Elektroanalitičke metode u karakterizaciji sumpornih vrsta u prirodnim vodama

Mladinić, Sanja

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:167:844755

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
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

ELEKTROANALITIČKE METODE U KARAKTERIZACIJI SUMPORNIH VRSTA U PRIRODNIM VODAMA

DIPLOMSKI RAD

Sanja Mladinić

Matični broj:177

Split, prosinac 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

ELEKTROANALITIČKE METODE U KARAKTERIZACIJI SUMPORNIH VRSTA U PRIRODNIM VODAMA

DIPLOMSKI RAD

Sanja Mladinić

Matični broj:177

Split, prosinac 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

ELECTROANALYTICAL METHODS IN CHARACTERIZATION OF SULFUR COMPOUNDS IN NATURAL WATERS

DIPLOMA THESIS

Sanja Mladinić

Parent number:177

Split, December 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017. godine.
Mentor: Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
Pomoć pri izradi: Izv. prof. dr. sc. Irena Ciglenečki-Jušić, znanstvena savjetnica, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

ELEKTROANALITIČKE METODE U KARAKTERIZACIJI SUMPORNIH VRSTA U PRIRODNIM VODAMA

Sanja Mladinić, 177

Sažetak:

U radu su provedena elektrokemijska ispitivanja 3-merkaptopropionata (3-MPA) kao predstavnika organosumpornih spojeva i anorganskog sulfida u sustavu elektrolita čistog mora, te u prirodnim uzorcima Rogozničkog jezera. Korištene su dvije voltametrijske tehnike: pravokutnovalna voltametrija i ciklička voltametrija. Snažna interakcija između žive i sumpornih spojeva je osnova za njihovo određivanje. Sulfid na živinoj elektrodi stvara sloj HgS koji je netopljiv, a reducira se pri potencijalu od -0.68 V, dok se 3-MPA na živinoj elektrodi ne taloži, već stvara kompleks sa Hg (Hg-3-MPA) koji se akumulira na potencijalima pozitivnijim od -0,4 V, te se tijekom posmika potencijala prema negativnim vrijednostima reducira na potencijalu od -0,44 V do -0,65 V ovisno o koncentraciji i pH otopine. Ovakvo različito ponašanje 3-MPA u odnosu na sulfid omogućava određivanje 3-MPA istovremeno sa sulfidom i drugim organosumpornim spojevima tijekom jednog voltametrijskog ciklusa. Ispitivanjima je utvrđeno da se mijenjanjem parametara tj. eksperimentalnih uvjeta kao što su vrijeme akumulacije i potencijal depozicije mogu razlikovati spojevi koji su slični 3-MPA kao i kod uzorka smjese 3-MPA i sulfida. Mijenjanjem pH mijenja se hlapivost sumpornih spojeva, te se postižu uvjeti pri kojima sulfid hlapi dok 3-MPA ostaje u sustavu. Promjenom potencijala depozicije mogu se razlikovati tip spoja koji odgovara 3-MPA od tipa spoja koji se ponaša kao HgS. Kalibracijski pravci 3-MPA i sulfida tj. nagib tih pravaca ukazuje na veću osjetljivost sulfida od organsoumpornog spoja 3-MPA na Hg elektrodi. Iz kalibracijskih pravaca određena je koncentracija tj. udio organosumpornih spojeva u prirodnom uzorku Rogozničkog jezera s dubine od 2 i 7 m. U površinskom sloju potvrđena je prisutnost organosumpornih spojeva tipa 3-MPA, dok je u anoksičnom sloju potvrđena prisutnost spojeva koji talože HgS na površini Hg elektrode.

Ključne riječi: sulfid, 3-merkaptopropionat, živina elektroda, elektrokemijske metode, Rogozničko jezero

Rad sadrži: 38 stranica, 21 slika i 64 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Senka Sudić	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član
3. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član-mentor

Datum obrane: 20. 12. 2018.

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

BASIC DOCUMENT CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Graduated study od chemical technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subejct was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. III. held on November 29th 2017.
Mentor: Ph.D. Ladislav Vrsalović, Full Professor
Tehnical assistance: Associate Prof. PhD. Irena Ciglenečki-Jušić, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

ELECTROANALYTICAL METHODS IN CHARACTERIZATION OF SULFUR COMPOUNDS IN NATURAL WATERS

Sanja Mladinić, 177

Abstract:

The electrochemical investigations of 3 merkaptopropionate (3-MPA) as representative of organosulfur compounds and inorganic sulphide in pure seawater electrolyte and in natural water of Rogoznica lake. Two voltammetric techniques were used: square wave voltammetry and cyclic voltammetry.
The interaction between mercury and sulphur compounds is the basis for their determination. The sulphide on the mercury electrode creates a layer of HgS which is insoluble and is reduced at a potential of -0.68 V, while the 3-MPA on the mercury electrode does not precipitate as HgS but rather creates a complex with Hg-3-MPA which is accumulated at potentials more positive than -0.4 V, and is reduced on a potential of about -0.44 V to -0.65 V regardin the concentration and pH. This different 3-MPA behaviour in relation to the sulphide allows the determination of 3-MPA simultaneously with sulphide and other organosulfur compounds during scan. Investigations have found that modification of parameters, such as accumulation time and deposition potential, can distinguish compounds similar to 3-MPA as well as in the sample of 3-MPA and sulfide mixtures. By changing the pH, the volatility of the sulfur compounds is changed, and the conditions in which the sulphide evaporates but the 3-MPA remains in the system. By changing the deposition potential, the type of compound that corresponds to 3-MPA of the type of compound similar as HgS can be distinguished. The 3-MPA and sulfide calibration curves and. the inclination of these curves, indicate a higher sensitivity of the sulfide than the organosulfur compound 3-MPA to the Hg electrode. From the calibration , the concentration of the organosumporic compounds in the natural sample of the Rogoznica lake taken from a depth of 2 and 7 m was determined. The surface layer confirmed the presence of 3-MPA organosumporic compounds, while in the anoxic layer was confirmed the presence of compounds that depleted HgS on the surface Hg electrodes.

Keywords: sulphide, 3-mercaptopropionate, mercury electrode, electrochemical methods, Rogoznica Lake

Thesis contains: 38 pages, 21 pictures, and 64 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor	chair person
2. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor	member
3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor	supervisor

Defence date: 20. 12. 2018.

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

Rad je izrađen u Laboratoriju za fiziku mora i kemiju vodenih sustava, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, pod neposrednim vodstvom izv. prof. dr. sc. Irene Ciglenečki-Jušić, znanstvene savjetnice, i mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u okviru HRZZ IP-2018-01-1717 MARRES projekta.

Zahvala

U prvom redu zahvaljujem na pomoći i strpljenju prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću i izv. prof. dr. sc. Ireni Cigleneč̆ki Jušić na pruženom znanju i pomoći pri izradi ovog rada. Posebnu zahvalu dugujem svojim roditeljima i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom studija.

ZADATAK RADA

1. Elektroanalitičkim metodama cikličkom voltametrijom i pravokutno valnom voltametrijom ispitati elektrokemijsko ponašanje 3-merkaptopropionata (3-MPA) na živinoj elektrodi u moru. Spoj 3-MPA je izabran kao jedan od važnih predstavnika organosumpornih vrsta u prirodnim vodama.

2. Navedenim elektroanalitičkim metodama ispitati elektrokemijsko ponašanje smjese 3-MPA i sulfida kao predstavnika organskih i anorganskih sumpornih vrsta.

3. Mijenjanjem eksperimentalnih uvjeta poput potencijala i vremena depozicije, te pH otopine, definirati najbolje uvjete za karakterizaciju smjese sastavljene od organskih i anorganskih sumpornih vrsta (3-MPA i sulfida).

4. Testiranu metodologiju primijeniti za karakterizaciju sumpornih vrsta u prirodnim uzorcima Rogozničkog jezera, najvećeg anoksičnog i euksiničnog vodenog sustava na jadranskoj obali.

SAŽETAK

U radu su provedena elektrokemijska ispitivanja 3-merkaptopropionata (3-MPA) kao predstavnika organosumpornih spojeva i anorganskog sulfida u sustavu elektrolita čistog mora, te u prirodnim uzorcima Rogozničkog jezera. Korištene su dvije voltametrijske tehnike: pravokutnovalna voltametrija i ciklička voltametrija. Snažna interakcija između žive i sumpornih spojeva je osnova za njihovo određivanje. Sulfid na živinoj elektrodi stvara sloj HgS koji je netopljiv a reducira se pri potencijalu od -0.68 V, dok se 3-MPA na živinoj elektrodi ne taloži, već stvara kompleks sa Hg (Hg-3-MPA) koji se akumulira na potencijalima pozitivnijim od -0,4 V, te se tijekom posmika potencijala prema negativnim vrijednostima reducira na potencijalu od -0,44 V do -0,65 V ovisno o koncentraciji i pH otopine. Ovakvo različito ponašanje 3-MPA u odnosu na sulfid omogućava određivanje 3-MPA istovremeno sa sulfidom i drugim organosumpornim spojevima tijekom jednog voltametrijskog ciklusa. Ispitivanjima je utvrđeno da se mijenjanjem parametara tj. eksperimentalnih uvjeta kao što su vrijeme akumulacije i potencijal depozicije mogu razlikovati spojevi koji su slični 3-MPA kao i kod uzorka smjese 3-MPA i sulfida. Mijenjanjem pH mijenja se hlapivost sumpornih spojeva, te se postižu uvjeti pri kojima sulfid hlapi dok 3-MPA ostaje u sustavu. Promjenom potencijala depozicije mogu se razlikovati tip spoja koji odgovara 3-MPA od tipa spoja koji se ponaša kao HgS. Kalibracijski pravci 3-MPA i sulfida tj. nagib tih pravaca ukazuje na veću osjetljivost sulfida od organsoumpornog spoja 3-MPA na Hg elektrodi. Iz kalibracijskih pravaca određena je koncentracija tj. udio organosumpornih spojeva u prirodnom uzorku Rogozničkog jezera s dubine od 2 i 7 m. U površinskom sloju potvrđena je prisutnost organosumpornih spojeva tipa 3-MPA, dok je u anoksičnom sloju potvrđena prisutnost spojeva koji talože HgS na površini Hg elektrode.

Ključne riječi: sulfid, 3-merkaptopropionat, živina elektroda, elektrokemijske metode, Rogozničko jezero

SUMMARY

The electrochemical investigations of 3-merkaptopropionate (3-MPA) as representative of organosulfur compounds and inorganic sulphide in pure seawater electrolyte and in natural water of Rogoznica Lake. Two voltammetric techniques were used: square wave voltammetry and cyclic voltammetry.

The interaction between mercury and sulphur compounds is the basis for their determination. The sulphide on the mercury electrode creates a layer of HgS which is insoluble and is reduced at a potential of -0.68 V, while the 3-MPA on the mercury electrode does not precipitate as HgS but rather creates a complex with Hg-3-MPA which is accumulated at potentials more positive than -0.4 V, and is reduced on a potential of about -0.44 V to -0.65 V regardin the concentration and pH. This different 3-MPA behaviour in relation to the sulphide allows the determination of 3-MPA simultaneously with sulphide and other organosulfur compounds during scan. Investigations have found that modification of parameters, such as accumulation time and deposition potential, can distinguish compounds similar to 3-MPA as well as in the sample of 3-MPA and sulfide mixtures. By changing the pH, the volatility of the sulfur compounds is changed, and the conditions in which the sulphide evaporates but the 3-MPA remains in the system. By changing the deposition potential, the type of compound that corresponds to 3-MPA of the type of compound similar as HgS can be distinguished. The 3-MPA and sulfide calibration curves and. the inclination of these curves, indicate a higher sensitivity of the sulfide than the organosulfur compound 3-MPA to the Hg electrode. From the calibration, the concentration of the organosumporic compounds in the natural sample of the Rogoznica lake taken from a depth of 2 and 7 m was determined. The surface layer confirmed the presence of 3-MPA organosumporic compounds, while in the anoxic layer was confirmed the presence of compounds that depleted HgS on the surface Hg electrodes.

Keywords: sulphide, 3-mercaptopropionate, mercury electrode, electrochemical methods, Rogoznica Lake

SADRŽAJ

	UVOD	1
1.	**OPĆI DIO**	2
1.1.	Jadransko more	2
1.2.	Anoksija i hipoksija mora	3
1.3.	Rogozničko jezero	4
1.4.	Sumporne vrste i sumpor u prirodnim vodama	6
1.5.	Suporni spojevi u oksičnim i anoksičnim uvjetima	8
1.6.	Klasifikacija elektrokemijskih metoda	9
1.7.	Ciklička voltametrija	10
1.8.	Elektroanalitičko određivanje sumpornih vrsta na živinoj elektrodi	18
2.	**EKSPERIMENTALNI DIO**	
2.1.	Kemikalije	20
2.2.	Ćelija i elektrode	20
2.3.	Priprema otopina	21
2.4.	Aparatura	22
3.	**REZULTATI**	
3.1.	Određivanje sulfida	23
3.2.	Određivanje 3-merkaptopropionata (3-MPA)	24
3.3.	Voltametrija smjese 3-MPA i sulfida	26
3.4.	Ispitivanje uzorka Rogozničkog jezera	27
4.	**RASPRAVA**	29
5.	**ZAKLJUČCI**	31
6.	**LITERATURA**	34

Uvod

U prirodi sumpor se javlja u različitim oblicima, kao važan element u prirodnim organskim i anorganskim spojevima ili je njegova pojavnost njegovih spojeva posljedica industrijskog zagađenja. Mora i oceani predstavljaju glavni rezervoar sumpora na zemlji u kojem se sumpor nalazi u velikim količinama u obliku sulfata i sedimentnih minerala. Sumpor se pojavljuje u više različitih valentnih stanja, od -2 (kao sulfid) do +6 (kao sulfat) koji je i najstabilniji oblik sumpora. Za proučavanje sumpornih specija koristimo različite elektroanalitičke metode kao što su ciklička voltametrija i pravokutovalna voltametrija. Korištenjem navedenih metoda direktno se određuju sumporne specije organskog i anorganskog podrijetla i time je omogućeno zasebno određivanje pojedinih specija sumpornih spojeva. Cilj je odrediti sumporne vrste organskih (3-merkaptopropionat) i anorganskih spojeva (sulfid) u prirodnim vodama (Rogozničko jezero). Za određivanje su korištene navedene elektroanalitičke metode za prirodne uzorke u cilju određivanja udjela organskog i anorganskog sumpora u oksičnom i anoksičnom vodenom sloju Rogozničkog jezera. Dobiveni eksperimentalni rezultati i usporedba s baždarnim pravcima nam omogućava bolje razumijevanje i određivanje sumpornih spojeva u prirodnim vodama.

1. OPĆI DIO

1.1. Jadransko more

Jadransko more ili Jadran, dio je Sredozemnoga mora između Balkanskog i Apeninskoga poluotoka do Otrantskih vrata na jugoistoku. Duljina mu iznosi 783 km, prosječna širina 248,3 km, a prosječna dubina 173 m, površine 138595 km².[(1)]

Jadransko more je zatvoreno more povezano s Jonskim morem i preko njega Sredozemnim morem. Otrantska vrata koja su široka 75 km, a nalaze se između Albanije i Italije spajaju Jadransko i Jonsko more.



Slika 1. Položaj Jadranskog mora na zemljopisnoj karti

Jadransko more je relativno plitko, dubina morskog dna do 200 m zauzima 73,9% površine dna. U Tršćanskom zaljevu najveća izmjerena dubina iznosi 25 m. Dubina mora se povećava od sjevera (do 100 m) prema jugu, a najveću dubinu (1228 m) ima u južnom dijelu (tzv. Južnojadranska podmorska kotlina).[(2)]

Duljina obalne kopnene linije cijeloga Jadranskoga mora iznosi 3690 km, od čega Hrvatskoj pripada 1777 km. Hrvatska ima 718 otoka i otočića, 389 hridi i 78 grebena, pa se opravdano naziva „zemljom tisuću otoka“. S otocima ukupna duljina obalne linije iznosi čak 5835 km, što je približno 3/4 ukupne obalne linije Jadranskog mora.[(3)] Po duljini obalne linije Hrvatska je treća u Sredozemlju, iza Grčke i Italije. Zbog razvedenosti i strukturno–geoloških osobitosti takav tip obale se naziva dalmatinskom obalom.

Prosječna temperatura mora ljeti iznosi 22–27 °C, dok je zimi uz obalu oko 7 °C. Slanost mora se povećava od sjevera prema jugu te u južnom dijelu iznosi 38‰, što je više od svjetskog prosjeka. Opće strujanje na površini Jadrana odvija se u smjeru suprotnom od

kretanja kazaljke na satu: voda utječe uz hrvatsku obalu, istječe na talijanskoj strani, s time da postoji nekoliko poprečnih tokova. Morska struja u Jadran ulazi uz albansku obalu, a duž hrvatske obale teče ograncima između otoka prema sjeverozapadu. Prozirnost mora raste od sjevera (oko 20 m) prema jugu (do 56 m) i veća je na otvorenom moru nego uz obalu.

Muljeviti i pjeskoviti sedimenti prisutni su na najvećoj površini dna jadranskog mora (tzv. jadranskog šelfa). U priobalnom području i u plićim djelovima morskog dna nalaze se pjeskoviti sedimenti koji se sastoje od čestica veličine do 2 mm, dok su muljeviti sedimenti karakteristični su za područja u kojima nema znatnijeg gibanja morske vode a sastavljeni od čestica manjih od 0,01 mm i prekrivaju najveći dio jadranskog bazena, odnosno gotovo cijelo područje južnog i veći dio srednjeg Jadrana, Tršćanski zaljev i uski pojas sjeverozapadnog djela obale Italije. Pjeskoviti sedimenti karakteristični su za najveći dio sjevernog, manji dio srednjeg i samo neka ograničena područja južnog Jadrana.[(2)]

Jadran u cjelini svrstavamo u nisko produktivna (oligotrofna) mora. Gledano međutim regionalno, pojedini dijelovi Jadranskog mora, zbog različitih morfoloških i hidrografskih karakteristika, odlikuju se različitom produktivnošću. Produktivnost se povećava uz obalu i u području kanala. Razlog niske razine organske produkcije je mala količina hranjivih soli u vodi, naročito fosfora i dušika. Ipak sjeverni Jadran se smatra jednim od najproduktivnijih područja u Sredozemnome moru zbog različitih specifičnih utjecaja. Prema grubim procjenama, u Jadranskom je moru do sada pronađeno 6000–7000 biljnih i životinjskih vrsta.[(1)]

1.2. Anoksija i hipoksija mora

Na vrijednosti zasićenja kisikom utjecaj imaju razni biološki procesi kao što su fotosinteza, heterotrofna razgradnja organske tvari, izmjena kisika između mora i atmosfere, kretanje vodenih masa, te raslojavanje vodenog stupca.[(4)] Morska se voda može obogatiti kisikom jedino procesima apsorpcije iz atmosfere i procesima fitoplanktonske fotosinteze. Ovi su procesi ograničeni na površinski sloj, međutim u normalnim oceanografskim uvjetima, miješanjem u vodenom stupcu otopljeni kisik se prenosi do dubljih slojeva. Razgradnja prekomjerno proizvedene organske tvari (iznad granice kapaciteta razgradnje ekosustava) i raslojavanje vodenog stupca su dva osnovna čimbenika koja dovode do smanjenja količine kisika u moru – hipoksije a ponekad i do potpune nestašice kisika – anoksije. Pojave su karakteristične za mnoga morska područja, naročito ona poluzatvorena, kao što su fjordovi, duboki bazeni, sa smanjenim koncentracijama kisika i sva ostala kod kojih je smanjena

dinamika izmjene vode s otvorenim morem. Hipoksični se uvjeti definiraju kada koncentracija otopljenog kisika padne ispod 2 mg dm^{-3} (~ 30% zasićenja), dok je anoksija potpuni nedostatak kisika.[5,6]

U uvjetima kada se kisik potroši gotovo do kraja oksidacija organske tvari nastavlja se putem redukcije sulfata i nastanka sulfida koji su indikatori anoksičnih uvjeta.[7] Primjeri sustava s trajnom anoksijom u vodenom sloju pri morskom dnu nalaze se u dubokim izoliranim bazenima Baltičkog mora i obalnom području i fjordovima Norveške.[8-12]

1.3. Rogozničko jezero

Rogozničko jezero (Slika 2), prirodni fenomen koji se još naziva i Zmajevo oko, jedinstveni je vodeni sustav na Jadranskoj obali koji je posljednjih 20 godina predmet istraživanja mnogih hrvatskih, ali i inozemnih znanstvenika. Zmajevo oko predstavlja krški zatvoreni ekološki sustav s izraženim karakteristikama izraženim anoksičnim karakteristikama poput Crnog mora, Framvaren fjorda u Norveškoj i kraterskog jezera Pavin u Francuskoj.[13] Jezero je smješteno na poluotoku Gradina u blizini mjesta Rogoznica, tridesetak kilometara jugoistočno od Šibenika. Nepravilnog je oblika, površine cca. 10,000 m^2, okuženo gotovo okomitim stijenama visine od 4 do 24 metra iznad njegove površine. Jezero je ispunjeno morskom vodom, pa iako jezero nema vidljive površinske veze s okolnim morem, ono je s njim u stalnom kontaktu što dokazuje da se u jezeru osjećaju morske mijene, odnosno da postoji izmjena jezerske i morske vode kroz pukotine i kanale u poroznom vapnencu. Dno jezera je sedimentno s najvećom dubinom od 15 metara blizu sredine jezera.



Slika 2. Fotografija Rogozničkog jezera[14]

Znanstvenici danas smatraju da je ovo jezero nastalo nakon zadnjeg ledenog doba i to urušavanjem stropa velike spilje formirane djelovanjem vode u vapnenačkim stijenama. Novonastala udubina se ispunila morem, a rezultat je jedinstven hidromorfološki fenomen. Glavna karakteristika Rogozničkog jezera je postojanje izražene sezonske stratifikacije vodenih slojeva te pojava anoksičnih uvjeta u vodenom stupcu na dubini većoj od 9 m.[15] Meteorološki uvjeti određuju miješanje vodenih slojeva koje može biti polagano ili naglo. U slučaju naglog miješanja slojeva oksidacija sulfida može dovesti do nagle potrošnje kisika, i pojave anoksije u cijelom vodenom stupcu jezera. Kao rezultat oksidacije sulfida u cijelom vodenom stupcu prisutni su polisulfidi i koloidni sumpor. [15]

Tijekom vremena taloženjem sedimenta na dnu jezera nakupljane su nežive organske tvari koje se uz prisustvo bakterija razgrađuju i troše kisik. Kada je u vodi smanjena količina slobodnog kisika oksidacija organske tvari nastavlja se putem redukcije sulfata pri ćemu nastaju sulfidi čime se zapravo indiciraju anoksični uvjeti. Time dolazi do nastanka hidrogen sulfida pa se ovo jezero smatra euksiničnim.[16,17] Hlađenjem površinskog sloja jezera hladnija voda se giba prema dnu i istiskuje prema površini dijelove vode s morskog dna koji sadrži hidrogen sulfid. Kada ti slojevi dođu u aerirani sloj dolazi do oksidacije hidrogen sulfida i nastaje elementarni sumpor koji uzrokuje promjenu boje tog dijela stupca vode u bijelo.[18,19] Ovakva pojava zabilježena je krajem rujna 1997. godine pri čemu su anoksični uvjeti doveli do masovnog pomora svih živih organizama (Slika 3).



Slika 3. Pojava anoksičnih uvjeta u cijelom vodenom stupcu Rogozničkog jezera[15]

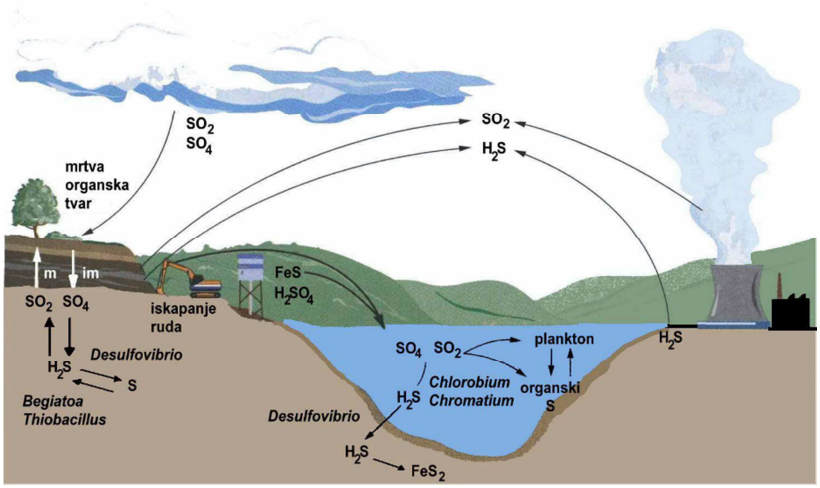
Slična pojava dogodila se početkom listopada 2011. godine kada je došlo do naglog pada temperature što je uzrokovalo hlađenje površinskog vodenog sloja obogaćenog kisikom i njegovog gibanja u dublje slojeve što je dovelo pojave anoksičnih uvjeta u cijelom jezeru.[15]

1.4. Sumporne vrste i sumpor u prirodnim vodama

Sumpor je prisutan u prirodi u različitim oblicima: kao važan biogeni element, sastojak brojnih organskih i anorganskih spojeva prirodnog porijekla (produkti metabolizma, oksidacije, redukcije) ili je produkt industrijskog zagađenja uslijed velike upotrebe kemije sumpora u suvremenom životu. U prirodi dolazi u obliku sumporovodika, sulfita, sulfata, ferosulfata, kalcijeva sulfata. Sumpor ulazi u žive organizme u obliku sulfata i sulfida, koje biljke apsorbiraju i dalje, nakon redukcije uključuju u sintezu aminokiselina i proteina. Gljive iz rodova *Aspergillus* i *Neurospora* te bakterije iz roda *Thiobacillus* sudjeluju u razgradnji i mineralizaciji biološki ugrađenog sumpora.

Bakterije iz rodova *Escherichia* i *Proteus* u anaerobnim uvjetima reduciraju sulfate do sumporovodika H_2S, bakterije iz roda *Desulfavibrio* u anaerobnim uvjetima reduciraju sulfate do elementarnog sumpora a bakterije iz roda *Begiatoa* oksidiraju H_2S do elementarnog sumpora. Sedimentacijom u obliku netopljivih soli ferosulfata (FeS), ferisulfata (Fe_2S_2) i kalcijeva sulfata ($CaSO_4$) jedan dio sumpora se isključuje iz kružnog toka.[20]

Na slici 4 prikazan je ciklus kruženja sumpora u prirodi.



Slika 4. Kruženje sumpora u biosferi[22]

Mora i oceani predstavljaju glavni izvor sumpornih spojeva, u kojima se sumpor nalazi u obliku otopljenog sulfata ili kao sastavni dio sedimentnih minerala (npr. gipsa i pirita).[21] Sumpor se nalazi u različitim valentnim stanjima, od -2 (kao u sulfidu i reduciranom organskom sumporu) do +6 (kao sulfat). Raznolikost valentnih stanja sumpora posljedica je ravnoteže nekoliko biokemijskih procesa kao što su oksidacija i redukcija (mikrobiološki posredovane), hidroliza, otapanje i taloženje, a također prisutnost ili odsutnost kisika u vodi predstavlja važan čimbenik koji ima izravan utjecaj na specijaciju sumpora.[21]

Unazad nekoliko godina istraživanjem biokemije sumpora u moru došlo se do nekoliko fundamentalnih otkrića:

1. Atmosferski sulfat - glavni krivac pri stvaranju kiselih kiša i tzv. sumpornih oblaka, u najvećoj mjeri nastaje aktivnošću fitoplanktona koji stvaraju reducirane sumporne spojeve kao što su dimetilsulfoniopropionat (DMSP), dimetlisulfid (DMS) dimetildisulfid (DMDS), karbonildisulfid (COS), metilsulfid (MSH), ugljik disulfid (CS_2) i hidrogensulfid (H_2S).[23,24]

2. Duž zona subdukcije na morskom dnu postoji niz geotermalnih izvora H_2S nastalog redukcijom sulfata $FeSO_4$ iz bazaltnih stijena. Nastali H_2S iskorištava se od strane brojnih bioloških zajednica koje se isključivo održavaju metaboličkom energijom nastalom reoksidacijom H_2S.[23,24]

3. Kovalentno vezani sumpor važan je strukturni element za sve morske organizme u kojima je uglavnom inkorporiran u obliku aminokiselina cisteina i metionina u proteinima, te u sulfolipidnim membranama. 3-merkaptopropionat (3-MPA) je spoj koji se vrlo često diskutira u biogeokemijskim procesima S u okolišu. Pored cisteina i glutationa to je jedan od najistraživanijih organosumpornih spojeva u prirodnim sustavima. Njegova prisutnost u prirodnim vodama (ovisno radi li se o slatkovodnom ili morskom sustavu uglavnom se objašnjava interakcijom sulfida i organske tvari (akrilata) i/ili je posljedica biokemijskog demetiliranja dimetilsulfniopropionata, glavnog osmolita unutar stanica fitoplanktona. Do sada se 3-MPA najviše istraživao u uzorcima porne vode sedimenta i to uglavnom kromatografskim tehnikama.[21]

1.5. Sumporni spojevi u oksičnim i anoksičnim uvjetima

U morskom okolišu potrošnja kisika uglavnom je povezana s oksidacijom organske tvari a kisik koji se koristi za oksidaciju potječe iz atmosfere ili nastaje u procesima fotosinteze.[25] Kada ponestane kisika oksidacija organske tvari nastavlja se redukcijom nitrata i nitrita sve do redukcije sulfata i nastajanje sulfida, glavnih indikatora anoksičnih uvjeta.[26] Redukcija sulfata do sulfida rezultira u snižavanju redoks-potencijala tog redoks sustava pri čemu se i ostali makro i mikrokonstituenti morske vode prevode u niža oksidacijska stanja.[27]

Glavni proces oksidacije organske tvari u anoksičnim sredinama je redukcija sulfata. Postoje dva tipa redukcije sulfata: 1) asimilacijska redukcija sulfata u produktivno eufotskoj zoni mora kojom nastaju važni biokemijski spojevi sumpora i 2) disimilacijska redukcija sulfata u anoksičnim uvjetima kojom uz oksidaciju organske tvari nastaje H_2S kao glavni produkt[23,28,29] pri čemu važnu ulogu u ovim procesima imaju sulfat-reducirajuće bakterije.[28] Najzastupljeniji kemijski oblik sumpora u moru je sulfat s prosječnom koncentracijom od 28 mM.[28] Sulfat predstavlja važan izvor ostalih anorganskih reduciranih ili oksidiranih oblika sumpora[30,31], a nastajanje hlapivih organosumpornih spojeva u morskoj vodi u novije vrijeme se povezuju s promjenama koncentracije sulfata.[32] Ipak najveća uloga sulfata je u stvaranju H_2S kao glavnog produkta redukcije sulfata, te tzv. parcijalno reduciranih spojeva sumpora koji nastaju kao međuprodukti navedene redukcije sulfata.[28,30,31] Navedeni kemijski oblici sumpora pojavljuju se uglavnom u hipoksičnim sredinama na granici oksičnih i anoksičnih slojeva vodenog stupca u području tzv. kemokline.[30,31,33] S obzirom da kemoklina obično predstavlja kontakt različitih vodenih slojeva sa sulfidom i otopljenim kisikom, područje je izuzetne kemijske i mikrobiološke aktivnosti gdje se odvijaju brojne oksido-redukcijske reakcije kojima se nastali djelomično reducirani spojevi sumpora prevode u stabilnija oksidacijska stanja kao što su sulfid, elementarni sumpor i sulfat.[34,35,36]

Pored redukcije sulfata važan izvor nastajanja parcijalno reduciranih oblika sumpora je oksidacija sulfida i sulfidnih minerala prethodno nastalih redukcijom sulfata.[34,37-39] Difuzijom S^{2-} iz anoksičnog okoliša prema površini, može doći do njegove kemijske oksidacije u kontaktu s otopljenim tvarima (kisikom, nitratom) i čvrstim fazama (Fe, oksidi Mn), te biološki sa sumpornim bakterijama.[40] Prema nekim autorima produkti oksidacije sulfida u moru su sulfat (50%-60%), tiosulfat (30%-50%) i sulfit (10%-15%).

Tiosulfat je drugi važan produkt oksidacije sulfida. U moru je prisutan u relativno niskim koncentracijama od <1-20 μM,[41] zbog njegove mnogostranosti kao substrata za bakterije: u prisutnosti elektron akceptora tiosulfati se oksidiraju; u prisutnosti organskih elektron donora

se mogu se reducirati, a u odsutnosti jednih i drugih ulaze u reakcije disproporcioniranja.[41,42] Važnu ulogu u ciklusu sumpora imaju i elementani sumpor te polisulfid koji su u morskoj vodi prisutni od nekoliko nM do 100 µM.[43] Oba nastaju kao produkti redukcije sulfata odnosno oksidacije sulfida. Oksidacijom sulfida prvo nastaje elementarni sumpor koji s preostalim sulfidom stvara polisulfide.[44] Značajan dio sumpora u moru javlja se u obliku tiola, koji mogu nastati kao rezultat redukcije sulfata ili biorazgradnjom organskih tvari, posebno peptida i koenzima, te direktnom reakcijom između organske tvari sa sulfidom i elementarnim sumporom.[35, 45]

Sulfidi u morskoj vodi prisutni su u obliku otopljenog plina H_2S, u obliku reduciranih iona HS^- i S^{2-}, te otopljenih metalnih kompleksa i partikularnih metalnih sulfida.[46] Najveći dio (97-99,5%) sulfida u moru nastaje redukcijom sulfata u anoksičnom vodenom stupcu.[30] Kao drugi važan izvor sulfida u anoksičnim vodenim sredinama navode se: difuzija iz sedimenta te razgradnja i truljenje organosumpornih spojeva.[47 48] U površinskom sloju mora važno je napomenuti i postojanje sljedećih organosumpornih spojeva; DMPS, DMS, DMDS, MSH, COS, CS_2, MPA, glutation, cistein.[23, 24, 32]

1.6 Klasifikacija elektrokemijskih metoda

Sve elektrokemijske metode su indirektne metode koje se temelje na Faradayevim zakonima, a dovode u vezu prijenos mase i vrijeme s prijenosom naboja. Velika prednost elektrokemijskih metoda je relativno kratko vrijeme mjerenja, visoka točnost pri procjeni mehanizma elektrodnih procesa te mogućnost kontinuiranog praćenja brzine elektrokemijskih reakcije. Značajan nedostatak uobičajenih elektrokemijskih metoda je promjena elektrokemijskog sustava pri polarizaciji. Polarizacija može dovesti do više ili manje ireverzibilnih promjena specifičnih parametara kao što su površinski mikroprofil i hrapavost, adsorpcija i apsorpcija vodika, formiranje površinskih slojeva i sl. Promjene su najveće kod primjene stacionarnih polarizacijskih mjerenja s istosmjernom strujom, s velikom amplitudom polarizirajućeg signala. Mali signali pulsne polarizacije i mjerenja impedancije ne izazivaju pojavu polarizacije i promjene u sustavu.[49-51]

Načelno sve se metode mjerenja mogu podijeliti u dvije grupe. U prvu grupu spadaju *stacionarne metode* kojim se promatra elektroda kod koje je uspostavljeno stacionarno stanje, tj. kada se brzine pojedinih procesa ne mijenjaju s vremenom. Druga grupa obuhvaća jedan veći broj tzv. *nestacionarnih ili prijelaznih metoda* kod kojih se jedna električna veličina

održava konstantnom ili kontrolirano promjenjivom, a prati se promjena druge električne veličine s vremenom. Sve prijelazne metode uglavnom su izvedene iz četiri osnovne:[52,53]

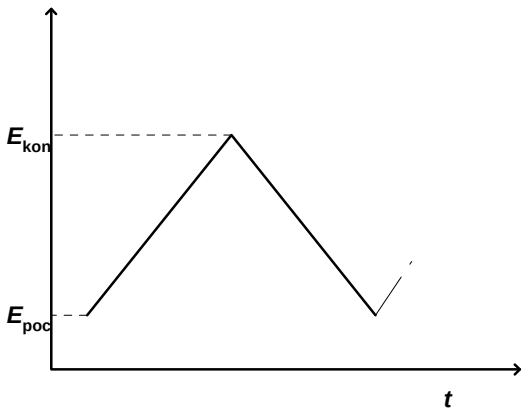
a) Metoda konstantne struje (*galvanostatska pulsna metoda*), kod koje se na elektrodu dovodi impuls konstantne jakosti struje te se prati promjena potencijala s vremenom;
b) Metoda konstantnog potencijala (*potenciostatska pulsna metoda*), kod koje se elektroda naglo prevodi na željenu vrijednost potencijala te prati promjena struje s vremenom;
c) Metode kontinuirano promjenjivog potencijala (*potenciodinamičke metode*), kod kojih se određenom brzinom mijenja potencijal elektrode i prati promjena jakosti struje;
d) Metode periodično promjenjivog potencijala, kod kojih se potencijal elektrode mijenja periodično u okviru unaprijed zadanih granica, a promatra se promjena drugih električnih veličina. U ovisnosti od oblika vremenske funkcije potencijala, koja može biti sinusoidna kao kod obične izmjenične struje, trokutasta ili pravokutna, postoji i nekoliko metoda mjerenja. Od posebnog su značaja *elektrokemijska impedancijska spektroskpija*, kod koje se koristi sinusoidni oblik funkcije potencijala te *ciklička voltametrija* kod koje se potencijal mijenja po trokutastoj funkciji različitom brzinom. Unutar stacionarnih i nestacionarnih metoda mjerenja lako uočavamo skupinu metoda koje pri izvođenju koriste istosmjernu struju te skupinu metoda koje koriste izmjeničnu struju.

Metode s istosmjernom strujom

- sve stacionarne metode
- neke od nestacionarnih metoda (galvanostatska i potenciostatska pulsna metoda, potenciodinamičke metode, polarografija, ciklička voltametrija, pulsna voltametrija).

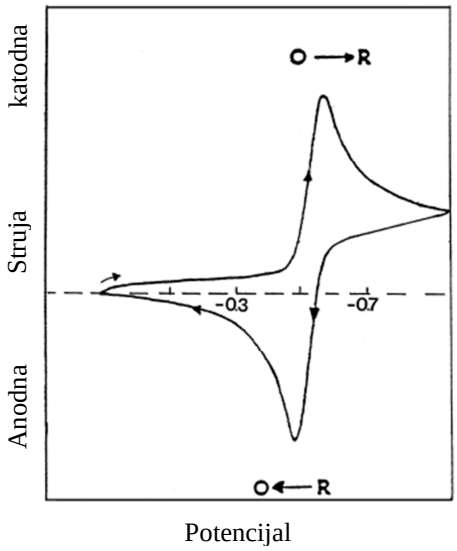
1.6.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je vrlo popularna metoda za početna elektrokemijska ispitivanja sustava. Primjenom ove metoda brzo se mogu dobiti elektrokemijski parametri karakteristični za određeni proces te ustanoviti paralelne i homogene reakcije i ostale popratne pojave kao npr. adsorpcija. Ciklička voltametrija je korisna metoda za praćenje elektrodnih reakcija i njihovih mehanizama. Princip metode se sastoji u linearnoj promjeni potencijala radne elektrode s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon}, i natrag (Slika 5).



Slika 5. Signal pobude u cikličkoj voltametriji.

Kao rezultat, ne elektrodi se odvija elektrokemijska reakcija koja se registrira kao krivulja struja-potencijal (*I-E* krivulja – slika 6.). Brzina promjene potencijala se može mijenjati u širokom opsegu (od nekoliko mV s^{-1} do nekoliko V s^{-1}), pa se ovom metodom mogu ispitati spore ali i vrlo brze reakcije.



Slika 6. Krivulja odziva cikličke voltametrije[53]

Eksperiment obično počinje na potencijalu na kojem se ne odvija elektrodna reakcija (i = 0) i zatim se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima za proučavanje oksidacijskih reakcija odnosno prema negativnijim za proučavanje redukcijskih reakcija. Visina strujnog odziva ovisi o:

- koncentracijama oksidiranog (O) i reduciranog (R) oblika u otopini,
- broju izmijenjenih elektrona (n),
- površini radne elektrode (A) i

- čimbenicima što određuju brzinu difuzije, odnosno koncentracijski gradijent uz površinu elektrode.

Najjednostavnija elektrokemijska reakcija ima dva stupnja i to:

- difuzija reaktanata do elektrode,
- prijenos naboja na površini elektrode.

Ovisno o uvjetima pod kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve koji međusobno utječu na oblik krivulje struja-potencijal. To su:

1. adsorpcija reaktanata ili produkata na površinu elektrode,
2. kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi reakciji prijenosa naboja,
3. nastajanje nove faze na površini elektrode.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

1) Prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovim izrazom (reverzibilni proces);
2) Prijenos naboja je jako spor u usporedbi sa procesom difuzije (ireverzibilni proces);
3) Za procese koji se kod malih brzina promjene potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine odstupaju od reverzibilnog ponašanja, uveden je pojam kvazireverzibilan proces.

Podjela elektrodnih procesa prema reverzibilnosti ovisi o eksperimentalnim uvjetima. Povećanjem brzine polarizacije smanjuje se broj reverzibilnih elektrodnih procesa, sporost samog prijenosa elektrona postaje sve izraženija, a odstupanje od Nernstove jednadžbe sve veće.

Prema veličini konstante brzine, k^0, elektrodnih procesa postoji sljedeća klasifikacija tih procesa:

- reverzibilni procesi: $k^0 > 0.3 \cdot v^{1/2}$
- ireverzibilni procesi: $k^0 < 2 \cdot 10^{-5} v^{1/2}$
- kvazireverzibilni procesi: $0.30 \cdot v^{1/2} > k^0 > 2 \cdot 10^{-5} v^{1/2}$

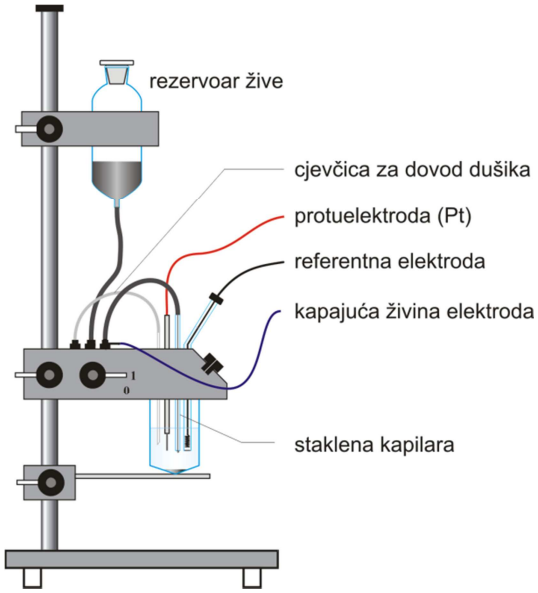
v je brzina promjene potencijala.

1.6.2. Pulsna voltametrija

Pulsna voltametrija podrazumijeva skupinu metoda koje se zasnivaju na izvjesnoj kombinaciji potenciostatske pulsne metode i metode linearne promjene potencijala.

1.6.2.1. Tast-polarografija

Polarografija je voltametrijska tehnika koja se temelji na difuzijom kontroliranom putovanju analita do površine kapajuće živine elektrode, KŽE ili DME (en. *Dropping Mercury Electrode*). Depolarizacijski potencijal omogućava identifikaciju iona prisutnih u otopini (depolarizatora), a mjerenjem difuzijske struje može se izračunati njihova koncentracija.[54]
Zbog posebnih svojstava kapajuće živine elektrode, posebice njene obnovljive površine i širokog katodnog područja potencijala, polarografija je široko korištena za određivanje mnogih značajnih reducirajućih spojeva. Kapajuću živinu elektrodu je otkrio J. Heyrovsky 1822. godine, a njegovo otkriće je imalo izniman utjecaj na razvoj elektroanalize.[53]
Kapajuća živina elektroda - predstavlja jedan specifičan sustav kod kojeg elektrodnu površinu čini površina kapi žive koja neprestano ističe iz jedne fine kapilare pod konstantnim pritiskom stupca žive (Slika 7).



Slika 7. Shematski prikaz sustava za polarografsko mjerenje

Specifičnost ovog sustava proizlazi iz činjenice da se u toku vremena stalno mijenja površina kapi do njenog otkidanja. Pošto se vremenom mijenja površina mijenja se i difuzijska struja. Porastom kapi žive raste struja i najveća je u momentu otkidanja kapi. Kada se kap otkine

struja pada skoro na nulu i ponovo raste s porastom nove kapi; površina nije stacionarna, ona se periodično obnavlja i raste. Prema Ilkovicu ovisnost struje o vremenu dana je izrazom[53]

$$I = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c_0 \qquad (1)$$

u kojoj je t - vrijeme izlaska jedne kapi žive, m - brzina istjecanja žive iz kapilare (mg s^{-1}).

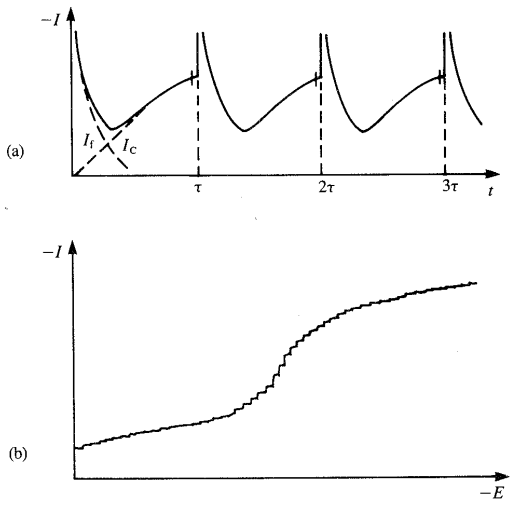
Instrument za mjerenje pokazuje jednu srednju struju koja se razlikuje od trenutne vrijednosti definirane Ilkovićevom jednadžbom. Srednja struja se dobiva integriranjem trenutne struje:

$$I = \frac{1}{t}\int_0^t 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}cdt \qquad (2)$$

$$I_{sr} = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \qquad (3)$$

$$I_{sr} = \frac{605I}{706} = \frac{6}{7}I \qquad (4)$$

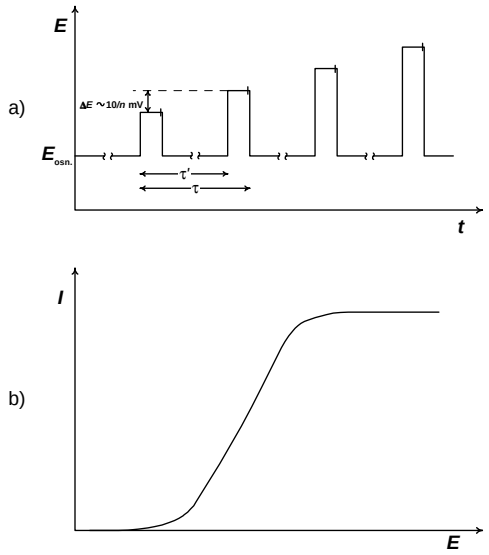
Signal pobude kod tast-polarografije je linearno rastući potencija kao u klasičnoj polarografiji (slika 8). Za razliku od klasične polarografije gdje se struja mjeri tokom cijelog trajanja živine kapi, kod ove metode struja se mjeri neposredno prije otkidanja kapi žive s otvora kapilare i na taj se način iz signala odziva uklanja kondenzatorska struja (pa struju čini praktično samo faradajska struja). Zbog manje kapacitivne komponente u mjerenoj struji osjetljivost tast-polarografije veća je od osjetljivosti klasične polarografije. Ovo nije u potpunosti pulsna tehnika.



Slika 8. a) Signal pobude i b) signal odgovora u tast-polarografiji

1.6.2.2. Normalna pulsna voltametrija (NPV)

Signal pobude u NPV naponski je impulsni signal kavdratičnog oblika. Mjerenje se provodi tako da se potencijal radne elektrode tijekom mjerenja održava na osnovnom potencijalu (E_1) na kojem se ne odvija nikakva elektrodna reakcija. Na ovaj osnovni potencijal (E_1) superponira se niz kvadratičnih pulseve potencijala kratkog trajanja s rastućom amplitudom. Razlika u amplitudi između dva susjedna pulsa je uvijek ista. Vrijeme trajanja svakog pulsa je najčešće između 5 i 100 ms, a pulsevi se primjenjuju na elektrodu u razmacima od 2-4 s. Po završetku pojedinog pulsa mjeri se struja.[55,56] Na slici 9 prikazan je signal pobude i signal odgovora pri normalnoj pulsnoj voltametriji.

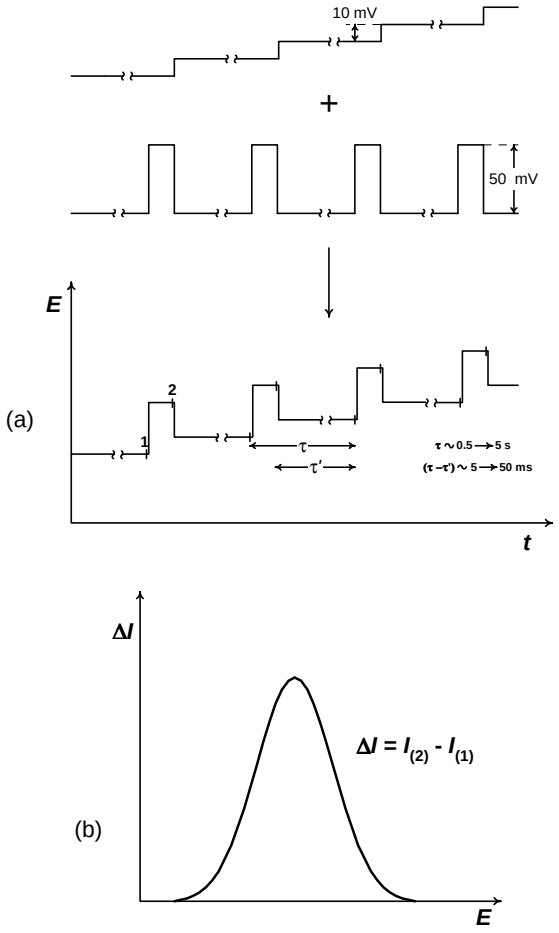


Slika 9. Signal pobude i signal odgovora pri NPV.

1.6.2.3. Diferencijalna pulsna voltametrija (DPV)

Difrencijalna pulsna voltametrija pulsna je tehnika za određivanje vrlo niskih koncentracija elektroaktivnih komponenata u različitim uzorcima. Pulsevi određene veličine, dodani na linearni nagib potencijala, primijenjeni su na radnu elektrodu. Struja se mjeri izravno prije primjene pulsa i na kraju pulsa te se bilježi razlika između tih izmjerenih vrijednosti kao funkcija potencijala. Signal pobude prikazan je na slici 10a. Diferencijalni pulsni voltamogrami imaju jasno izražene pikove, pa su pogodni za analitičke svrhe (slika 10b). Granica detekcije iznosi otprilike 10^{-8} mol dm^{-3}.[55]

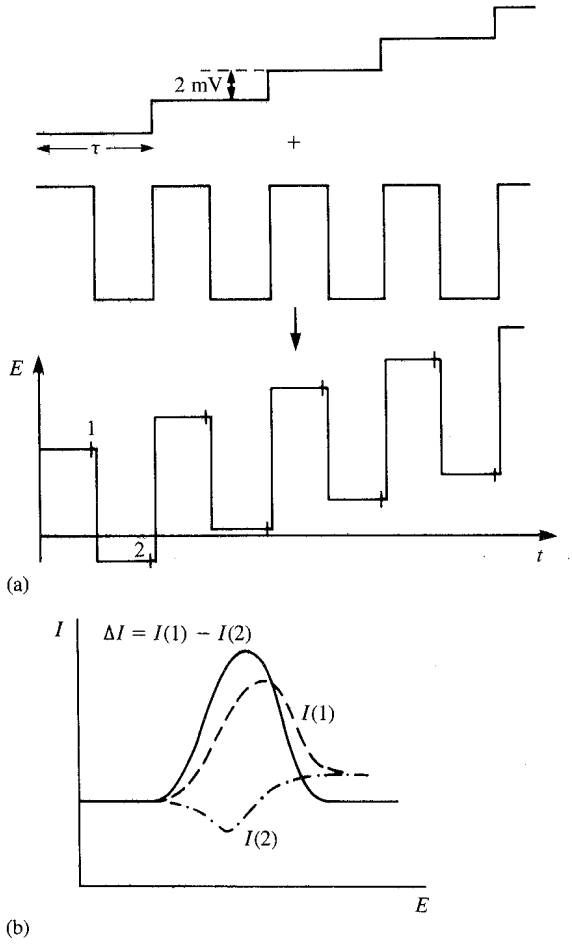
Potencijal vrha vala E_p može se približno poistovjetiti s potencijalom polovine vala, $E_{1/2}$, u klasičnom cikličkom voltamogramu.



Slika 10. Signal pobude i signal odgovora pri DPV.

1.6.2.4. Pravokutnovalna (*Square – wave*) voltametrija (SWV)

Pravokutnovalna voltametrija je uvedena još 1952. godine. Međutim, malo se koristila zbog poteškoća u kontroli signala pobude. Naglim razvojem instrumentacije *square – wave* voltametrija postaje jedna od važnih analitičkih metoda. Signal pobude kao i signal odziva prikazan je na slici 11.



Slika 11. Signal pobude i signal odgovora pri SWV.

Dok se normalna pulsna voltametrija i diferencijalna pulsna voltametrija izvode uz brzinu promjene potencijala od 1 – 10 mV s^{-1}, mjerenje pravokutnom voltametrijom se može provoditi uz znatno veće brzine od 1 V s^{-1}. Stoga, ova metoda ima određene prednosti: veća brzina analize, manja konzumacija elektroaktivne supstancije na radnoj elektrodi u odnosu na diferencijalnu pulsnu voltametriju, a time i manji problemi blokiranja elektrodne površine. Budući da se vrijednosti struje uzimaju kod pozitivnih i negativnih pulseva potencijala, u istom eksperimentu se mogu dobiti pikovi koji odgovaraju i oksidaciji i redukciji elektroaktivne tvari na elektrodnoj površini.

1.7. Elektroanalitičko određivanje sumpornih vrsta na živinoj elektrodi

Elektrokemijsko određivanje sumpornih spojeva temelji se na njihovoj interakciji sa živinom elektrodom, pri čemu može doći do elektrooksidacije žive uz stvaranje netopivih spojeva kao u slučaju sulfida, elementarnog sumpora i polisulfida[57,58] ili do stvaranja kompleksa sa živom kao uz prisutnost tiosulfata i sulfita.[59,60] Reakcije pojedinih sumpornih vrsta na živinoj elektrodi prikazane su reakcijama[21]

$$HS^- + Hg \leftrightarrow HgS + H^+ + 2e^- \qquad E_{1/2} = -0{,}68 \ V \qquad (5)$$

$$S^o + Hg \leftrightarrow HgS_{ads} + 2e^- \leftrightarrow Hg^o + S^{2-} \qquad E_{1/2} = -0{,}68 \ V \qquad (6)$$

$$S_x^{2-} + Hg \leftrightarrow HgS + (x-1)S + 2e^- \qquad E_{1/2} = -0{,}68 \ V \qquad (7)$$

$$2SO_3^{2-} + Hg \leftrightarrow Hg(SO_3)_2^{2-} + 2e^- \qquad E_{1/2} = -0{,}10 \ V \qquad (8)$$

$$2S_2O_3^{2-} + Hg \leftrightarrow Hg(S_2O_3)_2^{2-} + 2e^- \qquad E_{1/2} = -0{,}12 \ V \qquad (9)$$

Pozitiviranjem potencijala živine elektrode, dolazi do oksidacije žive do Hg_2^{2+} ili Hg^{2+} pri čemu je potencijal živine elektrode određen koncentracijom živinih iona prema jednadžbama 10 i 11.

$$E = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{\boldsymbol{RT}}{\boldsymbol{2F}} \ln \frac{[\boldsymbol{Hg_2^{2+}}]_{\boldsymbol{0}}}{\boldsymbol{c^0}} \qquad (10)$$

$$E = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Hg2+]_0}{c^0} \qquad (11)$$

Kako koncentracijski odnos između Hg_2^{2+} i Hg^{2+} iznosi 120:1 u otopinama u kojima ne dolazi do stvaranja kompleksa prisutan je samo Hg_2^{2+} ion.[60] U prisutnosti kompleksirajučih aniona živa je prisutna u obliku Hg^{2+} iona. Anodno otapanje žive u otopinama koje ne sadrže kompleksirajuće anione odvija se u području potencijala oko +0,4 V prema zasićenoj kalomel elektrodi. Potencijal otapanja se negativira u prisutnosti tvari koje imaju veliki afinitet prema ionima žive. Ukoliko su u otopini prisutni anioni koji sa živom stvaraju netopljivu sol (kao npr. S^{2-} ili HS^-), tada je potencijal elektrodne reakcije definiran produktom topljivosti nastale soli tj. koncentracijom kompleksirajućeg aniona. Kako anioni kao SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ i CNS^- stvaraju komplekse s Hg^{2+}, elektrodni potencijal također je određen koncentracijom kompleksirajućeg aniona, tj. konstantom stabilnosti nastalog kompleksa.

Općenita reakcija kompleksiranja žive može se prikazati jednadžbom:

$$Hg^{2+} + pX \leftrightarrow HgX_p^{2+} \quad (12)$$

čija se konstanta stabilnosti može izraziti:

$$K_p = \frac{[HgX_p^{2+}]_o}{[Hg^{2+}]_o[X]_o^p} \quad (13)$$

Ako se u jednadžbi 11 koncentracija $[Hg^{2+}]_o$ iona izrazi preko konstante stabilnosti K_p, vrijednost elektrodnog potencijala dana je jednadžbom 14:

$$E = E^0_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[HgX_p^{2+}]_o}{K_p[X]_o^P}$$

Osjetljivost spomenutih metoda elektrokemijskog određivanja sulfida je povećana prethodnom predkoncentracijom sulfida na površini živine elektrode i nastanka HgS (akumulacija uz miješanje) te posmikom potencijala prema negativnim vrijednostima potencijala[61, 62] čime je omogućeno određivanje sulfida u području koncentracija od 10^{-8} do 10^{-5} mol dm^{-3}. Direktne metode elektrokemijskog određivanja elementarnog sumpora[63] vrlo su rijetke dok značajniju primjenu imaju indirektne metode određivanja, koje se temelje na prethodnoj obradi redukcijom ili oksidacijom elementarnog sumpora i nakon toga na elektrokemijskom određivanju nastalih produkata[64]. Tako bi se npr. elementarni sumpor određivao indirektno preko reakcije sa sulfitom i zatim elektrokemijskim određivanjem nastalog tiosulfata[58].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

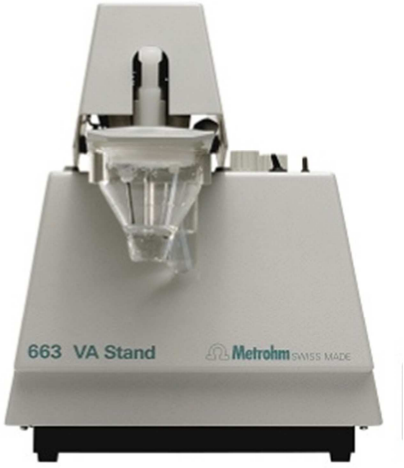
2.1. Kemikalije

Za pripravu otopina korištena je deionizirana Mili-Q voda, proizvođača Millipore Švicarska. Nečistoće organskog porijekla uklonjene su adsorpcijom na aktivnom ugljenu koji je iz Mili-Q vode uklonjen filtracijom preko staklenog GF/ F filtera.
Sva voltametrijska mjerenja provedena su u čistom moru kao elektrolitu. Čisto more dobiveno je uzorkovanjem mora iz pridnenog sloja srednjeg Jadrana 100 km od obale. Takovo more dodatno je pročišćeno izlaganjem UV zračenju, te stajanjem na aktivnom ugljenu čime su se u potpunosti uklonile organske nečistoće.

Korištene kemikalije:
1. natrijev klorid (NaCl), p.a., Kemika, Zagreb
2. 3-merkaptopropionska kiselina (3-MPA) $HSCH_2CH_2CO_2H$, p.a., Sigma, St. Luis USA
3. natrijevsulfid, $Na_2S \times 9H_2O$, p.a., Kemika, Zagreb
4. NaOH, p.a., Kemika, Zagreb
5. HCl, p.a., Kemika, Zagreb

2.2. Ćelija i elektrode

Sustav na kojem su sva mjerenja provedena je automatska VA Stand 663 Hg elektroda (Metrohm, Švicarska), (Slika 12), koja kao troelektrodni sustav sadrži radnu elektrodu - elektrodu s visećom živinom kapi HMDE (engl. *Hanging Mercury Drop Electrode*), referentnu Ag/AgCl (zas. NaCl) te platinsku žicu kao protuelektrodu. Svi potencijali u radu izraženi prema navedenoj referentnoj elektrodi. Ispitivanja su provedena u univerzalnoj staklenoj voltametrijskoj ćeliji volumena 50 ml, istog proizvođača.



Slika 12. Prikaz kapajuće živine elektrode sa držačem firme Metrohm[60]

2.3. Priprema otopina

3-merkaptopropionat

M=106,4 g/mol

ρ= 1,218 g/ml

Otopina 3-merkaptopropionata pripremljena je otapanjem odvage u deioniziranoj vodi kako bi se dobila koncentracija od 10^{-2} mol dm^{-3} koja je predstavljala glavnu otopinu koji smo razrijedili do koncentracije od 10^{-6} M. Iz mikromolarne otopine priređivali smo željene koncentracije 3-MPA u koncentracijskom području od 1 do 50×10^{-9} mol dm^{-3}.

Sulfid

Odvaga; m = 0,09753 g

M = 78,046 g/mol

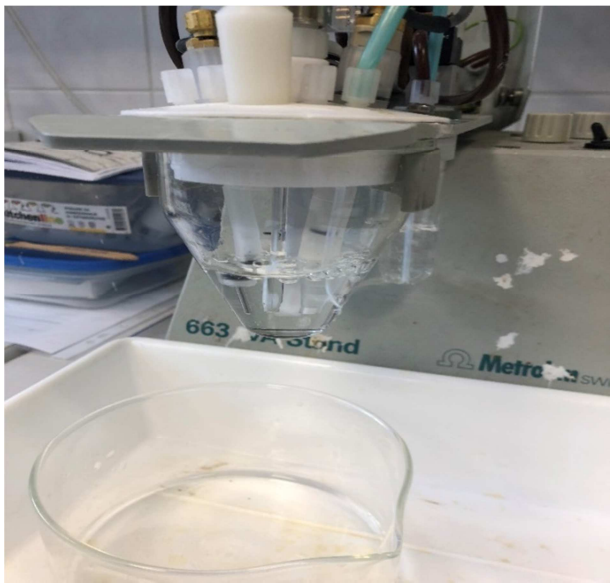
Odvagano je 90 mg natrijeva sulfida i pripremljena otopina koncentracije 10^{-2} mol dm^{-3} kao glavna otopina koju se razrijedila do koncentracije od 10^{-6} mol dm^{-3}. MQ voda za pripravu otopina sulfida je prethodno zalužena s koncentriranom NaOH otopinom do pH=10, te je prije dodatka Na_2S propuhivana strujom dušika kako bi se smanjila hlapivost odnosno mogućnost oksidacije sulfida tijekom priprave i stajanja otopine.

2.4. Aparatura

Voltametrijska mjerenja sumpornih spojeva provedena su pomoću potenciostata/galvanostata μAutolab firme Methrom, Švicarska koji je povezan s računalom koji sadrži programski paket GPES (*General Purpose Elektrochemical System*) i EAS (*ElectroAnalitytical System*) a koji je prikazan na slici 14 a). Instrument omogućava primjenu različitih voltametrijskih tehnika kao što su; ciklička voltametrija, pravokutnovalna voltametrija i druge metode. Na slici 14 b) prikazana je staklena elektrokemijska ćelija u kojoj su se provodila elektrokemijska mjerenja.



a)



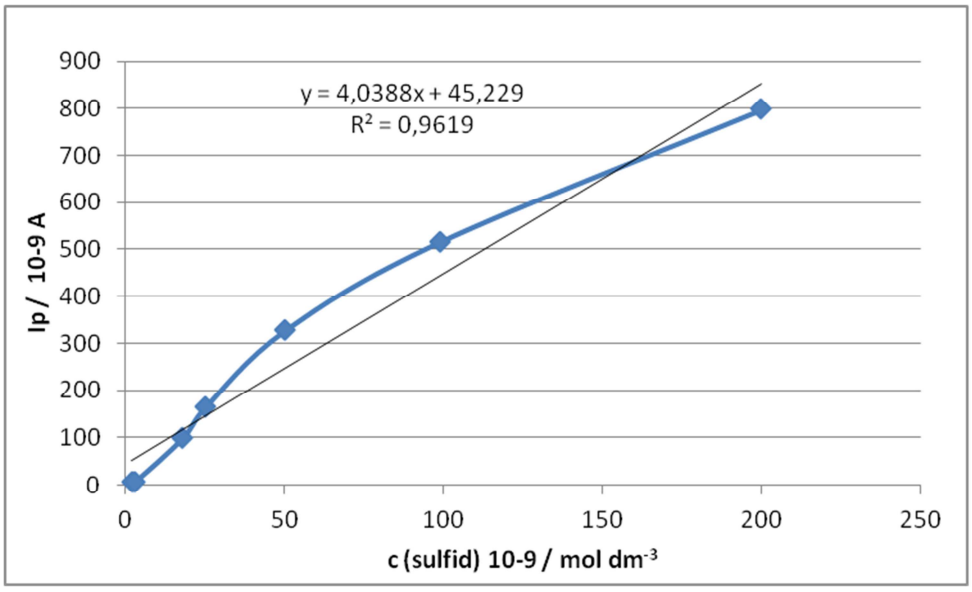
b)

Slika 13. *Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja*

3. REZULTATI

3.1 Određivanje sulfida

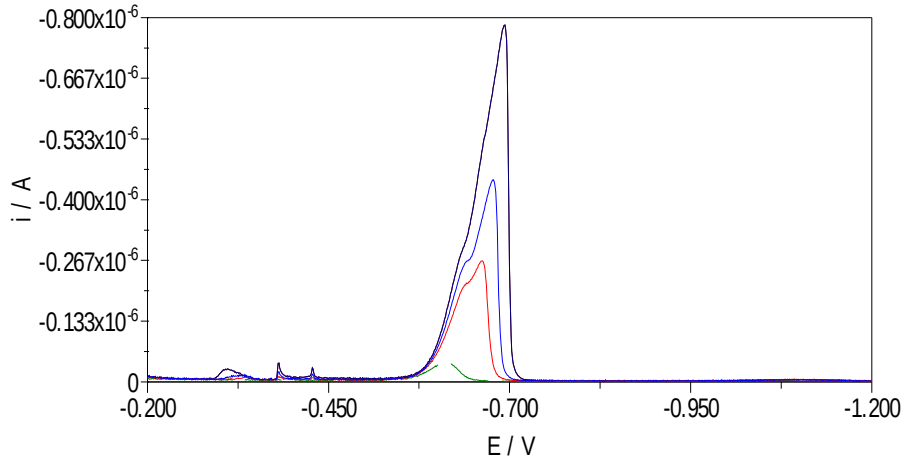
Otopine sulfida smo proučavali primjenom dviju voltametrijskih tehnika, pravokutnovalne voltametrije i cikličke voltametrije . Snažna interakcija između žive i sumpornih spojeva iz otopine je osnova za njihovo određivanje na Hg elektrodi. Anorganski i organski sumporni spojevi se talože na živinoj elektrodi na potencijalu većem od -0,5 V (vs. Ag/AgCl) kako je iz literature poznato. Sulfid na živinoj elektrodi formira sloj HgS koji je netopiv a reducira se pri potencijalu od -0,68 V u uvjetima pH mora. Koncentracijsko područje u kojem je sulfid mjeren i po kojem je kalibracija napravljena je od $1{,}25\times10^{-9}$ mol dm^{-3} do 2×10^{-7} mol dm^{-3} kako je prikazano na slici 14. Mjerenja su dobivena korištenjem pravokutnovalne voltametrijske tehnike koja kao pulsna i brza tehnika, omogućava proućavanje elektrodnih procesa koji se odvijaju pri vrlo niskim koncentracijama analita. Ovom tehnikom dobivena je nekoliko puta bolja osjetljivost od mjerenja u cikličkoj voltametriji.



Slika 14. Kalibracijski pravac sulfida u čistom moru, pH=8,2, SW metoda.

Na slici 15 prikazani su voltamogrami koncentracije sulfida 200×10^{-9}mol/dm^3 dobiveni pri različitim vremenima akumulacije od 0, 30, 60 i 120 sekunda. Vidljivo je da povećanjem vremena akumulacije dolazi do porasta voltametrijskog vala na potencijalu od -0,68 V koji je rezultat redukcije HgS koji je nastao na površini živine elektrode uslijed interakcije između Hg i sulfida tijekom depozicije na potencijalu od -0,2 V. Isti efekt dobiven je i porastom

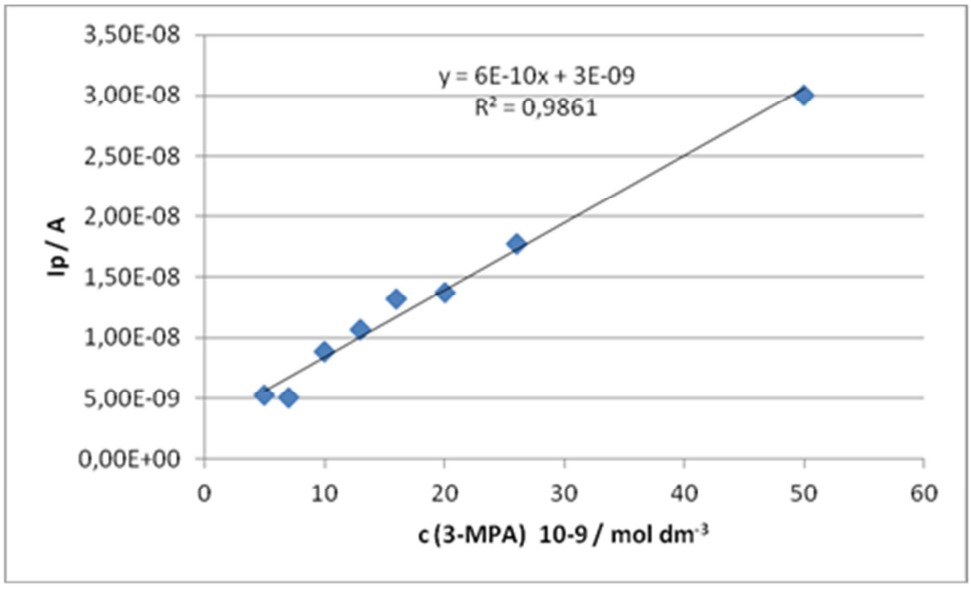
koncentracije sulfida u otopini te je iz dobivenih vrijednosti struje redukcije, ovisno o rastućoj koncentraciji sulfida u otopini kreiran kalibracijski pravac za određivanje sulfida na Hg elektrodi u moru prikazan na slici 14.



Slika 15. Voltamogram koncentracije sulfida 200×10^{-9} mol dm^{-3} pri različitim pri vremenima akumulacije: 0 (zeleno), 30 (crveno), 60 (plavo) i 120 (crno) sekunda

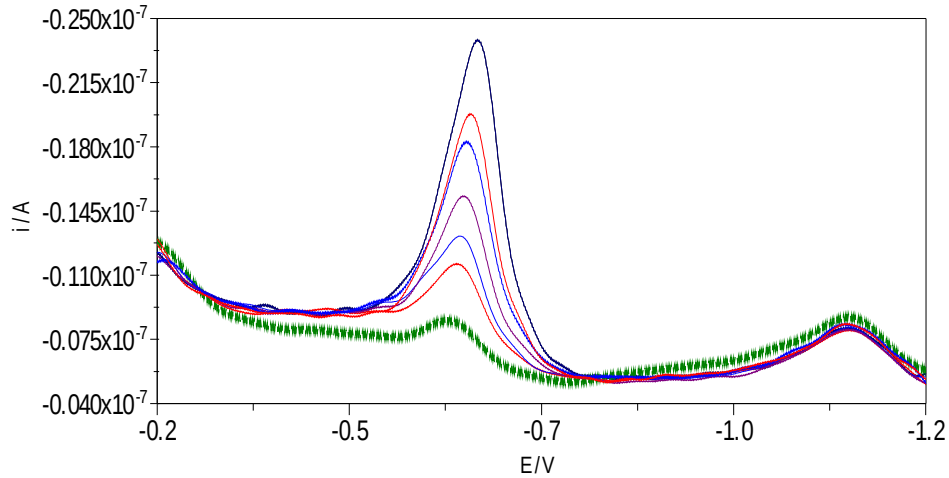
3.2. Određivanje 3-merkaptopropionata (3-MPA)

Za razliku od nekih drugih organosumpornih spojeva (tiourea, dimetilarsenil etanol sulfid), 3-MPA na živinoj elektrodi ne taloži HgS već stvara kompleks sa Hg koji se akumulira na potencijalima pozitivnijim od -0,4 V, te se tijekom posmika potencijala prema negativnim vrijednostima reducira na potencijalu od oko -0,44 V do -0,55 V (ovisno o koncentraciji i pH vrijednosti otopine elektrolita). Ovakvo različito ponašanje 3-MPA u odnosu na sulfid (pored različite hlapljivosti) omogućava određivanje 3-MPA istovremeno sa sulfidom i drugim organosumpornim spojevima koji za razliku od 3-MPA talože HgS na Hg elektrodi tijekom jednog voltametrijskog skena. Na slici 16. prikazan je kalibracijski pravac za 3-MPA u pravokutnovalnoj voltametriji (SW tehnika) u rasponu koncentracija $1,6\times10^{-9}$ do $5,0\times10^{-8}$ mol dm^{-3}.



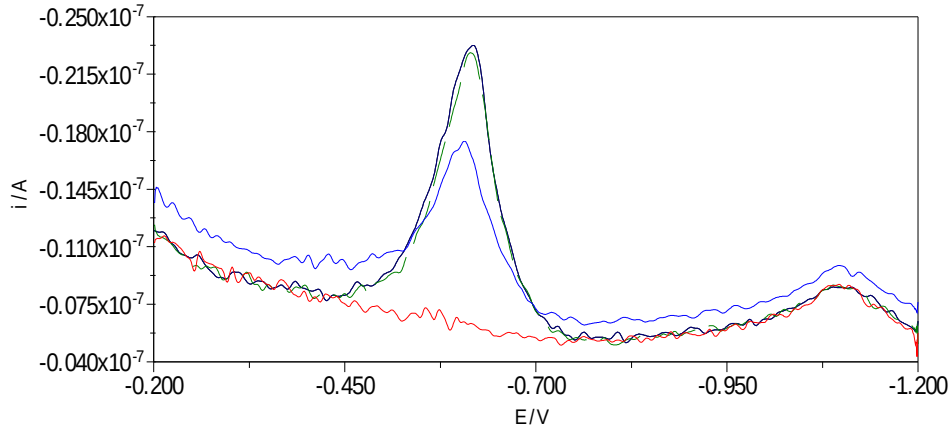
Slika 16. Kalibracijska krivulja za 3-MPA u čistom moru, pH=8,2, SW metoda.

Usporedbom kalibracijskih pravaca dobivenih za sulfid i 3-MPA vidi se da je za istu koncentraciju, osjetljivost određivanja pri vremenu akumulacije od 120 s do 10 puta veća u slučaju sulfida, što također može biti prednost kod analitičkog određivanja smjese nepoznatog sastava. Povećanjem koncentracije 3-MPA raste i voltametrijski pik redukcije Hg-3-MPA kompleksa pri potencijalu od oko -0,6 V kako je prikazano na slici 17, što je iskorišteno za kreiranje kalibracijskog pravca prikazanog na slici 16.



Slika 17. Porast redukcijskog vala Hg-3-MPA u otopini čistog mora s povećanjem koncentracije 3-MPA pri vremenu akumulacije od 120 s, SW tehnika. Rastuće koncentracije 3-MPA: 5, 7, 10, 13, 16, 20, 26 × 10^{-9} mol dm^{-3}.

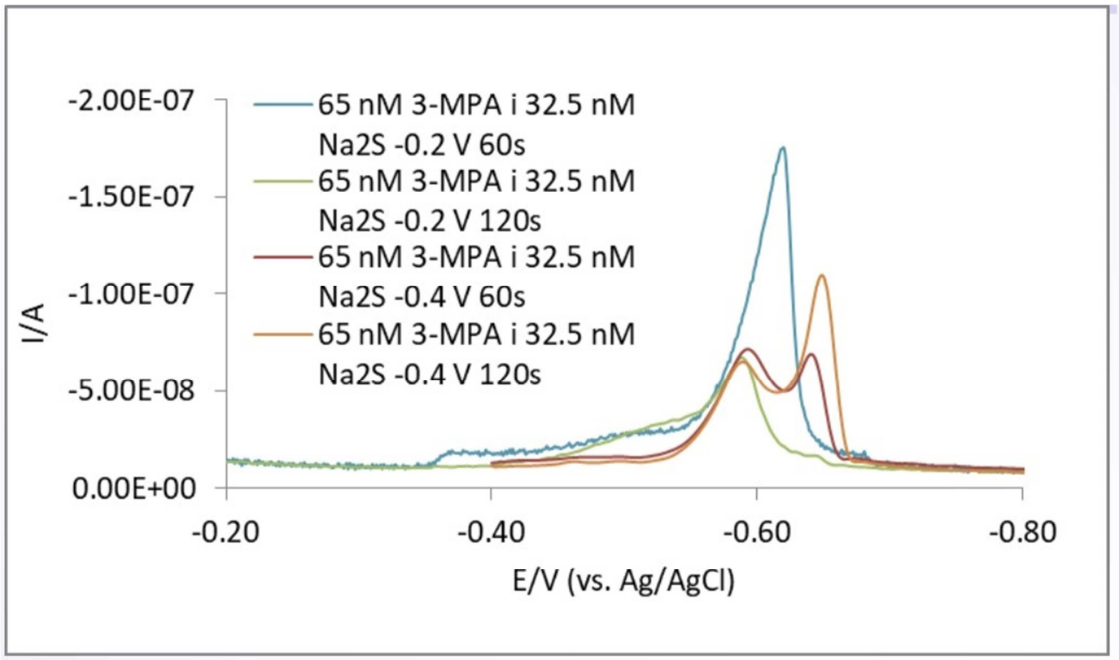
U slučaju 3-MPA također vrijedi efekt akumulacije, odnosno s dužim vremenom akumulacije dolazi do porasta voltametrijskog vala redukcije Hg-3-MPA kompleksa u ispitivanom području koncentracija (maksimalno 120 s akumulacije na početnom potencijalu). Na slici 18 prikazan je efekt akumulacije za koncentraciju od $2{,}05\times10^{-8}$ mol dm^{-3}za 0, 60, 120 i 300 s. Pri vremenu od 300 s pik više ne raste što upućuje da je pri tim uvjetima došlo do zasićenja tako da se duža vremena od 120 s akumulacije ne mogu pouzdano koristiti za kreiranje kalibracijskih pravaca pri sličnim ili višim koncentracijama 3-MPA koje rezultiraju strujom redukcije od oko 220 nA.



Slika 18. Efekt akumulacije kod otopine $2{,}05\times10^{-8}$ mol dm^{-3} na 300 sekunda 3-MPA, 0 s (crveno), 60 s (plavo), 120 s (crno), 300 s (zeleno isprekidano)

3.3. Voltametrija smjese 3-MPA i sulfida

Na slici 19 prikazani su voltamogrami smjese sastavljene od 65×10^{-9} mol dm^{-3} 3-MPA i 32×10^{-9} mol dm^{-3} sulfida u čistom moru dobiveni pri različitim potencijalima depozicije i akumulacije na početnom potencijalu. Iz prikazanog se može zamijetiti kako se depozicijom na potencijalu od -0,2 V dobiva jedan val koji predstavlja skupni (zajednički) val sulfida i 3-MPA, dok akumulacija na -0,4 V omogućava odvajanje zasebnih valova 3-MPA i sulfida pri čemu akumulacijom raste značajno jedino HgS redukcijski val. Zakiseljavanjem otopine smjese i propuhivanjem strujom dušika u kiselom, hlapivi sulfid moguće je izbaciti iz otopine, te ponovnim mjerenjem nakon vraćanja pH na početni (8,2) u otopini zaostaje samo redukcijski val Hg-3-MPA kompleksa, zelena krivulja na slici 19.

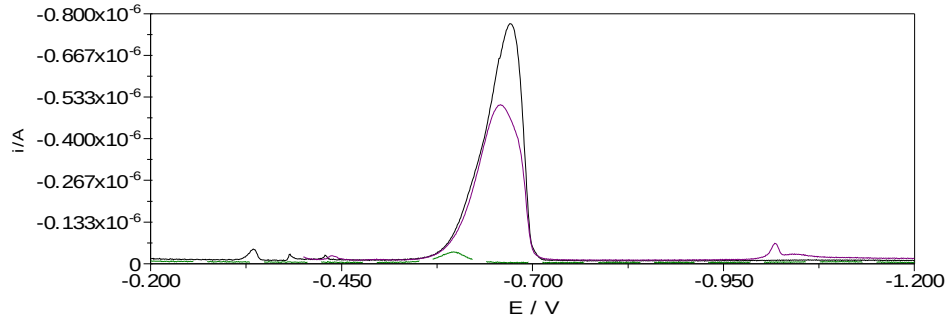


Slika 19. Voltamogrami smjese sulfida i 3-MPA u čistom moru, SW tehnika pri različitim vremenima akumulacije i različitim vremenima depozicije kao što je naznačeno na slici.

3.4. Ispitivanje uzorka Rogozničkog jezera

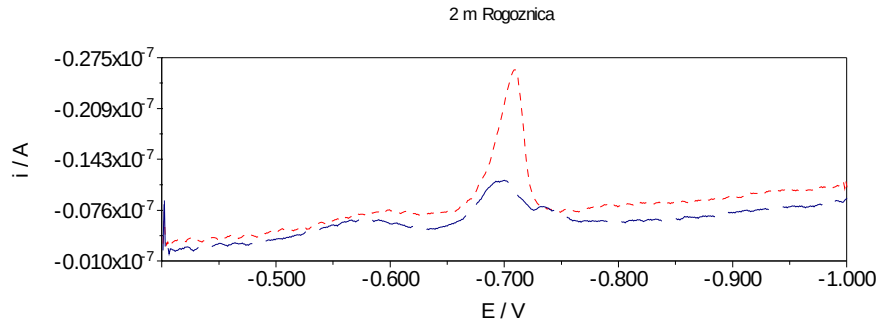
Uzorak iz Rogozničkog jezera je prirodni uzorak koji sadržava organske i anorganske sumporne spojeve. Mjerenjem uzorka uzetog s dubine od 7 m na različitim potencijalima depozicije E = -0,2 i E = -0,4 V dobiven je jedan voltametrijski val na potencijalu od oko -0,68 V. Mjerenjem razlike struje depozicijom na različitim potencijalima pokušala se procijeniti prisutnost (udio) anorganskog sumpora tj. sumpora koji stvara HgS (mjerenje na -0,4 V), odnosno organosumpornih vrsta sličnih 3-MPA (mjerenje na -0,2 V koje odgovara sumi anorganskih i organosumpornih vrsta). Na slici 20. prikazano je mjerenje uzorka pri vremenu akumulacije od 0 i 120 sekunda na potencijalima E = -0,2 i E = -0,4 V. Uzorak mjeren na na potencijalu od -0,2 V daje struju redukcije od 757 nA koja se može pripisati prisutnosti anorganskih i organskih sumpornih vrsta, odnosno mjerenjem na -0,4 V dobivena je struja od 496 nA (ljubičasta krivulja) koja odgovara prisutnosti uglavnom anorganskih vrsta. Dobivene struje prema baždarnom pravcu sulfida prikazanom na slici 14 odgovaraju koncentracijama sumpornih vrsta od 105×10^{-9} i 176×10^{-9} mol dm^{-3}. Niža koncentracija se može pripisati prisutnosti anorganskih sumpornih vrsta, u našem slučaju sulfida (voltametrijski val se znatno uklanjao propuhivanjem strujom dušika u kiselom), dok se

razlika između više i niže koncentracije može pripisati prisutnosti organosumpornih vrsta koje talože HgS na površini Hg elektrode.



Slika 20. Uzorak Rogozničkog jezera sa 7 m dubine mjeren pri akumulaciji 0 (zeleno), i 120 s na potencijalima -0,2 V (crna krivulja) i -0,4V (ljubičasta krivulja)

Mjerenjem uzorka Rogozničkog jezera uzetog s dubine od 2 m, na potencijalu od -0,2 V dobivena su dva voltametrijska vala na potencijalima od E=-0,58 i E=-0,68 V, slika 21. Prvi je pripisan prisutnosti organosumpornih vrsta tipa 3-MPA, dok je drugi s obzirom na položaj, oblik i ponašanje uslijed akumulacije od 120 s na -0,2 (crvena linija) i -0,4 V (plava linija) kao i djelomičnim uklanjanjem u kiselom, pripisan prisutnosti anorganskih sumpornih vrsta poput sulfida ali i organosumpornih vrsta koje talože HgS.



Slika 21. Uzorak s 2 m dubine Rogozničkog jezera mjeren pri akumulaciji od 120 s na potencijalu od –0,2 V (crvena linija) i -0,4 V (plava linija)

Iz kalibracijskih pravaca za 3-MPA i sulfid određena je koncentracija organosumpornih spojeva tipa 3-MPA koje su procijenjene na koncentraciju od $2{,}5\times10^{-9}$ mol dm^{-3}, odnosno sulfida prema valu mjerenom na -0,4 V u koncentraciji od 20×10^{-9} mol dm^{-3}, te organosumpornih spojeva koji talože HgS u koncentraciji od 30×10^{-9} mol dm^{-3} (razlika između mjerenja na -0,2 i -0,4 V).

4. RASPRAVA

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja organskih i anorganskih sumpornih spojeva na živinoj elektrodi korištenjem elektrokemijskih metoda cikličke voltametrije i pravokutnovalne voltametrije. Navedene elektronanalitičke metode odabrane su iz razloga što omogućuju proučavanje elektrokemijskih procesa koje se odvijaju pri vrlo niskim koncentracijama analita, pri čemu je pravokutnovalna voltametrija pokazala nekoliko puta bolju osjetljivost u odnosu na cikličku voltametriju. Elektrokemijsko određivanje sumpornih spojeva na živinoj elektrodi temelji se na snažnoj interakciji između sumpornih spojeva i Hg elektrode. Kao model za organosumporne vrste ispitan je 3-MPA dok je sulfid uzet kao tipičan model za anorganske spojeve sumpora. U slučaju određivanja anorganskih vrsta sumpora dolazi do dvoelektronske elektrooksidacije Hg na potencijalima pozitivnijim od -0,5 V te stvaranja netopljivog spoja HgS, koji se tijekom promjene potencijala u negativnom smjeru reducira pri potencijalu od oko -0,68 V ovisno o pH vrijednosti mora. Neki organosumporni spojevi kao što je i 3-MPA sa živom stvaraju kompleksni spoj koji se reducira u području potencijala od oko -0,44 do -0,65 V ovisno o koncentraciji spojeva i pH vrijednosti mora. Ova razlika u ponašanju 3-MPA u odnosu na sulfid omogućuje određivanje 3-MPA u smjesi sa sulfidom i drugim sumpornim spojevima koji u reakciji sa živom stvaraju netopljivi HgS, što je iskorišteno za određivanje navedenog spoja u uzorcima Rogozničkog jezera. Na samom početku pripremljene su otopine natrijeva sulfida u čistom moru u koncentracijskom području od $1{,}25\times10^{-9}$ do 2×10^{-7} mol dm^{-3}, te je provedeno njihovo voltametrijsko ispitivanje, pri čemu je ispitan i utjecaj vremena akumulacije od 0, 30, 60 i 120 sekunda. Na voltamogramima su vidljivi strujni pikovi na potencijalima od -0,68 V do -0,72 V. Iz dobivene visine strujnih pikova određene su vrijednosti struje redukcije koje su korištene za izradu kalibracijskog pravca ovisnosti koncentracije sulfida o struji redukcije (slika 14), koji je kasnije poslužio za određivanje koncentracije anorganskih spojeva sumpora u realnom uzorku Rogozničkog jezera. S povećanjem vremena akumulacije dolazi do rasta strujnog pika za istu koncentraciju sulfida, što je vidljivo iz slike 15 na kojoj su prikazani voltamogrami koncentracije sulfida od 200×10^{-9} mol dm^{-3} pri vremenima akumulacije od 0, 30, 60 i 120 sekunda. Identična ispitivanja provedena su i za modelne otopine mora u kojima je bio prisutan spoj 3-MPA u koncentracijama od $1{,}6\times10^{-9}$ do $5{,}0\times10^{-8}$ mol dm^{-3} pri čemu su na slici 17 prikazani dobiveni voltamogrami za koncentracije 3-MPA od 5, 7, 10, 13, 16 i $20{,}26\times10^{-9}$ mol dm^{-3}. Strujni pikovi zabilježeni su na potencijalima -0,6 do -0,65 V. Iz maksimuma redukcijskih pikova kompleksa Hg-3-MPA određene su vrijednosti struja redukcije te je napravljen kalibracijski

pravac ovisnosti koncentracije o vrijednosti struja redukcije (slika 16), pomoću kojeg se može odrediti koncentracija 3-MPA u realnom uzorku Rogozničkog jezera. Utjecaj vremena akumulacije na porast voltametrijskog vala redukcije Hg-3-MPA kompleksa vidljiv je na slici 18, koji je dobiven za otopinu mora u kojoj je koncentracija 3-MPA bila $2{,}05\times10^{-8}$ mol dm^{-3}. Može se vidjeti snažan porast visine vala pri vrijednostima vremena akumulacije od 60 i 120 sekunda nakon čega pik više ne raste što ukazuje da je došlo do zasićenja pa se vremena akumulacije duža od 120 sekunda ne mogu koristiti za kreiranje kalibracijskih pravaca. Nakon provedenih pojedinačnih elektrokemijskih ispitivanja sulfida i 3-MPA u modelnim otopinama čiste morske vode, pristupilo se voltametrijskim ispitivanjima smjese sastavljene od 65×10^{-9} mol dm^{-3} 3-MPA i 32×10^{-9} mol dm^{-3} sulfida (slika 19). Različita elektrokemijska osjetljivost na Hg elektrodi kao i položaj voltametrijskih valova redukcije Hg-3-MPA i HgS osnova je određivanja 3-MPA i sulfida u zajedničkoj smjesi. Promjena dodatnih eksperimentalnih uvjeta poput potencijala depozicije, različitih vremena akumulacije te promjena pH koja utječe na promjenu hlapivosti ispitivanih organosumpornih vrsta, pomažu u karakterizaciji smjese sumpornih spojeva u morskoj vodi. Sulfidi spadaju u hlapive sumporne vrste u kiselom pH, dok je 3-MPA nehlapiva vrsta u istim uvjetima. Depozicijom na potencijalu od -0,2 V dobiven je jedan val koji predstavlja skupni (zajednički) val sulfida i 3-MPA (plava linija), dok akumulacija na -0,4 V omogućava odvajanje zasebnih valova 3-MPA i sulfida pri čemu akumulacijom raste značajno jedino HgS redukcijski val što se vidi iz razlike visine drugog voltametrijskog pika pri potencijalu od oko -0,68 V (crvena i žuta linija). Snižavanjem pH vrijednosti otopine smjese i propuhivanjem strujom dušika u kiselom području, hlapivi sulfid je moguće ukloniti iz otopine, te ponovnim mjerenjem nakon vraćanja pH na početnu vrijednost od pH = 8,2 u otopini zaostaje samo redukcijski val Hg-3-MPA kompleksa (zelena krivulja na slici 19). Utvrđeni eksperimentalni uvjeti na modelima sulfida i 3-MPA testirani su na karakterizaciji odnosno utvrđivanju prisutnosti organosumpornih i anorganskih sumpornih vrsta u uzorcima Rogozničkog jezera pri čemu su uzorci mora uzeti s dubine od 2 i 7 metara. Uzorak s dubine od 7 m na različitim potencijalima depozicije E = -0,2 i E = -0,4 V dao je jedan voltametrijski val na potencijalu od oko -0,68 V (slika 20). Mjerenjem na potencijalu od -0,2 V dobivena je struja redukcija od 757 nA koja je pripisana prisutnosti anorganskih i organskih sumpornih vrsta u koncentraciji od 176×10^{-9} mol dm^{-3}, odnosno mjerenjem na -0,4 V dobivena je struja od 496 nA koja odgovara prisutnosti uglavnom anorganskih vrsta (sulfida) u koncentraciji od 105×10^{-9} mol dm-3. Iz razlike navedenih koncentracija procijenila se koncentracija organosumpornih vrsta koje talože HgS na površini Hg elektrode. U uzorcima uzetih na dubini od 2 m u jednom voltametrijskom skenu dobivena

su 2 voltametrijska vala pri potencijalima od oko E = -0,58 V i E= -0,68 V, (slika 21). Prvi je pripisan prisutnosti organosumpornih vrsta tipa 3-MPA, dok je drugi s obzirom na položaj, oblik i ponašanje uslijed akumulacije od 120 s na -0,2 V kao i djelomičnim uklanjanjem u kiselom, pripisan prisutnosti anorganskih sumpornih vrsta poput sulfida ali i organosumpornih vrsta koje talože HgS. Koncentracija organosumpornih spojeva tipa 3-MPA procijenjena je na $2{,}5\times10^{-9}$ mol dm^{-3}, odnosno koncentracija sulfida određena je kao 20×10^{-9} mol dm^{-3}. Organosumporni spojevi koji talože HgS prisutni su u koncentraciji od 30×10^{-9} mol dm^{-3}.

5. ZAKLJUČCI

1. Elektrokemijska istraživanja na živinoj elektrodi metodama pravokutnovalne voltametrije (SW) i cikličke voltametrije (CV) provedena u svrhu grube karakterizacije organskih i anorganskih vrsta sumpora u modelnim uzorcima smjese kao i prirodnih oksičnih i anoksičnih uzoraka Rogozničkog jezera. Sva mjerenja su provedena u čistom moru kao elektrolitu. Kao model za organosumporne vrste ispitivan je 3-MPA, dok je sulfid uzet kao tipičan model za anorganski tip sumpora.

2. Elektrokemijsko određivanje sumpornih spojeva na Hg elektrodi se temelji na snažnoj interakciji između sumpornih spojeva i živine elektrode. Osnovni princip je dvoelektronska elektrooksidacija Hg (uslijed interakcije sa S vrstama) na potencijalima pozitivnijim od -0,5 V, te stvaranje netopljivog HgS u slučaju anorganskih vrsta S, poput sulfida i elementarnog S, odnosno stvaranja kompleksa s Hg u slučaju nekih organosumpornih spojeva poput 3-MPA.

3. U koncentracijskom području otopina sulfida od $1{,}25\times10^{-9}$ do 2×10^{-7} mol dm^{-3} dobivena je linearna ovisnost između struje redukcije HgS i rastuće koncentracije sulfida u otopini, pri čemu je val redukcije HgS detektiran u području potencijala od -0,68 V do -0,72 V. Struja redukcije HgS raste s dužim vremenom akumulacije sulfida na Hg elektrodi.

4. Otopine 3-MPA ispitivane u moru su u koncentracijskom području od $1{,}6\times10^{-9}$ do $5{,}0\times10^{-8}$ mol dm^{-3}, u kojem je dobivena linearna ovisnost struje redukcije kompleksa Hg-3-MPA s rastućom koncentracijom 3-MPA u otopini. Val redukcije Hg-3-MPA

detektiran je u području potencijala od -0,6 do -0,65 V, a ovi o vremenu akumulacije 3-MPA te se kod dužih vremena povećava vrijednost struje redukcije. Takva linearna ovisnost dobivena je u području kalibracijskog pravca.

5. Različita elektrokemijska osjetljivost na Hg elektrodi kao i položaj voltametrijskih valova redukcije Hg-3-MPA i HgS osnova je određivanja 3-MPA i sulfida u zajedničkoj smjesi. Promjena eksperimentalnih uvjeta (potencijal depozicije, vrijeme akumulacije, pH vrijednost) utječe se na hlapivosti ispitivanih organosumpornih vrsta, što olakšava karakterizaciju ispitivane realne smjese sumpornih spojeva. Snižavanjem pH vrijednosti i propuhivanjem strujom dušika, iz smjese je moguće ukloniti hlapivi sulfid. Naknadnim mjerenjem uz povratak na početnu pH vrijednost od 8,2 u otopini zaostaje samo redukcijski val koji određuje Hg-3-MPA kompleks.

6. Uzorci Rogozničkog jezera predstavljaju realni sustav koji sadrži organske i anorganske sumporne spojeve čije su udjeli određeni mjerenjem pri različitim potencijalima depozicije i akumulacije na početnom potencijalu depozicije, kao i snižavanjem pH otopine. U uzorcima s 2 m dubine u jednom voltametrijskom skenu dobivena su 2 voltametrijska vala pri čemu je prvi pripisan prisutnosti organosumpornih vrsta tipa 3-MPA, dok je drugi pripisan prisutnosti anorganskih sumpornih vrsta poput sulfida ali i organosumpornih vrsta koje talože HgS. Koncentracija organosumpornih spojeva tipa 3-MPA procijenjena je na $2{,}5\times10^{-9}$ mol dm^{-3}, a koncentracija sulfida 20×10^{-9} mol dm^{-3}. Organosumporni spojevi koji talože HgS prisutni su u koncentraciji od 30×10^{-9} mol dm^{-3}.

7. Uzorak s dubine od 7 m na različitim potencijalima depozicije E = -0,2 i E = -0,4 V dao je jedan voltametrijski val na potencijalu od oko -0,68 V. Mjerenjem na potencijalu od -0,2 V dobivena je struja redukcija od 757 nA koja je pripisana prisutnosti anorganskih i organskih sumpornih vrsta u koncentraciji od 176×10^{-9} mol dm^{-3}, a mjerenjem na -0,4 V dobivena je struja od 496 nA koja odgovara prisutnosti uglavnom anorganskih vrsta (sulfida) u koncentraciji od 105×10^{-9} mol dm^{-3}. Iz razlike navedenih koncentracija procijenila se koncentracija organosumpornih vrsta koje talože HgS na površini Hg electrode.

6. LITERATURA

1. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=28478 (1. 11. 2018.)
2. *N. Krstulović, M. Šolić*, Mikrobiologija mora, Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, 2006.
3. *K. Kurić*, Procjena ekološke kvalitete morske vode u području Zadarske županije korištenjem CARLIT metode, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, biološki odsjek, 2017.
4. *J.E.G. Raymont*, Plankton and productivity in the ocean. vol. 1. Phytoplankton, 2nd edition, Pergamon Press, Oxford, 1980.
5. *T. Đakovac*, Učestalost i uvjeti nastajanja cvjetanja mora, izrazite hipoksije i anoksije u sjevernom Jadranu, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
6. *M. Šolić*, Ekologija mora, Interna skripta, Sveučilište u Splitu, Institut za oceanografiju i ribarstvo Split, 2005.
7. *L. Jacobs, S. Emerson, J. Skei*, Partitioning and transport of metals across the O_2/H_2S interface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway, Geochim. Cosmochim. Acta **49** (1985) 1433–1444.
8. *D. Klaveness*, Size structure and potential food value of the plankton community to Ostrea edulis L. in a traditional Norwegian "Østerspoll", Aquaculture **86** (1990) 231–247.
9. *G. Fallesen, F. Andersen, B. Larsen*, Life, death and revival of the hypertrophic Mariager Fjord, Denmark, J. Marine Syst. **25** (2000) 313– 321.
10. *T.-E. Ström, D. Klaveness*, Hunnebotn: a seawater basin transformed by natural and anthropogenic processes, Estuar Coast Shelf Sci. **56** (2003) 1177– 1185.
11. *B. Rasmussen, B.G. Gustafsson, A. Stockenberg, G. Ertebjerg*, Nutrient loads, advection and turnover at the entrance to the Baltic Sea, J. Marine Syst. **39** (2003) 43– 56.
12. *I. Ciglenečki, M. Carić, F. Kršinić, D. Viličić, B. Ćosović*, The extinction by sulfide-turnover and recovery of a naturally eutrophic, meromictic seawater lake, J. Marine Syst. **56** (2005) 29-44.
13. URL: https://geek.hr/znanost/clanak/zmajevo-oko-surovi-fenomen-jadrana/ (1. 11. 2018.)

14. URL: http://loverogoznica.eu/hr/zmajevo-oko/ (1. 11. 2018.)

15. *I. Ciglenečki, E. Bura-Nakić, M. Marguš*, Rogozničko jezero jedinstveni anoksični sustav na Jadranskoj obali, Hrvatske vode **21** (2013) 295-302

16. *H. M. Edenborn, N. Silverberg, A. Mucci, B. Sundby*, Sulfate reduction in deep coastal marine sediments, Mar. Chem. **21** (1987) 329-345.

17. *I. Ciglenečki, Z. Kodba, D. Viličić, B. Ćosović*, Sesonal Variation of Anoxic Conditions in the Rogoznica Lake, Croat. Chem. Acta **71** (1998) 217-232.

18. M. *Buljan*, Prvi nalazi sumporovodika (H_2S) u vodi Jadrana. Mornarički glasnik, **2** (1956) 207-214.

19. *F. Kršinić, M. Carić, D. Viličić, I. Ciglenečki*, The calanoid copepod Acartia italica Steuer, phenomenon in the small saline Lake Rogoznica (Eastern Adriatic coast), J Plankton Res. **22** (2000) 1441-1464.

20. *S. M. Sievert, R. P. Kiene, H. N. Schultz-Vogt*, The Sulfur Cycle, Oceanography **20** (2007) 117-123

21. *I. Ciglenečki-Jusić*, Specijacija sumpora u oksičnim i anoksičnim uvjetima u moru, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Institut Ruđer Bošković, 1997.

22. *S. Krčmar*, Biogeokemijski ciklusi, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju, 2011.

23. *M. O. Andreae*, The ocean as a source of atmospherilic sulfur compounds, u The role of air-sea exchange in geochemical cycling, (*P. Buat-Menard*, ur.), D. Reidel Publishing Company, 1986.

24. *R. D. Vetter, P.A. Matrai, B. Javor, J. O'Brien*, Reduced sulphur compounds in the marine environment, u Biogenic sulfur in the environment (*E.S. Saltzman, W.J. Cooper* ur.) American Chemicla Society, Washington DC, USA, 1989.

25. *W. G. Deuser*, Reducing environments, u Chemical Oceanography (J. P. Rilley, G. Skirrow, ur.) Vol. III 2nd edition, London, UK, 1975.

26. *H. M. Edenborn, N. Silverberg, A. Mucci, B. Sundby*, Sulfate reduction in deep coastal marine sediments, Mar. Chem. **21** (1987) 329-345.

27. *F. T. Manheim*, Interstitial waters od marine sediments, u Chemical Oceanography (J. P. Riley, R. Chester, ur.) Vol. VI, Academic Press, London, UK, 1976.

28. *A. J. B. Zhender*, Biology of anaerobic microorganismus, Wiley, New York, USA, 1988.

29. *D. Dyrssen*, Biogenic sulfur in two different marine environments, Mar. Chem. **28** (1989) 241-249.

30. *B. B. Jorgensen*, The sulfur cycle of a coastal marine sediment Limnol. Oceanogr. **22** (1977) 814-832.

31. *J. E. Barbash, M. Reinhardt*, Reactivity of sulfur nucleophiles towards halogenated organic compounds in neutral waters, u Biogenic sulphur in the environment (*E. S. Saltzman, W. J. Cooper*, ur.) American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1989.

32. *S. R. Richards, J. W. M. Rudd, C. A. Kelly*, Organic volatile sulfur in lakes ranging in sulfate and dissolved salt concentration over five orders of magnitude, Limnol. Ocenaogr. **39** (1994) 562-572.

33. *J. Overmann, J.T. Beaty, H.R. Krouse K. J. Hall*, The sulfur cycle in the chemocline of a meromictic salt lake, Limnol. Oceanogr. **41** (1996) 147-156.

34. *B. B. Jorgensen, J. G. Kuenen, Y. Cohen*, Microbial transformations of sulfur compounds in a stratified lake (Solar lake, Sinai), Limnol. Oceanogr. **24** (1979) 799-822.

35. *J. Boulegue, C. J. Lord, T. M. Church*, Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware, Geochim. Cosmochim. Acta **46** (1982) 453-464.

36. *R. Fancois*, A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis, Geochim. Cosmochim. Acta **51** (1987) 17.

37. *F. J. Millero*, The oxidation of H_2S in Framvaren Fjord, Limnol. Oceanogr., **36** (1991) 1007-1014.

38. *F. J. Millero*, The oxidation of H_2S in Black Sea waters, Deep-Sea Res. **38** (1991) 1139-1150

39. *J. Z. Zhang, F. J. Millero*, The chemistry of the anoxic waters in the Cariaco Trench. Deep-Sea Res. **40** (1993) 1023-1041.

40. *K. A. Pery, J. E. Kostka, G. W. Luther, K. H. Nealson*, Mediation of sulfur speciation by black sea facultative anaerobe, Science **259** (1993) 801-803.

41. *B. B. Jorgensen*, A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments, Science **249** (1990) 152-154.

42. *B. B. Jorgensen*, The sulfur cycle of fresh water sediment: role of thiosulphate, Limnol Oceanogr. **35** (1990) 1329-1342.

43. *B. B. Jorgensen, H. Fossing, C. O. Wirsen, H. W. Jannasch*, Sulfide oxidation in the Black Sea chemocline, Deep-Sea Res. **38** (1991) 1083-1103.

44. *K. Y. Chen. J. C. Morris*, Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O_2, Environ. Sci. Technol. **6** (1972) 529-537.

45. *G. W. Luther, T. M. Church, D. Powell*, Sulfur speciation and sulfide oxidation in the water column of the Black Sea, Deep-Sea Res. **38** (1991) 1121-1137.

46. *J. Radford-Knoery, G. A. Cutter*, Determination of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide species in natural waters using specialized collection procedures and gas cromatography with flame photometric detection, Anal. Chem. **65** (1993) 976-982.

47. *D. A. Dunnette*, Origin of hydrogen sulfide in dreshwaters sediments, u biogenic sulfur in the environment (E. S. Saltzman, W. J. Cooper, ur.) American Chemical Society, Washington DC., USA, 1989.

48. *K. Mopper, D. Kieber*, Distribution and biological turnover of dissolved organic compounds in the water column of the Black Sea, Deep-Sea Res. **38** (1991) 1021-1047.

49. *A. R. Despić, D. M. Dražić, O. Tatić-Janjić*, Osnovi elektrohemije, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Naučna knjiga Beograd, Srbija, 1970.

50. *J. G. Dick*, Electroanalytical techniques: principles and applications, u (J.R.J. Pare, J. M. L. Belanger, ur.) Instrumental methods in food analysis, Elsevier Science B.V. 1997.

51. Princeton Applied Research, Application note E-4 A review of techniques for electrochemical analysis, URL: https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application_note_e-4.pdf?la=en (26. 11. 2018.)

52. *W. S. Tait*, An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers & Scientists, Pair O Docs Publications, 1994.

53. *J. Wang*, Analitical electrochemistry, Wiley-VCH, New York, USA 2001.

54. *E. Generalić*, Polarografija, URL:https://www.periodni.com/enig/polarografija. html (27. 11. 2018.)

55. Eco Chemie B.V., User manual for electrochemical methods for Windows, version 4.9., Eco Chemie B.V. P.O. Box 851633508 AD Utrecht, Nizozemska, 2001.

56. *B. Nigović, S. Behetić*, Elektroanalitika u farmaciji, Farm. Glas. **63** (2007) 163-175.

57. *J. A. Turner, R. H. Abel, R. A. Osteryoung*, Normal pulse polarographic analysis based on mercury anodization: sulfide and iodide, Anal. Chem. **47** (1975) 1343-1347.

58. *G. W. Luther, A. E. Giblin, R. Varsolona,* Polarographic analysis of sulfur species in marine porewaters, Limnol. Oceanogr. **30** (1985) 727-736.

59. *I. M. Kolthoff, C. S. Miller*, Anodic waves involving electrooxidation of mercury at the dropping mercury electrode, J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 1405-1411.

60. *J. Heyrovsky, J. Kuta*, Principles of polarography, Czechoslovak Academy of Science, Prague, Čehoslovačka, 1965.

61. *G. W. Luther, E. Tsamakis*, Concentration and form of dissolved sulfide in the oxic water column of the ocean, Mar. Chem. **27** (1989) 165-177.

62. N. *Batina, I. Ciglenečki, B. Ćosović*, Determination of elemental sulphur, sulphide and their mixtures in electrolyte solution by a.c. voltametry, Anal. Chim. Acta **267** (1992) 157-164.

63. *H. H Van den Broek, C. E.Goewie,* J. *Struijs*, Polarographic and liquid chromatographic methods for the determination of sulfur residues on gropes and wheat, Anal. Chim. Acta 207 (1998) 305-310.

64. *L. M., Aleixo, S. Rath, O. E. S. Godinho, A. U. Ivaska,* Determination of total sulphur in ethanol by reduction using Raney nickel and detection by cathodic stripping voltammetry, Analyst **113** (1998) 1427-1429.