

## Validacija analitičke metode za određivanje iona željeza na pamučnim materijalima

Petra Mihovilović\*, Branka Vojnović

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, Hrvatska

\*Dopisni autor: [petra.mihovilovic@ttf.unizg.hr](mailto:petra.mihovilovic@ttf.unizg.hr)

Prispjelo: 28. rujna 2024.

UDK 677.21:546.3

### Izvorni znanstveni rad

Ioni metala zaostali na pamučnim materijalima tijekom procesa proizvodnje i oplemenjivanja tekstilija uzrokuju oštećenja istih. Oštećenja su posebno izražena kada tekstilija dođe u kontakt s oksidacijskim sredstvima, poput vodikova peroksida. U prisutnosti iona željeza dolazi do katalitičkog raspada  $H_2O_2$  i stvaranja hidroksilnih radikala, što rezultira cijepanjem celuloze. Tekstilni materijal gubi čvrstoću i dimenzijsku stabilnost te dolazi do njegove razgradnje. U svrhu minimiziranja neželjenih efekata potrebno je pratiti koncentraciju iona željeza na tekstilnom materijalu. Kvantifikacija iona željeza može se provesti različitim instrumentnim tehnikama (UV/Vis spektrofotometrija, ICP-OES, ICP-MS, AAS, GF-AAS, itd.). U ovome radu prednost će se dati UV/Vis spektrofotometriji kao brzom, jednostavnoj i ekonomski isplativoj metodi. Sadržaj prisutnih iona željeza na tekstilijama nakon mokrog spaljivanja praćen je spektrofotometrijski uz 3-(2-piridil)-5,6-bis-(fenilsulfonska kiselina)1,2,4-triazin dinatrijevu sol (Spectroquant®) kao specifičan reagens, čiji kompleks s apsorbira pri 565 nm. Odabrana metoda razvijena je kao vlastita metoda, pa je provedena validacija određivanjem sljedećih izvedbenih značajki: linearnost, radno područje, osjetljivost, selektivnost, preciznost, istinitost, granica kvantifikacije i detekcije, robusnost te su procijenjeni troškovi metode.

**Ključne riječi:** željezo; pamuk; mokro spaljivanje; UV/Vis spektrofotometrija; razvoj metode; validacija

### Original scientific paper

#### Validation of analytical method for determination of iron ions on cotton materials

Metal ion that remain on cotton materials during the production and finishing process of textiles cause damage. This is particularly pronounced if textile comes into contact with oxidising agents, such as hydrogen peroxide. The residual iron ions lead to the catalytic decomposition of  $H_2O_2$  and the formation of hydroxyl radicals, which cause the cellulose to break down. The textile material loses its strength and dimensional stability resulting in degradation. To minimise the undesirable effects, it is necessary to monitor the concentration of iron ions on the textile material. The quantification of iron ions can be carried out using various instrumental techniques (UV/Vis spectrophotometry, ICP-OES, ICP-MS, AAS, GF-AAS, etc.). In this research, the advantage was given to UV/Vis spectrophotometry as a fast, simple and economically viable method. The content of iron ions on textiles after wet digestion was monitored spectrophotometrically using 3-(2-pyridyl)-5,6-bis-(phenylsulfonic acid)1,2,4-triazine disodium salt (Spectroquant®) as a specific reagent whose complex absorbs at 565 nm. The selected method was developed as an in-house method. Therefore we performed validation by determining the following performance characteristics: linearity, working range, sensitivity, selectivity, precision, accuracy, limit of quantification and detection, robustness and the cost of the method was estimated.

**Keywords:** iron; cotton; wet digestion; UV/Vis spectrophotometry; method development; validation

## 1. Uvod

Tekstilni proizvodi vrlo često sadrže organske i anorganske tvari uključujući i ione metala [1], koji se izvorno nalaze u prirodnim vlaknima ili mogu prodrijeti u tekstil putem neodgovarajuće pripremljene vode tokom procesa oplemenjivanja, upotrebljenih kemikalija tehničkog stupnja čistoće ili procesne opreme. Primjerice kod procesa bojadisanja koriste se razna metalkompleksna bojila [2], a dodaju se i u svrhu poboljšanja mokre postojanosti [3]. Nadalje, koriste se i kao metalni katalizatori pri sintezi bojila [4], pa će bojila tehničke čistoće nositi zaostale količine metala. Ioni metala zaostaju i nakon umrežavanja (Sb, Sn, Zn, Cu) i kondenzacije smola (Zn i Al) u procesima proizvodnje umjetnih vlakana [5]. Osim toga, koriste se i u procesima oplemenjivanja s ciljem poboljšanja svojstava gotovog tekstilnog proizvoda. Primjerice za otežavanje prirodne svile [6], postizanje vodoodbojnih i antimikrobnih svojstava [7] te za aperture protiv gorenja tekstila [8]. Uobičajene koncentracije željeza u vodama iznose oko  $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ , dok u podzemnim vodama mogu doseći i do  $10 \text{ mg dm}^{-3}$ . U odsutnosti otopljenog kisika i uobičajenom pH za podzmenne vode (pH 5-8) željezo je otopljeno u obliku feri spojeva ( $\text{Fe}^{2+}$ ). U prisutnosti kisika (površinske vode) se oksidira tvoreći netopljive spojeve željezovog hidroksida  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , koji doprinosi povećanom zamućenju voda [9-11].

Pretpostavlja se da se ioni metala vežu na materijal većinski putem ionske izmjene na slobodnim hidroksilnim te karboksilnim skupinama celuloze, koje nastaju oksidacijom hidroksilnih skupina pri kemijskoj obradi. Čak i niske koncentracije metalnih iona mogu izazvati lokalna oštećenja vlakna što naposljetku utječe na kvalitetu gotovog proizvoda. Pri točno određenim i karakterističnim koncentracijama za svaki pojedini ion metala, dolazi do iskazivanja negativnih učinaka na tekstilne materijale. U tehnološkim procesima bijeljenja tekstilnih materijala ioni željeza i bakra pri koncentracijama većim od  $10 \text{ mg dm}^{-3}$  kataliziraju nekontrolirani raspad vodikovog peroksida uz stvaranje visoko reaktivnih radikalskih vrsta ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ) oksidirajući molekulu celuloze uz nastanak niz produkata poznatih pod nazivom oksiceluloza. Oksidacija celuloze na poziciji C1 i C4 direktno dovodi do pucanja makromolekule, uz smanjenje stupanja polimerizacije (DP) celuloze, što uzrokuje pad mehaničkih svojstava. Također dolazi do povećanja broja slobodnih aldehidnih skupina R-CHO, što dovodi do povećanja redukcijskih svojstava. Ukoliko se materijali izloženi latentnom oksidativnom oštećenju na C2-OH i C3-OH podvrgnu procesu pranja u alkalnim kupeljima dolazi do hidrolize, stvaranja povećanog broja karboksilnih skupina COOH i depolimerizacije

lanca [12]. Imajući u vidu konstantu produkta topljivosti  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_{\text{SP}} = 4,5 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$ ) željezo je već pri pH 3,13 prisutno u obliku hidroksida  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [9]. U alkalnim kupeljima željezo prisutno u obliku istaloženog hidroksida te finih metalnih strugotina iz zraka se adsorbira na tekstilni materijal. U tim uvjetima željezo hidrolizira uz oslobađanje protona stvarajući lokalno vrlo kisela područja potičući hidrolitičku razgradnju celuloze. U većim koncentracijama željezo ( $> 0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ ) uzrokuje nejednolična obojenja, gasi fluorescenciju optičkih bjelila uz smanjenje stupanja bjeline tekstilnih materijala te umanjuje učinak UV zaštitnih svojstava [13]. Iz navedenih činjenica postavlja se imperativ kontinuiranog praćenja koncentracija iona željeza u otpadnim vodama, ali i na tekstilnim materijalima. Svakako treba imati da umu da kontinuirano praćenje sadržaja željeza mora biti sastavni dio svakog tehnološkog procesa.

Validacija metode je proces utvrđivanja prikladnosti analitičke metode za korištenje u određenu svrhu, koji slijedi nakon razvoja metode. Njome se osigurava vjerodostojnost dobivenih rezultata dobivenih određenom metodom. U dobroj laboratorijskoj praksi validiraju se nestandardne metode, interno razvijene metode u laboratorijima ili objavljene u znanstvenim radovima, normirane metode ali izvan definiranog radnog područja te modificirane normirane metode. Suprotno tome, za normirane metode provodi se verifikacija, kojom laboratorij, provedbom eksperimenata, potvrđuje odgovarajuću primjenu metode i dobro funkcioniranje laboratorijskih instrumenata i analitičara.

Kako bi se metoda validirala i/ili verificirala nije potrebno određivati sve izvedbene značajke, već samo one koje su bitne. Tako je za kvalitativnu analizu (identifikacija uzroka) bitno određivanje točnosti, granica detekcije, selektivnosti i robusnosti. No, u slučaju kvantifikacije određuju se gotovo sve izvedbene karakteristike. Za provedbu validacije potrebno je i definirati kriterije prihvatljivosti izvedbenih značajki odabrane metode. Laboratorijima u praksi ipak najviše problema predstavlja postavljanje kriterija prihvaćanja na radne značajke metode, a ne njihov odabir. Kriteriji se trebaju odrediti prije provedbe validacijskih eksperimenata, uvažavajući sposobnost tumačenja rezultata dobivenih tom metodom, odnosno donošenja ispravnih odluka na temelju tih rezultata. Za ispravno postavljanje kriterija i njihovo tumačenje potrebno je značajno iskustvo analitičara [14, 15].

Kvantifikacija iona željeza može se provesti klasičnim analitičkim metodama (gravimetrija i volumetrija) te različitim instrumentnim tehnikama (UV/Vis spektrofotometrija, ICP-OES, ICP-MS, AAS, GF-AAS, elektrokemijski, itd.). Izbor metode ponajprije

je određen koncentracijskim područjem iona željeza u ispitivanom uzorku i količinom dostupnog uzorka za analizu, ali i raspoloživoj opremi. U ovome radu kao prikladna metoda je odabrana UV/Vis spektrofotometrija uz 3-(2-piridil)-5,6-bis-(fenilsulfonska kiselina)1,2,4-triazin dinatrijevu sol (Spectroquant®) kao specifični spektrofotometrijski reagens. Spectroquant® pri pH 3,8 formira kompleks sa željezom, koji apsorbira pri 562 nm. Predložena metoda za određivanje željeza na pamučnim materijalima interno razvijena je kao vlastita metoda. Primarna namjena Spectroquant® reagensa je za određivanje željeza u vodama. Budući da je reagens vrlo specifičan za određivanje željeza uz postizanje visoke osjetljivosti, u ovome radu učinjena je njegova prenamjena za određivanje željeza na pamučnim materijalima. Iz navedenih razloga potrebno je provesti postupak validacije određivanjem izvedbenih značajki [16] kako bi se ispitala primjenjivost validirane metode za analizu željeza na pamučnim materijalima nakon pripreme uzorka mokrim spaljivanjem.

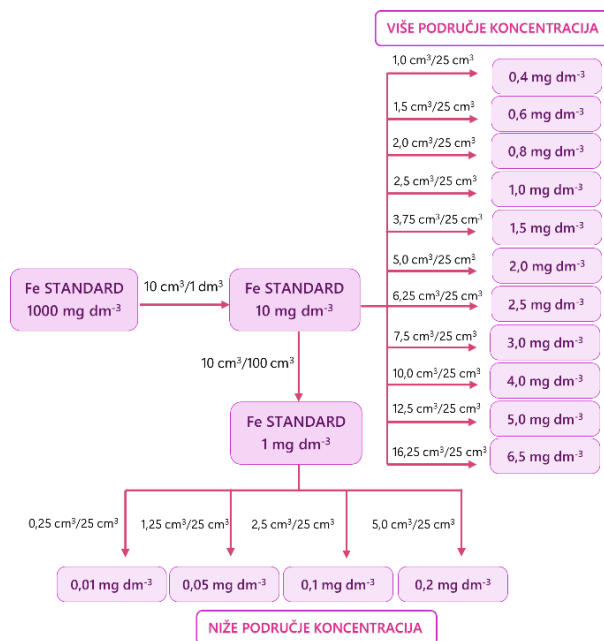
## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Validacija spektrofotometrijske metode

Spektrofotometrijsko određivanje željeza provedeno je dodatkom 1 cm<sup>3</sup> standardne otopine, odnosno uzorka vode koji sadrži željezo i 10 kapi reagensa Spectroquant® (Merck Millipore) u odmjerne tikvice od 25 cm<sup>3</sup> uz dodatak destilirane vode. Pripravljenim uzorcima snimljen je apsorpcijski spektar u području valnih duljina 400-600 nm koristeći UV/Vis spektrofotometar Lambda 20, PerkinElmer. Koncentracija željeza u otopini određuje se temeljem Lambert-Beerova zakona pri maksimumu apsorpcije kompleksa ( $\lambda=562$  nm). Prije validacije provedena je optimizacija količine reagensa Spectroquant® za koncentracijski raspon od 0 do 6,5 mg Fe dm<sup>-3</sup>, koji je očekivan u realnim uzorcima.

Spektrofotometrijska metoda za određivanje željeza validirana je određivanjem izvedbenih karakteristika. Također je provedena kvantifikacija iona željeza na pamučnim materijalima nakon postupka mokrog spaljivanja.

Linearnost metode provjerena je izračunavanjem koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) metodom linearne regresije kalibracijskog pravca [14,17]. Kalibracijski pravac dobiven je mjerenjem apsorpcije standardnih otopina željeza rastućih koncentracija, a svako mjerenje napravljeno je u triplicatu. Standardne otopine korištene pri izradi kalibracijskog pravca pripravljene su razrjeđivanjem osnovnog standarda željeza ( $1000 \pm 10$  mg Fe dm<sup>-3</sup>, Hach) prema shemi (sl.1).



Sl.1 Shema pripreme serije standardnih otopine željeza

Koristeći podatke za nagib pravca i odsječak na ordinati, izračunate su granica kvantifikacije ( $L_Q$ ) i granica detekcije ( $L_D$ ) kao umnožak standardne devijacije ( $\sigma$ ) s faktorom 10 te 3,3 i recipročnom vrijednosti nagiba kalibracijskog pravca ( $S$ ) prema formulama (1) i (2) [14,15].

$$L_Q = 10 \cdot \frac{\sigma}{S} \quad (1)$$

$$L_D = 3,3 \cdot \frac{\sigma}{S} \quad (2)$$

Preciznost metode istražena kroz ponovljivosti i međupreciznost. Ponovljivost je uvrđena mjerenjem apsorpcije pri valnoj duljini maksimuma apsorpcije za deset istovjetno pripravljenih standardnih otopina. Za ispitivanje preciznosti odabrane su tri različite koncentracije standarda željeza unutar radnog područja (najniža, srednja i najviša koncentracija). Međupreciznost je ispitana tako da je isti analitičar odredio vrijednosti apsorpcije pri tri koncentracije unutar radnog područja koristeći automatske pipete, ali i klasično stakleno odmerno posuđe. Obnovljivost metode praćena je istovjetnim ispitivanjem nakon proteklog vremenskog perioda od 3 tjedna. UV/Vis spektri snimljeni su za 10 istovjetnih otopina. Za svaki set mjerenja izračunati su statistički parametri: srednja vrijednost, standardno odstupanje (SD) i relativno standardno odstupanje (RSD).

Istinitost je ispitana tako da je izmjerena apsorpcija triju standardnih otopina različitih koncentracija unutar radnog područja te su vrijednosti uspoređene s teorijskom vrijednošću apsorpcije dobivene iz jednadžbe kalibracijskog pravca.

Robusnost je ispitana tako da je srednjoj koncentraciji unutar radnog područja ( $1,5 \text{ mg Fe dm}^{-3}$ ) dodan određen volumen standardne otopine bakra ( $5 \text{ mg Cu dm}^{-3}$ ,  $10 \text{ mg Cu dm}^{-3}$  i  $20 \text{ mg Cu dm}^{-3}$ ). Ispitivanja su provedena na setu od 10 otopina, a robusnost metode je izražena preko statističkih pokazatelja: standardno odstupanje (SD) i relativno standardno odstupanje (RSD). Na isti način je ispitana robusnost u prisutnosti 3 različita tenzida: anionski tenzid (natrijev dodecil sulfat, SDS), neionski tenzid (Triton-X 100) te kombinacije alkilsulfonata i etoksilata (Kemonecer WET), svaki u volumenim udjelima 0,5%, 1% i 2%.

## 2.2. Analiza pamučnog materijala

Uzroci standardne pamučne tkanine oznake WFK 11A (prema DIN ISO 2267:2016 kemijski bijeljena 100% pamučna tkanina, širine 80 cm, s koncem za označavanje u smjeru osnove) pripremljeni su na način da je nasumičnim odabirom izrezano po 5 poduzoraka tekstilnih materijala pri čemu masa poduzorka poprima vrijednosti između 150 i 200 mg (oznake 1S-5S). Analiza uzoraka provedena je metodom dodatka standarda na način da se svaki poduzorak postavi u reagens bocu sa standardnom otopinom željeza ( $V = 50 \text{ cm}^3$ ,  $\gamma = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Reagens boce se postave u mućkalicu s inkubatorom Heidolph Unimax 1010 i ostave miješati tijekom 24 h na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  pri  $175 \text{ okr. min}^{-1}$  nakon čega se uzorci 1S-5S izvade u Petrijevu zdjelicu i ostave u eksikatoru preko noći da se osuše.

### 2.2.1. Priprava uzorka za analizu

Uzorki pamučnih tkanina za analizu se pripremljavu mokrim postupkom spaljivanja. Uzorku materijala se u čaši na grijaćoj ploči pri temperaturi od  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  dodaje nekoliko kapi koncentrirane sumporne kiseline,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%, Merck Millipore) i vodene otopine vodikova peroksida,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $w = 30\%$ , GRAM-MOL d.o.o.).

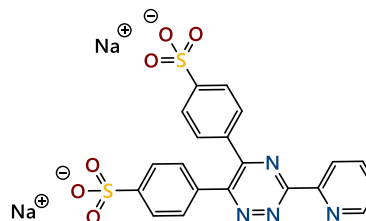
U prisutnosti koncentrirane sumporne kiseline, koja istovremeno ima svojstva jake kiseline, oksidativna i dehidrirajuća svojstva, celuloza se raspada na ugljikov (IV) oksid ( $\text{CO}_2$ ) i vodu ( $\text{H}_2\text{O}$ ), koja isparava. Preostala  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se razlaže na sumporov (VI) oksid,  $\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$  pri  $338 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zaostali mineralni ostatak u obliku željezova (II) sulfata,  $\text{FeSO}_4$ , otapa se u destiliranoj vodi. Ovisno o sadržaju željeza otopina poprima više ili manje intenzivno žuto-smeđe obojenje, što je indikator prisutnih  $\text{Fe}^{3+}$  iona [16], nastalih oksidacijom  $\text{Fe}^{2+}$  iona.

Nakon provedenog mokrog spaljivanja uzorku se izmjeri pH vrijednost otopine. Ukoliko je pH vrijednost otopine  $< 3,5$ , vrijednost se namjesti postepenim dodatkom otopine NaOH (Sigma-Aldrich) do pH 3,5.

Uzroci se za spektrofotometrijsko određivanje željeza pripremljavu na gore opisani način. Temeljem kalibracijskog pravca određuje se koncentracija iona željeza u uzorku, a rezultati se izražavaju kao masa željeza na masu materijala. Dodatno, količina adsorbiranog željeza indirektno je određena tako da je na istovjetan način kvantificirana zaostala količina željeza u otopini nakon adsorpcije na pamučni materijal.

## 3. Rezultati i rasprava

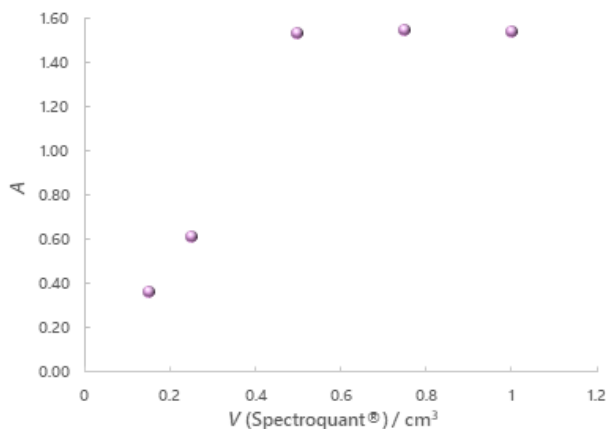
U ovome radu je željezo na pamučnim materijalima određivano nakon procesa mokrog spaljivanja spektrofotometrijski uz komercionalno dostupan reagens Spektroquant®. Princip metode se sastoji u tome da  $\text{Fe}^{2+}$  ioni reagiraju sa 3-(2-piridil)-5,6-bis-(fenilsulfonska kiselina)1,2,4-triazin dinatrijevom soli (Spektroquant®, sl.2) kao specifičnim reagensom, dajući crveno-ljubičasto obojeni kompleks koji apsorbira pri 562 nm. U sastavu reagensa nalazi se i tioglikolna kiselina (pH 3,8), koja reducira prisutno trovalentno željezo te se ovom metodom određuje ukupni sadržaj željeza.



Sl.2 Strukturalna formula Spektroquant® reagensa  
(3-(2-piridil)-5,6-bis-(fenilsulfonska kiselina)1,2,4-triazin dinatrijeva sol)

Prema uputama proizvođača reagensa priprava mjernog sustava se vrši na način da se uzroku vode nadoda 3 kapi Spektroquant® reagensa ( $0,15 \text{ cm}^3$ ). S obzirom na to da tako pripremljeni mjerni sustav rezultira slabim intenzitetom obojenja otopine, što je i potvrđeno snimanjem apsorpcijskih spektara (za  $\gamma < 0,2 \text{ mg Fe dm}^{-3}$  vrijedi  $A < 0,1$ ), u daljnjim ispitivanjima ukazala se potreba za modifikacijom metode. Iz navedenog razloga pristupilo se optimizaciji metode s obzirom na količinu dodanog reagensa. Ispitan je učinak dodatka različitih volumena reagensa ( $0,15$ ;  $0,25$  i  $0,50 \text{ cm}^3$ ) za koncentracijski raspon  $0-6,5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Fe}$ . Pokazalo se da dodatkom  $0,15$  i  $0,25 \text{ cm}^3$  reagensa dolazi do stagnacije u vrijednostima apsorpcije već pri koncentraciji Fe od  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ . Međutim, dodatkom  $0,5 \text{ cm}^3$  Spektroquanta® dolazi do stagnacije tek pri koncentraciji željeza od  $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ , čime se dobiva šire linearno područje.

Dodatkom 0,75 i 1,0 cm<sup>3</sup> reagensa više ne dolazi do značajnijeg povećanja vrijednosti apsorpcije, a istovremeno se troše velike količine reagensa (sl.3). Ova pojava je posljedica činjenice da neovisno o povećanju koncentracije željeza u otopini nema dostatno reagensa, koji bi stvarao kompleks s prisutnim ionima željeza. Stoga je u daljnjim istraživanjima optimalna količina reagensa iznosila 0,5 cm<sup>3</sup>.



Sl.3 Odnos apsorpcije formiranog kompleksa o količini dodanog Spectroquant® reagensa pri koncentraciji željeza 10 mg dm<sup>-3</sup>

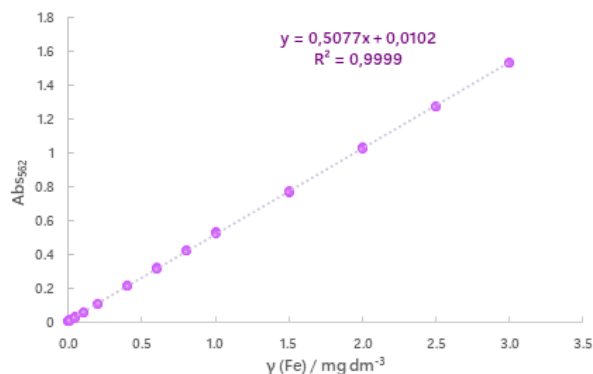
Spektrofotometrijska metoda za određivanje željeza validirana je na način da su određene sljedeće izvedbene karakteristike: linearnost, radno područje, osjetljivost, selektivnost, preciznost (ponovljivost i međupreciznost), istinitost, granica kvantifikacije i detekcije, robusnost te su procijenjeni troškovi metode. U tab.1 prikazane su odabrane izvedbene karakteristike metode uz pripadne kriterije koje je potrebno zadovoljiti kako bi se metoda validirala.

Tab.1 Odabrani kriteriji za validaciju spektrofotometrijske metode za određivanje željeza u vodenim otopinama uporabom Spectroquant® reagensa

Izvedbena karakteristika	Kriterij
Linearnost	$R^2 \geq 0,998$
Granica dokazivanja	Informacija
Granica određivanja	Informacija
Radno područje	Informacija
Ponovljivost	< 10%
Međupreciznost	< 10%
Obnovljivost	< 10%
Istinitost	90-100%
Robusnost	90-110%

Linearnost se definira kao mogućnost metode da unutar definiranog koncentracijskog područja daje odzive proporcionalne koncentraciji analita prisutnog u uzorku [14, 15]. U tu svrhu praćen je odnos apsor-

bancije za standardne otopine željeza u koncentracijskom rasponu od 0,01 do 5,0 mg Fe dm<sup>-3</sup> uz dodatak 0,5 cm<sup>3</sup> Spectroquant® reagensa. Linearnom regresijom dobivenih točaka izrađen je kalibracijski pravac koji prikazuje ovisnost apsorpcije formiranog kompleksa Fe-Spectroquant® o koncentraciji prisutnog željeza (sl.4).



Sl.4 Kalibracijski pravac za spektrofotometrijsko određivanje željeza u koncentracijskom području 0,16-3,0 mg Fe dm<sup>-3</sup>

Koeficijent korelacije za ispitivano koncentracijsko područje iznosi 0,9999. Budući da izračunata vrijednost zadovoljava uvjet  $R^2 > 0,99$ , potvrđena je linearna ovisnost apsorpcije, A, o masenoj koncentraciji željeza,  $\gamma(\text{Fe})$ .

Jednadžba kalibracijskog pravca sadrži odsječak na ordinati u vrijednosti od 0,0102 te se može smatrati da je u mjerni sustav uvedena sustavna pogreška, koja može biti uzrokovana pogreškom instrumenta, metode ili analitičara. No, vrijednost odsječka je vrlo mala, te i sustavnu pogrešku možemo smatrati zanemarljivom i svakako je manja od kriterijima propisanih granica (tab.1).

Ispitivanje linearnosti pokazalo je da ovisnost apsorpcije kompleksa o koncentraciji željeza linearna do 3 mg Fe dm<sup>-3</sup>, jer se pri višim koncentracijama željeza u otopini nalazi nedostatan reagens za formiranje ekvivalentne količine kompleksa. Pri visokim koncentracijama ( $A > 2$ ), dolazi do promjena molarne apsorptivnosti ( $\epsilon$ ) kao posljedica interakcije apsorbirajućih vrsta. Stoga, se ne preporuča daljnje proširivanje radnog područja. Kao gornja granica radnog područja postavljena koncentracija od 3 mg dm<sup>-3</sup> Fe. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda („Narodne novine“, broj 26/2020) propisuje da površinske vode mogu podržati koncentracije željeza do 2 mg dm<sup>-3</sup>. Stoga će se maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK vrijednost) naći unutar radnog područja metode. Međutim, voda ispuštena u sustave javne odvodnje može podržati koncentracije i do 10 mg dm<sup>-3</sup>, koje se nalaze izvan ranog područja ove metode. Stoga, ukoliko se analizira uzorak takvih

voda bit će potrebno prethodno napraviti razrijeđenje kako bi se ispitivana koncentracija našla unutar radnog područja. Uslijed nedostatka informacija o mogućim MDK vrijednostima željeza na pamučnim materijalima, maksimalno očekivane vrijednosti željeza na materijalu u ovome istraživanju definirana su preko MDK vrijednosti procesnih voda korištenih u procesima dorade tekstilnih materijala.

Parametri donja granica dokazivanja ( $L_D$ ) i donja granica određivanja ( $L_Q$ ) izračunati prema jednadžbama (1) i (2) i iznose 0,05 i 0,16 mg Fe dm<sup>-3</sup>. S obzirom da  $L_Q$  predstavlja najmanju količinu analita u uzorku koja se može kvantificirati uz odgovarajuću preciznost i točnost, vrijednost od 0,16 mg Fe dm<sup>-3</sup> postavljena je kao donja granica radnog područja metode.

Točnost predstavlja stupanj podudarnosti između rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti, a rezultati ispitivanja smatraju se točnima ukoliko se ne razlikuju značajno od prave vrijednosti. Drugim riječima točna je metoda ona koja omogućuje dobivanje preciznih rezultata bez utjecaja sustavne pogreške [14,15]. Standardi za sustave kvalitete laboratorija (npr. ISO norme) zahtijevaju da rezultati budu mjeriteljski sljedivi, što se osigurava uporabom referentnih materijala (RM), odnosno certificiranih referentnih materijala (CRM). Referentni materijal su uzroci određenih svojstava koji vjerno oslikavaju realan uzorak s obzirom na kemijski sastav analita i njegove matrice. U ovome radu točnost se određuje utvrđivanjem preciznosti i istinitosti, jer CRM i RM za određivanje željeza u pamučnim tekstilnim materijalima ne postoje.

Preciznost metode predstavlja podudaranje niza mjerenja izvedenih iz istog homogenog uzorka pri definiranim uvjetima [14,15]. U ovome radu preciznost metode je izražena preko ponovljivosti i međupreciznosti te obnovljivosti uz navođenje numeričkih pokazatelja preciznosti. Ispitane su 3 koncentracije obuhvaćajući cjelokupno radno područje: 0,1; 1,0 i 2,0 mg Fe dm<sup>-3</sup> (tab.2). Iz dobivenih eksperimentalnih podataka temeljem kalibracijskog pravca određena je stvarna koncentracija željeza u pripremljenim otopinama standarda željeza. Uvideno je da je stvarna koncentracija željeza u standardnoj otopini nešto manja od očekivane (pripravljene), što se prvenstveno pripisuje sustavnoj pogrešci (pogreška prilikom pipetiranja), ali i nesavršenostima mjernih uređaja (automatske pipete i UV/Vis spektrofotometar). Detaljniji uvid u izvore sustavne pogreške može se načiniti procjenom mjerne nesigurnosti svake sastavnice metode, što nije predmet ovoga rada.

Dobivene vrijednosti pokazatelja preciznosti ukazuju na veoma malu raspršenost mjernih podataka. Kriterij prihvatljivosti za određivanje preciznosti definiran je

ovisno o očekivanom koncentracijskom rasponu analita [14,15]. Iz toga vrijedi da za udio analita od 1 mg dm<sup>-3</sup> dozvoljena RSD iznosi 10%, dok za koncentraciju od 0,1 mg dm<sup>-3</sup> dopušta pogrešku od čak 20%. Iz prikazanih rezultata (tab.2) za ispitivanje ponovljivosti jasno je da odabrana metoda zadovoljava kriterij prihvatljivosti (tab.1). Ispitivanja međupreciznosti pokazala su da su vrijednosti RSD pri korištenju staklenog odmjernog posuđa nešto više u odnosu na upotrebu automatskih mikropipeta, pogotovo pri nižim koncentracijama. Stoga će se pri rutinskim analizama prvenstveno zbog preciznosti, ali i brzine analize preferirati uporaba automatskih mikropipeta. Također, ispitivanja obnovljivosti su zadovoljila postavljene kriterije prihvatljivosti, s time da se razlike u dobivenim vrijednostima mogu pripisati sustavim pogreškama uslijed promjena u atmosferskom tlaku i temperaturi te stabilnosti kemikalija.

**Tab.2** Rezultati ispitivanja preciznosti za spektrofotometrijsko određivanje željeza u vodenim uzrocima

$\gamma$ (Fe) / mg dm <sup>-3</sup>	Ponovljivost		
	$\gamma$ (Fe)= 0,1 mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma$ (Fe)= 1,0 mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma$ (Fe)= 2,0 mg dm <sup>-3</sup>
	0,097±0,0079 (RSD=8,14%)	0,968±0,0076 (RSD=0,78%)	1,9444±0,01384 (RSD=0,71%)
	Međupreciznost		
	$\gamma$ (Fe)= 0,12 mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma$ (Fe)= 1,2 mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma$ (Fe)= 2 mg dm <sup>-3</sup>
	0,110±0,0106 (RSD=9,6%)	1,171±0,0126 (RSD=1,1%)	1,991±0,0266 (RSD=1,3%)
	Obnovljivost		
	$\gamma$ (Fe)= 0,1 mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma$ (Fe)= 1,0 mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma$ (Fe)= 2,0 mg dm <sup>-3</sup>
	0,094±0,0122 (RSD=13,0%)	1,002±0,0270 (RSD=2,7%)	2,028±0,0181 (RSD=0,9%)

Istinitost je ispitana za 3 koncentracije unutar radnog područja (0,25; 1,25 i 2,75 mg Fe dm<sup>-3</sup>). Budući da ne postoji certificirani referentni materijal za određivanje željeza na pamučnom materijalu, izračunata je teorijska vrijednost temeljem dobivene osjetljivosti kalibracijskog pravca. Sukladno definiranom kriteriju prihvatljivosti (tab.1) iskorištenje treba biti u rasponu 90-110% [14]. Rezultati potvrđuju istinitost mjerenja, prema kojima je iskorištenje za ispitivane koncentracije poprimilo vrijednosti u rasponu 95-100%.

Robusnost metode definirana je kao mjera otpornosti analitičkog postupka na male, nenamjerne promjene radnih uvjeta. Pruža informaciju o pouzdanosti metode tijekom njezine uporabe. Ispitivanjem robusnosti otkrivaju se optimalni uvjeti rada metode i parametri koje je potrebno nadzirati [14,15]. Sukladno uputstvima proizvođača čitav niz tvari djeluje interferirajuće prilikom određivanja željeza korištenjem prethodno spomenutog reagensa. To uključuje Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>,

CN<sup>-</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Pb<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Zn<sup>2+</sup>, EDTA, tenzidi, Na-Ac, NaCl, NaNO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Voda iz sustava javne odvodnje, koja se najčešće i koriste u procesima pranja tekstilnih materijala, sadrži kalcij i magnezij čije su koncentracije puno niže od onih koji bi uzrokovali interferencije prilikom određivanja željeza (100 mg Ca dm<sup>-3</sup> i 20 mg Mg dm<sup>-3</sup>).

Prilikom određivanja sadržaja željeza na pamučnim tekstilnim materijalima će interferencije uzrokovati sljedeće tvari:

- (1) Ioni Cu<sup>2+</sup> koji najčešće dolaze u kombinaciji s ionima željeza [9]
- (2) Tenzidi (površinski aktivne tvari) koji su glavne komponente deterdženata korištenih u procesima pranja i njege tekstila [18].

Prema specifikacijama proizvođača reagensa koncentracija bakra od 10 mg dm<sup>-3</sup> uzrokuje interferencije povećavajućim vrijednosti apsorbancije. Odnosno dajući prividno povećane koncentracije željeza. U ovome radu ispitane su smetnje uslijed prisutnosti iona bakra koncentracija 5, 10 i 20 mg Cu dm<sup>-3</sup>. Može se potvrditi da je metoda robusna, odnosno otporna na promjene uz prisutnost standardne otopine Cu<sup>2+</sup> (5, 10 i 20 mg dm<sup>-3</sup>) pri čemu RSD ne prelazi granicu od 15 %, a iskorištenje ne prelazi gornju granicu od 110 % (tab.3).

**Tab.3** Ispitivanje utjecaja Cu<sup>2+</sup> iona ( $\gamma = 5, 10$  i  $20$  mg dm<sup>-3</sup>) na spektrofotometrijsko određivanje željeza u vodenim uzrocima

	$\gamma$ (Cu)= 5 mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma$ (Cu)= 10 mg dm <sup>-3</sup>	$\gamma$ (Cu)= 20 mg dm <sup>-3</sup>
$\gamma$ (Fe) / mg dm <sup>-3</sup>	1,534±0,0092 (RSD= 0,60%)	1,584±0,0067 (RSD = 0,43%)	1,612±0,0138 (RSD = 0,86%)
I [%]	100,89	104,19	106,02

Nadalje, proizvođač navodi da do interferencija dolazi u prisutnosti anionskih, kationskih i neionskih tenzida i to u koncentracijama većim od 1 %. Ujedno prisutnost kationskih, anionskih i neionskih tenzida u otpadnim vodama iz tekstilne industrije, a poglavito iz praonica može negativno utjecati na način da povećava topljivost iona željeza u vodama u obliku formiranih kompleksa, koji se zatim dodatno deponiraju na materijal i uzrokuju daljnje oštećenje [18]. Stoga je u provedeno ispitivanje utjecaja prisutnosti triju najčešće korištenih tenzida na određivanje željeza pomoću Spectroquant® reagensa (tab.4):

- (1) Anionski tenzid – natrijev dodecil sulfat (SDS)
- (2) Neionski tenzid - Triton X-100 (TX),
- (3) Kemonecer WET (KnW) – kombinacija alkan-sulfonata i etoksilata.

U tab.5 prikazani su rezultati validacije za spektrofotometrijsko određivanje željeza u vodenim uzorcima.

**Tab.4** Ispitivanje utjecaja natrijeva dodecil sulfata (SDS), Triton X-100 (TX) i Kemonecer WET (KnW) tenzida ( $w = 0,5, 1$  i  $2$  %) na spektrofotometrijsko određivanje željeza u vodenim uzrocima

$\gamma$ (Fe) / mg dm <sup>-3</sup>			
	$w$ (SDS)= 0,5 %	$w$ (SDS)= 1 %	$w$ (SDS)= 2 %
	1,584±0,0427 (RSD= 2,69%)	1,551±0,0214 (RSD= 1,38 %)	1,525±0,0073 (RSD= 0,48%)
I [%]	104,20	102,03	100,29
$w$ (TX)= 0,5 %			
	$w$ (TX)= 1 %	$w$ (TX)= 2 %	
	1,573±0,0169 (RSD= 1,07 %)	1,558±0,0128 (RSD= 0,82%)	1,562±0,0088 (RSD= 0,56 %)
I [%]	100,34	99,40	99,62
$w$ (KnW)= 0,5 %			
	$w$ (KnW)= 1 %	$w$ (KnW)= 2 %	
	1,522±0,0189 (RSD= 1,24%)	1,557±0,0213 (RSD= 1,37%)	1,551±0,0142 (RSD= 0,91%)
I [%]	98,15	100,37	100,00

**Tab.5** Rezultati validacije spektrofotometrijske metode za određivanje sadržaja ukupnog željeza u vodenim uzorcima

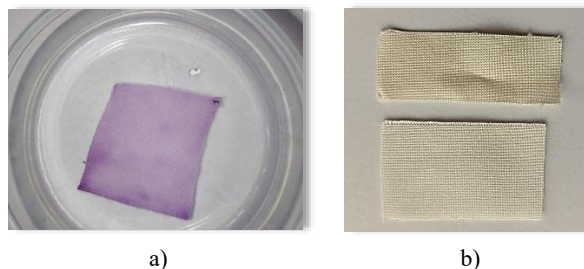
Izvedbena karakteristika	Kriterij	Rezultati
Linearnost	$R^2 \geq 0,998$	$A = 0,5077 \gamma(\text{Fe}) + 0,0102$ ; $R^2 = 0,9999$
Granica dokazivanja	informacija	0,05 mg Fe dm <sup>-3</sup>
Granica određivanja	informacija	0,16 mg Fe dm <sup>-3</sup>
Radno područje	informacija	0,16-3,00 mg Fe dm <sup>-3</sup>
Ponovljivost	< 10%	0,1 mg Fe dm <sup>-3</sup> (8,14%); 1,0 mg Fe dm <sup>-3</sup> (0,78%); 2,0 mg Fe dm <sup>-3</sup> (0,71%)
Međupreciznost	< 10%	0,12 mg Fe dm <sup>-3</sup> (9,6%); 1,2 mg Fe dm <sup>-3</sup> (1,1%); 2,0 mg Fe dm <sup>-3</sup> (1,3%)
Obnovljivost	< 10%	0,1 mg Fe dm <sup>-3</sup> (13,0%); 1,0 mg Fe dm <sup>-3</sup> (2,7%); 2,0 mg Fe dm <sup>-3</sup> (0,9%)
Istinitost	90-100%	0,25 mg Fe dm <sup>-3</sup> (95,6 %); 1,25 mg Fe dm <sup>-3</sup> (99,0%); 2,75 mg Fe dm <sup>-3</sup> (99,4%)
Robusnost	90-110%	5 mg Cu <sup>2+</sup> dm <sup>-3</sup> (100,89%); 10 mg Cu <sup>2+</sup> dm <sup>-3</sup> (104,19%); 205 mg Cu <sup>2+</sup> dm <sup>-3</sup> (106,2%); 0,5% SDS (104,2%); 1% SDS (100,3%); 2% SDS (98,2%); 0,5% TX (102,0%); 1% TX (99,4%); 2% TX (100,4%); 0,5% KnW (100,3%); 1% KnW (99,6%); 2% KnW (100,0%)

Na temelju rezultata može se potvrditi da je metoda robusna, odnosno otporna na promjene uz prisustvo neionskih i anionskih tenzida te njihove kombinacije pri volumnim udjelima od 0,5; 1 i 2 % s naznakom da je iskorištenje unutar dozvoljenog područja, odnosno definiranih kriterija 90-110 %. Vrijednosti RSD nešto su veće u odnosu na one dobivene kod ispitivanja sa standardnom otopinom Cu. Ova odstupanja proizlaze iz činjenice da tenzidi stvaraju pjenu te nije moguće precizno pripremiti standardne otopine, što naposljetku u analitički sustav uvodi određenu pogrešku.

Kako bi se ukazalo na činjenicu da je validacija analitičke metode izuzetno dug, ali i skup proces približno je izračunata cijena validacije za promjenjivi trošak. Prema procjeni troškova za cjelokupni postupak validacije utrošilo bi se više od 900 € sredstava. Ujedno u ovome postupku validacije utrošena je velika količina skupog reagensa kako bi se procijenilo dobivaju li se odabranom metodom rezultati zadovoljavajuće statističkih parametara. Naravno, u ovu procjenu nisu pridodani fiksni troškovi poput amortizacije instrumenta, servisa i ostalih materijala, što bi naposljetku sam postupak validacije i ukupne cijene pojedinačne analize učinilo znatno skupljim. Iz toga razloga važno je pronaći kompromis između troškova i svrhe validacije, uzimajući u obzir i vrijeme utrošeno na validaciju metode.

### 3.1. Analiza materijala

Prethodno kvantitativnom određivanju sadržaja željeza na standardnoj pamučnoj tkanini učinjen je kvalitativni test kako bi se utvrdilo sadrži li i sam uzorak adsorbirano željezo dodatkom nekoliko kapi Spectroquant® reagensa na sam materijal. Rezultat kvalitativnog testa (sl.5a) ukazuje da sam materijal i prije dodatka standardne otopine željeza sadrži određenu količinu adsorbiranog željeza. Upravo iz ovoga razloga je u protokol za analizu željeza na pamučnim materijalima od izuzetne važnosti provođenje analize slijepe probe. Rezultati analize slijepe probe (tab.6) pokazali su da uzorak prethodno neobrađene, standardne pamučne tkanine sadrži određenu količinu željeza. Nadalje, određena količina željeza na nasumično odabranim poduzorcima slijepe probe poprilično se razlikuje poprimajući vrijednosti od 1,3 - 5,8 mg Fe po gramu materijala uz RSD veću od 60 %. Ovako velika odstupanja jasno ukazuju na izrazito heterogenu raspodjelu željeza na standardnoj pamučnoj tkanini. Heterogena raspodjela željeza potječe od prirodnog prisutnog željeza u vlaknu, ali je i posljedica neodgovarajućeg skladištenja materijala kao i uporaba kemikalija u procesima obrade koji sadrže željezo. Nakon provedene adsorpcije željeza na materijal uočeno je požućenje materijala, što je ujedno kvalitativ-



Sl.5 a) Kvalitativni test za određivanje prisutnosti željeza na standardnoj pamučnoj tkanini; b) uzorak pamučne tkanine nakon adsorpcije željeza

ni pokazatelj da je došlo do vezanja željeza na sam materijal i stvaranja latentnih oštećenja [19].

Rezultati analize uzoraka nakon postupka adsorpcije (tab.6) ponovno ukazuju na činjenicu da ne dolazi do jednolikog vezanja željeza na materijal pri čemu određene količine željeza poprimaju vrijednosti od 3,9-14,3 mg Fe po gramu materijala.

Tab.6 Rezultati spektrofotometrijskog određivanja željeza nakon mokrog spaljivanja neobrađenog uzorka i uzorka s adsorbiranim željezom te željeza zaostalog u otopini nakon procesa adsorpcije

Oznaka uzorka	mg (Fe) / g (uzorka)
Fe cott. tex SP-1	4,2732
Fe cott. tex SP-2	5,7747
Fe cott. tex SP-3	1,2919
	3,8±2,28 (RSD = 60,4%)
Fe cott. tex 1S	3,8728
Fe cott. tex 2S	12,2257
Fe cott. tex 3S	9,1881
Fe cott. tex 4S	4,6567
Fe cott. tex 5S	14,2953
	8,8±4,57 (RSD = 51,6%)
Fe cott. tex AQ-1	16,1221
Fe cott. tex AQ-2	10,0201
Fe cott. tex AQ-3	14,7211
Fe cott. tex AQ-4	11,3000
Fe cott. tex AQ-5	12,4303
	12,9±2,49 (RSD = 19,3%)

Neposredno određena adsorbirana količina željeza kvantifikacijom zaostalog željeza u otopini nakon procesa adsorpcije razlikuje se od količine željeza određenog postupkom mokrog spaljivanja, te u pravilu poprimaju veće vrijednosti. Pretpostavlja se da tokom procesa adsorpcije kontinuirano dolazi do desorpcije prethodno vezanog željeza na materijalu te adsorpcije željeza iz standardne otopine, a ovisno o samim površinskim karakteristikama materijala može doći u većoj mjeri do otpuštanja ili vezanja željeza na materijal. S obzirom na činjenicu da je mehanizam vezivanja željeza na celulozu prvenstveno ionska izmjena treba uzeti u obzir i dinamičku ravnotežu koja se uspostavlja u tome procesu. Dodatno, budući da se mokro spaljivanje vrši u otvorenom sustavu,

radi egzotermne reakcije zasigurno dolazi do gubitka tvari. Posljedično se kvantificira manja količina željeza nakon mokrog spaljivanja u odnosu na neposredno određivanje putem zaostale količine željeza u otopini. Stoga je u budućim istraživanjima potrebno usporediti učinkovitost i iskorištenje alternativnih metoda priprema uzorka u zatvorenim sustavima kada ne dolazi do gubitka tvari (npr. mikrovalna digestija). Iako su sva odstupanja prilično velika, najmanja od njih se uočavaju upravo kod uzoraka u kojima je željezo određivano iz otopine a to je upravo područje koje je i pokriveno validacijom metode. Ovakva velika odstupanja u rezultatima ponovno ukazuju na činjenicu da su tekstilije materijali veoma heterogene strukture. Upravo iz ovoga razloga ne može ni doći do homogene raspodjele željeza duž čitave površine pamučnog tekstilnog materijala. U budućim istraživanjima trebalo bi provesti tzv. „mapiranje“ standardnih materijala, čime bi se odredio raspon očekivanih koncentracija željeza adsorbiranog na standardnom materijalu uz navođenje izračunatih statističkih parametara. Sukladno literaturi [12] upravo bi u područjima s lokalno povećanim količinama željeza na pamučnom materijalu nakon pranja u alkalnim kupeljima došlo i do pojave većih oštećenja istih.

#### 4. Zaključak

U ovome radu predložena je unaprijeđena metodologija za određivanje iona željeza na pamučnim materijalima. Prisutni ioni željeza na tekstilijama nakon mokrog spaljivanja praćeni su spektrofotometrijski uz 3-(2-piridil)-5,6-bis-(fenilsulfonska kiselina) 1,2,4-triazin dinatrijevu sol (Spectroquant®) kao specifičan reagens za željezo. Budući da se radi o modificiranoj metodi za određivanje željeza u vodenim uzorcima, provedena je validacija metode za kvantifikaciju koncentracije iona željeza na pamučnim materijalima. Na osnovu provedenih eksperimentalnih ispitivanja doneseni su slijedeći zaključci:

- Validacijom je utvrđeno da je odabrani reagens pogodan za kvantifikaciju iona željeza u vodama za širok raspon koncentracija ( $0,16-3,00 \text{ mg Fe dm}^{-3}$ ) uz nisku granicu detekcije ( $0,05 \text{ mg Fe dm}^{-3}$ ) i kvantifikacije ( $0,16 \text{ mg Fe dm}^{-3}$ ), visoku razinu preciznosti i istinitosti (RSD < 10 %). Ujedno prisutnost  $\text{Cu}^{2+}$  i različitih tenzida, koji se vrlo često nalaze u otpadnim vodama tekstilne industrije, neće uzrokovati značajne interferencije prilikom određivanja željeza.
- Kvalitativni test na uzroku pamučne tkanine uporabom Spectroquant® reagensa ukazao je na činjenicu da promatrani standardni pamučni materijali sadrže prethodno adsorbirano željezo, pa je tako

ustanovljeni unaprijeđeni protokol prema kojemu se analiza standardnog materijala provodi nakon procesa adsorpcije iz standardne otopine željeza uz obaveznu istovremenu analizu slijepa probe.

- Neslaganje u rezultatima neposrednog i direktnog određivanja željeza u pamučnom tekstilnom materijalu potvrđeno je da postoji dinamička ravnoteža u procesu ionske izmjene željeza vezanog na materijal i onoga preostalog u otopini. Uzimajući u obzir i heterogenost materijala nije moguće jednoznačno odrediti količinu željeza na pamučnom materijalu, već definirati područje očekivanih koncentracija uz neophodno navođenje izračunatih statističkih parametara.
- Mokro spaljivanje provodi se u otvorenom sustavu uslijed čega u određenoj mjeri dolazi do gubitka tvari, što u konačnici rezultira smanjenom količinom određenog željeza u odnosu na onu očekivanu. Stoga bi u budućim istraživanjima ovako dobivene rezultate trebalo usporediti s postupkom pripreme uzroka u zatvorenom sustavu (npr. mikrovalna digestija), u kojemu ne bi dolazilo do gubitka istih.
- Velika odstupanja u rezultatima ponovno ukazuju na činjenicu da su tekstilije materijali veoma heterogene strukture, zbog čega se i željeza ne može jednoliko adsorbirati, odnosno vezati ionskom izmjenom duž cijelog materijala.

Buduća istraživanja trebala bi obuhvatiti i tzv. „mapiranje“ standardnih materijala, čime bi se odredio raspon očekivanih koncentracija željeza adsorbiranog na standardnom materijalu uz navođenje izračunatih statističkih parametara.

*Dio rezultata prikazanih u radu proizašao je iz projektnog zadatka „Validacija analitičke metode za određivanje iona željeza na pamučnim materijalima“ izrađenog u okviru doktorskog studija Tekstilna znanost i tehnologija Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta u akad. god. 2023./2024. prihvaćenog 24. rujna 2024. od strane Vijeća doktorskog studija Tekstilna znanost i tehnologija na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu.*

#### Literatura:

- [1] Sungur Ş.; Gülmez, F. Determination of Metal Contents of Various Fibers Used in Textile Industry by MP-AES. *J. Spectros.* **2015**, 640271. <https://doi.org/10.1155/2015/640271>
- [2] Szymczyk M.; Freeman H. S. Metal-complexed dyes. *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* **2004**, 34, 39–57. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2004.tb00151.x>

- [3] Khajeh Mehrizi, M.; Mortazavi, S.M.; Abedi, D. The antimicrobial characteristic study of acrylic fiber treated with metal salts and direct dyes. *Fibers and Polym.* **2009**, 10, 601–605.  
<https://doi.org/10.1007/s12221-010-0601-z>
- [4] Benkhaya, S.; M'rabet, S.; El Harfi, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, 115, 107891.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- [5] Zhou, W.; Wang, Y.; Ni, C.; Yu, L. Preparation and evaluation of natural rosin-based zinc resins for marine antifouling. *Prog. Org. Coat.* **2021**, 157, 106270.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106270>
- [6] Sakaguchi, I. Cumulative Tin-Weighting of Silk with Stannic Chloride. *Text. Res. J.* **1969**, 39, 1053–1054.  
<https://doi.org/10.1177/004051756903901109>
- [7] Román, L.E.; Gomez, E.D.; Solís, J.L.; Gómez, M.M. Antibacterial Cotton Fabric Functionalized with Copper Oxide Nanoparticles. *Molecules* **2020**, 25, 5802.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25245802>
- [8] Li, J.; Zhao, H.; Liu, H.; Sun, J.; Wu, J.; Liu, Q.; Zheng, Y.; Zheng, P. Recent advances in metal-family flame retardants: a review. *RSC Adv.* **2023**, 13, 22639–22662.  
<https://doi.org/10.1039/D3RA03536K>
- [9] Halle, R. *Kemizam i obradba vode*. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2004.
- [10] Tedeschi, S. *Zaštita voda*. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera: Zagreb, 1997.
- [11] Briški, F. *Zaštita okoliša*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Element, Zagreb, 2016.
- [12] Hellström, P.; Heijnesson-Hultén, A.; Paulsson, M.; Håkansson, H.; Germgård, U. The effect of Fenton chemistry on the properties of microfibrillated cellulose. *Cellulose* **2014**, 21, 1489-1503  
<https://doi.org/10.1007/s10570-014-0243-1>
- [13] Dekanić, T.; Pušić, T.; Soljačić, I.; Vojnović, B.; Valh, J.V. The influence of iron ions on optical brighteners and their application to cotton fabrics. *Materials* **2021**, 14, 4995.  
<https://doi.org/10.3390/ma14174995>
- [14] Bulska, E. *Metrology in Chemistry*. Springer, Cham, 2018.
- [15] EUROLAB “Cook Book” – Doc No. 1: *Selection, Verification and Validation of Methods*. 07/2020. Urs Von Kaenel, EUROLAB CH.
- [16] Bokić Lj.; Moskaliuk K. Sadržaj bakra i željeza na pamučnom materijalu u ovisnosti o pH otopine i koncentracije sekvestranata. *Tekstil* **1991**, 40 (6), 257260.
- [17] Kaštelan-Macan, M. *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*. Školska knjiga, Zagreb, Hrvatska, 2003.
- [18] Pakalns P.; Farrar, Y. J. Effect of surfactants on the determination of soluble iron in waters. *Water Res.* **1979**, 13, 987–990.
- [19] Stefanović, B.; Bokić, Lj.; Soljačić, I. Teški metali u bojilima za tekstil, njihovo određivanje i toksičnost. *Tekstil* **1999**, 48 (12), 615–623.