

Istraživanje utjecaja iona na umreženost molekula vode FT-IR spektroskopijom

Butumović, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:770219>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Marija Butumović

**ISTRAŽIVANJE UTJECAJA IONA NA
UMREŽENOST MOLEKULA VODE FT-IR
SPEKTROSKOPIJOM**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2021.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za kemiju u modelnim biološkim sustavima pri
Zavodu za organsku kemiju i biokemiju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu pod
mentorstvom dr. sc. Danijele Bakarić i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Zlatka Brkljače.
Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Snežana Miljanić.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Model
demijelinizacije na molekularnoj skali pri fiziološkim i
patološkim uvjetima“ (UIP-2020-02-7669).

Zahvale

Ponajprije bih se htjela zahvaliti mentorici dr. sc. Danijeli Bakarić na ukazanom povjerenju i pruženoj prilici za izradu eksperimentalnog dijela diplomskog rada na Institutu Ruđer Bošković. Hvala Vam na prenesenom znanju, svim udjeljenim savjetima te velikoj pomoći koju ste mi pružili pri izradi diplomskog rada.

Veliko hvala neposrednom voditelju dr. sc. Zlatku Brkljači i svim zaposlenicima Laboratorija za biomolekularne interakcije i spektroskopiju na susretljivosti i ugodnoj radnoj atmosferi.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Snežani Miljanić na pruženoj pomoći, trudu i razumijevanju prilikom izrade diplomskog rada.

Veliko hvala svim mojim prijateljima na ogromnoj podršci koju su mi pružili tijekom svih godina studiranja i tako uljepšali studentske dane.

Želim se zahvaliti mojim roditeljima na pruženoj potpori tijekom studiranja jer bez njih sve ovo ne bi bilo moguće. Hvala Vam što ste mi omogućili studiranje. Na kraju, hvala mojoj sestri koja mi je otpočetak bila velika podrška.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Voda i njena svojstva	3
2.2. Vodikova veza.....	6
2.3. Infracrvena spektroskopija	7
2.3.1. Osnove FT-IR spektroskopije.....	7
2.3.2. IR spektar tekuće vode	10
2.3.3. FT-IR spektrometar.....	13
2.4. Vodene otopine soli	16
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Materijali	20
3.2. Priprema uzoraka	21
3.3. Mjerni uređaj	22
3.4. Obrada i analiza FT-IR spektara.....	23
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	24
§ 5. ZAKLJUČAK	32
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	33
§ 7. DODATAK.....	XII
§ 8. ŽIVOTOPIS	XX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ISTRAŽIVANJE UTJECAJA IONA NA UMREŽENOST MOLEKULA VODE FT-IR SPEKTROSKOPIJOM

Marija Butumović

Molekula vode (H_2O) s dva donorska ($-\text{OH}$) i dva akceptorska centra (dva slobodna elektronska para na O-atomu) sudjeluje u stvaranju mreže vodikovih veza (engl. *hydrogen bond*, HB) pa su njena struktura i dinamika funkcija zakočenih rotacija molekula vode (libracija). Budući da je signal libracija molekula vode vidljiv u srednjem infracrvenom (engl. *mid-infrared*, MIR) području, temperaturno-ovisnom FT-IR spektroskopijom okarakteriziran je utjecaj jednovalentnih aniona nekoliko natrijevih i kalijevih soli na HB mrežu. Univarijantnim pristupom analizirana je vrpca s maksimumom pri oko 2130 cm^{-1} nastala kao rezultat kombinacijskog prijelaza libracija molekula vode ($\rho\text{H}_2\text{O}$) i njihovog linearnog svijanja (δHOH). Ovisno o promjeni položaja maksimuma spomenute vrpce procijenjen je utjecaj pojedinih aniona na jačanje, odnosno slabljenje HB mreže, te je preispitana podjela aniona s obzirom na to strukturiraju li (engl. *kosmotropic*) ili destrukturiraju (engl. *chaotropic*) HB mrežu.

(43 stranice, 17 slika, 5 tablica, 38 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: FT-IR, Hofmeisterov niz, kombinacijska vrpca, soli, voda, vodikove veze

Mentor: dr. sc. Danijela Bakarić, zn. sur., IRB

Neposredni voditelj: dr. sc. Zlatko Brkljača

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Snežana Miljanić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Snežana Miljanić

2. prof. dr. sc. Željka Soldin

3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: doc. dr. sc. Adriana Kendel

Datum diplomskog ispita: 3. prosinca 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF IONS ON THE CROSSLINKING OF WATER MOLECULES BY FT-IR SPECTROSCOPY

Marija Butumović

Water molecule (H_2O) with two donating ($-\text{OH}$) and two accepting centers (free electron pairs on the O-atom) participates in hydrogen bond (HB) network formation, so its structure and dynamics are functions of the inhibited rotations of water molecules (librations). Since the libration signal of water molecule is visible in the mid-infrared (MIR) region, temperature-dependent FT-IR spectroscopy is used to characterize the effect of monovalent anions of several sodium and potassium salts on the HB network. The band with a maximum at about 2130 cm^{-1} , which originates from the combination transition of water librations ($\rho\text{H}_2\text{O}$) and their linear bending (δHOH), was analyzed in univariate fashion. Depending on the change in the band maximum the influence of individual anions on the strengthening or weakening of the HB network was estimated, and the division of anions on whether they structure (cosmotropic) or destructe (chaotropic) HB network was examined.

(43 pages, 17 figures, 5 tables, 38 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: FT-IR, Hofmeister series, combination band, salts, water, hydrogen bonds

Mentor: Dr. Danijela Bakarić, Research Associate, IRB

Assistant mentor: Dr. Zlatko Brkljača

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Snežana Miljanić, Professor

Reviewers:

1. Dr. Snežana Miljanić, Professor

2. Dr. Željka Soldin, Professor

3. Dr. Đani Škalmera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Adriana Kendel, Assistant Professor

Date of exam: 3rd December 2021.

§ 1. UVOD

Voda (H_2O) je jedan od najpoznatijih i najzastupljenijih spojeva na Zemlji. Pri sobnoj temperaturi postoji kao bezbojna tekućina bez okusa i mirisa i među rijetkim je tvarima koje na Zemljinoj površini postoje u krutoj, tekućoj i plinovitoj fazi.¹ Budući da H_2O utječe na strukturu i funkciju biomolekula,² njeno prisustvo jedan je od glavnih preduvjeta za život te joj je stoga dodijeljen i naziv „otapalo života“.¹

Jedinstvena kemijska i fizikalna svojstva H_2O poput relativno visokog vrelišta ($t_b = 100\text{ }^\circ\text{C}$), visokog toplinskog kapaciteta ($c_p = 4184\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$) i anomalije u njenoj gustoći (gustoća je maksimalna pri $4\text{ }^\circ\text{C}$), posljedica su međusobnog umrežavanja molekula H_2O pomoću vodikovih veza (engl. *hydrogen bond*, HB) u kojima mogu sudjelovati s dva donorska centra ($-\text{OH}$ skupine) i dva akceptorska centra (slobodni elektronski parovi na O-atomu).³ U kondenziranoj fazi (tekućina i led) umreženje HB je strukturno vrlo slično, no razlikuje se u dinamičkom smislu jer su, primjerice, amplitude slobodnih rotacija H_2O u ledu znatno niže od onih u tekućoj H_2O .⁴ Na umreženje HB te na dinamiku molekula H_2O mogu utjecati i u njoj otopljene jedinice poput iona različitih naboja i veličina.⁵ S obzirom na njihov utjecaj na strukturu HB mreže, ioni su podijeljeni u dvije skupine: kaotropni (engl. *chaotropic*) ioni koji strukturiraju H_2O i kozmotropni (engl. *cosmotropic*) ioni koji destrukturiraju H_2O . Među biološki najvažnije katione ubrajaju se natrijev (Na^+) i kalijev (K^+) kation koji, osim što sudjeluju u regulaciji transmembranskog transporta, aktiviraju i niz unutar- i izvanstaničnih enzima.⁶

U istraživanjima umreženosti molekula H_2O među najosjetljivije i informacijom najbogatije tehnike ubraja se infracrvena (engl. *infrared*, IR) spektroskopija.³ Bez obzira na to da li se primjenju linearna FT-IR spektroskopija ili vremenski (engl. *two-dimensional*), odnosno površinski (engl. *sum frequency generation*, SFG) razlučiva IR spektroskopija, sudjelovanje molekula H_2O u HB mreži najčešće se prati analizom signala koji potječu od (anti)simetričnog istezanja OH skupine ($\nu_{(\text{a})\text{s}}\text{OH}$) te u nešto manjoj mjeri analizom signala koji potječu od linearnog svijanjanja molekula H_2O (δHOH).⁷ Međutim, zakočene rotacije molekula H_2O (libracije, $\rho\text{H}_2\text{O}$) koje su posljedica međusobne umreženosti molekula H_2O , također mogu dati uvid u HB mrežu molekula H_2O .⁸ U nedavnoj FT-IR studiji vodenih otopina različitih soli otopljenih u određenom koncentracijskom rasponu pokazano je da smjer

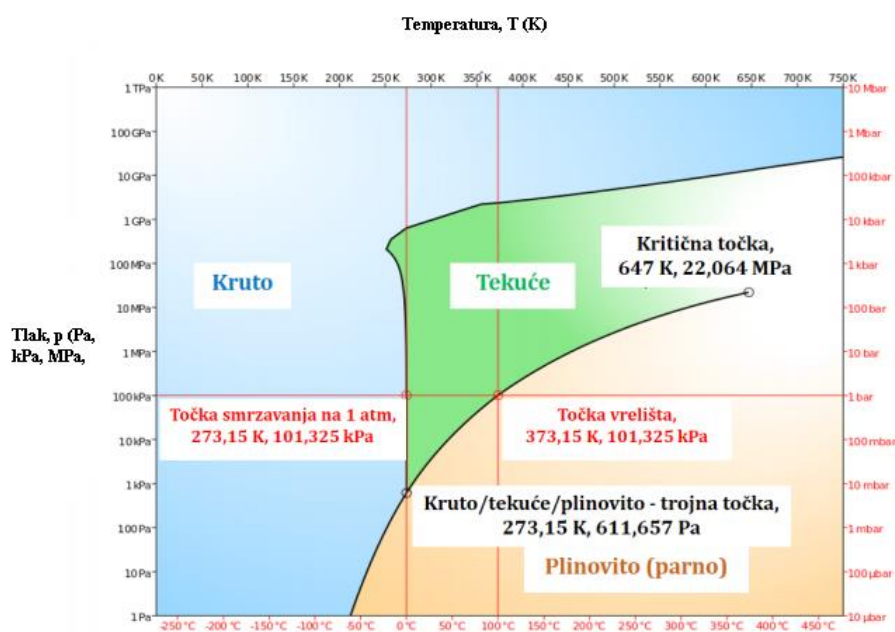
pomaka vrpce H₂O s maksimumom pri ~ 2130 cm⁻¹, koja predstavlja kombinacijski prijelaz linearnog svijanja i libracija H₂O (δ HOH + ρ H₂O), ukazuje na to da li pojedini ioni strukturiraju (kozmotropi) ili destrukturiraju (kaotropi) HB mrežu.⁵

Svrha ovog diplomskog rada jest preispitati svrstavanje pojedinih aniona u kozmotrope, odnosno kaotrope pomoću temperaturno-ovisne FT-IR spektroskopije. S tim ciljem istražiti će se soli jakih kiselina i baza (NaCl / KCl, NaBr / KBr, NaI / KI, NaNO₃ / KNO₃) te dvije soli koje čine bazični anioni (NO₂⁻ i CH₃COO⁻) i aprotični kationi (Na⁺ / K⁺) kao i utjecaj promjene pH vrijednosti, odnosno hidroksidnog iona (OH⁻) na HB mrežu. Analizom parametara kombinacijske vrpce u ovisnosti o temperaturi, napose položaja njezinog maksimuma pri oko 2130 cm⁻¹, procijenit će se koliko je HB mreža ojačana, odnosno oslabljena u prisutnosti pojedinog aniona u odnosu na HB mrežu čiste H₂O.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

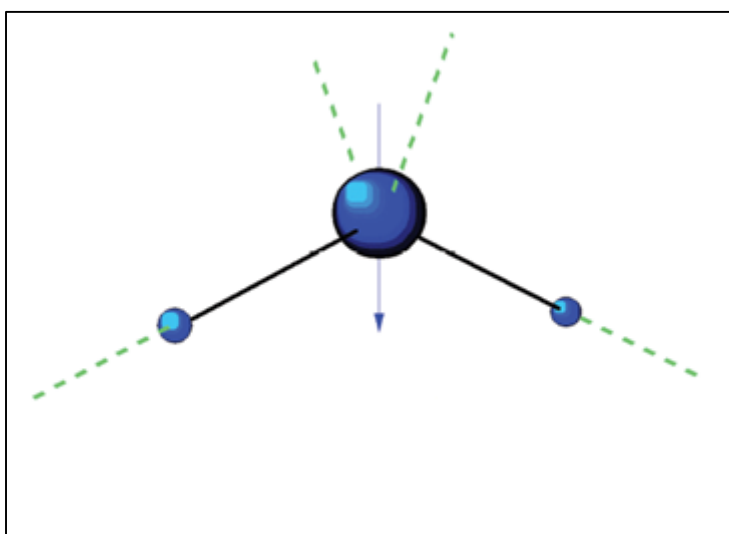
2.1. Voda i njena svojstva

Molekula vode (H_2O) sastoji se od dva H-atoma i jednog O-atoma pri čemu je kut $\angle\text{HOH}$ $104,5^\circ$, dok je duljina pojedine veze O–H $0,96 \text{ \AA}$.³ Zbog raspodjele naboja (veća elektronegativnost O-atoma od H-atoma) H_2O molekula ima električni dipolni moment duž osi simetrije drugog reda (C_2) koji iznosi $1,83 \text{ D}$.³ Voda se u prirodi može naći u tri agregacijska stanja: krutom, tekućem i plinovitom. Pri standardnom tlaku ($101\,325 \text{ Pa}$) i temperaturama nižima od 0°C H_2O postoji kao krutina (led), pri temperaturama višima od 100°C je plin (vodena para), dok je u temperaturnom rasponu $0\text{--}100^\circ \text{C}$ nađena kao bezbojna tekućina bez okusa i mirisa. Sve tri faze H_2O (kruta, tekuća i plinovita) u ravnoteži su pri trojnoj točki H_2O koja je dogovorno pri $273,16 \text{ K}$ ($0,01^\circ \text{C}$) i pri tlaku od $611,73 \text{ Pa}$ (slika 1).



Slika 1. Trojna točka krutog/tekućeg/plinovitog stanja tekuće H_2O , leda i vodene pare.¹

Danas su još uvijek nejasne ne samo uloga H₂O u složenoj kemiji životnih procesa u prirodi, već i anomalije u njezinim svojstvima poput gustoće (ρ) i specifičnog toplinskog kapaciteta (c_p). Premda gustoća tekuće H₂O hlađenjem raste dok se volumen smanjuje, pri 4 °C gustoća H₂O je najveća i iznosi ($\rho = 999,975 \text{ kg m}^{-3}$),⁹ dok daljnjim hlađenjem od 4 °C do 0 °C gustoća počinje ponovno opadati. Budući da je gustoća leda manja od gustoće tekuće H₂O (pri 0 °C je gustoća leda manja za čak 8 % od gustoće tekuće H₂O)¹⁰, led pliva na površini H₂O i upravo ovo neobično svojstvo H₂O omogućava život pod vodom. Ponašanje H₂O pri različitim temperaturama funkcija je njihove međusobne povezanosti pomoću vodikovih veza u tetraedarske strukture različite dinamike (slika 2).



Slika 2. Molekula H₂O s naglašene četiri HB.²

Povezivanjem u HB mrežu molekule H₂O grade tetraedradarsku strukturu koja će se ponešto razlikovati unutar leda i tekuće H₂O. Molekule H₂O u ledu tvore relativno čvrstu HB mrežu koja je posljedica fluktuacije HB oko ravnotežnih položaja malih amplituda. Pri porastu temperature i taljenju leda, odnosno u tekućoj H₂O, dolazi do deformacije i savijanja HB mreže jer je HB mreža podložna fluktuacijama visokih amplituda oko ravnotežnih položaja.

Sljedeće istaknuto anomalno svojstvo H₂O je njezin visok specifični toplinski kapacitet odnosno količina energije koji je potrebno uložiti da bi se 1 kg H₂O zagrijao za 1 K (°C). Specifični toplinski kapacitet (c_p) H₂O pri 298 K (25 °C) iznosi 4184 J K⁻¹ kg⁻¹ zbog čega H₂O može apsorbirati velike količine toplinske energije prije nego li se počne zagrijavati.¹ Visoka specifična toplina H₂O omogućuje umjerenu klimu na Zemlji i pomaže organizmima u učinkovitijoj regulaciji tjelesne temperature.¹¹

Uz to, pri 25 °C površinska napetost (σ) H₂O iznosi 71,99 mN m⁻¹.¹² Visoka vrijednost površinske napetosti omogućuje stvaranje kapljica H₂O i valova, protok H₂O i otopljenih hranjivih tvari od korijena do lišća u biljkama te kretanje krvi kroz sitne žile u organizmima. Budući da na ovdje navedena svojstva izravno utječe sposobnost stvaranja HB, za razumijevanje ponašanja i svojstava H₂O i vodenih otopina ključno je razumjeti na koji način molekule H₂O stvaraju HB te kako se one mogu okarakterizirati.¹³

2.2. Vodikova veza

HB (\cdots) je definirana kao relativno usmjerena nekovalentna interakcija koja izravno uključuje sudjelovanje H-atoma i pokriva širok raspon energija ($0,84\text{--}167,40\text{ kJ mol}^{-1}$).¹⁴ Slabe HB ($E \leq 16,74\text{ kJ}$)¹⁵ su slabo usmjerene i nije ih jednostavno razlikovati od van der Waalovih interakcija, dok su jake HB ($E = 62,77\text{--}167,40\text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁵ gotovo potpuno linearne. Primjer slabih HB je $\equiv\text{C}\text{--H}\cdots\text{O}/\text{N}$ koje su potvrđene između malih organskih molekula poput različito supstituiranih etinilpiridina i fenola odnosno trimetilfosfata.¹⁶ Jake HB tipa $\text{O}\text{--H}\cdots\text{O}$ nađene su kod molekule H_2O ($E \sim 23\text{ kJ mol}^{-1}$),⁴ a najjača HB je nađena kod kalijeva hidrogendifluorida (KHF_2), odnosno iona HF_2^- koja je duljine $2,26\text{ \AA}$ ($E = 155\text{ kJ mol}^{-1}$).¹⁷

Definicije HB su se mijenjale kako su se razvijale odnosno primjenjivale različite eksperimentalne tehnike pa će se ovdje navesti neke od najistaknutijih. Prema Paulingovoj definiciji HB se definira kao veza koja nastaje kada se H-atom veže na odgovarajući elektronegativni atom poput O-, N- ili F-atoma koji će na sebe privlačiti elektrone, a H-atom posljedično postaje djelomično pozitivno nabijen.¹⁴ Prema Pimentelu i McClellanu HB se definira kao veza između funkcijske skupine $\text{A}\text{--H}$ i atoma ili atomske skupine B unutar iste ili između različitih molekula kada se može dokazati: i) nastanak veze (inter- ili intramolekulska HB) te ii) da nova veza između $\text{A}\text{--H}$ i B specifično uključuje H-atom kovalentno vezan na A.¹⁴ S obzirom na položaj HB-donorskih, odnosno akceptorskih funkcijskih skupina razlikuju se dvije vrste HB: a) intermolekulske HB nastale između odgovarajućih funkcijskih skupina različitih molekula (npr. HB između molekula H_2O) te b) intramolekulske HB koje stvaraju odgovarajući atomi, odnosno skupine unutar iste molekule (npr. HB između skupina u molekuli proteina).

Kad je posrijedi opisivanje HB mreže između H_2O molekula ($\text{A}\text{--H}\cdots\text{B}$), $\text{A}\text{--H}$ predstavlja --OH skupinu, a B je O-atom. Pojedina molekula H_2O može sudjelovati u stvaranju HB mreže s dva donorska centra (H-atomi) i dva akceptorska centra (slobodni elektronski parovi na O-atomu) pa tako istodobnim sudjelovanjem u četiri HB stvara strukturno i dinamički vrlo raznoliku HB mrežu.³ Budući da HB među susjednim molekulama neprestano pucaju i ponovno se uspostavljaju, uobičajena HB ima životni vijek od nekoliko pikosekundi zbog čega je idealno proučavati ju IR spektroskopijom.¹⁸

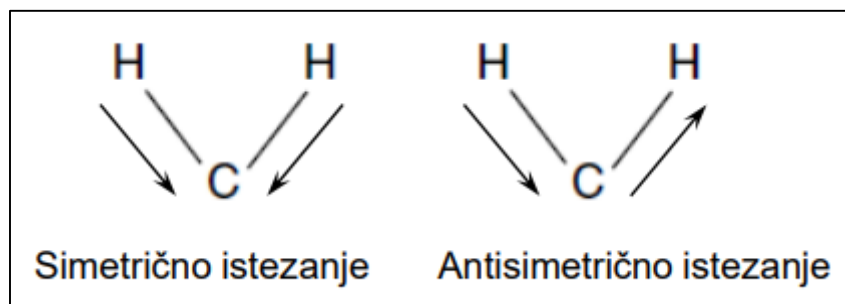
2.3. Infracrvena spektroskopija

2.3.1. Osnove FT-IR spektroskopije

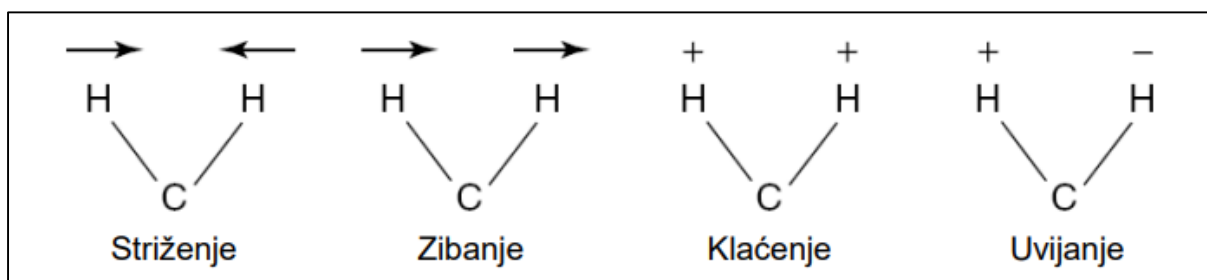
Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FT-IR) je jedna od najosjetljivijih i najčešće korištenih tehnika u identifikaciji strukture organskih, anorganskih i bioloških spojeva u krutom, tekućem i plinovitom stanju.¹⁹ Njezina univerzalnost primjene temelji se na tome da sve molekule, izuzevši homomolekulske dvoatomne molekule te stereoizomere, pokazuju jedinstveni signal uslijed interakcije molekula s IR zračenjem. Spektar infracrvenog zračenja se dijeli na tri dijela: a) bliski IR (engl. *near-infrared*, NIR), koji obuhvaća područje valnih brojeva 13000–4000 cm^{-1} , b) srednji IR (engl. *mid-infrared*, MIR), koji obuhvaća valne brojeve 4000–400 cm^{-1} i c) daleki IR (engl. *far-infrared*, FIR), koji obuhvaća valne brojeve 400–20 cm^{-1} .²⁰

Budući da se energija IR zračenja podudara s promjenom vibracijske (i rotacijske) razine molekula, u IR spektrima moguće je opaziti signale (vrpce) različitih intenziteta i oblika pri različitim valnim brojevima koji potječu od vibracija različitih funkcijskih skupina u molekuli. U kvalitativnom i kvantitativnom smislu najjednostavnije je proučavati MIR područje zbog relativno lakog razlikovanja načina vibriranja (normalnih modova) pojedinih funkcijskih skupina od onih koje stvaraju veći dijelovi molekule.

Načini vibriranja molekula dijele se na: a) istezne vibracije (engl. *stretching*, ν) kod kojih dolazi do promjene duljine veze i b) deformacijske vibracije (engl. *bending*, δ) kod kojih dolazi do promjene kuta između veza. Istezne vibracije mogu biti simetrične (ν_s) i antisimetrične (ν_{as}) (slika 3). Kod simetričnih isteznih vibracija dolazi do istovremenog gibanja atoma od i prema centralnom atomu, dok kod antisimetričnih isteznih vibracija dolazi do naizmjeničnog gibanja atoma od i prema centralnom atomu.

Slika 3. Istezne vibracije metilenske skupine ($-\text{CH}_2-$).²¹

Kod deformacijskih vibracija razlikuju se: a) striženje (engl. *scissoring*, δ_{sc}) pri čemu dolazi do gibanja atoma koji zatvaraju kut u suprotnom smjeru u ravnini, b) zibanje (engl. *rocking*, δ_{rc}) gdje dolazi do kretanja atoma koji zatvaraju kut u istom smjeru u ravnini, c) klaćenje (engl. *wagging*, δ_{wg}) gdje dolazi do kretanja atoma koji zatvaraju kut u istom smjeru izvan ravnine i d) uvijanje (engl. *twisting*, δ_{tw}) gdje se atomi koji zatvaraju kut kreću u suprotnom smjeru izvan ravnine (slika 4).

Slika 4. Deformacijske vibracije metilenske skupine ($-\text{CH}_2-$).²¹

Položaj vrpce u IR spektru ($\tilde{\nu}$) funkcija je jačine veze (k) i reducirane mase (μ) istraživane funkcijske skupine:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

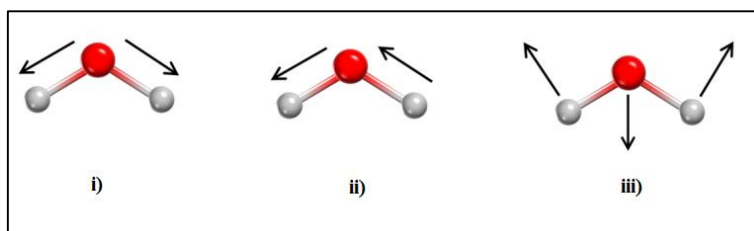
Osim položaja vrpce ($\tilde{\nu}$), jedan od njezinih najvažnijih obilježja je intenzitet koji je funkcija dviju veličina: jedna je promjena dipolnog momenta uslijed apsorpcije IR zračenja (molekulska svojstva), a druga je koncentracija molekula (makroskopska svojstva) što je prikazano Lambert-Beerovim zakonom:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2)$$

gdje je A aporbancija (intenzitet) vrpce (najčešće mjerena u maksimumu vrpce), ε je molarni apsorpcijski koeficijent u kojem je sadržana promjena dipolnog momenta načina vibriranja tijekom apsorpcije IR zračenja, b je duljina puta zračenja, a c je koncentracija.

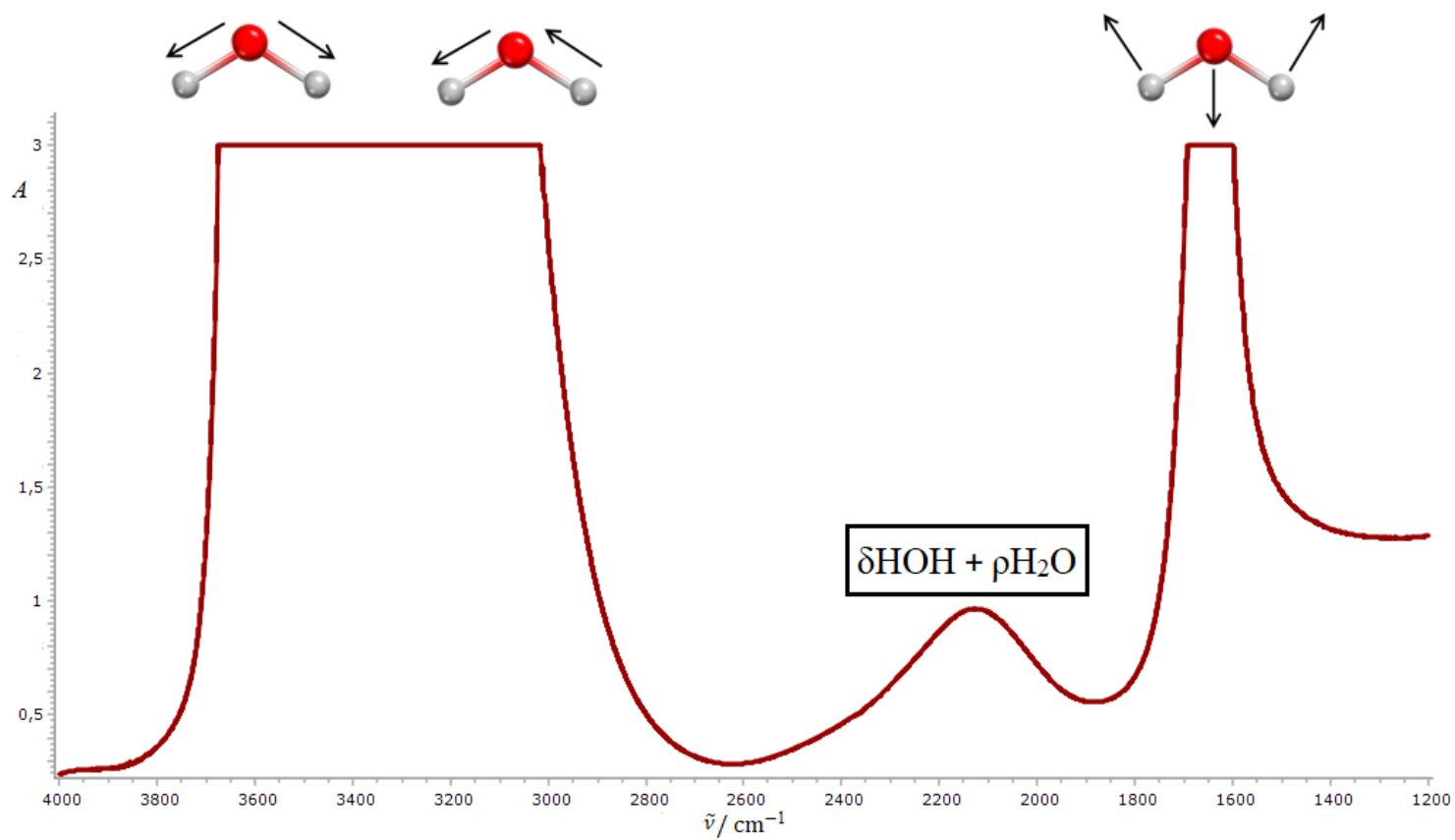
2.3.2. IR spektar tekuće vode

Molekula H_2O je troatomna nelinearna molekula čija su tri načina vibriranja prikazana na slici 5: i) simetrično istežanje veze O–H ($\nu_{\text{s}}\text{OH}$), ii) antisimetrično istežanje veze O–H ($\nu_{\text{as}}\text{OH}$) te iii) deformacija kuta HOH (δHOH).



Slika 5. Tri načina vibriranja molekule H_2O .

Apsorpcijski IR spektar tekuće H_2O izmjeren FT-IR spektrometrom (ćelija s prozorima od CaF_2 duljine puta $d = 48,48 \mu\text{m}$) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ prikazan je na slici 6. U njemu je vidljiva široka intenzivna vrpca u području valnih brojeva $3800\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ koja proizlazi iz preklapanja vrpca koje potječu od simetričnog i antisimetričnog istežanja O–H veze ($\nu_{(\text{a})\text{s}}\text{OH}$) te vrpca s maksimumom pri oko 1600 cm^{-1} koja odgovara vrpca deformacije HOH (δHOH). Apsorpcijski IR spektar tekuće H_2O sadrži i vrlo široku vrpcu sa slabo izraženim maksimumom pri oko 2130 cm^{-1} asigniranu kao kombinacijsku vrpcu linearnog svijanja HOH (δHOH) i libracije molekula H_2O ($\rho\text{H}_2\text{O}$).³

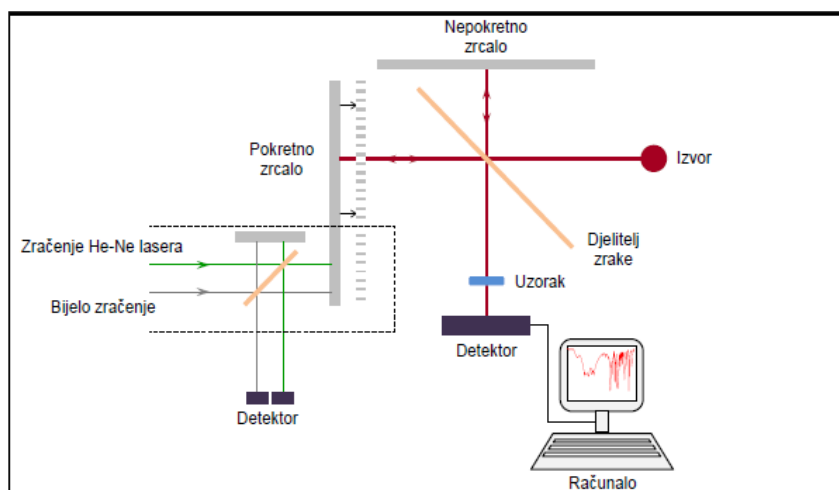
Slika 6. Apsorpcijski IR spektar tekuće H_2O .

Libracije (ρ) se, u sustavima koji sadrže HB, pretežno javljaju pri niskim valnim brojevima. Primjerice, libracije kod dimera octene kiseline opažene su pri niskom valnom broju ($\tilde{\nu} = 230 \text{ cm}^{-1}$)¹⁸. Nasuprot tome, libracije molekula H_2O , kao posljedica vibriranja HB mreže, opažene su pri vrlo visokim valnim brojevima u ledu ($\tilde{\nu} = 830 \text{ cm}^{-1}$) i u tekućoj H_2O ($\tilde{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$). Zbog male vrijednosti momenta inercije molekule H_2O , libracije u ledu imaju ograničenu amplitudu rotacije te se mogu smatrati vibracijama, a ne zakočenim rotacijama. Prelaskom iz čvrste u tekuću fazu povećava se amplituda zakočenih rotacija te dolazi do savijanja HB mreže u tekućoj H_2O . Spomenuto savijanje je dinamično i oscilira pri frekvenciji oko 21 013 Hz, što odgovara valnom broju približno oko 700 cm^{-1} , odnosno karakterističnom valnom broju zakočenih rotacija u tekućoj H_2O .³

Uvid u dinamiku HB mreža i reorijentacija molekula H_2O su važne u brojnim procesima poput prijenosa protona te hidratacije makromolekula, a suvremeni način istraživanja takvih događaja nerijetko uključuje korištenje vremenski razlučive infracrvene spektroskopije te simulacije molekulske dinamike.²² Budući da se u okviru ovog diplomskog rada utjecaj iona na HB mrežu molekula H_2O istražuje linearnom FT-IR spektroskopijom, više će se pažnje u nastavku posvetiti tome svojstvenoj instrumentaciji.

2.3.3. FT-IR spektrometar

Najvažniji dijelovi FT-IR spektrometa su: izvor, interferometar (koji čine pokretno i nepokretno zrcalo te djelitelj zračenja), detektor te komora za uzorak (slika 7.):



Slika 7. Shematski prikaz FT-IR spektrometra.²¹

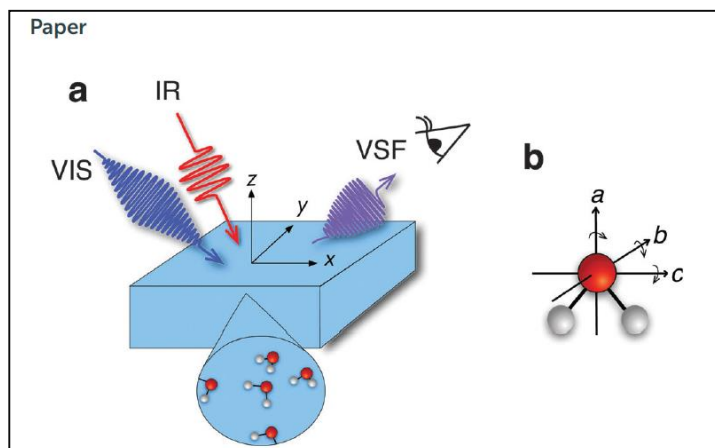
Kao izvor zračenja u MIR-u najčešće se koriste globarovi (silicijev karbid, SiC) te Nernstov (cirkonijev oksid s dodatkom oksida drugih metala rijetkih zemalja, ZrO₂) štapić. Zračenje iz termičkog izvora pada na djelitelj zračenja (najčešće od KBr-a ili CsI-a) pri čemu se 50% zračenja propušta prema pokretnom zrcalu, a 50% upadnog zračenja reflektira prema nepokretnom zrcalu. Zračenje koje je došlo do oba zrcala se reflektira i vraća nazad do djelitelja zračenja pri čemu ta dva snopa interferiraju destruktivno ili konstruktivno, ovisno o tome da li su valovi u fazi ili ne, odnosno o razlici u prijeđenom putu zračenja. Svaki položaj pomičnog zrcala odgovara jednoj određenoj valnoj duljini, odnosno valnom broju, a njegov položaj određuje se pomoću He-Ne lasera.

Komora za uzorak je dio spektrometra u koji se uzorak stavlja na put zračenju u ili na različitom priboru ovisno o sustavu/uzorku koji se istražuje. Iako se mjerenje transmisijskih FT-IR spektara najčešće primjenjuje, u slučaju sustava koji jako apsorbiraju IR zračenje koristi se i prigušena totalna refleksija (engl. *Attenuated Total Reflection*, ATR). Tako se prilikom istraživanja H₂O (odnosno vodenih otopina), koja jako apsorbira IR zračenje, često koristi upravo ATR da bi se mogli analizirati vrpce H₂O koji potječu od $\nu_{(a)s}OH$ i δHOH (slika D1 u Dodatku). Alternativa takvom načinu je korištenje teške vode (D₂O) kod koje su vrpce

$\nu_{(a)sOD}$) i δDOD ne samo slabijeg intenziteta (zbog nižeg ϵ odgovarajućih načina vibriranja), već su, što je puno važnije, pomaknuti prema nižim valnim brojevima (slika D2 u Dodatku) čime omogućavaju opažanje vrpce funkcijskih skupina koji se preklapaju s $\nu_{(a)sOH}$) i δHOH . Naposljetku, ukoliko je upravo kombinacijska vrpca H_2O od interesa u istraživanju vodenih otopina, moguće je snimati transmisijske spektre otopina pripremljenih u H_2O , no s time da se koriste kivete s kratkim duljinama puta zračenja.

Nakon prolaska kroz uzorak zračenje dolazi do detektora, najčešće termičkih detektora, poput deuteriranog triglicin sulfata (DTGS), koji radi pri sobnoj temperaturi ili onih osjetljivijih koji se hlade tekućim dušikom (engl. *Mercury Cadmium Telluride*, MCT), a pretvaraju optički signal u električni signal. U FT-IR spektrometrima zračenje svih frekvencija iz IR izvora pada na detektor istovremeno što je velika prednost u odnosu na disperzivne spektrometre gdje zračenje pojedinih frekvencija padaju jedna po jedna, čime se vrijeme snimanja spektra produljuje.²³ Na detektoru se registrira signal, nakon čega se opaža interferogram koji prikazuje ovisnost intenziteta IR zračenja o pomaku pokretnog zrcala. Fourierovim transformacijama se interferogram prevodi u spektar.

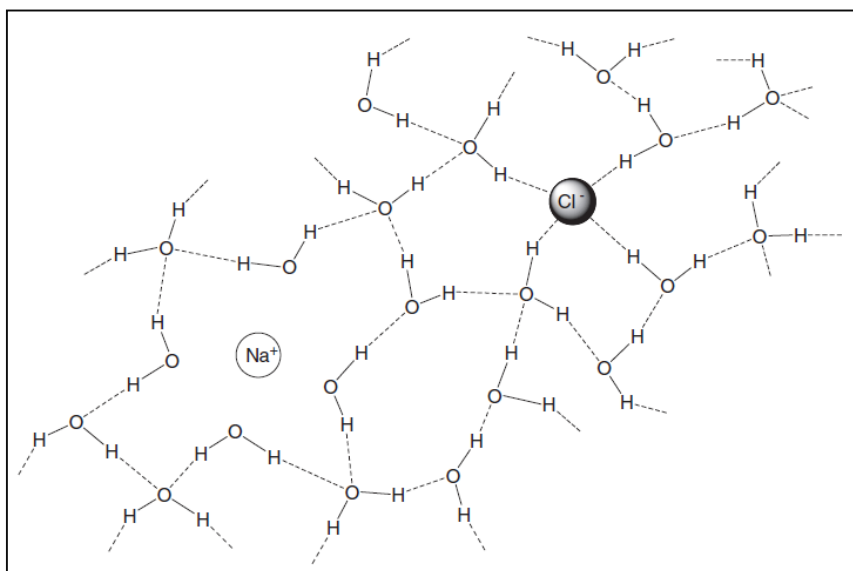
Osim opisanog spektrometra, koji je prikladan za dobivanje linearnih FT-IR spektara uzoraka koji prikazuju ponašanje molekula H_2O u gomili (engl. *bulk*), postoje tehnike kojima se može pratiti struktura, odnosno dinamika molekula H_2O koje se, primjerice, nalaze na površini izložene zraku. Libracije H_2O (ρH_2O) na granici H_2O /zrak mogu se istraživati pomoću vibracijske zbirne frekvencijske spektroskopije, (engl. *vibrational sum-frequency*, VSF) (slika 8)⁸ budući da se VSF signal H_2O koja se nalazi na granici sa zrakom razlikuje od signala H_2O u gomili.⁸ Tako je nađeno da je valni broj libracije H_2O koja se nalazi na granici sa zrakom ($\tilde{\nu} = 834 \text{ cm}^{-1}$) znatno viši od valnog broja libracije H_2O u gomili ($\tilde{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$) pri istoj temperaturi. Budući da je frekvencija libracije proporcionalna krutosti rotacijskog potencijala H_2O , povećanje valnog broja sugerira da prekidanje HB mreže na granici usporava rotaciju H_2O oko netaknutih HB.⁸



Slika 8. Eksperimentalna shema za VSF mjerenja: a) IR, vidljive (Vis) i VSF zrake se šire u ravnini $x - z$. b) Prikaz pojedinačne molekule H_2O (u koordinatnom sustavu) koji pokazuje tri moguće libracije.⁸

2.4. Vodene otopine soli

Otapanje soli (MX) u H₂O (hidratacija) događa se u dva koraka: i) ionizacija soli MX u kation M⁺ i anion X⁻ te ii) solvatacija aniona X⁻ i kationa M⁺ s molekulama H₂O. Primjer otapanja NaCl prikazan je na slici 9. Prilikom otapanja NaCl ion Cl⁻ uspostavlja četiri HB s molekulama H₂O oko sebe dok Na⁺ ion prihvaća četiri ili pet molekula H₂O oko sebe.³ Općenito, kad su kation i anion slične veličine kao molekula H₂O oni neće pretjerano utjecati na samu HB mrežu.



Slika 9. Na⁺ kation i Cl⁻ anion solvatiran s molekulama H₂O.³

U najopćenitijem smislu, energija interakcije (E) između molekule H₂O i različitih iona odnosno drugih molekula H₂O se može prikazati preko izraza:²⁴

monopol (ion) – dipol interakcije

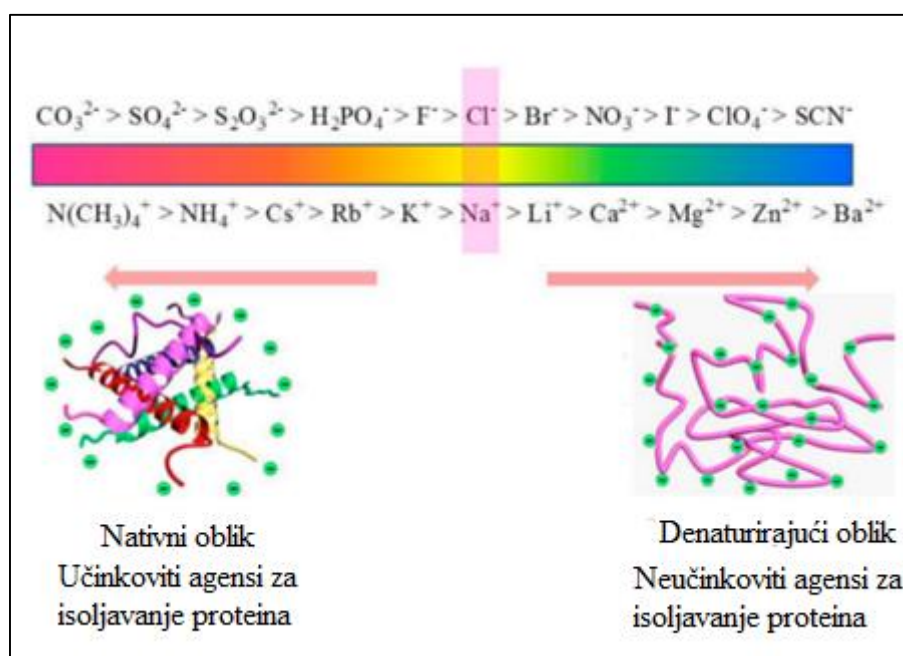
$$E = \frac{q \cdot \mu \cdot \theta}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r^2} \quad (3)$$

dipol – dipol interakcije

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \cos\theta}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r^3} \quad (4)$$

U izrazima (3) i (4) ϵ_0 je apsolutna permitivnost ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$)²⁴, ϵ_r je relativna permitivnost medija (~ 80 za H_2O na $20 \text{ }^\circ\text{C}$)²⁴, nadalje, u izrazu (3) q je naboj iona (monopol), μ je dipolni moment molekule H_2O , r je udaljenost među njima (odnosno njihovih težišta), a θ je kut između težišta dipolnog momenta H_2O molekule i centra udaljenosti između iona i H-atoma molekule H_2O ; naposljetku, u izrazu (4) μ_1 i μ_2 su dipolni momenti susjednih H_2O molekula (odnosno molekule H_2O i dipolnog momenta iona), r je udaljenost između njihovih težišta, θ je kut koji je (komplicirana) funkcija relativne orijentacije dvaju dipolnih momenata.

Jedna od najpoznatijih klasifikacija iona prema njihovom utjecaju na HB mrežu je poredak različitih kationa, odnosno aniona u Hofmeisterovom nizu (slika 10).²⁵



Slika 10. Suvremena verzija kationskih i anionskih Hofmeisterovih serija.²⁵

Istraživanjem načina na koji različiti ioni utječu na ponašanje proteina u vodenim otopinama,²⁶ Hofmeister je došao do zaključka da ioni mogu pospješiti taloženje proteina strukturirajući H_2O (engl. *kosmotropic*), odnosno da mogu potpomoći zadržavanje proteina u supernatantu destrukturirajući H_2O (engl. *chaotropic*). Prema dobivenim rezultatima svi anioni (ioni) s lijeve strane niza na slici 10 (primjerice, F^- te SO_4^{2-}) su kozmotropi jer učinkovito organiziraju i strukturiraju nekoliko slojeva molekula H_2O oko sebe zbog čega su učinkoviti za isoljavanje proteina te pokazuju tendenciju stabilizirati nativnu strukturu

proteina.²⁵ Nasuprot tome, anioni (ioni) s desne strane niza na slici 10 (poput Γ^- , ClO_4^- ili SCN^-) ubrajaju se u skupinu iona kaotropa koji, budući da nisu učinkoviti agensi za isoljavanje, nastoje olakšati denaturaciju i odvijanje proteina. Međutim, objašnjenje „Hofmeisterovog fenomena”, iako privlačno zbog svoje jednostavnosti, donosi i ozbiljne probleme.²⁵ Tako je nađeno da podjela iona na kozmotrope i kaotrope vrijedi za anione, ali ne i za katione. Primjerice, NH_4^+ koji je kaotrop, a nalazi se na strani kozmotropa ili kationi Ca^{2+} ili Mg^{2+} koji su kozmotropi, a nalaze se na strani kaotropa. Kationi prve skupine poredani su kao H^+ , Li^+ , Na^+/K^+ , Rb^+ , Cs^+ u Hofmeisterovom nizu prema njihovim veličinama i površinskoj gustoći naboja. Kationi s desne strane ove serije (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+}) spadaju u skupinu kozmotropnih iona te mogu biti jako hidratizirani zbog svojih malih veličina i velikih gustoća površinskog naboja, dok kationi s lijeve strane (Cs^+ , NH_4^+ , $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)^+$) spadaju u skupinu kaotropa i mogu biti slabo hidratizirani zbog svojih velikih veličina i niske gustoće površinskog naboja. Stoga je hidratacija Na^+ i K^+ kationa ključna za razumijevanje učinaka soli na H_2O jer se vjeruje da je prijelaz u Hofmeisterovom nizu s Na^+ na K^+ kation prijelazna točka između kozmotropa i kaotropa.²⁷ Osim toga, utvrđeno je da je proces (de)hidratacije važan u transportu K^+ i Na^+ iona,²⁷ što je jedan od razloga zašto se kod proučavanja učinka otapala na HB koriste natrijeve i kalijeve soli.

Raspored aniona u Hofmeisterovom nizu usko je vezan uz utjecaj električnog polja oko aniona na interakciju anion $\cdots\text{H}_2\text{O}$.⁵ Anioni Γ^- , ClO_4^- , Br^- , Cl^- i SCN^- ostvaruju slabiju interakciju s H_2O od interakcije $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$. Anion ClO_4^- stvara najslabiju vezu s H_2O zbog lokaliziranog negativnog naboja na središnjem Cl-atomu čime se smanjuje dostupnost aniona za HB.⁵ Posljedično su vrpce koje stvaraju kompleksi $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{ClO}_4^-$ i $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ dobro razdvojene. Na granici između dvije različite vrste iona nalazi se anion Cl^- .

Premda se u istraživanju HB mreže najčešće analiziraju vrpce koje potječu od (anti)simetričnog istezanja OH skupine H_2O ,²⁸ Verma i sur. su pokazali da i kombinacijska vrpca ($\rho\text{H}_2\text{O} + \delta\text{HOH}$) s maksimumom pri oko 2130 cm^{-1} može poslužiti kao prikladna vrpca koja ukazuje na strukturu i dinamiku tekuće H_2O . Iz koncentracijski ovisnih mjerenja određenih soli (u koncentracijskom rasponu uglavnom od 1 mol dm^{-3} do 5 mol dm^{-3}) praćena je promjena položaja maksimuma i apsorbancije kombinacijske vrpce H_2O .⁵ Ustanovljeno je da određeni anioni potiču pomak spomenute kombinacijske vrpce prema nižim frekvencijama u odnosu na vrpcu čiste H_2O (Γ^- , ClO_4^- , Br^- i Cl^-), dok anioni poput CO_3^{2-} , CH_3COO^- , F^- , SO_4^{2-} i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ potiču pomak kombinacijske vrpce prema većim

frekvencijama, odnosno prema višim valnim brojevima u odnosu na vrpca čiste H₂O. Tako je nađeno da je CO₃²⁻ ion najviše kozmotropan, odnosno najučinkovitiji u taloženju proteina, dok je ClO₄⁻ je najviše kaotropan, odnosno najmanje učinkovit u njihovom taloženju.⁵ Iako je spomenuta studija pokazala koliki potencijal sadržava kombinacijska vrpca H₂O u karakterizaciji HB mreže, opaženi su i određeni nedostaci: i) unatoč visokim koncentracijama soli (što je nužno da se opaze određene promjene u signalu), mjerenja su rađena u uskom koncentracijskom rasponu (1–5 mol dm⁻³), ii) neke soli poput NaF (1 mol dm⁻³), Na₂SO₄ (2 mol dm⁻³) i Na₂CO₃ (3 mol dm⁻³) nisu bile potpuno topljive u H₂O, pa se za mjerenje koristio supernatant što znači da sve soli, odnosno njihovo međusobno ponašanje nisu u potpunosti usporedivi, iii) pri istraživanju sa solima bazičnih aniona i aprotičnih kationa nije komentiran utjecaj promjene pH vrijednosti medija na parametre kombinacijske vrpce, iv) samo za neke soli provedena je temperaturno-ovisna studija (u ne preširokom temperaturnom rasponu: 14–56 °C) ponašanja H₂O, što znači da nije moguće komentirati utjecaj zagrijavanja na HB mrežu i pripadajuće temperaturno-ovisne fluktuacije za sve otopine soli.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U ovom diplomskom radu korištene su sljedeće kemikalije: natrijev klorid (NaCl, Gram mol, p.a.), natrijev bromid (NaBr, Kemika, p.a.), natrijev jodid (NaI, Kemika, 99%), natrijev nitrat (NaNO₃, AnalaR, 99%), natrijev nitrit (NaNO₂, Kemika, p.a.), natrijev acetat (CH₃COONa, Kemika, p.a.), natrijev hidroksid (NaOH, Kemika, p.a.), kalijev klorid (KCl, Kemika, p.a.), kalijev bromid (KBr, Acros Organics, 99+%), kalijev jodid (KI, Kemika, p.a.), kalijev nitrat (KNO₃, Merck, p.a.), kalijev nitrit (KNO₂, Merck, p.a.), kalijev acetat (CH₃COOK, Kemika, p.a.) i kalijev hidroksid (KOH, Kemika, p.a.). Čistoća ovdje navedenih soli povjerena je snimanjem IR spektara praha i usporedbom s referentnim podacima.²⁹ Vodene otopine ovih soli pripremljene su u vodi (Milli-Q).

3.2. Priprema uzoraka

Uzorci su pripremljeni vaganjem određene mase soli u Milli-Q vodi (podaci se nalaze u Tablici D1 u dodatku) tako da je njihova ionska jakost (I) odnosno koncentracija (c) iznosila 1 mol dm^{-3} .

pH-vrijednosti Milli-Q H_2O te vodenih otopina NaCl / KCl , NaBr / KBr , NaI / KI , $\text{NaNO}_3 / \text{KNO}_3$ iznosile su $\sim 6,5$. pH-vrijednost otopine CH_3COONa ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) iznosila je 8,4 dok pH-vrijednost CH_3COOK ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) je iznosila 8,3. Pri $c(\text{NaNO}_2) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ pH-vrijednost otopine NaNO_2 je iznosila 6,9, a otopine KNO_2 7,8. pH-vrijednosti vodenih otopina NaOH i KOH pri $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ kretale su se u rasponu 12–14.

Dodatno su priređene vodene otopine NaOH i KOH u rasponu koncentracija od $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ do 1 mol dm^{-3} da bi se procijenio utjecaj pH-vrijednosti otopine na izgled FT-IR spektra H_2O i posebice na spektralna obilježja kombinacijske vrcpe ($\tilde{\nu}_{\text{maks}} \sim 2130 \text{ cm}^{-1}$).

3.3. Mjerni uređaj

Uzorci su snimljeni pomoću FT-IR spektrometra ABB Bomem MB102 opremljenog CsI optikom i DTGS detektorom. Metalni nosač u kojem je smještena ćelija prikladna za temperaturno-ovisna mjerenja hlađen je vodom, a temperatura je kontrolirana pomoću senzora spojenog s regulatorom temperature Specac 3000 Serie. Uzorci su mjereni u ćeliji s prozorima od CaF_2 duljine puta $d = 48,48 \mu\text{m}$ određene interferometrijski. Spektri H_2O i vodenih otopina soli snimani su svakih $5 \text{ }^\circ\text{C}$ u temperaturnom intervalu od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $70 \text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja od $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Svaki uzorak je mjeran tri puta. Svi su spektri prikupljeni uz razlučivanje od 2 cm^{-1} , a broj uprosječenih snimaka za spektar bio je 10. Snimljeni FT-IR spektri analizirani su pomoću programa Spectragryph v1.2.11 i Origin 8.5.



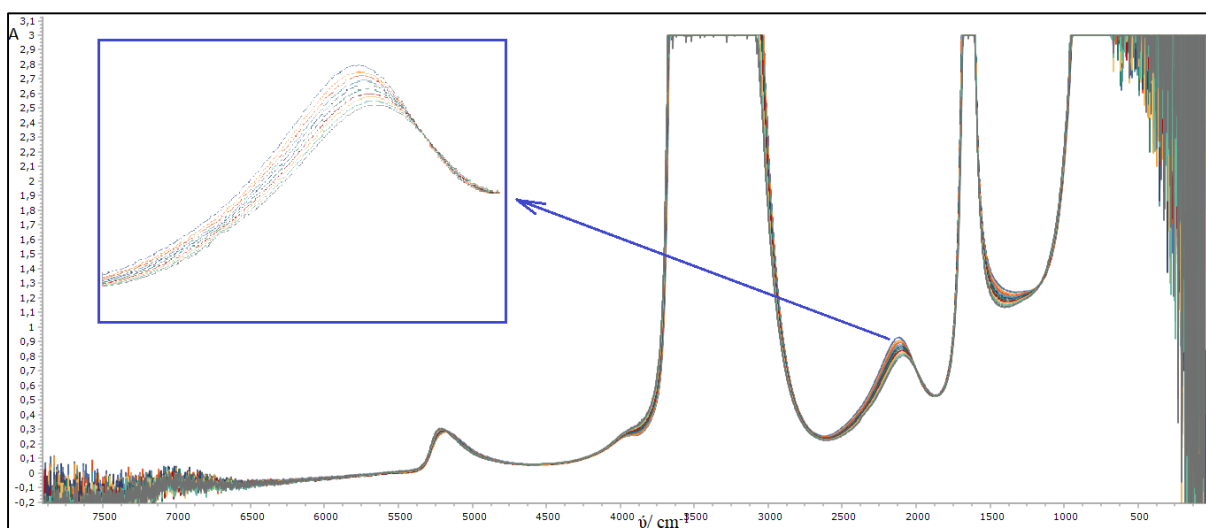
Slika 11. FT-IR spektrometar ABB Bomem MB102 i grijač s regulatorom temperatura Specac 3000 Series.²⁰

3.4. Obrada i analiza FT-IR spektara

Spektri vode i vodenih otopina obrađeni su u programu Spectragryph. Obrada započinje sa setom podataka prikupljenih iz mjerenja jednog od uzoraka (npr. snimljeni spektri vodene otopine NaCl u temperaturnom intervalu 25–70 °C). Primjenom alata *Spectrum part cut off* odabran je spektralni raspon 2570–1865 cm⁻¹ kako bi se analiza spektra ograničila samo na kombinacijsku vrpce (libracija molekula H₂O (ρH₂O) i linearno svijanje (δHOH)) s maksimumom pri oko 2130 cm⁻¹). Nakon toga slijedi korekcija bazne linije pomoću dvije odabrane točke minimuma apsorbancije analiziranog spektralnog područja. Šum u spektrima se uklanja primjenom *Savitzky Golay* funkcije glačanja. Odabirom alata *Analyze* ispisuju se spektralni parametri vrpce od interesa, tj. njezin položaj ($\tilde{\nu}$), aporbancija (*A*) i širina na polovici visine maksimuma (engl. *full width at half maximum*, FWHM). U opisanom istraživanju najkorisniji parametar bio je položaj maksimuma vrpce ($\tilde{\nu}_{\text{maks}}$), dok su podaci o *A* i FWHM dani u dodatku. Podaci dobiveni opisanom univarijatom analizom korišteni su u svrhu svrstavanja pojedinih aniona u Hofmeisterovom nizu.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 12 prikazan je set temperaturno-ovisnih FT-IR spektara vodene otopine NaCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) u temperaturnom rasponu od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Posebno je izdvojena i uvećano prikazana kombinacijska vrpca koja podliježe univarijantnoj analizi (rezultati univarijantne analize otopina ostalih soli koncentracije, $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (KCl, NaBr / KBr, NaI / KI, NaNO_3 / KNO_3 , NaNO_2 / KNO_2 i CH_3COONa / CH_3COOK) se u kvalitativnom smislu ne razlikuju od rezultata univarijantne analize vodene otopine NaCl te su stoga prikazani na slici D3 u Dodatku).

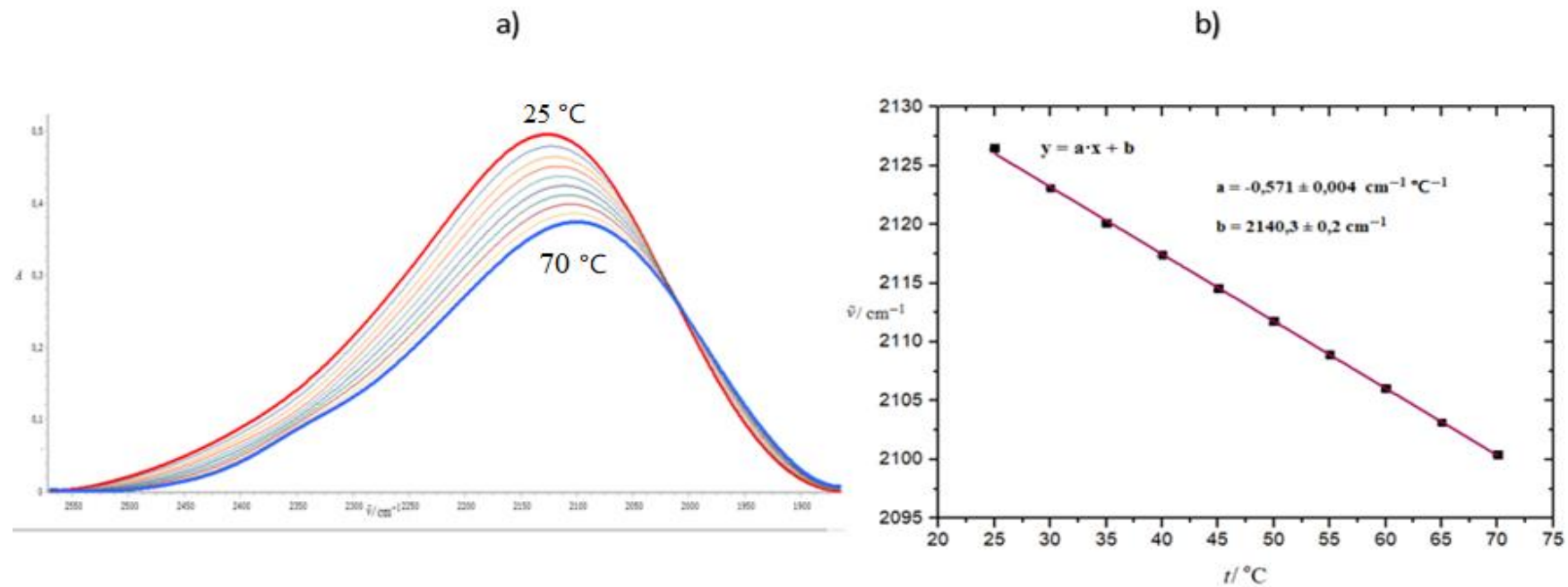


Slika 12. FT-IR spektri vodene otopine NaCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) u temperaturnom području od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Uvećano je spektralno područje od $2570\text{--}1865 \text{ cm}^{-1}$ u kojem se nalazi kombinacijska vrpca s $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ pri oko 2130 cm^{-1} .

Na slici 13.a prikazano je kako se $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ kombinacijske vrpce pomiče s porastom temperature prema nižim valnim brojevima te se apsorbancija kombinacijske vrpce smanjuje s porastom temperature (vidjeti tablicu D2 u Dodatku). Ovisnost $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ o temperaturi prikazana je na slici 13.b. Budući da promjena $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ pokazuje linearnu ovisnost o temperaturi, primjenom jednadžbe pravca:

$$y = a \cdot x + b \quad (5)$$

izračunati su parametri a i b. Parametar a (nagib pravca) opisuje brzinu promjene položaja maksimuma s temperaturom, dok parametar b (odsječak na osi y) daje ekstrapolirani položaj $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ pri 0 °C, odnosno vrijednost položaja maksimuma vrpce u spektru leda ($\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$). U fizikalno-kemijskom smislu b predstavlja $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ kombinacijske vrpce kada se mogu zanemariti translacijska i rotacijska gibanja, odnosno kad su fluktuacije u HB mreži molekula H₂O s pripadajućim kationima i anionima svakako minimalne. Usporedba parametara b za kombinacijske vrpce čiste H₂O i vodenih otopina soli daje do znanja koliko različiti anioni natrijevih i kalijevih soli utječu na svojstva HB mreže te koje su elektrostatske interakcije dominantne u njezinom stvaranju. Vrijednosti parametara a i b za danu sol dane su u tablici 1.

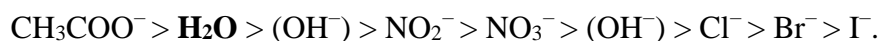


Slika 13. a) Temperaturno-ovisni FT-IR spektri (25–70 °C) vodene otopine NaCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) u spektralnom području kombinacijske vrpce (2580–1880 cm^{-1}). b) Rezultati univarijatne analize.

Tablica 1. Parametri izračunati linearnom regresijom rezultata (a - nagib pravca i b - odsječak na osi y) nakon provedene univarijatne analize u spektralnom području od 2570 cm^{-1} do 1865 cm^{-1} . Parametri su poredani prema padajućoj vrijednosti parametra b , a kao referenca uzeta je čista H_2O .

Sol	$a / \text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	b / cm^{-1}
CH_3COOK	$-0,596 \pm 0,003$	$2156,4 \pm 0,2$
CH_3COONa	$-0,626 \pm 0,004$	$2156,0 \pm 0,2$
H_2O	$-0,678 \pm 0,004$	$2152,5 \pm 0,2$
NaNO_2	$-0,646 \pm 0,008$	$2148,6 \pm 0,3$
KNO_2	$-0,641 \pm 0,007$	$2147,6 \pm 0,3$
NaOH	$-0,657 \pm 0,006$	$2143,6 \pm 0,2$
KNO_3	$-0,628 \pm 0,006$	$2143,0 \pm 0,3$
NaNO_3	$-0,604 \pm 0,007$	$2142,8 \pm 0,3$
KOH	$-0,63 \pm 0,01$	$2142,7 \pm 0,4$
KCl	$-0,592 \pm 0,006$	$2140,6 \pm 0,3$
NaCl	$-0,571 \pm 0,004$	$2140,3 \pm 0,2$
NaBr	$-0,600 \pm 0,007$	$2139,4 \pm 0,3$
KBr	$-0,608 \pm 0,006$	$2136,9 \pm 0,3$
NaI	$-0,628 \pm 0,006$	$2135,2 \pm 0,2$
KI	$-0,626 \pm 0,007$	$2133,7 \pm 0,4$

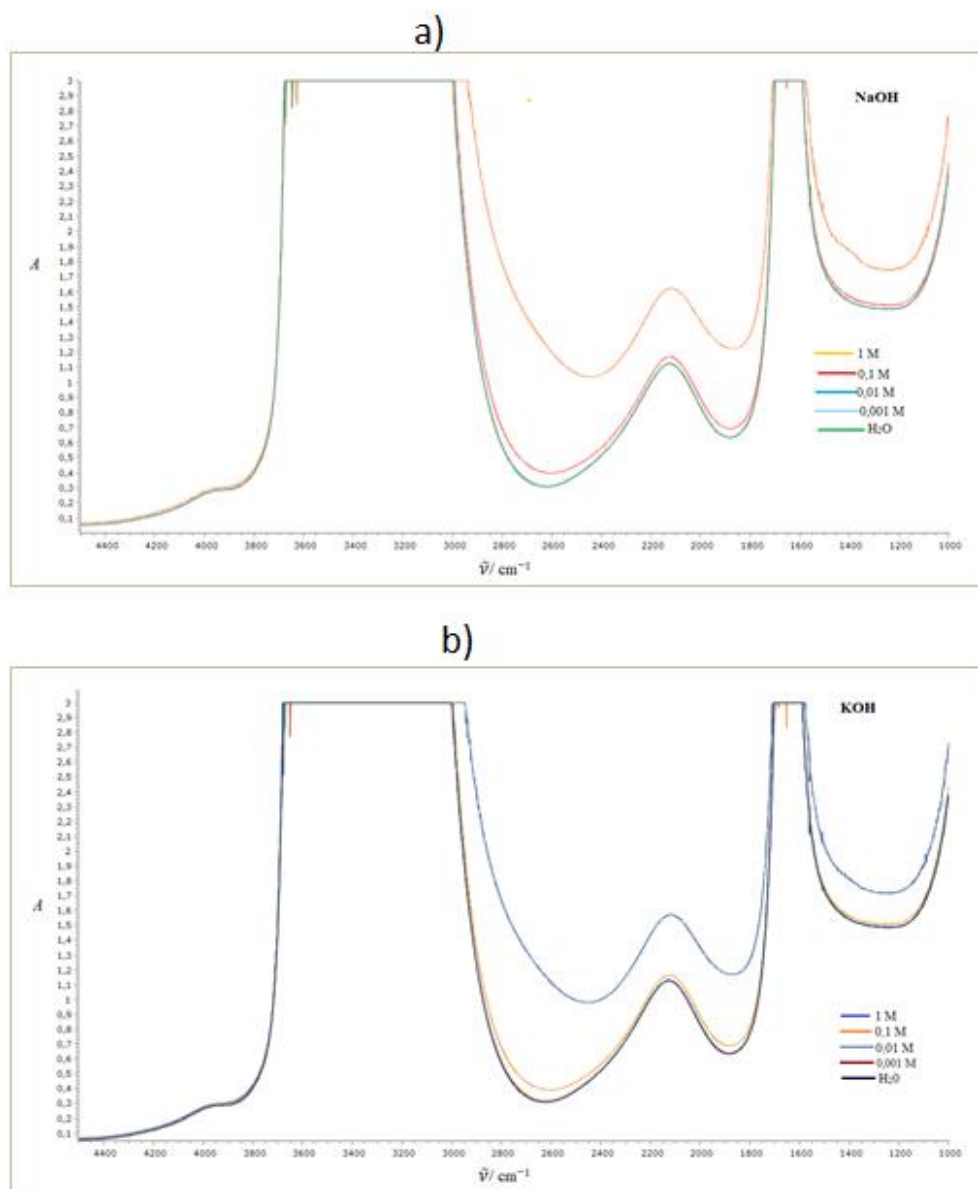
Kada se anioni poredaju s obzirom na vrijednost $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ pri $0\text{ }^\circ\text{C}$ ($\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$), preciznije, prema padajućoj vrijednosti (tablica 1), dolazi se do sljedećeg niza:



Prvo što se uočava je da se, prema vrijednosti $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$, acetat se nalazi pri najvišem valnom broju. Budući da je to jedini anion s hidrofobnom skupinom ($-\text{CH}_3$), čini se da je specifična hidrofobna hidracija glavni čimbenik po kojem se razlikuje $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ CH_3COO^- od $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ ostalih iona.³⁰ Nakon njega slijedi $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ same H_2O (koja je referenca i stoga je

podebljana), što znači da HB mreža između molekula H₂O je izgledno jača od one koja je ometena prisustvom drugih aniona. Vrijednosti $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ su za NO₂⁻ i NO₃⁻ odnosno hidroksidni anion (OH⁻) donekle izmiješane (u nastavku će se detaljnije komentirati), a utjecaj halogenih iona (Cl⁻, I⁻, Br⁻) na HB mrežu, prema vrijednosti $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ nalazi se na kraju dobivenog niza. Izuzev CH₃COO⁻ koji se nalazi na jednom kraju dobivenog niza (te nedefiniranog položaja OH⁻), anioni u nizu su poredani sukladno tome na koji način njihovi električni momenti (monopolni, odnosno dipolni moment) ostvaruju interakciju s električnim momentima^{31,32} dominantne molekulske vrste u otopini, odnosno s električnim momentima H₂O (vidjeti izraze 3 i 4 u poglavlju 2.4). Kao što je rečeno u poglavlju 2.1, molekula H₂O je dipol i u opisu njene elektrostatske interakcije s drugim molekulama H₂O vodeći član je onaj koji proizlazi iz dipol-dipol interakcije (H₂O-H₂O). Budući da NO₂⁻ i NO₃⁻ posjeduju i monopolni (zbog ukupnog negativnog naboja) i dipolni (zbog raspodjele naboja unutar pojedine jedinice) moment, u njihovoj interakciji s molekulama H₂O je, po svemu sudeći, interakcija među dipolima (nitrit/nitrat-H₂O) presudan čimbenik zbog kojeg se nalaze u nizu odmah iza same H₂O. Za halogene anione (Cl⁻ > Br⁻ > I⁻) $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$ je ne samo niža u odnosu na ostale već je i poredana po veličini, što se objašnjava time da su posrijedi sferni anioni koji će ostvariti elektrostatsku interakciju s H₂O preko svojih monopolnih momenata. Osim što se dobiveni niz aniona može objasniti preko elektrostatskih interakcija između pojedinog aniona i H₂O, valja komentirati i činjenicu da i masa pojedinog aniona (sukladno relaciji (1) u poglavlju 2.3) može igrati ulogu u vrijednosti $\tilde{\nu}_{\text{maks}}(0^\circ\text{C})$. Budući da je I⁻ najteži anion (a slijede ga ostali halogeni ioni te nitrati i nitriti), izgledno je i da je dobiveni poredak aniona u određenoj mjeri i funkcija njihove mase. Međutim, s obzirom na odstupanje CH₃COO⁻ u tom kontekstu, smatra se da interakcija određenog električnog momenta pojedinog aniona s dipolnim momentom molekule H₂O igra presudnu ulogu u njihovom poretku. Budući da se ovdje dobiveni poredak aniona ne slaže savršeno s poretkom u Hofmeisterovom nizu (slika 10), čini se da se analizom kombinacijske vrpce H₂O iz FT-IR spektara dobiva poredak aniona u elektrostatskom smislu, odnosno općenitijem nego što je to Hofmeister prikazao.³³

Sljedeća pojava koju valja diskutirati je zagonetan (fluidni) položaj OH^- iona. Studije koje su do sada rađene OH^- anion svrstavaju u kozmotrope,³⁴ ali na temelju ovih rezultata, s obzirom na to da je smješten u blizini NO_2^- i NO_3^- aniona, proizlazi da je OH^- kaotrop. Da bi se stekao bolji uvid u utjecaj OH^- iona na HB mrežu, odnosno utjecaj pH vrijednosti medija, provedena je i koncentracijska studija FT-IR spektara NaOH/KOH (slika 14).



Slika 14. a) FT-IR spektri vodenih otopina NaOH u koncentracijskom rasponu 0,001–1 mol dm^{-3} .

b) FT-IR spektri vodenih otopina KOH u koncentracijskom rasponu 0,001–1 mol dm^{-3} .

Za raspon koncentracija $0,001\text{--}1\text{ mol dm}^{-3}$ pH vrijednosti otopina se kreću u rasponu od 7 do 14 (tablica 2).

Tablica 2. pH vrijednosti vodenih otopina NaOH i KOH u koncentracijskom rasponu od $0,001\text{--}1\text{ mol dm}^{-3}$.

$c(\text{NaOH/ KOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	pH (NaOH)	pH (KOH)
0	7	7
0,001	7	7
0,01	11	11
0,1	~ 12	~ 13
1	~ 13	~ 14

FT-IR spektri NaOH i KOH pri nižim koncentracijama ($0,001\text{ mol dm}^{-3}$ i $0,01\text{ mol dm}^{-3}$, pri kojima je pH vodenih otopina hidroksida oko 7) izgledaju jednako kao i FT-IR spektar H_2O . Povećanjem koncentracije ($0,1\text{ mol dm}^{-3}$ i 1 mol dm^{-3}) vodenih otopina hidroksida povećava se i pH pripremljenih vodenih otopina (12–14) što naročito pri $c(\text{NaOH/KOH}) \approx 1\text{ mol dm}^{-3}$ ostavlja značajan trag u spektru; detaljnije, dolazi do značajnog podizanja čitavog spektra od bazne linije i smanjenja poluširine vrpce (FWHM; vidjeti tablicu u D3 u Dodatku). Razlog tomu je povećanje koncentracije OH^- iona u otopini te njegov utjecaj na prijenos protona u HB mreži.³⁵ S obzirom i na pomak položaja maksimuma vrpce prema nižim valnim brojevima u odnosu na H_2O opravdano je svrstan u kaotrope.

Osim utjecaja aniona na HB mrežu teoretski bi se mogao diskutirati i utjecaj kationa, no u ovom su slučaju kationi Na^+ i K^+ suviše slični da bi se mogla zabilježiti razlika u pojedinom parametru.³⁶

Naposljetku, da bi se utjecaj različitih aniona na HB mrežu podrobnije analizirao, potrebno je provesti složeniju analizu dobivenih spektara. S tim ciljem, upotreba multivarijatne analize krivulje s alternirajućim najmanjim kvadratima i evolucijskom faktorskom analizom (engl. *Multivariate curve analysis with alternating least squares and evolving factor analysis*, MCR-ALS s EFA) bi mogla predstavljati alat s kojim bi se utjecaj aniona na HB mrežu i njezine fluktuacije s promjenom temperature mogao temeljitije okarakterizirati.

§ 5. ZAKLJUČAK

Provedena je FT-IR studija niza vodenih otopina natrijevih i kalijevih soli koje su sadržavale različite anione (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- i OH^-) koncentracije $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ u temperaturnom rasponu 25–70 °C. U srednjem IR području praćena je relativno široka vrpca srednjeg intenziteta s maksimumom pri oko 2130 cm^{-1} koja je asignirana kao kombinacija svijanja molekule H_2O ($\delta\text{H}_2\text{O}$) i libracija (zakočenih rotacija) molekula H_2O ($\rho\text{H}_2\text{O}$). Najvažniji parametar određen univarijatom analizom spomenute vrpce je položaj maksimuma vrpce ($\tilde{\nu}_{\text{maks}}$) koji pokazuje linearnu ovisnost o temperaturi. Ekstrapolacijom dobivenog pravca određen je $\tilde{\nu}_{\text{maks}(0 \text{ } ^\circ\text{C})}$ koji ukazuje na to kako pojedini anion utječe na HB mrežu kada su sva gibanja osim vibracijskih svedena na minimum. Sukladno vrijednostima $\tilde{\nu}_{\text{maks}(0 \text{ } ^\circ\text{C})}$ acetatni anion nađen je na jednom kraju niza aniona, a halogeni ioni na suprotnom kraju. Poredak aniona je vođen prirodom elektrostatskih interakcija pojedinog aniona i molekule H_2O i djelomično se podudara s poretkom aniona u Hofmeisterovom nizu. Dodatno je ispitan utjecaj OH^- aniona na HB mrežu čime je OH^- svrstan u kaotrope. Radi što detaljnijeg uvida u utjecaj aniona na HB mrežu, preporuča se provesti multivarijatom analizu kombinacijske vrpce u snimljenim FT-IR spektrima.

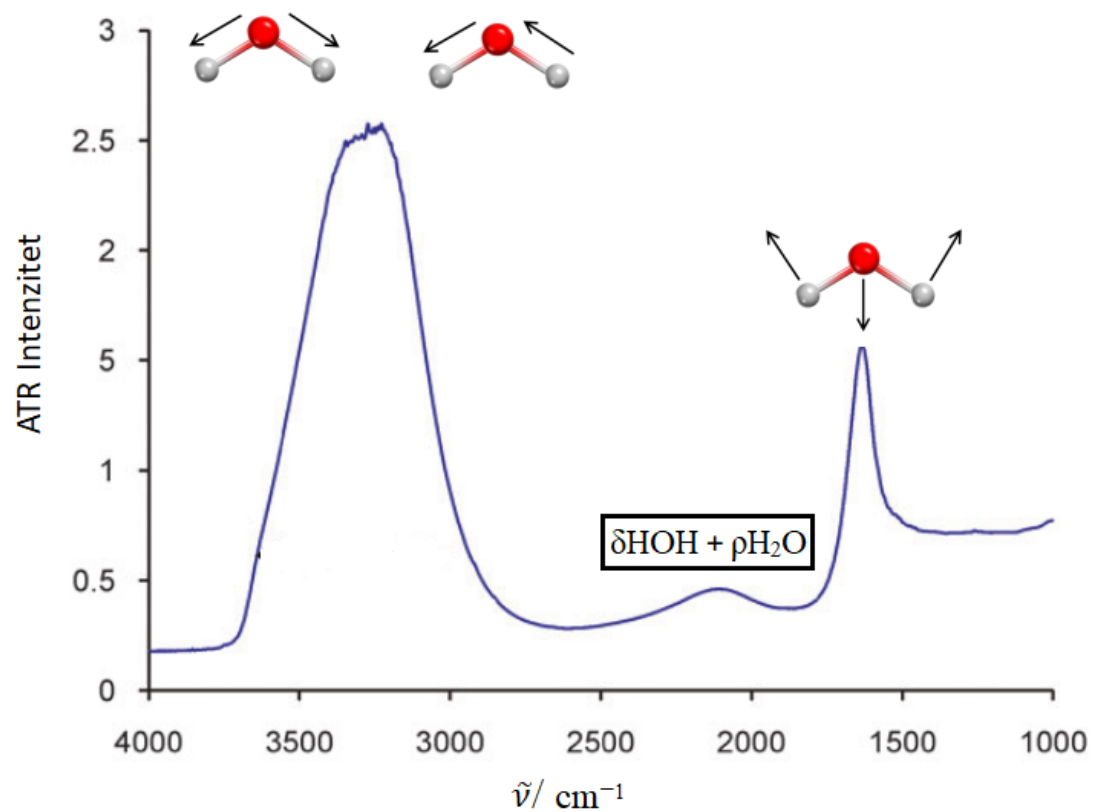
§ 6. LITERATURNI IZVORI

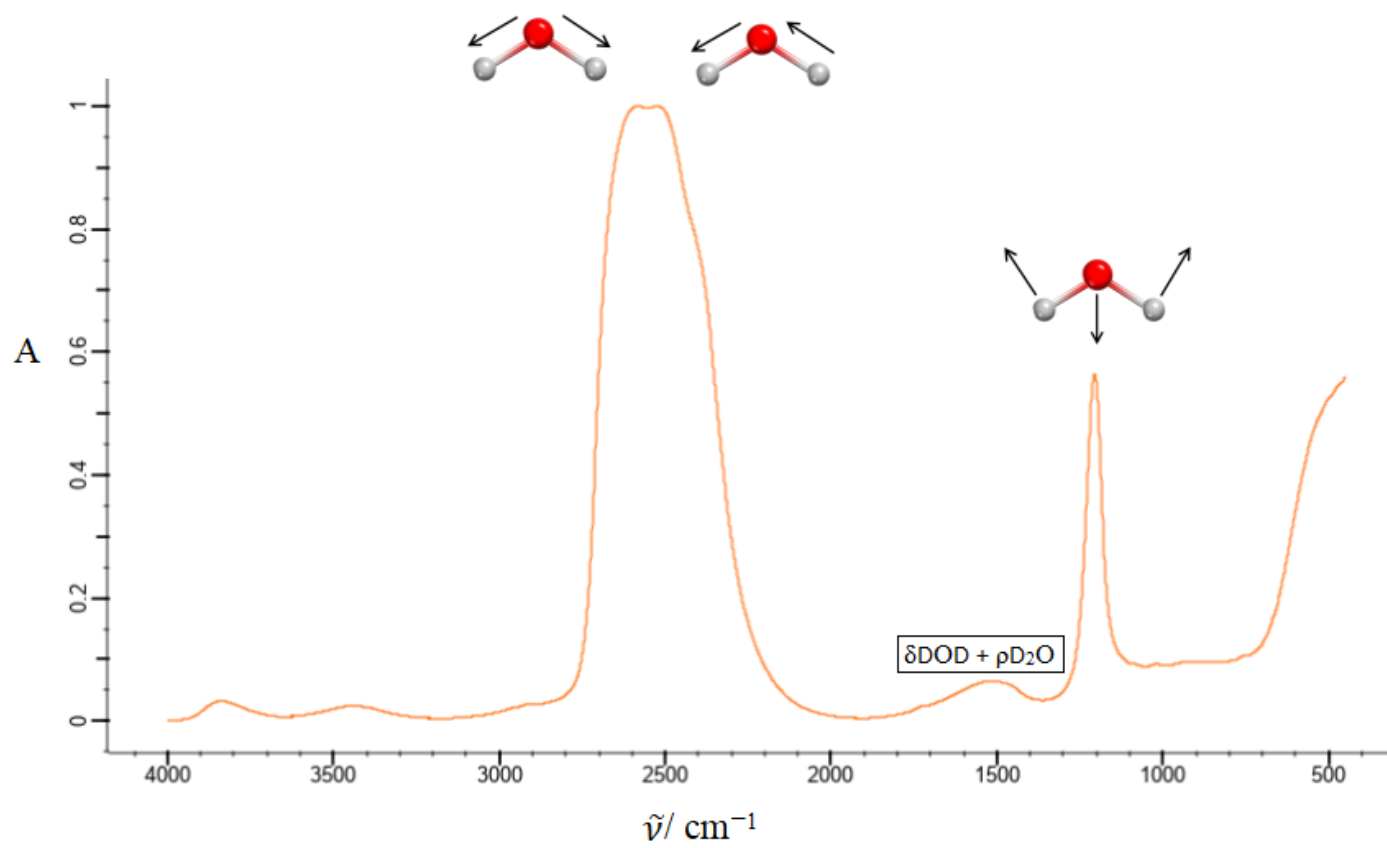
1. E. Žic, I. Gobin, L. Batičić, *Structural analysis of a water molekule and its physical properties*, Građevinski Fakultet, Sveučilište u Rijeci, Rijeka, 2020, Zbornik radova str. 99–117.
2. D. Laage, T. Elsaesser, J. T. Hynes, *Chem. Rev.* **117** (2017) 10694–10725.
3. Y. Maréchal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier Science, Amsterdam, 2007, str. 215–248.
4. Y. Maréchal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier Science, Amsterdam, 2007, str. 195–213.
5. P. K. Verma, A. Kundu, M. S. Poretz, C. Dhoonmoon, O. S. Chegwidden, C. H. Londergan, M. Cho, *J. Phys. Chem. B.* **122** (2018) 2587–2599.
6. M. J. V. Clausen, H. Poulsen, *Met. Ions Life Sci.* **12** (2013) 41–67.
7. F. Vidal, A. Tadjddline, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1095–1127.
8. Y. Tong, T. Kampfrath, R. K Campen, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **18** (2016) 18424–18430.
9. M. Tanaka, G. Girarad, R. Davis, A. Peuto, N. Bignell, *Metrologia*, **38** (2001) 301–309.
10. <https://www.toppr.com/ask/en-ch/question/why-is-the-density-of-ice-lower-than-that-of-water/> (datum pristupa 26. 10. 2021.).
11. <https://royalbcmuseum.bc.ca/exhibits/living-landscapes/thomp-ok/env-changes/water/introduction.html> (datum pristupa 25. 8. 2021.).
12. N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak, *J. Phys. Chem. Ref.* **12** (1983) 817–820.
13. M. Huš, T. Urbic, *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 144305.
14. K. Molčanov, *Struktura i dinamika vodikovih veza u kristalima supstituiranih kinona*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008, str. 4–19.

15. K. Pičuljan, *Struktura i vodikove veze derivate tiosemikarbazona u otopini*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014, str. 33.
16. D. Vojta, I. Matanović, G. Kovačević, G. Baranović, *Spectrochim Acta Part A*. **132** (2014) 215–224.
17. J. A. Ibers, *J. Phys. France*. **25** (1964) 474–477.
18. K. Kajiwara, F. Franks, P. Echlin, A. Greer, *L. Pharm. Res.* **16** (1999) 1441–1448.
19. G. Lihtar, *Infracrvena spektroskopija kolesterola*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str. 3.
20. P. Maleš, *Određivanje temperature faznih prijelaza fosfokolinskih i fosfoetanolaminskih liposoma FT-IR spektroskopijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 14.
21. https://moodle.srce.hr/20202021/pluginfile.php/4575098/mod_resource/content/1/PVS_Uvod.pdf (datum pristupa 26. 8. 2021.).
22. D. Laage, J. T. Hynes, *Science*, **311** (2006) 831–835.
23. A. Perešin, *Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 6.
24. <https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/predavanje2-MOLEKULSKE-INTERAKCIJE.pdf> (datum pristupa 23. 10. 2021.).
25. H. I. Okur, J. Hladílkova, K. B. Rembert, Y. Cho, J. Heyda, J. Dzubiella, P. S. Cremer, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B*. **121** (2017) 1997–2014.
26. F. Perakis, L. De Marco, A. Shalit, F. Tang, Z. R. Kann, T. D. Kühne, R. Torre, M. Bonn, Y. Nagat, *Chem. Rev.* **116** (2016) 7590–7607.
27. R. Z. Li, Z. Zeng, G. L. Hou, H. G. Xu, X. Zhao, Y. Q. Gao, W. J. Zheng, *J. Chem. Phys.* **145** (2016) 184307.
28. B. Athokpam, S. G. Ramesh, R. H. McKenzie, *Chem. Phys.*, **488** (2017) 43–54.
29. R. A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–45 cm⁻¹)*, Academic Press, New York, 1971, str. 48–495.
30. J. G. Davis, K. P. Giersza, P. Wang, D. Ben-Amotz, *Nature*, **491** (2012) 582–585.

31. A. Aguado, P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 7471.
32. A. C. Simmonett, F. C. Pickard, H. F. Schaefer, B. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 184101.
33. W. Kunz, J. Henle, B. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **9** (2004) 19–37.
34. B. Kang, H. Tang, Z. Zhao, S. Song, *ACS Omega.* **12** (2020) 6229–6239.
35. M. Hellström, J. Behler, *J. Phys. Chem. Lett.* **17** (2016) 3302–3306.
36. <https://study.com/academy/answer/sodium-and-potassium-have-similar-chemical-and-physical-properties-this-is-best-explained-by-the-fact-that-both-elements-a-have-the-same-ground-state-valence-electron-configuration-b-have-low-relative-atomic-masses-c-are-in-period-1-of-the-periodic.html> (datum pristupa 21. 10. 2021.).
37. B. L. Mojet, S. Dalgaard Ebbesen, L. Lefferts, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 4643–4655.
38. <https://spectrabase.com/spectrum/7iSw3Xr2KBI> (datum pristupa 26. 10. 2021.).

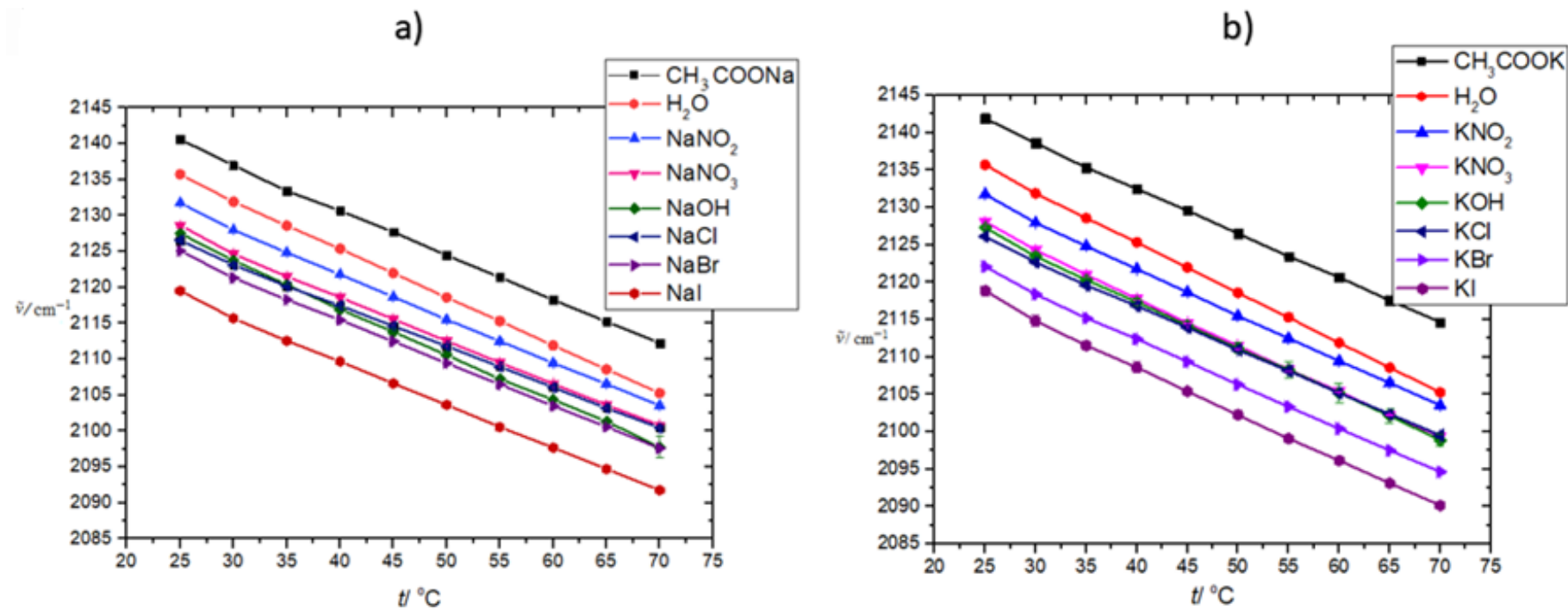
§ 7. DODATAK

Slika D1. ATR-IR spektar tekuće H_2O na ZnSe .³⁷

Slika D2. FT-IR spektar D₂O.³⁸

Tablica D1. Podaci za pripremu uzoraka $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ za FT-IR spektroskopiju otopljenih u 5 mL Milli-Q H_2O .

Sol	$M / \text{g mol}^{-1}$	pH	m / mg
NaCl	58,44	6,5	299,08
NaBr	102,89	6,5	507,06
NaI	149,89	6,5	757,09
NaNO₃	84,99	6,5	433,60
NaNO₂	69,00	6,9	338,92
CH₃COONa	82,03	8,4	426,01
NaOH	40,01	12-13	257,00
KCl	74,55	6,5	375,23
KBr	119,00	6,5	594,75
KI	166,00	6,5	826,01
KNO₃	101,10	6,5	502,08
KNO₂	85,10	7,8	428,87
CH₃COOK	98,14	8,3	491,00
KOH	56,11	~14	286,00



Slika D3. a) Rezultati univarijatne analize $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ kombinacijske vrpce u FT-IR spektrima vodenih otopina natrijevih soli.

b) Rezultati univarijatne analize $\tilde{\nu}_{\text{maks}}$ kombinacijske vrpce u FT-IR spektrima vodenih otopina kalijevih soli.

Tablica D2. Vrijednosti apsorbancije (A) određene univarijantnom analizom kombinacijske vrpce u spektralnom području od 2570 cm^{-1} do 1865 cm^{-1} .

sol	$t / ^\circ\text{C}$									
	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
CH₃COOK	0,492 ±	0,475 ±	0,459 ±	0,446 ±	0,432 ±	0,419 ±	0,405 ±	0,393 ±	0,380 ±	0,369 ±
	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
CH₃COONa	0,500 ±	0,481 ±	0,464 ±	0,451 ±	0,437 ±	0,422 ±	0,409 ±	0,395 ±	0,383 ±	0,371 ±
	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
H₂O	0,504 ±	0,486 ±	0,470 ±	0,455 ±	0,440 ±	0,424 ±	0,410 ±	0,396 ±	0,382 ±	0,369 ±
	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
NaNO₂	0,475 ±	0,457 ±	0,442 ±	0,416 ±	0,402 ±	0,402 ±	0,386 ±	0,350 ±	0,339 ±	0,341 ±
	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,045	0,042	0,020
KNO₂	0,471 ±	0,453 ±	0,440 ±	0,427 ±	0,413 ±	0,400 ±	0,389 ±	0,377 ±	0,365 ±	0,354 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
NaOH	0,406	0,393 ±	0,382 ±	0,372 ±	0,362 ±	0,352 ±	0,342 ±	0,333 ±	0,324 ±	0,284 ±
	±0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006

KNO₃	0,467 ±	0,451 ±	0,437 ±	0,424 ±	0,410 ±	0,398 ±	0,385 ±	0,373 ±	0,361 ±	0,350 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
NaNO₃	0,471 ±	0,453 ±	0,439 ±	0,427 ±	0,414 ±	0,401 ±	0,388 ±	0,377 ±	0,364 ±	0,352 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
KOH	0,408 ±	0,395 ±	0,385 ±	0,377 ±	0,368 ±	0,351 ±	0,283 ±	0,277 ± 0,1	0,296 ± 0,1	0,322 ±
	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,02	0,001			0,001
KCl	0,492 ±	0,475 ±	0,461 ±	0,448 ±	0,43 5±	0,422 ±	0,409 ±	0,397 ±	0,384 ±	0,373 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
NaCl	0,496 ±	0,479 ±	0,465 ±	0,452 ±	0,438 ±	0,425 ±	0,412 ±	0,399 ±	0,385 ±	0,373 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
NaBr	0,487 ±	0,467 ±	0,455 ±	0,442 ±	0,429 ±	0,415 ±	0,403 ±	0,390 ±	0,378 ±	0,365 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
KBr	0,479 ±	0,462 ±	0,448 ±	0,436 ±	0,423 ±	0,410 ±	0,397 ±	0,385 ±	0,373 ±	0,362 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
NaI	0,459 ±	0,444 ±	0,430 ±	0,419 ±	0,406 ±	0,394 ±	0,382 ±	0,371 ±	0,359 ±	0,348 ±
	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001
KI	0,456 ±	0,440 ±	0,427 ±	0,415 ±	0,403 ±	0,390 ±	0,378 ±	0,367 ±	0,356 ±	0,345 ±
	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Tablica D3. Vrijednosti širine na polovici visne maksimuma (FWHM / cm^{-1}) kombinacijske vrpce analizirane u spektralnom području od 2570 cm^{-1} do 1865 cm^{-1} .

sol	<i>t</i> / °C									
	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
CH₃COOK	277,4 ± 0,5	278,6 ± 0,7	279,5 ± 0,7	280,1 ± 0,8	280,4 ± 0,5	280,6 ± 0,3	280,7 ± 0,3	280,8 ± 0,2	280,6 ± 0,1	280,4 ± 0,1
CH₃COONa	276,6 ± 0,5	277,9 ± 0,6	278,6 ± 0,3	279,2 ± 0,3	279,7 ± 0,4	280,1 ± 0,5	280,3 ± 0,4	280,4 ± 0,2	280,3 ± 0,1	280,2 ± 0,02
H₂O	276,4 ± 0,3	277,6 ± 0,5	278,4 ± 0,6	279,0 ± 0,5	279,3 ± 0,5	279,4 ± 0,3	279,4 ± 0,2	279,1 ± 0,1	278,8 ± 0,2	278,4 ± 0,4
NaNO₂	273,7 ± 0,3	274,7 ± 0,1	275,2 ± 0,05	275,5 ± 0,2	275,8 ± 0,09	275,8 ± 0,06	276,2 ± 0,7	280,2 ± 7,5	279,6 ± 6,7	277,3 ± 3,1
KNO₂	273,7 ± 0,2	274,5 ± 0,1	275,0 ± 0,1	275,3 ± 0,02	275,5 ± 0,1	275,4 ± 0,1	275,3 ± 0,1	275,3 ± 0,2	275,2 ± 0,1	274,9 ± 0,2
NaOH	244,3 ± 0,07	245,8 ± 0,3	247,0 ± 0,1	247,9 ± 0,1	248,7 ± 0,1	249,3 ± 0,08	249,9 ± 0,06	250,2 ± 0,07	250,6 ± 0,3	255,2 ± 6,6
KNO₃	277,0 ± 0,2	277,5 ± 0,1	277,8 ± 0,1	277,8 ± 0,1	277,7 ± 0,1	277,4 ± 0,1	277,1 ± 0,1	276,6 ± 0,1	276,0 ± 0,1	275,2 ± 0,2
NaNO₃	277,6 ± 0,3	277,7 ± 0,2	277,9 ± 0,1	278,1 ± 0,1	278,0 ± 0,01	277,9 ± 0,03	277,7 ± 0,1	277,2 ± 0,2	276,8 ± 0,03	276,1 ± 0,1

KOH	245,6 ± 0,3	246,9 ± 0,2	248,5 ± 0,9	250,0 ± 2,1	251,0 ± 2,6	252,9 ± 3,1	261,2 ± 13,0	262,3 ± 13,8	257,8 ± 6,9	254,6 ± 3,7
KCl	274,3 ± 0,1	274,9 ± 0,2	275,4 ± 0,1	275,6 ± 0,1	275,7 ± 0,1	275,7 ± 0,04	275,5 ± 0,04	275,2 ± 0,1	274,8 ± 0,1	274,4 ± 0,1
NaCl	274,5 ± 0,1	275,2 ± 0,1	275,6 ± 0,1	275,9 ± 0,02	276,1 ± 0,02	276,1 ± 0,1	276,1 ± 0,1	275,8 ± 0,2	275,6 ± 0,2	275,3 ± 0,3
NaBr	277,3 ± 0,2	277,9 ± 0,2	278,1 ± 0,3	278,2 ± 0,2	278,2 ± 0,1	278,1 ± 0,03	277,9 ± 0,04	277,5 ± 0,1	277,1 ± 0,1	276,5 ± 0,1
KBr	277,2 ± 0,1	277,6 ± 0,1	277,6 ± 0,1	277,6 ± 0,1	277,5 ± 0,1	277,2 ± 0,1	276,9 ± 0,1	276,3 ± 0,1	275,8 ± 0,1	275,1 ± 0,2
NaI	281,7 ± 1,0	281,4 ± 0,3	281,3 ± 0,2	281,1 ± 0,1	280,8 ± 0,1	280,5 ± 0,1	279,9 ± 0,3	279,4 ± 0,3	278,7 ± 0,3	278,0 ± 0,4
KI	280,6 ± 0,8	280,6 ± 0,8	280,5 ± 0,8	280,3 ± 0,8	280,1 ± 0,7	279,5 ± 0,7	279,0 ± 0,7	278,3 ± 0,8	277,5 ± 0,7	276,6 ± 0,8

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Marija Butumović

Datum rođenja: 17. srpnja 1996.

Mjesto rođenja: Nova Gradiška

Obrazovanje

2003.–2011. Osnovna škola Matija Antun Relković, Davor

2011.–2015. Zdravstveno učilište, Zagreb

2015.–2019. Preddiplomski studij kemije

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2019.–2021. Diplomski sveučilišni studij kemije

Smjer: istraživački (grane: biokemija i analitička kemija)

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu