Voltametrijsko određivanje nikla u tlu elektrodom od staklastog ugljika modificiranog slojem žive

Đaković, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:352337

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE NIKLA U TLU ELEKTRODOM OD STAKLASTOG UGLJIKA MODIFICIRANOM SLOJEM ŽIVE

DIPLOMSKI RAD

ANA ĐAKOVIĆ

Matični broj: 80

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA

VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE NIKLA U TLU ELEKTRODOM OD STAKLASTOG UGLJIKA MODIFICIRANOM SLOJEM ŽIVE

DIPLOMSKI RAD

ANA ĐAKOVIĆ

Matični broj: 80

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY

ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF NICKEL IN SOIL BY MERCURY-FILM MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE

DIPLOMA THESIS

ANA ĐAKOVIĆ

Parent number: 80

Split, October 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac
Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Marijo Buzuk

VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE NIKLA U TLU ELEKTRODOM OD STAKLASTOG UGLJIKA MODIFICIRANOM SLOJEM ŽIVE

Ana Đaković, 80

Sažetak:

U ovom radu je ispitivana koncentracija nikla u uzorcima tla voltametrijskom metodom na elektrodi od staklastog ugljika modificiranom slojem žive. Analizirana su tri uzorka tla: komercijalno dostupni organski mineralni supstrat (COMPO SANA®) i dva uzorka tla uzeta u Botaničkom vrtu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu. Za određivanje nikla primijenjena je metoda katodne adsorpcijske voltametrije s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude (SWAdCSV), pri čemu se koristio sloj žive na elektrodi od staklastog ugljika. Ova metoda uključuje kompleksaciju nikla s dimetilglioksimom i adsorpciju nastalog kompleksa na sloju žive. Koncentracije nikla u uzorcima izračunate su korištenjem metode standardnog dodatka. Koncentracija nikla u tlu iz botaničkog vrta ($c(Ni^{2+})_{Tlo1}$= 106,97 mg/kg; $c(Ni^{2+})_{Tlo2}$= 179,11 mg/kg) odgovara rasponu koncentracija pronađenom u literaturi ($c(Ni^{2+})$= 5 - 500 mg/kg), te je viša od koncentracije u organskom mineralnom supstratu ($c(Ni^{2+})_{Tlo3}$= 61,45 mg/kg). Koncentracija u uzorku Tla 3 je viša od navedene na deklaraciji ($c(Ni^{2+})$= 6,7 mg/kg).

Ključne riječi: nikal, dimetilglioksim, elektrokemijsko određivanje, ciklička voltametrija, katodna adsorpcijska voltametrija s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude, elektroda od staklastog ugljika

Rad sadrži: 78 stranica, 31 sliku, 8 tablica, 45 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Marijo Buzuk - predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Ivica Blažević - član
3. doc. dr. sc. Maša Buljac - član-mentor

Datum obrane: 26.10.2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Graduate study of chemisty

Scientific area: Natural Sciences
Scientific field: Chemisty
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3
Mentor: Maša Buljac – PhD, assistant prof.
Technical assistance: Marijo Buzuk – PhD, assistant prof.

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF NICKEL IN SOIL BY MERCURY-FILM MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE

Ana Đaković, 80

Abstract:

In this paper concentracions of nickel in soil samples were determined by voltammetric method on mercury-film modified glassy carbon electrode. Three soil samples were analyzed: commercially available organic mineral substrate (COMPO SANA®) and two samples of soil taken from the Botanical Garden of the Faculty of Science, University of Split. For the determination of nickel, a method of Square-wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (SWAdCSV) was used, using a mercury-film modified glassy carbon electrode. This method includes nickel complexation with dimethylglyoxime and adsorption of that complex on mercury film. The nickel concentrations in the samples were calculated using the standard addition method. The nickel concentracions in soil samples taken from Botanical Garden ($c(Ni^{2+})_{Soil1}$= 106,97 mg/kg; $c(Ni^{2+})_{Soil2}$= 179,11 mg/kg) corresponded to the concentracion range found in literature ($c(Ni^{2+})$= 5 - 500 mg/kg) and were higher than the concentracion in organic mineral substrate ($c(Ni^{2+})_{Soil3}$= 61,45 mg/kg). Concentration in the sample of Soil 3 was higher than stated on the declaration ($c(Ni^{2+})$= 6,7 mg/kg).

Keywords: nickel, dimethylglyoxime, electrochemical determination, cyclic voltammetry, Square-wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (SWAdCSV), glassy carbon electrode

Thesis contains: 78 pages, 31 figures, 8 tables, 45 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Marijo Buzuk - PhD, assistant prof.	chair person
2. Ivica Blažević - PhD, associate prof.	member
3. Maša Buljac - PhD, assistant prof.	supervisor

Defence date: October 26, 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library od Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac, u razdoblju od travnja do srpnja 2018. godine.

Rad je financiran od HRZZ projekta BioSMe (IP-2016-06-1316).

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Maši Buljac na stručnim savjetima, velikoj pomoći i strpljivom vođenju tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala doc. dr. sc. Mariju Buzuku na stručnoj pomoći te uputama i savjetima koji su mi pomogli tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala kolegici Ani Marijanović na pomoći i potpori tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se mag. ing. cheming. Maji Biočić i doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na ukazanoj pomoći i savjetima prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada, te svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta koji su doprinijeli mom obrazovanju na prethodnim godinama studija.

I na kraju, posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na podršci i razumijevanju tijekom cijelog školovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Ispitivanje elektrokemijskog ponašanja niklovog (II) kationa pri zadanim uvjetima na GCE i GCE modificiranoj slojem žive metodom cikličke voltametrije

2. Ispitivanje utjecaja dimetilglioksima kao kompleksirajućeg liganda za na elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE i GCE modificiranoj slojem žive metodom cikličke voltametrije

3. Utvrđivanje optimalnog koncentracijskog područja za elektrokemijsko određivanje Ni^{2+} pri zadanim uvjetima metodom katodne adsorpcijske voltametrije s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude na GCE modificiranoj slojem žive uz dimetilglioksim kao kompleksirajući ligand za Ni^{2+}

4. Određivanje koncentracije Ni^{2+} u zadanim uzorcima tla metodom katodne adsorpcijske voltametrije s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude na GCE modificiranoj slojem žive uz DMG kao kompleksirajući ligand za Ni^{2+}

SAŽETAK

U ovom radu je ispitivana koncentracija nikla u uzorcima tla voltametrijskom metodom na elektrodi od staklastog ugljika modificiranom slojem žive. Analizirana su tri uzorka tla: komercijalno dostupni organski mineralni supstrat (COMPO SANA®) i dva uzorka tla uzeta u Botaničkom vrtu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu.

Za određivanje nikla primijenjena je metoda katodne adsorpcijske voltametrije s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude (SWAdCSV), pri čemu se koristio sloj žive na elektrodi od staklastog ugljika. Ova metoda uključuje kompleksaciju nikla s dimetilglioksimom i adsorpciju nastalog kompleksa na sloju žive. Koncentracije nikla u uzorcima izračunate su korištenjem metode standardnog dodatka.

Koncentracija nikla u tlu iz botaničkog vrta ($c(Ni^{2+})_{Tlo1}$= 106,97 mg/kg; $c(Ni^{2+})_{Tlo2}$= 179,11 mg/kg) odgovara rasponu koncentracija pronađenom u literaturi ($c(Ni^{2+})$= 5 - 500 mg/kg), te je viša od koncentracije u organskom mineralnom supstratu ($c(Ni^{2+})_{Tlo3}$= 61,45 mg/kg). Koncentracija u uzorku Tla 3 je viša od navedene na deklaraciji ($c(Ni^{2+})$= 6,7 mg/kg).

Ključne riječi: nikal, dimetilglioksim, elektrokemijsko određivanje, ciklička voltametrija, katodna adsorpcijska voltametrija s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude, elektroda od staklastog ugljika

SUMMARY

In this paper concentracions of nickel in soil samples were determined by voltammetric method on mercury-film modified glassy carbon electrode. Three soil samples were analyzed: commercially available organic mineral substrate (COMPO SANA®) and two samples of soil taken from the Botanical Garden of the Faculty of Science, University of Split.

For the determination of nickel, a method of Square-wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (SWAdCSV) was used, using a mercury-film modified glassy carbon electrode. This method includes nickel complexation with dimethylglyoxime and adsorption of that complex on mercury film. The nickel concentrations in the samples were calculated using the standard addition method.

The nickel concentracions in soil samples taken from Botanical Garden ($c(Ni^{2+})_{Soil1}$= 106,97 mg/kg; $c(Ni^{2+})_{Soil2}$= 179,11 mg/kg) corresponded to the concentracion range found in literature ($c(Ni^{2+})$= 5 - 500 mg/kg) and were higher than the concentracion in organic mineral substrate ($c(Ni^{2+})_{Soil3}$= 61,45 mg/kg). Concentration in the sample of Soil 3 was higher than stated on the declaration ($c(Ni^{2+})$= 6,7 mg/kg).

Keywords: nickel, dimethylglyoxime, electrochemical determination, cyclic voltammetry, Square-wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (SWAdCSV), glassy carbon electrode

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. Tlo 4

1.1.1. Svojstva i struktura tla 4

1.1.2. Sastav tla 5

1.1.2.1. Humus 7

1.1.3. Spojevi u tlu 9

1.1.4. Makroelementi i mikroelementi tla 10

1.1.5. Kiselost i lužnatost tla 11

1.5.1.1. Određivanje kiselosti tla 12

1.1.6. Plodnost tla 13

1.2. Teški metali 13

1.2.1. Biološka uloga teških metala 14

1.2.2. Toksičnost teških metala 14

1.2.3. Teški metali u okolišu 15

1.2.4. Teški metali u tlu 17

1.3. Nikal 18

1.3.1. Dobivanje i upotreba nikla 19

1.3.2. Biološka uloga i toksičnost nikla 19

1.3.3. Nikal u tlu 20

1.4. Dimetilglioksim 20

1.4.1. Dimetilglioksimom kao kompleksirajući ligand za niklov (II) kation 22

1.5. Elektrokemijske / elektroanalitičke metode 23

1.5.1. Voltametrija 25
1.5.1.1. Voltametrija s linearnim signalom pobude 26
1.5.1.2. Ciklička voltametrija 28
1.5.1.3. Utjecaj prateće kemijske reakcije na voltametrijski odziv 29
1.5.1.4. Utjecaj adsorpcije na voltametrijski odziv 30
1.5.1.5. Voltametrija s pravokutnim naponskim impulsom pobude 31
1.6. Elektrometrijske metode s otapanjem predkoncentriranog analita – "Stripping analiza" 33
1.6.1. Voltametrija katodnog otapanja 33
1.7. Elektrode 35
1.7.1. Radna elektroda - elektroda od staklastog ugljika sa slojem žive 35
1.7.2. Referentna elektroda - srebro/srebrov klorid elektroda 36
1.7.3. Protuelektroda - platinska pločica 37
1.8. Određivanje niklovog (II) kationa na GCE modificiranoj slojem žive u amonijakalnom puferu 38
1.9. Kalibracijski postupci 39
1.9.1. Krivulja umjeravanja 40
1.9.2. Metoda poznatog ili standardnog dodatka 41
2. EKSPERIMENTALNI DIO 44
2.1. Priprema otopina 45
2.1.1. Priprema standardnih otopina niklovog (II) kationa 45
2.1.2. Priprema otopine amonijakalnog pufera 47
2.1.3. Priprema otopine sumporne kiseline 47
2.1.4. Priprema otopine dimetilglioksima 47
2.1.5. Priprema otopine dušične kiseline 48

2.1.6. Priprema otopine živinog (II) nitrata monohidrata ($Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O + HNO_3 + KNO_3$) 48
2.1.7. Priprema otopine za taloženje žive ($2 \cdot 10^{-4}$ M $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$; $1 \cdot 10^{-2}$ M HNO_3; $1 \cdot 10^{-1}$ M KNO_3) 48
2.1.8. Priprema otopine zlatotopke 49
2.1.9. Priprema uzoraka tla 49
2.1.9.1. Određivanje kiselosti tla 49
2.1.10. Priprema otopina tla 50
2.2. Aparatura i elektrodni materijal 50
2.2.1. Elektrokemijska ćelija 50
2.2.2. Referentna elektroda i protuelektroda 51
2.2.3. Uređaj za elektrokemijska mjerenja 52
2.2.4. Priprema radne elektrode 53
2.2.5. Modificiranje GCE slojem žive 54
2.3. Određivanje niklovog (II) kationa metodom SWAdCSV na GCE modificiranoj slojem žive kompleksacijom s dimetilglioksimom 55
3. REZULTATI I RASPRAVA 57
3.1. Kiselost tla 58
3.2. Elektrokemijska mjerenja - ciklička voltametrija 58
3.2.1. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE 58
3.2.2. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE u prisutnosti dimetilglioksima 60
3.2.3. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive 61
3.2.4. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive u prisutnosti dimetilglioksima 63
3.3. Adsorpcijska voltametrija katodnog otapanja s pravokutnim naponskim impulsom pobude (SWAdCSV) 64

3.3.1. SWAdCSV za Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive s DMG 64

3.3.2. SWAdCSV za Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive s DMG uz dodatak zlatotopke 66

3.4. Određivanje Ni^{2+} u uzorcima tla..... 68

3.4.1. Izračun koncentracije nikla u tlu..... 70

4. ZAKLJUČAK..... 72

5. LITERATURA..... 74

UVOD

Tlo predstavlja prirodni izvor vode i hranjiva, medij je filtracije i kruženja elemenata u ekosustavu. Zbog velike važnosti u životima svih živih bića bitno je poduzeti sve mjere kako bi se sačuvalo od uništenja i zagađenja bilo kakve prirode.

Teški metali su sve prisutniji u okolišu posebice u industrijaliziranim društvima. U obliku finih čestica prašine mogu dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. Iako su prirodni elementi koji se nalaze u Zemljinoj kori, većina onečišćenja okoliša proizlazi iz antropogenih aktivnosti kao što su industrijska proizvodnja, upotreba metala, te spojeva koji sadrže metale u domaćinstvu i poljoprivredi.

Nikal je esencijalni element prisutan u mnogim enzimima. Smatra se ultramikrohranjivom, no također je toksičan za biljke i životinje izložene koncentracijama višima od prosječnih, a koje za ljude mogu biti i kancerogene. Prosječna koncentracija nikla u tlima iznosi 40 ppm. Distribucija nikla u tlu je jednolika, s tipičnim nakupljanjem na površini tla zbog depozicije iz antropogenih izvora.

Elektroanalitičke metode su skupina analitičkih postupaka i tehnika kojima se informaciju, odnosno podatak o koncentraciji, aktivitetu ili nekom drugom podatku određivane kemijske vrste (atoma, iona ili molekule) dobiva na temelju međusobno razmjernih odnosno analognih električnih veličina, tj. pomoću električnog napona, električne struje ili električnog naboja.

U elektroanalitičkim metodama s predkoncentriranjem upotrebljava se postupak akumulacije određivane molekulske vrste iz otopine u mali volumen živine elektrode ili na površinu čvrste radne elektrode.

Voltametrija katodnog otapanja je elektroanalitička metoda u kojoj se depozit na površini živine elektrode stvara taloženjem teško topljivoga spoja

nastalog reakcijom određivane tvari iz otopine i Hg(I) iona oslobođenih anodnim otapanjem same živine elektrode.

U ovom diplomskom radu određivan je niklov (II) kation u uzorcima tla metodom katodne adsorpcijske voltametrije s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj slojem žive. Metoda uključuje kompleksaciju Ni^{2+} s dimetilglioksimom, a koncentracija Ni^{2+} u uzorcima tla izračunata je metodom standardnog dodatka.

1. OPĆI DIO

1.1. Tlo

Tlo je rastresiti sloj Zemljine kore sastavljen od krute, tekuće i plinovite faze. Smješteno je između litosfere i atmosfere, a nastalo je djelovanjima i procesima u atmosferi, biosferi, hidrosferi i litosferi. Tlo predstavlja prirodni izvor vode i hranjiva, medij je filtracije i kruženja elemenata u ekosustavu. Tlo nastaje dugotrajnim i složenim procesima koji se mjere u tisućama godina. U ovisnosti o svojstvima litološke podloge na kojoj je nastalo, tlo je određeno morfološkim, kemijskim, fizikalnim i biološkim značajkama [1].

1.1.1. Svojstva i struktura tla

Jedno od najvažnijih svojstava tla je njegova sorptivna moć, odnosno sposobnost vezanja i zadržavanja tvari mehanički, fizikalnim silama, adsorpcijom, kemisorpcijom i biosorpcijom koja se zbiva pod utjecajem viših biljaka i mikroorganizama.

Kemisorpcija je kemijska reakcija kojom nastaju novi, netopljivi spojevi, ali za životne procese u tlu i na njegovoj površini najvažnije su izmjena iona i adsorpcija koje se zbivaju na organskim i mineralnim koloidima, prvenstveno nekim mineralima glina, amorfnim željezovim i aluminijevim hidroksidima, te humusnim tvarima.

Struktura tla ovisi o načinu nakupljanja čestica u aglomerate, a na njihovo nastajanje najviše utječu humusne tvari, vapnenac, spojevi željeza, te korijenje biljnog pokrova.

Poroznost ta uvjetovana je rasporedom strukturnih agregata i obujmom pora. Veličina i oblik pora uvjetuju količinu vode i zraka u tlu. Voda u tlu može se nalaziti u porama tla ili šupljinama stijena ispod površine tla. Na poljodjelstvo utječe samo voda u površinskim slojevima tla.

Zračni kapacitet tla je količina zraka koja zaostaje u porama tla zasićenoga vodom. Najveći zračni kapacitet imaju pješčana, a najmanji glinena tla. Zračni se

kapacitet tla može povećati dodatkom organskih tvari, pepela, pijeska, te polimera [2].

1.1.2. Sastav tla

Sastav tla ovisi o nizu čimbenika, posebice o geološkim i klimatskim uvjetima. Mineraloški sastav tla ovisi prvenstveno o vrsti tla, ali njegova kemijska svojstva variraju u skladu s dinamikom procesa u tlu. Ona su važna zbog poticanja plodnosti tla koje nas hrani pa treba nastojati da se prirodna ravnoteža ne remeti nerazboritim antropogenim utjecajima. Stoga je potrebno pratiti i poznavati ne samo bitne elemente i minerale tla nego i brojne fizikalno-kemijske procese koji se u njemu zbivaju i razborito njima upravljati da bismo tlo obogaćivali, a ne iscrpljivali. U tlu su zastupljeni svi elementi Zemljine kore, ali i mnogi drugi. Udjel čvrste faze u tlu je 50 %, a čini je mineralni (anorganski) dio (45 %) i organski dio (5 %), ukupnog sastava tla. Njegovu tekuću fazu čini voda s otopljenim sastojcima (25 %), a plinovitu zrak (25 %). Na slici 1. prikazan je dijagram sastava tla [2].

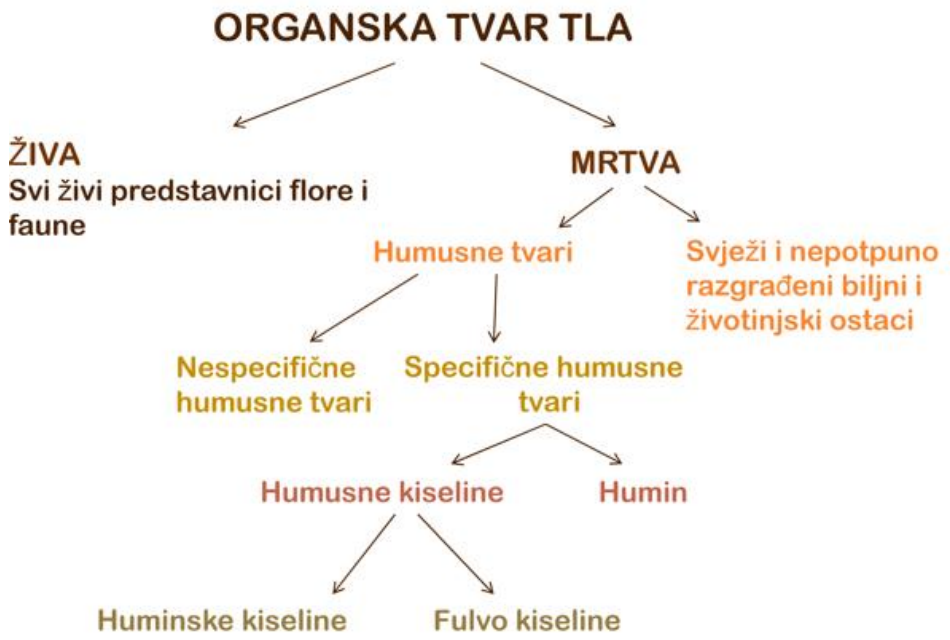


Slika 1. Dijagram sastava tla [2]

Mineralni dio tla nastaje iz litosfere (magmatske, metamorfne i sedimentne stijene), njenim raspadanjem pod utjecajem fizikalnih, kemijskih i bioloških čimbenika. Kao rezultat tih reakcija na površini litosfere, nastaje nova sfera – pedosfera. Njena prosječna debljina je oko 2 m.

U građi litosfere sudjeluje 92 različita elementa. Skoro polovicu udjela litosfere zauzima kisik (47,2 %), slijedi ga silicij (27,6 %), zatim aluminij i željezo koji zajedno sudjeluju u udjelu s oko 14 %. Zatim slijedi grupa elemenata: Ca, Na, K i Mg od kojih svaki pojedinačno u litosferi sudjeluje s 2-3 %. Preostalih elemenata zajedno ima u količini manjoj od 1%. U tu grupu ulaze i elementi neophodni za prehranu biljaka: C, H, N, S, P, Mn. Mikroelementi u sastavu litosfere su: Cu, Zn, Co, B, Mo i dr. [3].

Organski dio tla čini grupa ugljikovih spojeva nastala od ostataka živih organizama koji su potpuno ili djelomično razgrađeni, te živi organizmi koji se nalaze u njemu. Akumulacija organske tvari na stijenama započinje aktivnošću nižih organizama (bakterije, lišajevi, mahovine) koji naseljavaju stijene. Organska tvar utječe na fizikalna i kemijska svojstva tla, kao što su struktura tla, kapacitet za vodu, sorpcija iona, sadržaj hranjivih elemenata. Ona je osnovni izvor energije za životnu aktivnost mikroorganizama tla. Na slici 2. prikazana je podjela organske tvari tla [4].



Slika 2. Podjela organske tvari tla [4]

Sastav zraka u tlu mijenja se s dubinom. Zbog aktivnosti mikroorganizama pri razgradnji organskih tvari, u tlu ima manje kisika i više ugljičnog dioksida nego u atmosferi [2].

1.1.2.1. Humus

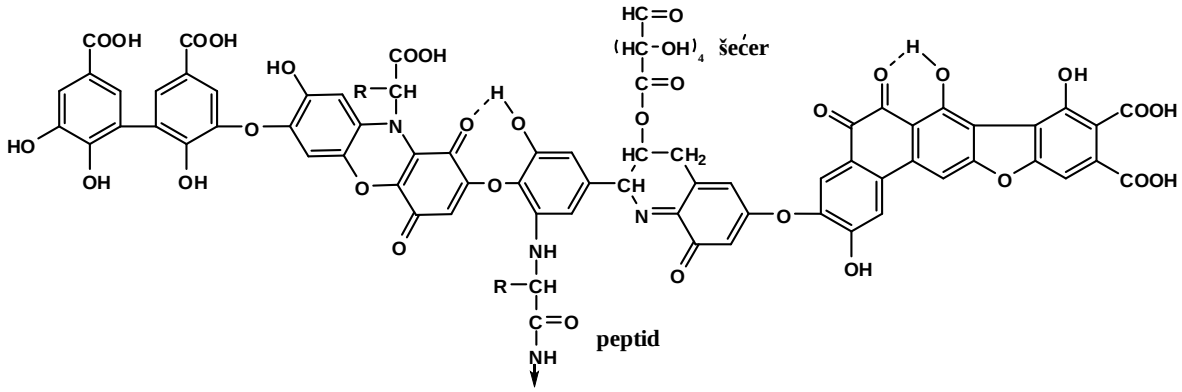
Humus je heterogena organska tvar nastala razgradnjom primarnih organskih tvari i sintezom novih, složenijih spojeva pod utjecajem mikroorganizama u tlu. Zbog koloidnog karaktera, on je, uz glinu, najaktivnija sastavnica tla. S obzirom na stupanj humificiranosti razlikujemo tri funkcijski različite sastavnice humusa: huminske kiseline, fulvinske (fulvo) kiseline i humin, koji je nehidrolizirajući ostatak ugljika u humusu. Elementarni sastav humusa je 51-62 % C, 2,8-6,6 % H, 31-36 % O, 3,6-5,5 % N.

Pretpostavljenu strukturu huminske kiseline (slika 3.) čine složene aromatske makromolekule povezane peptidnim i alifatskim lancima, mostovima

kisika i dušika te slobodnim i vezanim fenolhidroksilnim (-OH), kinonskim (-C=O), karboksilnim (-COOH), metoksilnim (-OCH_3) i karbonilnim (-CO) skupinama, koje se vezuju na ostale sastojke tla.

Humus je, zbog velikog kapaciteta sorpcije kationa, među glavnim izvorima biljnih hranjiva, osobito dušika, te utječe na njihovu pokretljivost u tlu i na rast biljaka. Oko 50 % opasnih zagađivala koja dospiju u tlo (npr. pesticidi) ostaje vezano za humus, što onemogućuje njihovo migriranje u biljno korijenje i podzemne vode.

Huminske kiseline su stabilne i otporne na razgradnju, zadržavaju veliku količinu vode, zbog tamne boje upijaju toplinu i izvrsni su adsorbensi. S mineralnim dijelom tla huminske kiseline tvore složene spojeve koji mogu nastati ionskom vezom minerala gline s organskim kationima i anionima, reakcijom s jakim lužinama, izmjenom anorganskih kationa s organskima u glinama s ionsko-izmjenjivačkim svojstvima, povezivanjem organske i anorganske molekule Ca, Mg, Fe, Al mostovima, zamjenom kationa metala s dipolnom organskom molekulom, stvaranjem ion-dipolne veze preko kisikovih mostova, vodikovom i kelatnom vezom. Alkalijski (Na^+, K^+) i zemnoalkalijski (Ca^{2+}, Mg^{2+}) ioni vežu se s huminskim kiselinama kationskom izmjenom s vodikom u –COOH skupini.



Slika 3. Struktura huminske kiseline [2]

Zbog visokog sorpcijskog kapaciteta huminske kiseline stabiliziraju tlo. S dvovalentnim i trovalentnim ionima daju teško topljive koloidne taloge, koji se ne ispiru s oborinama i zadržavaju se u površinskome sloju tla. One sorbiraju i zadržavaju vodu, adsorbiraju i izmjenjuju ione, rezervoar su biogenih elemenata (N, B, P, S), te zadržavanjem sprječavaju potencijalno opasne tvari da ne otječu u podzemne vode.

Fulvo kiseline sadržavaju znatno manji udjel aromatskih jezgri, više alifatskih lanaca i niži sadržaj ugljika. One i njihove soli topljive su u vodi i stoga mnogo pokretljivije od huminskih kiselina. Vodene otopine fulvo kiselina su kisele (pH=2,6-2,8), otapaju minerale, a s ionima Fe^{2+} i Al^{3+} tvore topljive komplekse, koji se lako ispiru iz tla.

Humin je dio humusa koji se ne može ekstrahirati slabim alkalnim otopinama. Najveći dio humina (80 %) je stabilno vezan s mineralima gline [2].

1.1.3. Spojevi u tlu

Karbonati su oni minerali koji sadrže anion CO_3^{2-}. To su kalcit, aragonit, dolomit i siderit. Karbonati se najčešće talože u morima kao ostaci ljuštura morskih organizama. Nalaze se i u evaporitnim stijenama i krševitim predjelima, u kojima otapanje karbonatnih stijena stvara špilje, stalaktite i stalagmite [5].
$CaCO_3$ nalazimo pri standardnim uvjetima u obliku bijele krutine. Osim karbonata, nalazimo i sedimente kalcija u obliku gipsa – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Fosfor se javlja u obliku fosfata s masenim udjelom 0,08%. U tlu se može nalaziti u obliku fosforne kiseline, soli fosforne kiseline (s Mg, Fe i Al), te nastaje kao produkt djelovanja fosforne kiseline iz organskog ostatka na kalcit; nastaje i trošenjem apatita (fosfati Ca - apatita). Može se podijeliti s obzirom na topljivost fosforovih spojeva u različitim otapalima: vodotopljivi fosfati, fosfor topljiv u kiselinama, fosfor topljiv u lužnatim otopinama, teško topljivi fosfor, organski fosfor tla.

Maseni udio *sumpora* u tlu je 0,02 – 2,0 %. Javlja se u obliku sulfata, sulfida, itd. Na Zemljinoj površini reducirani oblici sumpora oksidiraju se u sumpornu kiselinu, prema jednadžbama:

$$2\ H_2S\ (g) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ SO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g) \rightarrow 2\ H_2SO_3 \quad (1)$$

$$2\ H_2SO_3 + O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2SO_4 \quad (2)$$

Nastala sumporna kiselina može reagirati s drugim mineralima tvoreći sulfate.
Biljke apsorbiraju sulfatni ion i reduciraju ga, pri dugotrajnijem iskorištavanju tla S je potrebno dodati. Glavni izvor nadoknade sumpora u tlu su sulfati iz mineralnih gnojiva (poljoprivredna tla), ali i atmosfera (šumska tla).

U Zemljinoj atmosferi nalazimo velike količine *dušika* u molekularnom obliku (N_2). U tom obliku se ne može iskoristiti, jer ga trostruka veza čini inertnim među atomima. Mikroorganizmi mogu vezati dušik i pretvoriti ga u amonijak, iz kojeg nastaju organske tvari: aminokiseline, proteini, i sl. Može se naći u obliku organskih i anorganskih spojeva u tlu. Mineralni dio se u potpunosti može apsorbirati. Oblici dušika u zemlji su: NH_3, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, NH_2OH, NO, N_2O i NO_2. Organski dio se nalazi u humusu i nepotpuno razloženim biljnim i životinjskim ostatcima [4].

1.1.4. Makroelementi i mikroelementi tla

Svi makroelementi i mikroelementi se nazivaju bioegeni elementi. Osnovna razlika je u količini pojedinog biogenog elementa koji je potreban biljkama. Ukoliko se radi o većoj količini koje biljka zahtjeva tijekom svog životnog ciklusa, govorimo o makroelementima, odnosno ako biljka zahtjeva biogene elemente u malim količinama govorimo o mikroelementima. Međutim, prema važnosti nema razlike; i jedni i drugi su neophodni za pravilan rast i razvoj biljke.

Makroelementi: Dušik (N), Fosfor (P), Kalij (K), Kalcij (Ca), Sumpor (S) i Magnezij (Mg)
Mikroelementi: Željezo (Fe), Cink (Zn), Bakar (Cu), Mangan (Mn), Molibden (Mo) i Bor (B) [4].

Makro i mikro elemente biljka uzima iz otopine tla kao:
- katione (K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+} i dr.)
- anione (NO_2^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} i dr.).

Naša su tla uglavnom dobro opskrbljena mikroelementima. U kiselim se tlima gotovo svi mikroelementi mogu pojaviti u toksičnim količinama (osim molibdena) dok u lužnatim tlima dolazi do izražaja njihov nedostatak (osim molibdena). Ovaj problem rješava se reguliranjem reakcije tla. Osim navedenih elemenata u malim se količinama u tlu javljaju klor, titan, kobalt, kositar, fluor, jod i nikal [1].

1.1.5. Kiselost i lužnatost tla

Kiselost i lužnatost tla važni su čimbenici za život biljaka. Razlikuje se:
- aktivna kiselost koja ovisi o slobodnim vodikovim ionima u vodi tla i potječe uglavnom od anorganskih (H_2CO_3, H_3PO_4, HNO_3) i fulvo kiselina, ali i od hidrolize soli slabih lužina i jakih kiselina;
- potencijalna kiselost, odnosno vezani vodikove ioni koji mogu prijeći u otopinu tla, bilo da je riječ o supstitucijskoj ili hidrolitičkoj kiselosti.

Lužnatost tla prvenstveno ovisi o hidrolizi kalcijeva i magnezijeva karbonata. Budući da je $Mg(OH)_2$ slaba baza, a $Ca(OH)_2$ jaka baza, ali slabo topljiv u vodi, pH-vrijednost tla je 7,2-7,9. U tlima koja sadržavaju natrijev karbonat i hidrogenkarbonat hidrolizom se oslobađa jaka lužina NaOH, pa je pH > 8,5, što štetno djeluje na biljke i čini tlo neplodnim.

Unošenje kiselina u tlo pojačano je u proteklim desetljećima do zabrinjavajućih razmjera. Tlo se protiv toga bori puferiranjem postižući prirodnu ravnotežu. U tlu kao puferi djeluju smjese ugljične kiseline i karbonata te drugih organskih kiselina i njihovih soli. Pritom se oslobađa amfoterni HCO_3^- koji ima puferski učinak. U humusnim tlima ulogu pufera igra dio tla koji veže vodikove ione [2].

1.5.1.1. Određivanje kiselosti tla

Metoda se provodi radi utvrđivanja pH-reakcije tla. pH-reakcija tla određuje se pH-metrom pomoću kombinirane elektrode, a određuju se aktualna i supstitucijska kiselost. Aktualna kiselost je kiselost tla suspendiranog u destiliranoj vodi (tablica 1.). Supstitucijska kiselost je kiselost tla suspendiranog u otopini KCl-a. Uvjetovana je sposobnošću tla da vodikove ione iz slabe baze svoga adsorpcijskog kompleksa zamjenjuje kationima neutralnih soli. Vrijednost supstitucijske kiselosti trebala bi biti niža od vrijednosti aktualne kiselosti [6].

Tablica 1. Podjela tla prema pH-vrijednosti izmjerenoj u destiliranoj vodi prema Gračaninu [6]

Grupa tla	pH – vrijednost
vrlo jako kiselo	< 4
jako kiselo	4 – 5
umjereno kiselo	5 – 6
slabo kiselo do neutralno	6 – 7
neutralno do slabo kiselo	7 – 8
umjereno lužnato	8 – 9
jako lužnato	9 – 10
vrlo jako lužnato	> 10

1.1.6. Plodnost tla

Plodnost tla je stanje tla koje označava njegovu sposobnost da biljkama osigura smještaj uz odgovarajuće toplinske uvjete, povoljne odnose vode i zraka te dovoljnu opskrbu biogenim (neophodnim) elementima ishrane [7].

Plodnost ovisi o tipu tla, teksturi, vodnom i toplinskom režimu, sadržaju humusa, biogenosti i primjeni agrotehnike (obrada, gnojidba, mogućnost odvoda viška vode itd.) [8].

Najlakše se može definirirati preko količine organske tvari koju biljke mogu sintetizirati na nekom prirodnom ili djelomično uređenom staništu tijekom vegetacijskog razdoblja (dio godine kada je rast biljaka moguć). Plodna tla su neutralne ili blizu neutralne pH reakcije, bogata hranjivima koje biljke mogu usvojiti, povoljnih fizikalno - kemijskih svojstava i ne sadrže štetne tvari [9].

1.2. Teški metali

Teški metal je obično metal velike gustoće koji je toksičan pri niskim koncentracijama. Iako je izraz "teški metal" uobičajen, ne postoji standardna definicija koja određuje metale kao teške metale [10].

Teški metali dijele se na esencijalne (Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Zn) koji su neophodni za razne biokemijske i fiziološke funkcije, te neesencijalne (Al, Ba, Bi, Cd, Hg, Pt, Ag itd.) koji nemaju dokazanu biološku ulogu. Teški metali se smatraju elementima u tragovima zbog svoje male rasprostranjenosti (manje od 10 ppm). Za njihovu biodostupnost odgovorni su fizikalni čimbenici kao što su temperatura i adsorpcija, te kemijski čimbenici koji utječu na termodinamičku ravnotežu, kinetiku kompleksacije, topljivost u mastima, te koeficijent raspodjele oktanol/voda. Biološki čimbenici kao što su karakteristike vrsta i biokemijsko-fiziološka prilagodba također igraju važnu ulogu u biodostupnosti teških metala [11].

1.2.1. Biološka uloga teških metala

Esencijalni teški metali imaju biokemijske i fiziološke uloge u biljnim i životinjskim vrstama. Čitav niz ovih metala je u obliku elemenata u tragu neophodan za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a njihov manjak dovodi do pojave ozbiljnih simptoma nedostatka. Najbolji primjeri su anemija kod manjka željeza, dijabetes kod manjka kroma, problemi u rastu kod manjka kalcija.

Teški metali su važni sastojci nekoliko ključnih enzima i igraju važnu ulogu u različitim redukcijsko-oksidacijskim reakcijama. Bakar, npr. služi kao kofaktor za nekoliko oksidacijskih enzima uključujući katalaze, superoksid dismutaze, peroksidaze, citokrom c oksidaze i dr. Kod nekih elemenata, kao što su arsen i nikal, funkcija nije još uvijek dovoljno istražena. Kod drugih elemenata kao što su olovo, kadmij, živa, arsen i molibden je dokazano da u većim količinama pokazuju toksično djelovanje [11, 12].

1.2.2. Toksičnost teških metala

Poznato je da svaki metal ima jedinstvene osobine i fizikalno - kemijska svojstva koja pridonose toksičnom djelovanju. Najčešće je pitanje toksičnosti zapravo samo pitanje količine, a ovaj raspon veoma varira kod svakog pojedinog elementa.

U biološkim sustavima, teški metali utječu na stanične organele i komponente kao što su stanična membrana, mitohondriji, lizosomi, endoplazmatski retikulum, te enzimi uključeni u metabolizam, detoksikaciju i popravak oštećenja. Također je utvrđeno da metalni ioni stupaju u interakciju s komponentama stanica poput DNK i nuklearnih proteina, uzrokujući oštećenje DNK i konformacijske promjene koje mogu dovesti do promjene staničnog ciklusa, kancerogeneze i apoptoze. Studije su pokazale da proizvodnja reaktivnih kisikovih vrsta (engl. ROS-reactive oxigen species) i oksidacijski stres igraju ključnu ulogu u toksičnosti metala kao što su arsen, kadmij, krom, olovo i živa. Ovih 5 metala su označeni kao

prioritetni za kontrolu zbog svoje visoke toksičnosti. Svi su sistemski otrovi koji uzrokuju štetu na više organa, čak i kad su izloženi malim koncentracijama [11].

Toksičnost teških metala se osobito pojačava kroz postupak keliranja i stvaranja sulfida s biološki aktivnim tvarima, naročito enzimima. Ovo je postupak koji se naziva biometilacija. Osobitu toksičnost pokazuju metaloorganski spojevi žive, olova, kroma i selena.

Povišena koncentracija teških metala može biti uzrok nastanka autoimunih oboljenja, pri čemu se stvaraju protutijela usmjerena protiv vlastitih organa. Najčešći primjeri su različite vrste alergija, a u žena smetnje u funkciji žutog tijela jajnika koje priprema sluznicu maternice za implantaciju oplođenog jajašca. Pretpostavlja se da teški metali također utječu na metabolizam cinka, pri čemu izazivaju njegov manjak. Manjak cinka može izazvati smetnje u funkciji hipofize, štitnjače, nadbubrežne žlijezde, jajnika i testisa, što se može negativno odraziti na plodnost [12].

Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije (engl. WHO-world health organization), trovanje olovom u djece uzrokuje neurološka oštećenja koja uzrokuju smanjenje inteligencije, gubitak kratkotrajne memorije, probleme u učenju i koordinaciji pokreta. Trovanje arsenom uzrokuje kardiovaskularne probleme, veže se uz rak kože i neke druge kožne bolesti, periferne neuropatije i oštećenje bubrega. Kadmij se također akumulira u bubrezima, živa oštećuje živčani sustav i uzrokuje nekontrolirane drhtavice, oštećenje mišića, djelomičan gubitak vida i deformacije u djece [13].

1.2.3. Teški metali u okolišu

Teški metali su sve prisutniji u okolišu posebice u industrijaliziranim društvima. U obliku finih čestica prašine mogu dospjeti u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se brzo razrijeđuju i talože kao teško topljivi karbonati, sulfati ili sulfidi na dnu vodenih površina. Kada se adsorpcijski kapacitet sedimenata iscrpi, raste koncentracija metalnih iona u vodi. Kruženje teških metala

u prirodi veoma ovisi o promjenama kojima ovi metali podliježu. Iako su prirodni elementi koji se nalaze u Zemljinoj kori, većina onečišćenja okoliša proizlazi iz antropogenih aktivnosti kao što su industrijska proizvodnja, te upotreba metala i spojeva koji sadrže metale u domaćinstvu i poljoprivredi. Pri tome su najčešći izvori kontaminacije metalurška, metaloprerađivačka i elektronička industrija, rudarenje, postrojenja za tretman otpadnih voda, područja zahvaćena ratnim djelovanjima ili vojni poligoni, odlagališta otpada, poljoprivredna gnojiva, gorenje ugljena u elektranama, izgaranje nafte, nuklearne elektrane, proizvodnja plastike, tekstila, prerada papira itd. U tablici 2. navedene su pojedine grane industrije koje emitiraju teške metale.

Tablica 2. Grane industrije koje emitiraju određene teške metale

Industrijska grana	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papirna industrija	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokemije	+	+	-	+	+	-	+	+
Proizvodnja klora	+	+	-	+	+	-	+	+
Industrija gnojiva	+	+	+	+	+	+	-	+
Željezare i čeličane	+	+	+	+	+	+	+	+

Osim ovih velik doprinos onečišćenju tla teškim metalima potječe i od cestovnog prometa (promet autocestama, održavanje prometnica posebno tijekom zimske sezone kada se prometnice tretiraju solima, trošenje kolnika, abrazija kočnica i korozija). Od toga izravno od pogonskog i kočnog sustava potječu Cd, Cu i Ni, od maziva Cd, Cu i Zn, od emisije ispušnih plinova Pb, od abrazije pneumatika Zn itd. Zagađenje okoliša također mogu uzrokovati korozija i atmosferska razgradnja metala, erozija tla i ispiranje metalnih iona, suspendiranje taloga i isparavanje iz vodenih izvora u tlo i podzemne vode. Prirodni fenomeni kao što su vremenske prilike i erupcije vulkana također mogu pridonijeti onečišćenju [11-13].

1.2.4. Teški metali u tlu

Onečišćenje tla metalima značajno se razlikuje od onečišćenja zraka ili voda u tome što se teški metali u tlu zadržavaju znatno dulje nego u ostalim komponentama biosfere. Teški metali u tlu potječu od osnovnog materijala tla (litogeni izvori) i raznih antropogenih izvora, od kojih većina sadrži više različitih metala. Postoje razni načini onečišćenja tla djelovanjem čovjeka. Međutim, lokalizirano onečišćenje iz dominantnog izvora može značajno utjecati na tlo, vegetaciju, a time i na zdravlje stanovništva ako se ne provodi adekvatna kontrola emisije i standarda kakvoće tla. Općenito, tla na industrijskim mjestima mogu imati različite skupine teških metala, ovisno o vrsti industrije, njihovim proizvodima i sirovinama. Tla u urbanim sredinama obično su onečišćena olovom, cinkom, kadmijem i bakrom, koji potječu iz prometa, boja i drugih sličnih izvora. Poljoprivredna tla uglavnom sadrže teške metale koji potječu iz osnovnog materijala tla, no mogu biti i iz drugih izvora kao što su izgaranje fosilnih goriva, organski materijali i zagađivači iz gnojiva. Tlima koja su kontaminirana teškim metalima može se povratiti funkcija kemijskim, fizičkim i biološkim tehnikama. Uklanjanje olova iz benzina i boja, promjena tipa i strukture industrije te strogi propisi o emisiji štetnih tvari u atmosferu i ispuštanja otpadnih voda, rezultirali su općim smanjenjem onečišćenja tla teškim metalima, no zbog duge povijesti zagađivanja, mnogim tlima će trebati desetljeća, pa čak i stoljeća da se oporave [13, 14].

1.3. Nikal

Nikal je srebreno - bijela, sjajna i tvrda kovina koja spada u grupu prijelaznih metala, a nalazi se u 10. skupini PSE. Plastičan je, žilav i teško taljiv metal koji se postupcima plastične deformacije može obrađivati u tanke folije, cijevi i vrpce. Otporan je na koroziju, djelovanje atmosferskih plinova, vode, halogenih elemenata i sumpora na sobnoj temperaturi, a zagrijavanjem mu se reaktivnost povećava. Otporan je prema lužinama sve do 500° C, u neoksidativnim kiselinama otapa se vrlo sporo, a u razrijeđenim oksidirajućim kiselinama brzo. Neka od osnovnih fizikalnih i kemijskih svojstava nikla navedena su u tablici 3.

Tablica 3. Osnovna fizikalna i kemijska svojstva nikla

Simbol	**Ni**
Atomski broj	28
Relativna atomska masa	58,6934
Elektronska konfiguracija	[Ar] $3d^8$ $4s^2$
Gustoća	8908 kg/m^3
Tvrdoća	638 MPa (HV-prema Vickersu); 700 MPa (HB-prema Brinellu)
Talište	1455 °C
Vrelište	2913 °C

Nikal je jedan od 4 elementa (uz željezo, kobalt i gadolinij) koji su feromagnetični pri približno sobnoj temperaturi. Po zastupljenosti je 24. element u litosferi s prosječnim sadržajem od 75 ppm). Prvi put je izoliran 1791.g. u Švedskoj iz vrlo rijetke rude nikelina (Ni i As). Na Zemlji se najčešće pojavljuje u kombinaciji sa sumporom i željezom (pentlandit), te magnezijem i silicijem (garnierit), a obično se nalazi u meteoritima u kombinaciji sa željezom [15].

1.3.1. Dobivanje i upotreba nikla

Nikal se ekstrahira iz ruda konvencionalnim procesima prženja i redukcije, čime se dobiva metal s više od 75% čistoće koji se u mnogim primjenama može koristiti bez daljnjeg pročišćavanja. Kako je izrazito otporan na koroziju, koristi se za galvansko prevlačenje drugih metala radi zaštite. Slitine nikla i bakra se koriste za izradu kovanog novca, pribora za jelo, itd. Nikal se također dodaje čeliku (za dobivanje visoko vrijednih žilavih i čvrstih čelika) i drugim legurama da bi povećao njihovu otpornost na koroziju. Upotrebljava se za izradu opreme u prehrambenoj i kemijskoj industriji, konstrukcijskih dijelova u brodogradnji, za elektrolitičko (niklanje) kovinskih predmeta, u proizvodnji alkalnih željezo - niklenih i nikal - kadmijevih akumulatora, u kemijskoj industriji kao katalizator u reakcijama hidrogenacije, za proizvodnju kompozitnih materijala itd. [15-17].

1.3.2. Biološka uloga i toksičnost nikla

Nikal je esencijalni element prisutan u mnogim enzimima. Nikal se, uz molibden, smatra ultramikrohranjivom, a njegova se esencijalnost potvrđuje time što je funkcionalni element za djelovanje enzima ureaze i u tim procesima ne može biti zamijenjen drugim elementom, kao što ni metabolizam uree ne može poprimiti drugi smjer. Njegova uloga u životinjskom i ljudskom organizmu još nije potpuno razjašnjena. Čini se da nedovoljna opskrba niklom može uzrokovati narušavanje strukture i uloge stanične membrane i prekinuti metabolizam željeza.

Nikal je toksičan za biljke i životinje izložene koncentracijama višima od prosječnih, a koje za ljude mogu biti i kancerogene. Nikal se nakuplja u lišću i sjemenju, a koncentracije ovog elementa u krmi i žitaricama su slične. Biljke se razlikuju u pogledu osjetljivosti na nikal, a neke ga i pretjerano usvajaju (krstašice i mahunarke). Nikal ima određenu ulogu u metabolizmu dušika, posebice u mahunarkama. Suvišak nikla uzrokuje nedostatak željeza u izbojima biljaka, jer priječi njegovu translokaciju. Fitotoksične koncentracije nikla kreću se od 10 do 100

mg/g za pojedine biljne vrste. Simptomi fitotoksičnosti su: međuvenska kloroza mladih listova, sivo zeleno lišće i oštećenje korijena [15-17].

1.3.3. Nikal u tlu

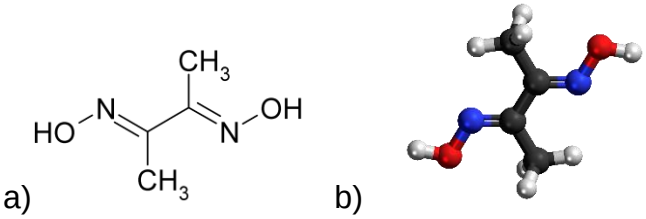
Prosječna koncentracija nikla u tlima iznosi 40 ppm, s velikim odstupanjima među tipovima tla, što najviše ovisi o karakteristikama matične podloge. Tla na serpentinu mogu sadržavati nikla u koncentracijama od 100 - 7000 ppm, dok je u ostalima uobičajeni raspon od 5 - 500 ppm. Distribucija nikla u tlu je jednolika, s tipičnim nakupljanjem na površini tla zbog depozicije iz antropogenih izvora.

Nikal u tlu može postojati u nekoliko oblika: kompleksiran ili adsorbiran na površini organskog ili anorganskog spoja, kao anorganski kristalni mineral ili precipitat, otopljen u vodi, te kao slobodni ion ili kelirani metalni kompleks.

Stabilno oksidacijsko stanje nikla u tlu je +2. Ni^{2+} je gotovo podjednake elektronegativosti kao Cu^{2+}, što mu, uz elektronsku strukturu, omogućava formiranje kompleksa s organskom tvari, a koji su po stabilnosti slični onima od Cu^{2+}. Kao najmanji od prijelaznih metalnih kationa, Ni^{2+} se dobro uklapa u oktaedarska mjesta i koprecipitira sa željezovim i manganovim oksidima u tlu [17,18].

1.4. Dimetilglioksim

Dimetilglioksim je organski spoj iz grupe diimina, spojeva koji imaju dvije iminske skupine u kojima je dušik povezan s ugljikom dvostrukom vezom (RCH=NR'). Kratica za neutralni oblik je $DMGH_2$ dok je za ionski DMGH, gdje H označava vodik. Naziv spoja prema IUPAC nomenklaturi je *N*,*N'*-dihidroksi-2,3-butandiimin. Na slici 4. prikazane su strukturna formula i 3D oblik molekule, a u tablici 4. navedena su neka osnovna fizikalna i kemijska svojstva dimetilglioksima. [19]

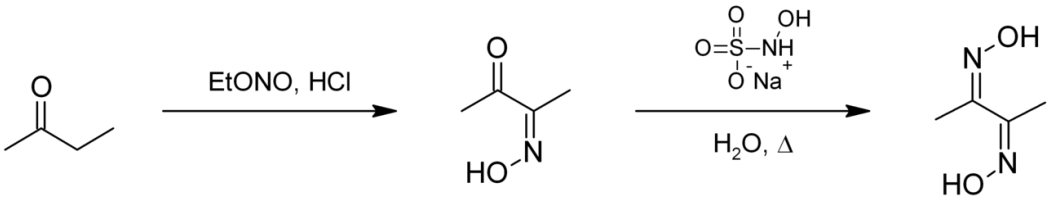


Slika 4. Strukturna formula (a) i 3D oblik (b) molekule dimetilglioksima [19]

Tablica 4. Osnovna fizikalna i kemijska svojstva dimetilglioksima

Kemijska formula	**$C_4H_8N_2O_2$**
Molarna masa	116,12 g/mol
Izgled	bijeli prašak
Gustoća	1370 kg/m^3
Temperatura tališta	240-241 °C
Temperatura vrelišta	raspada se
Topljivost	slabo topljiv u vodi, dobro u etanolu

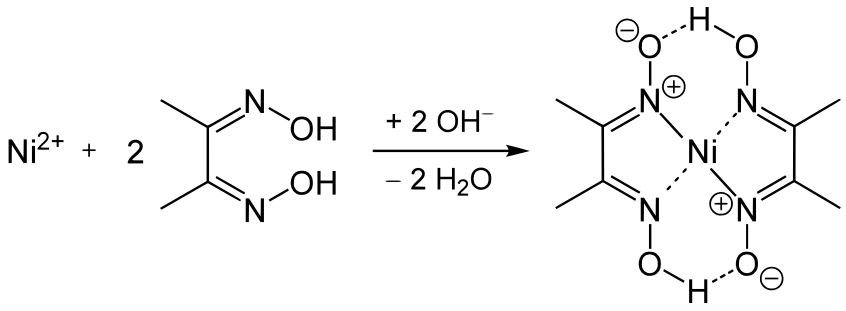
Za sintezu dimetilglioksima može se koristiti butanon koji reakcijom s etil-nitritom daje diacetilmonoksim, a zatim se dodatkom natrijevog-hidroksilamina monosulfata uvodi druga iminska skupina (slika 5.) [20].



Slika 5. Reakcija sinteze dimetilglioksima iz butanona [20]

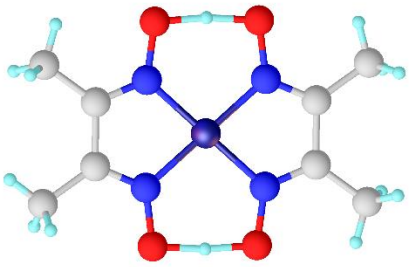
1.4.1. Dimetilglioksimom kao kompleksirajući ligand za niklov (II) kation

Dimetilglioksim je kompleksirajući ligand koji se koristi za detekciju i kvantitativno određivanje Ni^{2+} s kojim formira crveni kompleks niklovog (II) bis-dimetilglioksimata ($Ni(DMGH)_2$) prema reakciji prikazanoj na slici 6. [21].



Slika 6. Reakcija nastanka kompleksa niklovog (II) bis-dimetilglioksimata [21]

$Ni(DMGH)_2$ je kvadratni kompleks teško topljiv u vodi, simetričan je i planaran. Slaba topljivost posljedica je postojanja jake intermolekulske vodikove veze između molekula liganda, koje između ostalog igraju važnu ulogu u planarnosti kompleksa. Na slici 7. prikazana je 3D struktura molekule kompleksa. S obzirom da je kompleks obojen moguće je određivanje Ni^{2+} nekom od spektrofotometrijskih metoda, dok zbog svoje netopljivosti nalazi primjenu kod gravimetrijskog određivanja [22, 23].



Slika 7. 3D struktura kompleksa niklovog (II) bis-dimetilglioksimata [24]

Kod određivanja Ni^{2+} kompleksiranog s DMG, DMG se dodaje u malom suvišku. Veliki suvišak nije poželjan jer tada DMG može precipitirati s kompleksom

dajući krivi rezultat. Također, DMG je otopljen u etanolu, a Ni^{2+} se nalazi u vodenoj otopini, velikim dodatkom otopine DMG mijenja se topljivost kompleksa (topljiv u etanolu, netopljiv u vodi) pa neće doći do taloženja jer je dodano previše etanola [25].

1.5. Elektrokemijske / elektroanalitičke metode

Elektrokemija je dio znanosti posvećen razumijevanju posebnih vrsta fizikalnih i kemijskih pojava i procesa pretvorbe tvari vezanih za postojanje i djelovanje osnovne čestice elektriciteta “slobodnih” (pokretnih) elektrona koji u koordiniranom gibanju predstavljaju električnu struju. Elektrokemija ima posebnu ulogu u kemijskoj analizi [26].

Elektroanalitičke metode su skupina analitičkih postupaka i tehnika kojima se informaciju, odnosno podatak o koncentraciji, aktivitetu ili nekom drugom podatku određivane kemijske vrste (atoma, iona ili molekule) dobiva na temelju međusobno razmjernih odnosno analognih električnih veličina, tj. s pomoću električnog napona, električne struje ili električnog naboja [27].

Elektrokemijska ćelija je ključni instrument u kojem se provode elektroanalitička mjerenja, a sastoji se od posude koja sadrži otopinu (najčešće je to otopina elektrolita - ionski vodič) u koju su uronjene elektrode - elektronski vodiči. One imaju dvojaki karakter, jer na njima može nastati dana električna veličina, dok mogu služiti i za dovođenje iste iz vanjskog izvora.

Elektroda može imati ulogu senzora (osjetila) kada je uronjena u otopinu, jer tada dolazi do elektrokemijske reakcije prilikom koje se promjena koncentracije određene kemijske vrste manifestira kao promjena razlike potencijala uspostavljene na dodirnoj površini elektroda - otopina. Pored toga, elektroda može biti sredstvo za dovođenje električne veličine koja uzrokuje promjene na dodirnoj površini elektroda - otopina. Kao produkt navedene promjene nastaje neka druga veličina koja se mjeri [28].

Elektroanalitičke metode dijelimo u dvije osnovne kategorije:

1) metode kod kojih kroz elektrokemijsku ćeliju ne teče električna struja

2) metode kod kojih kroz elektrokemijsku ćeliju teče električna struja

Kod metoda kod kojih nema protoka električne struje, električni napon, što nastaje između elektroda, uspostavlja se spontano, odvijanjem elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Budući da između elektroda, odnosno vanjskim električnim krugom, ne teče električna struja, elektrokemijske reakcije na elektrodama mogu postići stanje dinamičke ravnoteže. Tako se na elektrodi uspostavlja određeni, ravnotežni, elektrodni potencijal. Razlika potencijala, odnosno napona, između elektroda pokazuje samo nakanu tijeka reakcije koja bi se odvijala u elektrokemijskoj ćeliji kada bi vanjskim električnim krugom omogućili tok (zatvorili strujni krug) električne struje s jedne elektrode na drugu. Ova metoda se naziva potenciometrija. Zbog tendencije odvijanja reakcije na elektrodama, u graničnom sloju otopine uz elektrode, mijenja se koncentracija tzv. elektroaktivnih čestica koje sudjeluju u elektrodnim reakcijama.

Druga, mnogobrojnija skupina elektroanalitičkih metoda, je ona kod kojih kroz elektrokemijski članak teče električna struja kao posljedica primjene napona iz vanjskog izvora. Elektrokemijsku ćeliju u kojoj se odvijaju ovi procesi nazivamo elektrolitička ćelija, a sam proces elektrolizom. Tok električne struje kroz elektrolitičku ćeliju, a time i kroz vanjski električni krug koji povezuje elektrode, uzrokuju elektrokemijske reakcije na elektrodama, tj. odvijanje reakcija redukcije i oksidacije. Mjerena fizikalna veličina jest odziv sustava u ćeliji na vanjski signal pobude. Dakle, ako je signal pobude električni napon, kroz radnu će elektrodu teći električna struja, čija jakost ovisi o obliku naponskog signala pobude, vrsti primijenjene elektrode i koncentraciji elektroaktivnih čestica. Prema tome, rezultirajuća fizikalna veličina, tj. signal odziva je električna struja. Možemo je mjeriti kao funkciju narinutog napona te tada govorimo o voltametrijskim metodama. Kod kronoamperometrije, rezultirajuću električnu struju mjerimo kao funkciju vremena elektrolize, dok kod elektrogravimetrije mjerimo masu izlučene tvari na radnoj elektrodi. Mjerimo li količinu električnog naboja potrebnog za

provođenje elektrolize, govorimo o kulometriji. I u ovoj metodi signal pobude može biti električna struja ili električni napon.

U većine elektroanalitičkih metoda mjereni podatak o svojstvima elektrolitne otopine dobivamo s pomoću jedne od elektroda elektrolitičke ćelije. Tu elektrodu nazivamo radnom kada kroz ćeliju teče električna struja, a indikatorskom pri potenciometrijskim mjerenjima. Stoga, temelj elektroanalitičkih mjerenja jest elektrokemijska reakcija na radnoj ili indikatorskoj elektrodi [27].

Elektroanalitička kemija danas dominira u području elektrokemije zbog toga što se njene metode mogu automatizirati, i izgraditi elektronski instrument pomoću kojih se lako dobivaju kompjuterski zapisi rezultata. Ovo je danas široko zastupljeno naročito u kliničkoj medicinskoj praksi, i u ekološkim istraživanjima onečišćenosti zraka, vode i tla pomoću elektrokemijskih senzora [26].

1.5.1. Voltametrija

Voltametrija je zajednički naziv za niz elektroanalitičkih metoda koje se zasnivaju na mjerenjima odnosa struje i potencijala kod elektrokemijskog procesa na radnoj elektrodi. Signal pobude je električni napon, a signal odziva je struja ćelije, a mjeri se kao funkcija narinutog napona. U voltametrijskim mjerenjima elektrokemijska ćelija sadrži 3 elektrode (slika 8.):

Radna elektroda - elektroda čiji se potencijal mijenja s vremenom jer se na njenoj površini odvija temeljna elektrokemijska reakcija.

Referentna elektroda - elektroda konstantnog potencijala (Ag/AgCl elektroda ili kalomelova).

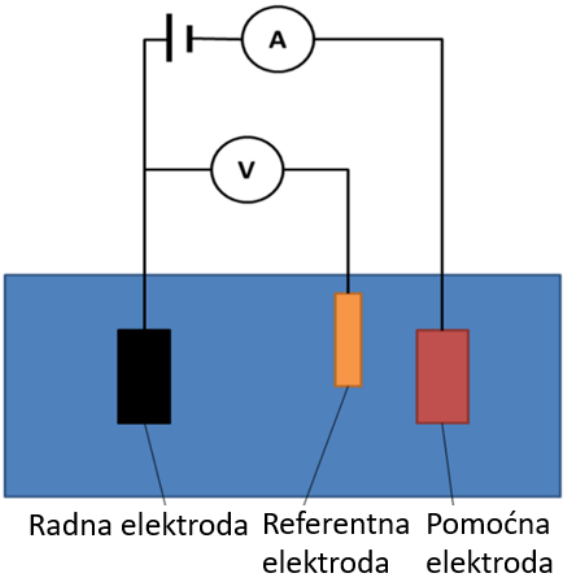
Pomoćna elektroda (protuelektroda) - Pt koja zatvara krug, vodi elektrone od izvora signala kroz otopinu do radne elektrode.

Selektivnost analita posljedica je primijenjenog potencijala na radnu elektrodu.

Elektroaktivne vrste iz otopine uzorka kreću se ka radnoj elektrodi gdje se odvija redoks-reakcija polučlanka.

Redoks-reakcija drugog polučlanka odvija se na pomoćnoj elektrodi da se zatvori tok elektrona.

Rezultirajuća struja koja teče kroz elektrokemijsku ćeliju mjera je aktiviteta (koncentracije) uključenih elektroaktivnih vrsta. Struja koja nastaje na elektrodi proporcionalna je koncentraciji na površini, a koja je jednaka koncentraciji u uzorku [29, 30].



Slika 8. Elektrokemijska ćelija za voltametrijska mjerenja [30]

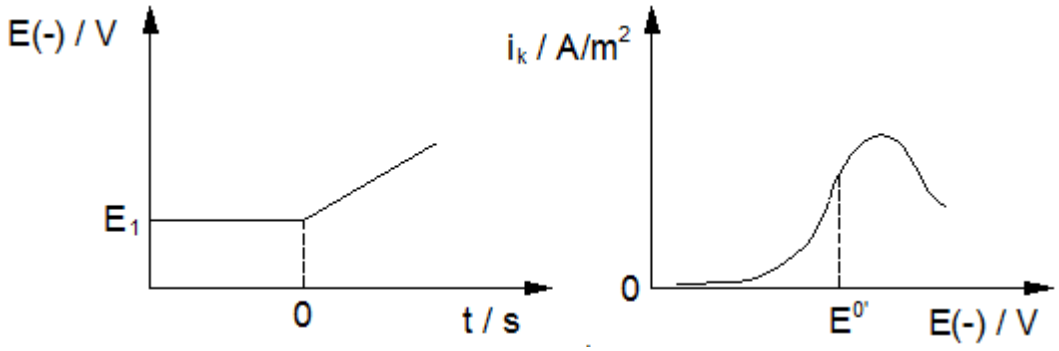
1.5.1.1. Voltametrija s linearnim signalom pobude

Signal pobude je linearno rastući napon, a grafički prikaz signala odziva naziva se voltamogram. Signal pobude i signal odziva kod voltametrije s linearnim signalom pobude prikazani su na slici 9.

Pretpostavimo elektrodnu reakciju redukcije:

$$O + z\,e^- \rightleftarrows R \qquad (3)$$

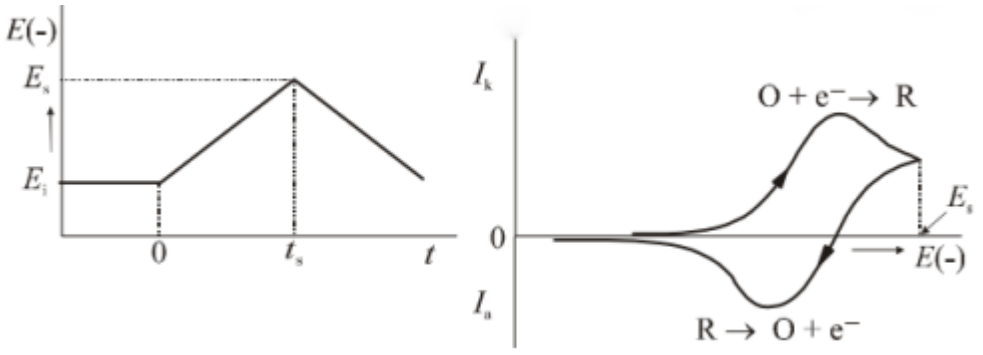
Pri potencijalu radne elektrode koji je znatno pozitivniji od formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste ($E^{0'}$) kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Negativiranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije redukcije. Blizu formalnog potencijala elektroaktivne vrste brzina redukcije značajno poraste. Počinje teći mjerljiva struja ćelije i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje. Zbog redukcije elektroreduktanda O uz površinu radne elektrode opada njegova koncentracija. Stoga se uz površinu radne elektrode stvara određeni koncentracijski profil tvari O kao funkcija udaljenosti od površine elektrode. Zbog uspostavljene razlike u koncentraciji odvija se difuzija čestica O iz otopine prema površini elektrode. Istodobno se, zbog elektrodne reakcije redukcije, na površini elektrode stvara reducirani oblik elektroaktivne tvari (R). Time se uspostavlja koncentracijski profil reduciranog oblika elektroaktivne vrste, te on difundira od površine elektrode prema unutrašnjosti otopine. Kada potencijal elektrode dostigne dovoljno negativnu vrijednost, dolazi do trenutačne redukcije svih čestica elektroreduktanda O pristiglih na površinu elektrode te mu je tu koncentracija praktično nula. Kod tog potencijala pojavljuje se maksimalni tok čestica O iz otopine prema površini elektrode. Struja odziva stoga ima maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa redukcije sve se više iscrpljuje O iz otopine. Mijenja se, odnosno smanjuje, nagib koncentracijskog profila O i brzina difuzije pada. Postupno se kontinuirano smanjuje struja odziva pa stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha [29].



Slika 9. Signal pobude i signal odziva kod voltametrije s linearnim signalom pobude [29]

1.5.1.2. Ciklička voltametrija

U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer, a grafički prikaz odziva naziva se ciklički voltamogram (slika 10.). Napon signala pobude od početka se mjerenja negativira, a zatim se kod određenog potencijala (E_s) započinje pozitivirati. Promjene potencijala (posmik) su u oba smjera linearne. Kod polaznog posmika potencijala struja ćelija je katodna struja redukcije koja ima isti oblik kao i u voltametriji s linearnim signalom pobude. Na početku promjene smjera signala pobude proces redukcije O u R i dalje traje jer je potencijal elektrode, još uvijek, znatno negativniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnjim pozitiviranjem potencijal elektrode približava se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces oksidacije reduciranog oblika R, koji je stvoren uz površinu elektrode procesom redukcije. Pojavljuje se anodna struja, tj. struja oksidacije. Struja ćelije sad je razlika katodne (pozitivna) i anodne (negativna) struje, tj. struje redukcije elektroreduktanda O i struje oksidacije elektrooksidanda R. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije razlika je katodne i anodne struje procesa na radnoj elekrodi. Daljnjim pozitiviranjem opada struja redukcije i raste struja oksidacije pa struja ćelije postaje anodna. Kod određenog potencijala anodna struja postiže maksimalnu vrijednost. Dalje pozitiviranjem elektrode struja oksidacije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na reduciranoj vrsti sustava (R) te postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom.



Slika 10. Signal pobude i signal odziva kod cikličke voltametrije [29]

Omjer visina katodnog i anodnog vala, za reverzibilni elektrodni proces, nije ovisan o brzini promjene potencijala (v). Odstupanje omjera struje vrha katodnog i anodnog vala od jedinice pokazuje da elektrodni proces nije reverzibilan odnosno da struju vrha određuju kinetički parametri elektrodne reakcije.

Visina strujnog odziva u voltametriji s linearnim signalom pobude i cikličkoj voltametriji ovisi o koncentraciji elektroreduktanda (O) u otopini (c_0), broju razmijenjenih elektrona po čestici (z), površini elektrode (A), i čimbenicima koji određuju brzinu difuzije odnosno koncentracijski gradijent, uz površinu elektrode, elektroreduktanda kod polaznog i elektrooksidanda kod povratnog posmika potencijala. Gradijent koncentracije elektroaktivnih vrsta uz površinu elektrode ovisi o difuzijskom koeficijentu (D_0 i D_R) i brzini promjene potencijala signala pobude (v) [29].

1.5.1.3. Utjecaj prateće kemijske reakcije na voltametrijski odziv

Homogena kemijska reakcija koja prati razmjenu elektrona može prethoditi elektrodnoj reakciji, slijediti je ili se odvijati između dva stupnja elektronske razmjene. Pri tome kemijska reakcija vezana na elektrodnu reakciju može biti kemijski reverzibilna odnosno ireverzibilna. Isto tako i reakcija razmjene elektrona s elektrodom može biti elektrokemijski reverzibilna ili ireverzibilna. Postojanje prateće kemijske reakcije utječe na voltametrijski odziv.

Prateća kemijska reakcija može utjecati na voltametrijski odziv pri polaznom posmiku potencijala pobude. Utjecaj može biti na struju odziva ili pak na potencijal pri kojem nastaje voltametrijski val. Vezana kemijska reakcija utječe i na odziv pri povratnom posmiku potencijala u cikličkoj voltametriji, i to opet na struju odziva i karakteristične potencijale (E_p i $E_{p/2}$).

Omjer katodne i anodne struje cikličkog voltamograma važan je prosudbeni kriterij za određivanje mehanizma ukupne elektrodne reakcije. Utjecaj homogene kemijske reakcije na elektrodnu reakciju ovisi o kinetičkim i termodinamičkim karakteristikama prateće kemijske reakcije. Doseg prateće kemijske reakcije, a

time i utjecaj na voltametrijski val, ovisi o vremenu koje stoji na raspolaganju da se kemijska reakcija odvija, zapravo ovisi o trajanju elektrokemijskog mjerenja, odnosno, pri voltametrijskom mjerenju, o brzini posmika potencijala (*v*). U voltametriji, uz uporabu elektroda relativno veće površine, uobičajeno se rabe brzine posmika potencijala od 40 mV do blizu 1000 V s^{-1} tako da je vremenski okvir u kojem možemo mjeriti utjecaj prateće kemijske reakcije na voltametrijski odziv od približno 10^{-4} do 1 sekunde. Uz uporabu mikroelektroda u vrlo brzoj voltametriji vremenski okvir približno je 10^{-6} do 10^{-1} s [29].

1.5.1.4. Utjecaj adsorpcije na voltametrijski odziv

Čvrstim vezanjem čestica tvari iz otopine na površini radne elektrode stvara se monomolekularni sloj (film) adsorbiranih molekula. Stvaranje filma, zbog specifične adsorpcije, utječe na voltametrijski odziv. Na površini elektrode mogu se adsorbirati elektroinaktivne čestice površinski aktivne tvari, koje stvaraju film na cijeloj površini ili na dijelu površine radne elektrode. Tako se prekrivanjem površine zbog stvaranja filma smanjuje aktivna površina elektrode na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija i tako smanjuje struja voltametrijskog odziva. Adsorpcijom elektroaktivnih čestica, tj. adsorpcijom molekulskih vrsta koje sudjeluju u elektrodnoj reakciji, mijenjaju se termodinamički uvjeti elektrodne reakcije. Adsorpcijom elektroaktivnih čestica mijenja se potencijal elektrodnoga procesa. Potencijal redukcije (odnosno oksidacije) adsorbiranih čestica razlikuje se od potencijala redukcije čestica iz otopine. Istodobno se mijenjaju i uvjeti prijenosa elektroaktivnih čestica iz otopine na površinu elektrode i obratno jer se dio elektroaktivnih čestica adsorbira na površini elektrode. Stoga struja odziva voltametrijskog vala nije više kontrolirana samo difuzijom elektroaktivnih čestica iz otopine nego i količinom adsorbiranih čestica [29].

1.5.1.5. Voltametrija s pravokutnim naponskim impulsom pobude

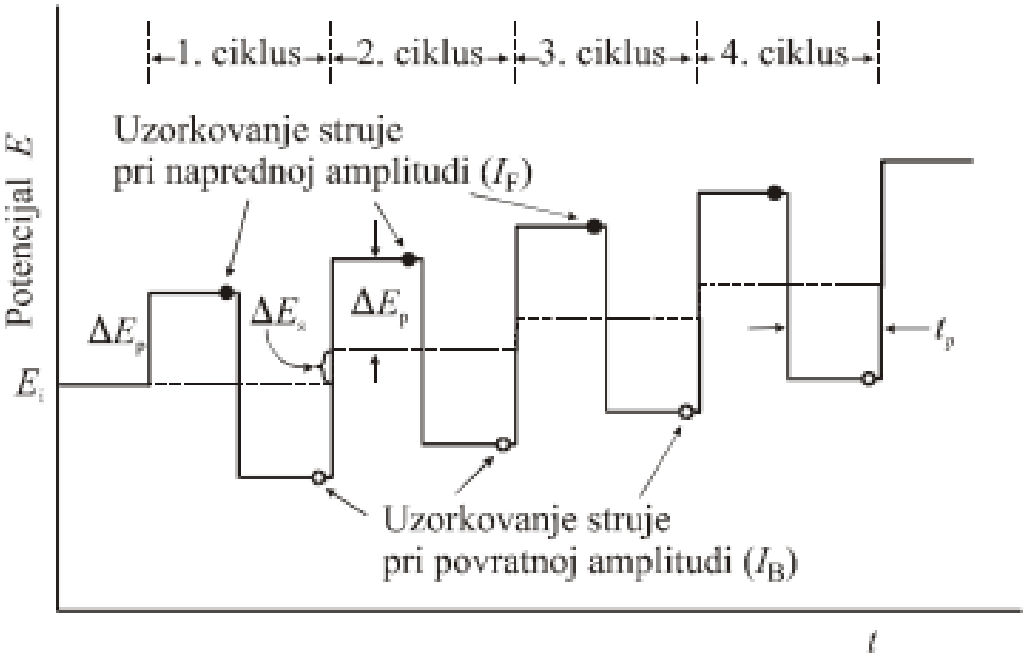
U voltametriji s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude struja se mjeri pri kraju trajanja pozitivne i negativne poluperiode izmjeničnog pravokutnog impulsa. Kao radna elektroda rabi se elektroda stalne površine, npr. viseća živina elektroda, statička živina kap elektroda ili živina film elektroda. U metodi se zapisuje struja odziva kao razlika struja pri jednoj (negativnoj), odnosno drugoj (pozitivnoj) poluperiodi izmjeničnoga pravokutnog signala pobude za svaki pojedini ciklus pobude. Računalom vođene mjerne naprave omogućuju zapis struje odziva neovisno o tijeku pozitivnih odnosno negativnih poluperioda i njihove razlike (zbroja). Tako kao rezultat mjerenja imamo tri voltamograma na kojima je prikaz struje ćelije pri pozitivnoj poluperiodi pobude, negativnoj poluperiodi i njihova razlika.

Budući da se u voltametriji s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude struja odziva mjeri pri kraju trajanja pravokutnog impulsa jedne odnosno druge poluperiode izmjeničnoga signala, odzivni signal sadrži samo komponentu faradajske struje, to jest struju koja se odnosi na redukciju i oksidaciju elektroaktivne vrste. Ne sadrži kapacitivnu komponentu odnosno sadrži mali postotak kapacitivne komponente, odnosno struje koja se odnosi na nabijanja kondenzatora dvostrukoga sloja.

Pobudni signal generira se uz pomoć računala kao jedinstveni pobudni signal, a ne, kako je u klasičnim analognim uređajima činjeno, superponiranjem više nezavisno generiranih električnih signala. U suvremenim napravama, temeljenim na primjeni digitalnih sklopova i računala, signal pobude može se jednostavno programirati i regulirati. Računalom se upravlja i radom radne elektrode, napose u radu sa statičkom kap elektrodom. Pobudni signal u voltametriji s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude, kako je pokazano na slici 11., karakteriziran je amplitudom pravokutnog naponskog impulsa (ΔE_p) u odnosu na potencijal stube u stubastoj komponenti signala pobude te širinom odnosno trajanjem naponskog impulsa (t_p). Trajanje impulsa može se iskazati frekvencijom

pravokutnog impulsnog signala $f = ½\ t_p$. Uobičajeno se rabe frekvencije pobude od 1 do 500 Hz.

Posmik pobudnog signala započinje pri (izabranom) početnom potencijalu (E_i) i stubasto raste brzinom posmika $v = \Delta E_s/2t_p = f\Delta E_s$. Preporučene 2 vrijednosti visina stube u signalu pobude ΔE_s = 10/z mV i amplitude pravokutnog impulsa ΔE_p = 50/*z* mV. Činimo li mjerenje voltamograma u naponskom okviru od 1 V, onda, uz ΔE_s = 10 mV i frekvenciju pravokutne impulsne komponente u signalu pobude od 1 do 500 Hz, trajanje mjerenja cijelog voltamograma jest u granicama od 100 do 0,5 sekunda, što je usporedivo s vremenom mjerenja u brzoj cikličkoj voltametriji [29].



Slika 11. Oblik naponskog signala pobude u voltametriji s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude. Možemo ga predočiti kao stubasto rastući napon (u svakom ciklusu za ΔE_s) na koji je superponiran izmjenični naponski pravokutni izmjenični naponski impuls amplitude ΔE_p [29]

1.6. Elektrometrijske metode s otapanjem predkoncentriranog analita – “Stripping analiza”

U elektroanalitičkim metodama s predkoncentriranjem upotrebljava se postupak akumulacije određivane molekulske vrste iz otopine u mali volumen živine elektrode ili na površinu čvrste radne elektrode. Nakon depozicije izlučena se tvar otapa s elektrode. Proces otapanja provodi se promjenom potencijala radne elektrode ili kemijskom reakcijom. Mjeri se električna veličina koja ovisi o procesu otapanja. Otapanje depozita s površine elektrode naziva se engleski stripping pa zato ove metode nazivamo "stripping" metodama. Elektrometrijske metode s predkoncentriranjem elektroanalitičke su metode velike osjetljivosti. Osjetljivost metoda je i do sto tisuća puta veća od osjetljivosti u klasičnoj polarografiji. Primjenjuju se u analizi vrlo razrijeđenih otopina. Mogu se odrediti koncentracije do 10^{-10}, a čak i do 10^{-12} mol dm^{-3}. Akumulacija odnosno depozicija određivane tvari na površini elektrode može se provesti procesom elektrolize ili adsorpcijom. Rabe se i neki drugi mehanizmi nagomilavanja analita na površinu radne elektrode kao što su: kompleksiranje metalnih iona na površini, ionska izmjena na modificiranoj površini i mehanizam ekstrakcije s prijelazom iona između dvije međusobno netopljive otopine elektrolita. Proces otapanja može se provoditi promjenom potencijala radne elektrode ili provođenjem kontrolirane struje kroz radnu elektrodu ili pak heterogenom kemijskom reakcijom. Uvijek se mjeri električni signal što je uzrokovan procesom otapanja. Taj mjereni signal odziva može biti struja ili potencijal radne elektrode. Razlikujemo stoga više vrsta elektrometrijskih metoda s predkoncentriranjem [29].

1.6.1. Voltametrija katodnog otapanja

Voltametrija katodnog otapanja je elektroanalitička metoda u kojoj se depozit na površini živine elektrode stvara taloženjem teško topljivoga spoja nastalog reakcijom određivane tvari iz otopine i Hg(I) iona oslobođenih anodnim

otapanjem same živine elektrode. Nakon procesa depozicije promjenom potencijala elektrode izvodi se redukcija iona Hg(I) iz depozita. Mjeri se katodna struja koja rezultira iz procesa otapanja kao funkcija potencijala radne elektrode.

Voltametrijom katodnog otapanja mogu se odrediti koncentracije onih iona što s Hg(I) tvore teško topljivi talog. To su kloridi, bromidi, jodidi, sufidi, tioli i organske molekulske vrste koje sadrže sumpor (cistein i cistin). Proces depozicije obavlja se kao i pri voltametriji anodnog otapanja uz miješanje otopine ili rotaciju elektrode (živina film - elektroda). Potencijal depozicije ovisi o koncentraciji određivanog iona u otopini. Što je koncentracija aktivnog iona veća, to je potencijal depozicije negativniji. Anodna struja depozicije vrlo je malena i ovisi o koncentraciji aktivnog iona u otopini. Količina nastaloga taloga ovisi o koncentraciji aktivnog iona u otopini i vremenu depozicije. Vrijeme depozicije mora biti toliko da se sav nastali talog zadrži na površini elektrode, obično ne dulje od 15 minuta.

Kisik iz ispitivane otopine obično nije potrebno uklanjati. Nakon predelektrolize obavlja se proces otapanja promjenom potencijala radne elektrode. Uz primjenu linearne promjene potencijala signal odziva jest katodni val (vrh). Budući da je to redukcija Hg(I) iona iz kristalne strukture taloga, strujni val odziva nije tako oštar kao pri voltametriji anodnog otapanja. Zato redovito visina katodnog vala nije izravno proporcionalna koncentraciji određivanog iona. Količina nastalog taloga tijekom depozicije, a time i koncentracija određivanog iona u otopini, utvrđuje se integriranjem površine ispod katodnog vala. Ta površina proporcionalna je električnom naboju utrošenom za redukciju Hg(I) iona iz taloga, a time i koncentraciji određivanog iona u otopini.

U neutralnim vodenim otopinama maksimalni potencijal izlučivanja može biti do -1,5 V, a u kiselim do -1,0 V, prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi. Naime, kod negativnijih potencijala počinje znatnije izlučivanje vodika, pa se na površini elektrode stvaraju mjehurići plina, čime se aktivna površina elektrode smanjuje i nekontrolirano mijenja. Maksimalni potencijal depozicije ovisi i o vrsti materijala od kojeg je izrađena radna elektroda.

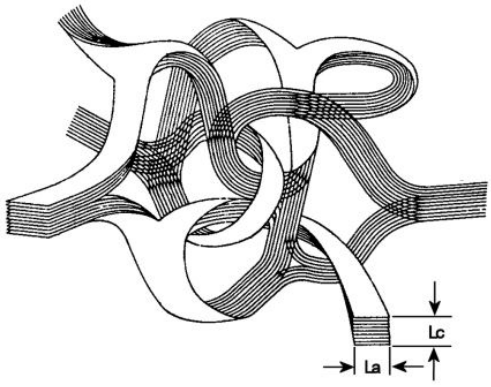
Živa je najprikladniji materijal za radne elektrode u metodama s predkoncentriranjem. Razlog je tome veliki prenapon vodika na živi i jednostavna obnovljivost radne površine elektrode. Primjenom živine elektrode moguće je istodobno odrediti veći broj različitih iona metala u ispitivanoj otopini.

Od živinih elektroda u "stripping" voltametriji najčešće se rabe živina kap i živin film. Pri katodnoj depoziciji koncentriramo metal iz otopine u živinu kapljicu ili u tanki sloj (film) žive. Koncentracija nastalog amalgama ovisi o mnogim čimbenicima. To su: trajanje katodnog izlučivanja, volumen žive, koncentracija iona metala u analiziranoj otopini i hidrodinamički uvjeti depozicije [29].

1.7. Elektrode

1.7.1. Radna elektroda - elektroda od staklastog ugljika sa slojem žive

Staklasti ugljik je materijal koji kombinira svojstva stakla i keramike sa svojstvima grafita. Najvažnija od tih svojstava su: otpornost na visoke temperature, tvrdoća, niska gustoća, niska električna otpornost, niska toplinska otpornost, visoka kemijska otpornost i nepropusnost za plinove i tekućine. Struktura staklastog ugljika (slika 12.) odavno je predmet rasprava. Rani strukturni modeli su pretpostavljali da su prisutni atomi sp^2 i sp^3 hibridizirani, dok se danas zna da se radi samo o sp^2. U novijim istraživanjima se sugerira da staklasti ugljik ima strukturu povezanu s fulerenom. Staklasti ugljik naširoko se koristi kao elektrodni materijal u elektrokemiji [31].



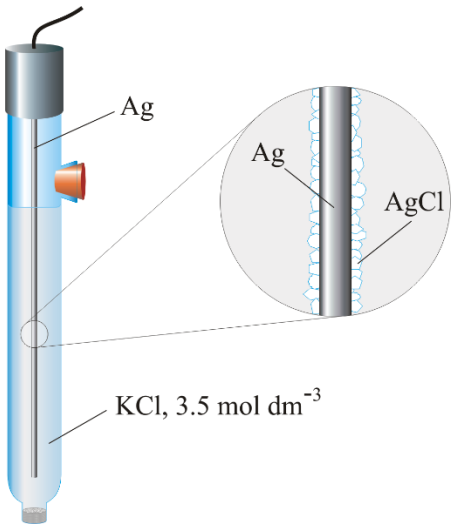
Slika 12. Struktura staklastog ugljika [32]

Elektroda se pripravlja utiskivanjem valjčića ili pločice staklastoga ugljika u teflonski nosač ili se staklasti ugljik zalijepi araldinim ljepilom u staklenu cjevčicu. Površina elektrode od staklastog ugljika može se modificirati nanošenjem sloja drugog materijala. U ovom slučaju to je sloj žive koji se nanosi pri konstantnom potencijalu iz otopine u kojoj je određena koncentracija žive. Elektrodom sa slojem žive postiže se velika osjetljivost i selektivnost prilikom određivanja [29].

1.7.2. Referentna elektroda - srebro/srebrov klorid elektroda

Osniva se na reakciji: $AgCl + e^- \rightleftarrows Ag^0 + Cl^-$ (4)

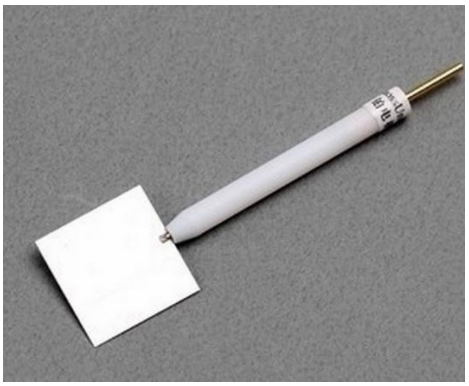
Priređuje se tako da srebrnu elektrodu, zapravo komadić srebrne žice kojoj je jedan kraj savijen u uzvojnicu, a na površini joj je anodnom oksidacijom u kloridnoj otopini stvoren sloj teško topljivog AgCl-a, uronimo u kloridnu otopinu zasićenu s AgCl-om. Aktivitet Ag^+ iona, a time i potencijal elektrode, reguliran je koncentracijom kloridnih iona u otopini. Najčešće se koristi srebro/srebrov klorid elektroda sa zasićenom otopinom KCl-a (slika 13.), kojoj je elektrodni potencijal + 0,197 V u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi [29].



Slika 13. Srebro/srebrov klorid elektroda (zasićena KCl-om) [33]

1.7.3. Protuelektroda - platinska pločica

Platina je materijal sa malo elektrokatalitičkih svojstava, te je kao takav pogodan za izradu protuelektroda za voltametrijska mjerenja. U pravilu se na njoj događaju samo reakcije razvijanja kisika i vodika. Izvedena je u obliku tanke pločice (slika 14.) kako bi se dobila što veća površina jer je tada manja gustoća struje, odnosno manje odstupanje od njenog ravnotežnog stanja [34].



Slika 14. Platinska pločica kao elektroda [35]

1.8. Određivanje niklovog (II) kationa na GCE modificiranoj slojem žive u amonijakalnom puferu

Ni^{2+} se na GCE modificiranoj slojem žive određuje katodnom adsorpcijskom voltametrijom s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude (engl. Square-wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry - SWAdCSV). Mjerenja se provode u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9), a metoda uključuje kompleksaciju Ni^{2+} s dimetilglioksimom.

Redukcija Ni^{2+} je ireverzibilna i potreban je jako negativan depozicijski potencijal. Reducirani oblik pokazuje veliku tendenciju prema formiranju intermetalnih spojeva s drugim metalima prisutnima u matrici (realnom uzorku) kada su izloženi vrlo negativnom potencijalu. Takvi spojevi zbog svoje složenosti i ovisnosti o matrici nisu prikladni za kvantitativno određivanje. Predložene su druge metode predkoncentracije Ni^{2+} umjesto uobičajne depozicije elementarnog metala redukcijom. Među njima je metoda u kojoj se Ni^{2+} predkoncentrira u obliku netopljivog niklovog (II) bis-dimetilglioksimata, dodatkom dimetilglioksima u sustav [36].

Predkoncentracija uključuje međufaznu akumulaciju adsorpcijskog sloja niklovog (II) bis-dimetilglioksimata na površinu sloja žive. Adsorbirani metalni kompleks se elektrokemijski uklanja s površine elektrode pomjeranjem potencijala u smjeru redukcije. Katodna struja koja nastaje kao rezultat promjene potencijala proporcionalna je koncentraciji Ni^{2+} u ispitivanoj otopini [37].

U nastavku slijede neka od istraživanja ponašanja Ni^{2+} u amonijakalnom puferu na živinoj elektrodi. U radovima Vinogradove i Prokhorove [38-40] ispitivano je polarigrafsko ponašanje niklovog (II) bis-dimetilglioksimata u amonijakalnom puferu, bez adsorpcije predkoncentracijom na elektrodi sa stacionarnom živinom kapi. Prema njihovoj teoriji nastali pikovi su katalitički vodikovi valovi koji se djeluju na kompleks kao katalizatori prema reakcijskoj shemi:

$$Ni\,(DMGH)_2 + NH_4^+ \rightleftarrows Ni\,(DMGH)_2H^+ + NH_3 \quad (5)$$

Dodatkom elektrona formira se nenabijena molekula:

$Ni\ (DMGH)_2H^+ + e^- \rightleftarrows Ni\ (DMGH)_2H$ (6)

koja može reagirati bimolekularno:

$2\ Ni\ (DMGH)_2H \rightarrow 2\ Ni\ (DMGH)_2 + H_2$ (7)

Na ovaj način molekula katalizatora je regenerirana u izvorni oblik i ciklus se ponavlja.

B. Pihlar i ostali [41,42] napravili su detaljno elektrokemijsko istraživanje ponašanja Ni (II) bis-dimetilglioksimata u amonijakalnom puferu korištenjem različitih tehnika. Primijećena je jaka adsorpcija kada je Ni^{2+} dodan u otopinu amonijakalnog pufera koja je sadržavala DMGH, a adsorbirana vrsta je neutralni oblik $Ni(DMGH)_2$. Obzirom da se potencijal pika linearno mijenja s promjenom pH nagibom od -0,037V/pH u rasponu od 7,5-9,5, potvrđen je utjecaj koncentracije protona na brzinu reakcije, te predložen sljedeći mehanizam:

$Ni\ (DMGH)_2 + Hg \rightleftarrows Ni\ (DMGH)_{2\ ads}$ (8)

$Ni\ (DMGH)_{2\ ads} + e^- \rightleftarrows Ni\ (DMGH)_2^-{}_{ads}$ (9)

$Ni\ (DMGH)_2^-{}_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow Ni^o(Hg) + DMGH_2 + DMGH^-$ (10)

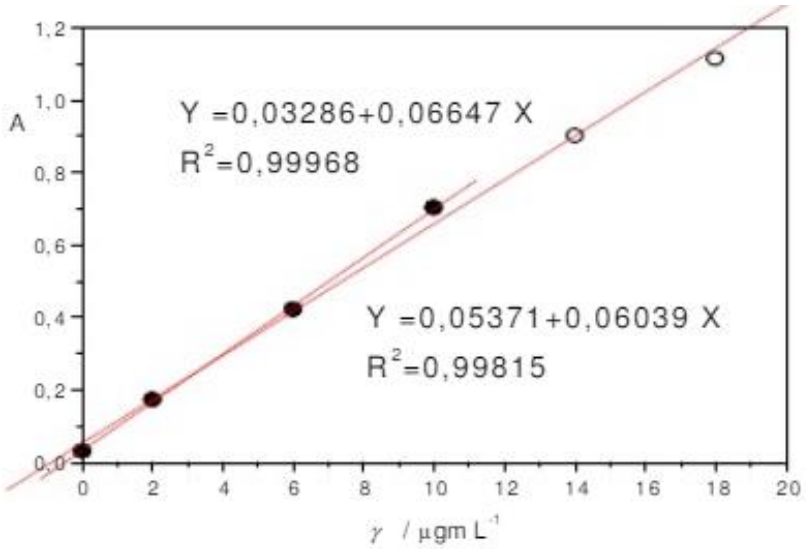
gdje zadnji stupanj određuje brzinu reakcije [43].

1.9. Kalibracijski postupci

U svrhu kvantitativnog određivanja sastava uzorka metode instrumentalnih određivanja koncentracije analita mogu biti apsolutne, tj. ne zahtijevaju kalibraciju da bi se dobio podatak o koncentraciji iz izlaznog signala instrumenta. Osjetljivost određivanja može se odrediti direktno iz teoretske ovisnosti signala i koncentracije analita. Takve su metode npr. kulometrija i kulometrijska titracija ili elektrogravimetrija. Sve ostale instrumentalne metode su relativne i time zahtjevaju kalibraciju [44].

1.9.1. Krivulja umjeravanja

Krivulja umjeravanja prikazuje ovisnost signala prema količini analita (npr. koncentraciji) dobiven mjerenjem signala serije standarda (standardnih otopina) pri točno određenim uvjetima. Krivulje umjeravanja često odstupaju od linearnosti kod niskih ili visokih koncentracija, a linearni je dio negdje u sredini takvog dijagrama (slika 15.). Takav linearni dio odnosa signala prema koncentraciji često se naziva dinamičkim područjem. Dinamički dio krivulje umjeravanja može se prikazati jednadžbom pravca $y = a + bx$ (11), gdje je y signal dobiven s instrumenta, a je signal slijepe probe tj. odsječak na osi signala (y), b je nagib pravca za ispitivani sustav (signal vs. koncentracija) koji odgovara osjetljivosti postupka, a x je koncentracija analita. Ako se instrument baždari na jednu čvrstu točku sa slijepom probom, najčešće jednaku nuli, jednadžba (11) postaje jednadžba pravca kroz ishodište, a kalibracijski pravac postaje pravac kroz ishodište.



Slika 15. Primjer krivulje umjeravanja za ovisnost apsorbancije o masenoj koncentraciji [43]

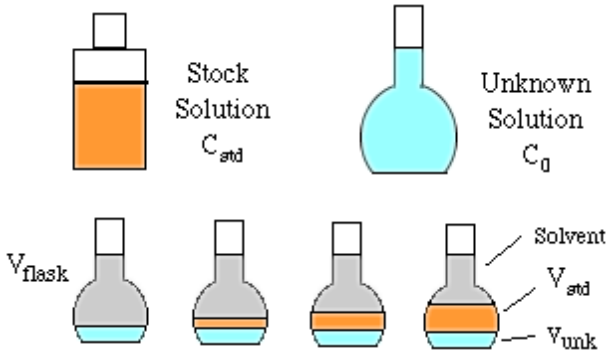
Krivulja umjeravanja je najbolja metoda kalibracije ukoliko je utjecaj matrice zanemariv i ne ovisi o koncentraciji analita. Osim toga nužno je da su instrumenti na kojima se mjeri stabilni [43].

1.9.2. Metoda poznatog ili standardnog dodatka

Metoda standardnog (poznatog) dodatka sastoji se od najmanje tri koraka. Prvi je mjerenje signala analita iz uzorka, drugi dodavanje poznate koncentracije analita, a treći ponovljeno mjerenje signala analita. Sa samo jednim dodatkom poznate koncentracije analita (drugi i treći korak) nužna je pretpostavka da smo u linearnom dijelu odnosa signala i koncentracije analita. Sljedeći dodaci standardne otopine analita omogućuju veću preciznost i dokazuju ili opovrgavaju pretpostavku o linearnosti odziva prema koncentraciji. Najpreciznji rezultati se dobiju ako je koncentracija prvog dodatka jednaka najmanje dvostrukoj koncentraciji analita u uzorku.

Metoda standardnog dodatka je posebno korisna kada je utjecaj matrice na određivanje analita znatan ili kada su koncentracije analita u uzorku vrlo blizu granice određivanja. Metodom standardnog dodatka utjecaj matrice postoji, ali je konstantan za sva mjerenja. I kod ovog postupka kalibracije važna je stabilnost mjernog instrumenta [43].

Metoda standardnog dodatka može se objasniti na sljedećem primjeru: u svaku od četiri tikvice istog volumena ($V_{tikvice}$) dodan je jednak volumen (V_{nep}) otopine nepoznate koncentracije (c_o). Zatim je u drugu, treću i četvrtu tikvicu sukcesivno dodavan određeni volumen (V_{std}) otopine poznate koncentracije tj. standardne otopine (c_{std}), te su sve tikvice dopunjene otapalom do oznake (slika 16.).



Slika 16. Primjer za objašnjenje metode standardnog dodatka (stock solution= standardna otopina; c_{std}= koncentracija standardne otopine; unknown solution= nepoznata otopina; c_0= koncentracija nepoznate otopine; solvent= otapalo; V_{flask}= $V_{tikvice}$; V_{unk}= V_{nep} - volumen nepoznate otopine; V_{std}= volumen standardne otopine; c_{unk}= c_{nep} - stvarna koncentracija u tikvici) [45]

Stvarna koncentracija u bilo kojoj od tikvica dana je izrazom:

$$C_{nep} = (c_o \cdot V_{nep} + c_{std} \cdot V_{std}) / V_{tikvice} = c_o \cdot V_{nep} / V_{tikvice} + c_{std} \cdot V_{std} / V_{tikvice} \quad (12)$$

instrumentalni odgovor na analit će biti R= (K) (koncentracija), pa slijedi:

$$R = K \cdot c_o \cdot V_{nep} / V_{tikvice} + K \cdot c_{std} \cdot V_{std} / V_{tikvice} \quad (13)$$

ako je $c_{sa} = c_{std} \cdot V_{std} / V_{tikvice}$ (14), slijedi:

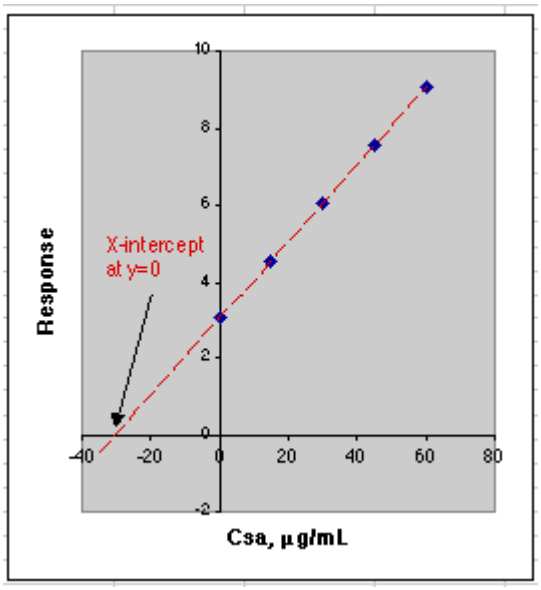
$$R = K \cdot c_o \cdot V_{nep} / V_{tikvice} + K \cdot c_{sa} \quad (15)$$

$$y = b + m \cdot x \quad (16)$$

Nakon mjerenja signala serije standardnih dodataka, rezultati su prikazani na grafu (slika 17.), te je pravac produžen do x osi gdje je y = 0 kako bi se dobila vrijednost c_{sa} koja je jednaka signalu nepoznatog uzorka [45].

$$0 = K \cdot c_o \cdot V_{nep} / V_{tikvice} + K \cdot c_{sa} \quad (17)$$

$$c_o = - c_{sa} \cdot V_{tikvice} / V_{nep} \quad (18)$$



Slika 17. Primjer dijagrama za metodu standardnog dodatka (response = odziv; intercept= odsječak) [45]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema otopina

Tablica 5. Korištene kemikalije

KEMIKALIJE	MOLEKULSKA FORMULA	DOBAVLJAČ
Amonijak	NH_3	Gram-Mol d.o.o., Zagreb
amonijev klorid	NH_4Cl	Lach-Ner s.r.o., Brno
Dimetilglioksim	$C_4H_8N_2O_2$	Merck KGaA, Darmstadt
dušična kiselina	HNO_3	Merck KGaA, Darmstadt
Etanol	C_2H_5OH	Gram-Mol d.o.o., Zagreb
kalijev klorid	KCl	Kemika d.d., Zagreb
kalijev nitrat	KNO_3	T.T.T. d.o.o., Sveta Nedelja
klorovodična kiselina	HCl	VWR Chemicals, Radnor
niklov (II) nitrat heksahidrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Kemika d.d., Zagreb
sumporna kiselina	H_2SO_4	Kemika d.d., Zagreb
živin (II) nitrat monohidrat	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	Kemika d.d., Zagreb

2.1.1. Priprema standardnih otopina niklovog (II) kationa

Standardne otopine Ni^{2+} različitih koncentracija ($1 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-1}$) pripravljene su iz kristalnog $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ prema navedenom izračunu i postupku.

Mr [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] = 290,81 g/mol

V (otopine) = 25 mL = $25 \cdot 10^{-3}$ L

c (Ni) = 0,1 mol/L

$c = n/V \rightarrow n = c \cdot V = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/L $\cdot$ $25 \cdot 10^{-3}$ L = $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol

$m = n \cdot M = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ 290, 81 g/mol = 0,7270 g

Izvagano je 0,7270 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, otopljeno u maloj količini destilirane vode, kvantitativno preneseno u odmjenu tikvicu volumena 25 mL, te nadopunjeno do oznake.

Primjer za daljnje razrijeđenje:

$c_1 = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/L

$c_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L

V_1 = x

V_2 = 25mL = $25 \cdot 10^{-3}$ L

$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \rightarrow V_1 = (c_2 \cdot V_2) / c_1 = (1 \cdot 10^{-2}$ mol/L $\cdot 25 \cdot 10^{-3}$ L) / $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L = 2,5 mL

Otpipetirano je 2,5 mL $1 \cdot 10^{-1}$ M otopine, preneseno u odmjernu tikvicu od 25 mL te nadopunjeno do oznake.

Istim postupkom pripremljene su i ostale standardne otopine navedene u tablici 6.

Tablica 6. Podaci za pripremu standardnih otopina Ni^{2+}

Željena koncentracija (M)	**Dodatak**	**Razrijeđeno na ukupni volumen (mL)**
$1 \cdot 10^{-1}$	0,7270 g soli	25
$1 \cdot 10^{-2}$	2,5 mL $1 \cdot 10^{-1}$ M ot.	25
$1 \cdot 10^{-3}$	2,5 mL $1 \cdot 10^{-2}$ M ot.	25
$1 \cdot 10^{-4}$	2,5 mL $1 \cdot 10^{-3}$ M ot.	25
$1 \cdot 10^{-5}$	2,5 mL $1 \cdot 10^{-4}$ M ot.	25
$1 \cdot 10^{-6}$	2,5 mL $1 \cdot 10^{-5}$ M ot.	25

Navedene standardne otopine nikla korištene su kao standardni dodatak željene koncentracije Ni^{2+} u elektrokemijsku ćeliju tijekom mjerenja.

2.1.2. Priprema otopine amonijakalnog pufera

Izvagano je 1,0698 g NH_4Cl, otopljeno u maloj količini destilirane vode, kvantitativno preneseno u odmjenu tikvicu volumena 1000 mL, te nadopunjeno do oznake.

Ovako pripremljena otopina ima koncentraciju 0,02 M. pH otopine podešavan je na ~ 9 dodavanjem kap po kap konc. amonijaka uz kontinuiranu kontrolu pH pomoću pH-metra. Ova otopina korištena je kao elektrolit pri voltametrijskim mjerenjima.

2.1.3. Priprema otopine sumporne kiseline

U odmjernu tikvicu od 1000 mL dodano je otprilike 300 mL destilirane vode, zatim je dodano 27,77 mL 96 %-tne sumporne kiseline, te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Ovako pripremljena otopina ima koncentraciju 0,5 M i korištena je za elektrokemijsku pripremu radne elektrode.

2.1.4. Priprema otopine dimetilglioksima

Izvagano je 0,1162 g dimetilglioksima, otopljeno u maloj količini etanola, kvantitativno preneseno u odmjenu tikvicu volumena 100 mL, te nadopunjeno etanolom do oznake.

Ovako pripremljena otopina ima koncentraciju 0,02 M i korištena je za kompleksaciju nikla pri voltametrijskim mjerenjima.

2.1.5. Priprema otopine dušične kiseline

U odmjernu tikvicu od 100 mL dodano je malo destilirane vode, zatim 6,93 mL 65 %-tne dušične kiseline, te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Ovako pripremljena otopina ima koncentraciju 1 M i korištena je za pripremu otopine za taloženje žive.

2.1.6. Priprema otopine živinog (II) nitrata monohidrata ($Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O + HNO_3 + KNO_3$)

U odmjernu tikvicu od 2000 mL dodano je 20 mL 1 M HNO_3, zatim 20,22 g KNO_3 prethodno otopljenog u destiliranoj vodi, te 0,70 g $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ koji je također prethodno otopljen u malo destilirane vode. Potom je tikvica nadopunjena destiliranom vodom do oznake.

Ovako pripremljena otopina ima koncentraciju $1 \cdot 10^{-3}$ M $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $1 \cdot 10^{-2}$ M HNO_3 i $1 \cdot 10^{-1}$ M KNO_3, a korištena je za pripremu otopine za taloženje žive.

2.1.7. Priprema otopine za taloženje žive ($2 \cdot 10^{-4}$ M $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$; $1 \cdot 10^{-2}$ M HNO_3; $1 \cdot 10^{-1}$ M KNO_3)

U odmjenu tikvicu volumena 1000 mL dodano je 200 mL otopine živinog (II) nitrata monohidrata, zatim je dodano 8 mL 1 M HNO_3, te 8,08 g KNO_3 koji je otopljen u malo destilirane vode. Tikvica je nadopunjena destiliranom vodom do oznake.

Ovako pripremljena otopina korištena je kao elektrolit za taloženje sloja žive na radnu elektrodu.

2.1.8. Priprema otopine zlatotopke

6 mL konc. HCl i 2 mL konc. HNO_3 (8 mL zlatotopke) dodano je u odmjernu tikvicu od 50 mL te dopunjeno destiliranom vodom do oznake.

2.1.9. Priprema uzoraka tla

U eksperimentu su korišteni uzorci kupljenog organskog tla (COMPO SANA®), te tla iz Botaničkog vrta Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu koji su uzeti na 30 cm dubine s različitih parcela. Prije provođenja mjerenja, uzorci su ostavljeni da se osuše u laboratoriju na zraku, pri sobnoj temperaturi. Nakon sušenja, tla su prosijana kroz sita veličine pora 2,5 mm, 1 mm, 0,5 μm, 0,25 μm. Tako prosijani uzorci spremni su za kemijsku analizu.

2.1.9.1. Određivanje kiselosti tla

Postupak:

1. U dvije čašice od 50 mL izvagano je po 10 g na zraku osušenog tla.

2. U jednu čašicu dodano je 25 mL prokuhane destilirane vode, a u drugu 25 mL 0,1 M otopine KCl-a. Destilirana voda koja se koristi u eksperimentu zagrijana je do vrenja, a zatim ohlađena do sobne temperature, radi odstranjivanja otopljenog CO_2 koji snižava pH-reakcije.

3. Suspenzije u obje čašice odstajale su 30 min, uz povremeno miješanje, pokrivene satnim staklom.

4. Reakcija tla mjerena je pH-metrom pomoću kombinirane elektrode. Prije mjerenja pH-metar je baždaren pomoću pufera poznatog pH, a otopine su profiltrirane.

5. Prema izmjerenoj pH-reakciji tlo je svrstavano u jednu od grupa navedenih u tablici 1.

2.1.10. Priprema otopina tla

Izvagano je 1,0 g suhe organske tvari i preneseno u porculansku posudicu za žarenje. Posuda s uzorkom stavljena je u laboratorijsku peć na temperaturu od 550 °C. Nakon postizanja zadane temperature uzorak u peći spaljivan je 3 h. Pepeo mora biti svijetle boje bez ostataka organske tvari (tamnije mrlje). Ohlađeni pepeo preliven je sa 6 mL konc. HCl i 2 mL konc. HNO_3 (8 mL zlatotopke). Otopina je kvantitativno prenesena filtriranjem kroz filter papir (kvantitativni filter papir najfinijeg poroziteta) u odmjerne tikvice od 50 ml. Tikvice su ohlađene do sobne temperature, a nakon toga nadopunjene deioniziranom vodom do oznake.

m (Tlo 1) = 1,0602 g

m (Tlo 2) = 1,0042 g

m (Tlo 3) = 1,0020 g

Tlo 1 i Tlo 2 su uzorci iz botaničkog vrta, dok je Tlo 3 komercijalno dostupno tlo proizvođača COMO SANA® (COMPO GmbH, Gildenstr. 38, D-48157 Munster).

Tlo 3 prema podacima na deklaraciji sadrži 6,7 mg/kg Ni^{2+}.

2.2. Aparatura i elektrodni materijal

2.2.1. Elektrokemijska ćelija

Za sva mjerenja korištena je elektrokemijska ćelija od staklenog materijala izvedena u obliku konusa koja je prije svakog mjerenja pripremljena na sljedeći način:

a) ispiranje konc. dušičnom kiselinom

b) ispiranje vodovodnom vodom

c) ispiranje destiliranom vodom

d) ispiranje malom količinom elektrolita koji se koristi za sljedeće mjerenje

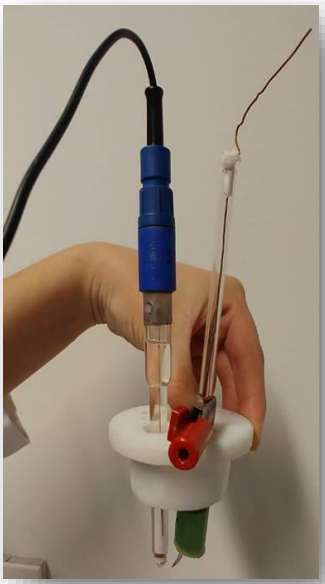
Ispiranjem konc. HNO_3 osigurava se uklanjanje eventualnih nečistoća ili ostataka metala iz prethodnih mjerenja.

Ispiranjem malom količinom elektrolita koji se koristi za mjerenje osigurava se zadržavanje njegove pripremljene koncentracije.

2.2.2. Referentna elektroda i protuelektroda

Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov-klorid (Radiometar XR 300 (3 M Ag/AgCl)) elektroda koja je prije svakog mjerenja isprana vodovodnom, te potom destiliranom vodom.

Kao protuelektroda korištena je platinska pločica koja je prije svakog mjerenja očišćena konc. HNO_3, a zatim isprana vodovodnom, te destiliranom vodom. Referentna elektroda i protuelektroda prikazane su na slici 18.

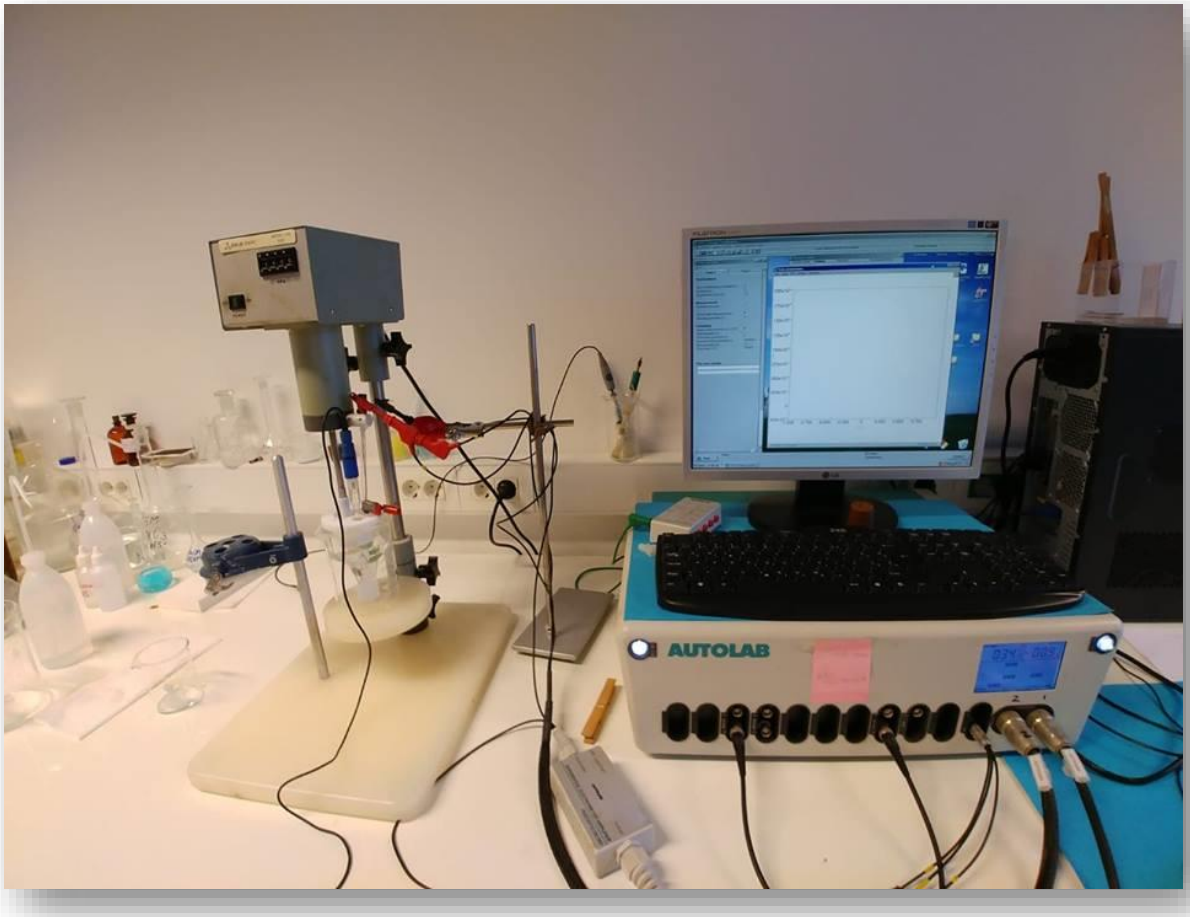


Slika 18. Referentna elektroda (lijevo) i protuelektroda (desno)

2.2.3. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

Sva elektrokemijska mjerenja su izvršena s potenciostatom (Autolab PGSTAT 302N) spojenim na osobno računalo (PC), a kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (Eco Chemie). (slika 19.)

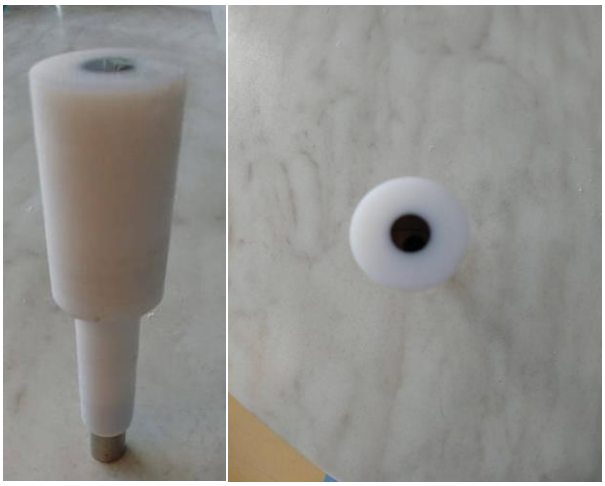
Za mjerenja je korišteno magnetno miješalo, na koje je spojena radna elektroda, kako bi se osigurala homogenost otopine.



Slika 19. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

2.2.4. Priprema radne elektrode

Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika (engl. glassy carbon electrode - GCE) uklopljena u bazu načinjenu od teflona (slika 20.). Površina GCE je 0,1256 cm^2.



Slika 20. GCE – radna elektroda

Prije svakog mjerenja GCE elektroda je pripremljena na sljedeći način:

a) mehanička priprema

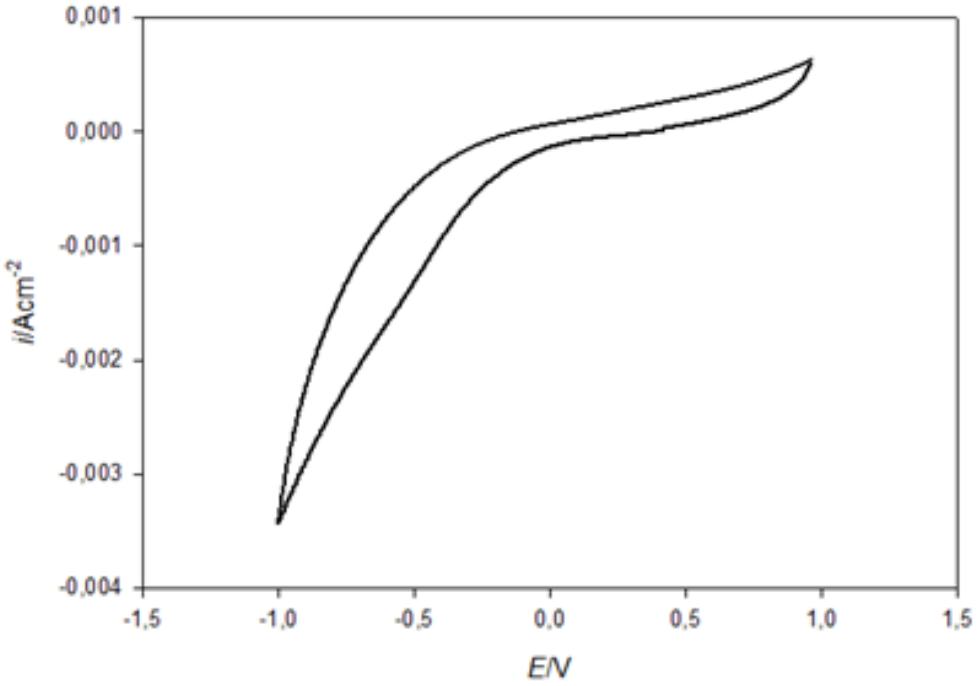
- brušenje papirima finoće 1200, 1500, 3000 i metalografski redom kako su navedeni (papir se prije brušenja namoči vodom; brusi se na mekanoj podlozi)
- poliranje pastom aluminijevog (III) oksida veličine čestica 1 μm, zatim 0,05 μm

b) kemijsko odmašćivanje

- u etanolu (96%) u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 3 minute

c) elektrokemijska priprema

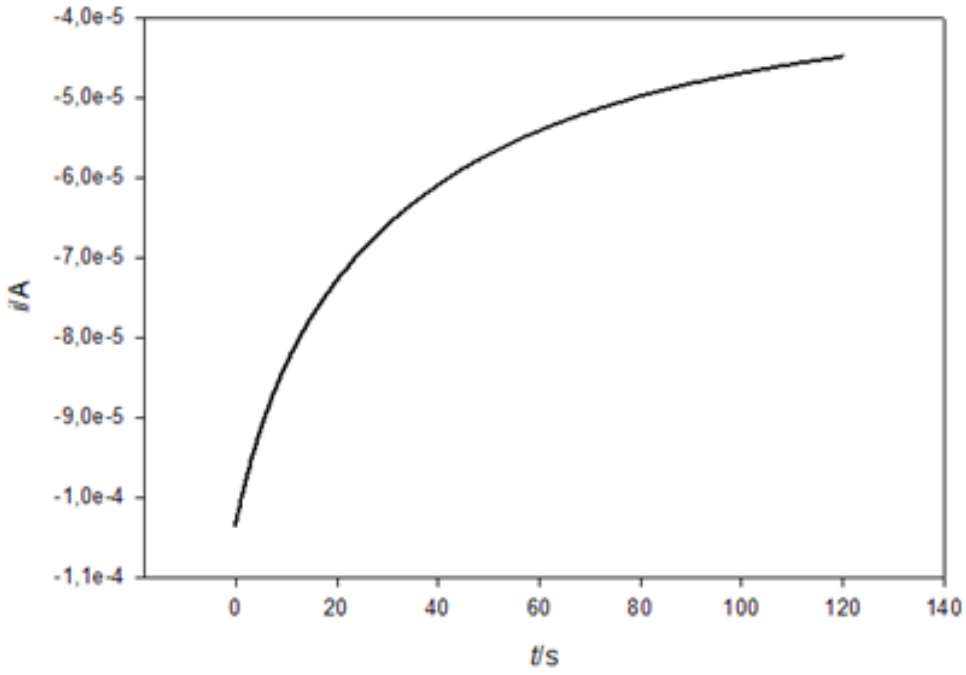
- u 0,5 M H_2SO_4 cikličkom voltametrijom s tri ciklusa u području potencijala -1 V do 1 V, posmikom od 0,2 V/s bez miješanja otopine. Ciklički voltamogram za elektrokemijsku pripremu GCE prikazan je na slici 21.



Slika 21. Ciklički voltamogram GCE u 0,5 M H_2SO_4; početni potencijal: 0 V; prvi vrh potencijala: -1 V; drugi vrh potencijala: +1 V; stubasto rastući potencijal: 0,0025 V; posmik: 0,2 V/s

2.2.5. Modificiranje GCE slojem žive

Na površinu GCE pripremljenu kako je opisano u poglavlju 2.2.4. nanošen je sloj žive. Katodna redukcija provedena je iz 50 mL otopine $2 \cdot 10^{-4}$ M $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$; $1 \cdot 10^{-2}$ M HNO_3; $1 \cdot 10^{-1}$ M KNO_3, pri konstantnom potencijalu ($E_{redukcije}$= -1 V) tijekom 120 s, bez miješanja otopine. Na slici 22. prikazana je ovisnost gustoće struje o vremenu taloženja za opisanu redukciju.



Slika 22. Ovisnost gustoće struje (*i*) o vremenu taloženja (*t*) za katodnu redukciju Hg^{2+} iz otopine $2 \cdot 10^{-4}$ M $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$; $1 \cdot 10^{-2}$ M HNO_3; $1 \cdot 10^{-1}$ M KNO_3; $E_{redukcije}$= -1 V; *t*=120 s

2.3. Određivanje niklovog (II) kationa metodom SWAdCSV na GCE modificiranoj slojem žive kompleksacijom s dimetilglioksimom

Za određivanje Ni^{2+} metodom SWAdCSV na GCE modificiranom slojem žive ispitano je elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE i GCE/Hg u amonijakalnom puferu (0,02M; pH~9). Zatim je ispitan utjecaj dimetilglioksima kao kompleksirajućeg liganda za Ni^{2+} tako što je konstantna koncentracija istog dodavana u izvornu otopinu pufera prije dodatka Ni^{2+}. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} pri svim zadanim uvjetima, kao i utjecaj DMG-a, ispitivani su metodom cikličke voltametrije, dok su željene koncentracije Ni^{2+} postizane sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+}.

Nakon utvrđivanja elektrokemijskog ponašanja određivano je koncentracijsko područje u kojem Ni^{2+} ima najbolji odziv na GCE/Hg pri zadanim uvjetima, kao i utjecaj otapala u kojem su otopljeni uzorci tla (zlatotopka). Optimalno koncentracijsko područje za odziv Ni^{2+} kao i utjecaj otapala, ispitivani su metodom SWAdCSV na GCE modificiranoj slojem žive uz DMG kao kompleksirajući ligand za Ni^{2+}. Željene koncentracije Ni^{2+} postizane su sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+}.

Kad je određeno optimalno koncentracijsko područje i uvjeti za određivanje Ni^{2+} prešlo se na ispitivanje realnih uzoraka tla. Uzorci su ispitivani metodom SWAdCSV na GCE modificiranom slojem žive uz DMG kao kompleksirajući ligand. Željene koncentracije Ni^{2+} postizane su sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+}, a koncentracija Ni^{2+} u uzorcima određivana je metodom standardnog dodatka.

Napomena: prije svakog mjerenja radna elektroda je nanovo pripremljena kako je opisano u poglavlju 2.2.4., te je (ukoliko je mjerenje zahtijevalo) modificirana slojem žive kako je opisano u poglavlju 2.2.5.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Kiselost tla

Izmjerene vrijednosti pH prikazane su u tablici 7.

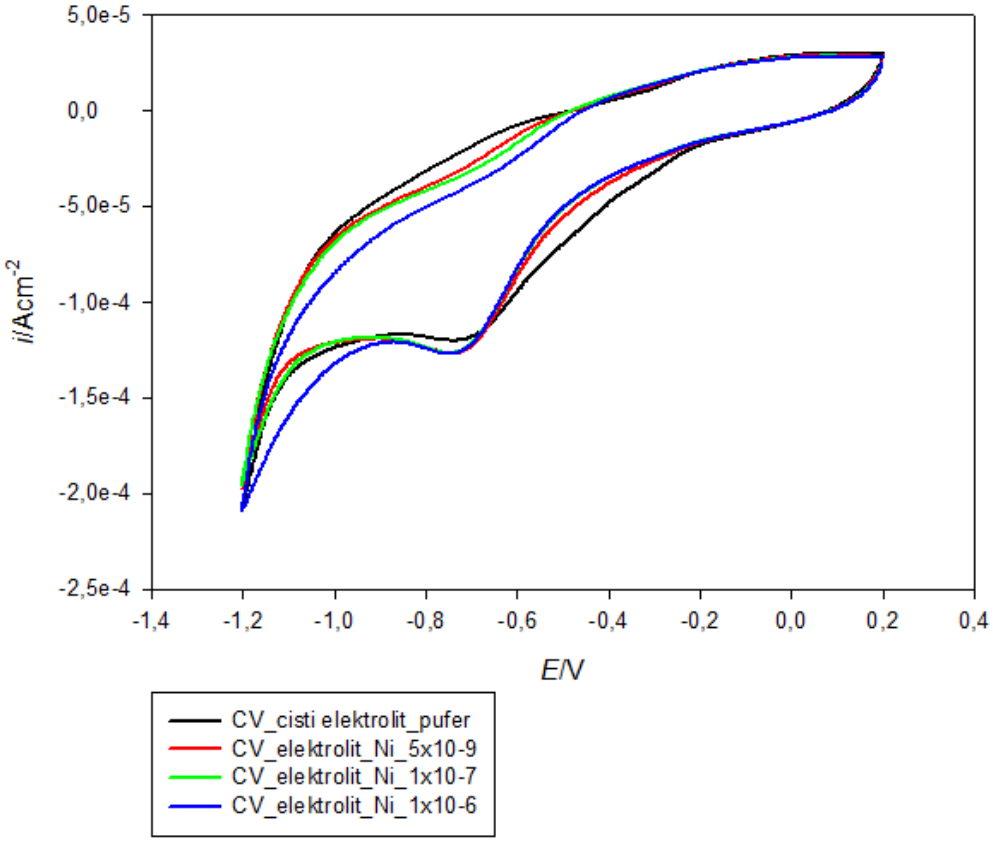
Tablica 7. Izmjerene vrijednosti pH tla

Uzorak	pH u vodi (aktualna kiselost)	pH u KCl-u (supstitucijska kiselost)	Rezultat
Tlo 1	8,58	7,59	umjereno lužnato
Tlo 2	8,46	7,54	umjereno lužnato
Tlo 3	6,35	5,99	slabo kiselo do neutralno

3.2. Elektrokemijska mjerenja - ciklička voltametrija

3.2.1. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE

Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE je ispitivano u 0,02 M amonijakalnom puferu (pH~9) metodom cikličke voltametrije s 3 ciklusa u području potencijala od -1,2 V do 0,2 V. Ciklički voltamogrami snimljeni su u prisutnosti različitih koncentracija Ni^{2+} koje su postizane sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+}. Na slici 23. prikazani su ciklički voltamogrami (CV-i) GCE u čistom puferu i u prisutnosti izabranih koncentracija Ni^{2+}.



Slika 23. Ciklički voltamogrami GCE u čistom amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) i u prisutnosti izabranih koncentracija Ni^{2+}; broj ciklusa: 3; početni potencijal: 0 V; prvi vrh potencijala: -1,2 V; drugi vrh potencijala: 0,2 V; stubasto rastući potencijal: 0,0025 V; posmik: 0,025 V/s

Iz CV-a je vidljivo da sukcesivnim dodatkom Ni^{2+} nema značajnijih promjena u vrijednostima izmjerenih struja (ne pojavljuju se novi pikovi), te možemo zaključiti da je katodna struja neovisna o dodanoj konc. Ni^{2+}.

Pik pri potencijalu od približno -0,7 V možemo pripisati redukciji karbonilnih ili karboksilnih skupina zaostalih na površini GCE prema sljedećim reakcijama:

$$-COOH + 4\ e^- + 2H_2O \rightleftarrows -CHO + 4\ OH^- \quad (19)$$

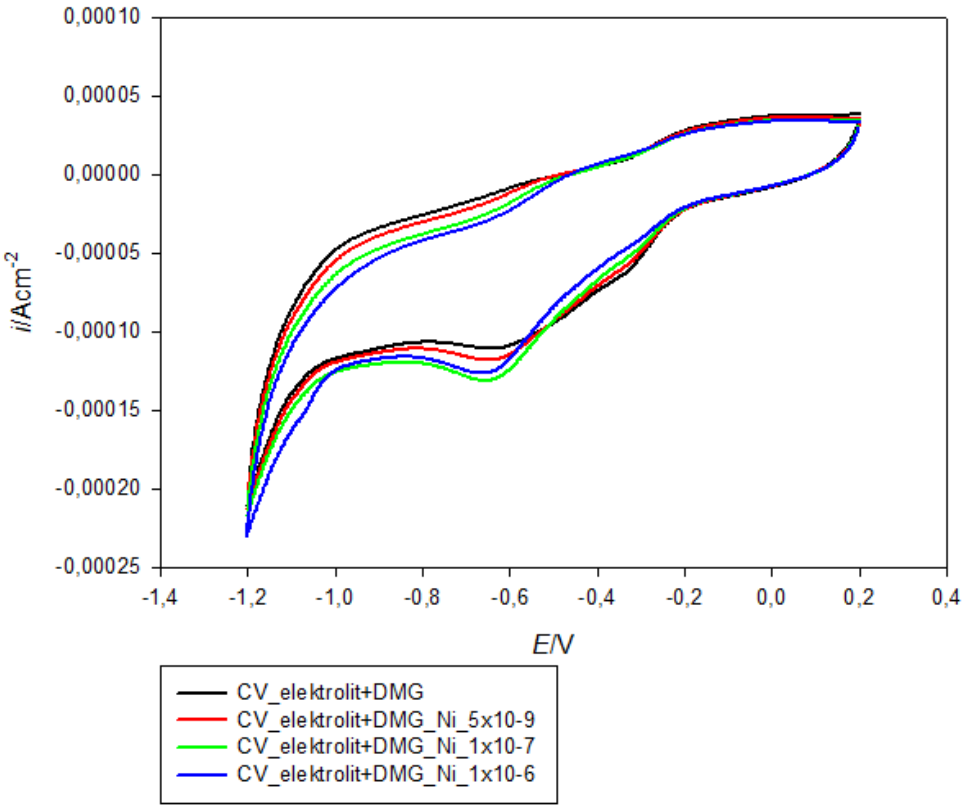
$$>C=O + 2\ e^- + H_2O \rightleftarrows -C- + 2\ OH^- \quad (20)$$

Redukcija ovih skupina vidljiva je na CV-ima u lužnatom mediju, dok je u kiselom (slika 21.) „prekrivena“ velikim pikom redukcije vodika (21), te nije uočljiva na grafu.

$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$ (21)

3.2.2. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE u prisutnosti dimetilglioksima

Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE u prisutnosti dimetilglioksima je ispitivano u 0,02 M amonijakalnom puferu (pH~9) metodom cikličke voltametrije s 3 ciklusa u području potencijala od -1,2 V do 0,2 V. Mogući utjecaj kompleksirajućeg liganda dimetilglioksima je ispitivan njegovim dodatkom u osnovnu otopinu amonijakalnog pufera. Dodavano je 200 µL 0,02 M otopine DMG-a što odgovara koncentraciji u ćeliji od $4 \cdot 10^{-5}$ M. Ciklički voltamogrami snimani su u prisutnosti različitih koncentracija Ni^{2+} koje su postizane sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+}. Na slici 24. prikazani su CV-i GCE u puferu s DMG-om i u prisutnosti izabranih koncentracija Ni^{2+}.



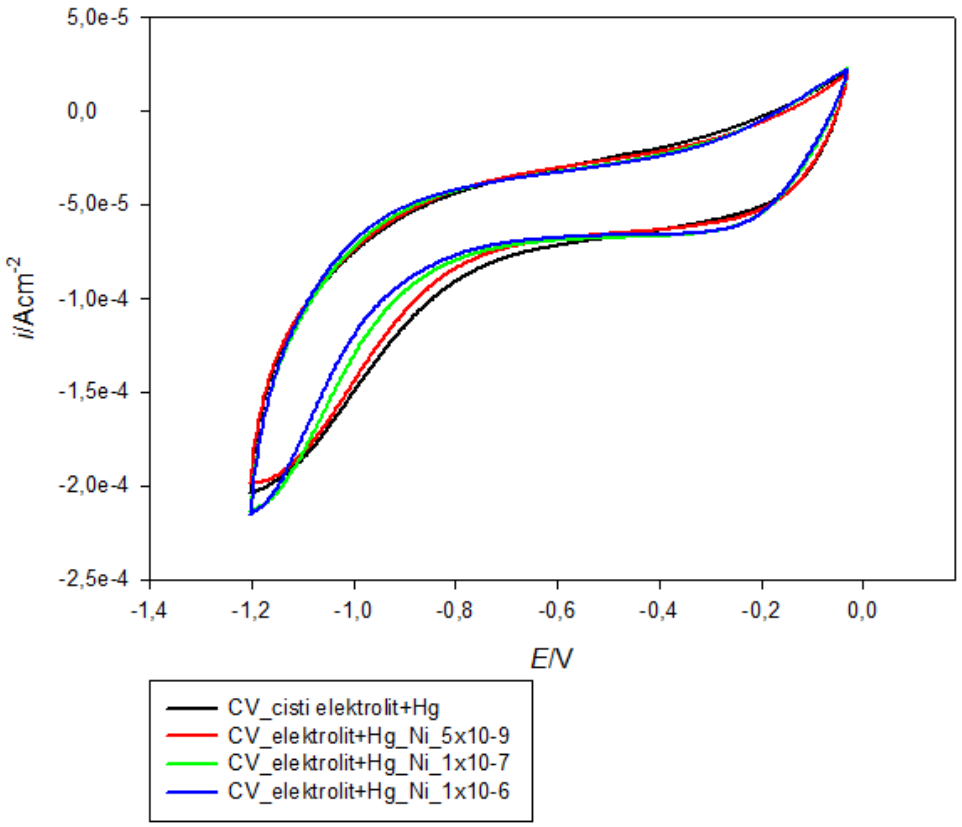
Slika 24. Ciklički voltamogrami GCE u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) s DMG-om ($4 \cdot 10^{-5}$ M) i u prisutnosti izabranih koncentracija Ni^{2+}; broj ciklusa: 3; početni potencijal: 0 V; prvi vrh potencijala: -1,2 V; drugi vrh potencijala: 0,2 V; stubasto rastući potencijal: 0,0025 V; posmik: 0,025 V/s

Uočavamo sličnost sa CV-ima prikazanim na slici 23., te zaključujemo da pikovi pri potencijalu oko -0,7 V potječu od redukcije karbonilnih i karboksilnih skupina, dok sukcesivni dodatak Ni^{2+} nema utjecaja na katodnu struju. Zaključujemo da dodatak DMG-a nije značajnije utjecao na elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+}.

3.2.3. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive

Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive (vidi poglavlje 2.2.5.) ispitivano je kako je opisano u poglavlju 3.2.1. Smanjen je drugi vrh potencijala i u skladu s njim početni potencijal jer pri većem potencijalu dolazi do otapanja sloja žive. Ciklički voltamogrami snimljeni u čistom puferu, te u prisutnosti

različitih koncentracija Ni^{2+} koje su postizane sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+} prikazani su na slici 25.

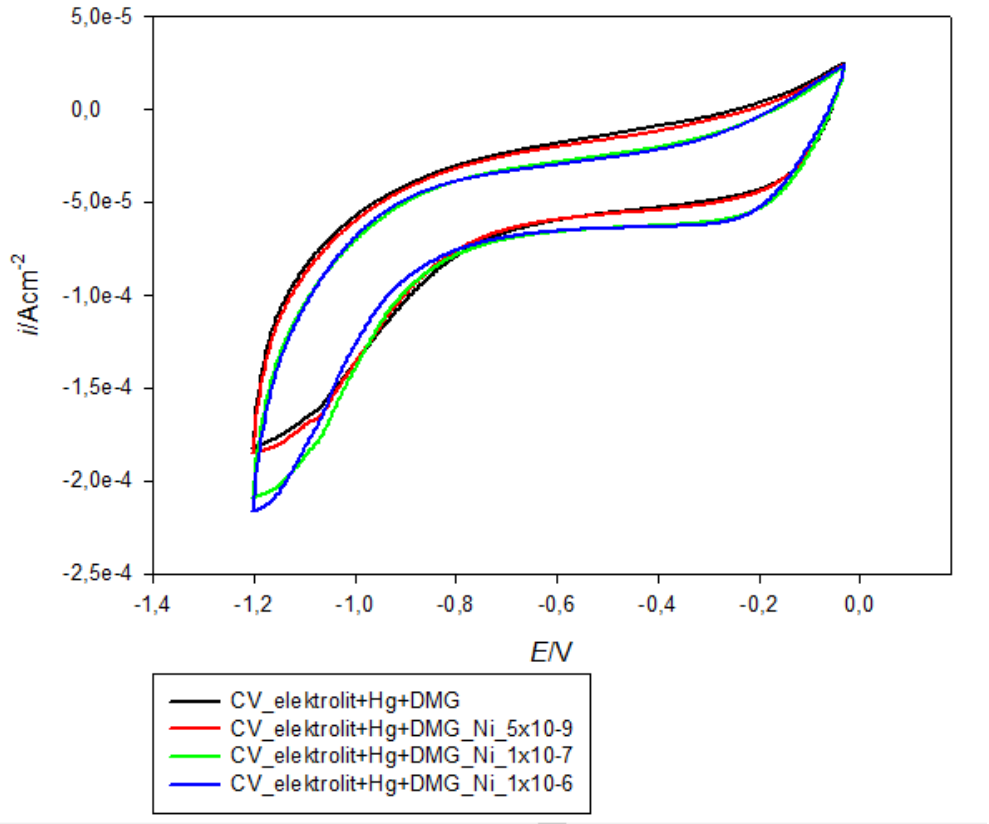


Slika 25. Ciklički voltamogrami GCE/Hg u čistom amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) i u prisutnosti izabranih koncentracija Ni^{2+}; broj ciklusa: 3; početni potencijal: -0,03 V; prvi vrh potencijala: -1,2 V; drugi vrh potencijala: -0,03 V; stubasto rastući potencijal: 0,0025 V; posmik: 0,025 V/s

Za razliku od CV snimljenih na GCE, CV snimljeni na GCE/Hg ne pokazuju „katodni plateu“ u području potencijala od -0,7 V do – 1 V, budući nanešeni sloj žive na površinu GCE blokira reakcije (19) i (20).

3.2.4. Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive u prisutnosti dimetilglioksima

Elektrokemijsko ponašanje Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive (vidi poglavlje 2.2.5.) u prisutnosti dimetilglioksima ispitivano je kako je opisano u poglavlju 3.2.2. Smanjen je drugi vrh potencijala i u skladu s njim početni potencijal, jer pri većem potencijalu dolazi do otapanja sloja žive. Ciklički voltamogrami snimljeni u čistom puferu, te u prisutnosti različitih koncentracija Ni^{2+} koje su postizane sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+} prikazani su na slici 26.



Slika 26. Ciklički voltamogrami GCE u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) s DMG-om ($4 \cdot 10^{-5}$ M) i u prisutnosti izabranih koncentracija Ni^{2+}; broj ciklusa: 3; početni potencijal: -0,03 V; prvi vrh potencijala: -1,2 V; drugi vrh potencijala: -0,03 V; stubasto rastući potencijal: 0,0025 V; posmik: 0,025 V/s.

Kako se u predloženoj metodi očekuje se izlučivanje Ni(s) iz kompleksa s DMG-om, ovakvo ponašanje ne iznenađuje. Naime, za vidljivu struju katodne redukcije Ni^{2+} iz kompleksa potrebno je da nastane određena količina kompleksa na ili blizu površine elektrode. Kako se to ne događa (bar ne vidljivo) izostaje katodni pik redukcije Ni $(DMGH)_2$ u Ni(s). Možemo pretpostaviti i da je izlučivanje (ako se događa) „prekriveno“ velikim pikom koji potječe od redukcije vodika, a vidljiv je pri potencijalu od -1,2 V na svim CV-ima.

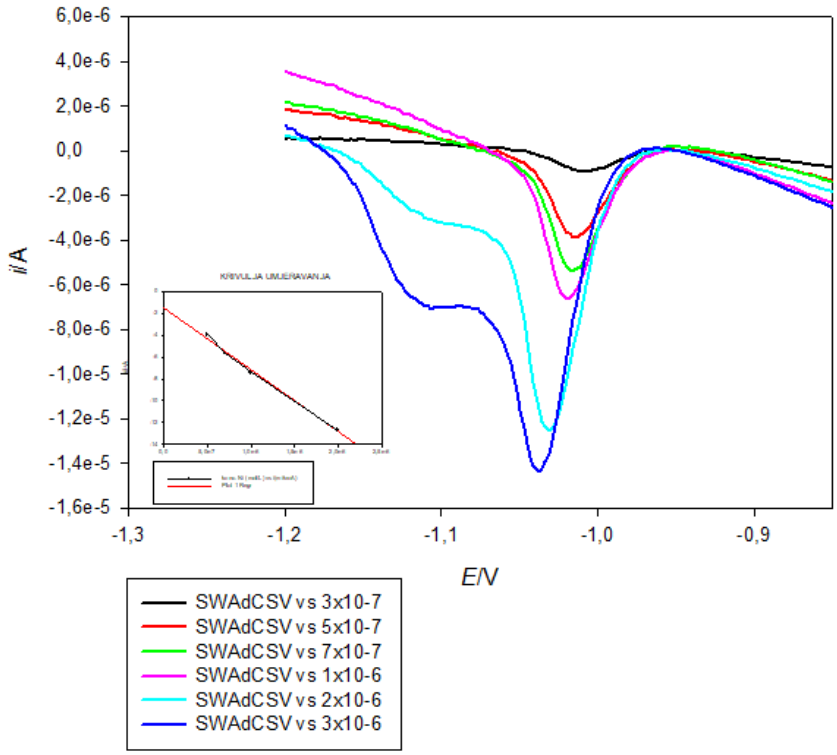
Snimljeni CV-i na GCE/Hg nisu pokazali značajniju razliku u odnosu na one snimljene na GCE, što se tiče elektrokemijskog ponašanja Ni^{2+}. Dodatak DMG-a također nema značajniji utjecaj na ponašanje.

3.3. Adsorpcijska voltametrija katodnog otapanja s pravokutnim naponskim impulsom pobude (SWAdCSV)

SWAdCSV mjerenja provedena su na GCE modificiranoj slojem žive u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) s DMG-om ($4 \cdot 10^{-5}$ M) kao kompleksirajućim ligandom za Ni^{2+}. Mjerenja su rađena u rasponu potencijala od -0,7 V do -1,2 V, dok je akumulacija nikla provedena na potencijalu od 0,7 V.

3.3.1. SWAdCSV za Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive s DMG

Utvrđivanje optimalnog koncentracijskog područja za određivanje Ni^{2+} na GCE/Hg provedeno je na sljedeći način: u elektrokemijsku ćeliju s amonijakalnim puferom dodavano je 200 µL dimetilglioksima što odgovara koncentraciji od $4 \cdot 10^{-5}$ M, zatim su dodavane željene koncentracije Ni^{2+} sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+}. Snimljeni voltamogrami su normalizirani i prikazani na slici 27.



Slika 27. Normalizirani voltamogrami katodne „stripping“ voltametrije za Ni^{2+} na GCE/Hg u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) uz dodatak DMG ($4 \cdot 10^{-5}$ M). Akumulacijski potencijal: -0,7 V; vrijeme akumulacije: 120 s (bez miješanja otopine); vrijeme stabilizacije: 30 s; amplituda: 0,025 V; frekvencija: 10 s^{-1}; početni potencijal: -0,7 V; krajnji potencijal: -1,2 V; stubasto rastući potencijal: 0,002 V. Umetnut: krivulja umjeravanja ovisnosti gustoće struje o koncentraciji Ni^{2+}; $y = -5{,}667 \cdot 10^{6}\ x - 1{,}4889$; $R^2 = 0{,}9932$

Iz slike 27. vidljivo je povećanje katodne struje sukcesivnim dodatkom Ni^{2+} u vidu povećanja pikova pri potencijalu od oko -1,05 V. Do pomaka potencijala dolazi zbog toga što većim dodatkom standarda sloj žive postaje bogatiji niklom pa imamo različitu površinu elektrode pri svakom mjerenju (ali obzirom da ova pojava slijedi trend možemo zanemariti utjecaj na mjerenje). Pojava dvostrukog pika pri koncentracijama $2 \cdot 10^{-6}$ M i $3 \cdot 10^{-6}$ M može se pripisati adsorpciji nastalog kompleksa na radnoj elektrodi.

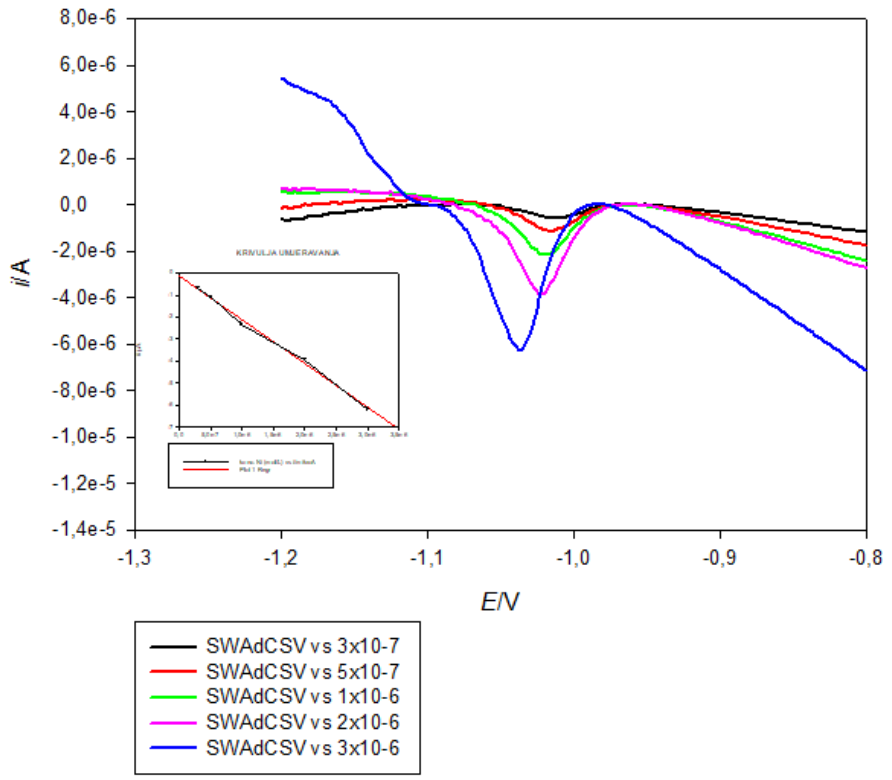
3.3.2. SWAdCSV za Ni^{2+} na GCE modificiranoj slojem žive s DMG uz dodatak zlatotopke

S obzirom da se kod realnih uzoraka tijekom njihove pripreme (otapanja) koristila zlatotopka, a imajući u vidu kompleksirajući karakter kloridnih iona, prema Ni^{2+} i Hg^{2+} (jednadžba 22 i 23), proučavan je utjecaj otapala na SWAdCSV.

$$Ni^{2+} + 4Cl^{-} \rightleftarrows [NiCl_4]^{2-} \qquad (22)$$

$$Hg^{2+} + 4Cl^{-} \rightleftarrows [HgCl_4]^{2-} \qquad (23)$$

U amonijakalni pufer s DMG-om dodavano je 2 puta po 50 µL zlatotopke, što odgovara ukupnom volumenu od 100 µL. Zatim su postizane željene konc. Ni^{2+} sukcesivnim dodatkom standardnih otopina Ni^{2+}. Na slici 28. prikazani su snimljeni normalizirani voltamogrami.



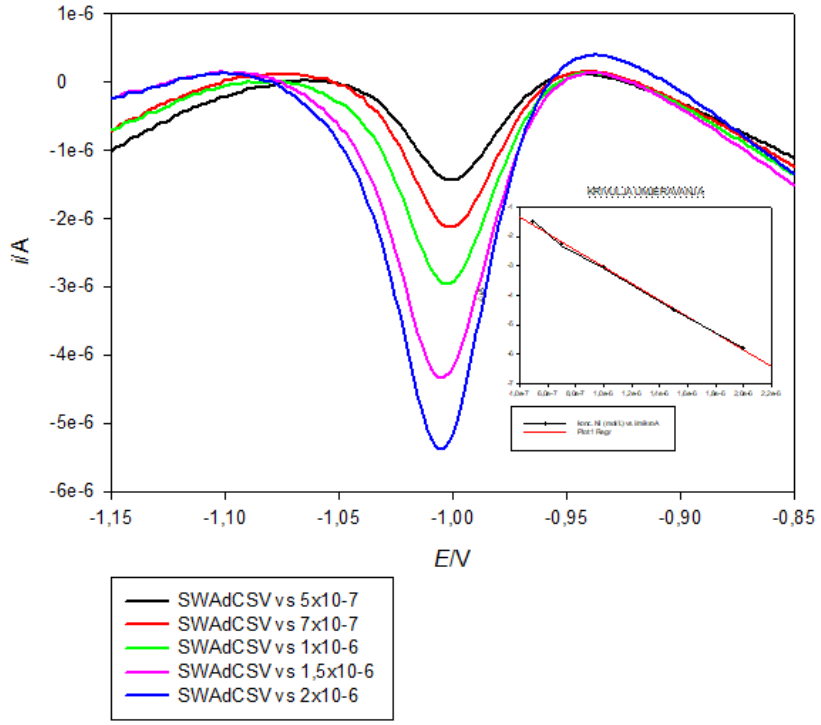
Slika 28. Normalizirani voltamogrami katodne „stripping“ voltametrije za Ni^{2+} na GCE/Hg u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) uz dodatak DMG ($4 \cdot 10^{-5}$ M) i zlatotopke. Akumulacijski potencijal: -0,7 V; vrijeme akumulacije: 120 s (bez miješanja otopine); vrijeme stabilizacije: 30 s; amplituda: 0,025 V; frekvencija: 10 s^{-1}; početni potencijal: -0,7 V; krajnji potencijal: -1,2 V; stubasto rastući potencijal: 0,002 V. Umetnut: krivulja umjeravanja ovisnosti gustoće struje o koncentraciji Ni^{2+}; $y = -1{,}998 \cdot 10^{6}\ x - 0{,}1342$; $R^2 = 0{,}9958$

Na slici 28. je vidljivo da sa dodatkom zlatotopke nema dvostrukih pikova pripisanih adsorpciji nastalog kompleksa na površinu elektrode. Vidi se i da je došlo do smanjenja katodnih struja u odnosu na prethodno mjerenje. Obzirom da je u sustav uneseno još kloridnih iona dodatkom zlatotopke, dokazano je da su manje struje katodnog „otapanja“ posljedica kompetitivnosti kloridnih iona i DMG-a za Ni^{2+}.

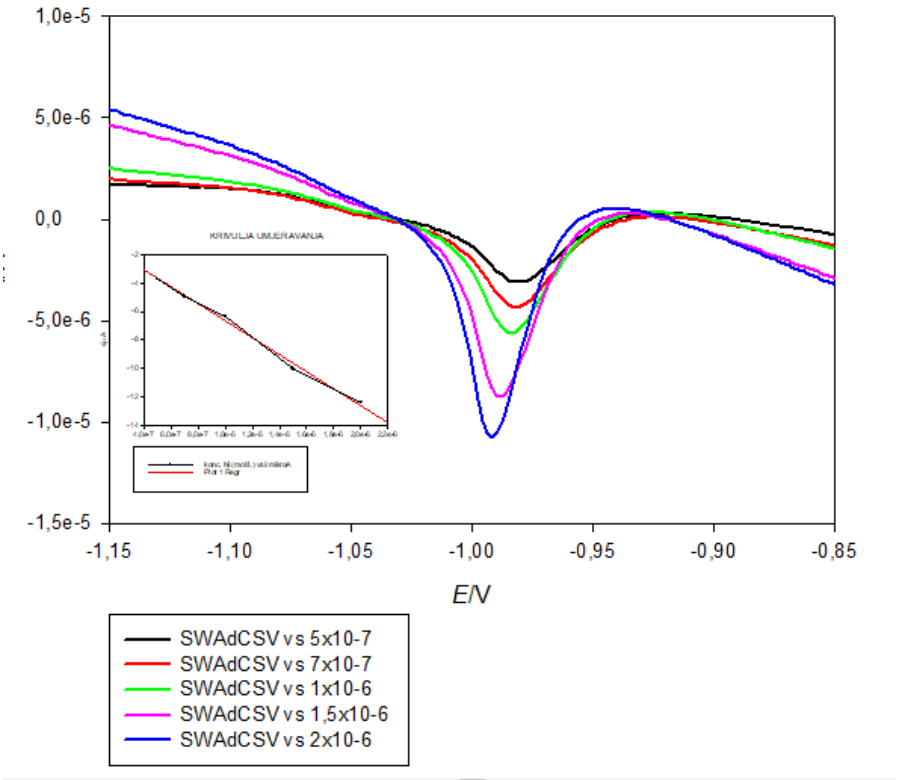
Utvrđeno je da je najbolji odziv nikla u koncentracijskom području od $5 \cdot 10^{-7}$ M do $2 \cdot 10^{-6}$ M, te je taj raspon korišten za sukcesivni dodatak Ni^{2+} metodom standardnog dodatka za određivanje Ni^{2+} u realnim uzorcima tla.

3.4. Određivanje Ni^{2+} u uzorcima tla

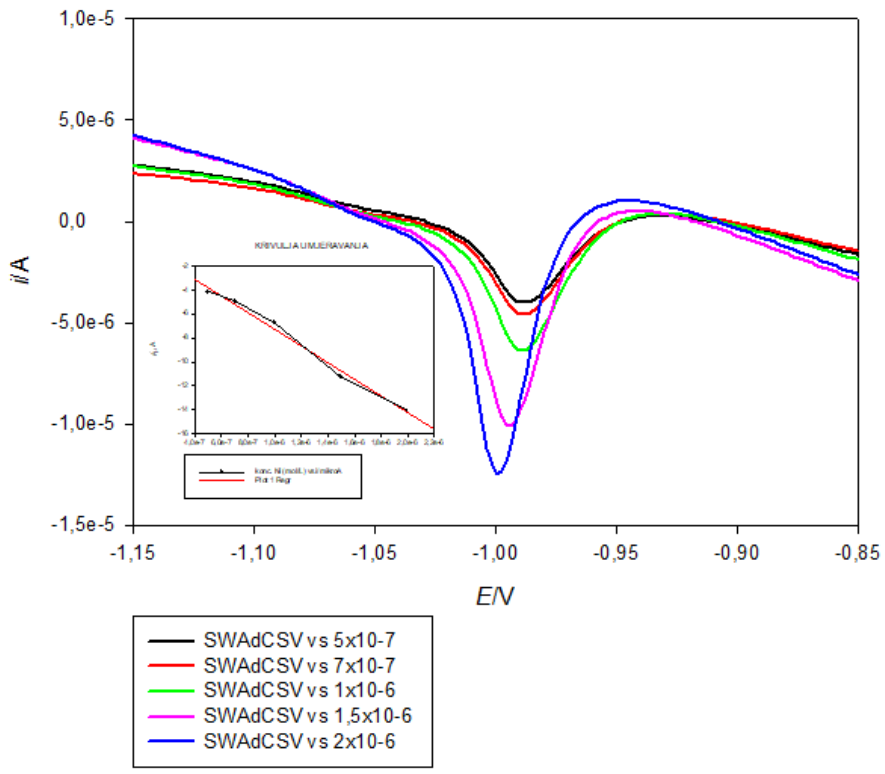
U elektrokemijsku ćeliju s amonijakalnim puferom i $4 \cdot 10^{-5}$ M dimetilglioksima dodavano je 2 puta po 50 µL otopine tla, što odgovara ukupno 100 µL otopine u ćeliji. Nakon toga su sukcesivno dodavane željene koncentracije Ni^{2+}. Na slikama 29., 30. i 31. prikani su normalizirani voltamogrami snimljeni za otopine Tla 1, Tla 2 i Tla 3 dobiveni metodom standardnog dodatka.



Slika 29. Normalizirani voltamogrami katodne „stripping“ voltametrije za Ni^{2+} u otopini Tla 1 na GCE/Hg u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) uz dodatak DMG ($4 \cdot 10^{-5}$ M) dobiveni metodom standardnog dodatka. Akumulacijski potencijal: -0,7 V; vrijeme akumulacije: 120 s (bez miješanja otopine); vrijeme stabilizacije: 30 s; amplituda: 0,025 V; frekvencija: 10 s^{-1}; početni potencijal: -0,7 V; krajnji potencijal: -1,2 V; stubasto rastući potencijal: 0,002 V. Umetnut: krivulja umjeravanja ovisnosti gustoće struje o koncentraciji Ni^{2+}; $y = -2{,}817 \cdot 10^{6}\ x - 0{,}2178$; $R^2 = 0{,}9971$



Slika 30. Normalizirani voltamogrami katodne „stripping“ voltametrije za Ni^{2+} u otopini Tla 2 na GCE/Hg u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) uz dodatak DMG ($4 \cdot 10^{-5}$ M) dobiveni metodom standardnog dodatka. Akumulacijski potencijal: -0,7 V; vrijeme akumulacije: 120 s (bez miješanja otopine); vrijeme stabilizacije: 30 s; amplituda: 0,025 V; frekvencija: 10 s^{-1}; početni potencijal: -0,7 V; krajnji potencijal: -1,2 V; stubasto rastući potencijal: 0,002 V. Umetnut: krivulja umjeravanja ovisnosti gustoće struje o koncentraciji Ni^{2+}; $y = -5{,}922 \cdot 10^{6}\ x - 0{,}7263$; $R^2 = 0{,}9949$



Slika 31. Normalizirani voltamogrami katodne „stripping“ voltametrije za Ni^{2+} u otopini Tla 3 na GCE/Hg u amonijakalnom puferu (0,02 M; pH~9) uz dodatak DMG ($4 \cdot 10^{-5}$ M) dobiveni metodom standardnog dodatka. Akumulacijski potencijal: -0,7 V; vrijeme akumulacije: 120 s (bez miješanja otopine); vrijeme stabilizacije: 30 s; amplituda: 0,025 V; frekvencija: 10 s^{-1}; početni potencijal: -0,7 V; krajnji potencijal: -1,2 V; stubasto rastući potencijal: 0,002 V. Umetnut: krivulja umjeravanja ovisnosti gustoće struje o koncentraciji Ni^{2+}; $y = -6,976 \cdot 10^{6} x - 0,2928$; $R^2=0,9886$

3.4.1. Izračun koncentracije nikla u tlu

Primjer izračuna koncentracije Ni^{2+} za Tlo 1:

$y = -2,817 \cdot 10^{6} x - 0,2178$

$0 = -2,817 \cdot 10^{6} x - 0,2178$

$2{,}817 \cdot 10^{6}\ x = -\ 0{,}2178$

$x = -7{,}73 \cdot 10^{-8}$

$c_{u\ ćeliji}(Ni^{2+}) = 7{,}73 \cdot 10^{-8}$ M

V(ćelije)= 50 mL= 0,05 L

V(uzorka)= 100 µL= $1x10^{-4}$ L

$c_{u\ uzorku}(Ni^{2+})$= ?

$c_{u\ uzorku}(Ni^{2+}) = 7{,}73 \cdot 10^{-8}$ M · 0,05 L / $1 \cdot 10^{-4}$ L= $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ M → u tikvici s uzorkom

V(tikvice)= 50 mL= 0,05 L

M(Ni)= 58,69 g/mol

$n = c \cdot V = 3{,}8 \cdot 10^{-5}$ M · 0,05 L = $1{,}932 \cdot 10^{-6}$ mol

$m = n \cdot M$ (Ni) = $1{,}932 \cdot 10^{-6}$ mol · 58,69 g/mol = $1{,}1341 \cdot 10^{-4}$ g

$1{,}1341 \cdot 10^{-4}$ g · 1000 mg / 1,0602 g = 0,10697 mg u 1 g uzorka = 106,97 mg/kg

Tablica 8. Koncentracija nikla u ispitivanim uzorcima tla

Uzorak	**Tlo 1**	**Tlo 2**	**Tlo 3**
c **(Ni^{2+}) (mg/kg)**	106,97	179,11	61,45

Koncentracija nikla u tlu iz botaničkog vrta odgovara rasponu koncentracija pronađenom u literaturi [16], a koja iznosi 5 - 500 ppm (5 - 500 mg/kg).

Koncentracija u organskom uzorku je veća od očekivane (6,7 mg/kg). Razlog tome može biti to što nije uzeta cijela masa tla već je uzorak uzet nasumično.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Izmjerene vrijednosti pH pokazuju da su tla uzeta iz botaničkog vrta, Tlo 1 (pH=8,58) i Tlo 2 (pH=8,46), umjereno lužnata tla, dok je kupljeno organsko Tlo 3 (pH=6,35) slabo kiselo do neutralno.
2. Koncentracija nikla u tlu iz botaničkog vrta ($c(Ni^{2+})_{Tlo1}$= 106,97 mg/kg; $c(Ni^{2+})_{Tlo2}$= 179,11 mg/kg) odgovara rasponu koncentracija pronađenom u literaturi ($c(Ni^{2+})$= 5 - 500 mg/kg), te je viša od koncentracije u organskom mineralnom supstratu ($c(Ni^{2+})_{Tlo3}$= 61,45 mg/kg).
3. Koncentracija nikla u uzorku Tla 3 je veća od navedene na deklaraciji ($c(Ni^{2+})$= 6,7 mg/kg). Razlog tome može biti to što nije uzeta cijela masa tla već je uzorak uzet nasumično.

5. LITERATURA

[1] http://www.pfos.unios.hr/upload/documents/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf (preuzeto 15.09.2018.)

[2] D. Ašperger, S. Babić, T. Bolanča, R.M. Dabra, S. Ferina, A. Ginebreda, A.J.M. Horvat, M. Kaštelan-Macan, G. Klobučar, J. Macan, D.M. Pavlović, M. Petrović, R.S. Klobučar, A. Štambuk, V. Tomašić, Š. Ukić, *Analitika okoliša*, Sveučilište u Zagrebu, FKIT Zagreb, **2013.**, pp. 44-50, 133-135

[3] Dr. M. Jakovljević, M. Pantović, *Hemija zemljišta i voda*, Beograd, **1991.**

[4] M. Buljac, *Kemija tla*, nerecenzirani nastavni materijal, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2016**.

[5]https://rudar.rgn.hr/~mklanfar/nids_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Karbonati.pdf (preuzeto 14.09.2018.)

[6] M.Gračanin, Lj. Ilijanić, *Uvod u ekologiju bilja*, Školska knjiga Zagreb, **1977.**

[7] http://ishranabilja.com.hr/literatura/tloznanstvo/Funkcije%20tla.pdf (preuzeto 14.09.2018.)

[8] http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Plodnost%20tla%20IB.pdf6. (preuzeto 14.09.2018.)

[9] http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Plodnost_tla.pdf (preuzeto 14.09.2018.)

[10] https://www.thoughtco.com/definition-of-heavy-metal-605190 (preuzeto 17.10.2018.)

[11] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, *Heavy Metals Toxicity and the Environment*, College of Science, Engineering and Technology, Jackson, **2012.**

[12] http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx (preuzeto 16.08.2018.)

[13] O.V. Sing, S. Labana, G. Pandey, R. Budhiraja, R.K. Jain, Applied Microbiology and Biotechnology, **2003.**, *61*, 405-412

[14] B.J. Alloway, *Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils*, School of Human and Environmental Sciences, Reading, **2012.**

[15] https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel (preuzeto 18.08.2018.)

[16] http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ni/spojevi.html (preuzeto 18.08.2018.)

[17] https://hr.wikipedia.org/wiki/Nikal (preuzeto 18.08.2018.)

[18] Y.A. Iyaka, *Nickel in soils: A review of its distribution and impacts*, Federal University of Technology, Minna, **2011.**

[19] https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethylglyoxime (preuzeto 21.08.2018.)

[20] W. L. Semon, V. R. Damerell, Organic Syntheses, **1930.**, *10*, 22

[21] L. Tschugaeff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1905.**, *38 (3)*, 2520–2522

[22] G. L. Edward, *The structure of nickel dimethyl-glyoxime*, Retrospective Theses and Dissertations, **1951.**,12768

[23] Zavod za opću i anorgansku kemiju, *Vježbe iz anorganske kemije 2*, nerecenzirani nastavni materijal, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2013**. p. 4

[24] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5d/NIMGLO12.png (preuzeto 21.08.2018.)

[25] https://www.quora.com/How-can-DMG-be-used-for-the-determination-of-Ni (preuzeto 17.10.2018.)

[26] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemist 2A*, Fundamentals of Electrodics, 2nd Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2000.**

[27] I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC Zagreb, **1995.**

[28] H.H. Girault, *Analytical and Physical Electrochemistry*, Lausanne: EPFL Press. **2004.**

[29] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media print, Zagreb, **2010.**

[30] M. Sak-Bosnar, *Instrumentalne metode analitičke kemije*, nerecenzirani nastavni materijal (ppt prezentacija), Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, **2016.**

[31] http://goldbook.iupac.org/html/G/G02639.html (preuzeto 24.09.2018.)

[32] G.M. Jenkins, K. Kawamura, Nature, **1971.**, *231*,175

[33]https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=srebro%2Fsrebrov+klorid+elektroda (preuzeto 17.10.2018.)

[34] M. Buzuk, *Kemijski senzori i biosenzori*, nerecenzirani nastavni materijal (ppt prezentacija), Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2018.**

[35] https://www.aliexpress.com/item/Platinum-foil-platinum-electrode-auxiliary-anode-PTFE-jacket-0-3mm-reference/32378635724.html (preuzeto 17.10.2018.)

[36] R. P. Baldwin, J. K. Christensen, L. Kryger, Analytical Chemistry, **1986.**, *58(8)*, 1791

[37] O.A. Farghaly, M.A. Ghandour, Environmental Research, **2005.**, *97*, 229-235

[38] E. Vinogradova, G. Prokhorova, Zh. Anal. Khim.,**1968.**, *23*, 1666

[39] E. Vinogradova, G. Prokhorova, Zh. Anal. Khim., **1968.**, *23*, 711

[40] G. Prokhorova, E. Vinogradova, N. Pronina, Zh. Anal. Khim., **1970.**, *25*, 2073

[41] B. Pihlar, P. Valenta, H. Niimberg, Fresenius Z. Anal. Chem., **1981.**, *307*, 337

[42] B. Pihlar, P. Valenta, H. Niirnberg, J. Electroanal. Chem., **1986.**, *214*, 157

[43] S. Ramirez, G. J. Gordillo, D. Posadas, Journal of Electroanalytical Chemistry, **1997.**, *431*, 171-181

[44] A.J.M. Horvat, K. Margeta, *Procesna i instrumentalna analiza*, radni materijal za internu uporabu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, **2009.**

[45] http://zimmer.csufresno.edu/~davidz/Chem106/StdAddn/StdAddn.html (preuzeto 17.10.2018.)