

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

INTERNA SKRIPTA

Izborni kolegij:

Prof. dr. Laszlo Sipos

KEMIJA U ZAŠTITI OKOLIŠA

Smjer: Primijenjena kemija

Priredila: dr. sc. Lidija Furač, viši asistent

Svibanj, 2008.

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

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

VAŽNOST ODREĐIVANJA KEMIJSKIH VRSTA

1. Kemijske vrste kontroliraju kemijske reakcije:

Npr. Cd^{2+} reagira različito od CdL

(CdL ...kadmij vezan sa ligandom)

2. Kemijske vrste kontroliraju biopokretljivost:

Slobodni ion – biopokretljiv

Kompleksirani – manje i/ili ne pokretljiv

(Cd^{2+}) = $2 \cdot 10^{-5}$ M

SLOBODNO

(CdL) = $2 \cdot 10^{-4}$ M

KOMPLEKSIRANO

(CdCl^+) = $3 \cdot 10^{-6}$ M

KOMPLEKSIRANO

TOT Cd = $2.23 \cdot 10^{-4}$ M

UKUPNA KONCENTRACIJA KADMIJA

U sve proračune, moguće je uključiti i različite redoks parove te plinove sa parcijalnim tlakovima (npr. CO₂). Programski paketi sadrže i velike baze podataka, a nude i mogućnost kreiranja vlastitih baza sa svojim eksperimentalno određenim ravnotežnim konstantama.

U našem Zavodu primjenjujemo i koristimo programski paket Visual Minteq ver 2.35 za čiju je uspješnu primjenu i korištenje potrebno dobro vladati temeljnim teoretskim znanjima ravnoteže na granici faza čvrsto/kapljevina. Ovaj programski paket proizašao je iz programa MINTEQA2 kojeg je razvila Američka agencija za zaštitu okoliša (USEPA, U. S. Environmental Protection Agency). Visual Minteq ver. 2.53 razvio je profesor Jon Petter Gustafsson sa KTH (Royal Institute of Technology, Department Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweeden) i može se pronaći na web stranici <http://www.lwr.kth.se/english/index.htm>. Danas na tržištu postoje još i programski paket PHREEQC, MINEQUL, FITEQL, CD MISIC i drugi.

Upoznavanje sa programskim paketom : VISUAL MINTEQ ver. 2. 35.



1. Glavni menu: naslovnica

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

2. Prozori:

parametri : a) odredi alkalitet

b) odredi pe i Eh

c) mogućnost podešavanja postavki

redoks opcije: odabir redoks para

adsorpcija : odabir modela površinskog kompleksiranja ili adsorpcijske izoterme

čvrsta faza: odabir minerala

multi problem sweep: definirati račun

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

Problem 1. Izračunati pH otopine octene kiseline ako je ukupna koncentracija kiseline

$$[HAc]_T = 1 * 10^{-3} \text{ M?}$$

- **pH**

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

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

- **dodaj komponente (add components)**

klikni **dodaj organske komponente** (*show organic components*) i **selektiraj (selecte)** **acetate-1** i unesi **0.001** za ukupnu koncentraciju (*Total concentration*) i **klikni dodaj na listu (add to list)**

- **provjeri listu**

komponente: H⁺ je konc. 0 → **promjeni u 0.001** (*što ako ostane nula)

acetat-1 je 0.001

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

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

izračunati pH

izračunatu ionsku jakost

koncentraciju vrsta

Visual MINTEQ - Output

File Options

No. of iterations: 5

pH: 3.908

Ionic strength: 0.0001

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

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

Charge difference (%): 0.000000

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

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

View species distribution | Display saturation indices | Equilibrated mass distribution

Execution time (s): 3.84375

Back to input menu

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

Zajednički komentirati rezultate. Primjer ispisa rezultata iz excela..

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

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

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

- **provjeri listu**

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

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

Na⁺ je 0.0001 → **promjeni u 0.0003**

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

- **pokreni program (RUN MINTEQ)**

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

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

izračunati pH

izračunatu ionsku jakost

koncentraciju vrsta

Visual MINTEQ - Output

File Options

No. of iterations: 2

pH: 5.258

Ionic strength: 0.0003

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

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

Charge difference (%): 0.000000

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

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

View species distribution | Display saturation indices | Equilibrated mass distribution

Execution time (s): 3.1875

Back to input menu

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

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

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

Primjer prikaza ispisa na ekranu.

Visual MINTEQ - Output

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

Visual MINTEQ - Selected sweep results

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

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

Main output menu Print to Excel

Nacrtati graf u excelu.

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

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

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

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

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

odredi komponentu koju variraš : klikni i selektiraj pH

početna vrijednost (*start value*) : 1

(*increment value*) : 1

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

koncentraciju vrsta (ovisno o tome što se označi)

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

Raspodjelu vrsta

Primjer ispisa na ekranu.

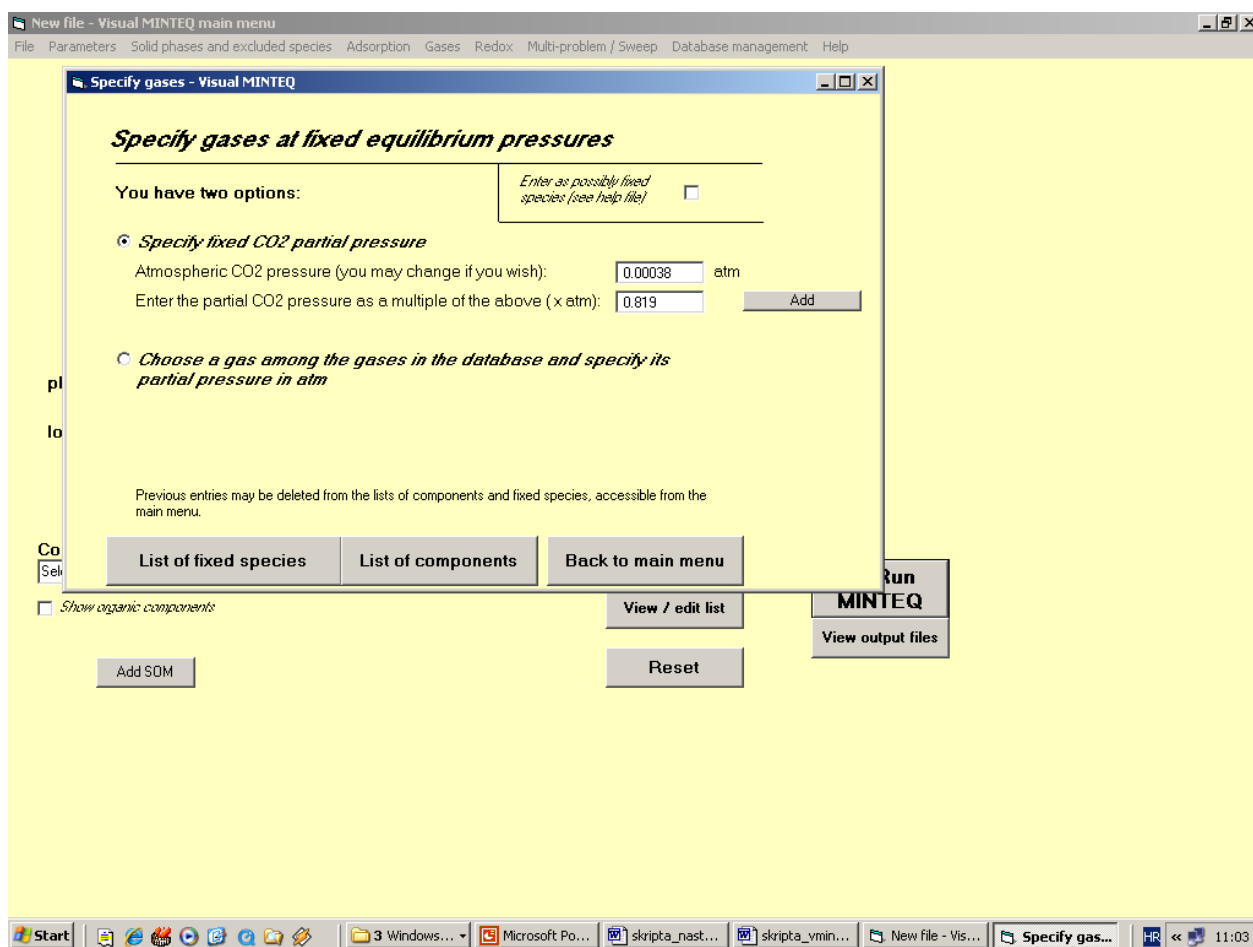
The screenshot shows the 'Visual MINTEQ - Selected sweep results' window. The table below represents the data shown in the window:

	pH	AsO4-3	H2AsO4-	H3AsO4	HAsO4-2	Run
		Concentration	Concentration	Concentration	Concentration	
1	1.000	7.7404E-25	4.7727E-08	9.5227E-07	4.9838E-14	
2	2.000	5.4146E-22	3.3386E-07	6.6614E-07	3.4164E-12	
3	3.000	1.3519E-19	8.3359E-07	1.6632E-07	8.5301E-11	
4	4.000	1.5885E-17	9.7946E-07	1.9543E-08	1.0023E-09	
5	5.000	1.6022E-15	9.8792E-07	1.9712E-09	1.0109E-08	
6	6.000	1.4710E-13	9.0701E-07	1.8097E-10	9.2813E-08	
7	7.000	8.0155E-12	4.9424E-07	9.8613E-12	5.0575E-07	
8	8.000	1.4436E-10	8.9011E-08	1.7760E-13	9.1084E-07	
9	9.000	1.5671E-09	9.6626E-09	1.9279E-15	9.8877E-07	
10	10.000	1.5587E-08	9.6107E-10	1.9176E-17	9.8345E-07	
11	11.000	1.3680E-07	8.4347E-11	1.6830E-19	8.6312E-07	
12	12.000	6.1313E-07	3.7806E-12	7.5432E-22	3.8686E-07	
13	13.000	9.4065E-07	5.8000E-14	1.1573E-24	5.9351E-08	
14	14.000	9.9373E-07	6.1273E-16	1.2226E-27	6.2700E-09	

Problem 6. Nacrtati ravnotežni dijagram **log a-pH** za otopinu koja je u ravnoteži sa atmosferom ako parcijalni tlak CO₂ iznosi $p(\text{CO}_2) = 10^{-3.47}$ atm.

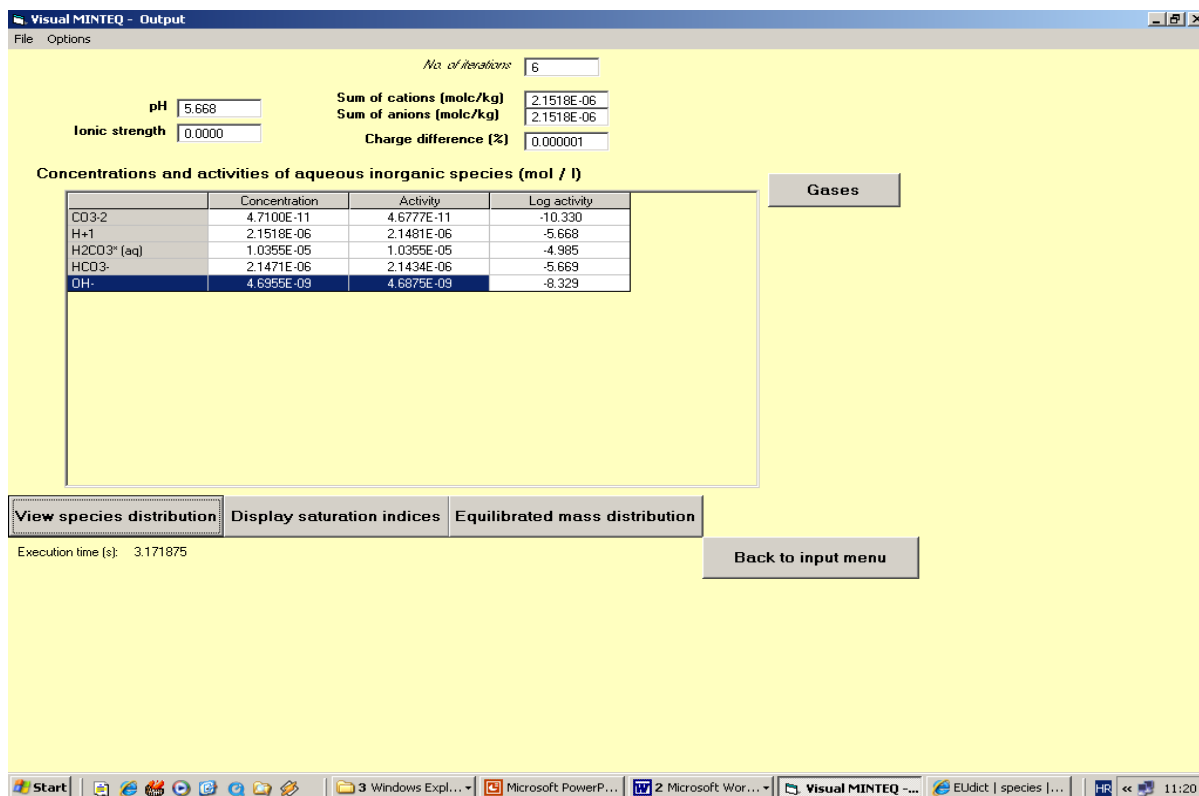
- **Klikni na** glavni menu plinovi (*gases*) i **izaberi** stalni parcijalni tlak CO₂ (*choose a specificity fixed CO₂*) i promjeni ga u 0.000347 atm i zatim **klikni** na dodaj (*add*)

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



- **Klikni** na listu nepromjenljivih vrsta (*List fixed species*) da provjeriš da li je parcijalni tlak CO₂ dodan
- **vrti se u glavni meni** (*beck to main manu*)
- **pH:**
 - izaberi** (*choose*): izračunaj iz masene bilance (*calculated from mass balance*)

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



- klikni na *Multi-problem/sweep* na glavni meni i odaberi:
 - Sweep** : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)
 - odredi broj problema** i upiši 14 (*state the number of problems*)
 - odredi komponentu koju variraš** : klikni i selektiraj pH
 - početna vrijednost (start value)** : 1
 - (increment value)** : 1
- odaberi na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) → CO_3^{2-} , H^+ , H_2CO_3^* , HCO_3^- i OH^- i selektiraj **log aktivitet** → i klikni **dodaj (add)** → klikni obavezno **spremi i vrati se u glavni meni (save and back to main manu)**
 - pokreni program (RUN MINTEQ)

- **program javlja grešku** : broj komponenata je jednak ili niži od broja nepromjenjivih vrsta (*fixed species*) → to je tipična greška koja se javlja u izvršenju programa i mora se dodati nova koncentracije nekih novih ili se mora ukloniti neka komponenta u nepromjenjivim vrstama komponenata → da bi se uvjerali da je tu greška → **pogledajte unešenu listu (view/edit list)**:
 - **dvije komponente: H^+ i CO_3^{2-}**
 - **nepromjenjive vrste : $CO_2(g)$ i H^+**
- **vрати se glavni meni (back to main manu) i dodaj malo soli npr. NaCl kao komponente: dodaj komponente (add components)**
i selektiraj (selecte) Na^+ i unesi 0.0000001 ili 1e-6
i klikni dodaj na listu (add to list) i ponovi isto za Cl
- **klikni OK ako je MINTURM program završio**
- **klikni izlazni ekran (view output files) i idi na selected sweep rezultate i klikni na Print to excel**

Nacrtaj graf prema dobivenoj tablici.

Visual MINTEQ - Output

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

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

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

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

View species distribution

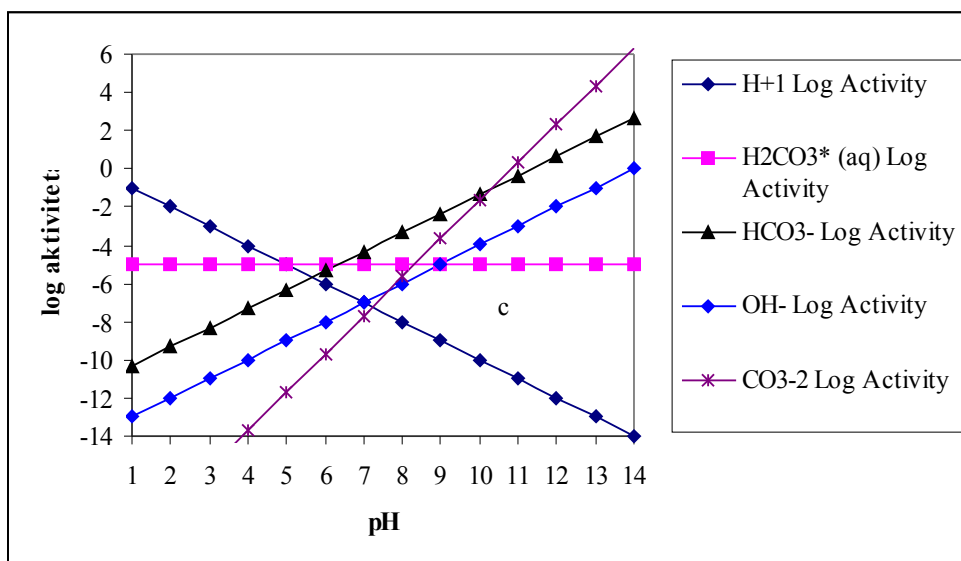
Execution time (s): 9.890625

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

Include last column when printing to Excel

Main output menu Print to Excel

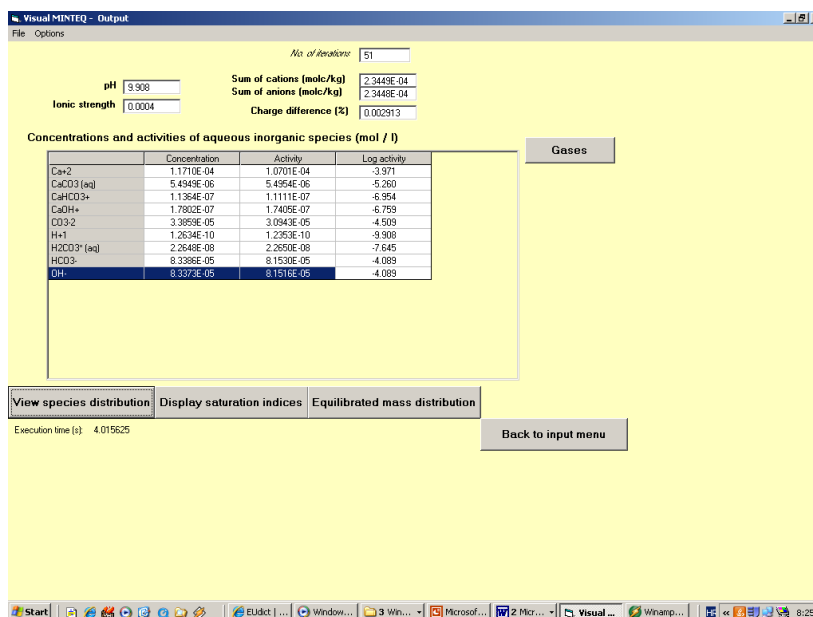
Grafički prikaz ovisnosti $\log a / \text{pH}$.



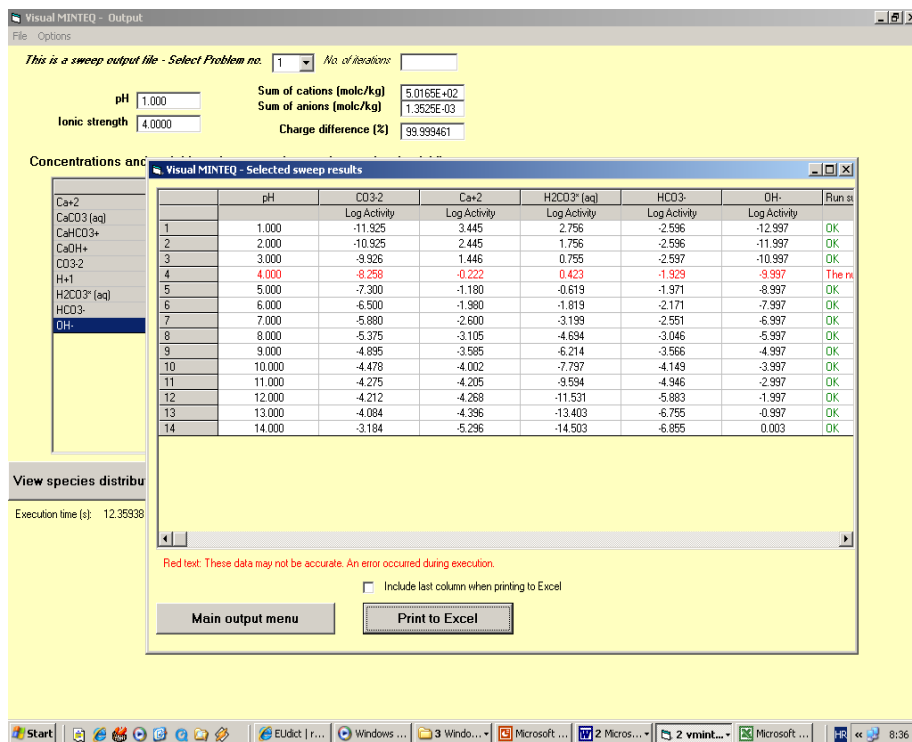
Problem 7. Nacrtati ravnotežni dijagram $\log a\text{-pH}$ za otopinu koja je u ravnoteži s kalcitom (CaCO_3).

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

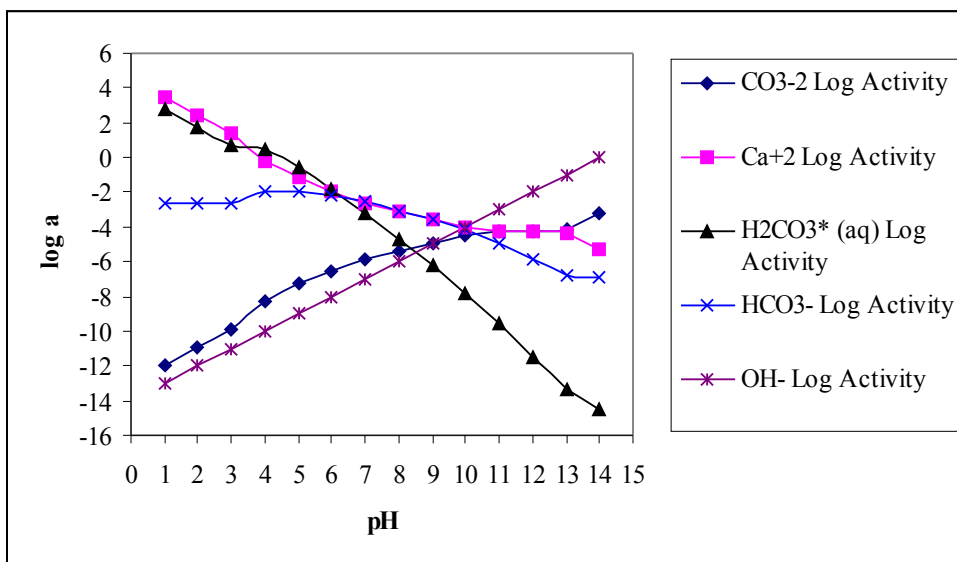
- **vрати se** na glavni meni (*main manu*) i **klikni** RUN MINTEQ i nakon OK pogledaj izlazni file koj izgleda ovako:



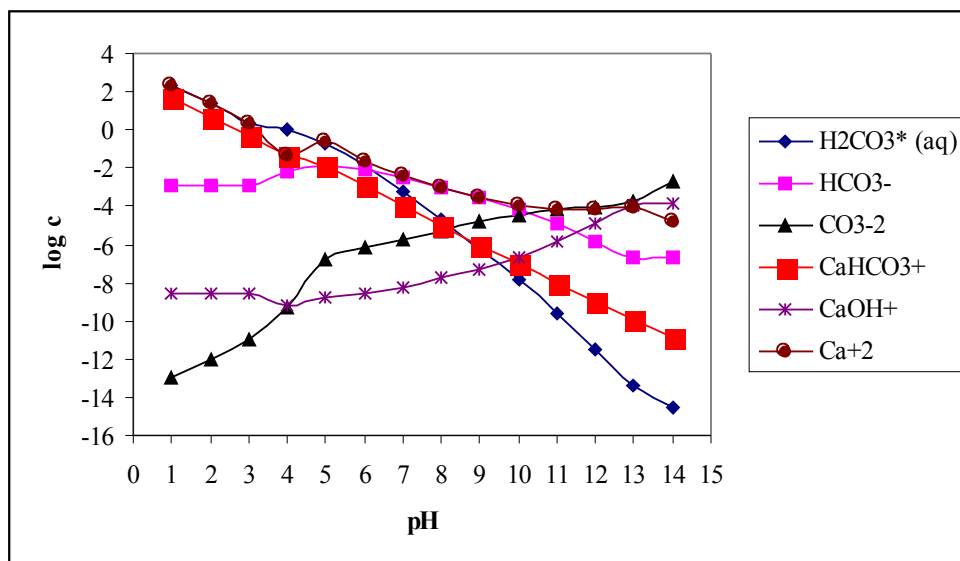
- **klikni** na *Multi-problem/sweep* na glavni meni i odaberi:
 - Sweep** : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)
 - odredi broj problema** i upiši 28 (*state the number of problems*)
 - odredi komponentu koju variraš** : klikni i selektiraj pH
 - početna vrijednost (start value)** :1
 - (increment value)** :1
- **odaberi** na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) → CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , $\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})$, HCO_3^- i OH^- i selektiraj **log aktivitet** → i klikni **ododaj** (*add*) → klikni obavezno **spremi** i **vрати se u glavni meni** (*save and back to main manu*)
 - **pokreni program (RUN MINTEQ)**
- program javlja upozorenje da je izračunata ionska jakost > 1 i da izabranom metodom za korekciju koeficijenta aktiviteta (activity correction method) dobiveni rezultati nisu pouzdani
- **klikni izlazni ekran (view output files)** i **idi na selected sweep results** i klikni na *Print to excel*



Grafički prikaz rezultata.



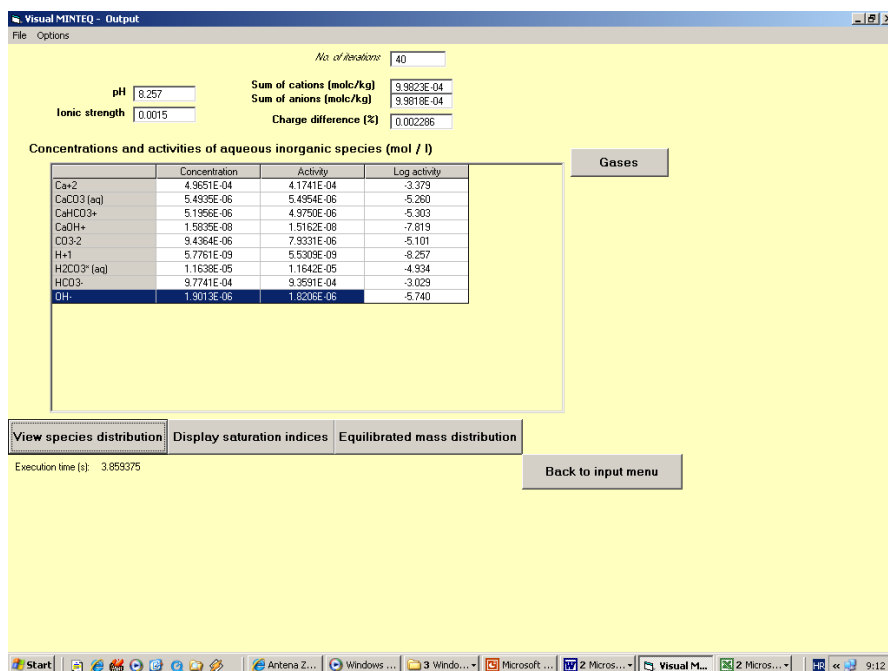
Grafički prikaz rezultata ionskih vrsta ukoliko se selektira u prikazu vrsta koncentracija.



Problem 8. Nacrtati ravnotežni dijagram $\log a$ -pH za otopinu koja je u ravnoteži s atmosferom i kalcitom (CaCO_3).

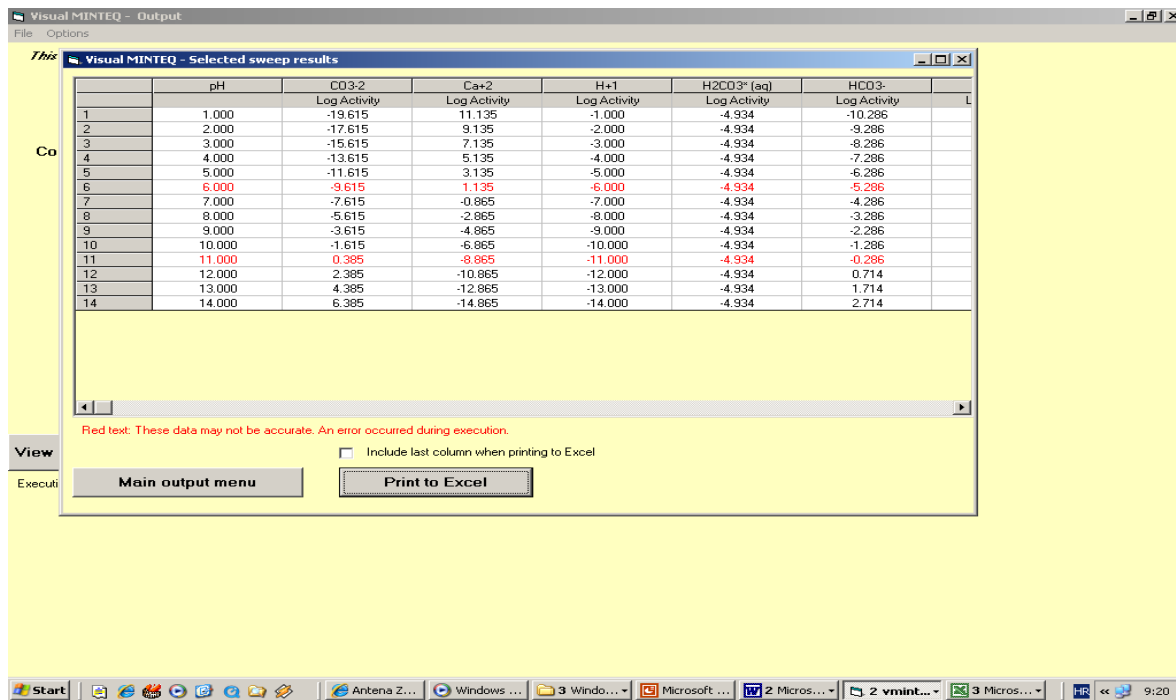
Problem 9. nastavak je problema 8 i problema 7.

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

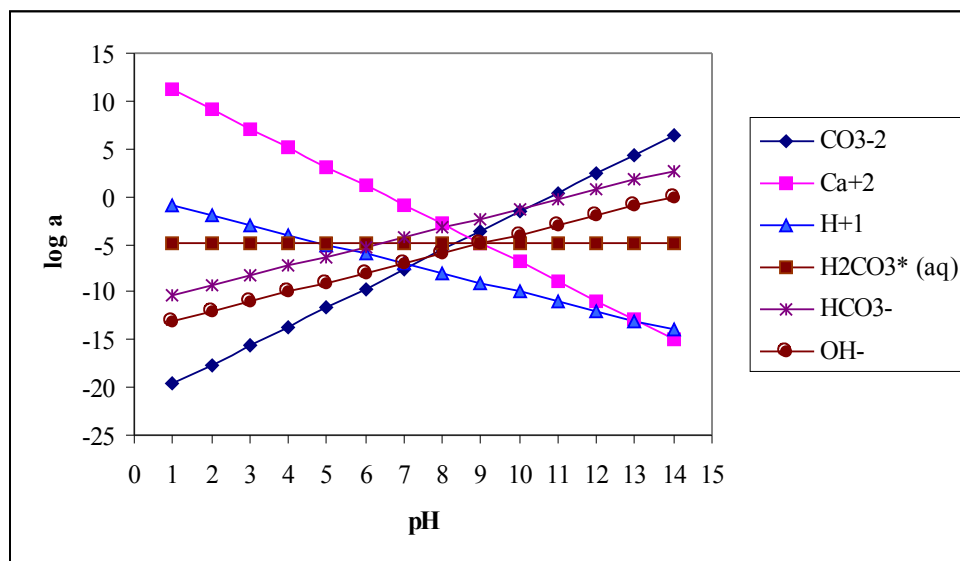


- **vрати se glavni meni** (*beck to main manu*) i **dodaj** malo soli npr. NaCl kao komponente: **dodaj komponente** (*add components*) i **selektiraj** (*selecte*) Na^+ i unesi **0.0000001** ili **1e-6** i **klikni** dodaj na listu (*add to list*) i **ponovi isto za Cl⁻**
- **klikni** na **Multi –problem/sweep** na glavni meni i odaberi:
 - Sweep** : variraj samo jednu komponentu (*only one component is varied*)
 - odredi broj problema** i upiši 14 (*state the number of problems*)
 - odredi komponentu koju variraš** : klikni i selektiraj pH
 - početna vrijednost** (*start value*) : 1
 - (increment value)** : 1
- **odaberi** na istoj stranici koje komponente (vrste) želiš prikazati u izlaznom prikazu (output file) → CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , $\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})$, HCO_3^- i OH^- i selektiraj **log aktivitet** → i klikni **dodaj** (*add*) → klikni obavezno **spremi** i **vрати se u glavni meni** (*save and back to main manu*)
 - **pokreni program** (RUN MINTEQ)
 - **klikni OK** ako je MINTURM program završio
 - **klikni izlazni ekran** (*view output files*) i **idi na selected sweep rezultate** i **klikni na Print to excel**

Prikaz izlaznog ekrana.



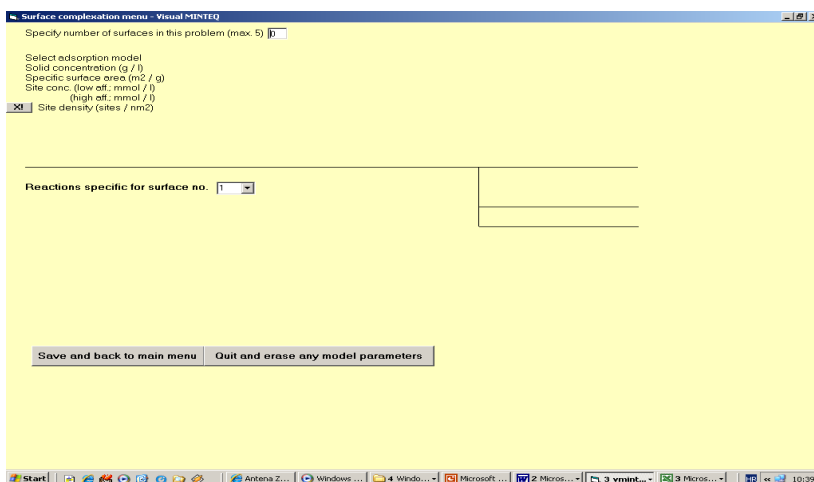
Grafički prikaz rezultata.



Problem 9. Adsorpcija arsenata na željezov hidroksid (FeOOH).

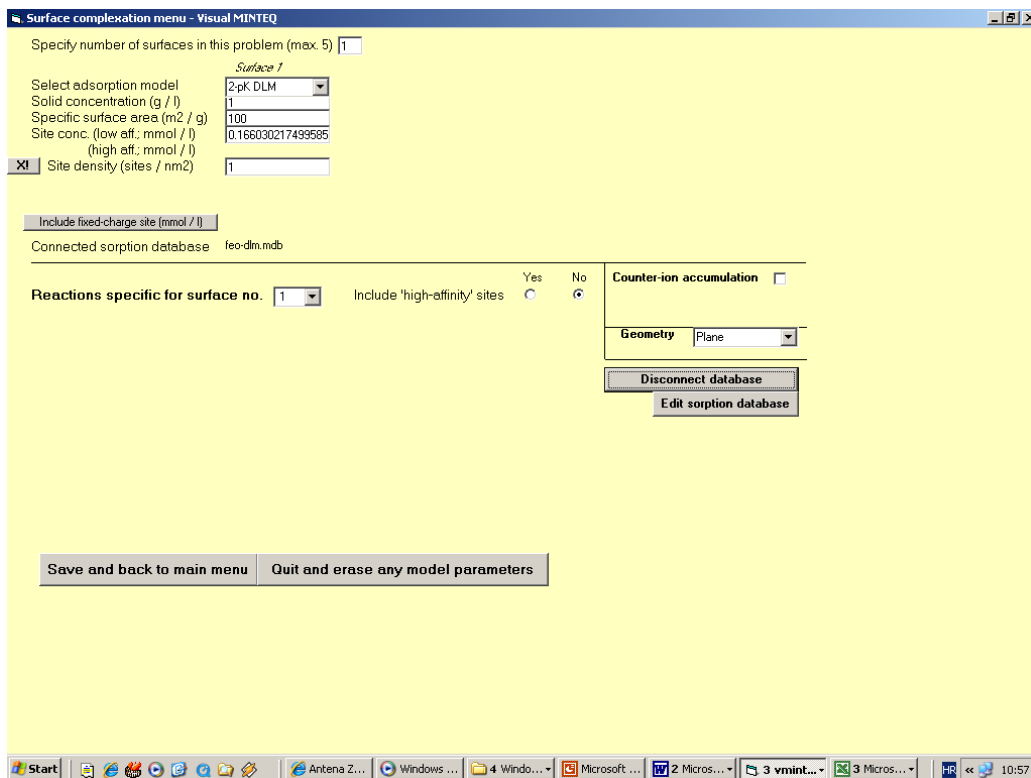
Prikazati grafički adsorpciju arsenata (AsO_4^{3-}) na željezov hidroksid ovisno pH ako je zadana ukupna koncentracija arsenata, $\text{Tot As} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{FeOOH}) = 1 \text{ g/l}$, njegova specifična površina $S = 100 \text{ m}^2/\text{g}$ i ionska jakost, $I = 0.01$ (i 0.001).

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

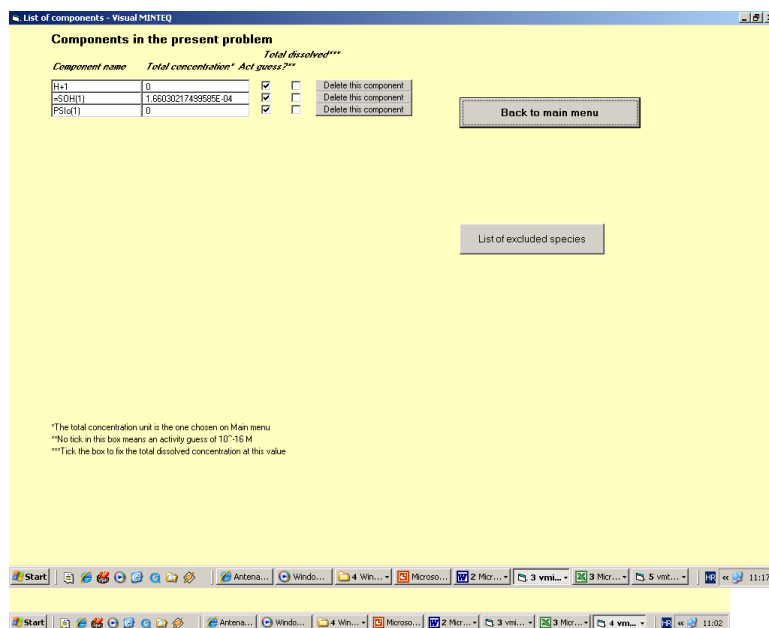


- U prazne kućice unesi zadane podatke ovim redom:
 - Broj problema: 1
 - Unesi adsorpcijski model (*select adsorption model*): 2-pK DLM
 - Koncentracija čvrstog (*solid concentration*): 1 g/L
 - Specifična površina (*specific surface area*): 100
 - Gustoća površinskih mjesta (*site density ,sites/nm²*):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

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



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



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

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

Visual MINTEQ - Output

File Options

No. of iterations: 5

pH: 8.015
 Ionic strength: 0.0100

Sum of cations (molc/kg): 1.0703E-08
 Sum of anions (molc/kg): 1.1569E-06
 Charge difference (%): 98.166618

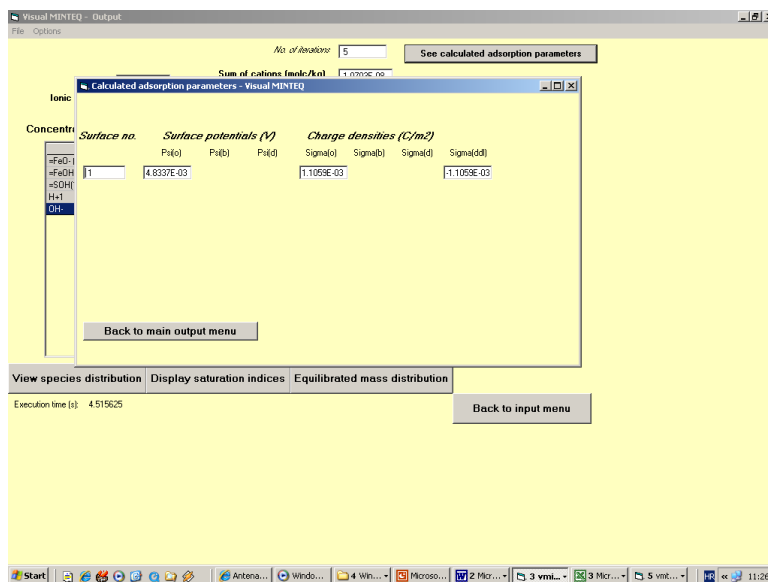
Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

	Concentration	Activity	Log activity
=FeO- (1)	1.8724E-05	1.8724E-05	-4.728
=FeOH2+ (1)	1.9870E-05	1.9870E-05	-4.702
=SOH(1)	1.2744E-04	1.2744E-04	-3.896
H+1	1.0703E-08	9.6519E-09	-8.015
OH-	1.1569E-06	1.0433E-06	-5.982

View species distribution | Display saturation indices | Equilibrated mass distribution

Execution time (s): 4.515625

uključujući i adsorpcijske parametre:



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

Zatim unesi:

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

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

odredi komponentu koju variraš : klikni i selektiraj pH

početna vrijednost (*start value*) :1

(increment value) :1

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

Izlazni podaci izgledaju ovako.

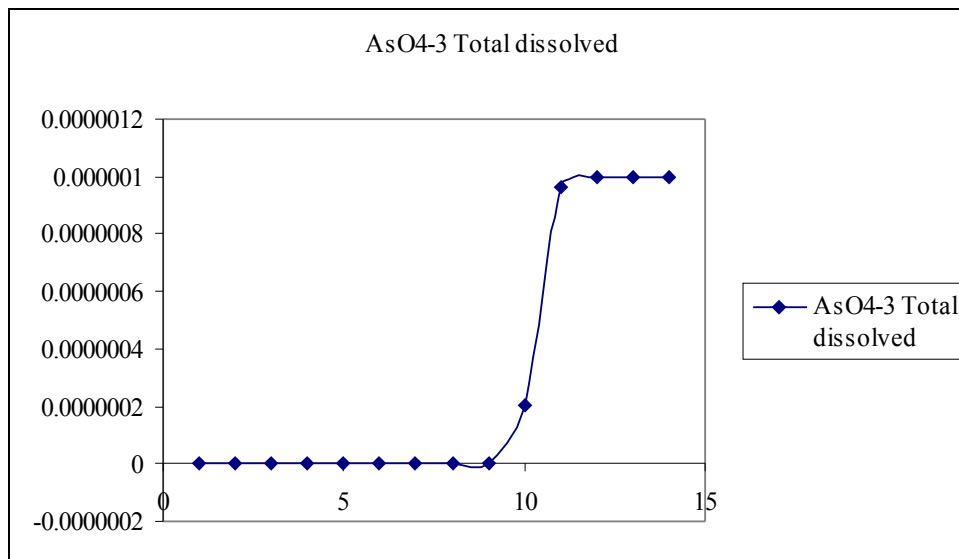
	pH	=SOH(1) Concentration	=FeO-(1) Concentration	=FeOH2+(1) Concentration	AsO4-3 Total sorbed	Run
1	1.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
2	2.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
3	3.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
4	4.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
5	5.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
6	6.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
7	7.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	1.0000E-06	
8	8.000	1.2661E-04	1.7836E-05	2.0588E-05	9.9997E-07	
9	9.000	1.2661E-04	1.7840E-05	2.0584E-05	9.9735E-07	
10	10.000	1.2679E-04	1.8126E-05	2.0318E-05	7.9604E-07	
11	11.000	1.2742E-04	1.9233E-05	1.9339E-05	3.8456E-08	
12	12.000	1.2745E-04	1.9230E-05	1.9230E-05	1.8064E-10	
13	13.000	1.2745E-04	1.9291E-05	1.9230E-05	2.7719E-13	
14	14.000	1.2745E-04	1.9291E-05	1.9230E-05	2.9283E-16	

Komentirati rezultate.

Nacrtati graf prema izboru.

Primjer:

a) ovisnost koncentracije otopljenog arsena o pH



b) ovisnost koncentracije adsorbiranog arsena o pH

