



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Valentina Poplašen

**KAPACITET KOMPLEKSIRANJA BAKRA U
ATMOSFERSKOM TALOŽENJU NA
PODRUČJU NACIONALNOG PARKA
BRIJUNI**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra(e) kemije

Zagreb, 2022.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za biogeokemiju mora i atmosfere Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Slađane Strmečki Kos. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Nives Galić.

Diplomski rad je financiran sredstvima projekta JU Nacionalni Park Brijuni „Uvid u promjenjivost količine i sastava onečišćujućih tvari koje dopijevaju na područje Nacionalnog parka Brijuni taloženjem iz atmosfere“ te projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Biokemijski odgovori površinskog sloja oligotrofnog područja Jadranskog mora na atmosfersko taloženje, BiREADI" (IP-2018-01-3105).

Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. sc. Slađani Strmečki Kos na predloženoj temi, stručnim savjetima, velikoj pomoći i strpljivom vođenju tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala Zdeslavu i Jeleni iz Laboratorija za biogeokemiju mora i atmosfere na ugodnoj radnoj atmosferi i na svim lijepim sjećanjima iz laboratorija.

Hvala prof. dr. sc. Nives Galić na stručnoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

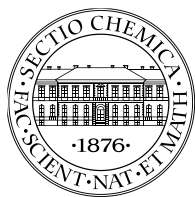
Hvala kolegici Martini na pomoći i potpori tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada. Također, od srca hvala mojim curama: Ivoni, Marijani, Franciski, Mariji i Ani što su uvijek bile tu kad je trebalo.

I na kraju, najveće hvala svim članovima moje obitelji na podršci, strpljenju i razumijevanju svih ovih godina. Vi ste izvor moje snage 😊

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Atmosferske lebdeće čestice (engl. <i>particulate matter</i> , PM)	3
2.2. Tragovi metala u atmosferi	6
2.3. Organska tvar u atmosferi	8
2.4. Kapacitet kompleksiranja bakra (KKCu) u vodenoj fazi atmosfere	9
2.4.1. Pseudopolarografija	10
2.5. Voltometrija.....	12
2.5.1. Diferencijalno pulsna voltometrija s anodnim otapanjem (DPASV).....	13
2.5.2. Voltometrija izmjenične struje (ACV).....	15
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Kemikalije i otopine	17
3.2. Prirodni uzorci	18
3.2.1. Uzorkovanje.....	18
3.2.2. Priprema otopina lebdećih čestica.....	19
3.3. Instrumentacija i pribor	20
3.4. Uvjeti i način mjerenja	22
3.5. Obrada podataka	24
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. Adsorpcijska svojstva SRFA i HULIS-C na Hg elektrodi	26
4.1.1. SRFA na Hg elektrodi	26
4.1.2. HULIS-C na Hg elektrodi	29
4.2. SRFA i HULIS-C kao interferencije u određivanju KKCu.....	32
4.2.1. Interferencije u određivanju KKCu u uzorku SRFA: primjena E_d i dodatak Triton-X-100	33
4.2.2. Pseudopolarografija	37
4.2.3. Interferencije u određivanju KKCu za HULIS-C: primjena E_d i dodatak Triton-X-100.....	39
4.2.4. Pseudopolarografija	44
4.3. Prirodni uzorci	46
4.3.1. Meteorološki uvjeti u razdoblju 4.10.-3.11.2021. na području NP Brijuni.....	46
4.3.2. Otopljena organska tvar u prirodnim uzorcima	47

4.3.2.1. Atmosferske lebdeće čestice	48
4.3.2.2. Kiša.....	51
4.3.2.3. Ukupna taložna tvar.....	53
4.3.3. Kapacitet kompleksiranja bakra u prirodnim uzorcima	55
4.3.3.1. Atmosferske lebdeće čestice	55
4.3.3.2. Kiša.....	58
4.3.3.3. Ukupna taložna tvar.....	62
§ 5. ZAKLJUČAK	65
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	67
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	69
§ 8. ŽIVOTOPIS	XV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KAPACITET KOMPLEKSIRANJA BAKRA U ATMOSFERSKOM TALOŽENJU NA PODRUČJU NACIONALNOG PARKA BRIJUNI

Valentina Poplašen

Bioraspoloživost Cu^{2+} -iona u prirodnim vodenim uzorcima je određena njihovom kemijskom specijacijom. U radu su definirani mjerni uvjeti (potencijal desorpcije $-1,4$ V i dodatak 1 mg dm^{-3} surfaktanta T-X-100) koji su omogućili smanjenje interferencije atmosferskih molekula poput fulvične kiseline i HULIS-C na radnoj elektrodi. Nakon transformacije rezultata kompleksometrijskih titracija u matematičke metode u ProMCC programu određeni su parametri kapaciteta kompleksiranja Cu^{2+} -iona: ukupna koncentracija organskih molekula (c_L) koje vežu Cu^{2+} -ione u slabije inertne komplekse ($\log K_u < 11,4$) u uzorcima kiše (od $(51,5 \pm 5,65)$ do $(306 \pm 5,65) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$), ukupne taložne tvari (od $(27,7 \pm 2,77)$ do $(263 \pm 5,65) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$), i u vodotopljivoj frakciji atmosferskih lebdećih čestica (od $(69,6 \pm 3,3)$ do $(392 \pm 4,4) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$) s područja NP Brijuni od 4.10. do 3.11.2021. U uzorcima kiše i UTT su svi Cu^{2+} -ioni kompleksirani, dok u nekim uzorcima atmosferskih čestica postoji nekompleksirana i potencijalno biodostupna koncentracija Cu^{2+} -iona.

(71 stranica, 43 slika, 6 tablica, 49 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: Atmosfersko taloženje, elektrokemijske metode, kapacitet kompleksiranja, površinski aktivna tvar

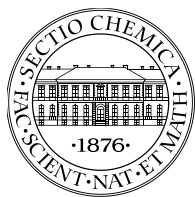
Mentor: dr. sc. Slađana Strmečki Kos, v. zn. sur.

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Nives Galić

Ocjenitelji:

1. Prof. dr. sc. Nives Galić
 2. Prof. dr. sc. Željka Soldin
 3. Prof. dr. sc. Davor Kovačević
- Zamjena: Prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Datum diplomskog ispita: 28.09.2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COPPER COMPLEXING CAPACITY IN ATMOSPHERIC DEPOSITION IN THE AREA OF BRIJUNI NATIONAL PARK

Valentina Poplašen

The bioavailability of Cu^{2+} -ions in natural waters is regulated by their chemical speciation. In this work, the measurement conditions (desorption potential $-1,4$ V, addition of 1 mg dm^{-3} T-X-100) were chosen to reduce the interference of atmospheric molecules such as fulvic acid and HULIS-C on the working electrode. After converting the results of complexometric titrations into mathematical models in the ProMCC program, the copper complexation capacity parameters were determined: total concentration of organic molecules (c_L) binding Cu^{2+} -ions in weaker inert complexes ($\log K_u < 11,4$) in rain ($(51,5 \pm 5,65)$ to $(306 \pm 5,65) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$), in total atmospheric deposition ($(27,7 \pm 2,77)$ to $(263 \pm 5,65) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$), and in the water-soluble fraction of particulate matter ($(69,6 \pm 3,3)$ to $(392 \pm 4,4) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$) from the NP Brijuni in October-November 2021. In the samples of rain and UTT, Cu^{2+} -ions are complexed, while in some particulate matter there is a non-complexed and potentially bioavailable Cu^{2+} -ions concentration.

(71 pages, 43 figures, 6 tables, 49 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: Atmospheric deposition, complexing capacity, electrochemical methods, surface active substances

Mentor: Dr. sc. Slađana Strmečki Kos, Senior Research Associate

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Nives Galić, Full Professor

Reviewers:

1. Dr. Nives Galić, Full Professor
2. Dr. Željka Soldin, Full Professor
3. Dr. Davor Kovačević, Full Professor

Substitute: Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor

Date of exam: 28.09. 2022.

§ 1. UVOD

Atmosferski donos predstavlja jedan od glavnih puteva ulaska metala u tragovima (koncentracija $< 1 \mu\text{mol dm}^{-3}$) u more gdje sudjeluju u mnogim biogeokemijskim procesima.^{1,2} Biodostupnost metala u tragovima u moru regulirana je njihovom kemijskom specijacijom – raspodjelom između definiranih kemijskih vrsta.

Bakar je jedan od najistraživanijih metala u tragovima u morskoj vodi gdje je kao Cu^{2+} -ion prisutan u vrlo uskom rasponu koncentracija; esencijalan je mikronutrijent, a u koncentraciji od 10 pmol dm^{-3} ima toksičan učinak za većinu fitoplanktonskih vrsta.³ Osim u morskoj vodi, specijacija Cu^{2+} -iona važna je i u atmosferi, prije samog unosa u more. Specijacija Cu^{2+} -iona je u atmosferskoj vodenoj fazi najvećim dijelom regulirana interakcijom s organskim molekulama čime utječe na mnoge fotokemijske i redoks procese.^{4,5} Da bi karakterizirali organske ligande koji vežu Cu^{2+} -ione, oni se grupiraju na temelju sličnih afiniteta funkcijskih skupina za vezanje Cu^{2+} -iona te se određuju parametri kapaciteta kompleksiranja bakra (KKCu): ukupna koncentracija pojedinih skupina organskih liganada (L_i) i pripadajuće uvjetne konstante stabilnosti (K_u).⁶ Prilikom elektrokemijskog određivanja parametara KKCu u vodenim uzorcima koristeći živinu kap kao radnu elektrodu, interferencije nastaju zbog adsorpcije površinski aktivnih organskih tvari (PAT) u uzorku na površinu radne elektrode. Time se ometa redukcija prisutnih labilnih kemijskih vrsta Cu^{2+} -iona u amalgam, kao i Cu reoksidacija detektirana u kompleksometrijskim titracijama, što rezultira smanjenom osjetljivošću i određivanjem nepreciznih parametara KKCu.^{7,8}

Prilikom određivanja KKCu važno je smanjiti utjecaj PAT te odabrati mjerne uvjete za provođenje kompleksometrijske titracije što rezultira izračunavanjem pouzdanih parametara KKCu.

Cilj rada je definirati uvjete mjerenja (potencijal desorpcije, koncentracija Triton-X-100 (2-[4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoksi]etanol) kao modelne PAT) koji osiguravaju minimalni utjecaj adsorpcije modelnih atmosferskih organskih molekula na redoks procese Cu^{2+} -iona.

Svrha rada je kod gore definiranih uvjeta mjerenja odrediti parametre KKCu u kiši (mokro atmosfersko taloženje), u vodi topljivoj frakciji atmosferskih lebdećih čestica (suho

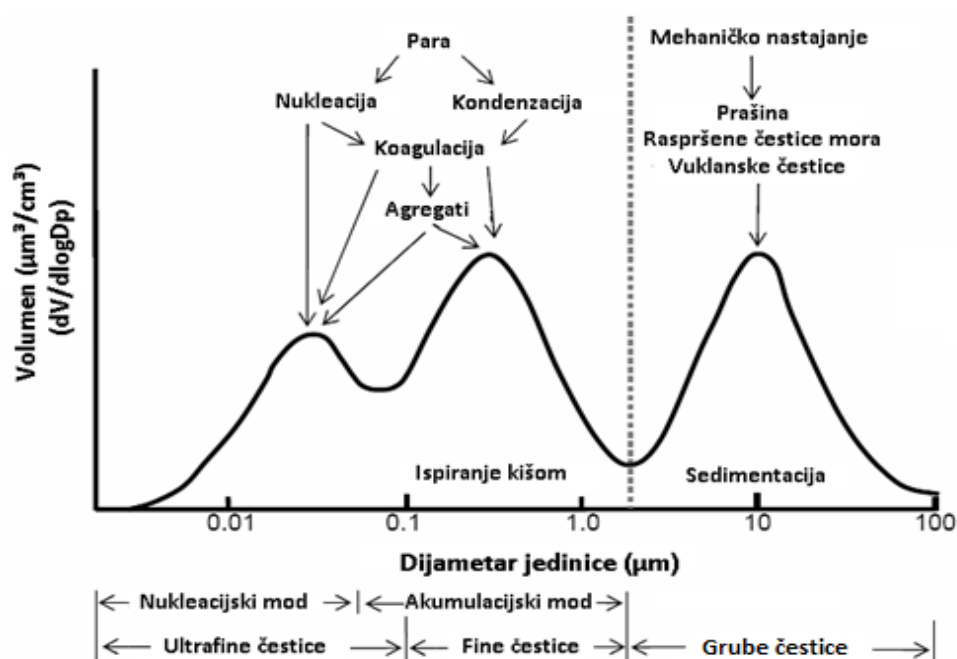
atmosfersko taloženje) te u uzorcima ukupne taložne tvari (mokro i suho taloženje) uzorkovani tijekom listopada 2021. godine na području Nacionalnog parka Brijuni.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Atmosferske lebdeće čestice (engl. *particulate matter*, PM)

Krute i tekuće lebdeće čestice raspršene u zraku zajedno sa zrakom u kojem su raspršene čine atmosferske lebdeće čestice. Iako čine samo manji dio Zemljine atmosfere, atmosferske lebdeće čestice imaju važnu ulogu u mnogim atmosferskim procesima te utječu na Zemljinu radijaciju, kvalitetu zraka, vidljivost, stvaranje oblaka i padalina, kemijske procese u troposferi i stratosferi, itd. One utječu na kruženje vode u prirodi, atmosfersku cirkulaciju, povećani udio stakleničkih i atmosferskih plinova u atmosferi i na druge višefazne procese.⁹

Atmosferske lebdeće čestice razlikujemo po veličini, porijeklu i kemijskom sastavu. Čestice u atmosferi imaju različite oblike pa se njihove dimenzije definiraju aerodinamičkim promjerom (d_a). Na temelju d_a dijelimo ih na ultrafine ($d_a < 0,1 \mu\text{m}$), fine ($d_a < 2,5 \mu\text{m}$) i grube (eng. *coarse*) ($d_a > 2,5 \mu\text{m}$) (slika 1).



Slika 1. Raspodjela čestica prema aerodinamičkom promjeru (d_a) i glavni mehanizmi njihova nastajanja i uklanjanja iz atmosfere.¹⁰

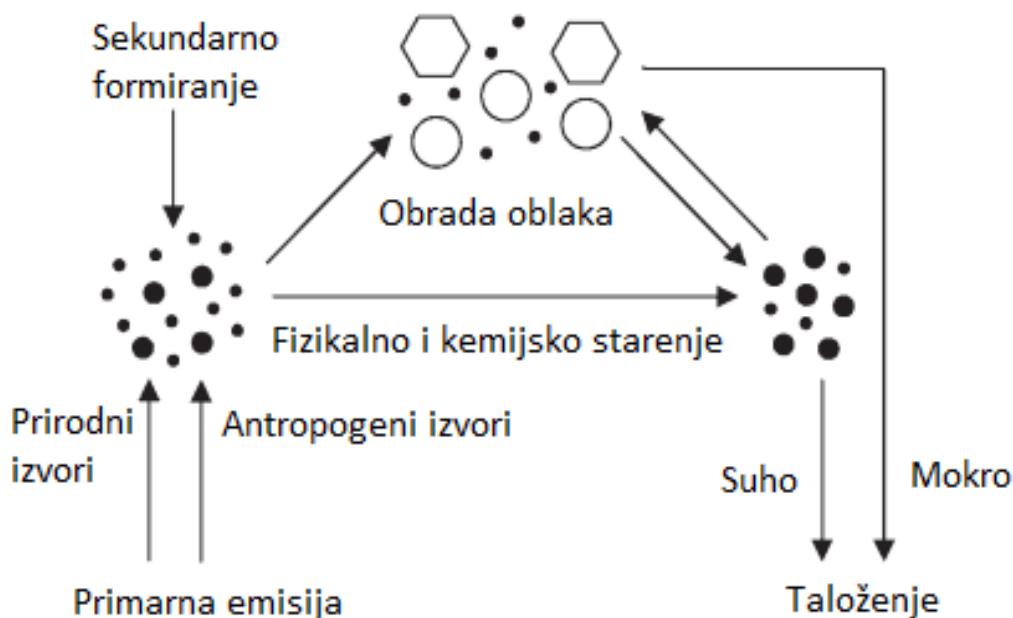
Ultrafine čestice emitiraju se direktno iz izvora i životni vijek im je manji od jednog sata jer zbog velikog koeficijenta difuzije brzo koaguliraju. Čestice s $d_a > 2,5 \mu\text{m}$ nazivaju se grube čestice, a čine ih većinom materijali geološkog porijekla, morske soli, pelud i spore te ostatci biološkog materijala (npr. lišća). Veličina čestica ovisi o izvoru, i mehanizmu nastajanja te utječe na mehanizme njihova uklanjanja iz atmosfere. Ultrafine čestice se dominantno uklanjaju putem oborina, a grube čestice gravitacijskim taloženjem.^{9,11}

Atmosferske lebdeće čestice potječu iz brojnih antropogenih i prirodnih izvora, a možemo ih podijeliti na primarne i sekundarne atmosferske lebdeće čestice. Primarne čestice nastaju procesima direktnog isparavanja, izgaranja i kondenzacije, a zbog sve većeg razvoja industrije proteklih stoljeća, izgaranja iz industrijskih i neindustrijskih središta predstavljaju njihov glavni izvor (slika 2). Ostali izvori su promet, šumski požari, vulkanske erupcije, suspenzije tla, biološki materijali i usitnjavanje sirovina.¹² S druge strane, sekundarne čestice nastaju kondenzacijom, nukleacijom i kemijskim reakcijama primarnih prekursora. Plinovi poput dušikovih oksida (smjesa dušikovog monoksida i dušikovog dioksida, NO_x), sumporova dioksida (SO_2) i raznih organskih spojeva glavni su prekursori koji su podložni fotokatalitičkim reakcijama u zraku pri čemu nastaju sekundarne čestice (nitrati, fosfati, sulfati, amonijeve soli).



Slika 2. Primarni izvori atmosferskih lebdećih čestica.¹³⁻¹⁶

Sastav, raspodjela veličine čestica i koncentracija atmosferskih čestica prostorno su promjenjivi te relativna zastupljenost različitih komponenti može varirati i do nekoliko redova veličina. Karakterizacija sastava lebdećih čestica može se provoditi velikim izborom metoda, što ovisi o vrsti uzorka i ciljanim parametrima (skupovi čestica, pojedinačne čestice, fizikalna svojstva ili kemijski sastav, itd.) te određenom kompromisu između osjetljivosti i selektivnosti, troškova i opreme rada. Najtočnije informacije o koncentraciji lebdećih čestica postižu se njihovim skupljanjem na filterima tijekom određenog vremenskog perioda nakon čega slijedi gravimetrijsko određivanje masene koncentracije, a zatim i fizikalno-kemijske analize. Neke od metoda koje se koriste za fizikalno-kemijsku karakterizaciju su: prijenosna i skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM i *Transmission Electron Microscopy*, TEM), gravimetrija, spektrofotometrija, analiza diferencijalne pokretljivosti (engl. *Differential Mobility Analyzer*, DMA), masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS), i atomska apsorpcijska spektrometrija (engl. *Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS).¹⁷



Slika 3. Atmosferski ciklus lebdećih čestica.⁹

Slika 3. prikazuje razne fizikalne i kemijske interakcije kojima podliježu atmosferske lebdeće čestice: promjena sastava (kemijska reakcija, koagulacija) i starenje atmosfere. Promjene sastava najočitije su kod oblaka koji nastaju kondenzacijom vodene pare na postojećim česticama nastalih razaranjem (kondenzacija oblaka i jezgri leda). Kao što je poznato, oblaci isparavaju pri čemu se u atmosferu oslobađaju modificirane atmosferske lebdeće čestice iz kapljica ili kristala leda. Međutim, ako oborina dospije na površinu Zemlje, atmosferske lebdeće čestice i sve prisutne jezgre kondenzacije uklanjaju se iz atmosfere na putu do površine. Glavni uzročnik uklanjanja atmosferskih lebdećih čestica iz atmosfere je dakle proces “mokrog taloženja”.¹⁸ Stoga, njihovo prosječno vrijeme zadržavanja ovisi o meteorološkim uvjetima, vremenu života te svojstvima atmosferskih lebdećih čestica. U donjim slojevima atmosfere (troposferi) prosječno vrijeme zadržavanja je manje od tjedan dana, a ovisno o meteorološkim uvjetima životni vijek se može skratiti samo na 1 dan. S druge strane, u gornjim slojevima atmosfere (stratosfera) životni vijek atmosferskih lebdećih čestica je do 1 godine, što je posljedica manjka “mokrog taloženja”.

2.2. Tragovi metala u atmosferi

Do značajnog povećanja tragova metala u atmosferi došlo je zbog pojave industrijskih procesa, poput izgaranja fosilnih goriva i rafiniranja metala. Osim toga, procesi suhog i mokrog taloženja unutar atmosfere predstavljaju značajan izvor metala u tragovima za razne ekosustave u industrijskim područjima i oko njih. Stoga se metalni ioni u tragovima mogu pojaviti u nekoliko različitih kemijskih oblika, tj. specija u atmosferi. Važno je provesti specijaciju metala u tragovima, kako bi se kvantitativno i kvalitativno predstavila podjela svih prisutnih vrsta metala u tragovima prirodnih uzoraka kao što su slobodni hidratizirani ioni, tragovi metala vezani u komplekse s organskim i anorganskim ligandima ili adsorbirani na čestice većih dimenzija.¹⁹

Tragovi metala poput bakra, cinka, nikla, molibdena i kobalta u atmosferi mogu biti esencijalni za organizam kao hranjive tvari u niskim koncentracijama, međutim, kada se takvi metali pojave u visokim koncentracijama mogu biti toksični.²⁰ S druge strane, najčešći metali u tragovima padalina su kadmij, živa, arsen i olovo koji su vrlo toksični, čak i pri vrlo niskim koncentracijama. Stoga je određivanje svih specija koje element može tvoriti u atmosferi i oborinama važno jer kemijski sastav tvari opisuje njegovu bioraspoloživost, mobilnost, toksičnost i bioakumulaciju.²¹ Dakle, ukupna koncentracija metala u otopini ne daje dovoljno

podataka o toksičnosti, već svaka specija metala ima različitu toksičnost. Najtoksičniji oblik za živi svijet predstavljaju slobodne ionske vrste metala bakra, kadmija, olova i aluminija u otopini, a toksičnost navedenih vrsta smanjuje se kompleksiranjem s odgovarajućim prirodnim organskim ligandima.

Kompleksiranjem metala određenom vrstom liganda u prirodnim vodenim sustavima, pa i atmosferskoj vodenoj fazi, njegova ukupna koncentracija izražava se zbrojem koncentracija različitih fizičko-kemijskih oblika i vrsta iona metala u otopini:

$[M_u] = [M^{m+}] + \Sigma[MX] + \Sigma[ML] + \Sigma[M_{\text{čest.}}]$, pri čemu je:

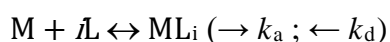
$[M^{m+}]$ - koncentracija slobodnog metalnog iona (hidratizirani ion)

$\Sigma[MX]$ - zbroj koncentracija anorganskih metalnih kompleksa

$\Sigma[ML]$ - zbroj koncentracija organskih metalnih kompleksa

$\Sigma[M_{\text{čest.}}]$ - zbroj koncentracija kemijskih vrsta vezanih na čestice

Jednostavna shema interakcije metalnih iona (M) i liganda (L) pokazuje nastanak kompleksa (ML):



Nastali kompleks opisuje se konstantama brzine asocijacije (k_a) i konstantama brzine disocijacije (k_d), te omjerom konstanti koji predstavlja koncentracijsku konstantu ravnoteže (K_c):

$$K_c = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} = \frac{k_a}{k_d}$$

Ovisno o brzini asocijacije i disocijacije kompleksi metalnih iona s anorganskim i organskim ligandima mogu se podijeliti u dvije glavne skupine: labilne i inertne. Velika brzina disocijacije karakterizira labilne komplekse i predstavljena je jednim pikom u voltametriji bez obzira na broj liganda vezanih na metalni ion. Porastom koncentracije kompleksirajućeg liganda, uz nepromijenjenu koncentraciju hidratiziranog metalnog iona omogućeno je izračunavanje konstanti stabilnosti metalnog iona zbog pomaka redukcijskog potencijala kompleksirajućeg liganda u odnosu na redukcijski potencijal hidratiziranog metala.²²

Labilnost nastalog kompleksa ovisi i o efektivnom vremenu mjerenja (vremenu trajanja impulsa). Kod metode diferencijalno pulsne voltametrije s anodnim otapanjem (engl. *Differential pulse anodic stripping voltammetry*, DPASV) labilnosti kompleksa ovisi o njegovom zadržavanju u difuzijskom sloju. Vrijeme zadržavanja ovisi o debljini difuzijskog sloja i može se promijeniti miješanjem otopine ili promjenom brzine kapanja.

2.3. Organska tvar u atmosferi

Organske tvari prisutne u atmosferskim lebdećim česticama i oborinama pojavljuju se najčešće u obliku vodotopljivih frakcija organskog ugljika (engl. *water soluble organic carbon*, WSOC). Zbog prisutnosti otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon*, DOC) u kišnici, oborine su dio ciklusa ugljika između oceana i kopna. Poznavanjem ciklusa ugljika možemo odrediti njegovu raspodjelu u prirodnim vodenim sustavima. DOC-u u kišnici doprinose nehumusne frakcije s poznatim molekulskim klasama spojeva poput ugljikohidrata, lipida, aminokiselina, proteina²³ i humusne frakcije koju čine humusna i fulvična kiselina.²⁴ PAT su organski spojevi s amfifilnim svojstvima koji su prisutni u atmosferi u obliku površinskih filmova, što može uzrokovati ometan prijenos plinova u atmosferu, usporeno isparavanje, smanjenje površinske napetosti čestica, itd.²⁵ S druge strane, zbog inhibicije isparavanja vodene pare u atmosferu filmovi produljuju životni vijek atmosferskih lebdećih čestica, kapljica oblaka i magle.

WSOC čini 20 do 70% ukupnog ugljika u PM-u, a njegova raspodjela ovisi o godišnjem dobu, dobu dana, lokaciji i veličini čestica. Šećeri, alifatski alkoholi i dikarboksilne kiseline čine tek mali dio WSOC, dok značajan dio dolazi od sekundarnih organskih čestica koje sadrže oksidirane i topljive organske spojeve nastale fotooksidacijom antropogenih čestica.⁹ To su najčešće alifatski i aromatski spojevi s polarnim skupinama poput raznih dikarbonila, okso kiselina, hidroksi kiselina, alifatskih amina, aminokiselina i ugljikohidrata.²⁶ Međutim, jedan od glavnih doprinosa WSOC-u u atmosferskim česticama, magli i oborinama čine makromolekularni spojevi s kemijskim karakteristikama, "Humic-Like Substances" (HULIS).¹⁹ Naziv HULIS potječe iz sličnosti s kopnenim i vodenim humusom, iako su glavne razlike manja prosječna molekulska težina, veća površinska aktivnost, manje kiselih skupina, te niži sadržaj aromatskih struktura.²⁷

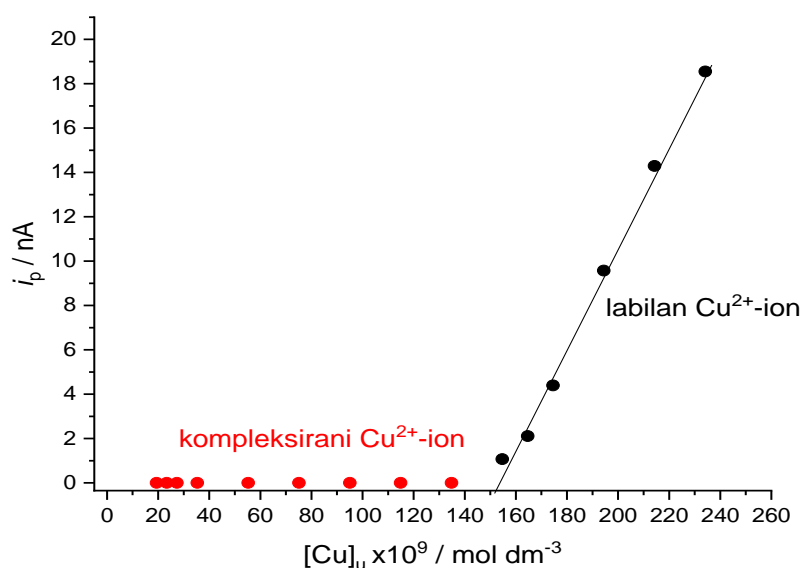
Izvori i sezonska varijabilnosti HULIS-a povezani su sa sagorijevanjem biomase i sekundarnim atmosferskim procesima (kondenzacija, oligomerizacija, itd.). Promjene u sastavu HULIS-a povezane su s izvorom WSOC-a tijekom različitih godišnjih doba, ali i različitih procesa stvaranja.²⁸ Zbog niskih temperatura zraka, veće stabilnosti atmosfere i povećanih emisija ugljika zbog potrebe za grijanjem povećana je koncentracija vodotopljivog HULIS-a tijekom zimskih mjeseci, dok je u ljetnim mjesecima smanjena što se pripisuje oborinama koje ih ispiru.

2.4. Kapacitet kompleksiranja bakra (KKCu) u vodenoj fazi atmosfere

KKCu predstavlja relevantan faktor za određivanje bioraspodjelivosti i toksičnosti Cu^{2+} -iona,²⁹ a temelji se na sposobnosti prirodnog vodenog uzorka da "maskira" određenu koncentraciju Cu^{2+} -iona tako da ju veže u inertne komplekse. Ukupna koncentracija organskih liganada (c_L) koja veže Cu^{2+} -ione u inertne komplekse predstavlja KKCu.³⁰ Moguće je grupirati različite vrste liganada i opisati njihovo ponašanje kroz "prosjeck" svojstva pomoću K_u . Najčešće vrste liganada u prirodnim vodenim uzorcima koje kompleksiraju Cu^{2+} -ione su anorganski ligandi (HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^-) i organski ligandi (humusne i fulvične kiseline, ugljikohidrati),³¹ proteini i peptidi.

Postoje različite tehnike za određivanje nastalih metal-organskih kompleksa, koje se mogu podijeliti na "direktne" i "indirektne" metode. Zbog eksperimentalnih ograničenja (potrebna predobrada uzorka) indirektne metode poput dijalize, kromatografije ionske izmjene i ekstrakcije otapalom provode separaciju uzorka u homogene frakcije, koje se potom određuju drugim tehnikama (AAS, ICP-MS, fluorescencijska spektrometrija, itd). S druge strane, direktne elektrokemijske metode (voltometrija anodnog i katodnog otapanja) najčešće se koriste za određivanje KKCu zbog dobre selektivnosti, osjetljivost, te mogućnosti direktnog određivanja ukupne c_L u određenom uzorku.

Za određivanje parametara KKCu u radu je korištena metoda DPASV, koja se temelji na titraciji uzorka standardnom otopinom Cu^{2+} -iona, pri čemu se prati odziv vršne struje pika (i_p) ovisno o koncentraciji dodanog Cu^{2+} -iona sve dok ovisnosti ne postane linearna (slika 4). Linearni dio krivulje predstavlja nekompleksirani, tj. labilan bakar u otopini. Postoje razni načini interpretacije dobivenih kompleksometrijskih krivulja poput nelinearizacijskih i linearizacijskih metoda, a u ovom radu je zbog jednostavnosti određivanja parametara KKCu korišten ProMCC program u koji su ugrađene navedene metode matematičke transformacije izmjerenih struja.⁶ Obradom podataka iz kompleksometrijske krivulje u ProMCC dobivaju se podatci o parametrima KKCu ($\log K_u$ i c_L).



Slika 4. Primjer kompleksometrijske titracijske krivulje prilikom određivanja KKCu u uzorku UTT. 1 mol dm^{-3} T-X-100, $E_a = -0,6 \text{ V}$, $t_a = 60 \text{ s}$ i $E_d = -1,4 \text{ V}$.

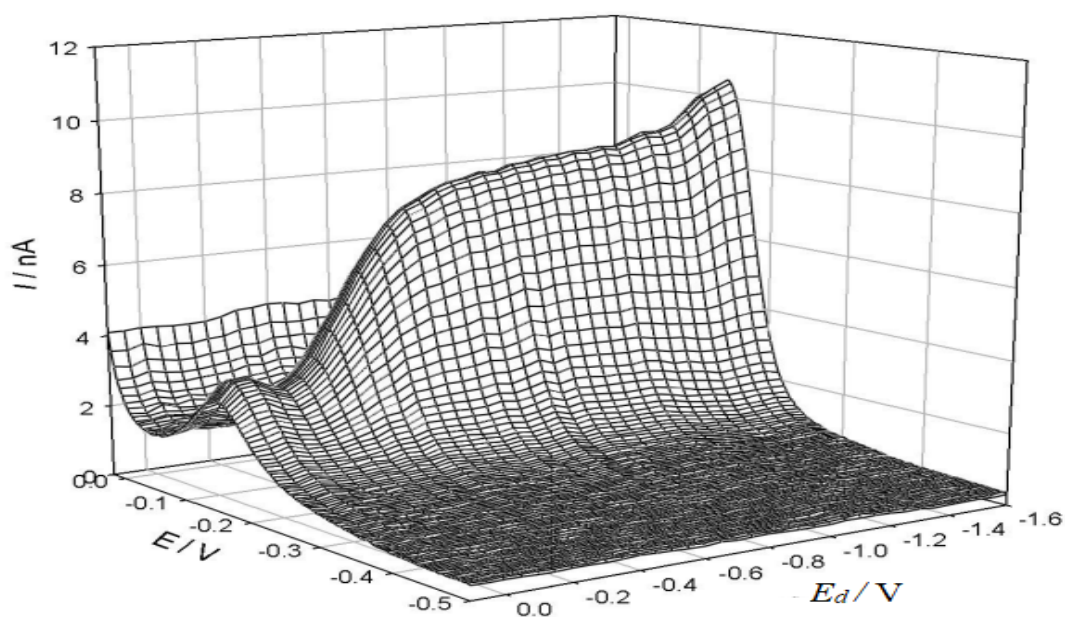
Elektrokemijsko određivanje parametara KKCu metodom DPASV do sada je primijenjeno u uzorcima mora, padalina, rijeka, jezera, ali ne i u vodotopljivoj frakciji atmosferskih čestica. Mokrim ili suhim taloženjem lebdeće čestice mogu dospjeti u vodene sustave gdje utječu na ukupnu kemijsku specijaciju Cu^{2+} -iona.

2.4.1. Pseudopolarografija

Pseudopolarografija predstavlja niz uzastopnih ciklusa DPASV na različitim akumulacijskim potencijalima (E_a) i prikazuju se kao ovisnost i_p o E_a , stvarajući pseudopolarogram u obliku slova S (slika 5).³² Metoda se zasniva na primjeni različitih E_a na radnu elektrodu tijekom određenog vremena akumulacije (t_a) od potencijala gdje nije zabilježena nikakva redukcija metalnog iona do iza potencijala gdje se metal reducira.³³

Tijekom izvođenja pseudopolarografije metal se u otopini redistribuira između inertnih organskih kompleksa i labilnih elektroaktivnih vrsta (kompleksi s anorganskim ligandima, slobodni ioni). Razdvajanje labilnih od inertnih kompleksa prikazuje se jednim ili više polarografskih valova, čime se odabire odgovarajući E_a , ali i druge kvalitativne i kvantitativne informacije o kompleksiranju metala.³⁴ Anorganski ligandi su labilni i raspad njihovih kompleksa događa se pri manje negativnim E_a , dok su kompleksi metala s

huminskim i drugim jakim organskim ligandima inertni i raspad njihovih kompleksa je na negativnijim E_a . Pomak prema određenim potencijalima ovisi o konstanti stabilnost formiranih kompleksa i koncentraciji slobodnih kompleksirajućih liganada kod labilnih kompleksa. Općenito, što je kompleks inertniji njegov potencijal redukcije je negativniji.⁷



Slika 5. 3D pseudopolarogram bakra u uzorku morske vode.³⁵

Pseudopolarografski pristup pogodan je u izbjegavanju različitih smetnji (poput taloženja, adsorpcije, suviška liganda, itd.) koje mogu utjecati na određivanje konstanti stabilnosti, a glavna korist korištenja pseudopolarografije je u mogućnost specijacije na razini prirodne koncentracije u tragovima metala ($<10^{-8}$ mol dm⁻³).³⁶

Prilikom određivanja KKCu pseudopolarografija ima važnu ulogu jer pomaže u odabiru pogodnog E_a za kompleksometrijsku titraciju, a predstavlja potencijal na kojem se reduciraju svi slobodni i labilno vezani metalni ioni, ali ne i oni u inertnim kompleksima.

2.5. Voltometrija

Voltometrija je zajednički naziv za niz elektroanalitičkih metoda koje su se počele razvijati 1922. godine kada je češki kemičar Jaroslav Heyrovsky otkrio polarografiju.³⁷ Značajka svih voltometrijskih metoda je praćenje jakosti struje (I , signal odziva) u elektrokemijskoj ćeliji nastale kontinuiranim mijenjanjem njezinog potencijala (E , signal pobude). Mijenjanje potencijala rezultira pojavu reakcija oksidacije ili redukcije elektroaktivnih vrsta u otopini (faradejska reakcija)



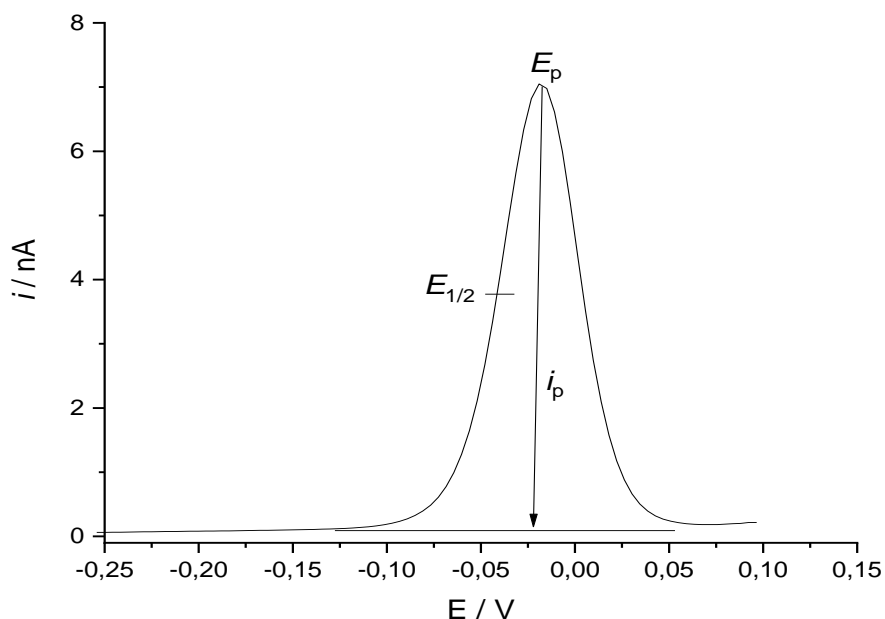
gdje su O oksidirani i R reducirani oblik tvari, a z predstavlja broj elektrona koji sudjeluju u navedenoj reakciji.

Prilikom mjerenja kroz voltometrijsku ćeliju protječe samo osnovna struja pri potencijalu radne elektrode koji je znatno pozitivniji od formalnog elektrodnog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste (E°). Primjenom negativnijih potencijala na elektrodi raste brzina reakcije redukcije. Brzina redukcije znatno poraste blizu formalnog potencijala elektroaktivne vrste pri čemu nastaje uzlazni dio na krivulji signala odziva. Tijekom redukcije O vrste smanjuje se njegova koncentracija u otopini i stvara se koncentracijski profil kao funkcija udaljenosti od površine elektrode. Zbog koncentracijskog gradijenta dolazi do difuzije O iz otopine prema površini elektrode. Također, zbog reakcije redukcije na površini elektrode se stvara R, koji difundira s površine u otopinu, kako bi se uspostavio njegov koncentracijski profil. Nakon toga, kada potencijal elektrode dostigne određenu negativnu vrijednost dolazi do redukcije svih O na površini elektrode pristiglih difuzijom iz otopine, pri čemu na površini elektrode više nema O vrste. Kako bi se ponovno uspostavio koncentracijski profil dolazi do maksimalne difuzije O iz otopine prema površini elektrode i struja poprima maksimalnu vrijednost. Međutim, tijekom procesa redukcije smanjuje se O iz otopine uz površinu elektrode, pri čemu se ponovno narušava koncentracijski profil i smanjuje se brzina difuzije, a time i struja odziva.³⁸ Voltometrijski odziv stoga ima oblik vrha vala (slika 6).

Randles-Ševčik-ovom jednačbom opisana je struja vrha vala (i_p):

$$i_p = k_1 z^{3/2} A (D_o v)^{1/2} c_o$$

pri čemu je k_1 konstanta, A površina radne elektrode, D_o je difuzijski koeficijent oksidirane vrste, a v brzina promjene potencijala. Iz jednačbe slijedi izravna proporcionalnost i_p , ali i struje u bilo kojem dijelu voltamograma o koncentraciji elektroaktivne vrste u otopini.

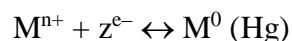
Slika 6. Voltametrijska krivulja ovisnosti i_p o E .

Najčešće voltametrijske metode su ciklička (engl. *cyclic voltammetry*, CV), normalna pulsna (engl. *normal pulse voltammetry*, NPV), diferencijalno pulsna (engl. *differential pulse voltammetry*, DPV), pravokutnovalna voltametrija (engl. *square-wave voltammetry*, SWV) i voltametrija izmjenične struje (engl. *alternating current voltammetry*, ACV). Ovisno da li se inducira reakcija oksidacije ili redukcije, navedene voltametrije mogu biti anodnog ili katodnog otapanja. Voltametrijske metode razvile su se iz polarografije čija je radna elektroda kapajuća živina elektroda, dok je za voltametriju karakteristična statična živina kap.³⁹ Sve navedene metode koriste se za određivanje redoks potencijala, u analizi organskih i anorganskih tvari, u istraživanju kinetike te za elektrokemijsku detekciju eluiranih analita npr. u tekućinskoj kromatografiji visoke djelotvornosti (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC).

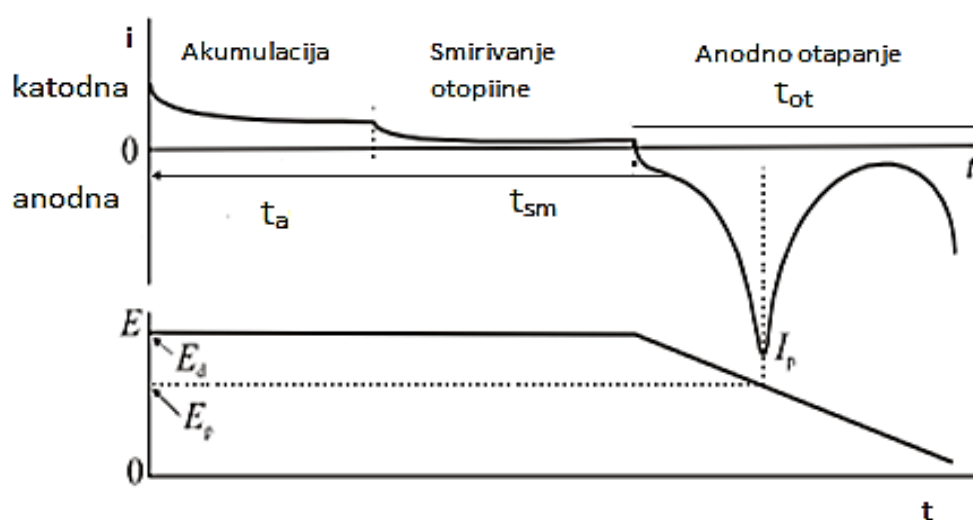
2.5.1. Diferencijalno pulsna voltametrija s anodnim otapanjem (DPASV)

DPASV metoda jedna je od najosjetljivijih metoda za analizu tragova metala u različitim vodenim uzorcima, s granicom detekcije 10^{-10} , pa čak i do 10^{-12} mol dm^{-3} . Metoda se zasniva na tri koraka (slika 7). Prvi korak je akumulacija metala iz otopine na površinu radne elektrode uz kontrolirane hidrodinamičke uvjete (miješanje otopine ili rotacija radne

elektrode), pri čemu dolazi do taloženja metala na površini radne elektrode. Ukoliko se kao radna elektroda upotrebljava Hg elektroda i ukoliko je metal topljiv u Hg, on se reducira stvarajući amalgam.



Nakon smirivanja otopine u drugom koraku, u posljednjem koraku dolazi do anodnog otapanja metala iz amalgama primjenom pozitivnijih potencijala što rezultira snimljenim voltamogramom.



Slika 7. Princip voltametrije s anodnim otapanjem, t_a – vrijeme akumulacije metala na radnoj elektrodi (uz miješanje), t_{sm} – vrijeme smirivanja otopine (bez miješanja) i t_{op} – vrijeme anodne oksidacije (bez miješanja).³⁸

Koncentracija akumuliranog metala na površini elektrode znatno je veća od koncentracije njegovih iona u otopini zbog manjeg volumena elektrode. Shodno tome, veća struja anodnog vrha vala od katodne struje posljedica je koncentracijskog gradijenta u povratnom smjeru.

Količina otopljenog metala na Hg elektrodi dana je izrazom:

$$n = \frac{I_g t_a}{zF}$$

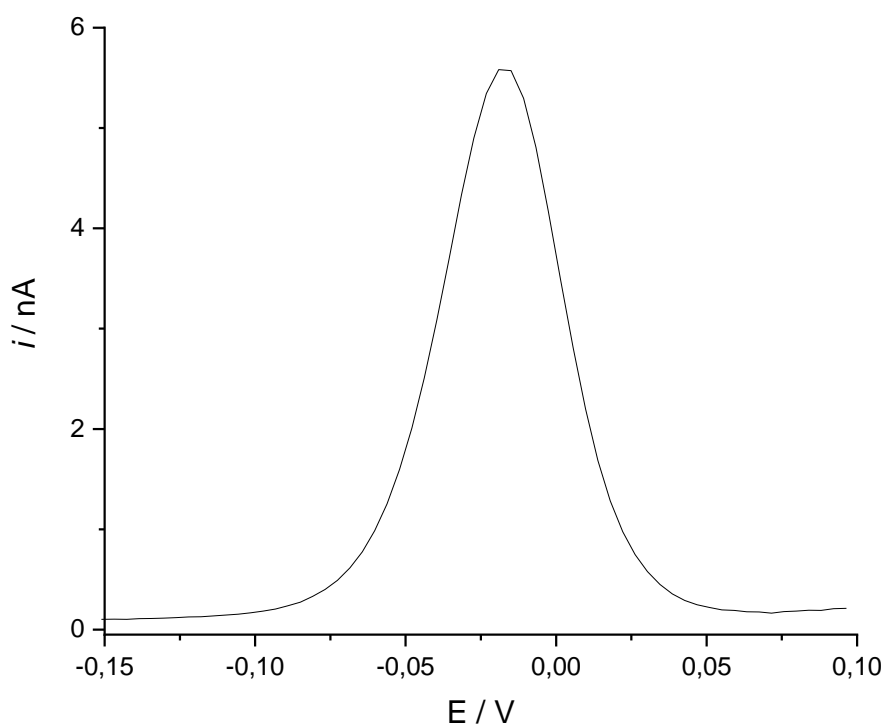
gdje I_g predstavlja graničnu struju tijekom akumulacije i praktično je konstantna, a F Faradayevu konstantu.

Koncentracija amalgama omjer je količine istaloženog metala i volumena Hg elektrode, a izražava se kao:

$$C = \frac{3I_g}{4zF\pi r^3}$$

Miješanje ili rotacija Hg elektrode važan je faktor za određivanje koncentracije istaloženog metala. Stoga ravnomjerna rotacija Hg elektrode ili učinkovito miješanje otopine utječu na stanjivanje difuzijskog sloja, što onda omogućava brži transport elektroaktivne vrste na površinu elektrode, a time i povećanje koncentracije istaloženog metala.

U DPV na rastući napon primjenjuju se mali pravokutni naponski impulsi određenih veličina (amplitude od 10 do 100 mV). Signal odziva koji bilježi promjenu razlike i_p ovisnosti o E elektrode ima oblik vrha (slika 8).



Slika 8. DPASV voltamogram ovisnosti i_p o E .

2.5.2. Voltometrija izmjenične struje (ACV)

ACV je fazno osjetljiva metoda koja omogućava odvojeno mjerenje kapacitivne struje, I_c (struja potrebna za stvaranje dvosloja na površini elektrode, fazni kut $\varphi = 90^\circ$, način rada izvan faze) ili faradajske struje I_f (struja potrebna za prijenos elektrona na granicu faza, $\varphi =$

0°, način rada u fazi). Metoda se primjenjuje u istraživanju adsorpcijskih procesa PAT u prirodnim i modelnim uzorcima.

Proučavajući adsorpcijske procese moguće je kvantificirati količinu adsorbiranih PAT u prirodnim uzorcima i raspodjelu organskih tvari u okolišu.⁴⁰ Adsorpcija PAT-ova ovisi o broju i duljini ugljikovodičnih lanaca, količini dvostrukih veza i grananju ugljikovodičnog spoja, prisutnosti polarnih ionskih skupina te o položaja lanaca jedan u odnosu na drugi i površinu.⁴¹ Adsorpcija PAT ovisi i o hidrofobnim, hidrofilnim i elektrostatskim interakcijama. Zbog amfifilne prirode (hidrofobni i hidrofilni dijelovi) PAT-ova omogućena je njihova adsorpcija na različitim granicama faza. Budući da su hidrofobne interakcije važne prilikom određivanja adsorpcije otopljenih tvari na raznim granicama faza, za proučavanje adsorpcije PAT koristi se granica faza živina elektroda/otopina jer posjeduje nepolaran i hidrofoban karakter.⁴²

Postupak kvantifikacije adsorbiranih PAT-ova temelji se na mjerenju I_c pri potencijalu maksimalne adsorpcije na živinoj elektrodi u otopini NaCl (oko -0,6 V) tijekom određenog t_a . Za kvantifikaciju sadržaja PAT-ova konstruiraju se baždarni pravac odabranih standarda (npr. T-X-100, HULIS-C) za odabrano t_a , koji predstavljaju ovisnost promjene I_c (ΔI_c) o koncentraciji dodanog standarda. ΔI_c je razlika I_c na potencijalu maksimalne adsorpcije PAT na površini živine elektrode u odnosu na I_c modelnog elektrolita bez PAT pri istom potencijalu. Uslijed adsorpcije organskih molekula na površinu živine elektrode induciraju se promjene dvostrukog električnog sloja što rezultira smanjenjem kapaciteta (K).⁴³ Ukupni K granice faza živina elektroda/otopina dobiva se iz izraza:

$$\theta = \frac{K_0 - K_\theta}{K - K_{org}}$$

gdje član θ označava prekrivenost površine živine elektrode ($\theta = \frac{I}{I_{max}}$, I predstavlja struju adsorbiranog sloja pri svakoj promjeni potencijala, dok I_{max} predstavlja maksimalnu struju u čistoj otopini modelnog elektrolita), a indeks „O“, „org“ i „ θ “ označavaju površinu s ne, djelomičnom i potpuno pokrivenom površinom elektrode.⁴⁴

Glavnu prednost ACV tijekom kvantifikacije PAT u prirodnim uzorcima predstavlja korištenja uzorka bez potrebe za njegovim koncentriranjem i pretpripremom, što dovodi do uštede vremena mjerenja i izbjegavanja rizika promjene sastava uzorka.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i otopine

Prilikom provođenja eksperimenata i pripreme otopina te pranja elektroda i elektrodnog sustava korištena je Milli-Q voda (MQ, otpornosti 18.2 MΩ cm, Millipore, Billerica, USA). Sve otopine su pripravljene pri sobnoj temperaturi i čuvane u frižideru (+4°C) pri čemu su korištene navedene kemikalije:

- natrijev klorid, NaCl (Sigma-Aldrich, Steinheim, Njemačka), vodena otopina $c = 5,5 \text{ mol dm}^{-3}$, modelni elektrolit
- dušična kiselina, HNO₃, 65 %, analitičke čistoće (*pro analysis* p.a., Kefo, Sisak, Hrvatska), priređena 10% -tna otopina, za pranje elektroda i ćelije
- dušična kiselina, HNO₃, 65 %, visoke čistoće (*supra pure*, s.p. Fisher Scientific, UK), za zakiseljavanje uzoraka
- etanol, CH₃CH₂OH (Kemika, Zagreb, Hrvatska), za pranje radne elektrode po potrebi
- Triton-X-100, T-X-100, t-Oct-C₆H₄-(OCH₂CH₂)_xOH, $x = 9-10$, (Sigma-Aldrich, Steinheim, Njemačka), pripravljena vodena otopina $\gamma = 0,7 \text{ mg dm}^{-3}$
- bakrov (II) nitrat, Cu(NO₃)₂, (Merck, Darmstadt, Njemačka), $\gamma = 1 \text{ g dm}^{-3}$
- fulvinska kiselina izolirana iz rijeke, International Humic Substances Society (IHSS) Suwane River Fulvic Acid (SRFA; 3S101F: Suwanne River III), pripravljena otopina $\gamma(\text{SRFA}) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$
- atmosferska organska tvar slična humusnoj tvari HULIS, izolirana iz morskih lebdećih čestica,²⁸ pripravljena otopina $\gamma(\text{HULIS-C}) = 297,39 \text{ mg C dm}^{-3}$

Priprema modelnog elektrolita

Koncentrirana otopina modelnog elektrolita ($c(\text{NaCl}) = 5,5 \text{ mol dm}^{-3}$) priređena je otapanjem 64,28 g NaCl(s) u 200 cm³ MQ vode. Navedena količina NaCl-a izvagana je na analitičkoj vagi (Mettler-Toledo, XS205, Švicarska). Za sva mjerenja u elektrokemijskoj ćeliji priređena je 0,55 mol dm⁻³ otopina osnovnog elektrolita (za 25 cm³ dodano je 2,5 cm³ 5,5 mol dm⁻³

otopine NaCl u $22,5 \text{ cm}^{-3}$ MQ vode, a za 15 cm^{-3} dodano je $1,5 \text{ cm}^{-3}$ $5,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine NaCl i $13,5 \text{ cm}^{-3}$ MQ vode).

Priprema standardnih otopina bakra

Standardna otopina $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -iona priređena je dodatkom $500 \mu\text{dm}^{-3}$ $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -iona u 5 cm^{-3} MQ vode, dok je standardna otopina $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -iona priređena dodatkom $50 \mu\text{dm}^{-3}$ $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -iona u 5 cm^{-3} MQ vode.

Priprema otopine HULIS-a

HULIS izolirana iz morskih lebdećih čestica metodom ekstrakcije na krutoj fazi²⁸ je otopljena u 5 cm^{-3} MQ vode tijekom 2 min u ultrazvučnoj kupelji te pohranjena u frižideru. U otopini je određen DOC koncentracije $297,39 \text{ mg C dm}^{-3}$ koja se koristila za kvantifikaciju PAT (ekv. koncentracije HULIS-C) u uzorcima.

3.2. Prirodni uzorci

3.2.1. Uzorkovanje

Uzorci su prikupljeni na području Nacionalnog parka Brijuni (slika 9) u razdoblju od 4. listopada do 3. studenog 2021. godine. Mokra taložna tvar (kiša) i ukupna taložna tvar (UTT, mokro i suho taloženje) se tijekom tog razdoblja uzorkovala svakih 6 dana, dok se jedan uzorak UTT uzorkovao tijekom cijelog razdoblja. Za uzorkovanje kiše korišteno je 6 staklenih boca (Duran®) od 1 dm^{-3} smještene unutar automatskog sakupljača oborina (NSA 181 – BASIC TYPE, Eigenbrodt GmbH & Co), dok su se za uzorkovanje UTT koristile HDPE boce od 2 dm^{-3} te Bergerhoff-ov uzorkivač. Prije uzorkovanja, boce su isprane dušičnom kiselinom prema EN 15841:2009. Prikupljena količina kiše kretala se od 60 cm^{-3} do 1000 cm^{-3} , dok je kod UTT iznosila 200 cm^{-3} . Određeni period uzorkovanja nije bilo oborina, pa u nekim uzorcima (K2) nije bilo moguće provesti mjerenja. Također, zbog nedostatka mokre komponentne taloženja nekim uzorcima UTT dodana je određena količina MQ vode kako bi se otopila suha komponenta taloženja.

Svaki od ukupno 15 uzoraka lebdećih čestica je uzorkovan tijekom 2 dana pomoću niskovakumskog automatskog uzorkivača PNS 18T-DM-3.1 (Comde-Derenda, Stahnsdorf, Njemačka) opremljenog usisnog glavnom PM_{10} koja omogućava skupljanja čestica $d_a < 10$

μm . Brzina protoka zraka kroz uzorkivač je $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$. Za uzorkovanje lebdećih čestica korišteni su kvarcni membranski filteri (Whatman™), prethodno žareni 4 sata na $450 \text{ }^\circ\text{C}$ da bi se uklonila organska tvar. Filteri su vagani nakon i prije uzorkovanja, a razlika u masi jednaka je masi sakupljenih čestica na filteru. Dva prazna filtera („blank“ filteri) pripremljeni su na isti način kao i filteri za uzorkovanje, ali kroz njih nije prošao zrak. Svi filteri su nakon razdoblja prikupljanja čestica stavljeni u Petrijeve zdjelice, prevezeni u laboratorij, te stavljeni na $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ do analize.



Slika 9. Nacionalni park Brijuni na obalnom području sjevernog Jadrana.⁴⁵

3.2.2. Priprema otopina lebdećih čestica

Uzorci vodotopljive frakcije lebdećih čestica pripremljeni su uranjanjem filtera u 20 cm^{-3} MQ vode, a ispiranje prikupljenih čestica s filtera postiglo se izlaganjem ultrazvuku tijekom 20 min u vodenoj kupelji te tijekom 24h u hladnjaku na $+4 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzorci su nakon toga profiltrirani pomoću šprice kroz celulozno acetatni (CA) filter veličine pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ (Minisart, Sartorius, Göttingen, Njemačka), prethodno isprani sa 180 cm^{-3} MQ vode, da bi se odvojila otopljena od čestične frakcije. U otopljenoj frakciji uzoraka lebdećih čestica određivao se WSOC,

parametri KKCu, ukupna koncentracija Cu^{2+} -iona, koncentracija PAT-a te pH. Uzorci su za sve analize razrijeđeni MQ vodom 2 – 4 puta.

3.3. Instrumentacija i pribor

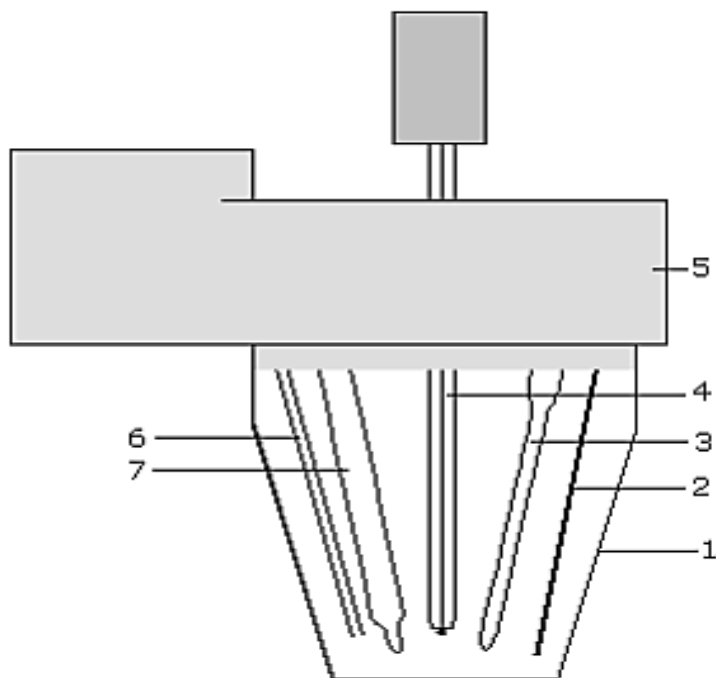
Elektrokemijska mjerenja izvedena su koristeći μ AUTOLAB tip II potenciostat/galvanostat spojen s 663VA Stand troelektrodnim sustavom (Metrohm, Herisau, Švicarska) te IME (engl. *Interface for Mercury Electrode*) jedinicom koja ih povezuje. Pomoću osobnog računala opremljenog programom GPES 4.9 (engl. *General Purpose Electrochemical System*) upravljalo se instrumentnim sustavom (slika 10). Navedeni GPES 4.9 program omogućuje primjenu polarografskih i voltametrijskih tehnika (DPV, ACV, CV, itd).



Slika 10. 663VA Stand troelektrodni sustav povezan s μ AUTOLAB potenciostatom/galvanostatom, IME jedinicom i osobnim računalom opremljenim GPES 4.9 programom.

Troelektrodni sustav 663VA Stand sastoji se od tri elektrode uronjene u elektroanalitičku ćeliju: radna elektroda je viseća živina kap (eng. *static mercury drop electrode*, SMDE) površine $0,52 \text{ mm}^2$, referentna elektroda je Ag/AgCl elektroda s 3 mol dm^{-3} KCl u elektrolitnom mostu, a pomoćna elektroda je štapić od staklastog ugljika (engl. *glassy carbon*, GC) koji je zatvarao strujni krug s radnom elektrodom. Svi mjerni potencijali izraženi su

prema referentnoj elektrodi. U elektroanalitičku ćeliju još su uronjeni miješalo od teflona i cjevčica za dovod inertnog plina dušika (99,99% čistoće, Messer, Zagreb) (slika 11). Elektroanalitička ćelija napravljena je od borosilikatnog stakla. Na poklopcu ćelije nalazi se otvor s čepom kroz koji se u ćeliju titrirala standardna otopina.



Slika 11. Shematski prikaz troelektrodnog sustava korištenog tijekom elektrokemijskih mjerenja: 1-elektrokemijska ćelija, 2- pomoćna elektroda, 3-referentna elektroda, 4-staklena kapilara, 5-držač od teflona, 6-cjevčica za dovod dušika, 7-rotirajuće teflonsko miješalo.⁴⁶

Od staklenog posuđa korištene su čaše od 10 do 250 cm⁻³, menzure od 50 cm⁻³ te odmjerne tikvica od 200 cm⁻³. Za filtraciju uzoraka korištena je plastična šprica volumena 60 cm⁻³, te CA filteri veličine pora 0,45 μm. Za titraciju i pipetiranje korištene su mikropipete (Eppendorf) s izmjenjivim plastičnim nastavcima volumena od 2 do 5000 μdm⁻³.

Tijekom eksperimentalnog rada korištena je i ostala oprema:

- analitička vaga XS205 (Mettler-Toledo, Švicarska)
- ultrazvučna kupelj
- UV lampa (150 W visokotlačna Hg lampa)
- pH mikroelektroda (Metrohm, Švicarska)

3.4. Uvjeti i način mjerenja

Sva mjerenja izvedena su korištenjem DPV i ACV voltametrije. ACV voltometrija korištena je za određivanje maksimalne θ radne elektrode u uzorcima SRFA i HULIS-C te za kvantifikaciju PAT-ova u kiši, uzorcima UTT te u vodotopljivoj frakciji lebdećih čestica. Za svako mjerenje provedeno u ovom radu bili su definirani sljedeći ACV parametri u GPES programu:

- potencijal akumulacije, $E_a = -0,6$ V
- vrijeme akumulacije, $t_a = 60$ s
- vrijeme uravnoteženja otopine, $t_{eq} = 10$ s
- frekvencija, $f = 77,35$ Hz
- fazni kut, $\varphi = 90^\circ$
- korak potencijala, $E_s = 40$ mV
- amplituda, $a = 25$ mV

DPV je korištena u pseudopolarografskim mjerenjima, ali i u određivanju KKCu u prirodnim vodenim uzorcima. Za svako mjerenje provedeno u ovom radu bili su definirani sljedeći DPV parametri u GPES programu:

- vrijeme uvođenja dušika, $t = 120$ s - 300 s
- potencijal akumulacije, $E_a = 0$ V - $1,7$ V
- vrijeme akumulacije, $t_a = 60$ - 120 s
- vrijeme uravnoteženja otopine, $t_{eq} = 10$ s
- korak potencijala, $E_s = 4$ mV
- amplituda, $a = 25$ mV

Određivanje parametara KKCu

KKCu predstavlja sposobnost organske tvari u prirodnom uzorku da “maskira” određenu koncentraciju iona metala tako da ju veže u inertne komplekse. Određuje se titriranjem uzorka standardom otopinom Cu^{2+} -iona pri čemu se detektira slobodna i/ili labilna koncentracija metala. Prije same titracije se u uzorke u ćeliji uvodi dušik najmanje 5 minuta kako bi se uklonio sav kisik i izbjegli njegovi redukcijски pikovi. Za određivanje parametara KKCu uzorak pri prirodnom pH je titriran standardnom otopinom Cu^{2+} -iona, a rezultati su prikazani

titracijskom krivuljom ovisnosti i_p reoksidacije Cu o ukupnoj koncentraciji standardne otopine Cu^{2+} -iona (dodana + prirodno prisutna u uzorku).

Za određivanje prirodno prisutne koncentracije Cu^{2+} -iona alikvotu uzorka je dodana koncentrirana dušična kiselina (s.p., $\text{pH} < 2$) te je uzorak izložen 24h UV zračenju kako bi se oksidirali prisutni organski ligandi u uzorcima te oslobodio Cu. Uzorak je potom titriran standardnom otopinom Cu^{2+} -iona, a mjerila se i_p u ovisnosti o koncentraciji dodanog Cu^{2+} -iona te je pomoću navedenih podataka i programa StandAdd (<https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Laboratorij-za-fizicku-kemiju-tragova/Clanci/Software/Standard-Addition-Plot>) određena koncentracija ukupno otopljenog Cu^{2+} -iona u uzorku. Ukupna koncentracija Cu^{2+} -iona se istim postupkom odredila i u drugim prirodnim uzorcima (kiša, UTT).

Određivanje DOC-a

DOC je određen prema normi EN 1484:2002 u laboratoriju akreditiranom prema HRN EN ISO/IEC 17025:2017 normi. Dva alikvota uzoraka kiše i UTT pripremljeni su filtracijom kroz prethodno isprane CA filtere veličine pora $0,45 \mu\text{m}$ u staklene kivete te po potrebi konzervirani dodatkom $100 \mu\text{L HgCl}_2$ ($10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) do analize. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost DOC-a u dva alikvota. Vodotopljiva frakcija lebdećih čestica također je filtrirana kroz filter jednake veličine pora i razrijeđena 4 puta MQ vodom.

Određivanje PAT-ova

AC voltometrija koristila se za određivanje PAT u uzorcima. Kao elektrolit koristio se NaCl, od čije se I_c (bazni voltamogram) oduzimala I_c izmjerena u pojedinom uzorku (kiša, UTT i lebdeće čestice). ΔI_c , odnosno koncentracija PAT-ova u radu izražavala se kao ekvivalentna količina odabranog standarda HULIS-C.

Vaganje uzoraka

Filteri s prikupljenim lebdećim česticama izvagani su prije uzorkovanja na polumikro vagi. Također, nakon uzorkovanja ponovljen je proces vaganja kako bi se odredila količina lebdećih čestica koja se nataložila na filteru tijekom 2 dana.

$$m(\text{lebdećih čestica}) = m(\text{filter} + \text{lebdeće čestice}) - m(\text{filter})$$

Određivanje pH vrijednosti

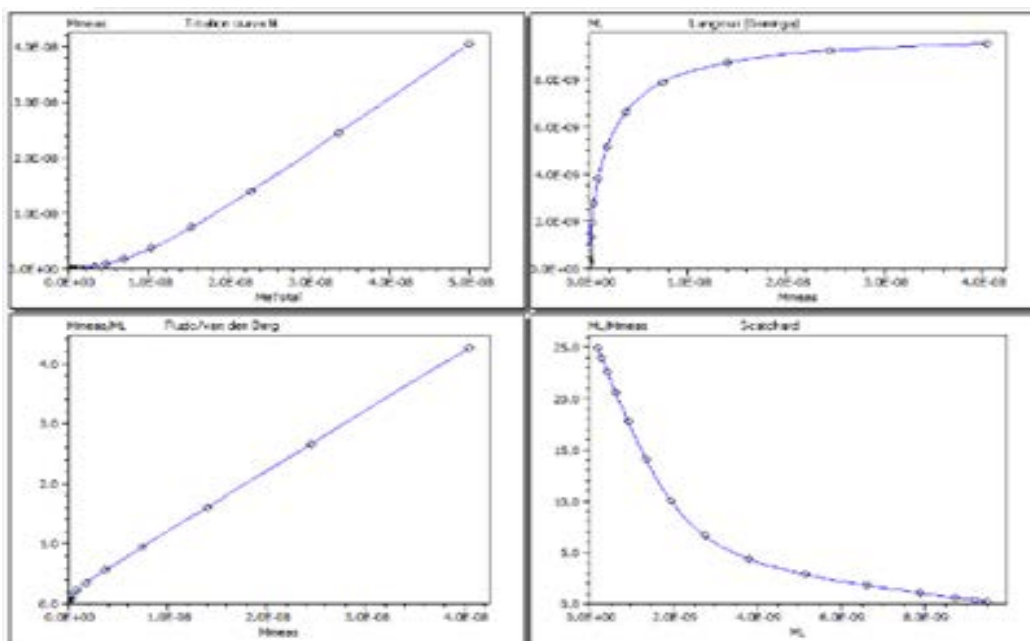
Digitalnim pH metrom (Hanna Instruments) opremljenim mikroelektrodom izmjerene su pH vrijednosti prikupljenih uzoraka. Prije mjerenja instrument je kalibriran korištenjem standardnih puferских otopina pH 4,00 i 7,00 (Kemika, Zagreb, Hrvatska).

3.5. Obrada podataka

Snimljeni voltamogrami analizirani su u GPES programu ili programu ECDsoft (<https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Laboratorij-za-fizicku-kemiju-tragova/Clanci/Software/ECDSOFT>) tako da su očitani i_p , potencijal vrha pika (E_p), te širina na polovici visine pika ($w_{1/2}$).

Svi grafički prikazi pripremljeni su u programu *OriginPro 2018*, a koncentracija otopljenog Cu^{2+} -iona u pojedinim uzorcima (kiša, UTT) i modelnoj otopini lebdećih čestica izračunata je pomoću programa StandAdd (<https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Laboratorij-za-fizicku-kemiju-tragova/Clanci/Software/Standard-Addition-Plot>).

Kompleksometrijske titracije obrađene su korištenjem ProMCC programa (<https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-istrazivanje-mora-i-okolisa/Laboratorij-za-fizicku-kemiju-tragova/Clanci/Software/MCC>). Dobiveni podatci su u programu ProMCC matematički transformirani u Ružić-van den Berg, Scatchard i Langmuir/Gerringa model (slika 12). Iz Langmuir-Gerringine modela omogućeno je određivanje parametara kapaciteta kompleksiranja bakra te određivanje ukupne c_L i $\log K_u$ inertnog kompleksa. Na temelju oblika u Scatchard-ovom modelu odredio se broj skupina liganada koji vežu bakar (1 ili 2 grupa) u prirodnim uzrocima.



Slika 12. Korisničko sučelje računalnog programa ProMCC korištenog u određivanju c_L i $\log K_u$.⁴⁷

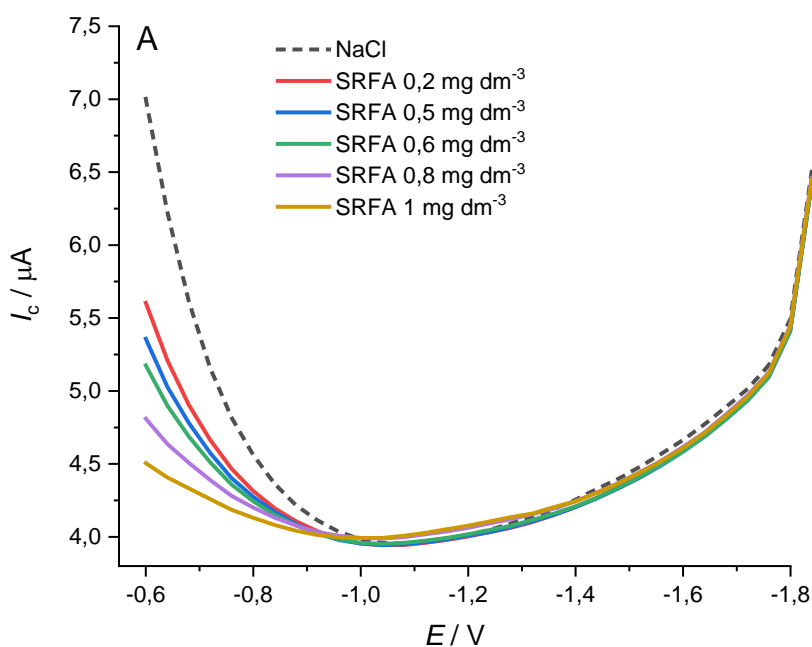
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

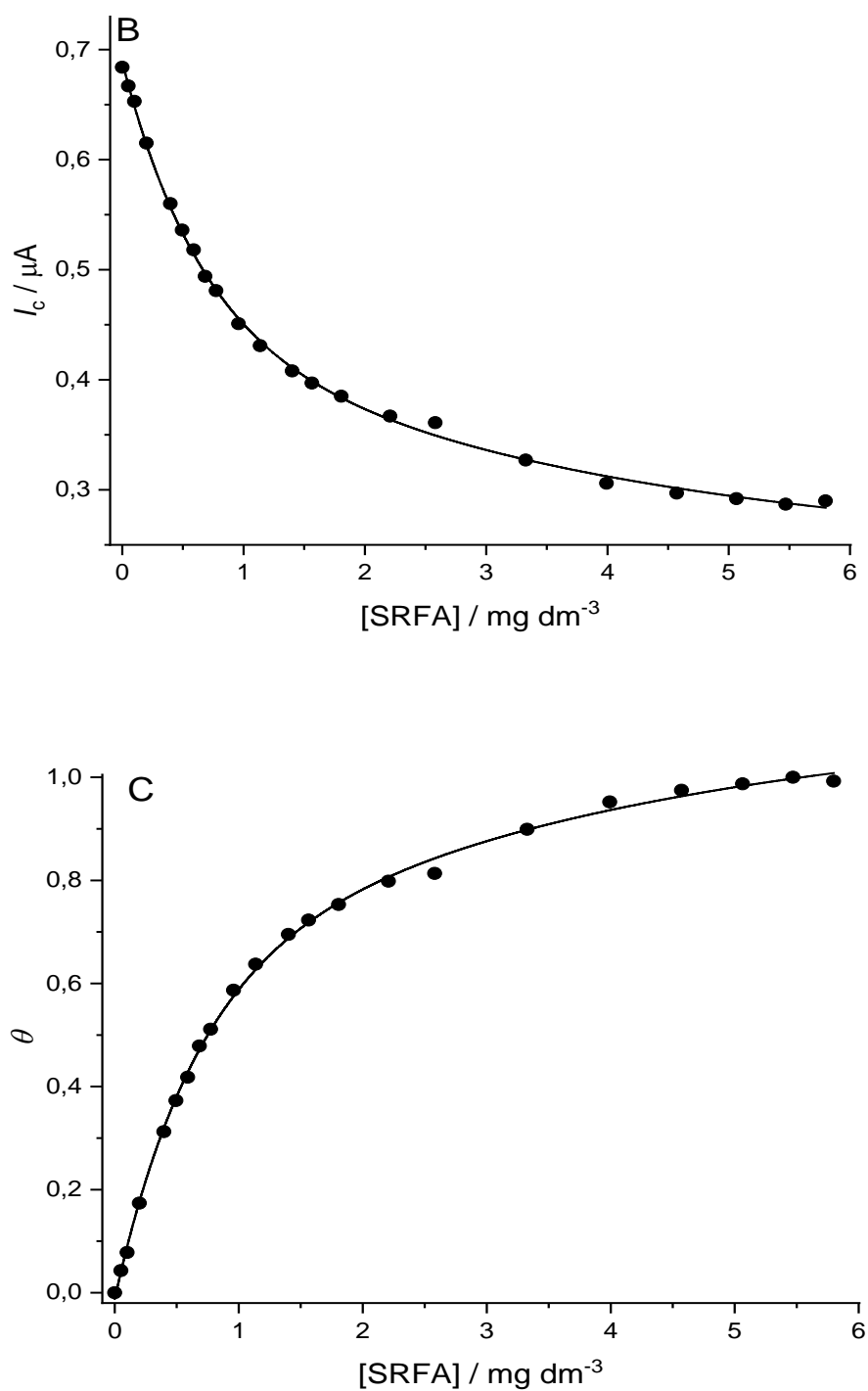
4.1. Adsorpcijska svojstva SRFA i HULIS-C na Hg elektrodi

Napravljena su ACV mjerenja izvan faze ($\varphi = 90^\circ$) da bi odredili pri kojim koncentracijama molekule SRFA maksimalno prekrivaju površinu radne elektrode da bi mogli ispitati njihov utjecaj na redukcijsko-oksidacijske procese Cu^{2+} -iona u kompleksometrijskim titracijama prilikom određivanja KCu .

4.1.1. SRFA na Hg elektrodi

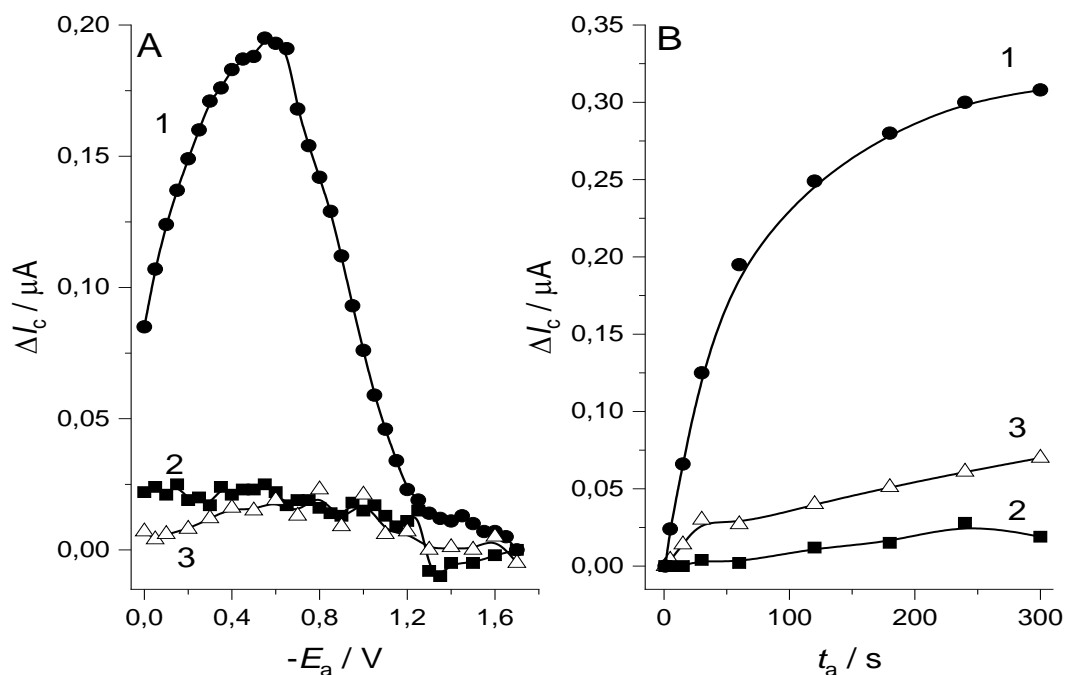
Povećavajući koncentraciju SRFA od $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ do $5,6 \text{ mg dm}^{-3}$ I_c se smanjuje jer se smanjuje K dvosloja uz elektrodu prilikom adsorpcije molekula SRFA na elektrodu (slika 13A, B). Kod koncentracija viših od 4 mg dm^{-3} SRFA dolazi do maksimalne θ elektrode (slika 13C). Za daljnje eksperimente odabrana je koncentracija 1 mg dm^{-3} SRFA.





Slika 13. A) AC voltamogrami SRFA u otopini $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, B) ovisnost I_c o koncentraciji SRFA, C) θ radne elektrode s dodatkom SRFA, uvjeti mjerenja: $E_a = -0,6 \text{ V}$, $t_a = 60 \text{ s}$.

ACV ΔI_c kod pojedinog E_a i I_c na negativnom potencijalu od $-1,7$ V u otopini 1 mg dm^{-3} SRFA prikazane su na slici 14A. Postupak za krivulju 1 je bio sljedeći: primjena različitih E_a tijekom 60 s, dok je za krivulju 2 na kraju t_a od 60 s primijenjen i E_d od $-1,7$ V tijekom 1 s. ΔI_c za modelni elektrolit (NaCl) u kojem je rađeno mjerenje bez primijenjenog desorpcijskog koraka prikazana je krivuljom 3. Najveća adsorpcija SRFA na površini elektrode je oko $-0,60$ V kada na hidrofobnoj površini nema naboja, dok se postupnom promjenom E_a na negativnije vrijednosti stvara negativan naboj na elektrodi te dolazi do smanjenja adsorpcije (krivulja 1). Primjenom E_d $-1,7$ V tijekom 1 s nakon koraka akumulacije uklanja se gotovo cijeli sloj adsorbiranih molekula SRFA s površine elektrode (krivulja 2) te se dobiva ovisnost kao u modelnom elektrolitu u kojem nema nikakve organske tvari (krivulja 3). Na slici 14B prikazana je ovisnost ΔI_c o t_a , te je uočeno da stupanj prekrivenosti površine postignut tijekom 5 s pri $-0,6$ V bez koraka desorpcije (krivulja 1) odgovara stupnju postignutom tijekom 240 s akumulacije uz primijenjeni korak desorpcije (krivulja 2), što dokazuje dobru desorpcijsku sposobnost SRFA sa živine elektrode primjenom negativnih potencijala desorpcije.

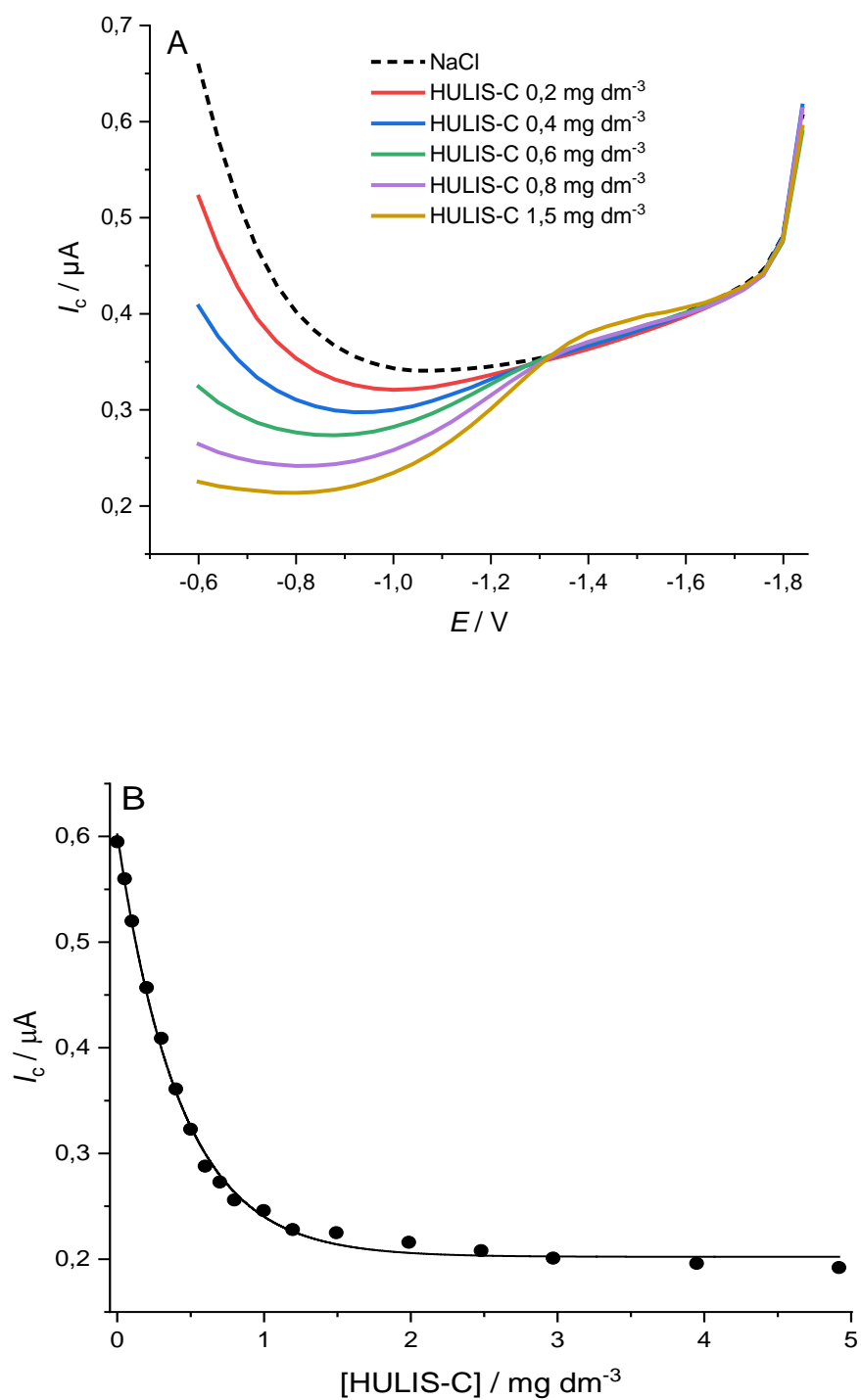


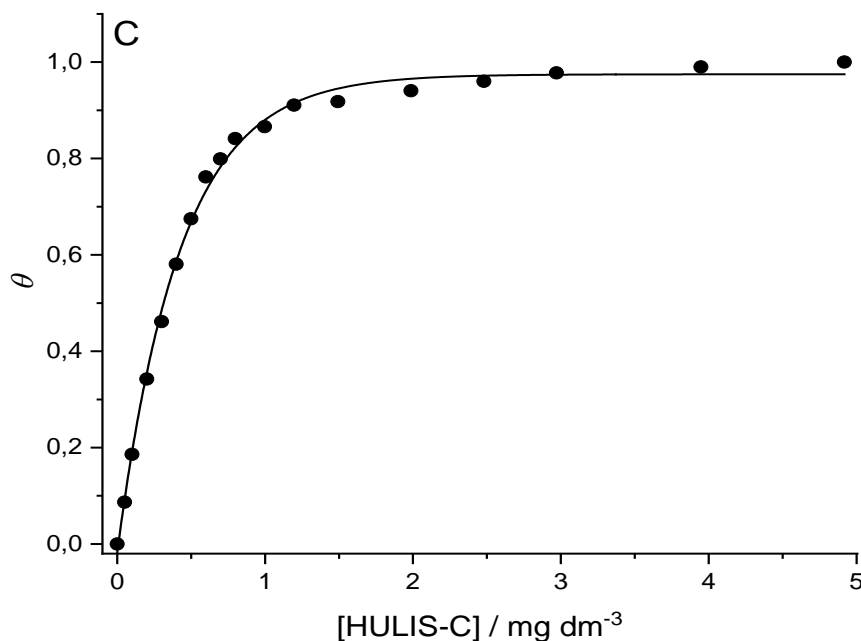
Slika 14. A) ACV ΔI_c kod različitih E_a i I_c na negativnom potencijalu ($-1,7$ V) u otopini SRFA, $\gamma = 1$ mg dm $^{-3}$, bez (krivulja 1) i sa (krivulja 2) primjenom $E_d -1,7$ V tijekom 1 s nakon koraka akumulacije. Krivulja 3 dobivena je u modelnom elektrolitu NaCl bez primijenjenog koraka desorpcije, $c = 0,55$ mol dm $^{-3}$, B) Ovisnost ΔI_c o t_a : (1) i (3) $E_a = -0,6$ V, $t_a = 60$ s; (2) $E_a = -0,6$ V, $t_a = 60$ s, $E_d = -1,7$ V, $t_d = 1$ s.

ACV parametri: $f = 77,35$ Hz, $\varphi = 90^\circ$.

4.1.2. HULIS-C na Hg elektrodi

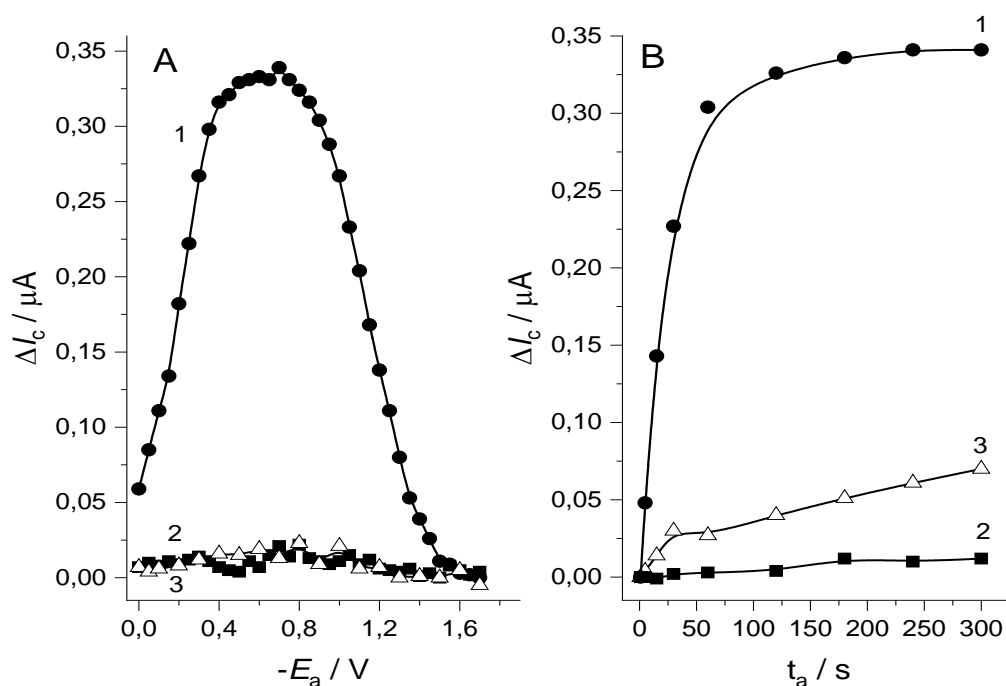
Povećanjem koncentracije HULIS-C od 0,05 mg dm $^{-3}$ do 5 mg dm $^{-3}$ smanjuje se K dvosloja uz elektrodu prilikom adsorpcije molekula te dolazi do smanjenja I_c (slika 15A i B), te se povećava θ površine elektrode (slika 15C). Pri koncentracijama višim od 1 mg dm $^{-3}$ dolazi do maksimalne θ elektrode. Za daljnja mjerenja HULIS-C odabrana je koncentracija 1 mg dm $^{-3}$.





Slika 15. A) AC voltamogrami morske HULIS-C u otopini $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, B) ovisnost I_c o koncentraciji HULIS-C te C) θ radne elektrode s dodatkom HULIS-C, uvjeti mjerenja: $E_a = -0,6 \text{ V}$, $t_a = 60 \text{ s}$.

Kod uzorka HULIS-C ($\gamma = 1 \text{ mg dm}^{-3}$) određene su ACV ΔI_c pri različitim E_a i ΔI_c pri najnegativnijem E_a od $-1,7 \text{ V}$ (slika 16A). Vidljiva je značajna adsorpcija HULIS-C u širokom rasponu potencijala od $-0,6$ do $-0,8 \text{ V}$ (krivulja 1), te gotovo potpuna desorpcija s površine elektrode primjenjujući $E_d -1,7 \text{ V}$ 1 s nakon akumulacije (krivulja 2), čime je dobiven isti rezultat kao i u modelnom elektrolitu NaCl u kojem nema dodanog HULIS-C (krivulja 3). Stupanj prekrivenosti površine postignut tijekom 1 s pri $-0,6 \text{ V}$ bez koraka desorpcije (krivulja 1) odgovara stupnju postignutom tijekom 120 s t_a uz korak desorpcije (krivulja 2, slika 16B), što dokazuje dobru desorpcijsku sposobnost HULIS-C sa živine elektrode primjenom $E_d -1,7 \text{ V}$.



Slika 16. A) ACV ΔI_c kod različitih E_a i I_c na negativnom potencijalu ($-1,7$ V) u otopini HULIS-C, $\gamma = 1 \text{ mg C dm}^{-3}$, bez (krivulja 1) i sa (krivulja 2) primjenom $E_d -1,7$ V tijekom 1 s nakon koraka akumulacije. Krivulja 3 dobivena je u modelnom elektrolitu NaCl bez primijenjenog koraka desorpcije, $c = 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$, B) Ovisnost ΔI_c o t_a : (1) i (3) $E_a = -0,6$ V, $t_a = 60$ s; (2) $E_a = -0,6$ V, $t_a = 60$ s, $E_d = -1,7$ V, $t_d = 1$ s.

Parametri ACV: $f = 77,35 \text{ Hz}$, $\varphi = 90^\circ$.

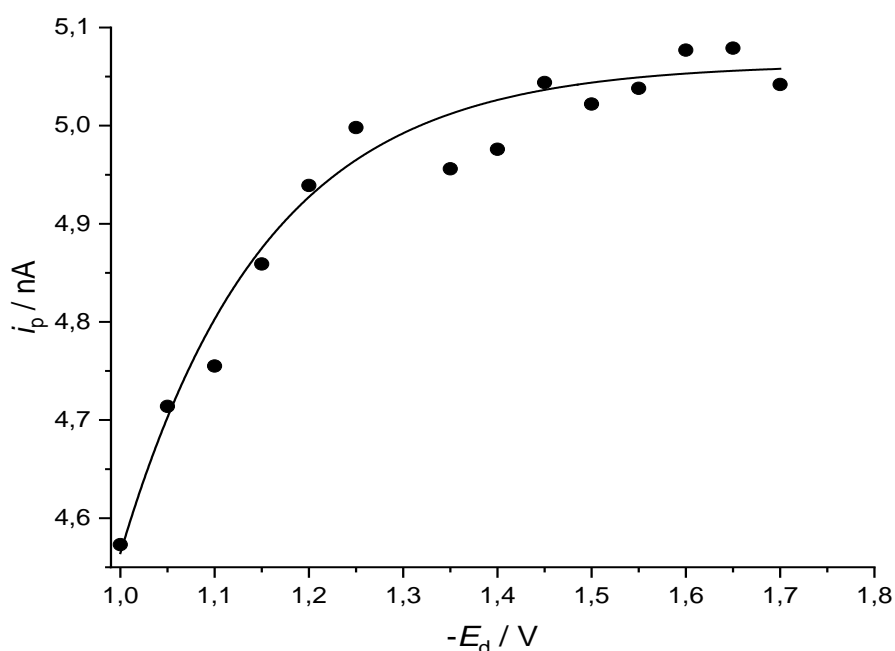
4.2. SRFA i HULIS-C kao interferencije u određivanju KKCu

Interferencije u kompleksometrijskim titracijama prilikom određivanja parametara KKCu u prirodnim vodenim uzorcima nastaju zbog adsorpcije prirodno prisutnih PAT na površinu radne elektrode. Adsorpcija PAT ometa korake redukcije Cu^{2+} -iona u amalgam i njihove reoksidacije što rezultira smanjenom osjetljivošću i deformacijom pika. Posljedično, negativan učinak utjecaja PAT je netočnost parametara specijacije.⁷ Primjenom negativnijih potencijala u kratkom vremenu (1-3 s) nakon koraka akumulacije dolazi do desorpcije PAT s površine elektrode čime je omogućen bolji odgovor elektrode i formiranje dobro definiranog pika. Prema rezultatima u prethodnom poglavlju (4.1), SRFA i HULIS-C, odabrane kao organske tvari relevantne za atmosferske lebdeće čestice u morskom području, dobro se

adsorbiraju na elektrodu, ali i desorbiraju s elektrode primjenom negativnog E_d . Također, za uklanjanje interferencija, prethodne studije su pokazale da neionski surfaktant T-X-100 dodan prirodnom vodenom uzorku s visokom koncentracijom otopljene organske tvari pomaže u dobivanju pouzdanih parametara KKCu.⁸ T-X-100 ima kompetitivni učinak na adsorpciju PAT, ali ne i na redoks procese Cu jer s njim ne stvara kompleks.⁴⁸ Dalje smo metodom DPASV istražili kako adsorpcijsko/desorpcijski procesi SRFA i HULIS-C utječu na redoks procese Cu.

4.2.1. Interferencije u određivanju KKCu u uzorku SRFA: primjena E_d i dodatak Triton-X-100

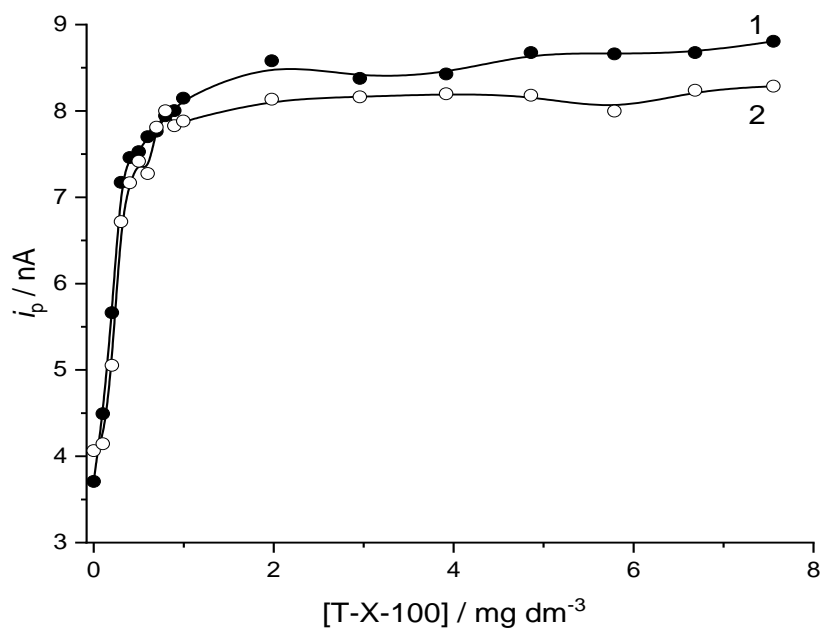
Primjena različitih E_d od $-1,0$ do $-1,7$ V u trajanju od 1 s tijekom koje je površina elektrode negativno nabijena uzrokuje desorpciju SRFA s površine elektrode.⁴⁹ Na E_d negativnijim od $-1,4$ V pik Cu^{2+} -iona je maksimalne visine pa je zato za daljnja mjerenja izabran $E_d = -1,4$ V (slika 17).



Slika 17. Promjena i_p bakra kod različitih E_d u uzorku SRFA, $\gamma(\text{SRFA}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$, osnovni elektrolit $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, $E_d = 1 - 1,7 \text{ V}$, $t_a = 1 \text{ s}$.

Nadalje, ispitan je utjecaj T-X-100 u rasponu koncentracija od 0,1 do 7 mg dm⁻³ na redoks procese Cu²⁺-iona u otopini 100x10⁻⁹ mol dm⁻³ Cu²⁺-iona te 1 mg dm⁻³ SRFA.

Vršna struja pika Cu²⁺-iona se naglo povećava do 1 mg dm⁻³ T-X-100 u oba eksperimenta (bez E_d i sa E_d , slika 18). Za sva daljnja ispitivanja korištena je koncentracija T-X-100 od 1 mg dm⁻³.



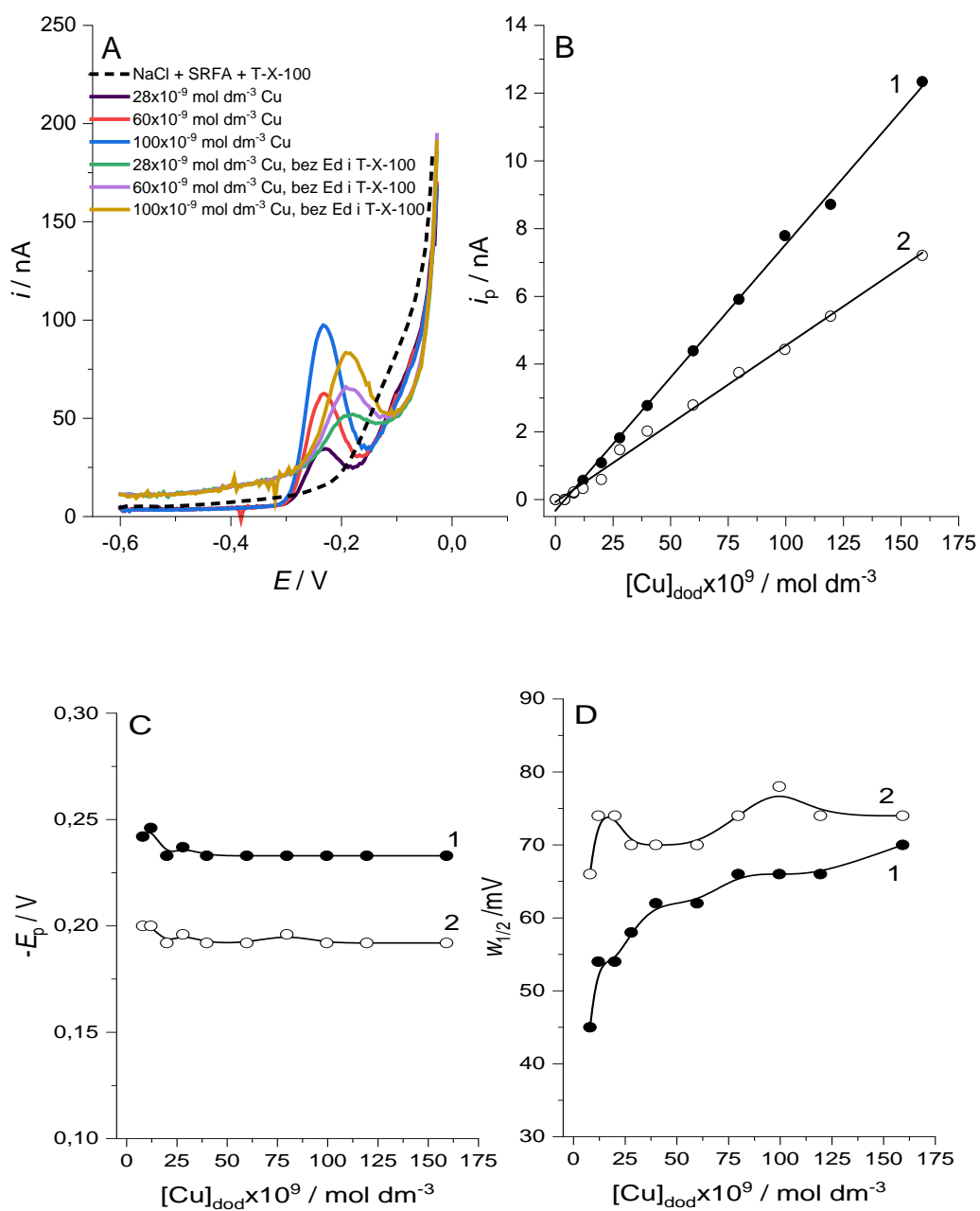
Slika 18. Ovisnost i_p o različitim masenim koncentracijama T-X-100 u 0,55 mol dm⁻³ NaCl, γ (SRFA) = 1 mg dm⁻³ te $[Cu^{2+}] = 100 \times 10^{-9}$ mol dm⁻³, dobiveni korištenjem koraka desorpcije, $E_d = -1,4$ V tijekom 1 s (krivulja 1) te bez koraka desorpcije pri $E_a = -0,6$ V i $t_a = 60$ s (krivulja 2).

Prema navedenim rezultatima proizlazi da se parametri KKCu u otopini SRFA mogu pouzdano određivati samo uz prisutstvo modelnog PAT-a T-X-100 i primjenom $E_d -1,4$ V 1 s. Da bi to potvrdili, proveli smo dvije kompleksometrijske titracije u uzorku SRFA: primjenom $E_d -1,4$ V 1 s i uz dodatak 1 mg dm⁻³ T-X-100, te bez E_d i bez dodatka T-X-100 (slika 19).

U mjerenjima s dodatkom T-X-100 i primjenom E_d pik bakra se pojavljuje na negativnijim potencijalima, $E_p \sim -0,24$ V, dok je bez tih uvjeta $E_p \sim -0,19$ V (slika 19A, C).

Pojavljivanje pika na negativnijem potencijalu znači da se oksidacija dešava kod energetski povoljnijih uvjeta za oksidaciju, pa je i sam pik bakra definiraniji i uži, s vrijednostima $w_{1/2} = 45 - 70$ mV (slika 19D).

Kod oba uvjeta mjerili smo visinu pika reoksidacije Cu u kompleksometrijskim titracijama otopine SRFA standardnom otopinom Cu^{2+} -iona te dobili linearni porast i_p Cu nakon dodatka 8×10^{-9} mol dm^{-3} standardne otopine (Slika 19B). Parametri KKCu su određeni iz rezultata dobivenih u mjerenjima s dodatkom T-X-100 i primjenom E_d u kojima su i_p bile više, a pik puno bolje definiran visinom i širinom. SRFA ima vrlo mali KKCu (4×10^{-9} mol dm^{-3}), nakon čega se sav dodani Cu^{2+} -ion u uzorku pojavljuje kao labilan (linearan dio kompleksometrijske titracije, slika 19B).



Slika 19. Titracija 1 mg dm⁻³ SRFA standardnom otopinom Cu²⁺-iona primjenom desorpcijskog koraka ($E_d = -1,4$ V i $t_d = 1$ s) i 1 mg dm⁻³ T-X-100 (krivulja 1) te bez desorpcijskog koraka i T-X-100 (krivulja 2): usporedba voltamograma (A), i_p (B), E_p (C), te $w_{1/2}$ (D).

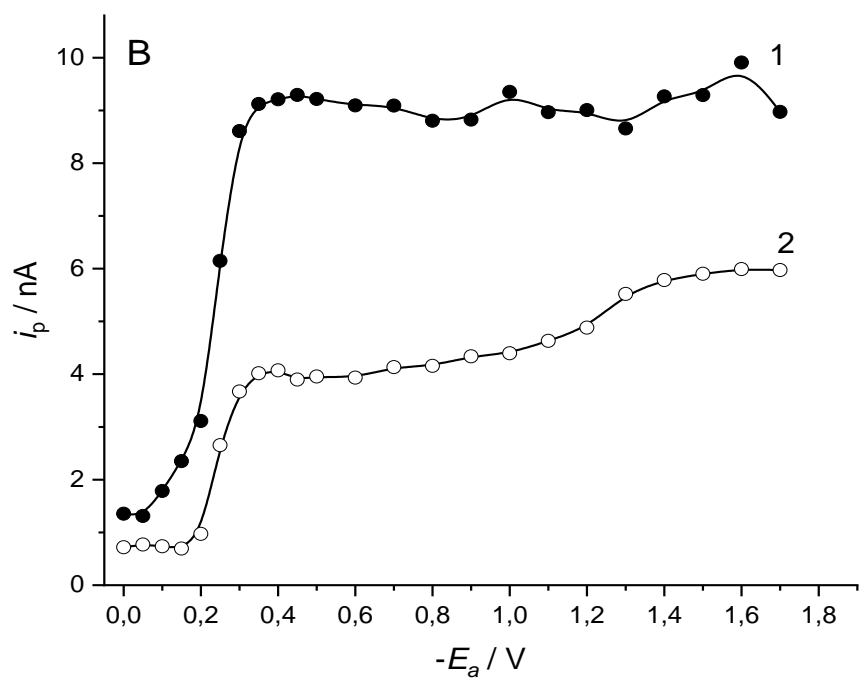
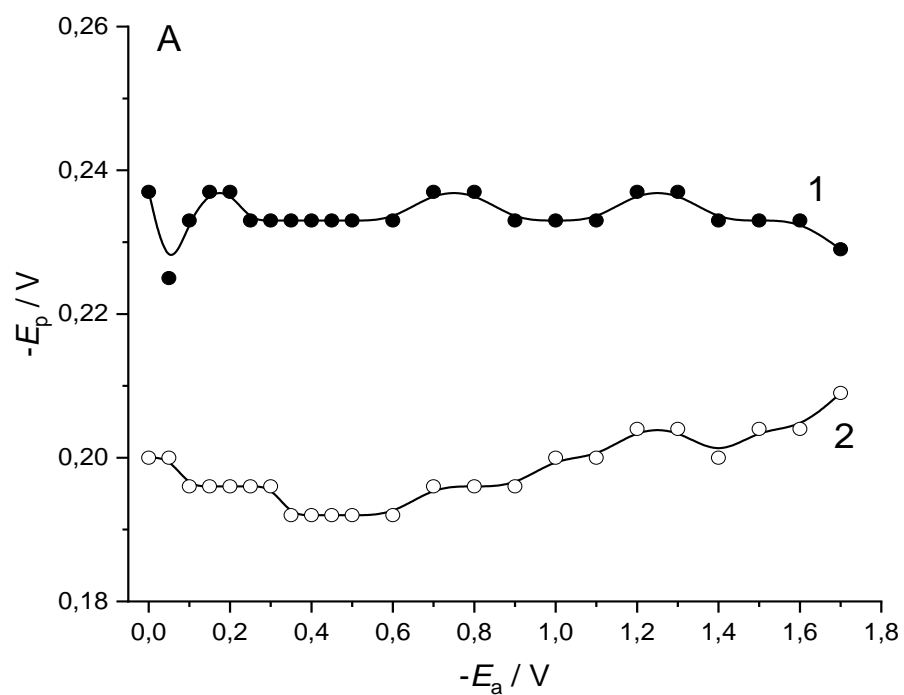
4.2.2. Pseudopolarografija

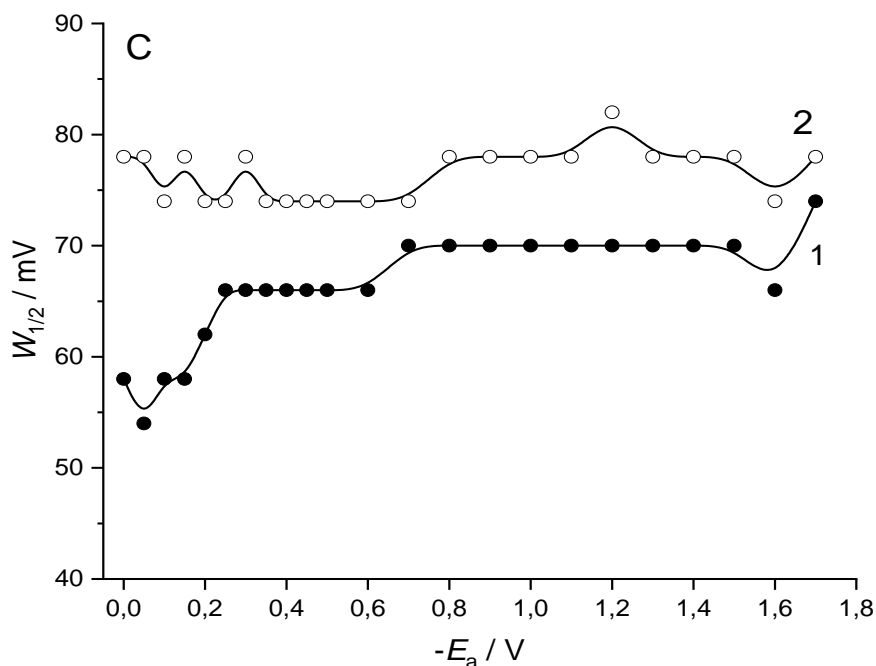
Pri određivanju parametara KKCu metodom DPASV važno je da se tijekom akumulacije ne reduciraju inertne kemijske vrsta Cu^{2+} -iona (organski ligandi), već samo labilne (anorganski ligandi i slobodni Cu^{2+} -ioni). Stoga je bitno odrediti pogodan E_a na kojem dolazi do redukcije samo labilnih vrsta. Navedeni potencijal određuje se pseudopolarografijom, mjerenjem ovisnosti i_p Cu^{2+} -iona o E_a .³⁶

Pokusi pseudopolarografije su provedeni u otopini 1 mg dm^{-3} SRFA za $100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -iona primjenom $E_d = -1,4 \text{ V}$ 1 s i dodatka 1 mg dm^{-3} T-X-100 (pseudopolarogram 1, slika 20) te bez E_d i dodatka T-X-100 (pseudopolarogram 2, slika 20) da bi ispitali utjecaj adsorpcije SRFA na oblik pseudopolarograma Cu^{2+} -iona.

U uvjetima za pseudopolarogram 1 dobiven je jedan dobro definiran val, a u uvjetima pseudopolarograma 2 dva vala (slika 20B). Prvi val oko potencijala $-0,2 \text{ V}$ odgovara redukciji labilnih vrsta Cu^{2+} -iona, a drugi val oko $-1,2 \text{ V}$ je vjerojatno posljedica površinskih kompleksa SRFA i Cu^{2+} -iona na Hg elektrodi koji ne postoje u otopini u mjerljivoj količini jer nisu detektirani u pseudopolarogramu 1.⁷ Kod pseudopolarograma 1 uočava se širok plato u rasponu potencijala od $-0,4$ do $-1,7 \text{ V}$ što ukazuje da u navedenom rasponu potencijala nema redukcije niti inertnih Cu^{2+} -ion vrsta niti površinskih reakcija.

Adsorbirani sloj SRFA (pseudopolarogram 2) ima značajan utjecaj na sva tri parametra (E_p , i_p i $w_{1/2}$). Adsorpcija SRFA uočena je kod svih E_a u pseudopolarogramu 1 pa su i_p pseudopolarograma 2 niže nego kod pseudopolarograma 1. Zbog snažne interakcije bakra s adsorbiranom SRFA dolazi do stvaranja kinetički labilnih kompleksa tijekom reoksidacijske reakcije. Posljedice zbog adsorbiranog sloja SRFA vidljive su u pomacima E_p prema manje negativnim vrijednostima (slika 20A, pseudopolarogram 2 u odnosu na pseudopolarogram 1). Osim toga, pikovi su širi na polovici visine i slabije definirani (slika 20C, pseudopolarogram 2 u odnosu na pseudopolarogram 1).



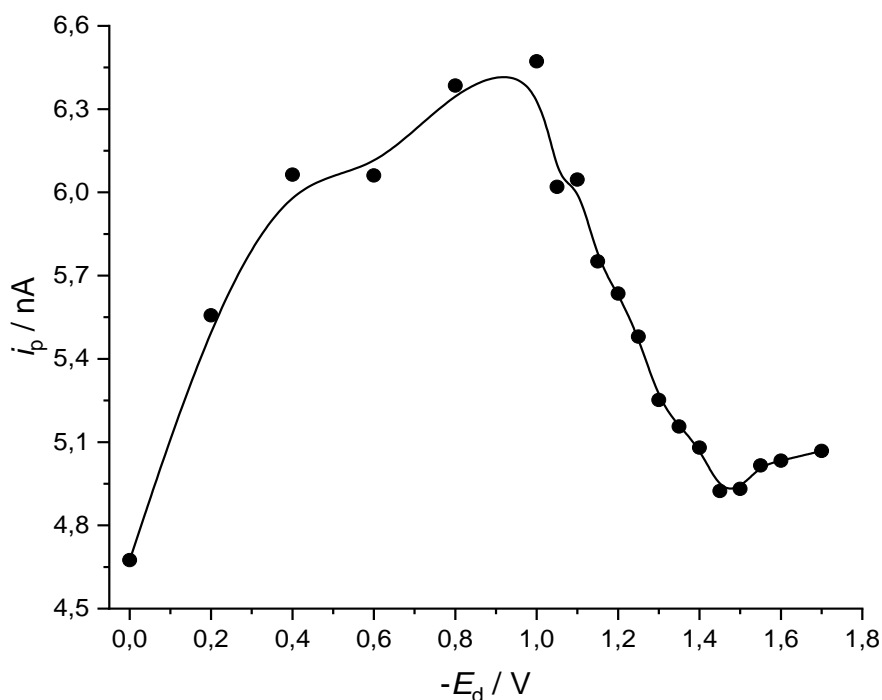


Slika 20. Usporedba pseudopolarograma bakra u uzorku SRFA, $\gamma = 1 \text{ mg dm}^{-3}$, dobivenih uz desorpcijski korak ($E_d = -1,4 \text{ V}$, $t_d = 1 \text{ s}$) i dodatak 1 mg dm^{-3} T-X-100 (krivulja 1) te bez koraka desorpcije i T-X-100 (krivulja 2), očitanjem E_p (A), i_p (B) i $w_{1/2}$ (C) na različitim E_a . Za oba pseudopolarograma je korištena $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina NaCl te $[\text{Cu}^{2+}] = 100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$.

4.2.3. Interferencije u određivanju KKCu za HULIS-C: primjena E_d i dodatak Triton-X-100

U otopini HULIS-C je također ispitan utjecaj različitih E_d i koncentracija T-X-100 na reoksidacijski pik Cu tj. adsorbirani interferencijski sloj HULIS-C.

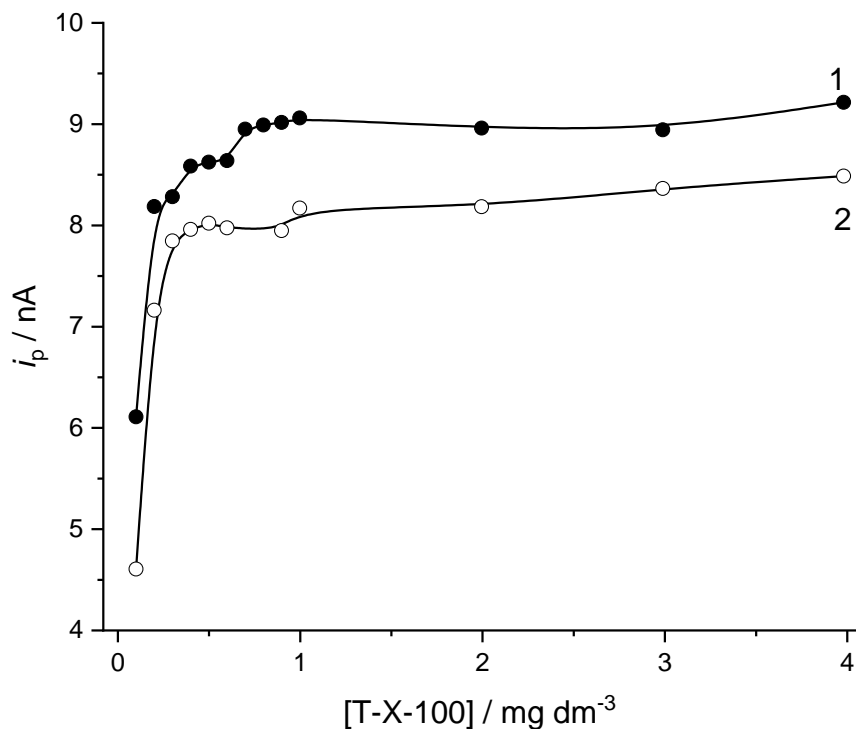
Mjerenja su se provodila u rasponu $E_d = 0$ do $-1,7 \text{ V}$, a najviši pikovi dobiveni su primjenom E_d od $-0,4 \text{ V}$ do $-1,2 \text{ V}$ (slika 21). Za daljnja mjerenja vezana za parametre KKCu izabran je $E_d = -1,2 \text{ V}$.



Slika 21. Ovisnost i_p bakra o E_d u uzorku HULIS-C, $\gamma(\text{HULIS-C}) = 1 \text{ mg C dm}^{-3}$, osnovni elektrolit $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, $t_a = 1 \text{ s}$.

Slika 22 prikazuje titracijsku krivulju otopine 1 mg dm^{-3} HULIS-C i $100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -ion standardnom otopinom T-X-100 u rasponu koncentracija od $0,1$ do 7 mg dm^{-3} uz primjenu $E_d = -1,2 \text{ V}$ (krivulja 1), te bez primijenjenog desorpcijskog koraka (krivulja 2).

Opaža se porast i_p bakra do koncentracije od 1 mg dm^{-3} T-X-100 te se povećanjem koncentracije T-X-100 više ne mijenja kod obje krivulje. Primjenom $E_d = -1,2 \text{ V}$ uočava se veća i_p bakra (kod krivulje 1), jer je desorpcijom HULIS-C s površine elektrode omogućeni i/ili olakšani redoks procesi Cu^{2+} -iona. Za daljnja mjerenja odabrana je koncentracija T-X-100 od 1 mg dm^{-3} .

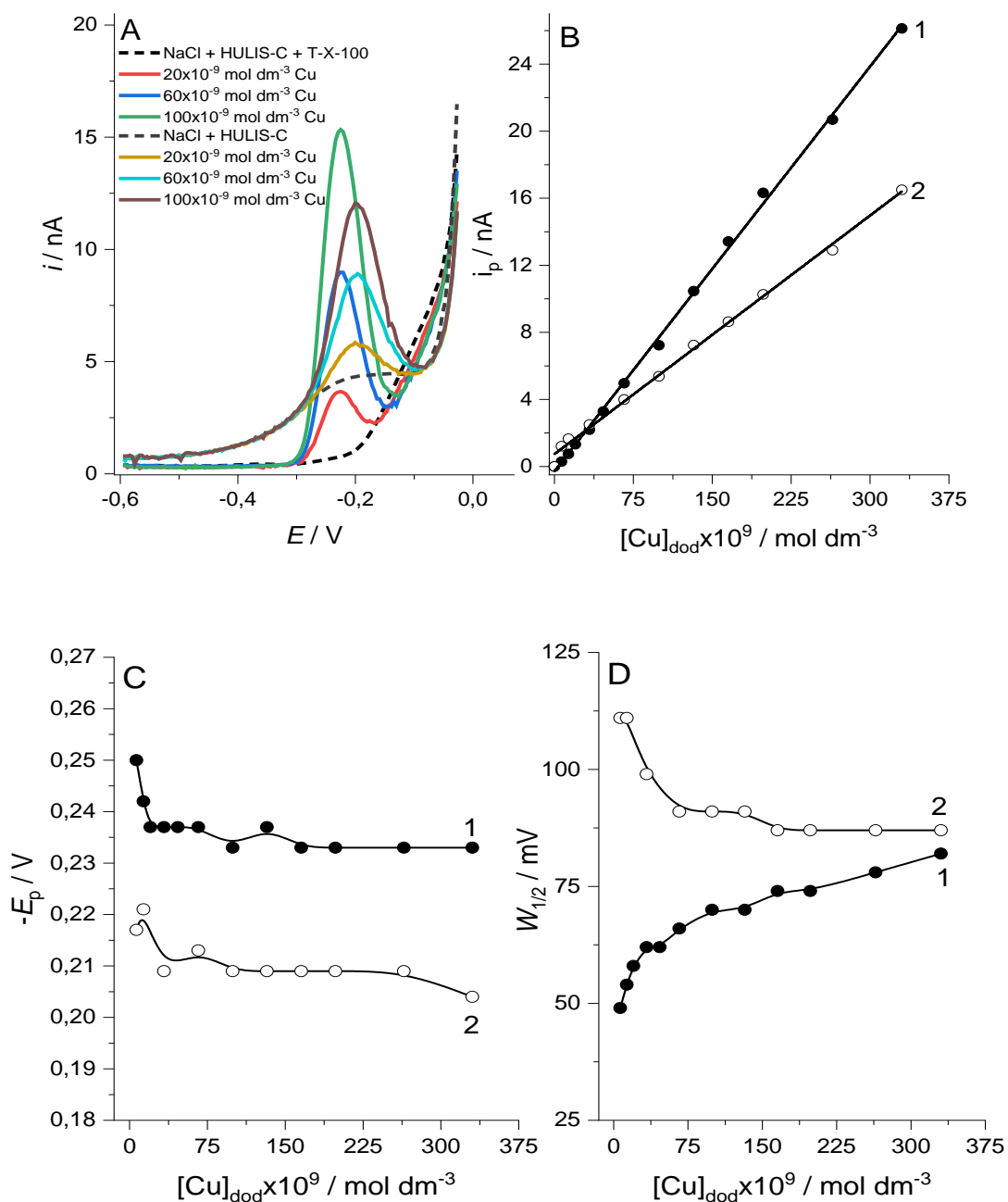


Slika 22. Ovisnost i_p Cu^{2+} -iona o različitim masenim koncentracijama T-X-100 u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, $\gamma(\text{HULIS-C}) = 1 \text{ mg C dm}^{-3}$ te $[\text{Cu}^{2+}] = 100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, dobiveni korištenjem koraka desorpcije, $E_d = -1,2 \text{ V}$ tijekom 1 s (krivulja 1) te bez koraka desorpcije (krivulja 2), $E_a = -0,6 \text{ V}$ i $t_a = 60 \text{ s}$.

Sa (krivulje 1) i bez (krivulje 2) korištenja prethodno određenog $E_d = -1,2 \text{ V}$ i 1 mg dm^{-3} T-X-100 napravljene su kompleksometrijske titracije za određivanje KKCu u uzorku HULIS-C (slika 23).

Desorpcijski korak i dodatak T-X-100 pomiče pik Cu^{2+} -iona prema negativnijim vrijednostima E_p (slika 23A, C). Međutim zbog interakcije bakra s ligandima iz HULIS-C u adsorbiranom sloju, redoks procesi Cu^{2+} -iona su otežani pa se pik bakra nalazi na manje negativnom E_p (krivulja 2, slika 23A, C). Osim pomaka pika, $w_{1/2}$ je manja zbog uklanjanja interferencija i formiranja dobro definiranog pika korištenjem E_d i T-X-100 (slika 23D, krivulja 1), što nije slučaj kod krivulje 2.

U kompleksometrijskim titracijama uočava se da se već prvi dodatak standardne otopine bakra ($4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$) nalazi izvan područja kapaciteta, odnosno uzorak HULIS-C u odabranim mjernim uvjetima ($t_a = 120 \text{ s}$) nema kapacitet za vezanjem koncentracije Cu^{2+} -iona više od $4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ pa je sav dodani bakar u uzorku HULIS-C prisutan kao labilan (slika 23B). Također su, kao i u slučaju sa SRFA, dobivene više struje pikova (krivulja 1) uz primjenu desorpcijskog koraka i dodatka T-X-100 koji kompetitivno desorbiraju HULIS-C s elektrode, što nije slučaj kod krivulje 2.

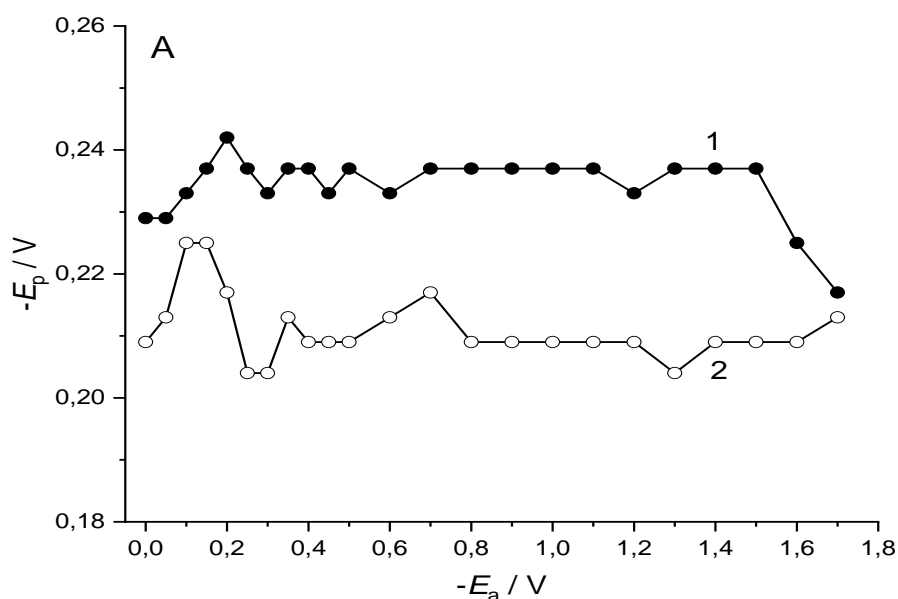


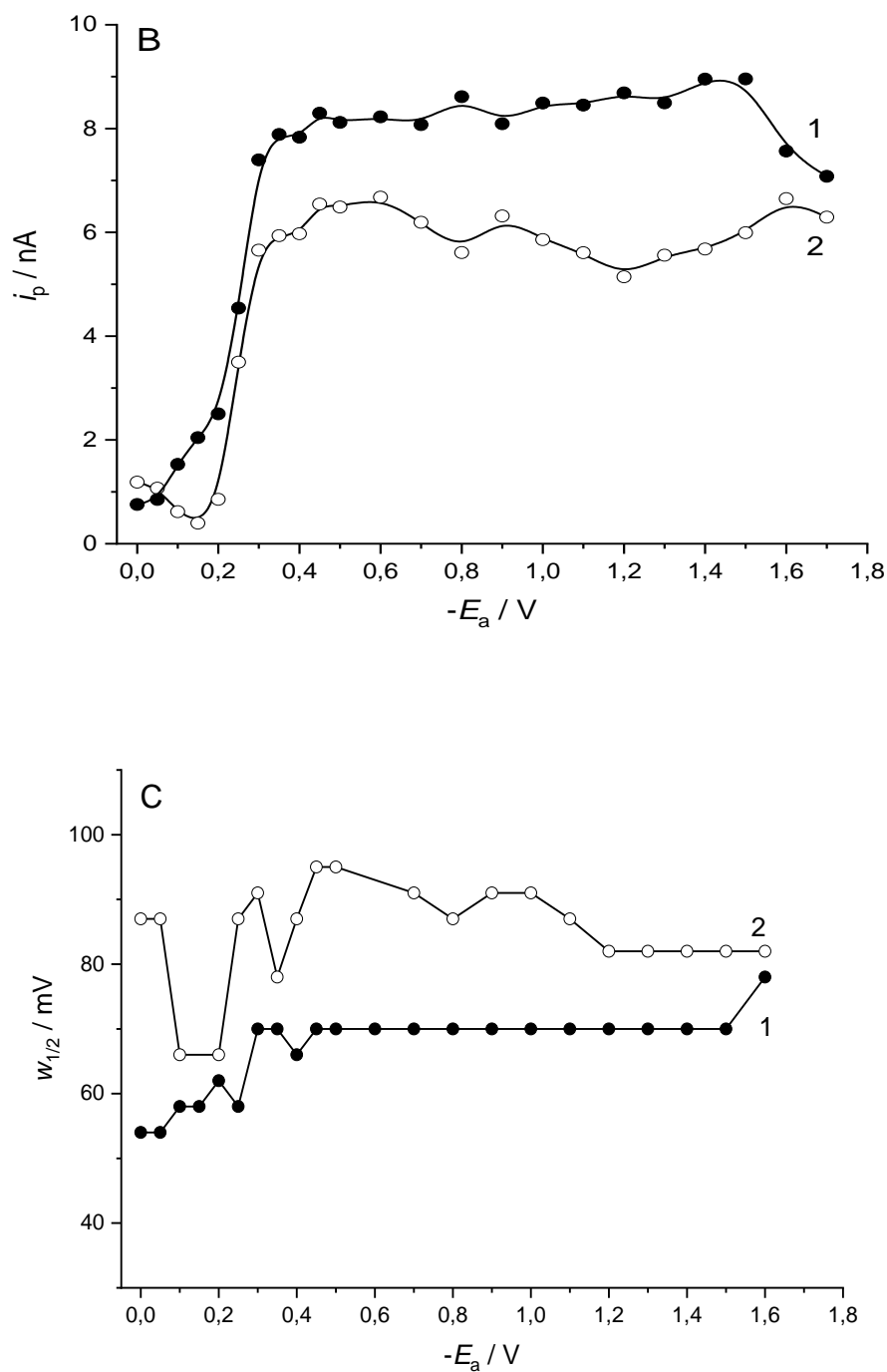
Slika 23. Titracija HULIS-C standardnom otopinom Cu^{2+} -iona primjenom desorpcijskog koraka ($E_d = -1$ V i $t_d = 1$ s) i T-X-100 (krivulja 1) te bez desorpcijskog koraka i T-X-100 (krivulja 2): usporedba voltamograma (A), i_p (B), E_p (C), te $w_{1/2}$ (D). U mjerenju je korišten $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, $\gamma(\text{HULIS-C}) = 1 \text{ mg C dm}^{-3}$, $\gamma(\text{T-X-100}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$.

4.2.4. Pseudopolarografija

Istražen je utjecaj adsorpcije HULIS-C na živinu elektrodu na pseudopolarogram bakra u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, uspoređujući pseudopolarograme dobivene primjenom $E_d = -1,2 \text{ V}$ i dodatkom 1 mg dm^{-3} T-X-100 (pseudopolarogram 1) te bez primjene E_d i dodatka T-X-100 (pseudopolarogram 2, slika 24).

U oba slučaja dobiven je jedan dobro definiran val oko $-0,25 \text{ V}$ koji odgovara redukcijском valu labilnih Cu^{2+} -iona. Daljnjom promjenom potencijala na negativnije vrijednosti uočava se širok plato koji ukazuje da u navedenom rasponu potencijala nema redukcije bakrovih vrsta. Adsorbirani sloj HULIS-C ima značajan utjecaj na sva tri voltametrijska parametra: pikovi su na manje negativnijim E_p , i_p su manje, a pikovi su širi i time lošije definirani.



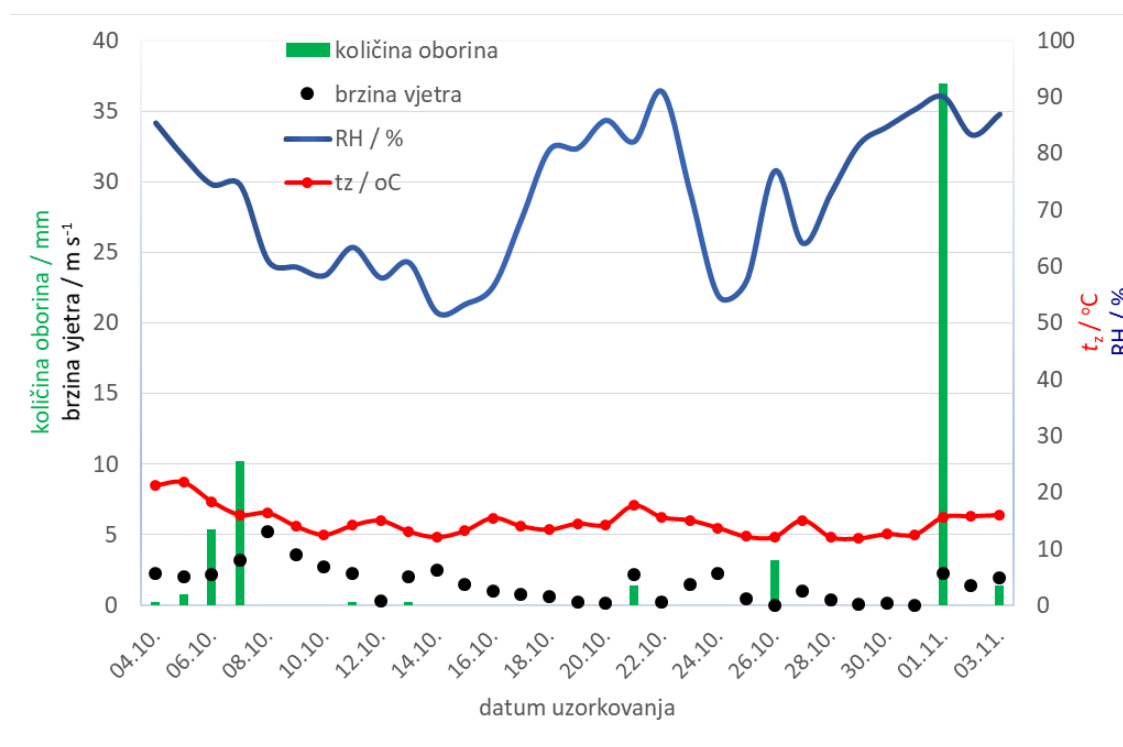


Slika 24. Usporedba pseudopolarograma bakra u uzorku HULIS-C, $\gamma = 1 \text{ mg C dm}^{-3}$, dobivenih uz desorpcijski korak ($E_d = -1 \text{ V}$, $t_d = 1 \text{ s}$) i dodatak T-X-100 od 1 mg dm^{-3} (krivulja 1) te bez koraka desorpcije i T-X-100 (krivulja 2), konstruiranih očitanjem E_p (a), i_p (b) i $w_{1/2}$ (c). Za oba pseudopolarograma je korištena $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina NaCl te $[\text{Cu}^{2+}] = 100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$.

4.3. Prirodni uzorci

4.3.1. Meteorološki uvjeti u razdoblju 4.10.-3.11.2021. na području NP Brijuni

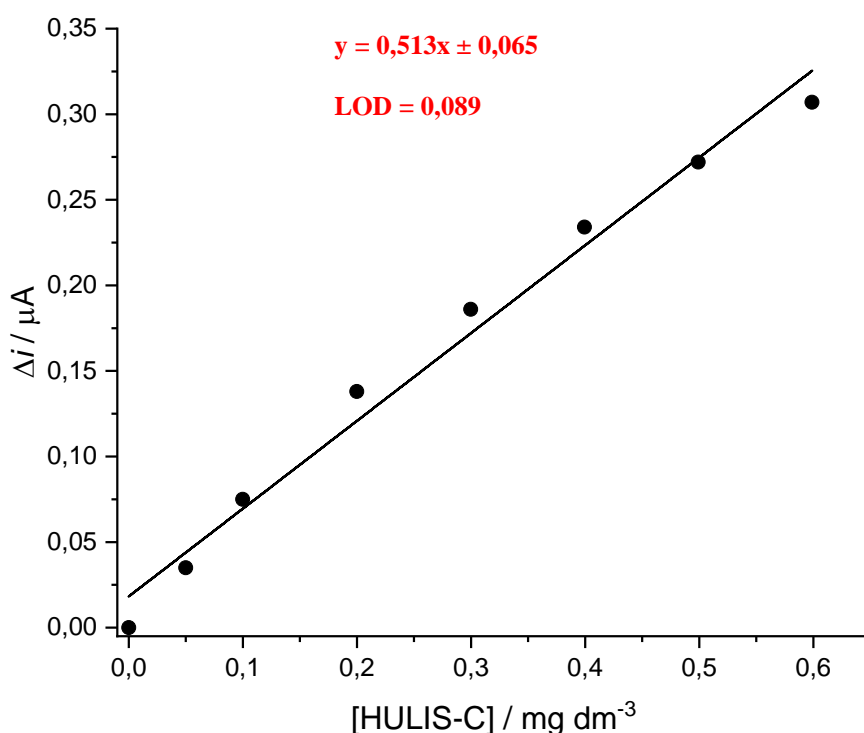
Na slici 25. predstavljeni su rezultati mjerenja količine oborina, temperature zraka, brzine vjetra i RH u periodu od mjesec dana na području NP Brijuni. Minimalna temperatura zraka zabilježena je 29.10.2021. i iznosila je 11,88 °C, dok je najviša temperatura zabilježena 5.10.2021. i iznosila je 21,8 °C, a brzine vjetra u navedenom periodu bile su od 0,13 m s⁻¹ (12.10.2021.) do 5,2 m s⁻¹ (8.10.2021.). Tijekom tog razdoblja zabilježena je količina oborina u rasponu od 0,2 do 37 mm. Prema podatcima na slici 25. vidljiv je utjecaj oborina na RH, čije su vrijednosti manje u odsutnosti oborina, dok su njihovom pojavom sve veće, i to u rasponu od 51,83 % (14.10.2021.) do 90,97 % (22.10.2021.). Utjecaj količine oborina na KKCu parametara u atmosferskim uzorcima diskutiran je u poglavlju o prirodnim uzorcima.



Slika 25. Vremenska promjenjivost meteoroloških parametara na području NP Brijuni.

4.3.2. Otopljena organska tvar u prirodnim uzorcima

Organski spojevi poput HULIS, koji zbog svojih površinski aktivnih svojstava mogu biti važni u raznim atmosferskim kemijskim procesima, predloženi su kao modelna PAT za kvantifikaciju atmosferskih vodotopljivih organskih spojeva lebdećih čestica, kiše i UTT. Koncentracija PAT u prirodnim uzorcima kiše određena je AC voltametrijom (izvan faze).⁴³ Glavna prednost korištenja navedene metode je izravna primjena na uzorcima, bez potrebe za bilo kakvom prepripremom uzorka. ACV omogućuje izravno mjerenje parametara električnog dvosloja, a zauzvrat, korištenjem HULIS-C koji se snažno adsorbira na površini Hg elektrode, koncentracije organskih tvari u različitim prirodnim uzorcima mogu se odrediti i izraziti kao ekvivalenti koncentracije HULIS-C (Slika 26). Najbolji rezultati postižu se primjenom E_a koji je unutar područja maksimalne adsorpcije organske tvari na površinu elektrode. Za mjerenja je izabran potencijal od $-0,6$ V.



Slika 26. ACV baždarni pravac za HULIS-C.

4.3.2.1. Atmosferske lebdeće čestice

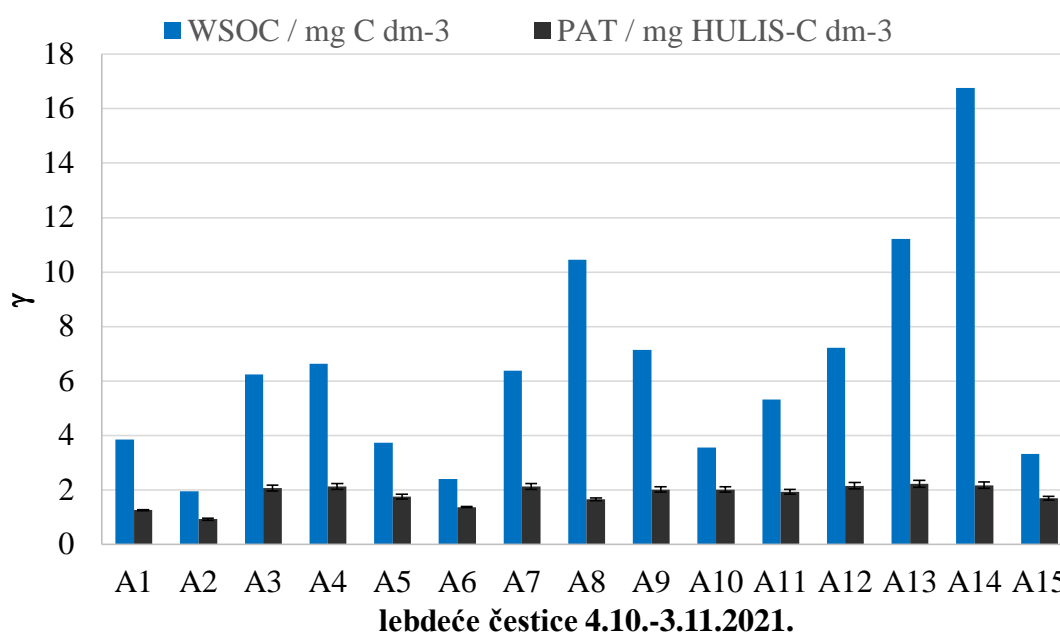
U tablici 1 i na slici 27. predstavljani su rezultati mjerenja za pH, WSOC, PAT te mase čestica koja se istaložila na filtere uzorkovane u periodu od mjesec dana na području NP Brijuni. Količine prikupljenih lebdećih čestica su u rasponu od 0,385 (14.10. – 16.10., A6) do 2,245 mg (30.10. – 1.11., A14), a u vodotopljivoj frakciji uzoraka je izmjeren pH od 4,70 do 6,27. Vrijednosti WSOC-a bile su između 1,954 – 16,762 mg C dm⁻³, a koncentracija PAT od 0,935 do 2,227 eq. mg HULIS-C dm⁻³.

Usporedbom meteoroloških podataka o količini oborina (slika 25) s masom čestica (tablice 1), uočava se smanjeno taloženje lebdećih čestica na filterima zbog oborina koje su isprale atmosferske čestice, dok je u nedostatku oborina uočena veća količina istaloženih lebdećih čestica. Stoga se iz prikazanih rezultata (tablica 1) može zaključiti da lebdeće čestice tijekom čijih uzorkovanja nije bilo oborina osim veće mase imaju i veću koncentraciju WSOC i PAT u vodotopljivoj frakciji.

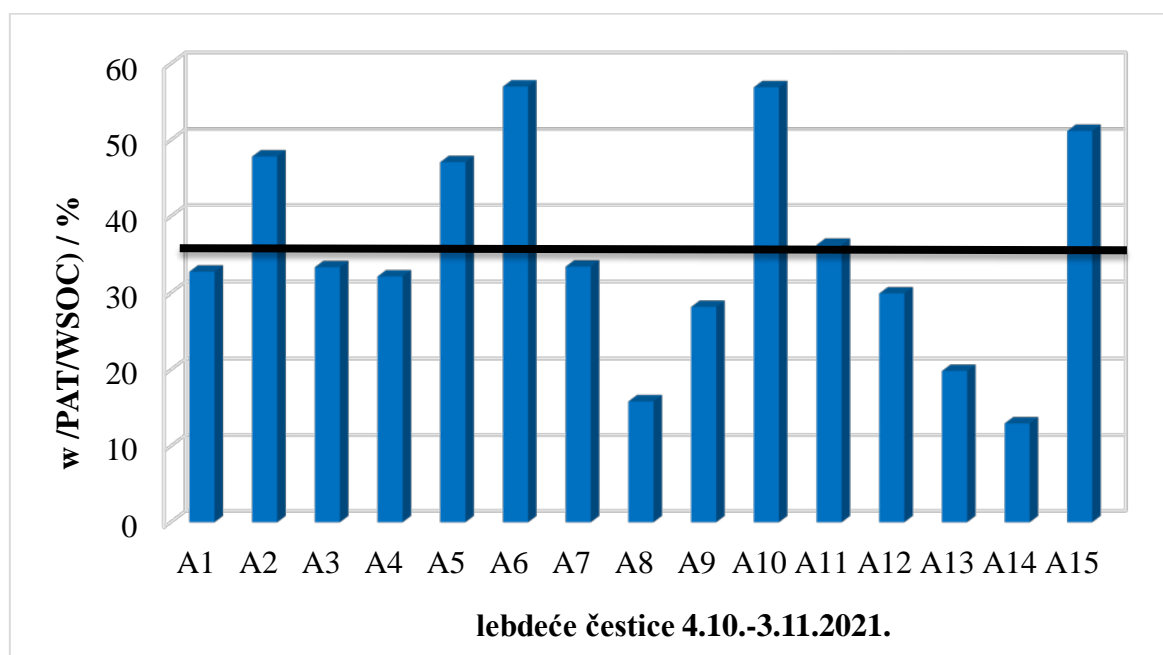
Maseni udio PAT u WSOC je između 13 % (A14) i 57 % (A6) (slika 28), što znači da bi količina prisutnih PAT mogla predstavljati interferencije u kompleksometrijskim titracijama te da je potrebno primijeniti korake koji će smanjiti takve interferencije.

Tablica 1. Datum uzorkovanja, mase čestica, pH, WSOC i PAT za sve ispitane uzorke lebdećih čestica prikupljene na području NP Brijuni.

DATUM UZORKOVANJA	UZORAK	pH	m(čestica) / mg	γ (WSOC)/ mg C dm ⁻³	γ (PAT)/ eq. mg HULIS- C dm ⁻³
4.10.2021. - 6.10.2021.	A1	6,27	1,505	3,854	1,263 ± 0,015
6.10.2021.- 8.10.2021.	A2	6,00	0,490	1,954	0,935 ± 0,040
8.10.2021. - 10.10.2021.	A3	5,46	0,545	6,246	2,083 ± 0,108
10.10.2021. - 12.10.2021.	A4	5,68	1,735	6,642	2,135 ± 0,112
12.10.2021. – 14.10.2021.	A5	5,91	0,445	3,742	1,763 ± 0,080
14.10.2021. – 16.10.2021.	A6	5,74	0,385	2,415	1,377 ± 0,024
16.10.2021. – 18.10.2021.	A7	5,51	0,730	6,386	2,135 ± 0,112
18.10.2021. – 20.10.2021.	A8	-	2,075	10,458	1,659 ± 0,054
20.10.2021. – 22.10.2021.	A9	5,97	1,680	7,15	2,019 ± 0,100
22.10.2021. – 24.10.2021.	A10	5,50	0,745	3,554	2,023 ± 0,104
24.10.2021. – 26.10.2021.	A11	6,29	0,870	5,334	1,935 ± 0,092
26.10.2021. – 28.10.2021.	A12	5,48	1,135	7,23	2,163 ± 0,116
28.10.2021. – 30.10.2021.	A13	5,00	1,965	11,218	2,227 ± 0,124
30.10.2021. – 1.11.2021.	A14	4,70	2,245	16,762	2,175 ± 0,116
1.11.2021. – 3.11.2021.	A15	5,87	1,330	3,326	1,703 ± 0,072



Slika 27. Koncentracije WSOC i PAT u vodenoj frakciji lebdećih čestica.



Slika 28. Maseni udio PAT u WSOC lebdećih čestica. Crna linija predstavlja srednju vrijednost.

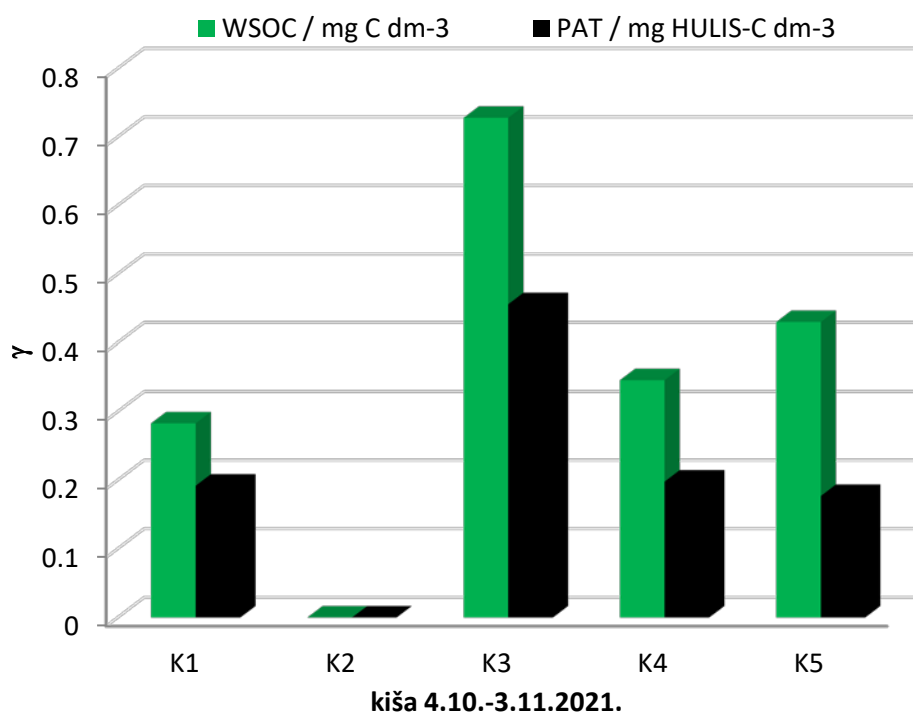
4.3.2.2. Kiša

Volumen prikupljene kiše, pH, koncentracije WSOC i PAT u 5 uzoraka kiše prikazani su u tablici 2 i na slici 29. Zbog nedostatka oborina u razdoblju uzorkovanja od 10.10. - 16.10.2021., daljnja ispitivanja na uzorku K2 nije bilo moguće provesti. Tijekom ostalih perioda uzorkovanja prikupljeno je između $68,5 \text{ cm}^{-3}$ do 980 cm^{-3} , a raspon pH vrijednosti bio je od 5,25 do 6,13. Vrijednosti WSOC-a bile su između $0,283 - 0,728 \text{ mg C dm}^{-3}$, a koncentracija PAT od 0,177 do $0,456 \text{ eq. mg HULIS-C dm}^{-3}$. Najveća koncentracija WSOC-a i PAT-a određena je u uzorku K3 (16.10.2021.- 22.10.2021.).

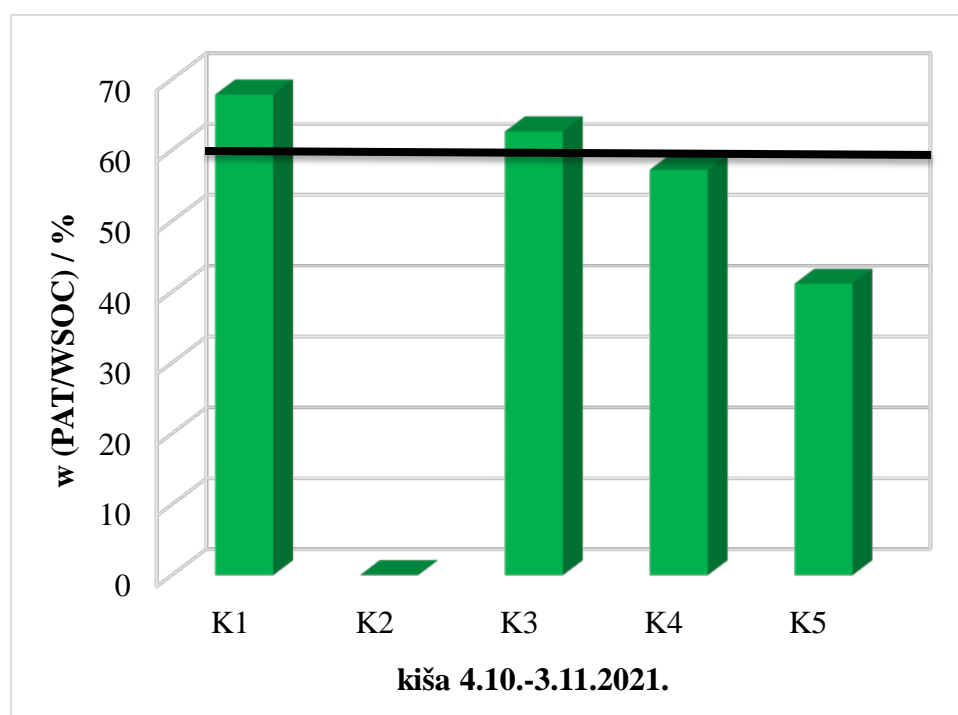
Udio PAT u WSOC je bio od 41,2 % (K5) do 67,8 % (K1) (slika 30), što znači da bi količina prisutnih PAT mogla predstavljati značajne interferencije u kompleksometrijskim titracijama uzoraka kiše te da je potrebno primijeniti korake koji će smanjiti takve interferencije.

Tablica 2. Datum uzorkovanja, volumen prikupljenih oborina, pH, DOC i PAT za uzorke kiše prikupljene u razdoblju od mjesec dana na području NP Brijuni.

DATUM UZORKOVANJA	UZORAK	V(uzorka) / cm^{-3}	pH	$\gamma(\text{PAT})/$ eq. mg HULIS- C dm^{-3}	$\gamma(\text{WSOC})/$ mg C dm^{-3}
4.10.2021. - 10.10.2021.	K1	535	5,3	$0,192 \pm 0,060$	0,283
10.10.2021. - 16.10.2021.	K2	0	-	-	-
16.10.2021. - 22.10.2021.	K3	68,5	6,13	$0,458 \pm 0,062$	0,728
22.10.2021. - 28.10.2021.	K4	110,5	5,96	$0,198 \pm 0,059$	0,346
28.10.2021. - 3.11.2021.	K5	980	5,25	$0,177 \pm 0,053$	0,43



Slika 29. Koncentracije WSOC i PAT u prikupljenim uzorcima kiše.



Slika 30. Maseni udio PAT u WSOC kiše. Crna linija predstavlja srednju vrijednost.

4.3.2.3. Ukupna taložna tvar

Tablica 3 prikazuje prikupljene volumene ukupnog atmosferskog taloženja, pH vodotopljivih frakcija, PAT te WSOC za 6 uzoraka UTT s područja NP Brijuni. Zbog nedostatka mokrog taloženja u razdoblju uzorkovanja od 4.10.- 28.10.2021., uzorcima UTT1 – UTT4 dodana je MQ voda kako bi se otopila suhu komponenta taloženja i provela daljnja mjerenja. Prikupljene količine mokrog taloženja u ostalim uzorcima bile su 193 cm⁻³ (UTT5) do 209,5 cm⁻³ (UTT6). Vrijednosti pH u uzorcima bile su između 5,7 (UTT3) i 6,28 (UTT1).

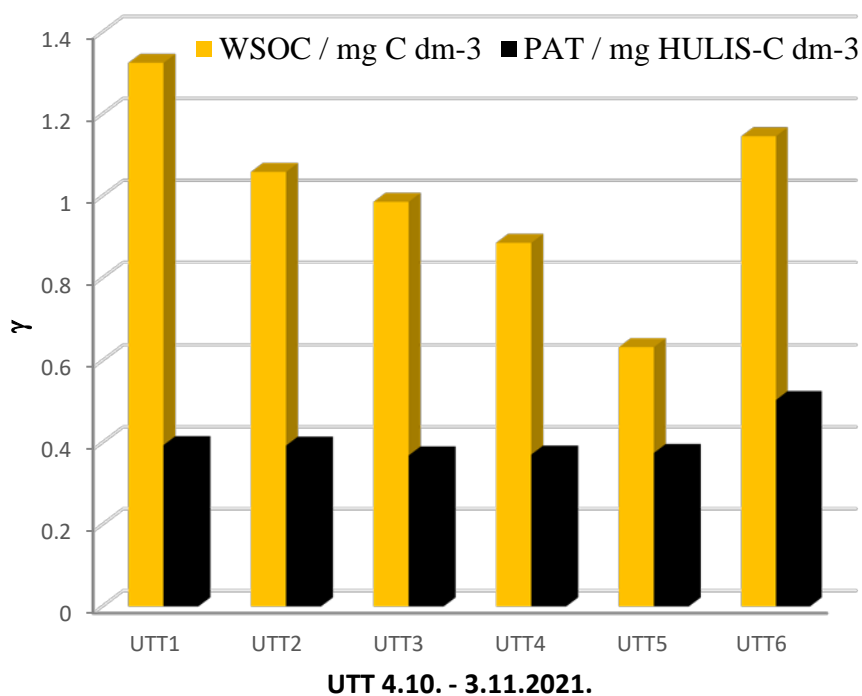
Slika 31 prikazuje koncentracije WSOC i PAT u 6 različitih uzoraka UTT. Koncentracije WSOC kretale su se od 0,633 mg C dm⁻³ (UTT5) i 1,325 mg C dm⁻³ (UTT1), dok je koncentracija PAT bila između 0,369 (UTT3) do 0,504 eq. mg HULIS-C dm⁻³ (UTT6).

Udio PAT u WSOC bio je od 29,7 % (UTT1) do 59,2 % (UTT5) (slika 32), što znači da bi količina prisutnih PAT mogla predstavljati interferencije u kompleksometrijskim titracijama uzoraka UTT te da je potrebno primijeniti korake koji će smanjiti takve interferencije.

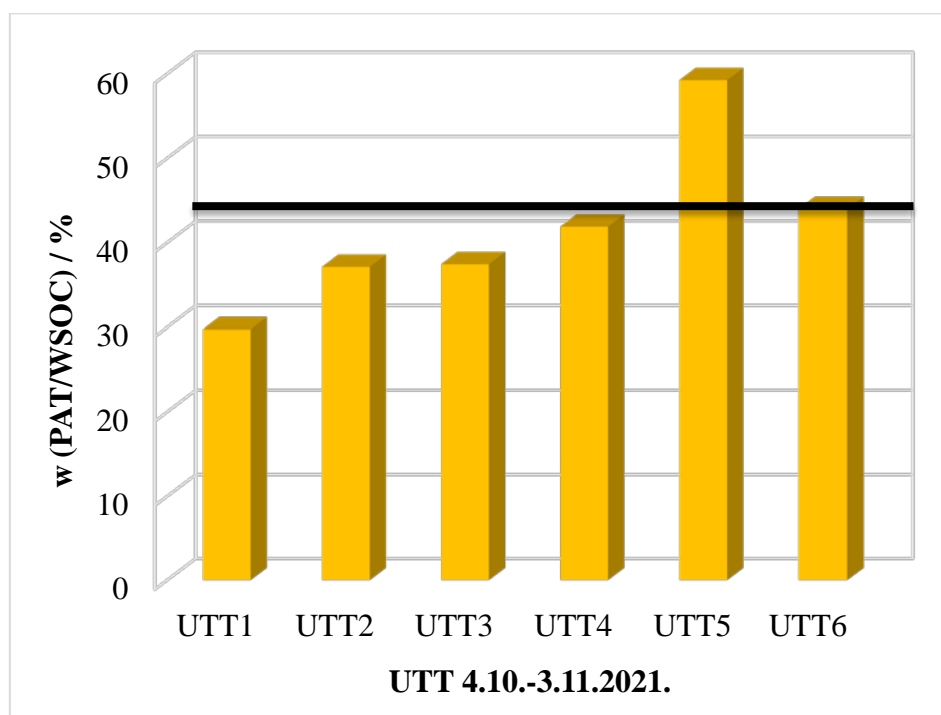
Tablica 3. Datum uzorkovanja, volumen uzorka, pH, WSOC te PAT za uzorke UTT prikupljene na području NP Brijuni.

DATUM UZORKOVANJA	UZORAK	V(uzorka) / cm ⁻³	pH	γ (PAT) / mg HULIS-C dm ⁻³	γ (WSOC) / mg C dm ⁻³
4.10.2021. - 10.10.2021.	UTT1	100*	6,28	0,394 ± 0,059	1,325
10.10.2021.-16.10.2021.	UTT2	100*	5,75	0,393 ± 0,059	1,059
16.10.2021. - 22.10.2021.	UTT3	100*	5,7	0,369 ± 0,058	0,986
22.10.2021. - 28.10.2021.	UTT4	100*	6,06	0,371 ± 0,05	0,886
28.10.2021. - 3.11.2021.	UTT5	193	5,59	0,375 ± 0,059	0,633
4.10.2021. – 3.11.2021.	UTT6	209,5	5,95	0,504 ± 0,058	1,146

*dodana Milli-Q voda



Slika 31. Koncentracija WSOC i PAT u uzorcima UTT prikupljenih na području NP Brijuni.



Slika 32. Maseni udio PAT u WSOC uzoraka UTT. Crna linija predstavlja srednju vrijednost.

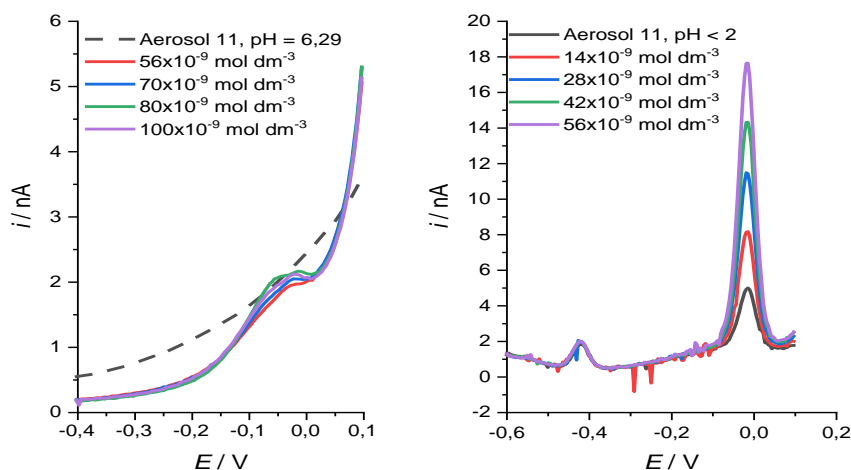
4.3.3. Kapacitet kompleksiranja bakra u prirodnim uzorcima

KKCu se koristi kao metoda za karakterizaciju prirodnih vodenih uzoraka, bilo kao parametar u specijaciji bakra ili karakterizaciji otopljene organske tvari. Kako bi se izbjegle interferencije zbog prisutnosti prirodnih PAT koji prosječno čine 35,7 % udjela u WSOC u vodotopljivoj frakciji lebdećih čestica, 57,2 % u uzorcima kiše te 41,6 % u uzorcima UTT-a (slike 28, 30 i 32), prilikom određivanja parametara KKCu primijenjen je korak desorpcije te dodatak neionskog surfaktanta T-X-100 (kiša i UTT). U uzorcima lebdećih čestica povoljan utjecaj T-X-100 nije zabilježen te zato nije dodan u te uzorke. Odgovarajući E_d i koncentracija T-X-100 ispitani su prije mjerenja na uzorku K1. Za daljnja mjerenja izabran je $E_d = -1,4$ V i dodatak 1 mg dm^{-3} T-X-100 za koje je postignut najviši pik Cu^{2+} -iona.

4.3.3.1. Atmosferske lebdeće čestice

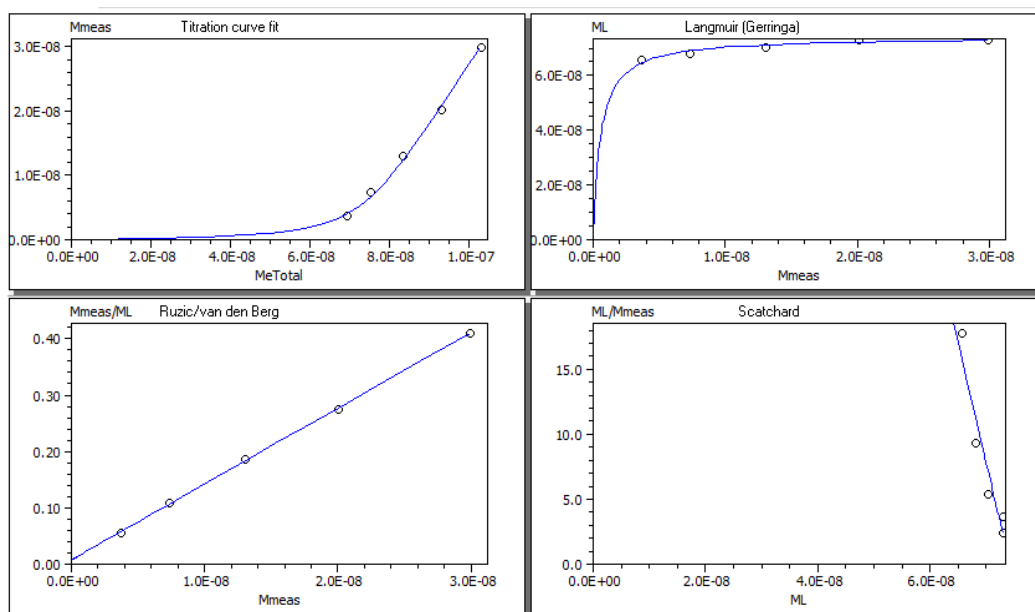
Slika 33. prikazuje primjer određivanja KKCu u uzorku A11 s područja NP Brijuni: voltamogrami dodatka do $100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -iona pri prirodnom pH (slika 35A), te voltamogrami dodatka 14 do $56 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -iona pri $\text{pH} < 2$ (slika 35B). Za prikazani uzorak A11, KKCu je iznosio $(296,8 \pm 4,4) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, dok je $\log K_u = 10,4 \pm 0,7$.

Rezultati obrade kompleksometrijske titracije (kod prirodnog pH) za uzorak A11 u ProMCC softverskom alatu prikazani su na slici 34.



Slika 33. Voltamogrami dobiveni titracijom A11 ($\text{pH} = 6,29$) standardnom otopinom Cu^{2+} -iona pri (A) prirodnom pH i (B) $\text{pH} < 2$

$$E_d = -1,4 \text{ V}, t_a = 60 \text{ s.}$$



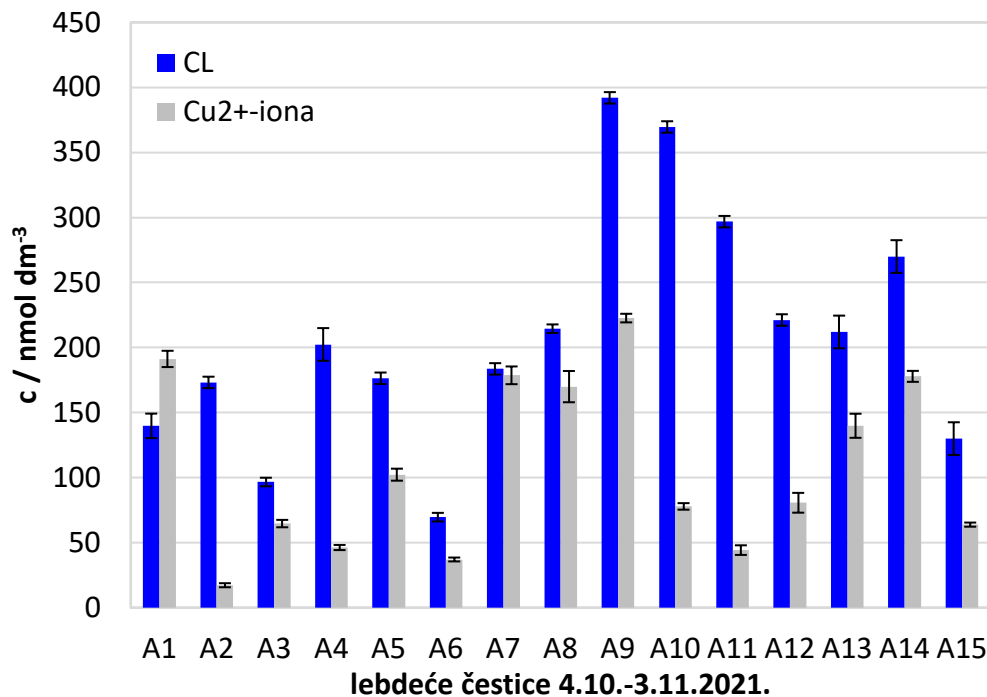
Slika 34. Kompleksometrijska titracija uzorka A11 i matematičke transformacije rezultata u Gerringov, Ružić van den Berg-ov i Scatchard-ov model u ProMCC.

Tablica 4. Datum uzorkovanja, koncentracija ukupnih Cu^{2+} -iona, c_L te $\log K_u$ za uzorke lebdećih čestica sakupljenih na području NP Brijuni.

DATUM UZORKOVANJA	UZORAK	$[\text{Cu}^{2+}] /$ nmol dm^{-3}	$c_L / \text{nmol dm}^{-3}$	$\log K_u$
4.10.2021. - 6.10.2021.	A1	$191,26 \pm 6,26$	$139,8 \pm 9,42$	$8,9 \pm 0,3$
6.10.2021.-8.10.2021.	A2	$17,26 \pm 1,55$	$173,2 \pm 4,4$	$11,2 \pm 0,7$
8.10.2021. - 10.10.2021.	A3	$64,66 \pm 2,85$	$96,62 \pm 3,3$	$9,7 \pm 0,7$
10.10.2021. - 12.10.2021.	A4	$46,26 \pm 1,98$	$202,4 \pm 12,56$	$10,8 \pm 0,3$
12.10.2021. – 14.10.2021.	A5	$102,26 \pm 4,62$	$176,4 \pm 4,4$	$11,4 \pm 0,7$
14.10.2021. – 16.10.2021.	A6	$37,06 \pm 1,49$	$69,6 \pm 3,3$	$10,7 \pm 0,7$
16.10.2021. – 18.10.2021.	A7	$178,66 \pm 6,82$	$183,6 \pm 4,4$	$10,4 \pm 0,7$
18.10.2021. – 20.10.2021.	A8	$169,96 \pm 12,02$	$214,5 \pm 3,3$	$9,8 \pm 0,7$
20.10.2021. – 22.10.2021.	A9	$222,66 \pm 3,31$	$392 \pm 4,4$	$9,3 \pm 0,7$
22.10.2021. – 24.10.2021.	A10	$77,86 \pm 2,52$	$369,6 \pm 4,4$	$9,8 \pm 0,7$
24.10.2021. – 26.10.2021.	A11	$44,26 \pm 3,70$	$296,8 \pm 4,4$	$10,4 \pm 0,7$
26.10.2021. – 28.10.2021.	A12	$80,66 \pm 7,62$	$221,2 \pm 4,4$	$10,2 \pm 0,7$
28.10.2021. – 30.10.2021.	A13	$139,86 \pm 9,26$	$212 \pm 12,56$	$10,2 \pm 0,3$
30.10.2021. – 1.11.2021.	A14	$177,86 \pm 4,22$	$270 \pm 12,56$	$10,0 \pm 0,3$
1.11.2021. – 3.11.2021.	A15	$63,86 \pm 1,58$	$130 \pm 12,56$	$10,3 \pm 0,3$

U svim uzorcima lebdećih čestica na temelju oblika Scatchard krivulje (slika 34) identificirana je jedna grupa liganada koji vežu Cu^{2+} -ione, označena kao L_1 , koja odgovara slabijoj klasi organskih liganada (Tablica 4, slika 35). Uzorci lebdećih čestica imaju relativno visoke koncentracije Cu^{2+} -iona (od $(17,26 \pm 1,55)$ do $(222,66 \pm 3,31) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$). Međutim, ukupne koncentracije Cu^{2+} -iona u gotovo svim uzorcima lebdećih čestica ipak su niže od KKCu , što znači da je bakar kompleksiran.

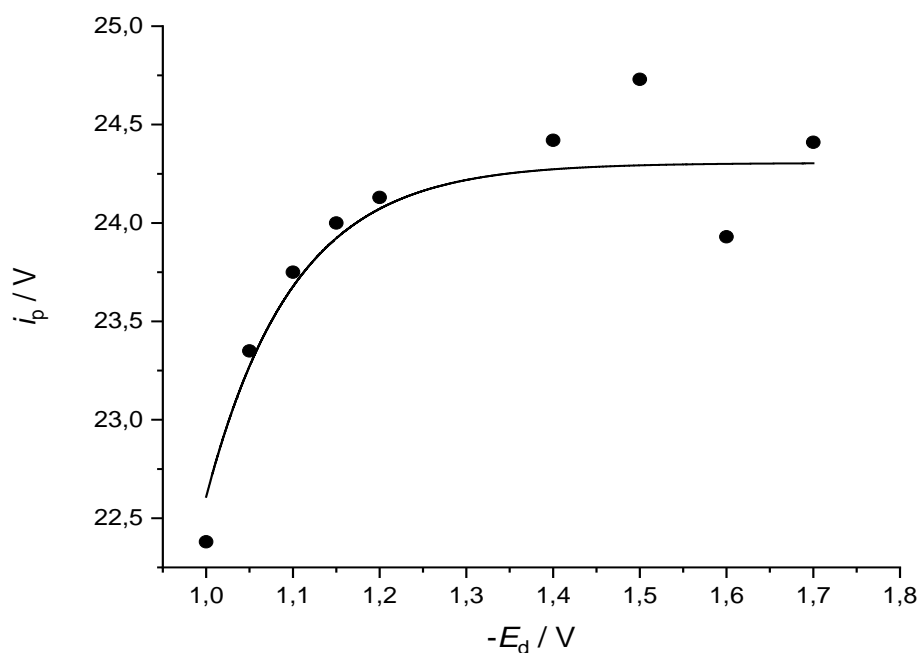
Relativne stabilnosti formiranih Cu^{2+} -ion kompleksa mogu se usporediti prema vrijednostima $\log K_u$. Utvrđene su vrijednosti $\log K_u$ za sve uzorke u rasponu od $(8,9 \pm 0,3)$ do $(11,4 \pm 0,7)$. Najveća konstanta stabilnosti određena je kod A5 što ukazuje na prisutnost organskih liganada koji specifičnije vežu Cu^{2+} -ione u uzorku.



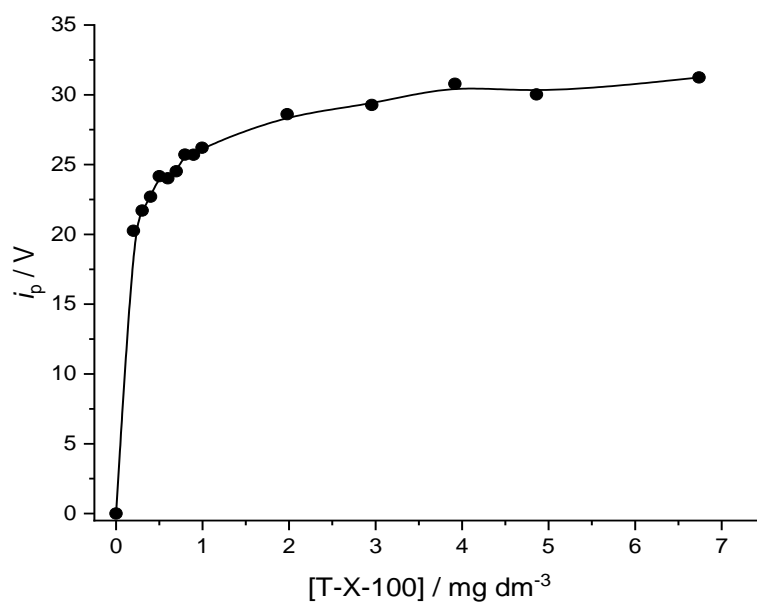
Slika 35. Koncentracije c_L i ukupnog Cu^{2+} -iona u uzorcima lebdećih čestica.

4.3.3.2. Kiša

Kao što je ranije spomenuto, na uzorku K1 ispitana je primjena desorpcijskog koraka i dodatka T-X-100 na uklanjanje interferencija prilikom određivanja KKCu. Za daljnja mjerenja izabran je $E_d = -1,4$ V (slika 36) i dodatak 1 mg dm^{-3} T-X-100 (slika 37) za koje je postignut najviši pik Cu^{2+} -iona.



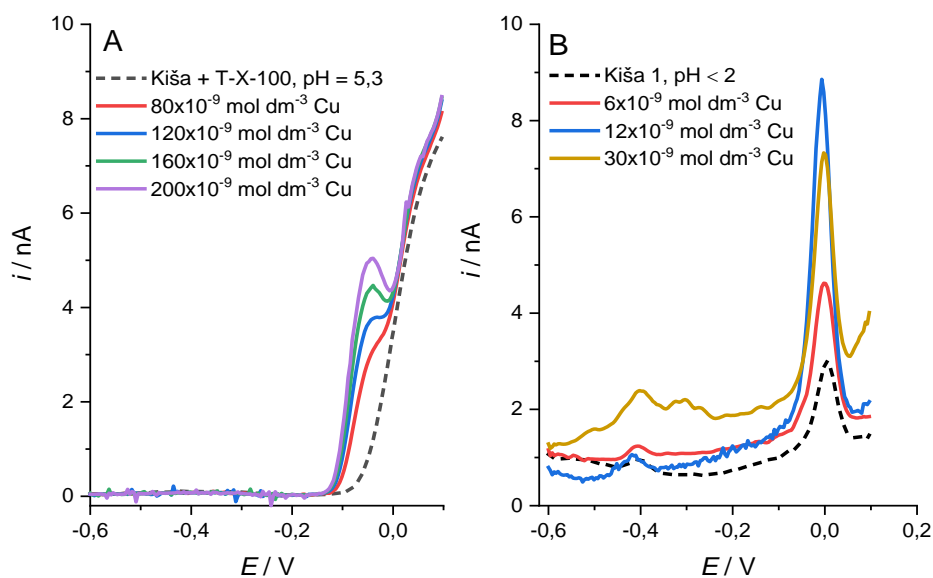
Slika 36. Promjena i_p bakra kod različitih E_d u uzorku K1. $[\text{Cu}^{2+}] = 100 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, $E_d = 1 - 1,7 \text{ V}$, $t_a = 1 \text{ s}$.



Slika 37. Ovisnost i_p bakra o različitim masenim koncentracijama T-X-100 u uzorku K1 korištenjem koraka desorpcije, $E_d = -1,4 \text{ V}$ tijekom 1 s.

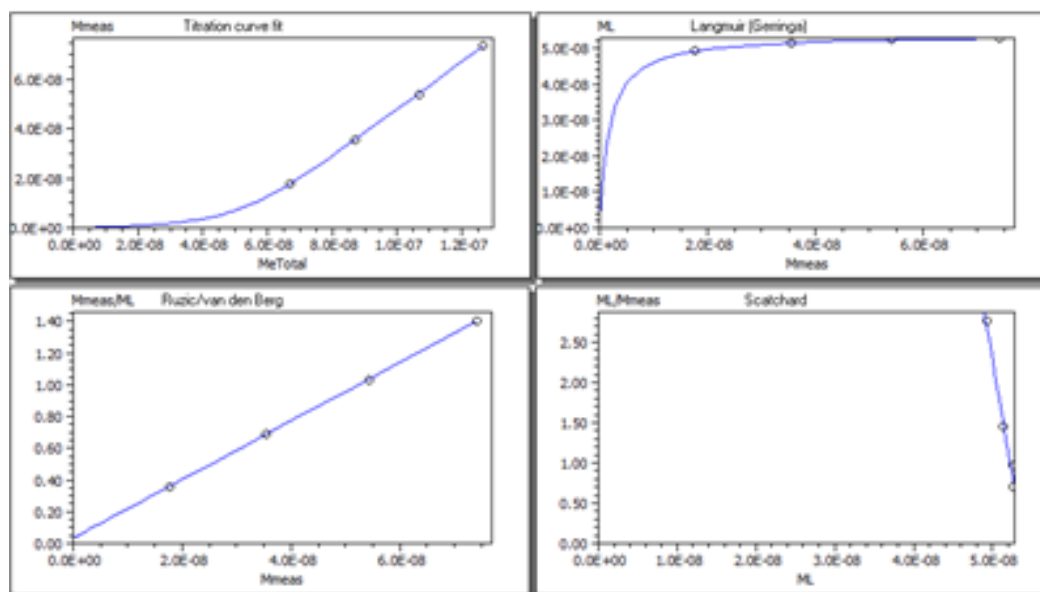
Određivanje KKCu u uzorku K1 s područja Nacionalnog parka Brijuni prikazano je na slici 38: voltamogrami dodatka do $200 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ -iona u uzorku K1 pri prirodnom pH (slika 38A) te voltamogrami dodatka 6 do $30 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ -iona pri $\text{pH} < 2$ (slika 38B). Za prikazani uzorak K1, KKCu je $(51,5 \pm 5,65) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, dok je $\log K_u = (10,06 \pm 0,20)$.

Rezultati obrade kompleksometrijske titracije (kod prirodnog pH) za uzorak K1 u ProMCC softverskom alatu prikazani su na slici 39.



Slika 38. Voltamogrami dobiveni titracijom K1 (pH = 5,3) standardnom otopinom Cu^{2+} -iona pri (A) prirodnom pH i (B) pH < 2.

$$E_d = -1,4 \text{ V}, t_a = 120 \text{ s.}$$



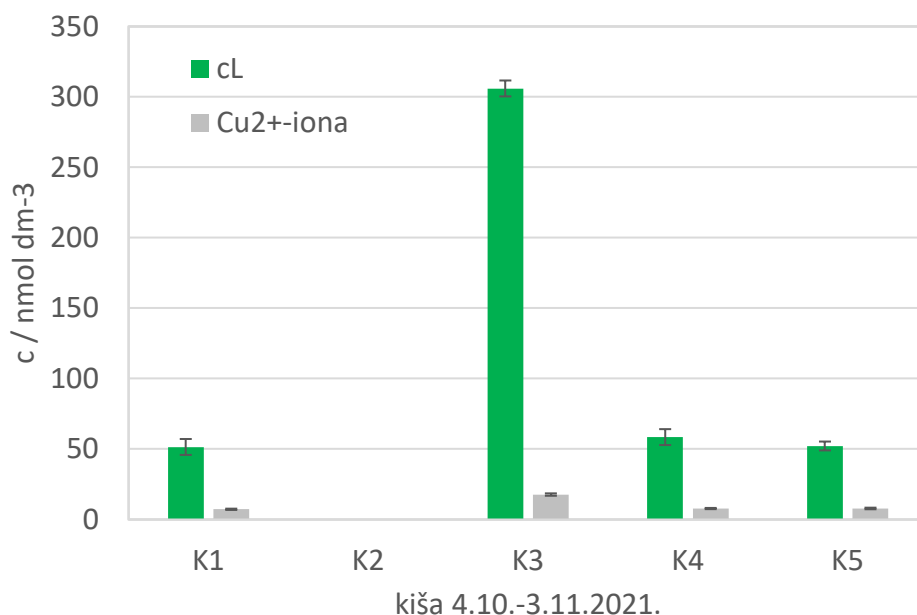
Slika 39. Kompleksometrijska titracija u uzorku K1 i matematičke transformacije rezultata u Gerrinog-ov, Ružić van den Berg-ov i Scatchard-ov model u ProMCC.

Tablica 5. Datumi uzorkovanja, koncentracija ukupnih Cu^{2+} -iona, c_L te odgovarajuće uvjetne konstante stabilnosti ($\log K_u$) za 5 uzoraka kiše sa područja NP Brijuni.

DATUM UZORKOVANJA	UZORAK	$[\text{Cu}^{2+}] \times 10^9 / \text{mol}$ dm^{-3}	$c_L \times 10^9 /$ mol dm^{-3}	$\log K_u$
4.10.2021. - 10.10.2021.	K1	$7,24 \pm 0,46$	$51,5 \pm 5,65$	$10,06 \pm 0,20$
10.10.2021.-16.10.2021.	K2	-	-	-
16.10.2021. - 22.10.2021.	K3	$17,7 \pm 0,85$	$306 \pm 5,65$	$9,91 \pm 0,20$
22.10.2021. - 28.10.2021.	K4	$7,78 \pm 0,43$	$58,5 \pm 5,65$	$9,79 \pm 0,20$
28.10.2021. - 3.11.2021.	K5	$7,83 \pm 0,57$	$52,5 \pm 3,14$	$8,22 \pm 0,27$

Kao i u prethodnom slučaju, iz oblika Scatchard krivulje (slika 39) u svim uzorcima kiše određena je prisutnost jedne skupine liganda (L_1), a c_L varirale su između ($51,5 \pm 5,65$) do ($306 \pm 5,65$) $\times 10^{-9}$ mol dm^{-3} (slika 40). Najveća ukupna koncentracija Cu^{2+} -iona određena je za uzorak K3 ($17,7 \pm 0,85$) $\times 10^{-9}$ mol dm^{-3} , dok je najmanja ukupna koncentracija Cu^{2+} -iona određena za uzorak K1 ($7,24 \pm 0,46$) $\times 10^{-9}$ mol dm^{-3} . Ukupne koncentracije Cu^{2+} -iona u svim uzorcima kiše puno su niže od KKCu , što znači da je sav bakar kompleksiran.

Stabilnosti formiranih Cu^{2+} -ion kompleksa uspoređivala se kroz vrijednosti $\log K_u$. Utvrđene su vrijednosti $\log K_u$ za sve uzorke u rasponu od $(8,22 \pm 0,27)$ do $(10,06 \pm 0,20)$. Najveća konstanta stabilnosti Cu^{2+} -iona opažena je kod K1, jer sadrži organske liganade koje jače vežu bakrove ione.

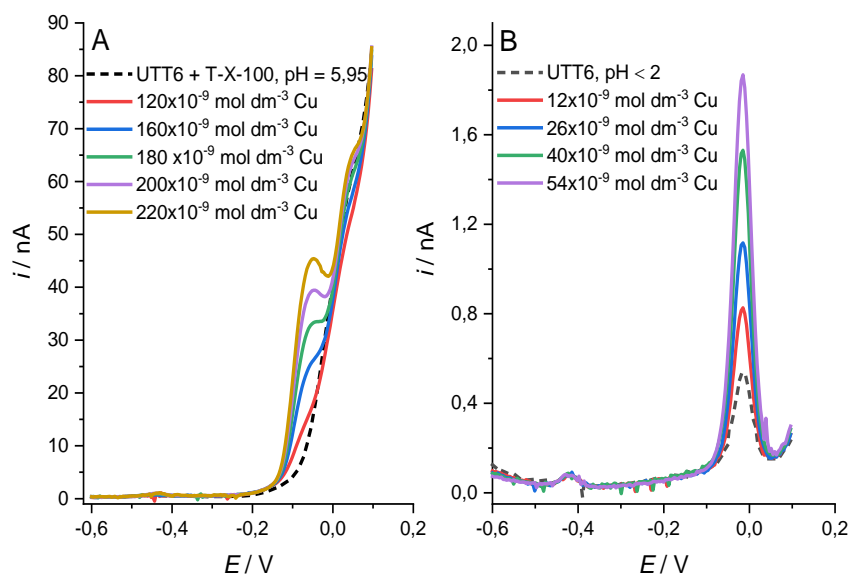


Slika 40. Ukupna c_L i ukupna koncentracija Cu^{2+} -iona u uzorcima kiše.

4.3.3.3. Ukupna taložna tvar

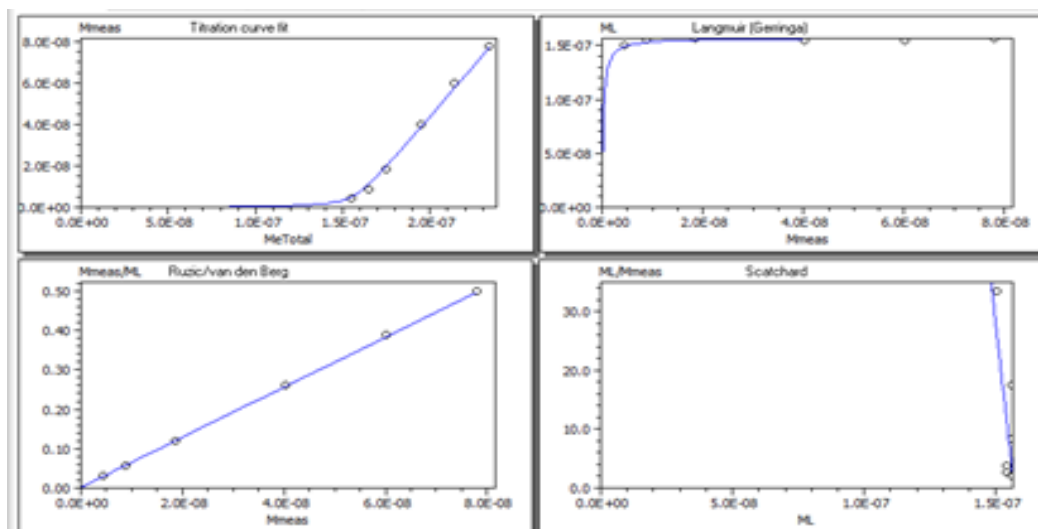
Na slici 41. prikazano je određivanje KKCu za uzorak UTT6 s područja NP Brijuni: voltamogrami dodatka do $200 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} -iona pri prirodnom pH (slika 41A), te voltamogrami dodatka od 12 do $54 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ pri $\text{pH} < 2$ (slika 41B). Ukupne koncentracije c_L i pripadajućih $\log K_u$ za sve uzorke UTT predstavljeni su u tablici 6. Za prikazani uzorak UTT6 određen je KKCu koji je iznosio $(157,4 \pm 3,14) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, dok je $\log K_u = (10,72 \pm 0,27)$.

Rezultati obrade kompleksometrijske titracije (kod prirodnog pH) za uzorak UTT6 u ProMCC softverskom alatu prikazani su na slici 42.



Slika 41. Voltamogrami dobiveni titracijom UTT6 (pH = 5,95) standardnom otopinom Cu^{2+} -iona pri (A) prirodnom pH i (B) pH < 2.

$$E_d = -1,4 \text{ V}, t_a = 120 \text{ s.}$$



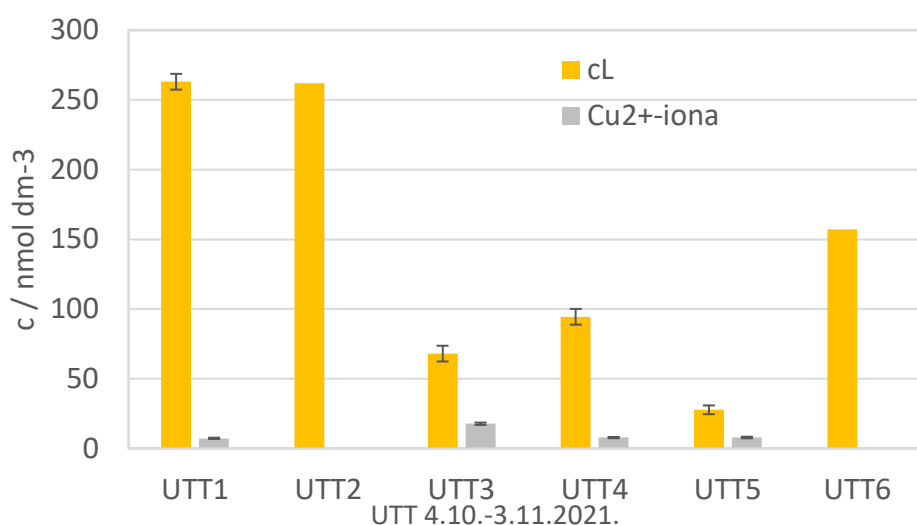
Slika 42. Kompleksometrijska titracija u uzorku UTT6 i matematičke transformacije rezultata u Gerrinog-ov, Ružić van den Berg-ov i Scatchard-ov model u ProMCC.

Tablica 6. Datum uzorkovanja, ukupna koncentracija Cu^{2+} -iona, c_L te $\log K_u$ za sve uzorke UTT s područja NP Brijuni.

DATUM UZORKOVANJA	UZORAK	$[\text{Cu}^{2+}] \times 10^9 / \text{mol dm}^{-3}$	$c_L \times 10^9 / \text{mol dm}^{-3}$	$\log K_u$
4.10.2021. - 10.10.2021.	UTT1	$10,1 \pm 0,51$	$263 \pm 5,65$	$10,55 \pm 0,20$
10.10.2021.-16.10.2021.	UTT2	$13,5 \pm 0,93$	$262 \pm 5,65$	$10,47 \pm 0,20$
16.10.2021. - 22.10.2021.	UTT3	$7,05 \pm 0,49$	$68,0 \pm 3,14$	$8,99 \pm 0,27$
22.10.2021. - 28.10.2021.	UTT4	$13,8 \pm 0,52$	$94,4 \pm 3,14$	$10,06 \pm 0,27$
28.10.2021. - 3.11.2021.	UTT5	$6,15 \pm 0,26$	$27,7 \pm 2,77$	$9,15 \pm 0,27$
4.10.2021. – 3.11.2021.	UTT6	$15,4 \pm 0,50$	$157 \pm 3,14$	$10,72 \pm 0,27$

Kao i kod ostalih prirodnih vodenih uzoraka, iz oblika Scatchard-ove krivulje, određena je prisutnosti jedne grupe liganda (L_1) u svim uzorcima UTT, a njihove koncentracije varirale su između $(27,7 \pm 2,77) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ (UTT5) i $(263 \pm 5,65) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ (UTT1) (Tablica 6, slika 43). Također, iz slike 43 uočava se da su koncentracije Cu^{2+} -iona u svim uzorcima UTT puno niže od KKCu , što znači da je sav bakar kompleksiran.

Kao i kod ostalih prirodnih uzoraka, iz $\log K_u$ uspoređivale su se stabilnosti formiranih Cu^{2+} -ion kompleksa. Određene su vrijednosti $\log K_u$ za sve uzorke u rasponu od $8,99 \pm 0,27$ (UTT3) do $10,72 \pm 0,27$ (UTT6).



Slika 43. Ukupna c_L i ukupna koncentracija Cu^{2+} -iona u uzorcima UTT.

§ 5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata prilikom određivanja KKCu u uzorcima kiše, UTT-a i atmosferskih lebdećih čestica može se zaključiti:

- Po prvi puta je u uzorcima s područja NP Brijuni određen KKCu u uzorcima kiše, UTT i u vodotopljivoj frakciji lebdećih čestica.
- PAT čini do 57,2 % WSOC-a u kiši, 41,6 % u UTT uzorcima i 35,7 % u vodotopljivoj frakciji lebdećih čestica, te stoga predstavlja interferencije u kompleksometrijskim titracijama tih uzoraka.
- Kako bi se izbjegle interferencije zbog prisutnosti PAT prilikom određivanja parametara KKCu primijenjen je korak desorpcije, $E_d = -1,4$ V te dodatak 1 mg dm^{-3} neionskog surfaktanta T-X-100 u svim prirodnim uzorcima mjereni DPASV metodom.
- Za uspješno određivanje KKCu važan je i odabir pogodnog E_a pri kojem se reducira samo labilna kompleksirana vrsta, a on se odabire na temelju snimljenog pseudopolarograma za svaku pojedinačnu tvar. E_a (SRFA) = $-0,2$ V, E_a (HULIS-C) = $-0,25$ V.
- U svim prirodnim uzorcima na temelju oblika Scatchard krivulje određena je prisutnost jedne skupine liganada koji vežu Cu^{2+} -ione, označene kao L_1 , koja odgovara manje stabilnoj skupini organskih liganada ($\log K_u < 11,4$).
- Na uklanjanje interferencija prilikom određivanja KKCu u uzorcima lebdećih čestica zabilježen je pogodan utjecaj desorpcijskog koraka, no ne i dodatka T-X-100, što se može pripisati kompleksnom sastavu lebdećih čestica pri čemu T-X-100 reagira s drugim tvarima prisutnim u uzorku ili je njegov mehanizma djelovanja drugačiji.
- U uzorcima lebdećih čestica ukupne koncentracije Cu^{2+} -iona (od $(17,26 \pm 1,55)$ do $(222,66 \pm 3,31) \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$) niže su od KKCu (od $69,6 \pm 3,3$ do $392 \pm 4,4$) $\times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$), što znači da su Cu^{2+} -ioni u svim uzorcima lebdećih čestica kompleksirani.
- U uzorcima kiše zabilježen je pozitivan utjecaj dodatka T-X-100 i primjene desorpcijskog koraka, čime je smanjena i količina interferencija koje utječu na određivanje KKCu. Također, u uzorcima kiše zabilježene su puno niže koncentracije

ukupnih Cu^{2+} -iona (od $(7,24 \pm 0,46)$ do $(17,7 \pm 0,85) \times 10^{-9}$ mol dm^{-3}) u odnosu na KKCu (od $(51,5 \pm 5,65)$ do $(306 \pm 5,65) \times 10^{-9}$ mol dm^{-3}) što znači da su u svim uzorcima Cu^{2+} -ioni kompleksirani.

- Također u svim uzorcima UTT zabilježen je pozitivan učinak primjene E_d i dodatka T-X-100, te su kao i u uzorcima kiše dobivene veće vrijednosti KKCu (od $(27,7 \pm 2,77)$ do $(263 \pm 5,65) \times 10^{-9}$ mol dm^{-3}) u odnosu na koncentraciju ukupnih Cu^{2+} -iona (od $(6,15 \pm 0,26)$ do $(15,4 \pm 0,50) \times 10^{-9}$ mol dm^{-3}), što znači da su Cu^{2+} -ioni u svim uzorcima UTT kompleksirani.
- Meteorološki uvjeti poput padalina imali su utjecaj na KKCu u vodotopljivoj frakciji lebdećih čestica jer su isprale čestice iz zraka pa je njihova koncentracija bila manja nakon kišnih dana.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

a – amplituda

AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija

ACV – voltometrija izmjenične struje

c_L – koncentracija liganda

CV – ciklička voltometrija

d_a – aerodinamički promjer

DMA – analiza diferencijalne pokretljivosti

DOC – otopljeni organski ugljik

D_o – difuzijski koeficijent oksidirane vrste

DPV – diferencijalno pulsna voltometrija

DPASV – diferencijalno pulsna voltometrija s anodnim otapanjem

E_a – potencijal akumulacije

E_d – potencijal desorpcije

E_p – potencijal pika

F – Faraday-eva konstanta

f – frekvencija

φ – fazni kut

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

I_c – kapacitetna struja

ΔI_c – promjena kapacitete struje

ICP–MS – masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom

I_f – faradejska struja

I_g – granična struja

i_p – vršna struja pika

K – kapacitet

k_a – konstanta asocijacije

K_c – koncentracijska konstanta ravnoteže

k_d – konstanta disocijacije

KKCu – kapacitet kompleksiranja bakra

$\log K_u$ – konstanta uvjetne stabilnosti

NPV – normalna pulsna voltometrija

PAT – površinski aktivne tvari

PM – atmosferske lebdeće čestice

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

SWV – pravokutnovalna voltometrija

θ – prekrivenost površine

t_a – vrijeme akumulacije

TEM – prijenosna elektronska mikroskopija

t_z – temperatura zraka

UTT – ukupna taložna tvar

WSOC – vodotopljiva frakcija organskog ugljika

$w_{1/2}$ – širina na polovici visine pika

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. T. Jickells, *Mar. Chem.* **48** (1995) 199–214.
2. A. Penezić, A. Milinković, S. B. Alempijević, S. Žužul, S. Frka, *Chemosphere* **283** (2021) 131178.
3. T. J. Yang, Y. Chen, S. Q. Zhou, H. W. Li, *Atmosphere* **10** (2019) 414.
4. L. J. Spokes, M. Lucia. A. M. Campos, T. D. Jickells, *Atmos. Environ.* **30** (1996) 3959–3966.
5. M. Witt, T. Jickells, *Atmos. Environ.* **39** (2005) 7657–7666.
6. D. Omanović, C. Gamier, I. Pižeta, *Mar. Chem.* **173** (2015) 25–39.
7. Y. Louis, P. Cmuk, D. Omanović, C. Garnier, V. Lenoble, S. Mounier, I. Pižeta, *Anal. Chim. Acta* **606** (2008) 37–44.
8. J. Pađan, S. Marcinek, A. M. Cindrić, C. Santinelli, S. R. Brogi, O. Radakovitch, C. Garnier, D. Omanović, *Front. Chem.* **8** (2021) 628749.
9. U. Pöschl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7520–7540.
10. R. M. Harrison, A.-M. N. Kitto, *Atmos. Environ.* **24A** (1990) 2633–2640.
11. J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley, New York, 2006.
12. J. H. Seinfeld, J. F. Pankow, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** (2003) 121–140.
13. <https://www.downtoearth.org.in/news/who-estimate-on-air-pollution-shows-indian-cities-are-death-traps-44283> (20.8.2022.)
14. <https://www.euronews.com/green/2021/09/24/who-air-pollution-is-worse-than-we-thought-but-there-s-hope-we-can-fix-it> (20.8.2022.)
15. <https://theecologist.org/2010/feb/23/how-check-air-quality-your-area> (20.8.2022.)
16. <https://www.sciencetopia.net/pollution/causes-air-pollution> (20.8.2022.)
17. T. Ivošević, I. Orlić, I. Bogdanović Radonić, M. Čargonja, E. Stelcer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* **406** (2017) 82–86.
18. L. J. Spokes, T. D. Jickells, B. Lim, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (1994) 3281–3287.
19. H. Okochi, P. Brimblecombe, *Sci. World J* **2** (2002) 767–786.
20. N. Cukrov, M. Cukrov, D. Omanović, *Subterranea Croatica* **6** (2008) 28–32.

21. A. Tessier, D. R Turner, *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
22. A-M. Cindrić, *Distribution, speciation and fate of trace metals in the stratified Krka river estuary*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 41.
23. A. Piccolo, *Soil Sci.* **166** (2001) 810–832.
24. P. MacCarthy, *Soil Sci.* **166** (2001) 738–751.
25. M. L. Shulman, M. C. Jacobson, R. J. Carlson, R. E. Synovec, T. E. Young, *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996) 277–280.
26. S. Decesari, M.C. Facchini, E. Matta, F. Lettini, M. Mircea, S. Fuzzi, E. Tagliavini, J.-P. Putaud, *Atmos. Environ.* **35** (2001) 3691–3699.
27. E. R. Graber, Y. Rudich, *Atmos. Chem. Phys.* **6** (2006) 729–753.
28. S. Frka, I. Grgić, J. Turšič, M. I. Gini, K. Eleftheriadis, *Atmos. Environ.* **173** (2018) 239–247.
29. P. G. C. Campbell, *Interactions between trace metals and aquatic organisms*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995, str. 45–102.
30. M. Plavšić, D. Krznarić, M. Branica, *Mar. Chem.* **11** (1982) 17–31.
31. M. Plavšić, S. Strmečki, *Carbohydr. Polym.* **135** (2016) 48–56.
32. P. Chakraborty, I. I. Fasfous, J. Murimboh, C. L. Chakrabarti, *Anal. Bioanal. Chem.* **388** (2007) 463–474.
33. J.P. Pinheiro, J. Galceran, E. Rotureau, E. Companys, J. Puy, *J. Electroanal. Chem.* **873** (2020) 114436.
34. P. L. Croot, J. W. Moffett, G. W. Luther III, *Mar. Chem.* **67** (1999) 219–232.
35. Y. Louis, P. Cmuk, R. Nicolau, D. Omanović, V. Lenoble, I. Pižeta, S. Mounier, *Rapp. Comm. int. Mer Médit.* **38** (2007) 285.
36. R. Nicolau, Y. Louis, D. Omanović, C. Garnier, S. Mounier, I. Pižeta, *Anal. Chim. Acta* **618** (2008) 35–42.
37. K.H. Lubert, K. Kalcher, *Electroanalysis* **22** (2010) 1937–1946.
38. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media print, Zagreb, 2010.
39. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2000.

40. W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1995.
41. S.G. Dixit, A.K. Vanjara, J. Nagarkar, M. Nikoorazm, T. Desai, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect* **205** (2002) 39–46.
42. B. Ćosović, V. Vojvodić, *Electroanalysis* **10** (1998) 429–434
43. B. Ćosović, P. Orlović Leko, Z. Kozarac, *Electroanalysis*, **19** (2007) 2077–2084.
44. M. Plavšić, B. Ćosović, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect.* **151** (1999) 189–200
45. <https://www.one-croatia.com/tourist-guide/national-parks/brijuni/> (15.4.2022.)
46. L. Pereža, *Elektrokemijska analiza polisaharida kitozana i proteina BSA u morskoj vodi*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 19
47. <https://sites.google.com/site/daromasoft/home/promcc> (10.6.2021.)
48. M. Plavšić, B. Ćosović, *Anal. Chim. Acta* **284** (1994) 539–545.
49. E. Sahlin, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta* **333** (1996) 233–240.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Valentina Poplašen

Datum rođenja: 13. veljače 1999.

Mjesto rođenja: Đakovo

Obrazovanje

- | | |
|-----------|--|
| 2005–2013 | Osnovna škola Đakovački Selci, Selci Đakovački |
| 2013–2017 | Gimnazija A. G. Matoša, Đakovo |
| 2017–2020 | Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku |
| 2020-2022 | Diplomski sveučilišni studij Kemija, smjer: istraživački, grane: analitička i anorganska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb |

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- | | |
|------|--------------------|
| 2019 | Smotra sveučilišta |
| 2020 | MasKEMbal |