godbeer, D. J. Swaine, Fluorine in Australian coals, *Fuel* 66 (6) (1987) 794
  20. W. Li, L. Hailiang, H. Chen, B. Li, Volatilization behavior of fluorine in coal during fluidized-bed pyrolysis and CO<sub>2</sub>-gasification, *Fuel* 84 (2005) 353-357
  21. E. Skipsey, Distribution of alkali chlorides in British coal seams, *Fuel* 53 (1974) 258-267
  22. S. V. Vassilev, G. M. Eskenazy, C. G. Vassileva, Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal, *Fuel* 79 (2000) 903-921
  23. Y. Yudovich, M. P. Ketris, Chlorine in coal: A review, *International Journal of Coal Geology* 67 (1-2) (2006) 112-126
  24. D. Swaine, F. Goodarzi (Editors), Environmental aspects of trace elements in coal, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1995)
  25. E. Skipsey, Relations between chlorine in coal and the salinity of strata waters, *Fuel* 54 (1975) 121-125
  26. F. E. Huggins, G. P. Huffman, Chlorine in coal: an XAFS spectroscopic investigation, *Fuel* 74 (4) (1995) 556-569
  27. A. McCulloch, M. L. Aucott, C. M. Benkovitz, T. E. Graedel, G. Kleiman, P. M. Midgley, Y. F. Li, Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration, and industrial activities: Reactive Chlorine Emission Inventory, *Journal of Geophysical Research* 104 (D7) (1999) 8391-9403
  28. K. Raghunathan, B. K. Gullet, Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation, *Environmental Science and Technology* 30 (6) (1996) 1827-1834
  29. P. Vainikka, M. Hupa, Review on bromine in solid fuels. Part 1: Natural occurrence, *Fuel* 95 (1) (2012) 1-14
  30. X. Wei, X. Wang, Z. Zong, Z. Ni, L. Zhang, Y. Ji, K. Xie, C. Lee, Z. Liu, N. Chu, J. Ciu, Identification of organochlorines and organobromines in coals, *Fuel* 83 (17-18) (2004) 2435-2438

- 
31. D. A. Spears, A review of chlorine and bromine in some United Kingdom coals, *International Journal of Coal Geology* 64 (1-2) (2005) 257-265
  32. S. V. Vassilev, G.M. Eskenazy, G. C. Vassileva, Contents, mode of occurrence and behavior of chlorine and bromine in combustion wastes from coal-fired power stations, *Fuel* 79 (8) (2000) 923-937
  33. Y. Zhuang, C. Chen, R. Timpe, J. Pavlish, Investigation of bromine corrosion associated with mercury control technologies in coal flue gas, *Fuel* 88 (9) (2009) 1692-1697
  34. E. Raask, *Mineral Impurities in Coal Combustion*, Hemisphere Press, Washington DC (1985)
  35. R. B. Finkelman, Mode of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence, *Fuel Processing Technology* 39 (1-3) (1994) 21-34
  36. F. E. Huggins, Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal, *International Journal of Coal Geology* 50 (1-4) (2002) 169-214
  37. A. R. Shirazi, O. Lindqvist, An improved method of preserving and extracting mineral matter from coal by very low-temperature ashing (VLTA), *Fuel* 72 (1) (1993) 125-131
  38. T. Paradellis, Elemental analysis of coal and fly ash by nuclear methods, in G. Vourvopoulos (Ed.) *Elemental Analysis of Coal and Its By-Products*, World Scientific Press, Singapore (1992)
  39. J. T. Kuhn, W. F. Harfst, N. F. Shimp, X-ray fluorescence analysis of whole coal, in S. P. Babu *Trace Elements in Fuel*, Adv. Chem. Ser., vol 141, American Chemical Society, Washington DC. (1975)
  40. J. R. Evans, G. A. Sellars, R. G. Johnson, Analysis of eight Argonne premium coal samples by X-ray fluorescence spectrometry, *Energy and Fuels* 4 (5) (1990) 440-442
  41. Internet sajt: [www.amptek.com/xrf](http://www.amptek.com/xrf)
  42. L. Lamm, Applications for PIXE and other Ion Beam Analysis (IBA), PIXE-PAN Summer Science Program, University of Notre Dame (2007)

- 
43. A. S. Wong, J. D. Robertson, Multi-element analysis of coal and its by-products by simultaneous proton-induced gamma-ray/X-ray emission analysis, *Journal of Coal Quality* 12 (1993) 146-150
  44. I. Roelandts, G. Robaye, J. M. Delbrouck-Habaru, G. Weber, Determination of total fluorine in five coal reference materials by proton-induced gamma-ray emission spectrometry, *Talanta* 43 (3) (1996) 439-449
  45. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5<sup>th</sup> Edition on CD-ROM, John Wiley & Sons, Inc. New York (1989)
  46. J. K. Cammann, Working with Ion-Selective Electrodes, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
  47. D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, 6<sup>th</sup> Edition, W.H. Freeman and Company, New York (2003)
  48. Chloride Ion Selective Electrodes, Operating Instructions, Consort, Belgium (2005)
  49. V. R. Meyer, Chromatography: Overview, In *Encyclopedia of Analytical Science*, 2<sup>nd</sup> ed., edited by P. J. Worsfold, A. Townshend and C. F. Poole, Elsevier, Oxford (2005)
  50. M. D. Palamareva, Liquid chromatography: Overview, In *Encyclopedia of Analytical Science*, 2<sup>nd</sup> ed., edited by P. J. Worsfold, A. Townshend and C. F. Poole, Elsevier, Oxford (2005)
  51. R. P. W. Scott, Liquid chromatography: Instrumentation, In *Encyclopedia of Analytical Science*, 2<sup>nd</sup> ed., edited by P. J. Worsfold, A. Townshend and C. F. Poole, Elsevier, Oxford (2005)
  52. V. R. Meyer, Chromatography: Principles, In *Encyclopedia of Analytical Science*, 2<sup>nd</sup> ed., edited by P. J. Worsfold, A. Townshend and C. F. Poole, Elsevier, Oxford (2005)
  53. A. Braithwaite, F. J. Smith, Chromatographic methods, 5<sup>th</sup> Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1999)
  54. K. H. Viehwager (Editor in Chief), Practical Ion Chromatography, 2<sup>nd</sup> Edition, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland (2007)

- 
55. D. Z. Čičkarić, J. Čučković, Lj. V. Rajaković, Analiza tragova anjona u sistemu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, *Hemijska industrija* 59 (1-2) (2005) 19-27
  56. J. S. Fritz, D. T. Gjerde, *Ion Chromatography*, Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim (2000)
  57. W. J. Williams, *Handbook of Anion Determination*, Butterworths, London (1979)
  58. A. Arcinas, *Determination of Anion Concentrations via Ion Chromatography*, Dionex (1999)
  59. Dionex solution for the power industry, An applications guide, Dionex Corp., Sunnyvale, CA, USA, 1999, 59-64
  60. K. J. Doolan, A pirohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals, *Analytica Chimica Acta* 202 (1987) 61-73
  61. R. A. Wood, L. S. Dale, K. W. Riley, A borat fusion method for the determination of fluorine in coal, *Fuel* 82 (13) (2003) 1587-1590
  62. E. M. M. Flores, J. S. Barin, M. F. Mesko, G. Knapp, Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – A brief overview and recent applications, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (9) (2007) 1051-1064
  63. D. Razus, C. Movileanua, D. Oancea, The rate of pressure rise of gaseous propylene-air explosions in spherical and cylindrical enclosures, *Journal of Hazardous Materials A* 139 (1) (2007) 1-8
  64. Z. Mester, R. Sturgeon (Editors.), *Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier, Amsterdam (2003)
  65. R. A. Nadkarni, Multitechnique Multielemental Analysis of Coal and Fly Ash, *Analytical Chemistry* 52 (6) (1980) 929-935
  66. R. A. Nadkarni, D. M. Pond, Application of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Analytica Chimica Acta* 146 (1983) 261-266
  67. Y. S. Fung, K. L. Dao, Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and waste development, *Analytica Chimica Acta* 315 (3) (1995) 347-355

- 
68. H. Belavi, H. Mönh, Simultaneous determination of fluorine, chlorine and sulfur in incinerator residues by oxydative high pressure digestion and ion chromatography, *Analisis* 28 (10) (2000) 988-994
69. Y. S. Fung, K. L. Dao, Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography, *Analytica Chimica Acta* 334 (1-2) (1996) 51-56
70. M. A. Cortes-Pena, L. V. Perez-Arribas, M. E. Leon-Gonzalez, L. M. Polo-Diez, Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography, *Waste Management and Research* 20 (3) (2002) 302-307
71. G. B. Souza, E. N. V. M. Carrilho, C. V. Oliveira, A. R. A. Noqueira, J. A. Nobrega, Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (12) (2002) 2195-2201
72. ASTM D 3761-96, Standard test method for total fluorine in coal by oxygen bomb combustion/ion selective electrode method, ASTM International, West Conshohocken, PA (2002)
73. ASTM D2361-02, Standard Test Method for Chlorine in Coal, ASTM International, West Conshohocken, PA (2002)
74. W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst, *Fuel* 86 (5-6) (2007) 715-721
75. E. M. M. Flores, M. F. Mesko, D. P. Moraes, J. S. F. Pereira, P. A. Mello, J. S. Barin, G. Knapp, Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Analytical Chemistry* 80 (6) (2008) 1865-1870
76. M. Sun, Y. Gao, B. Wei, X. Wu, Determination of iodine and bromine in coal and atmospheric particles by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* 81 (1-2) (2010) 473-476
77. Y. Gao, Q. Gao, M. Sun, Z. Zhu, Z. Chen, Simultaneous measurements of arsenic, bromine, and iodine in coal and coke by inductively coupled plasma-mass spectrometer, *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 35 (8) (2007) 1175-1178

- 
78. BS 1016-106.6.1:1997, Ultimate analysis of coal and coke. Determination of chlorine content. Eschka method, British Standards Institution (1997)
  79. M. Bettinelli, Determination of fluorine in environmental standard reference materials with a fluoride ion-selective electrode, *Analyst* 108 (1284) (1983) 404-407
  80. J. C. Warf, W. D. Cline, R. D. Tevebaugh, Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides, *Analytical Chemistry* 26 (2) (1954) 342-346
  81. A. C. D. Newman, A simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis, *Analyst* 93 (1113) (1968) 827-831
  82. E. G. Berns, P. W. Van der Zwaan, The pyrohydrolytic determination of fluoride, *Analytica Chimica Acta* 59 (2) (1972) 293-297
  83. T. D. Rise, Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement, *Talanta* 35 (3) (1988) 173-178
  84. G. E. M. Hall, A. I. MacLaurin, J. Vaive, The analysis of geological materials for fluorine, chlorine and sulphur using pyrohydrolysis and ion chromatography, *Journal of Geochemical Exploration* 26 (2) (1986) 177-186
  85. V. L. Dressler, D. Pozebon, E. L. M. Flores, J. N. G. Paniz, E. M. M. Flores, Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition, *Analytica Chimica Acta* 466 (1) (2002) 117-123
  86. I. Sredović, Lj. Rajković, Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: A chemometric approach, *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3) (2010) 445-451.
  87. ASTM D 5987-96, Standard test method for total fluorine in coal and coke by pyrohydrolytic extraction and ion selective electrode or ion chromatograph methods, ASTM International, West Conshohocken, PA (2002)
  88. M.B. Rajković, I.D. Novaković, Priručnik za upotrebu fluorid-selektivne elektrode u analizi biološkog materijala, Poljoprivredni fakultet, Beograd (2007)
  89. I.D. Novaković, M.B. Rajković, Lj.V.Rajković, Određivanje sadržaja fluorida u vodi za piće fluorid-selektivnom elektrodom, VI Međunarodna Eko-konferencija

- 
- 2005, Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, Novi Sad, Monografija I, Sesija 1b: Delovi životne sredine - voda, 105-110.
90. M.B.Rajković, I.D.Novaković, Determination of Fluoride Content in Drinking Water And Tea Infusions Using Fluoride Ion Selective Electrode, *Journal of Agricultural Sciences* 52(2) (2007) 155-168
91. Internet sajt: [www.parrinst.com](http://www.parrinst.com)
92. M. Ristić, I. Pašti, I. Cekić-Lasković, Praktikum iz Opšteg kursa fizičke hemije, Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2010)
93. S. Deming, Experimental design: a chemometric approach, Elsevier Sci. Publishing Company Inc., New York (1987)
94. R. A. Fisher, The design of experiments, Oliver and Boyd, 4<sup>th</sup> ed., Edinburg (1947)
95. D. L. Massart (Editor in Chief), Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Elsevier, Amsterdam, (1997)
96. G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building, John Wiley and Sons., New York, (1978)
97. A. Onjia, T. Vasiljević, Đ. Čokeša, M. Laušević, Factorial design in isocratic high-performance liquid chromatography of phenolic compounds, *Journal of Serbian Chemical Society* 67 (2002) 745-751
98. A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant, E. Laborde, Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 269–277
99. N. Rueda, R. Bacaud, P. Lanteri and M. Vrinat, Factorial design for the evaluation of the influence of preparation parameters upon the properties of dispersed molybdenum sulfide catalysts, *Applied Catalysis A* 215 (2001) 81-89
100. I. Smičiklas, A. Onjia, S. Raičević, Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method, *Separation and Purification Technology* 44 (2) (2005) 97-102
101. E. Barrado, M. Vega, R. Pardo, P. Grande, J. L. Del Valle, Optimisation of a purification method for metal-containing wastewater by use of a Taguchi experimental design, *Water Research* 10 (1996) 2309-2314



- 
102. E. Barrado, F. Prieto, M. Vega, F. Fernandez-Polanco, Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation, *Water Research* 32 (1998) 3055-3061.
103. M. Friedman, L.J. Savage, *Techniques of statistical analysis*, eds. C. Eisenhart, M.W. Hastay, W.A. Wallis, McGraw Hill, New York (1947)
104. G. Hanrahan, J. Zhu, S. Gibani, D. G. Patil, *Chemometrics and Statistics: Experimental Design*. In *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed., eds. P.J. Worsfold, C.F. Poole, Elsevier, Oxford (2005)
105. I. Sredović Ignjatović, A. Onjia, M. Rajković, Lj. Rajaković, Primena frakcionog faktorijskog dizajna za određivanje fluora u uglju, 6. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine - EnviroChem 2013 sa međunarodnim učešćem, 21.-24. maj 2013., Vršac, Srbija, Knjiga izvoda, str. 66-67.
106. I. Sredovic, Dj. Cokesa, A. Onjia, Lj. Rajakovic, Experimental design applied on pyrohydrolytic extraction of fluorine and chlorine from coal, *Chemicke Listy* 106, s587-s1423 (2012) s1152.
107. G. Hanrahan, K. Lu, Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimiyation, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 36 (3-4) (2006) 141-151
108. L. Vera Candiotti, M. M. De Zan, M. S. Cámara, H.C. Goicoechea, Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development, *Talanta* 124 (2014) 123-138.
109. M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, L. A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (2008) 965-977
110. K. K. Sharma, V. K. Kalyanti, T. Gouri Charan, A. Sinha, Application of central composite design with response surfane methodologyin beneficiation studies of coal fines using an oleo-flotationprocess, *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 32 (2012) 225-237
111. S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandao, E. G. P. de Silva, L. A. Portugal, P. S. dos Reis, A. S. Souza, W. N. L. dos

- 
- Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta* 597 (2007) 179-186
112. D. Liu, Y. Sakai, M. Yamamoto, M. Sadakata, Behavior of Fluorine in the Combustion of Chinese Coal in Small Furnaces, *Energy and Fuel* 20 (2006) 1406-1410
113. S. V. Vassiliev, G. M. Eskenazy, C. G. Vassileva, Contents, modes of occurrence and behaviour of chlorine and bromine in combustion wastes from coal-fired power stations, *Fuel* 79 (8) (2000) 923-938
114. W. Li, H. Lu, H. Chen, B. Li, The volatilization behavior of chlorine in coal during its pyrohydrolysis and CO<sub>2</sub>-gasification in fluidized bed reactor, *Fuel* 84 (14-15) (2005) 1874-1878
115. I. Kristiana, H. Gallard, C. Joll, J. P. Croue, The formation of halogen-specific TOX from chlorination and chloramination of natural organic water isolates. *Water Research* 43(17) (2009) 4177-4186
116. A. Putschew, M. Mania, M. Jekel, Occurrence and source of brominated organic compounds in surface waters, *Chemosphere* 52 (2) (2003) 399-407
117. A. Vinder, M. Simonič, Removal of AOX from waste water with mixed surfactants by MEUF, *Desalination* 289 (2012) 51-57
118. J. S. F. Pereira, C. M. Moreira, C. N. Albers, O. S. Jacobsen, E. M. M. Flores, Determination of total organic halogen (TOX) in humic acids after microwave-induced combustion, *Chemosphere* 83 (3) (2011) 281-286
119. E. Niemirycz, A. Kaczwarzyk, J. Blazejowski, Extractable organic halogens (EOX) in sediments from selected Polish rivers and lakes – a measure of the quality of the inland water environment, *Chemosphere* 61 (1) (2005) 92-97
120. J. Warych, M. Szymanowski, Model of the wet limestone flue gas desulfurization process for cost optimization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (12) (2001) 2597-2605
121. Lj. Rajaković, *Analitička hemija – Zbirka zadataka*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2005)
122. Y. Lacroix, *Hemijska analiza. Interpretacija rezultata matematičkom statistikom*, Prevod B. Vučurović, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (1978)

- 
123. ASTM D D 3177–89: Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke, ASTM International, West Conshohocken, PA (1997)
  124. F. Frandsen, K. Dam-Johansen, P. Rasmussen, Trace elements combustion and gasification of coal – an equilibrium approach, *Progress in Energy and Combustion Science* 20 (2) (1994) 115-138
  125. R. Yan, D. Gauthier, G. Flamant, Volatility and chemistry of trace elements in a coal combustor, *Fuel* 80 (15) (2001) 2217-2226
  126. X. Querol, J. Fernandez-Turiel, A. Lopez-Soler, Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station, *Fuel* 74 (3) (1995) 331-343
  127. F. E. Huggins, G. P. Huffman, How do lithophile elements occur in organic association in bituminous coals?, *International Journal of Coal Geology* 58 (3) (2004) 193-204
  128. J. Zhang, D. Ren, Y. Zhu, C.L. Chou, R. Zeng, B. Zheng, Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Quianxi Fault Depression Area in south-western Guizhou, China, *International Journal of coal Geology* 57 (1) (2004) 49-61
  129. J Wang, A. Tomita, A chemistry on the volatility of some trace elements during coal combustion and pyrolysis, *Energy and Fuels* 17 (4) (2003) 954-960
  130. P. Jovančić, M. Tanasijević, D. Ivezić, Serbian energy development based on lignite production, *Energy Policy* 39 (3) (2011) 1191-1199

---

## Biografija

Mr Ivana Sredović Ignjatović rođena je 24.01.1976. godine u Ivanjici. Diplomirala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu 2001. godine. Magistrsku tezu pod nazivom „Analiza sadržaja fluorida i hlorida u uglju za termoenergetska postrojenja” odbranila je 2008. god. na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. U zvanje asistenta pripravnika na Katedri za hemiju i biohemiju, Poljoprivrednog fakulteta u Beogradu izabrana je 2002. god., a u zvanje asistenta na istoj Katedri 2009. god. Učestvuje u realizaciji nastave na prvoj godini osnovnih akademskih studija, kao i master i specijalističkih studija. Koautor je tri pomoćna udžbenika.

Od 2002. godine učesnik je na projektima koje finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Trenutno učestvuje na projektu „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja”. Koautor je jednog rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), jednog rada u međunarodnom časopisu (M23), 2 saopštenja sa međunarodnog skupa štampanih u celini (M33), 4 saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34), jednog rada u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51), 10 radova u časopisima nacionalnog značaja (M52), jednog predavanja po pozivu saopštenog na skupu nacionalnog značaja i štampanog u celini (M61), 12 saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampanih u celini (M63), i 2 saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampanih u izvodu (M64).

Члан је Српског хемијског друштва. Активно говори енглески језик.



Прилог 2.

### Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора др ИВАНА Д. СРЕДОВИЋ ИГНАТОВИЋ

Број индекса \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада РАЗВОЈ МЕТОДА ЗА АНАЛИЗУ ХАЛОГЕНИХ ЕЛЕМЕНАТА У  
Чврстим узорцима у атмосфери кисеоника

Ментор др ЛУБИНКА РАЈАКОВИЋ, ред. проф. ТМБ-а

Потписани/а др ИВАНА Д. СРЕДОВИЋ ИГНАТОВИЋ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 24.06.2015.

др Ивана Д. Средовић Игнатовић

Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

РАЗВОЈ МЕТОДА ЗА АНАЛИЗУ ХАЛОГЕНИХ ЕЛЕМЕНАТА  
У ЧВРСТИМ УЗОРЦИМА У АТМОСФЕРИ КИСЕЛИКА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 24.06.2015.



---

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.



---

PRILOG

Bibliografija

mr Ivana Sredović Ignjatović

**Naučni radovi objavljeni u:**

**A) Časopisima međunarodnog značaja**

**Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu, M 21=8**

1. **I. Sredović**, Lj. Rajaković, Pyrohydrolytic determination of fluorine in coal: A chemometric approach, *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3) (2010) p.445-451. (ISSN: 0304-3894, IF<sub>2008</sub>=2,975, Engineering, Environmental=5/38)

**Rad u međunarodnom časopisu, M23=3**

1. **I.D. Sredović Ignjatović**, A.E. Onjia, Lj.M. Ignjatović, Ž. Todorović, Lj.V. Rajaković, Experimental Design Optimization of the Determination of Total Halogens in Coal by Combustion - Ion Chromatography, *Analytical Letters* 48 (16) (2015) 2597-2612. (ISSN: 0003-2719, IF<sub>2014</sub>=1,030, Chemistry, Analytical=58/74)

**B) Rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom, M24=3**

Lj. M. Ignjatović, A.M. Tasić, **I. Sredović Ignjatović**, A.B. Nastasović, Investigation of phenol adsorption on macroporous polymeric adsorbents, *Zaštita materijala* 56 (2) (2015) 199-205. ISSN: 0351-9465

**C) Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini, M33=1**

1. Lj. M. Ignjatović, **I. Sredović Ignjatović**, Jon-hromatografsko određivanje jona u biodizelu, bioetanolu i biogasu, *IV Međunarodni kongres Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji*, 04-06.03.2015. Jahorina, Bosna i Hercegovina, Knjiga radova, str. 1155-1160; doi: 10.7251/EEMSR15011155I
2. Lj. M. Ignjatović, A. Tasić, S. Petković, **I. Sredović Ignjatović**, The adsorption of phenols by macroporous polymeric adsorbents, *IV International Congress Engineering, Environment and Materials in Processing Industry*, 04-06.03.2015. Jahorina, Bosnia and Herzegovina, Proceedings, p. 1178-1186; doi: 10.7251/EEMEN15011178I

**D) Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu, M34=0,5**

1. Lj.Babincev, **I.Novaković**, M.B.Rajaković, Lj.Rajaković, Influence of Sulfate and Chloride Ions Potentiometric Stripping Analysis of Lead, Cadmium and Zinc in Waste Water, *1<sup>st</sup> South East European Congress of Chemical Engineering*, SEEC1Che, September 25-28, 2005, Belgrade, Topic: Environmental Engineering, ENEN P-22, Book of Abstracts, p. 164. (ISBN 86-905111-0-5)
2. **I. Sredović**, Đ. Čokeša, A. Onjia, Lj. Rajaković, Use of experimental design in the optimisation of pyrohydrolytic extraction of fluorine from coal, *International*

---

Conference, *Extraction of the organic compounds*, ICEOC-2010, Voronezh, Book of abstracts, 152 (2010)

3. Lj. Ignjatović, J. Barek, J. Zima, **I. Sredović**, M. Stević, Voltammetric Behavior and Determination of 1-(4'-iodophenyl)-3,3-dimethyltriazene, *The 63<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Electrochemistry and Advanced Materials, Technologies and Instrumentation, 19-24 August, 2012, Prague, Czech Republic, Abstracts (on CD-ROM) s11-016.
4. **I. Sredovic**, Dj. Cokesa, A. Onjia, Lj. Rajakovic, Experimental design applied on pyrohydrolytic extraction of fluorine and chlorine from coal, *Chemické Listy* 106, s587-s1423 (2012) s1152. (ISSN 0009-2770)

**E) Vodeći časopis nacionalnog značaja, M51=2**

1. Lj.M. Babincev, Lj.V. Rajaković, M.V. Budimir, **I. Sredović**, Determination of lead, cadmium and zinc applying the stripping analysis on biomass of natural grasslands, *Biotechnology in Animal Husbandry* 27 (2) 251-257 (2011)

**F) Časopisima nacionalnog značaja, M52=1,5**

1. **I. D. Novaković**, J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, Epoksidne kataforetske prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Co legurama, *Zaštita materijala*, 44 (2003) 3-9. (ISSN: 0351-9465)
2. Lj.V.Rajaković, D.Čičkarić, V.N. Rajaković, **I. Novaković**, Uticaj JP RB Kolubara na životnu sredinu, *Energetika 2* (2005) 61-67. (ISSN: 0421-1774)
3. Lj.V.Rajaković, D.Čičkarić, V.N. Rajaković, **I. Novaković**, Značaj laboratorije za monitoring životne sredineu JP EPS primer: JP RB Kolubara, *Energetika 2* (2005) 67-72. (ISSN: 0421-1774)
4. Lj.V.Rajaković, D.Čičkarić, **I. Novaković**, Z. Žbogar, Procena kvaliteta uglja – Analiza sadržaja hlorida i fluorida, *Energetika 1-2* (2007) 176-179. (ISSN: 0354-8651)
5. M.B.Rajković and **I.D.Novaković**, Determination of Fluoride Content in Drinking Water And Tea Infusions Using Fluoride Ion Selective Electrode, *Journal of Agricultural Sciences* 52(2) (2007) 155-168. (ISSN: 1450-8109)
6. M.B.Rajković, **I.D.Novaković** and A.Petrović, The Determination of Titratable Acidity In White Wine, *Journal of Agricultural Sciences* 52(2) (2007) 169-184. (ISSN: 1450-8109)
7. M.B. Rajković, D.D. Stanojević, **I.D. Novaković**, D.V. Tošković, M.M. Sudar, The determinations of total acids in red wine, *Journal of Engineering & Processing Management* 1(2) (2009) 139-152. (ISSN: 1840-4774)
8. M.B. Rajković, **I.D. Sredović**, The Determination of Titratable Acidity and Total Tannins in Red Wine, *Journal of Agricultural Sciences* 54(3) (2009) 223-246. (a review article) (ISSN: 1450-8109)
9. M.B. Rajković, **I.D. Sredović**, Z.N. Miloradović, Comparison of different methods for determination of sodium chloride in cheese, *Journal of Agricultural Sciences* 55(1) (2010) 65-77. (ISSN: 1450-8109)

- 
10. M.B. Rajković, **I. D. Sredović**, S.R. Milojković, D.V. Tošković, D.D. Stanojević, The usage of microwave technique to destroy potato samples in order to determine heavy metals by atomic absorption spectrophotometry, *Journal of Engineering & Processing Management* 3(1) (2011) 43-58. (ISSN 1840-4774)

**G) Predavanje po pozivu sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini, M61=1,5**

1. M.B. Rajković, **I. Sredović**, B. Žarković, S. Milojković, A. Đorđević, V. Radovanović, Neki pokazatelji kvaliteta krompira gajenog na različitim lokalitetima Braničevskog okruga, Savetovanje „Održivi razvoj grada Požarevca i energetskog kompleksa Kostolac”, Kostolac, 25. april 2012. god., Zbornik radova, s. 93-110.

**H) Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini, M63 = 0,5**

1. M.B. Rajković, **I. Sredović**, L. Perić, Određivanje kvaliteta vode na osnovu izdvojenog kamenca u bojleru, Eko-konferencija 2002: Zdravstveno bezbedna hrana, Novi Sad, 25.-28. septembar 2002. god., Tematski zbornik, 2. Sesija: Zemljište i voda kao osnova poljoprivredne proizvodnje zdravstveno bezbedne hrane, str. 153-157.
2. **I.D. Novaković**, Lj.V. Rajaković, Analiza sadržaja fluorida u vodi, Savetovanje VOS I: Vode Srbije – nasleđe i perspektive, Sombor (2004)
3. Lj.M. Babincev, **I.D. Novaković**, Lj.V. Rajaković, Određivanje cinka u vodi PSA metodom, XIX Simpozijum o koroziji i zaštiti materijala, Tara, Knjiga radova, (2004) 133-137.
4. D. Čičkarić, **I. Novaković**, V. Rajaković, Lj.V. Rajaković, Sprega laboratorijskih, portabl i on-line merenja u cilju kontrole kvaliteta vode, Međunarodna konferencija: Otpadne vode i komunalni čvrsti i opasan otpad, Zlatibor, (2005) 102-107.
5. V. Rajaković, D. Čičkarić, **I. Novaković**, Lj.V. Rajaković, Kontinualni monitoring kvaliteta vode vodotoka, 34. Konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Voda-2005, Kopaonik, Zbornik radova, (2005) 373-379.
6. Lj.M. Babincev, **I.D. Novaković**, Lj.V. Rajaković, Određivanje sadržaja olova u vodotoku reke Ibar potenciometrijskom striping analizom (PSA), 34. Konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Voda-2005, Kopaonik, Zbornik radova, (2005) 385-390.
7. Lj.M. Babincev, **I.D. Novaković**, M.B. Rajković, Lj.V. Rajaković, Određivanje kadmijuma potenciometrijskom striping analizom, Konferencija: saradnja istraživača različitih struka na području korozije i zaštite materijala sa glavnom temom interdisciplinarni pristup problematici zaštite konstrukcionih materijala povodom 50. godišnjice Saveza inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije, tara, Knjiga radova, (2005) 99-103.
8. **I.D. Novaković**, M.B. Rajković, Lj.V. Rajaković, Određivanje sadržaja fluorida u vodi za piće fluorid-selektivnom elektrodom, VI Međunarodna Eko-konferencija

- 
2005. Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, Novi Sad, Monografija I, Sesija 1b: Delovi životne sredine - voda, (2005) 105-110.
9. Lj.M. Babincev, **I.D. Novaković**, M.B. Rajković, Lj.V. Rajaković, Određivanje olova u reci Ibar metodom potenciometrijske striping analize (PSA), VI Međunarodna Eko-konferencija 2005. Zaštita životne sredine gradova i prigradskih naselja, Novi Sad, Monografija I, Sesija 1b: Delovi životne sredine - voda, (2005) 153-158.
  10. Lj.M. Babincev, **I.D. Novaković**, Lj. Rajaković, Kvalitet izvorskih voda u podnožju Kopaonika – Kosovo i Metohija, 36. konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Voda-2007, Tara, Knjiga radova, (2007) 231-234.
  11. **I. Sredović Ignjatović**, A. Onjia, M. Rajković, Lj. Rajaković, Primena frakcionog faktorijskog dizajna za određivanje fluora u uglju, 6. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine - EnviroChem 2013 sa međunarodnim učešćem, 21.-24. maj 2013., Vršac, Srbija, Knjiga izvoda, (2013) 66-67.
  12. **I. Sredović Ignjatović**, A. Onjia, Lj. Ignjatović, Lj. Rajaković, „Primena jonske hromatografije za određivanje fluora u uglju posle sagorevanja u kiseoničnoj bombi”, 6. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine - EnviroChem 2013 sa međunarodnim učešćem, 21.-24. maj 2013, Vršac, Srbija, Knjiga izvoda, (2013) 212-213.
- I) Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu, M64 = 0,2**
1. **I.D. Novaković**, J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, Epoksidne kataforetske prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Co legurama, XLI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Knjiga izvoda radova, EH 5 (2003) 66.
  2. **I.D. Novaković**, A.A. Perić-Grujić, Lj.V. Rajaković, Uticaj gvožđe(III)- i aluminijum-jona na određivanje fluorida u vodi jon-selektivnom elektrodom”, XLIV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Knjiga izvoda radova, AH-P06 (2006)