

Razvoj elektroanalitičkih metoda za određivanje i karakterizaciju nanočestica metalnih sulfida i elementarnog sumpora u vodenom okolišu

Marguš, Marija

Doctoral thesis / Disertacija

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:379389>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marija Marguš

**RAZVOJ ELEKTROANALITIČKIH METODA ZA
ODREĐIVANJE I KARAKTERIZACIJU
NANOČESTICA METALNIH SULFIDA I
ELEMENTARNOGA SUMPORA U VODENOM
OKOLIŠU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marija Marguš

**RAZVOJ ELEKTROANALITIČKIH METODA ZA
ODREĐIVANJE I KARAKTERIZACIJU
NANOČESTICA METALNIH SULFIDA I
ELEMENTARNOGA SUMPORA U VODENOM
OKOLIŠU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Marija Marguš

**DEVELOPMENT OF ELECTROANALYTICAL
METHODS FOR DETECTION AND
CHARACTERIZATION OF METAL SULPHIDE
AND SULPHUR NANOPARTICLES IN AQUATIC
ENVIRONMENT**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2016

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

RAZVOJ ELEKTROANALITIČKIH METODA ZA ODREĐIVANJE I KARAKTERIZACIJU NANOČESTICA METALNIH SULFIDA I ELEMENTARNOGA SUMPORA U VODENOM OKOLIŠU

Marija Marguš

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička cesta 54, 10000
Zagreb

Sažetak: Fizikalno-kemijska svojstva nanočestica (NČ), prvenstveno visoka reaktivnost, utječe na biodostupnost i sudbinu NČ u vodenom okolišu. Ovaj rad opisuje primjenu elektroanalitičkih metoda u određivanju i karakterizaciji NČ. Kronoamperometrijskim (CA) i voltametrijskim mjerenjima su detektirane NČ metalnih sulfida (MeS) i elementarnog sumpora (S^0) u modelnim sustavima. Na osnovu primijenjenog potencijala živine elektrode (Hg) određena je vrsta NČ MeS. Naboj detektiranih šiljastih signala u CA ovisi o dijametru NČ, dok frekvencija udara ovisi o udjelu NČ s dijametrom manjim od 200 nm. S CA je praćen proces aglomeriranja u ovisnosti o primijenjenim eksperimentalnim uvjetima. Kako bi se potvrdila elektroanalitička mjerenja na Hg elektrodi, provedena su mjerenja pri istim eksperimentalnim uvjetima metodama koje se standardno koriste u karakterizaciji NČ (DLS, NTA, AFM i EC-STM). Razvijena CA metoda je primijenjena za detekciju NČ u prirodnim euksiničnim vodenim sustavima.

Ključne riječi: nanočestice, kronoamperometrija, metalni sulfidi, sumpor, živina elektroda, mikroskopija

Rad sadrži: 145 stranica, 66 slika, 8 tablica i 100 literaturnih navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb

Mentori: Dr. sc. Irena Ciglencečki-Jušić, znanstvena savjetnica (IRB, Zagreb)
Prof. Dr. sc. Nikola Batina (UAM, Mexico City, Meksiko)

Ocjenjivači: Dr. sc. Dario Omanović, znanstveni savjetnik (IRB, Zagreb)
Dr. sc. Suzana Šegota, viša znanstvena suradnica (IRB, Zagreb)
Dr. sc. Tajana Preočanin, redovita profesorica (PMF, Zagreb)

Rad prihvaćen: studeni, 2016.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Doctoral Thesis

DEVELOPMENT OF ELECTROANALYTICAL METHODS FOR DETECTION AND CHARACTERIZATION OF METAL SULPHIDE AND SULPHUR NANOPARTICLES IN AQUATIC ENVIRONMENT

Marija Marguš

Ruder Bošković Institute, Division for Marine and Environmental Research, Bijenička cesta
54, 10 000 Zagreb

Abstract: Physico-chemical properties of nanoparticles (NPs), mainly high reactivity, affect their bioavailability and fate in aquatic environment. This work shows development of electroanalytical methods in detection and characterization of NPs. Chronoamperometry (CA) and voltammetry were used for detection of the metal sulphide (MeS) and sulphur (S⁰) NPs in modal solutions. Based on the applied potential of the working mercury electrode (Hg) it is possible to differentiate between MeS NPs. The charge of recorded spike like signals is related to NPs size, while signal frequency depends on the presence of the NPs smaller than 200 nm. With use of CA agglomeration processes under different experimental conditions were monitored. In order to confirm electrochemical measurements in parallel intercomparison measurements with methods used in the characterization of NPs (STM, AFM, DLS, NTA) were done under same experimental conditions. CA was applied in detection of the NPs in natural aquatic euxinic systems.

Keywords: nanoparticles, chronoamperometry, metal sulfides, sulphur, mercury electrode, microscopy

Thesis contains: 145 pages, 66 figures, 8 tables and 100 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: National and University Library of Zagreb, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb

Supervisors: Irena Ciglencečki-Jušić, PhD, senior researcher (IRB, Zagreb)
Nikola Batina, PhD, professor (UAM, Mexico City, Mexico)

Reviewers: Dario Omanović, PhD, senior research (IRB, Zagreb)
Suzana Šegota, PhD, senior research associate (IRB, Zagreb)
Tajana Preočanin, PhD, full professor (Faculty of Science, Zagreb)

Thesis accepted: November 2016.

Ovaj doktorski rad izrađen je u :

- *Laboratoriju za fiziku mora i kemiju vodenih sustava (bivši Laboratorij za fizičku kemiju vodenih sustava) Zavoda za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Irene Ciglencečki-Jušić*
- *Laboratoriju za nanotehnologiju i molekularno inženjerstvo, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Meksiko, pod vodstvom prof. dr. sc. Nikole Batine.*

Istraživanja u okviru ovog rada bila su financirana sljedećim projektima:

- *UKF projekt „Nanoparticles in aqueous environment: electrochemical, nanogravimetric, STM and AFM studies“ (UKF grant 62/10).*
- *HRZZ projekt „Sulphur and carbon dynamics in the marine and freshwater environment“ (IP-11-2013-1205, SPHERE).*
- *COST akcija ES1205 „Engineered Nanomaterials (ENMs) from wastewater treatment & stormwater to rivers”.*

Zahvale

Ovim putem prvenstveno se želim zahvaliti mojim mentorima dr.sc. Ireni Ciglencčki-Jušić i prof. Dr. sc. Nikoli Batini koji su mi omogućili izradu interesantne doktorske disertacije. Zahvaljujem se na svojoj pomoći, savjetima i iskustvima koja su mi pomogla da usvojim sva znanja i vještine neophodne za izradu ove disertacije.

Zahvaljujem se članovima povjerenstva za ocjenu i javnu obranu doktorske disertacije na vremenu koje su izdvojili, te na komentarima i savjetima koji su pomogli u oblikovanju doktorske disertacije i doprinijeli njenoj kvaliteti.

Hvala svim kolegama iz Laboratorija za fiziku mora i kemiju vodenih sustava, kao i djelatnicima Morske postaje Martinska na svim zajedničkim trenutcima koje smo proveli tijekom ovih godina u prijateljskoj atmosferi. Hvala dr.sc. Elviri Buri-Nakić na svim savjetima i diskusijama koje smo vodile tijekom zajedničkoga rada na Martinskoj, te uzorkovanjima i putovanjima koja samo odradile uz veliki entuzijazam. Zahvaljujem se Milanu Čankoviću, Nuši Cukrov i dr.sc. Nevenu Cukrovu na svim zajedničkim danima provedenim na Martinskoj, na njihovim savjetima i podršci u radu. Želim se zahvaliti dr.sc. Dariji Jurašin na zajedničkom radu, te mjerenjima i interpretaciji rezultata DLS analize. Hvala Ivani Cohi na zajedničkom radu i diskusiji rezultata.

Hvala svim kolegama i dr.sc. Nikoli Batini s obitelji, koji su me primili i od srca pružili ugodnu sredinu za rad u dalekom Meksiku. Velika im hvala za vrijeme i trud koji su uložili da mi prenesu svoj znanja vezana uz mikroskopske tehnike i njihovu primjenu u analizi nanočestica. Zahvaljujem se dr.sc. Ruth Ferreira Domingos koja me u okviru stipendije COST akcije ES1205, primila u svoj laboratorij i omogućila da napravim mjerenja koja su dio ove disertacije. Želim se zahvaliti i svim dragim kolegama koji su bili gosti Morske postaje Martinska, od kojih sam imala priliku učiti i provesti s njima ugodne trenutke.

Povrh svega želim se zahvaliti mojim roditeljima Miri i Dragi na bezuvjetnoj ljubavi i potpori u svim životnim trenutcima. Veliko hvala Elvisu na strpljenju i podršci tijekom zajedničkih godina. Veliko hvala mojoj obitelji i svim prijateljima na podršci i što dijele svoje živote sa mnom.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj i opseg rada.....	2
1.2. Osnovne karakteristike nanomaterijala i NČ.....	2
1.2.1. Definicija nanomaterijala i NČ.....	3
1.2.2. Klasifikacija nanočestica i osnovna svojstva.....	4
1.3. Nanočestice u okolišu.....	5
1.3.1. Nanočestice u euklidičnim sredinama.....	7
1.4. Formiranje i stabilnost nanočestica u vodenom okolišu.....	8
1.4.1. Električni međupovršinski sloj ili električni dvosloj.....	10
1.4.2. Van der Waalove sile.....	11
1.4.3. Elektrostatske sile.....	12
1.4.4. Sterička interakcija.....	12
1.4.5. Interakcija među česticama.....	13
1.5. Metode karakterizacije NČ.....	16
1.5.2. Elektrokemijske metode.....	16
1.5.2.1. Voltametrijske tehnike.....	18
1.5.2.2. Kronoamperometrija.....	25
2. Eksperimentalni dio.....	25
2.1. Kemikalije i otopine.....	25
2.1.1. Priprava disperzija NČ.....	27
2.2. Prirodni sustavi i uzorci.....	27
2.2.1. Uzorci Rogožničkog jezera.....	27
2.2.2. Uzorci Pavin jezera.....	29
2.3. Metodologija rada.....	30
2.3.1. Elektrokemijska mjerenja.....	30
2.3.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS).....	32
2.3.3. Nanoparticle Tracking Analysis (NTA).....	34
2.3.4. Mikroskopija atmoske sile (AFM).....	35
2.3.5. Elektrokemijska tunelirajuća skenirajuća mikroskopija (EC-STM).....	37
2.3.6. Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima (HR-XPS).....	38
3. Rezultati.....	38
3.1. Istraživanje sumpornih specija voltametrijskim tehnikama.....	38
3.1.1. Voltametrijsko istraživanje otopljenih reduciranih sumpornih specija.....	38
3.1.2. Voltametrijsko istraživanje u otopinama zasićenim metalnim sulfidima.....	41

3.2. Kroanoamperometrijska istraživanja disperzija NČ metalnih sulfida	50
3.2.1. Utjecaj primijenjenog potencijala na kroanoamperometrijski odziv disperzija NČ MeS	50
3.2.2. Utjecaj koncentracije NČ u disperziji na kroanoamperometrijski odziv disperzija NČ MeS	55
3.2.3. Utjecaj starenja disperzija NČ na kroanoamperometrijski odziv	59
3.2.4. Utjecaj ionske jakosti i sastava elektrolita na kroanoamperometrijski odziv disperzija NČ Ag ₂ S i FeS	63
3.2.5. Utjecaj dodatka organske tvari na kroanoamperometrijski odziv disperzija NČ Ag ₂ S	65
3.2.6. Utjecaj pH vrijednosti na kroanoamperometrijski odziv disperzija NČ Ag ₂ S	66
3.3. Kroanoamperometrijska detekcija NČ elementarnoga sumpora	67
3.4. Istraživanje NČ Ag ₂ S primjenom tzv. klasičnih metoda koje se koriste za detekciju i karakterizaciju NČ	69
3.4.1. Određivanje veličine NČ primjenom DLS	69
3.4.2. Određivanje elektroforetske mobilnosti NČ MeS	77
3.4.3. Određivanje veličine NČ primjenom NTA	77
3.4.4. Određivanje veličine NČ FeS s mikroskopijom atomskih sila (AFM)	82
3.4.5. <i>In-situ</i> prećenje interakcije i NČ FeS i Au(111) elektrode primjenom EC-STM	85
3.4.6. Određivanje elementarnog sastava uzorka koji su elektrokemijski pripremljeni u prisutnosti NČ FeS s HR-XPS	87
3.5. Prirodni uzorci iz euksiničnih vodenih sustava	89
3.5.1. Primjena kroanoamperometrijske metode u detekciji NČ u prirodnim uzorcima	91
3.5.2. Primjena AFM u karakterizaciji uzorka Rogožničkog jezera	98
3.6. Primjena kroanoamperometrije u interkomparacijskom mjerenju nanočestica Au u nepoznatim modelnim uzorcima	102
4. Rasprava	107
4.1. Istraživanje sumpornih specija voltametrijskim tehnikama	107
4.1.1. Sulfid	107
4.1.2. Polisulfidi	108
4.1.3. Metalni sulfidi	108
4.2. Kroanoamperometrijska istraživanja NČ disperzija MeS i S ⁰ u modelnim otopinama	113
4.2.1. Metalni sulfidi	114
4.2.2. Elementarni sumpor	118
4.3. Istraživanje NČ MeS primjenom tzv. klasičnih metoda koje se koriste za detekciju i karakterizaciju NČ	119
4.3.1. DLS i NTA u karakterizaciji NČ Ag ₂ S	119
4.3.2. AFM u karakterizaciji NČ FeS	121
4.3.3. EC-STM u karakterizaciji NČ FeS	122
4.3.4. HR-XPS u karakterizaciji NČ FeS	123

4.4 Prirodni sustavi.....	124
4.5 Interkomparacijska mjerenja	126
5. Zaključak.....	130
6. Literatura	135
7. Životopis.....	143

1. UVOD

1.1. Cilj i opseg rada

Cilj ovog rada je razvoj elektroanalitičke metode za detekciju i karakterizaciju NČ metalnih sulfida i elementarnoga sumpora u vodenom okolišu. Poseban naglasak je bio na razvoju kronoamperometrijskih mjerenja na živinoj elektrodi za karakterizaciju odabranih NČ (FeS, Ag₂S, PbS, CdS, S⁰), budući da je kronoamperometrija uspješno primijenjena za detekciju NČ metala i metalnih oksida u modelnim otopinama na krutim mikroelektrodama. Primjena živine elektrode u detekciji sumpornih specija, uključujući NČ, zasniva se na jakom afinitetu žive prema sumporu. Razvoj metode započet je primjenom cikličke voltametrije u karakterizaciji otopljenih i partikularnih sumpornih specija, uključujući i NČ metalnih sulfida. U radu su primijenjena koronoamperometrijska mjerenja u disperzijama u kojima dolazi do precipitacije NČ metalnih sulfida i elementarnoga sumpora. Budući da je cilj detekcija i karakterizacija NČ u vodenom okolišu, u radu su mijenjani parametri koji utječu na transformaciju NČ u okolišu (ionska jakost, ionski sastav, brojčana koncentracija NČ, prisutnost organske tvari), te je ispitatan njihov mogući utjecaj na elektrodne procese. U svrhu potvrde kronoamperetrije kao metode u istraživanju NČ, u radu su primijenjene i metode koje se uobičajeno koriste u karakterizaciji NČ. Provedena su istraživanja metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti i *nanoparticle tracking analysis* koje omogućuju određivanje veličine NČ i praćenje procesa aglomeriranja pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Primijenjene su i mikroskopske tehnike, konkretno mikroskopija atomskih sila za određivanje veličine NČ pri različitim eksperimentalnim uvjetima. Interakcija između NČ FeS i zlatne elektrode u ovisnosti o potencijalu radne elektrode u otopini elektrolita, ispitana je *in-situ* s primjenom elektrokemijske tunelirajuće oslikavajuće mikroskopije. Kako bi se potvrdilo koja je od specija prisutna na određenom potencijalu tijekom interakcije između NČ FeS i zlatne elektrode, primijenjena je spektroskopija rendgenskim fotoelektronima. Nadalje, kronoamperometrijska mjerenja razvijena na modelnim sustavima testirana su na prirodnim uzorcima kako bi se ispitala mogućnost primjene metode u karakterizaciji odabranih NČ, kao i drugih sa sličnim ponašanjem na Hg elektrodi, u uvjetima koji su relevantni za vodeni okoliš, gdje se prisutnost tih NČ može i očekivati.

1.2. Osnovne karakteristike nanomaterijala i NČ

Primjena NČ i nanomaterijala u komercijalnim proizvodima je u stalnom porastu zbog specifičnih karakteristika koje posjeduju. Porast primjene nanomaterijala rezultira namjernim ili slučajnim otpuštanjem NČ u okoliš, te porastom njihove brojčane koncentracije. NČ prirodnog porijekla sastavni su dio okoliša, ali s otpuštanjem umjetno sintetiziranih NČ postoji određena zabrinutost da će se s porastom udjela NČ u okolišu početi ponašati kao zagađivala (Hochella i sur, 2015; Sharma i sur). Velika reaktivnost NČ i njihova tendencija da smanje svoju visoku Gibbsovu energiju ukazuju da će se u okolišu veoma lako transformirati (Lead i Wilkinson, 2006; Christian i sur, 2008; Delay i Frimmel, 2012). Da bi se mogao procijeniti utjecaj NČ na okoliš potrebno je razviti analitičke metode koje će omogućiti njihovu detekciju i karakterizaciju u uvjetima relevantnim za okoliš, te pratiti procese transformacije u okolišu.

Analitičke metode za detekciju NČ su kompleksne, a za kvantitvno određivanje NČ i ostalih parametara koji utječu na njihovu transformaciju u okolišu potrebno je primijeniti više komplementarnih analitičkih metoda. Daljnji razvoj jednostavnih, efikasnih i jeftinih analitičkih metoda neophodan je da bi se produbilo razumijevanje ponašanja NČ u okolišu, te predvidjeli potencijalni negativni efekti na okoliš.

1.2.1. Definicija nanomaterijala i NČ

Europska komisija definira nanomaterijale kao prirodne, incidentne ili proizvedene (umjetno sintetizirane) materijale koji sadrže čestice, bilo pojedinačne ili čestice vezane u agregatima ili aglomeratima gdje $\geq 50\%$ čestica ima barem jednu vanjsku dimenziju u rasponu veličine od 1 do 100 nm. NČ su definirane kao čestice koje imaju tri dimenzije u području veličina od 1 nm do 100 nm. Po definiciji NČ imaju sve tri dimenzije < 100 nm što isključuje NČ koje imaju dvije dužine manje od 100 nm i jednu dimenziju na mikro skali, ali posjeduju svojstva karakteristična za NČ. U tu skupinu pripadaju ugljikove cjevčice, nanovlakna i drugi materijali. Kada su NČ dispergirane u homogenom mediju zbog svojih dimenzija i svojstva predstavljaju najfiniju frakciju koloida koji su heterogena smjesa najmanje dviju tvari, od kojih je jedna prisutna kao homogeni medij, a druga je u njoj dispergirana u obliku sitnih čestica.

1.2.2. Klasifikacija NČ i osnovna svojstva

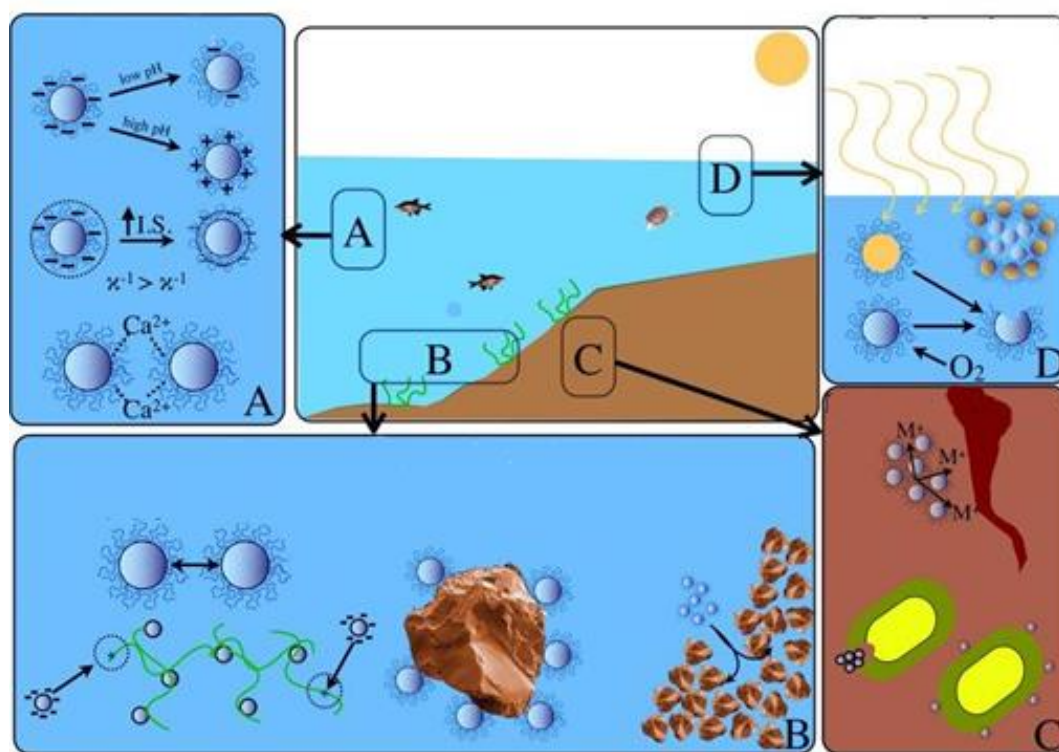
NČ se najčešće dijele po porijeklu na prirodne i umjetno sintetizirane. Prirodne NČ su zastupljene u našem okolišu. Nastaju nizom mehaničkih i kemijskih procesa. Obzirom na način postanka prirodne NČ mogu biti organskoga i anorganskoga porijekla. Anorganske NČ nastaju procesima trošenja stijena, autigenezom - *in-situ* izlučivanjem minerala, geotermalnom i hidrotermalnom aktivnošću, djelovanjem vjetra (aerosol), procesom gorenja i sl. Utvrđeno je da anorganske NČ mogu nastati u vodenom okolišu i interakcijom između iona metala s prirodnom organskom tvari. Tako se Ag^+ ion može u prisutnosti prirodne organske tvari reducirati i dovesti do formiranja NČ Ag (Akaighe i sur., 2011). Pod utjecajem sunčevog zračenja moguća je fotokemijska redukcija iona srebra i zlata što dovodi do formiranja NČ (Sharma i sur., 2009). Metabolizam određenih bakterija može za posljedicu imati formiranje anorganskih NČ (Sharma i sur., 2009). U anaerobnim sredinama koje su bogate reduciranim sumpornim specijama (hidrotermalni izvori, sediment, stratificirana jezera, otpadne vode i sl.) dolazi do interakcije metala sa sulfidom i formiranja NČ metalnih sulfida (Lewis, 2010; Kim i sur., 2010; Kaegi i sur., 2011). NČ organskog porijekla su makromolekule (proteini, polisaharidi, lipidi, DNK i sl.) koje imaju nanometarske veličine, a nastaju direktnim otpuštanjem u okoliš od strane organizma ili degradacijom organske tvari u okolišu (humusna ili fulvična kiselina).

Umjetno sintetizirane NČ, prvenstveno NČ metala, metalnih oksida (Me_xO_y), ugljikove NČ i kvantne točke (engl. *quantum dots*) su zbog svojih specifičnih svojstava (povećane reaktivnosti, optičkih svojstava, vodljivosti, magnetičnosti i sl.) od velikog interesa u znanstvenim istraživanjima. Sintetizirane NČ se primjenjuju u raznim granama industrije (katalizi, pročišćavanju otpadnih voda, razvoju elektronike, razvoju senzora i sl.), ali i u brojnim komercijalnim proizvodima.

Najjednostavnije obrazloženje razlike mnogih fizikalnih svojstava NČ u usporedbi s makroskopskim uzorcima istog materijala, je činjenica da NČ imaju znatno veći broj površinskih atoma u odnosu na volumen (Lyklema, 2005a). Površinski atomi posjeduju veću energiju nego atomi u unutrašnjosti materijala što dovodi do povećane reaktivnosti. Činjenica da energije kvantnih stanja ovise o dimenzijama sistema je fizikalna osnova nanotehnologije. Gravitacijska sila kao funkcija mase i udaljenost postaje zanemariva, dok Van der Waalsove i elektrostatske sile postaju dominantne i uvjetuju stabilnost NČ u vodenom okolišu (Lead i Wilkinson, 2006; Lyklema, 2005a).

1.3. NČ u okolišu

Da bi se razumjelo ponašanje NČ u vodenom okolišu potrebno je definirati koji su parametri odgovorni za njihovu stabilnost, a samim time utječu na transformaciju i sudbinu NČ u vodenom okolišu. Za stabilnost NČ u disperziji bitan je odnos između odbojnih i privlačnih sila. Privlačne sile koje utječu na NČ su Van der Waalsove sile, dok su odbojne sile uglavnom elektrostatske prirode. Površinski naboj ovisi o odnosu između odbojnih i privlačnih sila o kojem ovisi stabilnost NČ kod određenih uvjeta, dakle svi parametri koji utječu na promjenu površinskog naboja utječu na njihovu stabilnost.

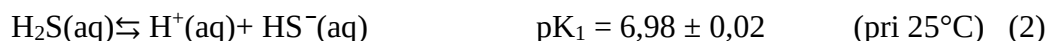


Slika 1. Interakcije NČ u vodenom okolišu: a) pri promjeni pH vrijednosti i sastava sustava, b) odvijanja reakcija heteroaglomeracije i depozicije, c) biološka interakcija, d) transformacija NČ (Izvor: www.dl.sciencesocieties.org)

NČ imaju tendenciju da smanje svoju visoku površinsku energiju koja je uzrok njihove termodinamičke nestabilnosti, smanjenjem slobodne površinske energije procesima agregiranja i aglomeriranja (Lead i Wilkinson, 2006; Lyklema, 2005a; 2005b). Zbog svoje visoke reaktivnosti NČ se mogu vrlo lako transformirati u kompleksnom vodenom okolišu kroz niz mehanizama (Slika 1): otapanjem NČ, modifikacijom površine NČ, odvijanjem procesa aglomeriranja ili agregiranja, interakcijom s organskom tvari, transformacijom pod utjecajem bakterijske aktivnosti, te procesima adsorpcije – desorpcije na površini NČ.

1.3.1. NČ u euksiničnim sredinama

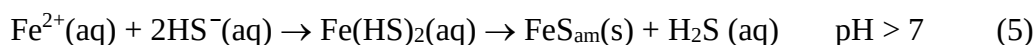
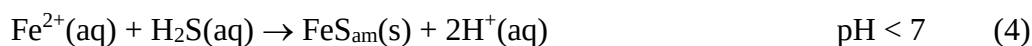
U anaerobnoj sredini dolazi do redukcije sulfata kroz niz abiotičkih i biotičkih mehanizama, te do stvaranja prvenstveno $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ koja je slaba diprotionska kiselina. Otapanje i disocijacija $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ se može prikazati sljedećim reakcijama (Davison, 1980; Licht i sur., 1990; Sun i sur., 2008; Lewis i sur., 2010):



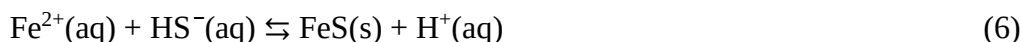
U vodenim sustavima $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ je uglavnom zastupljen u obliku HS^- iona, dok ravnotežna raspodjela specija ovisi o pH vrijednosti (Davison, 1980; Sun i sur., 2008).

U prirodnim euksiničnim sredinama, sredinama sa slobodnim HS^- u vodenom stupcu, koje su pri tome bogate i redoks osjetljivim kao i ostalim metalima u tragovima, očekuje se formiranje NČ metalnih sulfida (MeS). Prijelazni metali, odnosno njihovi ioni (Cd , Cu , Fe , Zn , Ag , itd.), posjeduju veliki afinitet prema sumpornim specijama i također stvaraju sulfide MeS (Stumm i Morgan, 1970; Lewis i sur., 2010). Tako je u euksiničnim sredinama specijacija ovih metala određena stabilnošću njihovih kompleksa sa sulfidnim ionima, polisulfidnim ionima i organskim sumpornim specijama. U prirodnom okolišu gdje vladaju euksinični uvjeti, zbog visokog afiniteta sulfidnih iona prema prijelaznim metalima dolazi do formiranja velikog broja minerala koji u svojoj strukturi imaju sumpor i mogu se naći u okolišu kao komponente sedimenta, euksiničnog vodenog stupca ili u blizini hidrotermalnih izvora. Metalni sulfidi mogu stabilizirati sulfide (Sukola i sur., 2005) i određene reducirane forme metala u oksidnoj sredini, te tako utjecati na specijaciju i biodostupnost metala i sulfidnih specija.

Željezo kao najzastupljeniji prijelazni metal na Zemlji, osjetljiv na redoks uvjete u okolišu, sudjeluje u formiranju minerala koji u svojoj kristalnoj rešetci sadrže Fe^{2+} i S^{2-} u raznim omjerima, te formiraju makiavit, pirotit, gregit i pirit (Stumm i Morgan, 1970). Prit (FeS_2) je jedina termodinamički stabilna faza (Rickard, 1995), dok će precipitacijom u vodenoj otopini nastati u prvoj fazi amorfni FeS (FeS_{am}) koji će se dalje transformirati u pirit (Rickard, 1995; 1997; 2006):

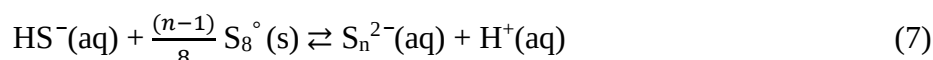


Taloženje FeS jako je ovisno o pH vrijednosti otopine:



Ag₂S se formira u okolišu hidrotermalnog aktivnošću, uslijed interakcije između Ag⁺ i sulfidnih specija. Ag₂S može nastati u vodenom stupcu i sedimentu vodenih sustava, gdje u prisutnosti Ag⁺ iona u anoksičnim uvjetima bogatim vodikovim sulfidom dolazi do stvaranja Ag-S specija (AgSH⁰, Ag organosumporni kompleksi) (Bell i Kramer, 1999). Porast primjene NČ Ag u raznim komercijalnim proizvodima i granama industrije zbog antibakterijskih svojstava dovodi do porasta udjela NČ Ag i koncentracije Ag⁺ u okolišu (Benn i sur., 2010). S obzirom na sve veću prisutnost NČ Ag u vodenom okolišu, procesi sulfidizacije NČ Ag su vrlo važan izvor nastajanja NČ Ag₂S (Thalmann i sur., 2014; Kim i sur., 2010; Kaegi i sur., 2011). Zbog jakog afiniteta Ag prema sumpornim specijama, NČ Ag koje se koriste tijekom remedijacije vode, vrlo lako se transformiraju u Ag₂S u anaerobnim sulfidnim uvjetima. Prema literaturi NČ Ag mogu reagirati sa sulfidom i formirati NČ Ag₂S kroz dva različita mehanizma (Dale i sur., 2013). Prvi mehanizam obuhvaća direktnu sulfidizaciju površine NČ Ag u prisutnosti reduciranih sumpornih specija. U drugom mehanizmu, prvi korak je otapanje NČ Ag, odnosno oksidacija površinskih Ag atoma i formiranje Ag⁺ iona koji zatim reagira s HS⁻ i precipitira u formi NČ Ag₂S.

U prirodnim anoksičnim i euksiničnim sredinama najzastupljeniji intermedijeri u oksidaciji sulfida u ciklusu sumpora su elementarni sumpor, tiosulfat i sulfit (Helz, 2014). Zbog izrazite hidrofobnosti, otopljeni elementarni sumpor u prirodnim vodama prisutan je u niskim koncentracijama kao S₈(aq), te se može vezati na prisutnu organsku tvar ili transformirati u koloidni sumpor S₈(s) (Bura-Nakić i sur., 2009a). U anaerobnim uvjetima elementarni sumpor nalazi se u polisulfidima, politionatima, organskim polisulfidima i organskim polisulfanima (Helz, 2014). Od navedenih specija jedino polisulfidi značajno doprinose određivanju ukupne koncentracije elementarnog sumpora u prirodnim vodama. Polisulfidi u svojoj strukturi sadrže jedan S²⁻ i (n-1) S⁰. Do formiranja polisulfida dolazi kada je uz elementarni sumpor prisutan i slobodan sulfidni ion prema reakciji 7:



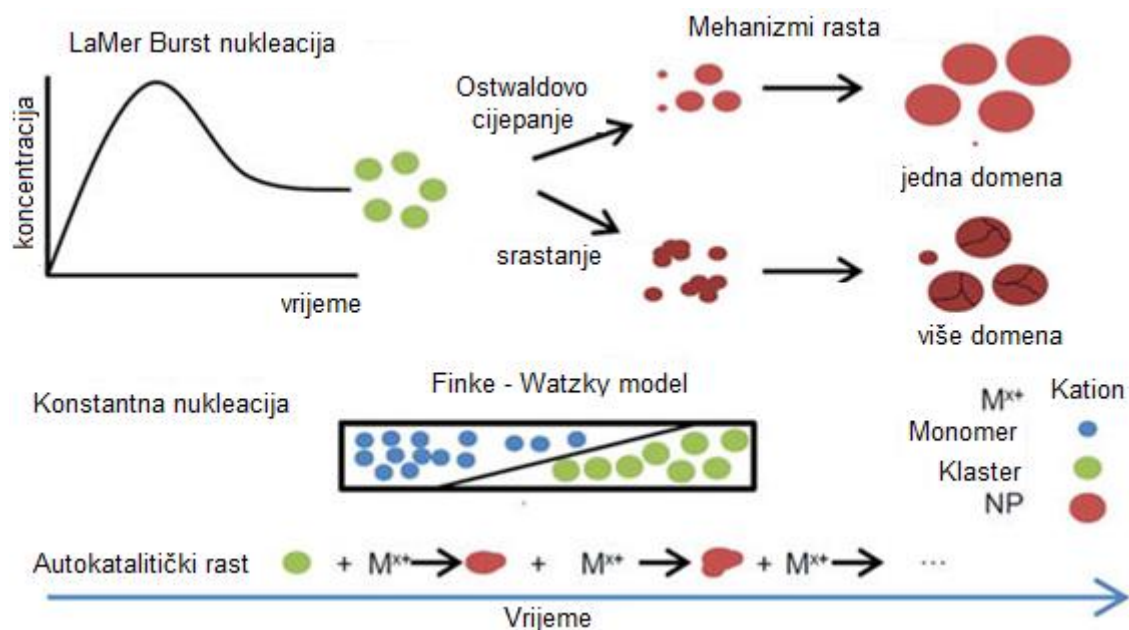
Specijacija S_n^{2-} u prirodnim vodama uvjetovana je koncentracijom sulfida, elementarnog sumpora i pH vrijednosti sustava (Helz, 2014). Zakiseljenjem otopine polisulfida ($pH = 2$) dolazi do raspada molekule polisulfida i taloženja elementarnog sumpora u formi NČ $S_8^0(s)$.

1.4. Formiranje i stabilnost NČ u vodenom okolišu

Formiranju NČ prethodi proces nukleacije, odnosno stvaranje najmanjih kristalnih jezgri čiji je daljnji rast termodinamički povoljan. Da bi došlo do nukleacije potrebno je zadovoljiti konstantu produkta topljivosti, odnosno otopina mora biti zasićena s obzirom na odgovarajuću krutu fazu, što rezultira formiranjem klastera koji rastu procesom srastanja i formiraju nukleus. Da bi formirani nukleusi bili stabilni potrebno je prekoračiti određenu aktivacijsku energiju koja ovisi o promjeni Gibbsove slobodne energije formiranja nove površine.

LaMerov (LaMer i Dinegar, 1950; LaMer, 1952) mehanizam razdvaja fazu nukleacije od faze rasta već formiranih nukleusa (Slika 2). Prema LaMeru proces nukleacije i rasta se može podijeliti u tri faze: (I) brzi porast monomera u otopini, (II) brzo formiranje nukleusa tijekom *burst* nukleacije što smanjuje koncentraciju monomera do one koja je ispod koncentracije potrebne za formiranje novih nukleusa, (III) rast formiranih nukleusa difuzijom preostalih monomera u otopini.

Rast čestica može se odvijati i drugim mehanizmima (Thanh i sur., 2014; Polte, 2015). Jedan od mehanizama je Ostwaldovo cijepanje kod kojeg dolazi do rasta većih čestica u disperziji na račun manjih čestica čiji se broj smanjuje. Manje čestice prisutne u disperziji se lakše otapaju zbog razlike u topljivosti uvjetovane veličinom i omogućuju rast većih čestica. Moguć je i mehanizam u kojem dolazi do istovremene nukleacije i rasta koji su demonstrirali Finke-Watzky (Watzky i Finke, 1997; Thanh i sur., 2014), zatim orijentirano prijanjanje, srastanje, i slični dosada opisani mehanizmi u literaturi (Thanh i sur., 2014; Polte, 2015).



Slika 2. Shematski prikaz mehanizma nukleacije i rasta NČ (Thanh i sur., 2014)

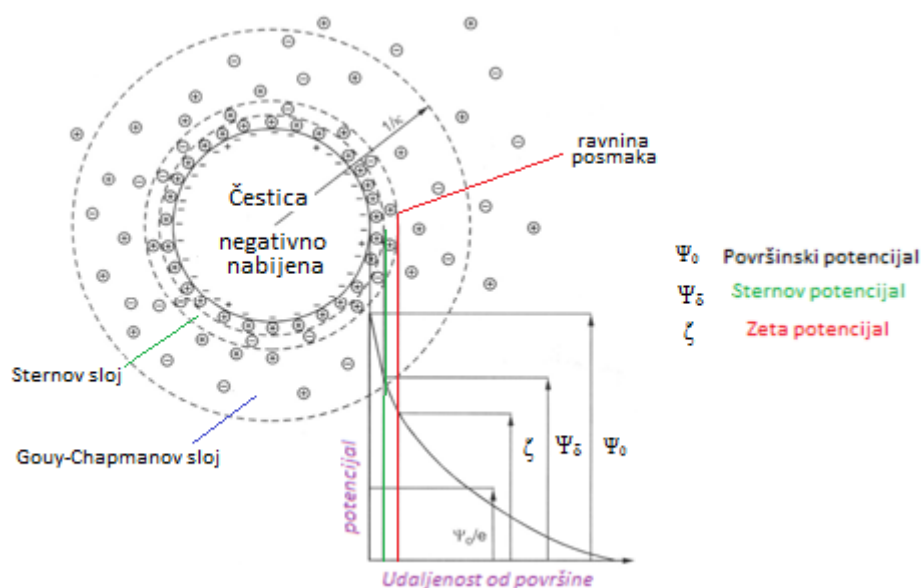
Tijekom rasta NČ treba razlikovati procese:

- **aglomeraciju** - kontakt dispergiranih primarnih čestica koji dovodi do povezivanja slabim fizikalnim međudjelovanjima, a njihova površina gotovo je jednaka sumi površina primarnih čestica. Upotrebom vanjske sile aglomerati se mogu raspršiti na primarne čestice.
- **agregaciju** – kontakt dispergiranih primarnih čestica koji dovodi do povezivanja kemijskim vezama. Čestice koje tvore agregate ne mogu se ponovo raspršiti jer se formira zajednička kristalna struktura tijekom interakcije. Za agregate je karakteristično da se primarne čestice slažu tako da je specifična površina agregata manja u odnosu na sumu specifične površine primarnih čestica.

1.4.1. Električni međupovršinski sloj ili električni dvosloj

Kada su NČ prisutne u vodenom okolišu dolazi do formiranja granice faza čvrsto/tekuće i do nabijanja granice faza zbog disocijacije iona s površine ili asocijacije iona iz otopine na površinu (Lyklema, 2005a; Ohshima, 2010). Da bi se neutralizirao površinski naboj dolazi do formiranja električnog međupovršinskog sloja ili električnog dvosloja i pojave električnog potencijala. Na površinu se mogu adsorbirati ioni i/ili molekule iz otopine koji pritom mijenjaju električna svojstva površine tzv. potencijal odredbeni ioni. Debljina električnog

dvosloja koji karakterizira pad potencijala je udaljenost na kojoj se postiže elektroneutralnost. Danas je prihvaćen Gouy-Chapman-Sternov model električnog dvosloja (Slika 3).



Slika 3. Shematski prikaz električnog dvosloja (Izvor: www.gopixpic.com)

Prvi model električnog dvosloja predložio je Helmholtz. Njegov model se temelji na aproksimaciji da je naboj iona na površini (0-ploha) neutraliziran nabojem protuiona iz otopine adsorbiranih uz površinu. Prema Helmholtzovoj pretpostavci protuioni se koncentriraju u monosloj iona (β -plohi) kojeg karakterizira linearan pad potencijala od površine prema protuionima u otopini kao funkcija udaljenosti od površine. Električni dvosloj matematički je razmatrao kao jednostavni pločasti kondenzator kapaciteta (C). Površinske gustoće naboja na 0-plohi (σ_0) i β -plohi (σ_β) su jednake po iznosu, ali suprotnog naboja. Helmholtzov koncept proširili su Gouy i Chapman koji su predložili da se oko nabijene površine formira difuzni sloj. Model Gouy-Chapman temelji se na pretpostavkama: da su ioni točkasti naboji, površinski naboj i otopina su homogeni i da ne dolazi do promjene dielektrične permitivnosti pod utjecajem površinskog električnog potencijala. Pretpostavka je da se protuioni ne koncentriraju u monosloju, već da su asocirani ioni raspršeni u difuznom sloju na različitim udaljenostima od površine. Protuioni nisu čvrsto vezani uz nabijenu površinu već nastoje difundirati u tekuću fazu dok potencijal uzrokovan njihovom preraspodjelom sprječava difuziju. Ioni su u difuznom sloju raspoređeni statistički, ovisno o termičkom gibanju i elektrostatskim silama između nabijene površine i iona.

Daljnji napredak u razumijevanju električnog dvosloja donio je Sternov model koji kombinira prethodna dva modela. Stern pretpostavlja da ioni imaju konačne dimenzije, te da se mogu približiti površini ovisno o efektivnom radijusu iona. Sternov sloj sastoji se od dvije ravnine: unutrašnje (IHL) u kojoj su adsorbirani ioni, te vanjske (OHL) Helmholtzove ravnine koja se sastoji od sloja protuiona. Difuzni sloj se proteže od vanjske Helmholtzove ravnine i prelazi u homogenu otopinu. S udaljenošću od površine, potencijal opada strogo linearno u Sternovom sloju (ali pad potencijala se razlikuje u IHL i OHL, iako je u oba slučaja linearan) i eksponencijalno u difuznom sloju, približavajući se nuli u otopini. U samom difuznom sloju postoji ravnina posmika na kojoj dolazi do pojave elektrokinetičkog potencijala ili zeta potencijala koji je posljedica otpora kidanja između pokretnog i stacionarnog dijela difuznog sloja (Lyklema, 2005a; Ohshima, 2010).

Zbog uvjeta elektroneutralnosti ukupna je gustoća naboja u međupovršinskom sloju jednaka nuli.

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (1)$$

Odnosno, ukupna površinska gustoća naboja (σ_s) je jednaka gustoći naboja u difuznom sloju (σ_d), ali je suprotnog predznaka.

$$\sigma_s = -\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_\beta \quad (2)$$

Razlika potencijala između susjednih ploha određena je električnim kapacitetom određenog sloja, uz pretpostavku da kapacitet ne ovisi o površinskoj gustoći naboja, odnosno potencijalu.

1.4.2. Van der Waalsove sile

Disperzijske Van der Waalsove sile predstavljaju sumu privlačnih i odbojnih sila među molekulama (ili dijelovima molekula) koje se javljaju zbog interakcije električnih dipola. Iako su to relativno slabe sile kada se usporede s kemijskim vezama, imaju odlučujući efekt na sudbinu koloida u otopini, jer do izražaja dolaze na većim udaljenostima. Atomi ili molekule koji se nalaze na udaljenostima većim u usporedbi s njihovim dimenzijama uključuju tri vrste dipol-dipol interakcija. Njihove slobodne energije, odnosno rad koji je potrebno izvršiti da bi se dovele iz beskonačne udaljenosti na neku određenu udaljenost r , je obrnuto proporcionalno šestoj potenciji udaljenosti, (C/r^6) gdje je C konstanta karakteristična za atom ili molekulu koja se promatra (Lyklema, 2005a; Ohshima, 2010).

Pojam Van der Waalsovih sila obuhvaća: I) Keesomovu silu koja je posljedica interakcije permanentnih dipola, II) Debyeju silu u kojoj permanentni dipol dovodi do pojave induciranog dipola suprotne orijentacije u nepolarnoj molekuli, a koji rezultira privlačnim silama, III) Londonovu silu koja je posljedica interakcije trenutačnog dipola – induciranog dipola. Pojava Londonovih sila uzrokovana je fluktuacijom u elektronskoj gustoći elektronskog oblaka. Hamaker je proučavao ponašanje većih čestica i ustvrdio da privlačne sile među česticama ovise o njihovoj međusobnoj udaljenosti i radijusu, ali i o prirodi samog materijala (polarnosti, obliku, hrapavosti) što se reflektira u Hamakerovoj konstanti.

1.4.3. Elektrostatske sile

Dvije električni nabijene čestice pokazuju međusobno privlačenje ili odbijanje. Čestice s jednakim nabojem se međusobno odbijaju, dok obrnuti naboj dovodi do njihova privlačenja. S obzirom na prisutnost iona u međupovršinskom sloju kada se čestice nalaze u vodenoj otopini elektrolita interakcijsku energiju nije moguće računati preko Coulombovog zakona.

Približavanjem čestica njihovi se električni dvosloji preklapaju, a račun se temelji na dvije ekstremne pretpostavke:

- čestice se dovoljno sporo približavaju tako da se ravnoteža u električnom dvosloju uvijek uspostavlja što rezultira stalnim površinskim potencijalom.
- čestice se približavaju tako brzo da ne dolazi do uravnoteženja u električnom dvosloju pa površinski naboj ostaje stalan.

Porast ionske jakosti uzrokuje kompresiju električnog dvosloja smanjujući efektivni naboj čestice i elektrostatsko odbijanje među NČ zbog porasta koncentracije protuiona (Lyklema, 2005a; Ohshima, 2010). Poznato je da viševalentni kationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) pospješuju agregiranje u odnosu na ekvivalentnu ionsku jakost jednovalentnih kationa (Na^+ , K^+) zbog učinkovitije neutralizacije površinskog naboja NČ i efekta zaklanjanja naboja. Povećanje valencije iona dovodi do smanjenje kritične koagulacijske koncentracije (*ccc*, engl. *critical coagulation concentration*) gdje se sve sile među česticama zanemaruju osim privlačnih Van der Waalsovih sila. Prema Schulze-Hardy pravilu *ccc* je obrnuto proporcionalna šestoj potenciji naboja iona ($1/z^6$).

1.4.4. Sterička interakcija

Mehanizam steričke stabilizacije dodatkom organske tvari posljedica je odbijanja među makromolekularnim slojevima. Efikasnost ovisi o debljini sloja koja mora biti veća od Debyeve dužine, jer se tada čestice ne mogu primaknuti dovoljno blizu da bi Van der Waalsove sile bile dominantne. Sterička interakcija se odnosi na utjecaj makromolekula dodanih u disperziju što utječe na koloidnu stabilnost, koja ovisi o prirodi makromolekula i interakciji makromolekula s česticama (Philippe i sur., 2014). Ako ne dolazi do adsorpcije makromolekula, na površini čestice javlja se zona iscrpljena makromolekulama što dovodi do pojave flokulacije. Flokulacija se javlja kao sekundarni fenomen i u slučaju kada se u otopini nalaze makromolekule koje se adsorbiraju na površinu, jer formirani sloj odbija slobodne molekule iz disperzije. Makromolekule koje se adsorbiraju mogu biti neutralne (polimeri) ili polielektroliti. Do adsorpcije polimera dolazi ako sustav dosegne minimalnu kritičnu adsorpcijsku energiju (Lyklema, 2005a, 2005b; Ohshima, 2010).

Kod adsorpcije polielektrolita (u koje spadaju humusna i fulvična kiselina) opaženo je:

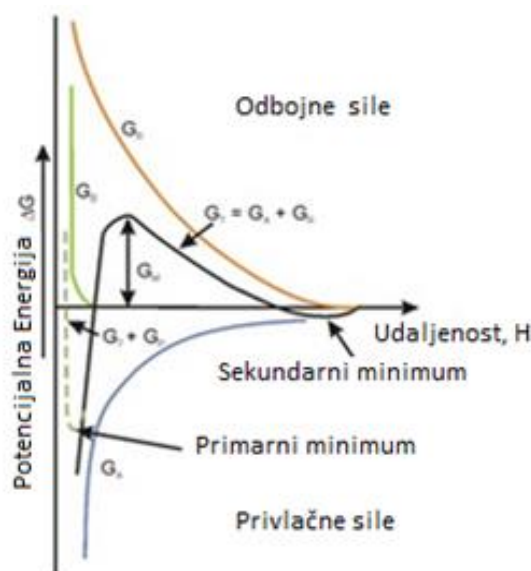
- adsorpcija polielektrolita nije posljedica isključivo elektrostatskih djelovanja nego dolazi i zbog djelovanja kemijskih sila (npr. hidrofobna interakcija)
- bitan je utjecaj elektrolita jer dolazi do zaklanjanja i neutralizacije naboja što utječe na privlačne i odbojne sile
- adsorbirani polielektroliti formiraju vrlo tanke slojeve.

Uvijek je prisutna kompeticija između steričkih i elektrostatskih efekata. Ako adsorbirana organska tvar formira slojeve (engl. *flat conformation*) biti će dominantna elektrostatska stabilizacija, a u slučaju razgranate konformacije prevladat će sterička stabilizacija. Kod visoke koncentracije organske tvari očekuje se povećana stabilnost NČ zbog steričke stabilizacije, ali isto tako organska tvar može uzrokovati i destabilizaciju NČ u prisutnosti viševalentnih kationa, zbog mogućeg kationskog premošćivanja i promjena konformacije prisutne organske tvari.

1.4.5. Interakcija među česticama

Čestice se međusobno odbijaju ili privlače, a moguć je i slučaj kada među česticama nema interakcije ovisno o svojstvima čestica, prostoru između njih i njihovoj međusobnoj udaljenosti.

Opći izgled krivulje potencijalne energije dviju čestica ovisi o njihovoj međusobnoj udaljenosti, a izveden je na temelju DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey i Overbeek) teorije i vrijedi samo za prave koloidne sustave (Slika 4) (Stumm i Morgan, 1970; Lyklema, 2010; Ohshima, 2010). Privlačne sile među NČ su dominantne na malim (primarni minimum) i velikim udaljenostima (sekundarni minimum), dok su između tih vrijednosti dominantne odbojne elektrostatske sile koje stabiliziraju koloidnu disperziju. Na malim udaljenostima krivulja potencijalne energije pokazuje primarni minimum u kojem čestice ireverzibilno agregiraju, dok u sekundarnom minimumu čestice aglomeriraju. Iako je DLVO teorija koloidne stabilnosti uvelike olakšala razumijevanje ponašanja koloida, postoje i određena ograničenja te teorije, jer predviđa da je u difuznom sloju potencijal konstantan dok se mijenja vrijednost naboja difuznog sloja, odnosno zeta potencijal. Efekt steričke stabilnosti disperzije nije uključen u DLVO teoriju. Iz DLVO teorije je očit utjecaj ionske jakosti (I_c , engl. *ionic strength*) i kemijskog sastava disperzije na sudbinu NČ u vodenom okolišu.



Slika 4. Shematski prikaz interakcije između NČ prema DLVO teoriji (www.gopixpic.com)

1.5. Analitičke metode u karakterizaciji NČ

Za uspješnu karakterizaciju NČ potrebno je odrediti svojstva koja utječu na njihovu stabilnost u okolišu kao što su: veličina, raspodjela veličina, elementarni sastav, oblik, koncentracija, površina, površinski naboj i slično. Navedena svojstva nije moguće odrediti primjenom samo

jedne analitičke metode. NČ imaju izraženu tendenciju k aglomeriranju koju je bitno pratiti u uvjetima koji su relevantni za prirodne vode. Od analitičkih metoda koje se koriste u karakterizaciji NČ niti jedna nema mogućnost određivanja svih parametara. Čak kad bi se svojstva koja je potrebno odrediti svela na tri parametra: veličina, koncentracija i sklonost aglomeriranju, ni jedna od metoda ne bi se mogla primijeniti samostalno. Dodatan problem je što većina metoda koje se primjenjuju u analizi NČ zahtjeva predobradu uzorka i nisu pogodne za rad *in-situ*, potrebno ih je kalibrirati, imaju visoku cijenu analiza i sl. Trenutno dostupne analitičke metode mogu se primijeniti za određivanje i karakterizaciju NČ u prirodnim vodama, ali zbog njihove ograničenosti postoji potreba za kombiniranjem nekoliko različitih metoda što svakako otežava njihovu primjenu za praćenje NČ u okolišu. Pokazalo se da već u relativno jednostavnim modelnim sustavima različite analitičke metode pokazuju različite rezultate pri karakterizaciji NČ što se može objasniti s ograničenjem svake pojedine analitičke metode. U kompleksnim prirodnim sustavima razlike među primjenjenim analitičkim metodama su još više izražene (Lead i Wilkinson 2006; Domingos i sur., 2009; Meermann i sur., 2016).

Mikroskopske metode koje su iznimno osjetljive i uspješno se primjenjuju za određivanje veličine, raspodjele veličina i oblika prisutnih NČ su: TEM (transmisijski elektronski mikroskop), SEM (pretražni elektronski mikroskop), AFM (mikroskopija atomskih sila) i STM (pretražni tunelirajući oslikavajući mikroskop). Glavni nedostatak mikroskopija kod samostalne primjene je nemogućnost jednostavnog određivanja brojčane ili masene koncentracije (Baalousha i sur., 2014), te određivanja elementarnog sastava NČ (iznimka TEM). Mikroskopskim metodama moguće je detektirati prisutnost aglomerata i agregata u uzorku, ali nije moguće *in-situ* pratiti procese aglomeriranja i agregiranja u vodenom okolišu. Da bi se mikroskopske metode mogle uspješno primijeniti moraju biti zadovoljeni neki osnovni preduvjeti. U većini slučajeva uzorak koji sadrži NČ se nanosi na substrat koji imobilizira NČ. Tijekom pripreme uzorka za TEM/SEM analize koji se provodi adsorpcijom NČ iz disperzije, često volumen disperzije varira, što utječe na analizu koncentracije NČ (Meermann i sur., 2016). Ako je adsorpcija provedena u uvjetima difuzije manje NČ lakše će difundirati k substratu što se može eliminirati primjenom centrifugiranja ili sonifikacije tijekom adsorpcije. Prednost AFM i STM, za razliku od TEM i SEM, je što se mogu koristiti kod ambijentalnih uvjeta. Prednost AFM nad STM je što uzorci ne moraju biti vodljivi da bi se mogli analizirati. Primjenom AFM i STM moguće je detektirati NČ i odrediti im dimenzije (Domingos i sur., 2009; Pletikapić i sur., 2012; Meermann i sur., 2016). Priprema uzorka za

analizu uglavnom se provodi nanošenjem male količine disperzije NČ na nosač, nakon čega se uzorak suši što može uzrokovati formiranje aglomerata NČ. Kada su u uzorcima prisutne otopljene soli ili prirodna organska tvar, tijekom sušenja formiraju se NČ koje se mogu tijekom analize s mikroskopskim tehnikama zamijeniti s NČ od interesa (Domingos i sur., 2009; Meermann i sur., 2016).

		Koncentracija	Veličina	Dist. veličine	Pov. nabo	Oblik	Aglomeracija	Struktura	Sastav
Maseni spektrometar induktivno spregnute plazme	ICP-MS	●	●						●
Maseni spektrometar induktivno spregnute plazme pojedinačnih čestica	sp-ICP-MS	●	●	●			●		●
Tehnika razdvajanja protočnim poljem + ICP-MS	FFF/ICP-MS	●	●	●					
Tekućinska kromatografija / masena spektrometrija	LC/MS	●							●
UV / Vis	UV/Vis	●							●
Florescentna spektroskopija	FS	●	●				●		●
Turbiditet			●	●			●		
Pretražni elektronski mikroskop	SEM		●	●		●	●	●	
Mikroskopija atomskih sila	AFM		●	●	●	●	●		
Transmisijski elektronski mikroskop	TEM		●	●		●	●		●
Tehnika razdvajanja protočnim poljem	FFF		●	●		●	●		
Dinamičko raspršenje svjetlosti	DLS		●	●			●		
Nanoparticle tracking analysis	NTA		●	●			●		
Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima	XPS								●
Difrakcija x-zraka	XRD							●	●
Laserski induciran raspad	LIBD		●	●			●		
Hidrodinamička kromatografija	HDC		●	●					

Slika 5. Analitičke metode u karakterizaciji NČ (Toh i Compton, 2013;)

Metode koje prate Brownovo gibanje čestica i koriste se u detekciji NČ su dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) i *nanoparticle tracking analysis* (NTA). Obje tehnike prate brzinu Brownovog gibanje čestica koja ovisi o veličini čestica. Disperzija NČ se obasja monokromatskom svjetloću, prati se intezitet raspršene svjetlosti kod DLS, odnosno putanja pojedinačne NČ na osnovu intezitet raspršene svjetlosti kod NTA (Boyd i sur., 2011).

Raspršenje svjetlosti se kolerira s koeficijentom difuzije iz kojeg se može izračunati hidrodinamički radijus. Budući da se mjeri hidrodinamički radijus, veličina NČ određena s DLS i NTA će uvijek biti veća u odnosu na veličinu određenu mikroskopskim metodama (Domingos i sur., 2009; 2010; Boyd i sur., 2011). DLS i NTA se koriste za određivanje veličine NČ i praćenje procesa aglomeriranja, dok NTA može dati i informaciju o brojčanoj koncentraciji prisutnih NČ. Relativno su jednostavne za primjenu i ne zahtijevaju pripremu uzorka (osim eventualno razrijeđenja), ali s druge strane pokazano je da imaju i ograničenja. Mogu se primijeniti za monodisperzivne otopine NČ u kojima pokazuju zadovoljavajuću preciznost, ali u polidisperznim otopinama manje NČ su uglavnom prikrivene većim česticama. Budući da se ne mjeri direktno veličina NČ već intezitet raspršene svjetlosti, iz difuzijskog koeficijenta primjenom algoritama kod DLS koji obuhvaćaju određene pretpostavke, moguće je izračunati dijametar NČ, te će tako određen dijametar NČ po broju, volumenu ili intezitetu uglavnom daje različite vrijednosti. Kod NTA je manje izražen efekt prikrivanja manjih čestica u uzorku i postignuto je bolje razlučivanje u polidisperznim otopinama.

1.5.1. Elektrokemijske metode

1.5.1.1. Voltametrijske tehnike

Prednost elektroanalitičkih metoda je u jednostavnosti i mogućnosti detekcije NČ prisutnih u niskim koncentracijama bez prethodne predobrade uzorka, što je veliki iskorak u njihovoj karakterizaciji u okolišu (Licht 1988, Luther i Rickard 2005, Ciglencečki i sur., 2005; Bura-Nakić i sur., 2007, 2014; Marguš i sur., 2016 kao i reference unutar radova). Kod voltametrijskih metoda moguće je koncentrirati NČ na radnoj elektrodi što povećava osjetljivost i omogućava njihovu detekciju kod niskih koncentracija koje se očekuju u vodenom okolišu. Proučavanje NČ elektroanalitičkim metodama, koje obuhvaćaju detekciju i karakterizaciju, većinom se još uvijek provodi u modelnim otopinama kako bi se prikupila fundamentalna znanja neophodna za analizu prirodnih sustava (Toh i Compton, 2013.).

Mogućnost primjene elektrokemijskih analitičkih metoda u istraživanju NČ je prepoznao Heyrovsky koji je u svojim radovima pomoću polarografije i voltametrije istražio interakciju NČ metalnih oksida SnO_2 , TiO_2 i $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ s Hg elektrodom (Heyrovsky i sur., 1995a, 1995b, 1995c). Zaključio je da će koloidi MeO reagirati s Hg elektrodom kod niskih pH

vrijednosti, te uočio da katodna struja raste s koncentracijom prisutnih koloidnih čestica. Prisutnost NČ SnO₂ i TiO₂ uzrokuje smanjenje prednapona razvijanja H₂ na Hg elektrodi što ukazuje da se reakcija redukcije H⁺ iona odvija na površini NČ koja je u kontaktu s Hg elektrodom.

Drugi princip istraživanja NČ voltametrijskim metodama zasniva se na voltametriji anodnog/katodnog otapanja koja omogućuje koncentriranje NČ na površini elektrode te povećava osjetljivost određivanja. Imobilizirane NČ na površini elektrode se oksidiraju/reduciraju promjenom potencijala elektrode, te se mjeri struja oksidacije/redukcije adsorbiranih NČ koja ne ovisi o difuziji elektroaktivnih čestica iz otopine. Primjenom Faradayeva zakona (Jednadžba 3) moguće je kvantificirati NČ iz naboja voltametrijskog signala (Q), uz uvjet da je izmjerena struja posljedica samo oksidacije/redukcije NČ, odnosno da se ne odvija neka usporedna reakcija:

$$n = \frac{Qz}{F} \quad (3)$$

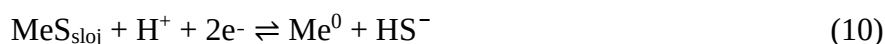
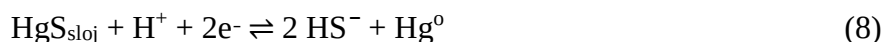
gdje je n količina tvari koja se oksidira, z = broj elektrona koji se izmijeni u reakciji a F = Faradayeva konstanta (96 487 C mol⁻¹).

Adsorpcija NČ na elektrodu najjednostavnije se postiže uranjanjem elektrode u disperziju i njihovim akumuliranjem tijekom određenog vremenskog intervala što povećava količinu materijala koji je dostupan za reakciju. Adsorpcija se može provoditi kod potencijala otvorenog kruga ili pri narinutom potencijalu. Prednost adsorpcije je što se može prilagoditi vremenski interval pa se tako može analizirati niska koncentracija prisutnih NČ. Često je u primjeni metoda direktnog nanošenja disperzije na površinu krute elektrode koja se imobilizira na površinielektrode sušenjem. Tijekom elektroanalitičkog eksperimenta oksidiraju se imobilizirane NČ s površine elektrode, a naboj opaženog voltametrijskog signala odgovara količini NČ na površini elektrode koja je modificirana s NČ.

Voltametrijsko istraživanje modelnih otopina NČ metalnih-sulfida (FeS, CuS, PbS, HgS) pokazalo je mogućnost njihove detekcije i karakterizacije na Hg elektrodi u uvjetima koji su relevantni za okoliš (Ciglenečki i sur., 2005a; Bura-Nakić i sur., 2007; 2011; 2013).

Zbog afiniteta sumpornih specija prema Hg elektrodi, pri detekciji NČ iz otopine odabirom odgovarajućih eksperimentalnih uvjeta moguće je postići da je detektirani signal isključivo posljedica interakcije Hg elektrode s NČ iz otopine. Na osnovu opaženih voltametrijskih

valova opisani su procesi interakcije Hg elektrode i sumpornih specija, te stvaranje HgS sloja (Reakcija 8) (Batina i sur., 1992; Ciglencečki, 1997, Ciglencečki i Ćosović, 1997; Krznarić i Ciglencečki, 2005, Ciglencečki i sur., 2005a), uz i bez prisutnosti metala u otopinama, koje su zasićene s obzirom na krutu fazu metalnih sulfida (Reakcija 9 – 10) (Bura-Nakić i sur., 2007; 2011; Milanović i sur., 2014):

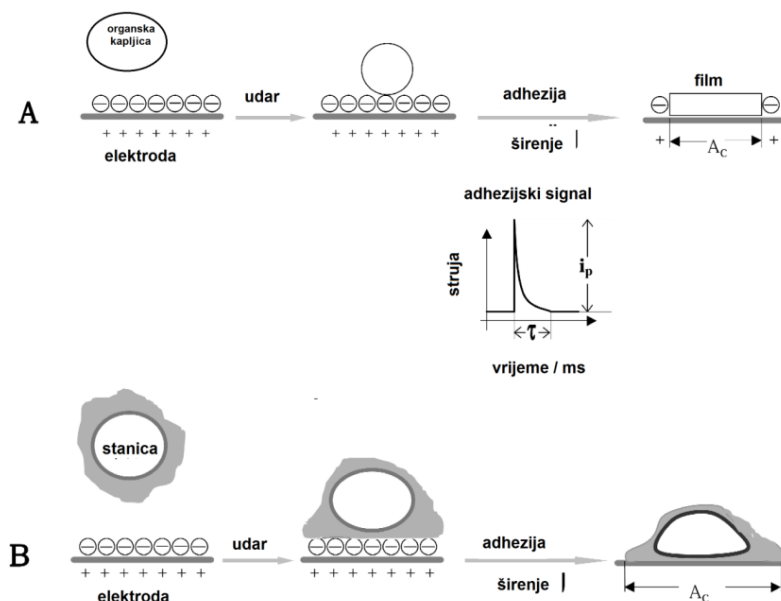


Odabirom potencijala akumulacije, negativnijim od vala redukcije HgS (Reakcija 8, < -0,75 V vs. Ag/AgCl) koji je osnova elektroanalitičkog određivanja sumpornih vrsta na Hg elektrodi (Batina i sur., 1992; Ciglencečki, 1997, Ciglencečki i Ćosović, 1997; Krznarić i Ciglencečki, 2005) i s pomakom potencijala radne elektrode prema negativnijim vrijednostima potencijala dolazi do redukcije NČ koje su se akumulirale iz otopine (Bura-Nakić i sur., 2007; Milanović i sur., 2014) ili do oksidacije Hg elektrode u anodnom dijelu skena ako su prisutne NČ FeS (Bura-Nakić i sur., 2011).

1.5.1.2. Kronoamperometrija

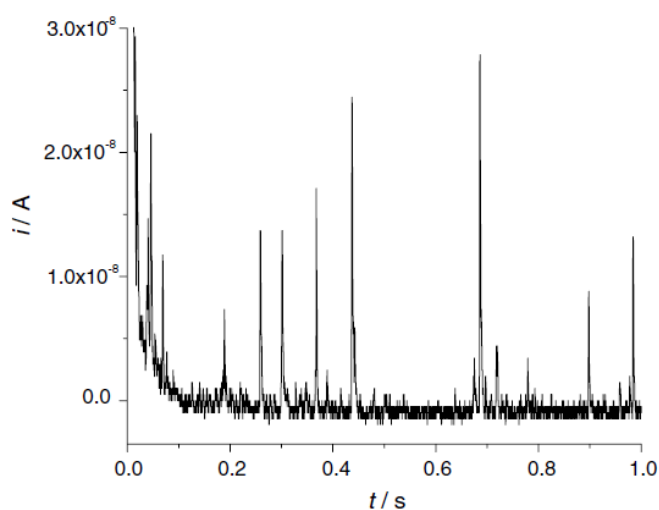
Kronoamperometrijska (CA) mjerenja temelje se na mjerenju difuzijske struje na određenom potencijalu u funkciji vremena, ovisno o gradijentu koncentracije elektroaktivne tvari (Bard i Faulkner, 1944).

CA metoda se uspješno koristi za detekciju mikročestica meke tvari (vezikule, stanice, mikrokapljice organskih otopina) na Hg elektrodi (Svetličić i sur., 2000; 2001) (Slika 6). Tijekom interakcije između živine elektrode i mikročestica meke tvari dolazi do adhezije čestica koje se deformiraju i dovode do potiskivanja naboja u električnom dvosloju. Zbog promjene raspodjele naboja u električnom dvosloju dolazi do pojave adhezijskog šiljastog signala (engl. *spike like signals*) koji su superponirani na osnovnu krivulju zbog pojave kompenzacijske struje.



Slika 6. Shematski prikaz privlačne interakcije sa živinom elektrodom između dispergiranih organskih kapljica (A) i stanica (B) u (Svetličić i sur., 2000)

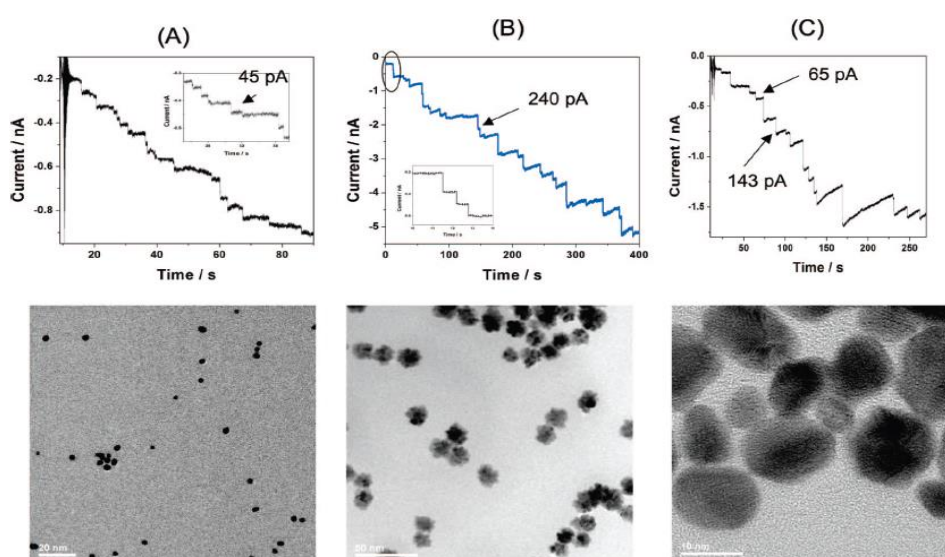
Istraživanje anorganskih čestica primjenom kronoamperometrije na živinoj elektrodi prvi su proveli Scholz i sur., 2004 (Slika 7), koji su demonstrirali da se čestice montmorilonita mogu detektirati na Hg elektrodi. Opažene kronoamperometrijske šiljaste signale pripisali su interakciji čestica gline s Hg elektrodom i promjeni raspodjele naboja u električnom dvosloju zbog adhezije čestice na površinu Hg elektrode. Ovisno o razlici površinskih naboja elektrode i čestica, opaženi signal ima pozitivan ili negativan naboj. Iako je na ovaj način moguće detektirati adheziju čestica montmorilonita na površinu elektrode, pokazan je značajan utjecaj elektrolita na opažene signale.



Slika 7. Kronoamperometrija suspenzije montmorilonita ($0,2 \text{ g dm}^{-3}$) u $0,1 \text{ M KCl}$ -u (Scholz i sur., 2004)

Daljnja istraživanja disperzija NČ pokazala su da je tijekom kratkog kontakta između NČ i elektrode moguće detektirati NČ kroz odvijanje oksido-redukcijskog procesa (Xiao i sur., 2007; Zhou i sur., 2011a; 2011b; Toh i Compton, 2013; Chengl i Compton, 2014). Detekcija i karakterizacija NČ pomoću kronoamperometrije se nastavila intenzivno istraživati, ali prvenstveno na krutim mikroelektrodama (Pt, Au, GC) zbog limitiranosti Hg elektrode (raspon radnog potencijala, dimenzije Hg elektrode, toksičnost žive i sl.).

Istraživanje kronoamperometrijskog ponašanja raznih anorganskih NČ prikazano je u radovima Bardove grupe. Istražili su mogućnost detekcije NČ Pt na osnovi elektrokatalitičke redukcije H^+ na površini Au i GC mikroelektroda. Tijekom kontakta NČ Pt s mikroelektrodom pri potencijalu elektrode koji je dovoljan da izazove redukciju H^+ iona na površini NČ Pt, detektirane su NČ Pt (Xiao i sur., 2007; Zhou i sur., 2011b). Zatim, pokazali su da je moguće detektirati razne NČ u vodenim sustavima prateći odvijanje elektrokatalitičke reakcije na površini same NČ. Tako su detekirali NČ IrO_x kroz oksidaciju vode (OH^-) na površini NČ IrO_x tijekom kontakta s Pt i Au mikroelektrodom (Kwon i sur., 2011), odnosno detektirali su Au NČ kroz odvijanje redukcije $NaBH_4$ na površini Pt-PtO mikroelektrode u lužnatoj otopini (Xiao i sur., 2008) (Slika 8). Pokazali su da se tijekom udara NČ o mikroelektrodu, NČ može i adsorbirati na njezinu površinu i izazvati pojavu stepenastog strujnog signala, na kojima je moguće uočiti šiljaste signale zbog difuzije NČ prema elektrodi (Xiao i sur., 2008; Kwon i sur., 2011).



Slika 8. Kronoamperogram i TEM slika za Pt NČ različitih veličina (A) 3.6 nm (B) 20 nm (C) 5 – 16 nm (Xiao i sur., 2008.)

Kroz rad Comptonove grupe, polazalo se kako udari NČ o mikroelektrodu rezultiraju kratkotrajnim kontaktom koji je dovaljan za odvijanje reakcije oksido-redukcijskog procesa tijekom kontakta i pojave šiljastih signala. Daljnjim istraživanjima dokazano je da se tijekom kontakta između mikroelektrode i NČ odvija reakcija oksidacije NČ koja dovodi do pojave šiljastih signala na kronoamperometrijskoj krivulji (Zhou i sur., 2011; Rees i sur., 2011; Ellison i sur., 2011). Kad je potencijal elektrode tijekom krnonoamperometrijskog mjerenja dovoljno pozitivan uzrokuje trenutnu oksidaciju Ag NČ u Ag⁺ prema reakciji 11:



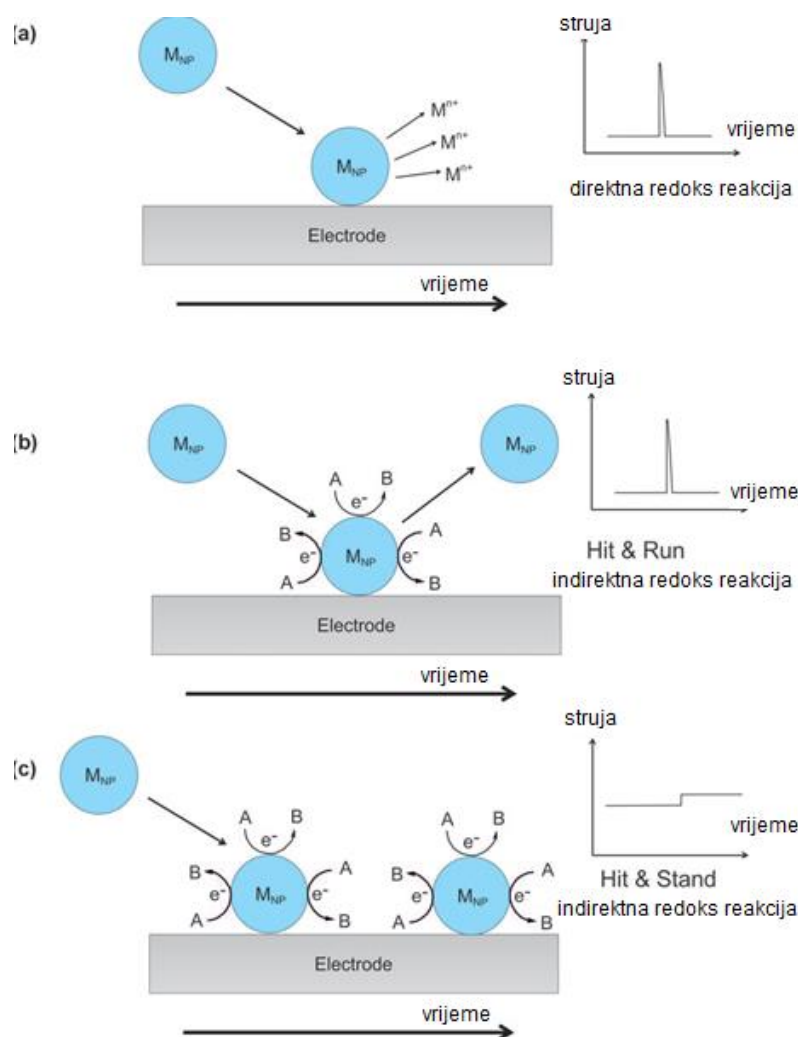
Svaki šiljasti signal odgovara oksidaciji pojedinačne NČ Ag tijekom udara o elektrodu. Naboj se može povezati s veličinom uz pretpostavku da je NČ sferična i da je naboj u potpunosti posljedica oksidacije Ag NČ u Ag⁺ prema jednadžbi 4 (Zhou i sur., 2011):

$$r_{\text{NČ}} = \sqrt[3]{\frac{3ArQ}{4n\pi\rho F}} \quad (4)$$

gdje je n broj izmijenjenih elektrona tijekom odvijanja redoks reakcije, r_{NP} radijus NČ, Ar relativna atomska masa, ρ je gustoća NČ, F je Faradayeva konstanta.

U slučaju indirektna redoks reakcije koja se odvija na površini NČ tijekom kratkog kontakta s elektrodom, naboj šiljastog signala ovisi o koncentraciji tvari koja podliježe katalitičkoj reakciji tijekom kontakta između elektrode i NČ (Slika 9). Porast koncentracije NČ rezultira rastom frekvencije udara NČ o mikroelektrodu (Zhou i sur., 2011; Rees i sur., 2011; Ellison i sur., 2011; Toh i Compton, 2013; Chengl i Compton., 2014). Primjenom kronoamperometrijskih mjerenja moguće je pratiti procese agregiranja i aglomeriranja NČ kod raznih eksperimentalnih uvjeta, te je iz podataka moguće dobiti informaciju o monomeru NČ Ag prisutnom u disperziji i stupnju aglomeriranja (Ellison i sur., 2011).

Kronamperometrijski eksperimenti u kojima se prati interakcija između NČ i elektrode prikazani su detaljnije preko tri moguća mehanizma na slici 9 (Toh i Compton, 2013; Chengl i Compton., 2014).



Slika 9. Mogući mehanizmi interakcije NČ s elektrodom tijekom kronoamperometrije (Tohi Compton, 2013)

Prvi mehanizam obuhvaća direktnu reakciju oksidacije/redukcije NČ tijekom udara o elektrodu. Kada NČ Me udari u nabijenu elektrodu, a potencijal radne elektrode je dovoljan da izazove oksidaciju NČ do Me^{n+} , dolazi do pojave šiljastog signala. Tim mehanizmom se NČ raspada, a produkt reakcije difundira u otopinu. Isti mehanizam moguće je primijeniti i na čestice koje se reduciraju tijekom kontakta s elektrodom.

Drugi mehanizma obuhvaća odvijanje indirektna redoks reakcije na površini NČ koja je u kontaktu s elektrodom (engl. „hit and run“). Tijekom kratkog kontakta NČ ne sudjeluje u odvijanju redoks reakcije već se indirektna reakcija odvija na njezinoj površini. Pojava šiljastog signala posljedica je prijenosa elektrona tijekom redoks reakcije, koja generira struju tijekom kontakta NČ s elektrodom. Isti mehanizam je nedestruktivan za NČ.

Treći mehanizam je kombinacija prethodna dva. Tijekom sudara NČ se adsorbira na elektrodu, i dolazi do indirektne redoks reakcije na površini NČ (engl. „*hit and stand*“). Ovim mehanizmom NČ ostaje adsorbirana na površini elektrode te je omogućeno kontinuirano odvijanje redoks reakcije na njezinoj površini, što rezultira pojavom tzv. stepenaste (engl. *staircase*) promjene struje.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Kemikalije i otopine

Popis kemikalija korištenih u radu:

1. Elementarni sumpor (α -S₈ p.a., Kemika, Zagreb)
2. Etanol (C₂H₅OH p.a., Kemika, Zagreb)
3. Humusna kiselina (Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD, proizvedeno u Švicarskoj)
4. Humusna kiselina izolirana iz sedimenta lagune Canet, Perpignan (EGA, Njemačka)
5. Kadmijev nitrat tetrahidrat (Cd(NO₃)₂ × 4H₂O p.a., Fluka, Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD, Poljska)
6. Kalcijev klorid (CaCl₂ p.a., Kemika, Zagreb)
7. Kalijev nitrat (K₂NO₃ p.a., Kemika, Zagreb)
8. Kalijev polisulfid (K₂S_x p.a., Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD)
9. Kalijev pentasulfid (S₅²⁻, sintetiziran)
10. Klorovodična kiselina (HCl p.a., Kemika, Zagreb)
11. Magnezijev klorid (MgCl₂ p.a., Kemika, Zagreb)
12. Mohrova sol (Fe(SO₄)₂(NH₄)₂ × 6H₂O p.a., Aldrich, Steihneim)
13. Natrijev acetat (CH₃COONa p.a., Kemika, Zagreb)
14. Natrijev dihidrogenfosfat (NaH₂PO₄ p.a., Kemika, Zagreb)
15. Natrijev hidrogenkarbonat (NaHCO₃ p.a., Kemika, Zagreb)
16. Natrijev hidroksid (NaOH p.a., Kemika, Zagreb)
17. Natrijev klorid (NaCl p.a., Kemika, Zagreb)
18. Natrijev nitrat (NaNO₃ p.a., Kemika, Zagreb)
19. Natrijev sulfat (Na₂SO₄ p.a., Kemika, Zagreb)
20. Natrijev sulfid anhidrid (Na₂S p.a., Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD)
21. Natrijev sulfid 9-hidrat (Na₂S × 9H₂O p.a., Kemika, Zagreb)
22. Natrijev tetrasulfid (Na₂S₄ p.a., Alfa, Karlsruhe, Njemačka)
23. Natrijev tiosulfat (Na₂S₂O₃ × 5H₂O p.a., Merck, Darmstadt, Njemačka)
24. Nitratna kiselina (HNO₃ p.a., Kemika, Zagreb)
25. Octena kiselina (CH₃COOH p.a., Kemika, Zagreb)
26. Olovov nitrat (Pb(NO₃)₂ p.a., Merck, Darmstadt)
27. Srebrov nitrat (AgNO₃ p.a., Kemika, Zagreb)
28. Sumporna kiselina (H₂SO₄ p.a., Kemika, Zagreb)
29. Živa (Hg, Merck, Darmstadt)
30. Živin klorid (HgCl₂ p.a., Merck, Darmstadt)

Za pripremu otopina elektrolita korištena je Mili-Q voda vodljivosti 18.2 MΩ·cm (Milipore, SAD) koja se još naziva ultračistom ili vodom “Tip 1” (ISO 3696). Za pripremu koncentriranih otopina koje su osjetljive na oksidaciju prvo je MQ voda propuhivana s čistim dušikom u trajanju od 400 s za 50 cm³ otopine kako bi se uklonili tragovi kisika. Otopine osjetljive na oksidaciju pripremane su uvijek svježe neposredno prije provođenja eksperimenta.

Koncentrirana otopina sulfida pripremana je u prethodno dušikom propuhanoj otopini 2×10⁻⁴ mol dm⁻³ NaOH, otapanjem određene mase Na₂S ili Na₂S × 9H₂O. Koncentrirana otopina se koristila za pripravu razrijeđenih otopina sulfida nižih koncentracija.

Koncentrirana otopina polisulfida je pripremana otapanjem određene mase Na₂S₄ ili K₂S_x u prethodno izdušiciranoj otopini 2×10⁻⁴ mol dm⁻³ NaOH ili 0,03 mol dm⁻³ NaHCO₃ (pH=9,5). Pri pripremi standardne otopine polisulfida čija specijacija ovisi o pH vrijednosti, za računanje koncentracije otopine polisulfida korištena je relativna molekulska masa Na₂S₄ ($M_r = 174,2 \text{ g mol}^{-1}$), odnosno K₂S₅ ($M_r = 238,5 \text{ g mol}^{-1}$).

Koncentrirana otopina Fe²⁺ pripremana je otapanjem odgovarajuće mase Mohrove soli (Fe(SO₄)₂(NH₄)₂ × 6H₂O) u otopini 2×10⁻⁴ mol dm⁻³ H₂SO₄ iz koje je prethodno uklonjen kisik.

Koncentrirane otopine metala (Ag⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) pripremane su otapanjem određene mase njihovih soli AgNO₃, Pb(NO₃)₂ i Cd(NO₃)₂ × 4H₂O u MQ vodi koja je zakiseljena s HNO₃ kako bi se osiguralo da se soli u potpunosti otope.

Osnovni elektroliti koji su korišteni u eksperimentima su: NaCl, NaCl/NaHCO₃, NaNO₃, CaCl₂, MgCl₂, NaH₂PO₄ i Na₂SO₄. Koncentracija korištenih elektrolita je varirala od 0,01 mol dm⁻³ do 0,55 mol dm⁻³ kako bi se pratili uvjeti prirodnih voda. Ionska jakost, koja se aproksimira umnošku množinske koncentracije (c_i) i kvadrata nabojnih brojeva (z_i^2) svih iona prisutnih u otopini, je izračunata na osnovu jednadžbe:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (5)$$

u svim pripremljenim otopinama i disperzijama tijekom eksperimentalnog rada, kako bi se osigurala usporedivost provedenih eksperimenata.

Za pripremu NaCl elektrolita željene koncentracije korištena je zasićena otopina NaCl koja je dobivena otapanjem kristalnog, prethodno žarenog NaCl (450°C/4h) u MQ vodi. Kako bi se postigla željena pH-vrijednosti mora (pH = 8,3), otopini NaCl se dodavala otopina NaHCO₃ do koncentracije 0,03 mol dm⁻³. Ostale željene pH vrijednosti NaCl elektrolita postignute su s dodatkom otopina 1 mol dm⁻³ HCl ili 1 mol dm⁻³ NaOH u osnovni elektrolit. Ostali elektroliti su pripremani razrijeđenjem 1 mol dm⁻³ otopina CaCl₂, MgCl₂, NaNO₃, Na₂SO₄ i NaH₂PO₄ koje su pripremane otapanjem određene mase soli u MQ vodi, te su dodatno razrjeđivane kako bi se postigla željena koncentracija elektrolita. U svim ekperimentima pH-vrijednost NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄, NaNO₃, MgCl₂ i NaH₂PO₄ elektrolita je bila u rasponu od 6,9 do 7,4.

2.1.1. Priprava disperzija NČ

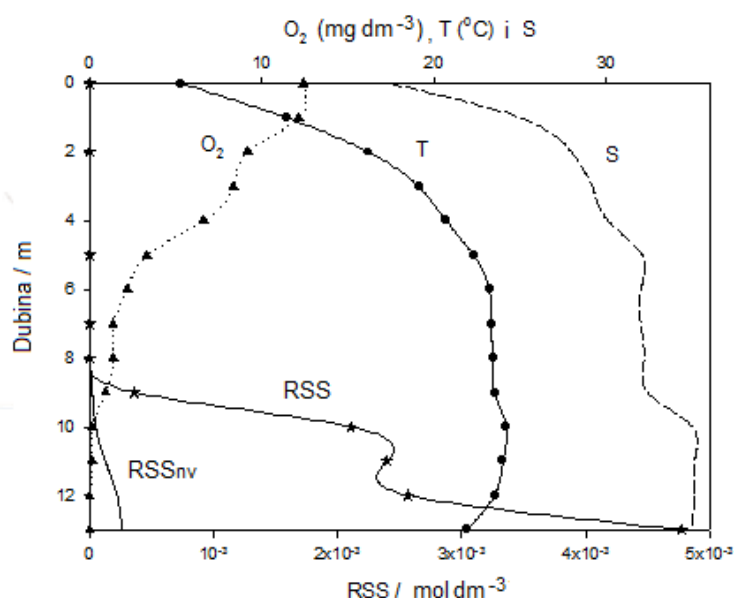
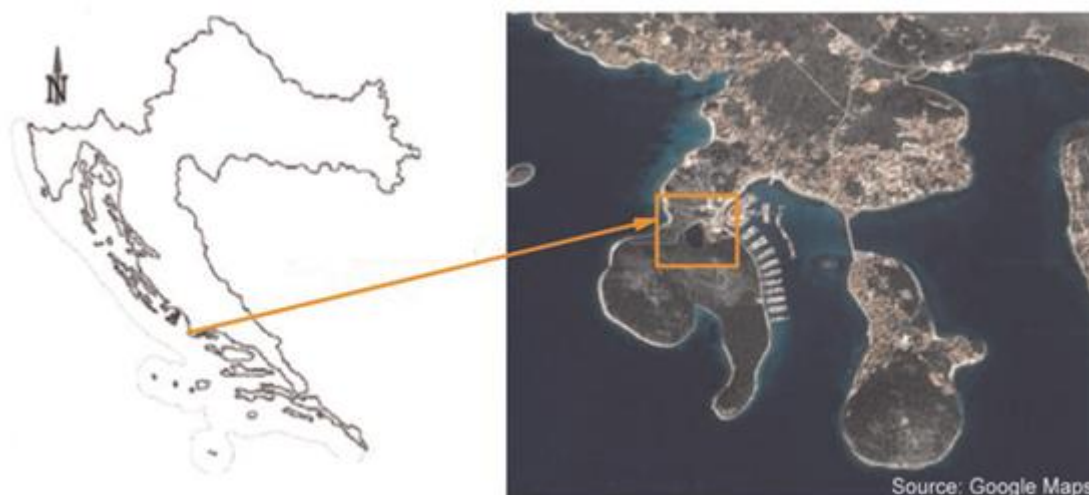
Disperzije NČ metalnih sulfida (MeS) pripremane su direktno u elektrolitu u elektrokemijskoj ćeliji iz koje je prethodno uklonjen kisik, miješanjem ekvimolarnih koncentracija sulfida i određenog metala (Fe²⁺, Ag⁺, Cd²⁺ i Pb²⁺). Da bi došlo do taloženja MeS u određenim eksperimentalnim uvjetima, morala se zadovoljiti konstanta produkta topljivosti, odnosno otopina je bila zasićena obzirom na ispitivanu MeS(s).

NČ elementarnog sumpora (S⁰) također su pripremane u elektrokemijskoj ćeliji. Nakon što je elektrolitna otopina propuhana dušikom dodana je željena koncentracija polisulfida koja je zakiseljena dodatkom HCl na pH=2. Zakiseljavanjem otopina polisulfida dolazi do raspada polisulfida i do formiranja NČ S⁰ (Reakcija 7).

2.2. Prirodni sustavi i uzorci

2.2.1. Uzorci Rogozničkog jezera

Rogozničko jezero (RJ) ili Zmajevsko oko (43°32' N 15°58' E) je prirodno eutroficirano slano jezero na Jadranskoj obali, u blizini mjesta Rogoznica (Slika 10). Zbog izražene termohaline stratifikacije RJ je sezonski stratificirano, s euksiničnim vodenim slojem (sloj sa slobodnim sulfidom) na dubini većoj od 9 m (Slika10), što ga čini jedinstvenim sustavom na istočnoj obali Jadrana kao i Mediterana.



Slika10. Položaj Rogozničkog jezera i profil temperature, saliniteta i otopljenog kisika, te ukupnih (RSS_u) i nehlapljivih (RSS_{nv}) sumpornih specija u vodenom stupcu jezera za vrijeme stratificiranih uvjeta, (01/2016.)

Jezero se zbog svojih fizikalno - kemijskih i geokemijskih karakteristika može okarakterizirati kao meromiktičko jezero (nepotpuno izmješavanje vodenog stupca tijekom dužeg vremenskog perioda), koje u određenim uvjetima pokazuje karakteristike i oligomiktičnog jezera (potpuno izmješavanje vodenog stupca u nepravilnim intervalim dužim od jedne godine). Zbog stabilne stratifikacije vodeni stupac RJ se sastoji od: epilimniona - oksičnog dijela vodenog stupca koji je pod direktnim utjecajem atmosferskih prilika; mesolimniona - sloja u kojem dolazi do nagle promjena temperature i saliniteta gdje je situirana termohaloklina; hipolimniona – koji se nalazi ispod termohalokline i karakterizira ga visoka

koncentracija sulfida (Bura-Nakić i sur., 2009; Kamyshny i sur., 2011; Ciglencečki i sur., 2015). Koncentracija sumpornih specija u hipolimnionu doseže koncentraciju do 5×10^{-3} mol dm⁻³, prvenstveno u obliku sulfida. U prisutnosti sulfida i elementarnog sumpora u anoksičnom vodenom sloju RL dolazi do formiranja polisulfida (Ciglencečki i sur., 1996; Bura-Nakić i sur., 2009a; Kamyshny i sur., 2011). Uz reducirane sumporne spojeve hipolimnion je obogaćen hranjivim solima i organskom tvari (Ciglencečki i sur., 2005b; 2015).

Uzorci vode RL su uzimani sezonski prikupljanjem uzoraka u vertikalnom profilu vodenog stupca (10 dubina) s Niskinovim crpcem. Tijekom uzorkovanja su mjereni fizikalno-kemijski parametri (temperatura, salinitet, koncentracija otopljenog kisika, redoks potencijal, pH vrijednosti) pomoću CTD sonde (HQ40d Portable Meter, HACH, SAD). Kod uzorkovanja, uzorci koji su osjetljivi na oksidaciju su uvijek uzimani prvi, te su čuvani u medicinskim bočicama koje su bile zatvorene teflonskim čepom i parafilmom kako bi se očuvali anoksični uvjeti. Uzorci u kojima su mjerene reducirane sumporne specije (RSS) i NČ sumpora su analizirani u roku od 24h, osim u slučaju kada je praćen utjecaj starenja uzorka na odziv elektrokemijskog signala.

2.2.2. Uzorci Pavin jezera

Jezero Pavin (*Lac Pavan*) u Francuskoj je meromiktičko jezero kraterskog porijekla (45°55' N 2°54' E) dubine do 92 m. Glavna karakteristika mu je postojanje vrlo stabilne stratifikacije: epilimnion - koji je pod utjecajem atmosferskih prilika proteže se do dubine od 59 – 60 m, te u njemu dolazi do proljetnog i jesenskog miješanja. Mesolimnion koji je okarakteriziran s prisutnošću kemokline, nalazi se na dubini od 59/60 – 68 m, koja ga dijeli od monimolimniona. Monimolimnion se proteže od 68 – 92 m, trajno je anoksičan i obogaćen organskom tvari, hranjivim solima i reduciranim sumpornim specijama (Vollier i sur, 1997; Bura-Nakić i sur., 2009b; 2013). Jezero je zbog postojanja hidrotermalnih izvora na dnu okarakterizirano viskom koncentracijom metala osjetljivih na redoks uvjete, posebno Fe (Vollier i sur, 1997).

Uzorci jezerske vode uzimani su u travnju 2015. godine s različitih dubina, s platforme na sredini jezera Niskinovim crpcem te su spremni u staklene medicinske boce zatvorene septa čepom i parafilmom kako bi se spriječila mogućnost oksidacije. Prikupljeni su uzorci iz anoksičnog dijela na dubinama 65 m, 75 m, 85 m i 90 m, koji su nakon uzorkovanja pohranjeni na tamno i hladno, te poslani na morsku postaju Martinska gdje su stigli nakon 15 dana.

2.3. Metodologija rada

2.3.1. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijski sustavi: Za provođenje elektroanalitičkih mjerenja u eksperimentalnom radu korištene su slijedeći elektrokemijski sustavi:

1. Elektrokemijski potencijostat/galvanostat PGSTAT128N (Methrom Autolab, Nizozemska) povezan pomoću IME 663 (Eco Chemie, Methrom Autolab, Nizozemska) s automatskom 663 VA Stand elektrodom s visećom živinom kapi (Metrohm, Švicarska). Sustav je spojen na osobno računalo i kontroliran pomoću GPES programa (Methrom Autolab, Nizozemska).
2. Elektrokemijski analizator BAS 100B Electrochemical Analyzer (BASi, West Lafayette, SAD) koji je povezan s BAS C3 Cell Stand (BASi, West Lafayette, SAD) živinom elektrodom, te je spojen na osobno računalo i kontroliran pomoću BAS 100W programa. Tijekom rada primijenjena je i izvedba u kojoj je BAS 100B Electrochemical Analyzer bio spojen s elektrokemijskom ćelijom u kojoj je kao radna elektroda primijenjena Au(111) elektroda.

Voltametrijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji, u kojoj je signal pobude nametnut između referentne (Ag/AgCl, 3 mol dm⁻³ KCl) i radne Hg (viseća ili kapajuća) ili Au(111) elektrode, a mjerenaje struja koja je tekla između radne elektrode i protuelektrode (Pt, grafit). Signal pobude u voltametriji je linearna promjena električnog napona u funkciji vremena, dok je signal odziva struja ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Kod kronoamperometrijskih mjerenja signal pobude je skokovita promjena potencijala, a kao odziv se prati struja u funkciji vremena. Svi potencijali u radu su izraženi u odnosu na Ag/AgCl, 3 mol dm⁻³ KCl referentnu elektrodu.

Većina voltametrijskih mjerenja je provedena na visećoj živinoj kap elektrodi u elektrokemijskoj ćeliji volumena 50 cm³, koja je bila povezana na elektrokemijski instrument i sve operacije od formiranja kapi, miješanja i propuhivanja dušikom, bile su automatski kontrolirane pomoću GPES programa. Kod mjerenja na Au(111) elektrodi, miješanje i propuhivanje strujom dušika je također bilo automatski kontrolirano. Au(111) elektroda je čišćena elektrokemijskim putem, cikličkim kretanjem u rasponu potencijala od -0,5 V do 1,4 V (vs. Ag/AgCl) u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ dok se ne bi postigao stabilan voltametrijski val-pik formiranja Au oksida. Nakon čišćenja Au (111) elektroda je bila anilirana. Sva elektrokemijska mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi od 20 - 25°C.

Mjerenja cikličkom voltametrijom: Za određivanje otopljenih sumpornih specija korištena je ciklička voltametrija (CV) na živinoj elektrodi. Osjetljivost same metode je povećana akumulacijom na željenom potencijalu depozicije uz miješanje ili u uvjetima difuzije. Kod određivanja otopljenih sumpornih specija na živinoj elektrodi odabran je potencijal akumulacije od $E_d = -0,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) tijekom kojeg dolazi do interakcije između prisutnih sumpornih specija i žive, te stvaranja sloja HgS (Reakcija 8). Nakon akumulacije pri određenim uvjetima vršena je linearna promjena potencijala prema negativnim vrijednostima potencijala ($E_f = -1,6 \text{ V}$ do $-2,0 \text{ V}$) prilikom čega je praćen proces redukcije formiranog sloja HgS. U prirodnim uzorcima CV je primijenjena za razlikovanje reduciranih sumpornih spojeva s obzirom na hlapljivost u kiselim uvjetima. Nakon što se u prirodnom uzorku odredi koncentracija ukupnih reduciranih sumpornih specija, uzorak se zakiseli do $\text{pH} = 2$ i propuhuje strujom dušika kako bi se uklonile hlapljive specije. Nakon propuhivanja u kiselom pH ispitivane otopine se podesi približno početnoj pH vrijednosti uzorka, te se ponovilo elektrokemijsko mjerenje kako bi se utvrdila koncentracija sumpornih specija koja je preostala nakon propuhivanja u kiselom, tj. koncentracija nehlapljivih sumpornih specija (RSS_{nv}).

Za određivanja prisutnosti polisulfida u prirodnim uzorcima i modelnim otopinama primijenjena je normalna pulsna voltametrija s promjenom potencijala u anodnom smjeru u originalnim i zakiseljenim otopinama.

Ciklička voltametrija je korištena i za karakterizaciju i detekciju NČ (koloida) koji su bili prisutni u ispitivanim modelnim otopinama i prirodnim uzorcima. Kako bi se osigurala detekcija i karakterizacija NČ iz volumena otopine, bilo je potrebno odabrati odgovarajuće uvjete kod kojih je onemogućeno stvaranje sloja metalnog sulfida (MeS) na površini elektrode, odnosno biran je potencijal akumulacije negativniji od vala redukcije HgS, $E_d = -0,75 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) (Bura-Nakić i sur., 2011; Milanović i sur., 2014). Nakon akumulacije na $E_d = -0,75 \text{ V}$ posmik potencijala je vršen prema negativnijim ili pozitivnijim vrijednostima potencijala u ovisnosti o tome da li se želi pratiti anodni ili katodni proces.

Ciklička voltametrija je primijenjena u modelnim otopinama FeS s ciljem praćenja interakcija navedenih specija sa zlatnom elektrodom u području potencijala od $0,2 \text{ V}$ do $-1,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) kako bi se ispitalo ponašanje navedenih otopina u datim uvjetima, neophodno za kasnije in-situ praćenje promjena na Au(111) elektrodi pomoću elektrokemijske pretražne tunelirajuće oslikavajuće mikroskopije.

Obrada podataka prikupljenih voltametrijskim tehnikama je rađena pomoću GPES 4.9 (Autolab, Nizozemska), BAS 100W (BASi, West Lafayette, SAD) i ECDSOFT(© D.Omanović).

Kronoamperometrijska mjerenja (CA) su provedena na potencijalima radne Hg elektrode na kojima se očekuje odvijanje oksido-redukcijskog procesa koji su posljedica redukcije samih NČ kao u slučaju NČ MeS ili S°, ili su posljedica odvijanja elektrokatalitičke redukcije H⁺ ili iona iz elektrolita na površini ispitivanih NČ kao u slučaju FeS. Kod istraživanja NČ primijenjeni su slijedeći potencijali radne elektrode (vs. Ag/AgCl): Ag₂S negativniji od -1,0 V, CdS negativniji od -1,5 V, PbS negativniji od -1,2 V, S° negativniji od -0,6 V (kod pH = 2). Za detekciju NČ FeS primijenjeni su potencijali od -1,5 V do -2,2 V (vs. Ag/AgCl). Tijekom eksperimentalnog rada mijenjano je vrijeme trajanja kronoamperometrijskog eksperimenta od 1 s do 30 s, kao i vrijeme uzorkovanja (t_s) od 0,0001 s do 0,1 s kako bi se pronašli optimalni uvjeti za provođenje eksperimenta i elektrokemijsku analizu. Tijekom kronoamperometrijskih istraživanja NČ Au korištena je mikroelektroda od staklastog ugljika (GC), koja je između mjerenja polirana s pastom Al₂O₃ različite granulacije. Za detekciju NČ Au primjenjen je potencijal od 1,0 V (vs. Ag/AgCl).

Elektroanalitičke metode CV i CA su primjenjene i za proučavanje procesa aglomeracije kod raznih eksperimentalnih uvjeta poput ionske jakosti, ionskog sastava i pH-vrijednosti otopina, te uz dodatak organske tvari. Cilj je bio istražiti utjecaj navedenih fizičko-kemijskih parametara na signal odziva u primjenjenim metodama.

Obrada podataka prikupljenih kronoamperometrijskim mjerenjima je napravljena pomoću programa Signal Counter (© D.Omanović).

2.3.2. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)

DLS (engl. *Dynamic Light Scattering*) je tehnika koja se koristi za mjerenje veličine NČ/čestica u otopini na osnovi Brownovog gibanja NČ/čestica u otopini. Instrument mjeri vremensku ovisnost raspršene svjetlosti lasera kako bi generirao korelacijsku funkciju iz koje je određen difuzijski koeficijent (D) NČ/čestica. Primjenom Stokes-Einstein jednadžbe iz D moguće je odrediti hidrodinamički polumjer (r_h) čestice i pratiti proces aglomeracije u funkciji vremena.

Stokes-Einsteinove jednadžba :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \quad (6)$$

D – koeficijent difuzije, k_B - Boltzmannova konstanta , η – viskoznost, r_h - hidrodinamički polumjer.

DLS mjeri hidrodinamički radijus čestice koji obuhvaća uz radijus same čestice i sloj otapala, liganda, iona ili molekula koji se nalaze u električnom dvosloju i giba se s česticom pod utjecajem Brownovog gibanja u disperziji.

Metoda elektroforeze

Kada se primjeni električno polje na suspenziju NČ/čestica koje imaju naboj, one će se gibati prema elektrodi koja ima suprotan naboj. Kako je brzina kretanja proporcionalna naboju koji čestica posjeduje iz brzine difuzije može se odrediti zeta potencijal (ZP). Kada nam je poznata pokretljivost čestica u električnom polju, kretanja zeta potencijal se može izračunati iz jednadžbe Henry:

$$U = \frac{2\zeta\varepsilon}{3\eta} f(Ka) \quad (7)$$

U – elektroforetska pokretljivost NČ, ε – dielektrična konstanta η – viskoznost, $f(Ka)$ – Henryeva funkcija koja predstavlja omjer radijusa i debljine električnog dvosloja. U vodenom mediju pri umjernoj ionskoj jakosti ($> 10^{-3}$ mol dm⁻³) koristi se Smoluchowski aproksimacija $f(Ka) = 1,5$.

Metoda dinamičkog raspršivanja svjetlosti je korištena za određivanje veličine NČ MeS FeS, Ag₂S, PbS u modelnim otopinama-disperzijama, te je praćen proces aglomeracije kod raznih eksperimentalnih uvjeta (ionski sastav, ionska jakost, itd.). Metoda elektroforeze je primijenjena i za određivanje zeta potencijala NČ FeS i Ag₂S kod raznih eksperimentalnih uvjeta.

Pri eksperimentalnom radu korišten je *Zeta-sizer Nano ZS* (Malvern Instruments, UK) instrument opremljen s 532 nm laserom. Kut zakretanja korišten tijekom mjerenja iznosio je 173°. Disperzije NČ su pripremane u raznim elektrolitima: NaCl, NaCl/NaHCO₃, NaNO₃/NaHCO₃, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, NaH₂PO₄ čija je ionska jakost varirala od 0,01 mol dm⁻³ do 0,55 mol dm⁻³. Iz pripremljenog elektrolita uklonjen je kisik propuhivanjem s

dušikom, te je dodan odgovarajući alikvot željenog metala i sulfida da se postigne željena koncentracija. Odmah nakon miješanja uzorak je prebačen u kivetu za mjerenje veličine čestica (Sarstedt, Njemačka) ili kivetu za mjerenje zeta potencijala (Malvern, UK). Kako je praćen proces aglomeriranja NČ u disperziji, mjerenje svakog pojedinačnog uzorka je trajalo ~ 30-40 min. Rezultati su obrađeni pomoću *Zetasizer 6.32* programa.

2.3.3. Nanoparticle Tracking Analysis (NTA)

NTA se zasniva na praćenju pojedinačne NČ koja je obasjana laserskom zrakom i koja se kreće pod utjecajem Brownovog gibanja i raspršuje svjetlost na površini NČ ovisno o veličini i indeksu refleksije čestice. NTA detektira raspršenu svjetlost pomoću mikroskopa i CCD kamere (engl. *charge coupled camera*) koja je dovoljno osjetljiva da snimi kretanje NČ u dvije dimenzije, u stvarnom vremenu. Praćenjem putanje individualne NČ u dvije dimenzije, te na osnovu srednje kvadratne udaljenosti koju NČ prijeđe primjenom Stoke-Einsteinove jednačbe (Jednačba 6) određuje se hidrodinamički radijus NČ. Dobivene vrijednosti promjera NČ odgovaraju aritmetičkoj sredini (engl. *mean size*), dok modalna veličina (engl. *modal size*) odgovara veličini čestice čija je frekvencija pojavljivanja najviša.

U radu je primijenjen *NanoSightNTA2.0LM20* (Nanosight, UK) s laserskom zrakom jačine 30 mW valne duljine 650 nm za praćenje procesa aglomeriranja NČ Ag₂S u NaCl/NaHCO₃, NaCl, CaCl₂, NaH₂PO₄, MgCl₂ i Na₂SO₄ u rasponu koncentracija elektrolita od 0,0167 mol dm⁻³ do 0,13 mol dm⁻³ iz kojih je prethodno uklonjen kisik propuhivanjem s dušikom. Disperzije NČ Ag₂S su pripremane u ekvimolarnim koncentracija (1×10⁻⁵ do 3×10⁻⁵ mol dm⁻³). Nakon što je pripremljena disperzija Ag₂S, alikvot disperzije je pomoću injekcije dodan u komoru kroz koju prolazi laserska zraka. Prije dodatka svakog uzorka (aliquota) disperzije, komora je ispirana injektiranjem MQ vode. Kako je praćen proces aglomeriranja, svaki uzorak je snimljen odmah nakon pripreme disperzije, te nakon ~20 min i ~40 min od pripreme. Obrada podataka je napravljena pomoću *NanoSight* programa.

2.3.4. Mikroskopija atomske sile (AFM)

Za karakterizaciju NČ MeS (FeS) i praćenje utjecaja fizičko-kemijskih eksperimentalnih parametra na proces aglomeracije ispitivanih disperzija NČ, primijenjena je mikroskopija

atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy*) korištenjem *Multimode Scanning Probe Microscope* (Bruker, Billerica, SAD) s *Nanoscope III* kontrolnom jedinicom (Digital Instruments, SAD) na površini Au(111) elektrode. Primjenjena Au elektroda je napravljena tako da je nastaklenu podlogu 2 mm debljine nanese sloj od oko 200 nm Cr, te zatim sloj Au debljine 2000 nm (Arrandee, Werther, Germany). Da bi se dobila (111) površina sloj Au se prije upotrebe par sekundi zagrijava pri 450°C. Disperzije NČ MeS su bile pripravljene u MQ vodi ili otopini NaCl (0,1 -0,55 mol dm⁻³) u koncentracijskom području od 1×10⁻⁵ mol dm⁻³ do 5×10⁻⁵ mol dm⁻³ Fe²⁺ i HS⁻. Nakon pripreme disperzija 5×10⁻⁶ dm⁻³ uzorka je nanesen na Au(111) elektrodu, te ostavljen da se osuši pri ambijentalnim uvjetima. Prirodni uzorci RJ koji analizirani s AFM su profiltrirani kroz filtere veličine pore 0,2 μm, te su pohranjeni pri 4°C do analize. Neposredno prije AFM analize filteri su ispirani s MQ kako bi se materijal resuspendirao, te je alikvot od 5×10⁻⁶ dm⁻³ nanesen na površinu Au(111) elektrode i ostavljen da se osuši pri ambijentalnim uvjetima. Snimanje pomoću AFM provedeno je korištenjem piezoelektričnog pretraživala s vertikalnom spregom u tapkajućem modu, u ambijentalnim uvjetima na zraku. Brzina lineranog oslikavanja iznosila je 1 Hz po liniji kako bi se izbjeglo oštećenje uzorka. U tapkajućem modu rada korištene su pretražne probe od silicija (TESP, Digital Instruments, USD) dužine 125 μm i rezonantnom frekvencijom između 294 - 375 kHz. U jednom kanalu se generira topografska slika, dok se na drugom kanalu generirala slika promjene amplitude. Tijekom oslikavanja površine korištena su pretraživala koja su imala dimenziju 10 nm ili 1-2 nm. Kod ponovljenih oslikavanja površine s različitom veličinom vrška pretraživala nije bilo razlike u slikama koje su dobivene oslikavanjem površine uzorka. Za obradu snimljenih topografija upotrijebljeni su programi *NanoScope Analysis 1.4* (Bruker, Billerica SAD).

2.3.5. Elektrokemijska pretražna tunelirajuća oslikavajuća mikroskopija (EC-STM)

Pretražna tunelirajuća oslikavajuća mikroskopija (engl. *Scanning Tunneling Microscopy*) za stvaranje slike koristi pokretnu probu (engl. *tip*) koja prolazi preko ispitivane površine u pretražnom oslikavajućem modu koji šalje naponski signal u računalo koje ga koristi za formiranje slike površine. Signal je proporcionalan jakosti tunelirajuće struje koja je funkcija pozicije probe, promijenjenog napona i lokalne gustoće naboja. Struja tunelirajućih elektrona eksponencijalno pada s udaljenošću, tako da vrlo mala promjena udaljenosti uzrokuje značajnu oscilaciju u struji. Na osnovu promjene u struji formira se slika površine uzorka. U

radu je korišten elektrokemijski STM (EC-STM, engl. *Electrochemical Scanning Tunneling Microscope*) na *Multimode Scanning Probe Microscope* (Bruker, Billerica, SAD) koji je kontroliran s *Nanoscope III* (Digital Instruments, SAD) kontrolnom jedinicom. U sustav je dodana elektrokemijska ćelija te je primijenjena in-situ vizualizacija na površini Au(111) elektrode na raznim potencijalima, u disperziji NČ FeS u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl. Zbog osjetljivosti na oksidaciju, mikroskop je smješten u posebno dizajniranu komoru u struji dušika (Slika 11).



Slika 11. EC-STM smješten pod stakleno zvono ispunjeno dušikom kako bi se osigurali anoksični uvjeti

Kao proba korištena je W žica koja je elektrokorozijom u $0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH izoštrana, te izolirana kako bi mogla održavati stalni napon. Elektrokemijska ćelija je napravljena od teflona (volumena 1 cm^3). Kao radna elektroda korištena je Au(111) elektroda (površine $0,33 \text{ cm}^2$), dok je Pt žica primijenjena kao pseudo-referentna i protuelektroda. Napon između probe i površine Au(111) elektrode (engl. *bias voltage*) se mijenja u ovisnosti o primijenjenom potencijalu radne elektrode. Topografija površine pomoću EC-STM je snimana kod konstantne struje pri sobnoj temperaturi (20°C), pri čemu je instrument bio na antivibracijskom stolu.

2.3.6. Spektroskopija rendgenskim fotoelektronima (XPS)

Tehnika XPS (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) koristi niskoenergijske rentgenske fotone (obično $K\alpha$ aluminijske ili magnezijске) za ionizaciju površinskih atoma, a mjeri se energija izbačenih elektrona. Kinetička energija izbačenih elektrona je:

$$E = h\nu - E_1 - \Phi \quad (8)$$

gdje je h Planckova konstanta, ν frekvencija upadnog fotona, E_1 je kinetička energija elektrona, a Φ korekcijski faktor koji ovisi o vrsti spektrometra i materijala (npr. za gubitak kinetičke energije koja je posljedica adsorpcije detektora).

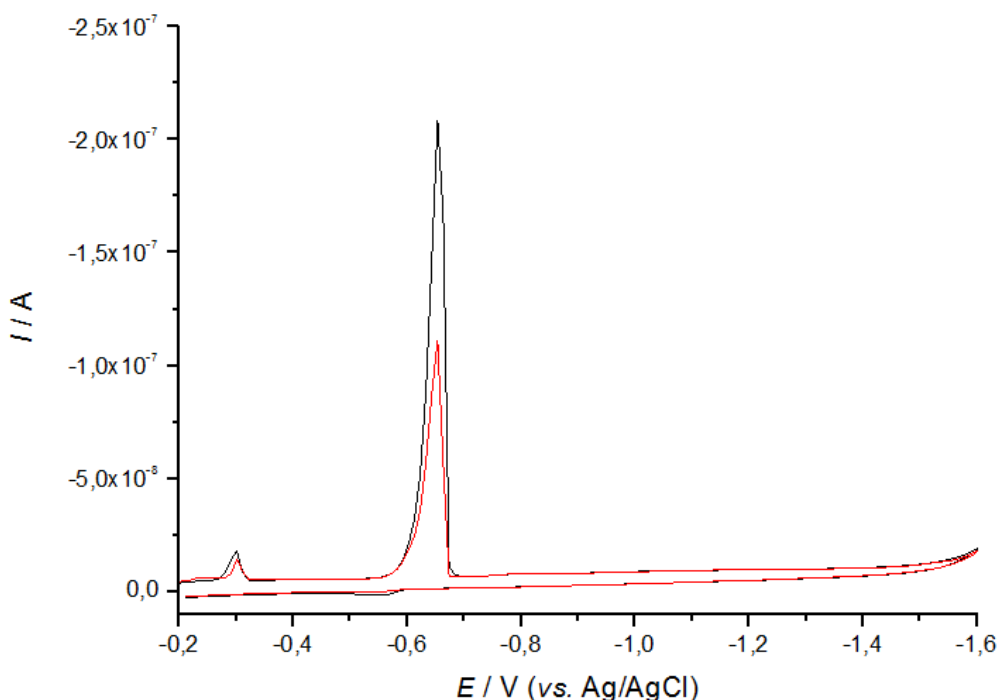
Mjereći energiju izlaznih elektrona i poznavajući upadnu energiju fotona, može se odrediti energija vezanja što omogućuje identifikaciju elemenata u površinskim slojevima. U radu je korišten instrument *Thermo VG Scientific, Microlab 350* s izvorom zračenja Mg K Alpha 1253,60 eV. Uzorci su izmjereni sa stujom 0,0133 A. Uzorci za analizu su pripremani u elektrokemijskoj ćeliji na Au(111) elektrodi koja nakon akumulacija od 300s u uvjetima difuzije u disperziji FeS ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ Fe^{2+} i HS^-) u 0,01 mol dm^{-3} NaCl izvađena na različitim potencijalima radne elektrode (vs. Ag/AgCl): -0,1 V, -0,32 V, -0,82V i -1,1V. Elektrode su nakon vađenja iz elektrokemijske ćelije isprane MQ vodom i nakon sušenja u ambijentalnim uvjetima, određeno je koji su elementi prisutni na površini Au(111) elektroda.

3.REZULTATI

3.1. Istraživanje sumpornih specija voltametrijskim tehnikama

3.1.1. Voltametrijsko istraživanje otopljenih reduciranih sumpornih specija

Istraživanja otopljenih sumpornih specija provedena su linearnom (LSV, engl. *linear sweep voltammetry*) i cikličkom voltametrijom (CV) na Hg elektrodi u osnovnom elektrolitu koji odgovara uvjetima morske vode ($0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$). Interakcija Hg elektrode i otopljenih reduciranih sumpornih specija prikazana je voltamogramima na slikama 12 - 14.



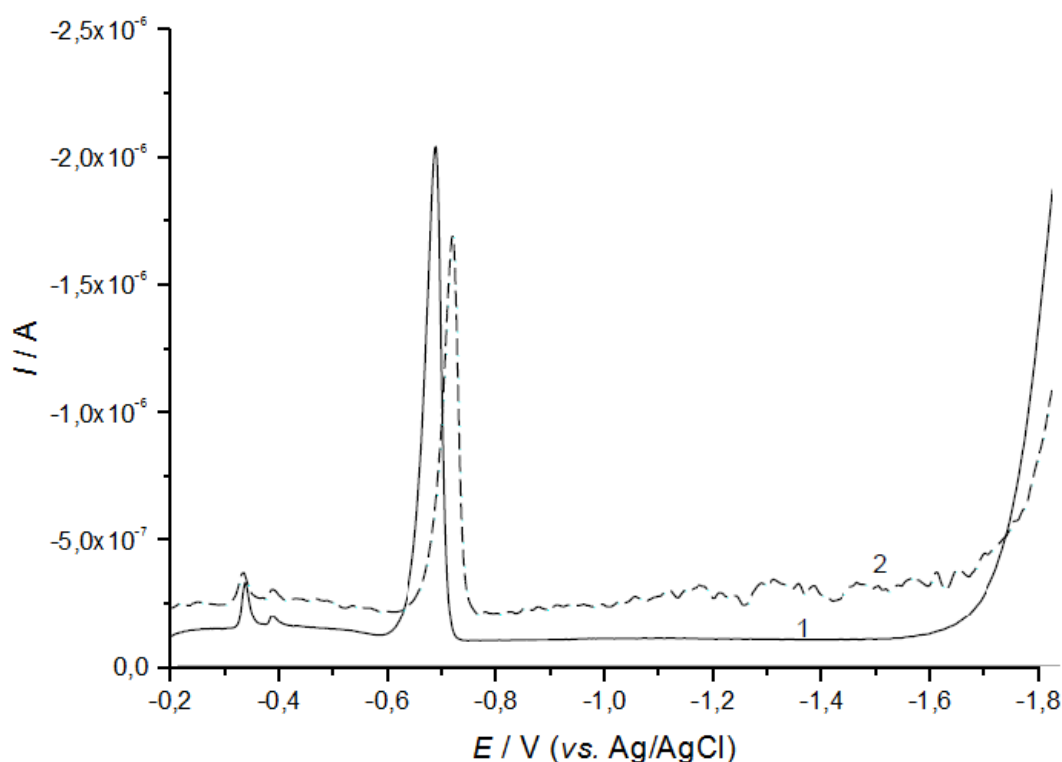
Slika 12. Ciklički voltamogrami otopine sulfida koncentracije $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ i $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $E_d = -0,2 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ s}$ uz miješanje, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Na slici 12 prikazani su voltamogrami dobiveni u modelnoj otopini sulfida koncentracije sulfidnog iona od $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ i $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ mjereni s akumulacijom uz miješanje na potencijalu od $E_d = -0,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Na potencijalu akumulacije od $-0,2 \text{ V}$ formira se sloj HgS koji se s pomakom potencijala u negativnom smjeru reducira do Hg^0 i HS^- na potencijalu od $-0,6 \text{ V}$ do $-0,75 \text{ V}$ ovisno o koncentraciji prisutnog HS^- (Reakcija 8).

Koncentracija otopljenog sulfida proporcionalna je nastalom sloju HgS tijekom akumulacije. Pomakom potencijala u negativno dolazi do redukcije sloja HgS što rezultira pojavom redukcijskog vala čija je struja je proporcionalna koncentraciji otopljenog sulfida u osnovnom elektrolitu. Ta činjenica se koristi za konstrukciju kalibracijskih pravaca i određivanje

koncentracije sulfida u nepoznatim modelnim otopinama kao i prirodnim uzorcima (Batina i sur., 1992; Ciglencečki i Ćosović, 1997)

Pri istim ekperimentalnim uvjetima istraženo je ponašanje otopine polisulfida cikličkom voltametrijom (Slika 13). Na slici 13 prikazani su voltametrijski valovi dobiveni u otopini $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ pentasulfida (S_5^{2-}). Budući da molekula polisulfida predstavlja smjesu sumpora i sulfida, dobiveni su voltametrijski valovi koji predstavljaju redukciju Hg^{2+} iz sloja HgS (Reakcija 8) koji nastaje depozicijom na početnom potencijalu od $E_d = -0.2 \text{ V}$, slični kao onima u prisutnosti sulfidnog iona (Slika 12) i elementarnog sumpora (Batina i sur., 1992; Ciglencečki i Ćosović, 1997). S obzirom da u slučaju polisulfida reagiraju svi atomi S iz molekule polisulfida, ista koncentracija sulfidnog iona će dati pet puta manju ukupnu struju redukcije HgS u odnosu na ispitivanu otopinu ovdje prikazanog pentasulfida.

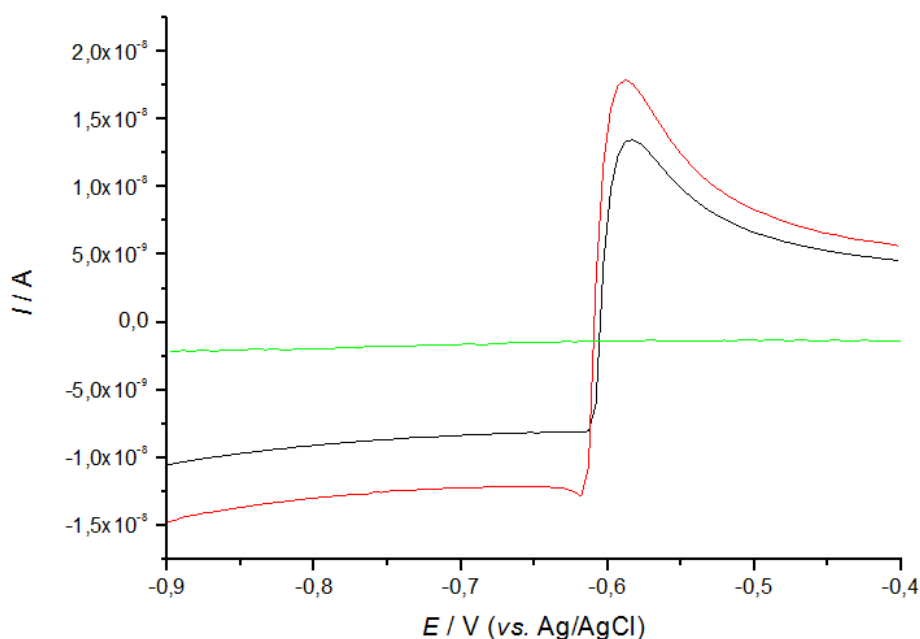


Slika 13. Linearna voltametrija u otopini $\text{S}_5^{2-} 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ prije zakiseljenja (krivulja 1) i nakon zakiseljenja i isplinjavanja strujom dušika (krivulja 2) u $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$; $E_d = -0,2 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ s}$ uz miješanje, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (BAS elektroda)

Stabilnost sulfida ovisi o pH vrijednosti u otopini što je prikazano reakcijama 1 – 3 (Poglavlje 1.3.1.). Kod niske pH vrijednosti ($\text{pH} \leq 2$), moguće je propuhivanjem s inernim plinom u potpunosti ukloniti hlapljivi sulfid koji je kod navedenih uvjeta prisutan isključivo u formi

H₂S(aq). Kada je u otopini prisutan polisulfid (Slika 13, krivulja 1) zakiseljenjem otopine dolazi do pucanja lanaca polisulfida i raspada na elementarni sumpor i sulfid. Za razliku od sulfida koji je hlapljiv u kiselom, elementarni sumpor je nehlapljiv i nije ga moguće ukloniti iz kisele otopine popuhivanjem s inernim plinom. Nakon uklanjanja hlapljivog sulfida i vraćanjem izvorne pH vrijednosti (Slika 13, krivulja 2) može se odrediti koncentracija elementarnog sumpora prisutnog u polisulfidu. Na osnovu izmjerene struje redukcije HgS prije i nakon zakiseljenja može se odrediti omjer između sulfidnog iona i S⁰ u molekuli polisulfida.

Na slici 14 prikazana su mjerenja u otopini polisulfida (S₄²⁻) koncentracije 5x10⁻⁶ mol dm⁻³, odnosno koncentracije S₄²⁻ 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ kod pH = 8,2 primjenom normalne pulsne voltametrije (NPV) u području potencijala od -0,9 V do -0,4 V i nakon zakiseljenja otopine koncentracije S₄²⁻ 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ do pH ~ 2.



Slika 14. Normalni pulsni voltamogrami snimljeni u otopini S₄²⁻ koncentracije 5x10⁻⁶ mol dm⁻³ (crna krivulja), te otopini S₄²⁻ koncentracije 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ pri pH = 8,2 (crvena krivulja) i pri pH = 2 (zelena krivulja) u 0,55 mol dm⁻³ NaCl + 0,03 mol dm⁻³ NaHCO₃; E_p = -0,9 V (vs. Ag/AgCl)

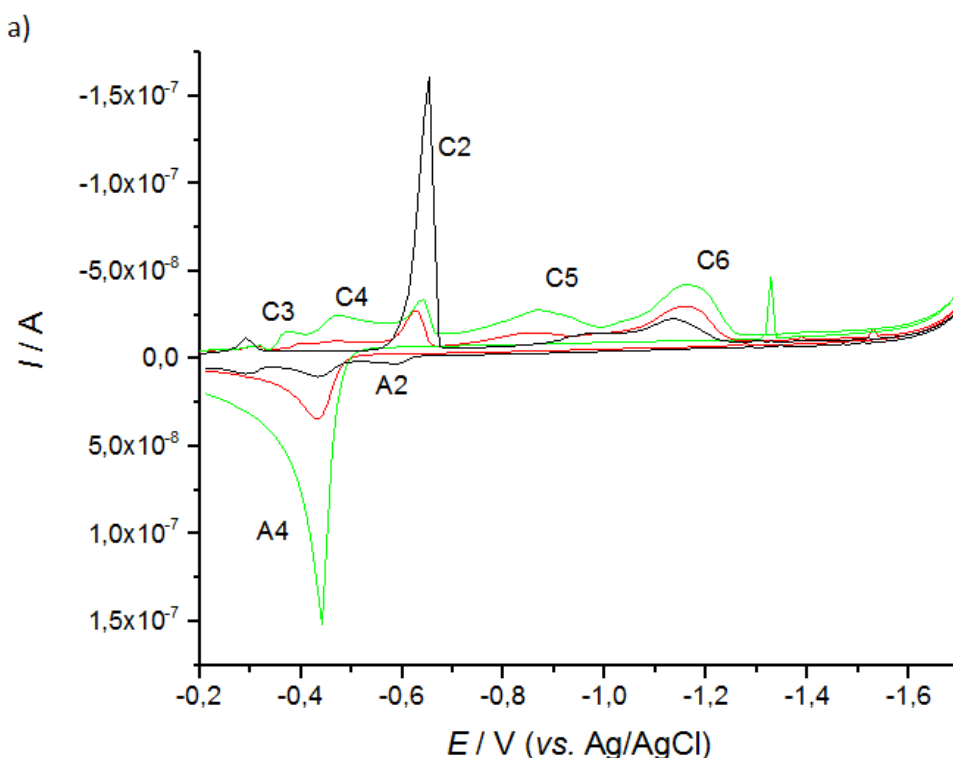
Kada je u otopini osnovnog elektrolita prisutan polisulfid u rasponu potencijala od -0,6 V do -0,8 V uočena je struja redukcije. Redukcijska struja je posljedica interakcije S⁰ iz molekule polisulfida i Hg elektrode, odnosno rezultat je redukcije HgS. Na potencijalima pozitivnijim od -0,6 V dolazi do pojave oksidacijske struje koja je posljedica oksidacije Hg sa sulfidom i

formiranja HgS prema reakciji 8 (Poglavlje 1.5.1.1.). Iz omjera struje redukcije i oksidacije moguće je procijeniti odnos S^0 i HS^- u molekuli polisulfida. Zakiseljenjem dolazi do raspada, odnosno hidrolize molekule polisulfida, te više nije moguće uočiti mjerljivu katodnu i anodnu struju u normalnom pulsnom voltamogramu. Raspadom polisulfida oslobađa se elementarni sumpor, koji će zbog niske topljivosti u vodi dovesti do formiranja koloidnog sumpora prema reakciji 7 (Poglavlje 1.3.1.).

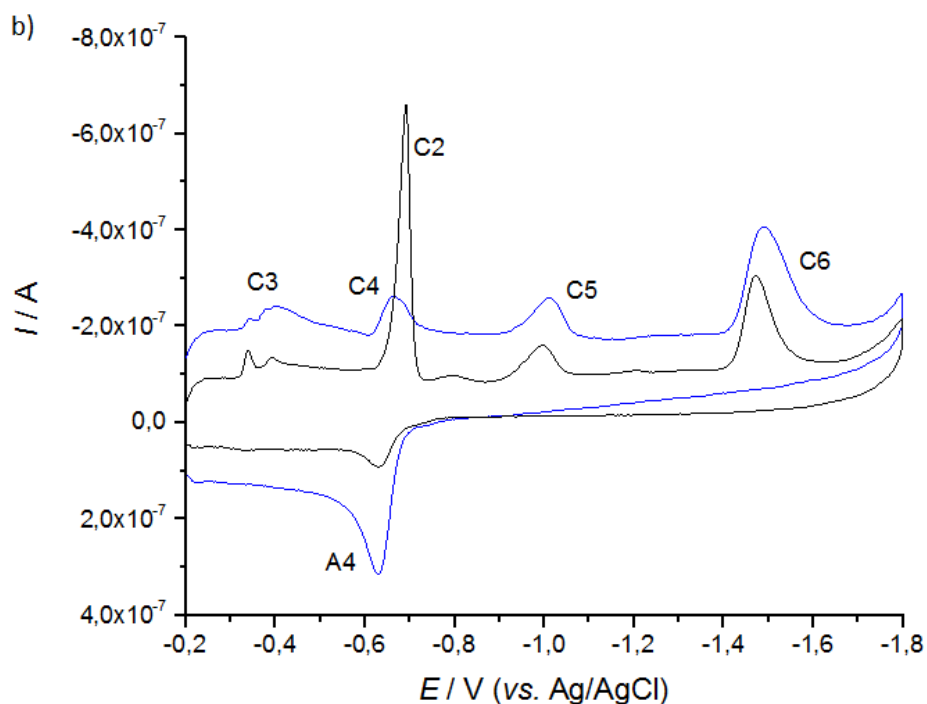
3.1.2. Voltametrijsko istraživanje u otopinama zasićenim metalnim sulfidima

Ciklička voltametrija je korištena pri karakterizaciji i detekciji NČ metalnih sulfida (Ag_2S , FeS , CdS , PbS) u modelnim otopinama elektrolita ($NaCl$, $NaCl+NaHCO_3$, $CaCl_2$) pri raznim eksperimentalnim uvjetima.

Slike 15 a-b prikazuju cikličke voltamograme snimljene u disperziji NČ CdS i PbS koje su pripremljene direktnim miješanjem Cd^{2+} ili Pb^{2+} i HS^- u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ $NaCl$ osnovnom elektrolitu.



Slika 15. a) Ciklički voltamogrami snimljeni u otopini Pb^{2+} i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (crna krivulja), $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (crvena krivulja) i $4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (zelena krivulja)



Slika 15. b) Ciklički voltamogrami snimljeni u otopini Cd^{2+} i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (crna krivulja) i u otopini Cd^{2+} i HS^- koncentracije $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (plava krivulja); elektrolit $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $E_d = -0.2 \text{ V}$; $t_d = 60 \text{ s}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Ciklički voltamogrami prikazani na slikama 15 a-b su okarakterizirani s nekoliko voltametrijskih valova koji se mogu pripisati slijedećim procesima:

1) C3 val koji predstavlja reakciju zamjene HgS s metalnim ionom iz otopine (Pb^{2+} ili Cd^{2+}) i formiranje sloja ispitivanih metala (PbS , CdS) na površini Hg elektrode (Reakcija 9, poglavlje 1.5.1.1.);

2) C4 redukcija slobodnog metalnog iona (Reakcija 12);



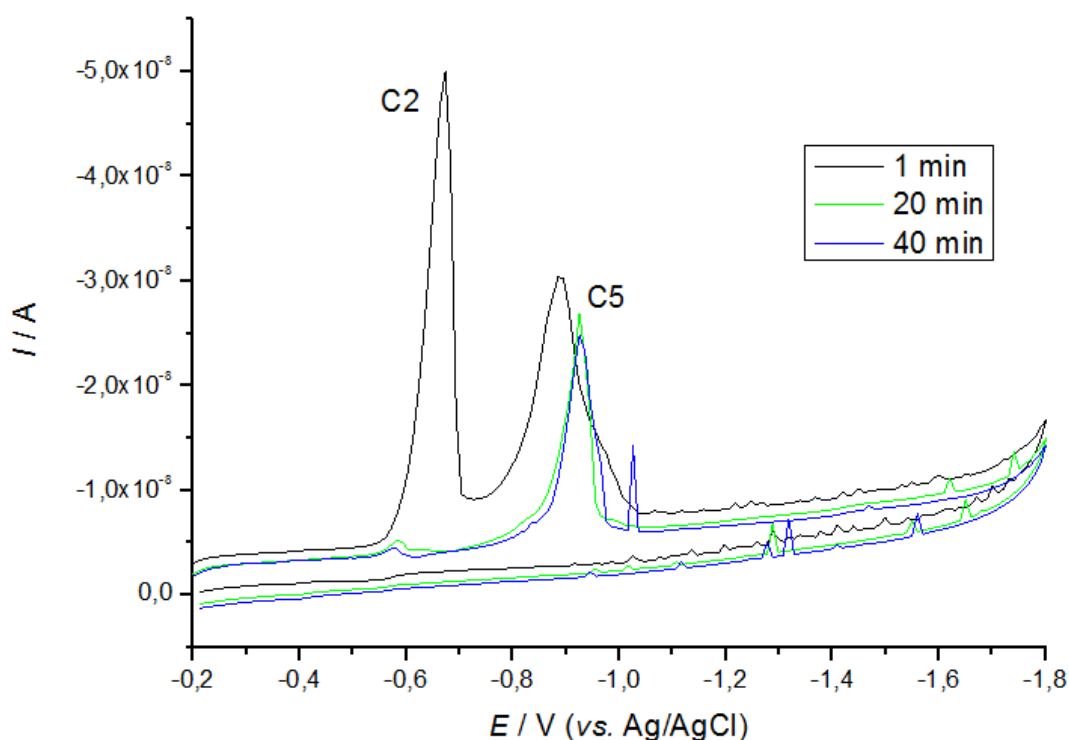
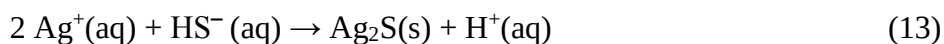
3) C2 redukcija sloja HgS (Reakcija 8, poglavlje 1.5.1.1.);

4) C5 redukciji sloja MeS formiranog na potencijalu C3 reakcijom izmjene HgS i metala iz otopine (Reakcija 10, poglavlje 1.5.1.1.). Sloj MeS se reducira s posmikom potencijala u negativnom stvarajući katodni voltametrijski val označen u voltamogramima kao C5 (Slike 15-21) na slijedećim potencijalima: Ag_2S kod $-0,9 \text{ V}$, PbS $-0,95 \text{ V}$, CdS kod $-0,98 \text{ V}$. U slučaju FeS nije zabilježen voltametrijski val koji se pripisuje redukciji FeS sloja (Slika 21).

5) C6 koji je se pripisuje direktnoj redukciji MeS čestica iz otopine. Sličan redukcijski val, C6 nije zabilježen u disperzijama FeS.

Mjerenjem cikličkom voltametrijom u disperzijama MeS, određeni su potencijali voltametrijskih valova redukcije MeS na Hg elektrodi kod kojih su dalje provedena kronoamperometrijska mjerenja istih NČ MeS.

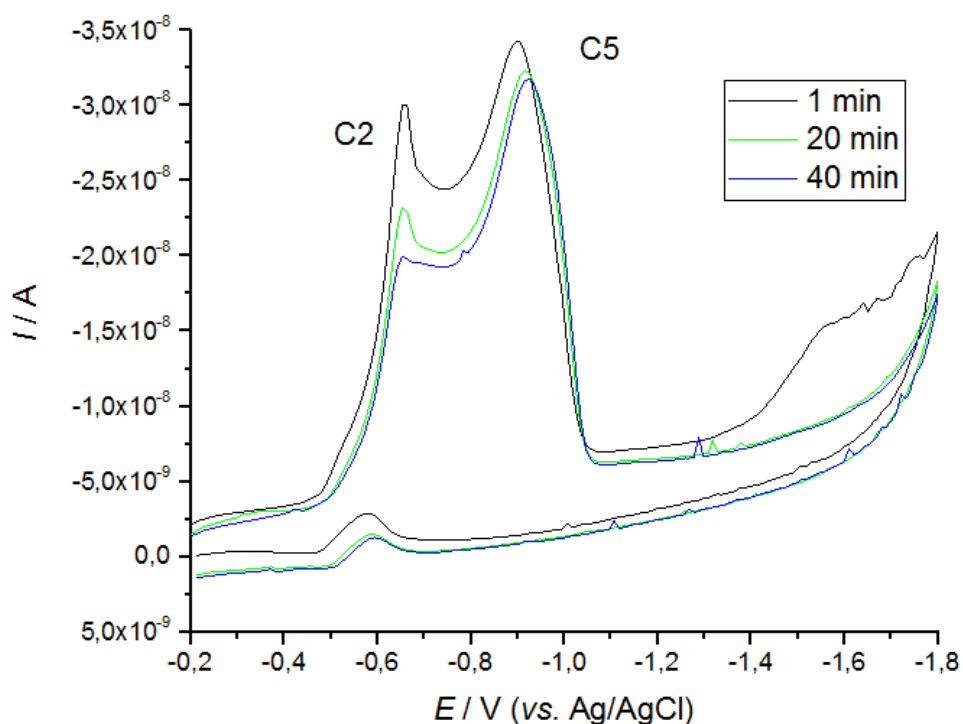
Primjenom cikličke voltametrije istraženo je ponašanje disperzija Ag_2S u raznim eksperimentalnim uvjetima. Ciklički voltamogrami na slici 16 snimljeni su u disperziji NČ Ag_2S koja je pripremljena miješanjem otopine Ag^+ koncentracije $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ prateći stehiometriju reakcije 13 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl osnovnom elektrolitu.



Slika 16. Ciklički voltamogrami disperzije Ag^+ koncentracije $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl nakon starenja disperzije: 1 min (crna krivulja), 20 min (zelena krivulja) i 40 min (plava krivulja); $E_d = -0,2 \text{ V}$ uz $t_d = 120 \text{ s}$ u uvjetima difuzije, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Voltametrijska krivulja koja je snimljena neposredno nakon miješanja Ag^+ i HS^- u osnovnom elektrolitu okarakterizirana je voltametrijskim valovima na potencijalima od -0,65 V (C2) i $\sim -0,92 \text{ V}$ (C5). Voltametrijski val C2 predstavlja redukciju formiranog HgS (Reakcija 8), dok val C5 predstavlja redukciju Ag_2S sloja (Reakcija 9). Stvaranje sloja Ag_2S na površini Hg

elektrode predviđa se na potencijalu od -0,05 V (Milanović i sur., 2014), te sav HgS koji se akumulira na potencijalu od -0,2 V nastaje interakcijom Hg i adsorbiranog Ag₂S iz disperzije. Djelomično sloj HgS nastaje reakcijom Hg elektrode i slobodnog, neizreagiranog HS⁻ iz otopine. U prilog tome ide činjenica (Slika 16) da se redukcijski val HgS (C2) s vremenom smanjuje i da starenjem disperzije Ag₂S opada koncentracija slobodnog sulfidnog iona koja je dostupna za formiranje sloja HgS. Istovremeno val C5 tijekom starenja ne pokazuje izrazitu promjenu u slučaju akumulacije provedene u uvjetima difuzije.

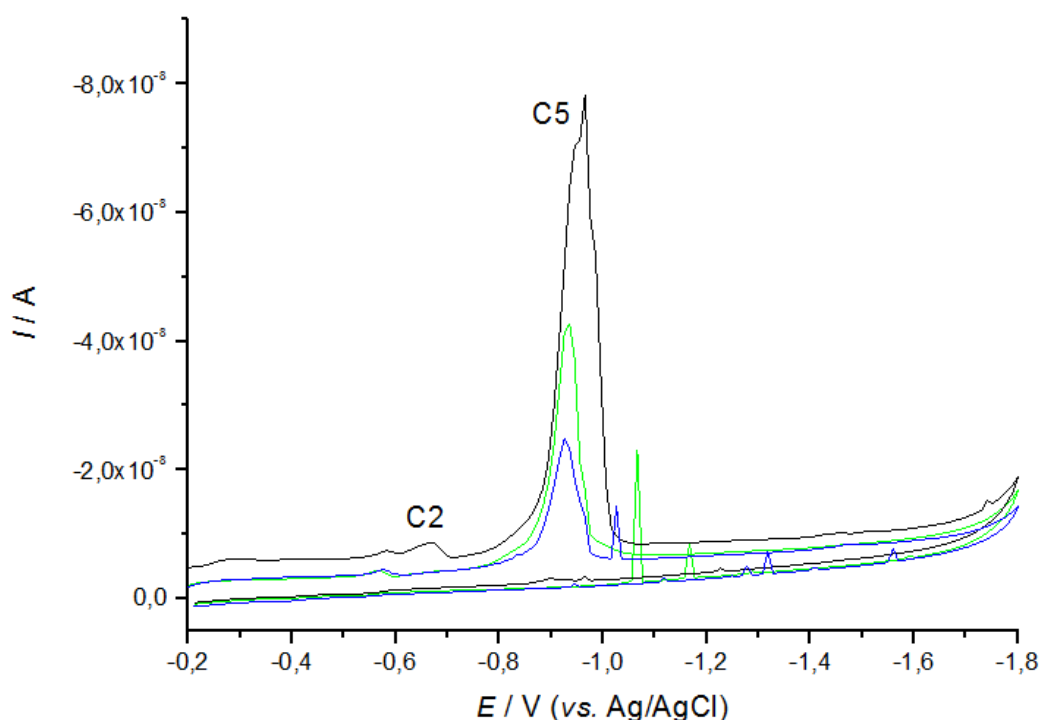


Slika 17. Ciklički voltamogrami u disperziji Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x 10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,1 mol dm⁻³ NaCl nakon starenja disperzije: 1 min (crna krivulja), 20 min (zeleno krivulja) i 40 min (plava krivulja); E_d = -0,2V uz t_d = 120 s u uvjetima difuzije, v = 100 mV s⁻¹

Na slici 17 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni u prisutnosti Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u 0,05 mol dm⁻³ NaCl tijekom starenja disperzije NČ Ag₂S u elektrokemijskoj ćeliji u kojoj su vladali stacionarni uvjeti.

Usporedbom opaženih naboja voltametrijskoga C5 vala za dvije različite koncentracije Ag⁺ i HS⁻ za dvije ionske jakosti elektrolita (Slika 16 i 17) uočljivo je da kod akumulacije u uvjetima difuzije valovi C5 imaju približno jednaku vrijednost naboja, koja se nakon 1 min kretala od 23,63 nC do 27,56 nC. Starenjem disperzije je uočeno da je za višu ionsku jakost i koncentraciju (Slika 16) naboj C5 pao na 14,21 nC nakon 40 min starenja. Kod niže ionske jakosti i koncentracije (Slika 17) naboj je pokazao manju promjenu sa starenjem disperzije, te je

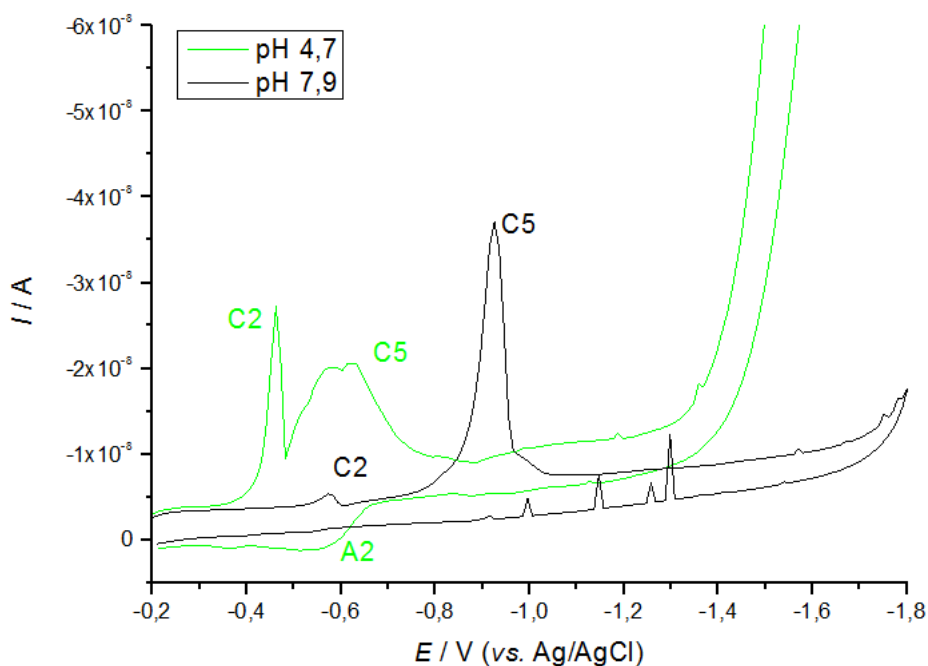
nakon 40 min iznosio 30,80 nC. Iz opaženog se zaključuje da pri različitim ionskim jakostima (od 0,05 do 0,1 mol dm⁻³ NaCl) i koncentracijama (od 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag₂S do 5x10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag₂S) formirane NČ Ag₂S posjeduju sličnu raspodjelu veličina. Druga mogućnost je da u oba slučaja samo manje NČ Ag₂S mogu u uvjetima difuzije pod utjecajem Brownovog gibanja dospjeti do površine Hg elektrode. Iz voltamograma je vidljivo da pri nižoj ionskoj jakosti prema C2 valu imamo više slobodnog, neizreagiranog HS⁻. Starenjem disperzije Ag₂S ne dolazi do pomaka potencijala C5 reduksijskog vala prema negativnijim vrijednostima bez obzira na primijenjenu ionsku jakost ili koncentraciju Ag⁺ i HS⁻.



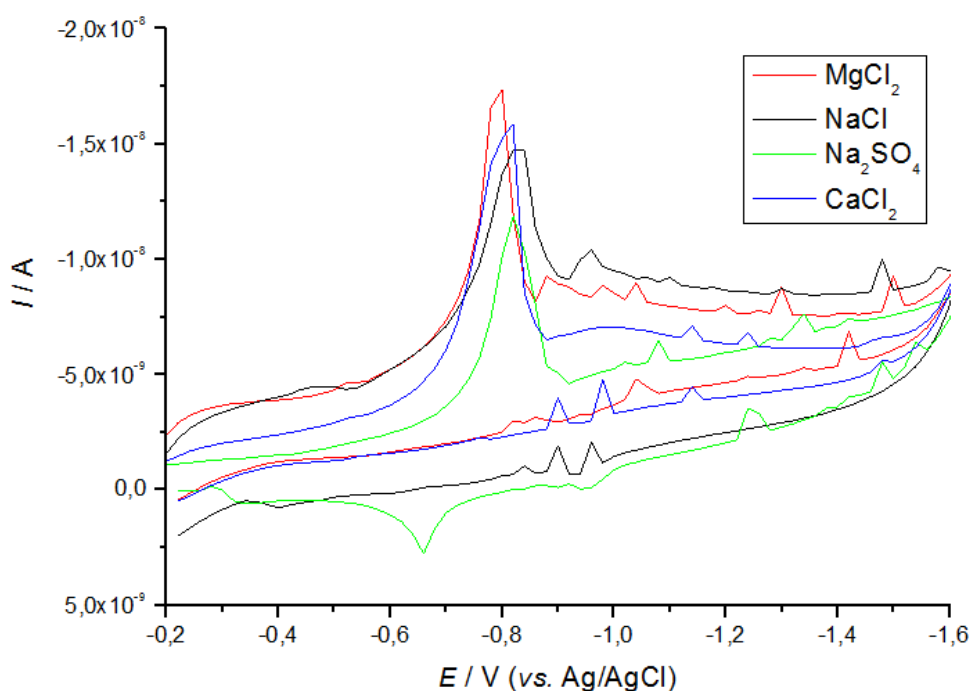
Slika 18. Ciklički voltamogrami snimljeni pri Ag⁺ koncentraciji od 1x10⁻⁴ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentraciji 5x10⁻⁵ mol dm⁻³ u uvjetima difuzije (plava krivulja), te pri Ag⁺ koncentraciji 2x10⁻⁴ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentraciji 1x10⁻⁴ mol dm⁻³ u uvjetima difuzije (zelena krivulja) i uz miješanje (crna krivulja) u 0,1 mol dm⁻³ NaCl; E_d = -0,2 V uz t_d = 120 s, v = 100 mV s⁻¹

Kad je tijekom akumulacije na potencijalu depozicije primijenjeno miješanje reduksijski val C5 je karakteriziran većim nabojem (Slika 18) te je izraženiji pomak prema negativnijim vrijednostima potencijala. To ukazuje na veću količinu NČ Ag₂S koje tijekom miješanja dolaze do površine Hg elektrode i stvaraju sloj koji će se reducirati na potencijalu C5 vala. Na krivuljama prikazanim na slici 18 se uočava da tijekom akumulacije u uvjetima difuzije na potencijalima negativnijim od -1,0 V dolazi do pojave šiljastih signala koje nije moguće uočiti ako se primijeni miješanje tijekom akumulacije.

Na slici 19 prikazan je utjecaj pH vrijednosti na disperzije pripravljenje miješanjem Ag^+ koncentracije $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl osnovnom elektrolitu. Smanjenjem pH vrijednosti dolazi do pomaka potencijala opaženih valova prema pozitivnijim vrijednostima. Kod niže pH vrijednosti val redukcije HgS postaje izraženiji zbog veće topljivosti Ag_2S sa smanjenjem pH vrijednosti, te veće koncentracije raspoloživog slobodnog sulfida za stvaranje HgS sloja.



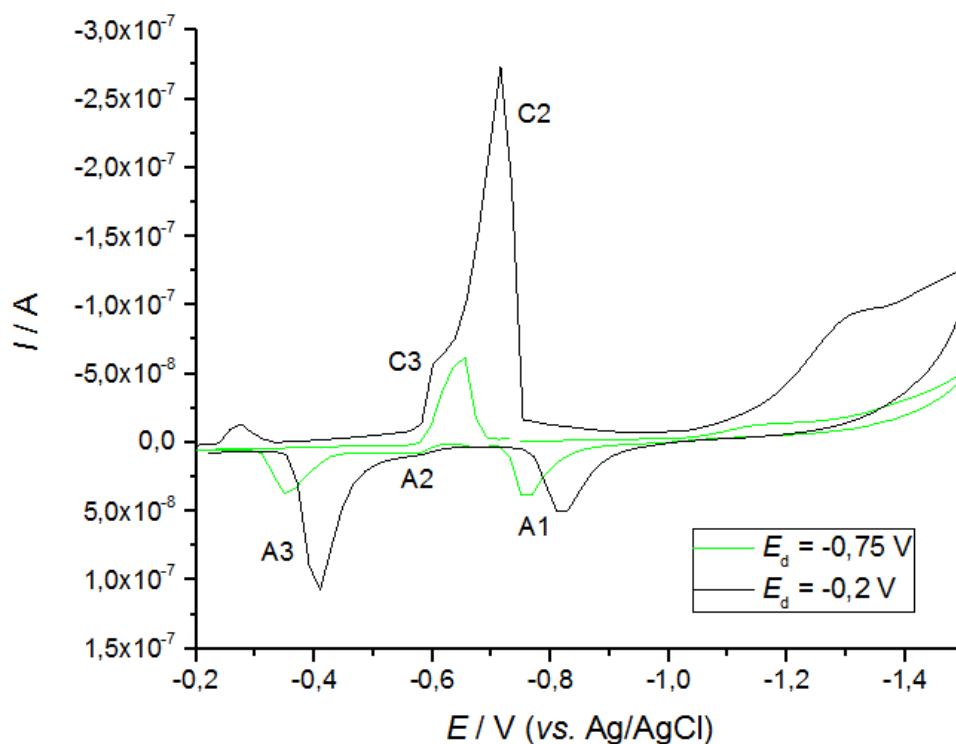
Slika 19. Ciklički voltamogrami snimljeni pri Ag^+ koncentraciji $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentraciji $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ pri pH = 4,7 (zeleno) i pH = 7,9 (crno) u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl; $E_d = -0,2 \text{ V}$ u uvjetima difuzije $t_d = 120 \text{ s}$, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$



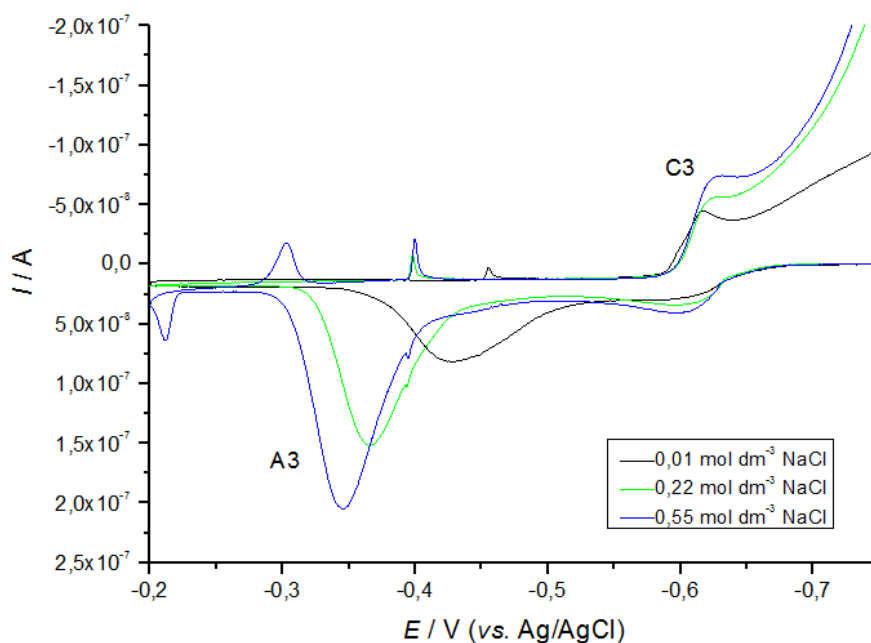
Slika 20. Ciklički voltamogrami snimljeni pri Ag^+ koncentraciji $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentraciji $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u elektrolitu ionske jakosti 0.1 mol dm^{-3} : NaCl (crna krivulja), MgCl_2 (crvena krivulja), Na_2SO_4 (zelena krivulja), CaCl_2 (plava krivulja); $E_d = -0.2 \text{ V}$, $t_d = 60 \text{ s}$ (difuzija), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Ciklički voltamogrami snimljeni kod iste koncentracije Ag^+ i HS^- pri različitom sastavu elektrolita (MgCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 i CaCl_2) i iste ionske jakosti pokazuju da se nakon 30 minuta starenja otopine redukcijski val C5 bitno ne mijenja, dok val C2 nije uopće zabilježen (Slika 20) tijekom akumulacije od 60 s u uvjetima difuzije. Zbog manje količine NČ Ag_2S koja se akumulirala pri danim uvjetima na elektrodi C5 val je pomaknut prema pozitivnijim vrijednostima potencijala.

Slika 21 prikazuje cikličke voltamograme snimljene u disperziji koja sadrži Fe^{2+} i HS^- koncentracije $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ s akumulacijom pri dvije različite vrijednosti potencijala Hg elektrode: -0.2 V i -0.75 V . Akumulacijom provedenom pri potencijalu od -0.75 V akumulirane su čestice FeS iz otopine, koje u anodnom dijelu skena oksidiraju Hg elektrodu u području A3 avla, za razliku od akumulacije pri -0.2 V gdje je A3 val posljedica adsorpcije NČ FeS i formiranja sloja FeS tijekom akumulacije, te je i veći naboj opaženog A3 vala. Na voltamogramu je uočen još C2/A2 voltametrijski par formiranja/otapanja HgS .

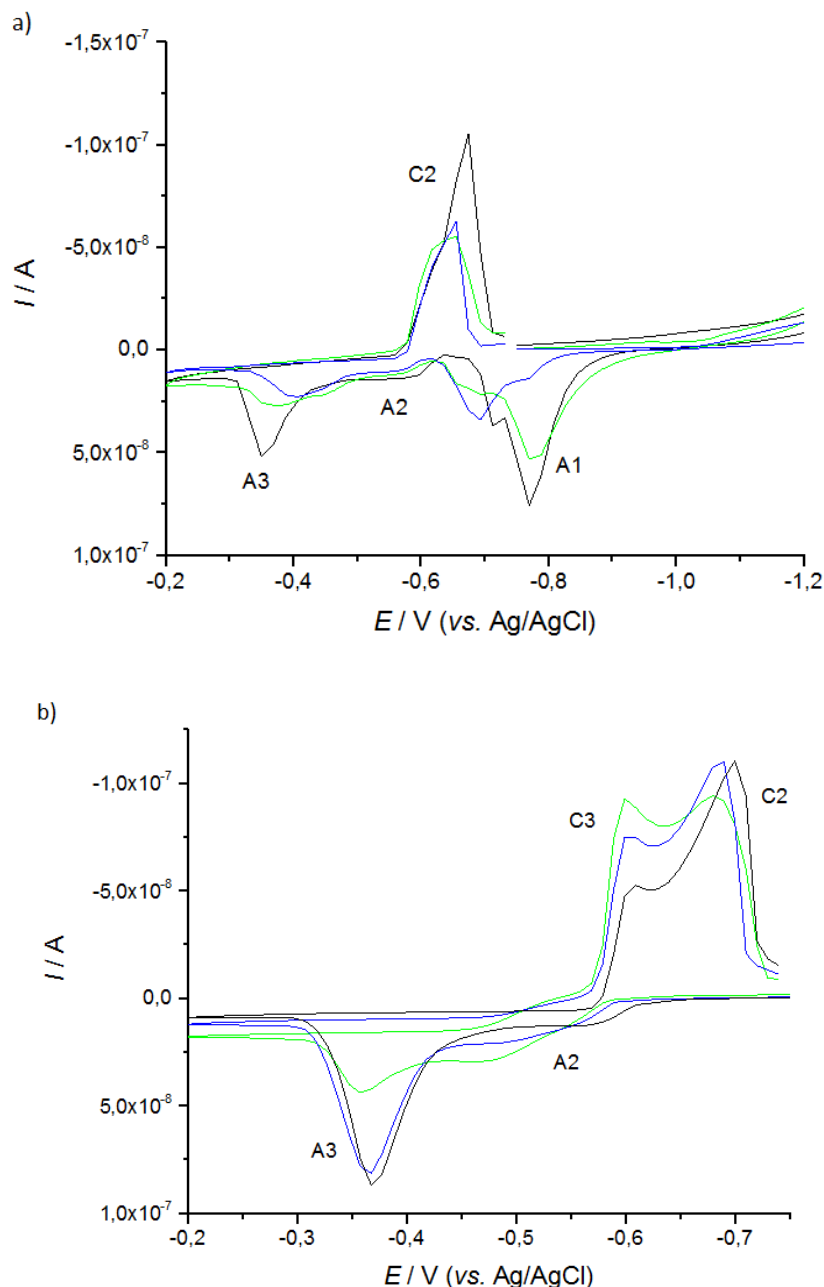


Slika 21. Ciklički voltamogrami snimljeni pri koncentraciji Fe^{2+} i HS^- od $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ uz akumulaciju pri $E_d = -0,2 \text{ V}$ (crna krivulja) i $E_d = -0,75 \text{ V}$ (zelena krivulja) uz $t_d = 120 \text{ s}$ (difuzija) u $0,225 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$



Slika 22. Ciklički voltamogram u prisutnosti Fe^{2+} i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ snimljen kod različite ionske jakosti elektrolita: $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (crna krivulja), $0,22 \text{ mol dm}^{-3}$ (zelena krivulja) i $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ (plava krivulja); $E_d = -0,75 \text{ V}$ uz $t_d = 30 \text{ s}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Na slici 22 prikazani su ciklički voltamogrami disperzije FeS snimljeni u NaCl osnovnom elektrolitu pri različitim ionskim jakostima od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ pripremljene direktnim miješanje iste koncentracija Fe^{2+} i HS^- od $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Iz slike 22 je vidljivo kako ionska jakost utječe na potencijal, ali i naboj A3 vala koji postaje izraženiji s porastom ionske jakosti.



Slika 23. a) Ciklički voltamogrami snimljeni pri Fe^{2+} i HS^- koncentraciji od $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl (crna krivulja) $E_d = -0,75 \text{ V}$ uz $t_d = 120 \text{ s}$, te pri istoj koncentraciji u $0,183 \text{ mol dm}^{-3}$ CaCl_2 $E_d = -0,75 \text{ V}$ uz $t_d = 120 \text{ s}$ (zeleni krivulja) i $t_d = 30 \text{ s}$ (plava krivulja); b) ciklički voltamogrami snimljeni pri Fe^{2+} i HS^- koncentraciji od $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,033 \text{ mol dm}^{-3}$ CaCl_2 $E_d = -0,75 \text{ V}$ uz $t_d = 120 \text{ s}$ nakon starenja disperzije: 1min (zeleni krivulja), 10 min (plava krivulja) i 20 min (crna krivulja); akumulacija uz miješanje, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Na slici 23a prikazani su voltamogrami snimljeni kod koncentracije Fe^{2+} i HS^- 5×10^{-5} u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl i $0,183 \text{ mol dm}^{-3}$ CaCl_2 kod potencijala depozicije od $-0,75 \text{ V}$. Opaženo je da u CaCl_2 kao elektrolitu voltametrijski val oksidacije Hg elektrode (A3) je manji u odnosu na mjerenja provedena u NaCl. Kad je akumulacija u $0,033 \text{ mol dm}^{-3}$ CaCl_2 provedenana na potencijalu od $-0,75 \text{ V}$ te je pomak potencijala vršen u anodnom smjeru, u CV snimljenim nakon 1 min (Slika 23b) nije opaženo smanjenje A3 vala sa starenjem disperzije.

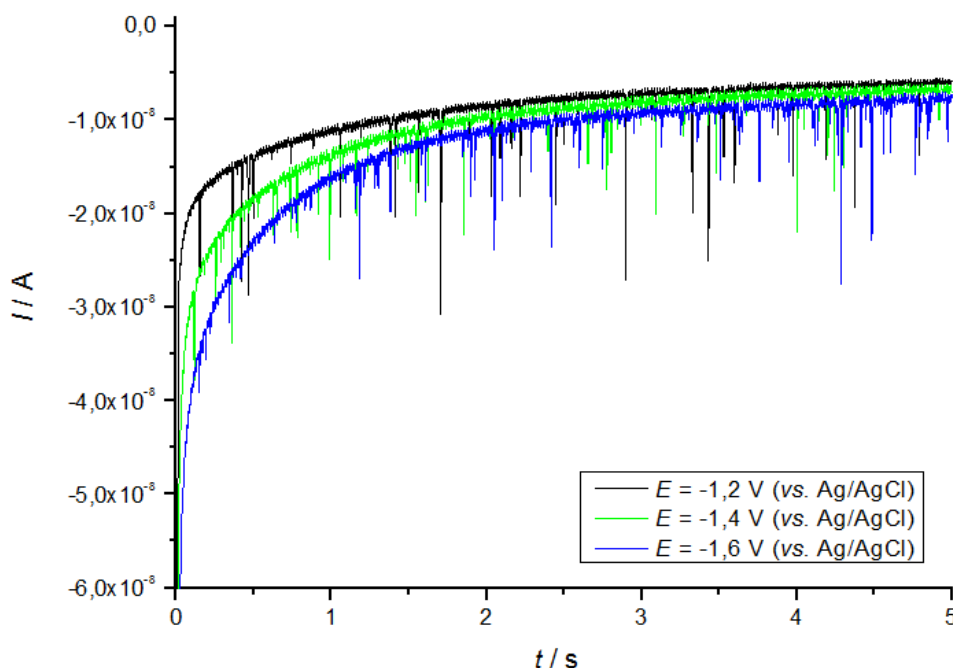
3.2. Kroanoamperometrijska istraživanja disperzija NČ MeS

3.2.1. Utjecaj primijenjenog potencijala na kroanoamperometrijski odziv disperzija NČ MeS

Kroanoamperometrijska istraživanja disperzija MeS (Ag_2S , FeS , CdS , PbS) provedena su na Hg elektrodi s ciljem detekcije interakcije s NČ iz disperzije. Potencijal radne elektrode odabran je na osnovu voltametrijskih mjerenja istih ili sličnih disperzija MeS. Kroanoamperometrijska mjerenja su provedenana potencijalima koji su dovoljno negativni da omoguće trenutnu redukciju metala iz NČ MeS (negativniji od opaženih C5 i C6 voltametrijskih valova) ili omoguće odvijanje elektrokatalitičkog procesa redukcije na površini NČ MeS (potencijali kod kojih dolazi do redukcije vodikova iona ili iona elektrolita).

NČ Ag_2S

Istraživanje interakcije NČ Ag_2S koronoamperometrijom provedeno je na potencijalima negativnijim od vala redukcije C5, opaženog na CV snimljenim u disperziji Ag_2S (Slika 16-20). Primijenjeni potencijali mjerenja su od $-1,0 \text{ V}$ do $-1,6 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Kako bi se onemogućilo istovremeno odvijanje usporednih procesa redukcije, prvenstveno redukcija H^+ iona, sva mjerenja su provedena do potencijala od $-1,6 \text{ V}$ (Slika 24). Prikazan kroanoamperogram snimljen je u disperziji Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl elektrolitu, 20 min nakon miješanja Ag^+ i HS^- pri raznim potencijalima radne elektrode, od $-1,2 \text{ V}$, $-1,4 \text{ V}$ i $-1,6 \text{ V}$. Vidljivo je da naboj i frekvencija šiljastih signala ovise o primijenjenom potencijalu mjerenja. Najveći broj udara s najvećom strujom, zabilježen je na potencijalu od $-1,2 \text{ V}$.



Slika 24. Kronoamperogrami snimljeni u disperziji pri Ag^+ koncentraciji $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentraciji $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ nakon 20 min starenja na $E = -1,2 \text{ V}$ (crna krivulja), $E = -1,4 \text{ V}$ (zeleni krivulja) i $E = -1,6 \text{ V}$ (plava krivulja), $t = 5 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0008 \text{ s}$

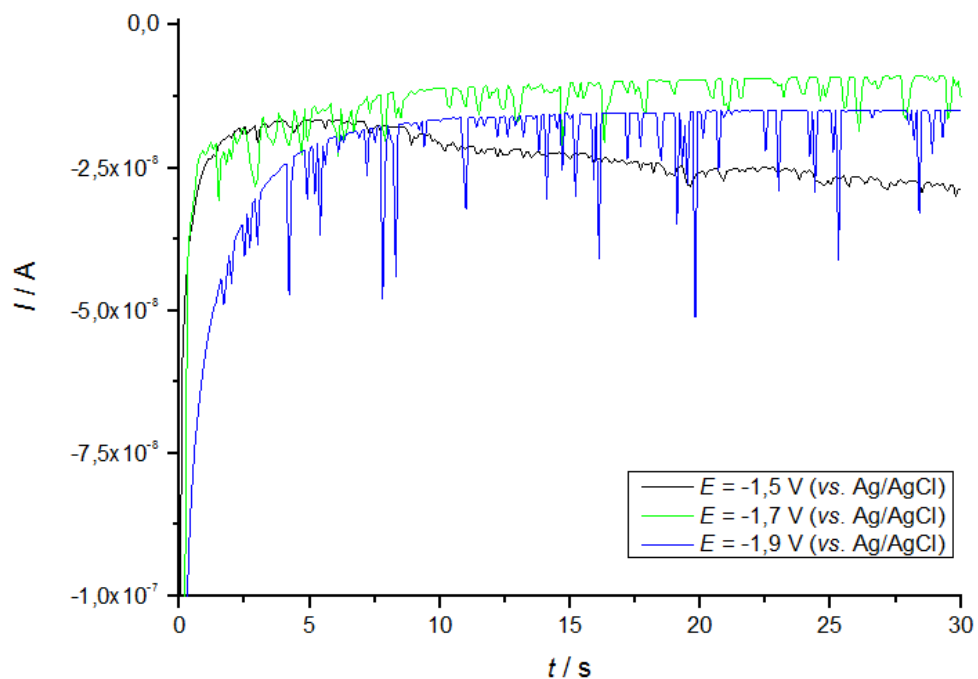
Kada je isti eksperiment proveden u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ kao elektrolitu pri potencijalu od $-1,2 \text{ V}$ i $-1,4 \text{ V}$, nakon miješanja je opažen najveći broj šiljastih signala koji je iznosio oko 150 ± 20 pri oba potencijala nakon 5 min starenja, dok je sa starenjem opadao broj šiljastih signala, te je nakon 40 min starenja disperzije pri oba potencijala detektiran manji broj udara od 40 ± 10 s veći brojem udara detektiranim na $E = -1,4 \text{ V}$ u odnosu na $E = -1,2 \text{ V}$. Kada je isti eksperiment proveden kod ionske jakosti $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ili niže početne koncentracije koncentracije Ag^+ i HS^- uočena je manja varijabilnost udara s primjenjenim potencijalom radne elektrode. Navedeno je ponašanje ponovljivo, budući da je tijekom najmanje pet ponovljenih eksperimenata zabilježen isti trend smanjenja šiljastih signala čiji je broj je u skladu s prethodno navedenim brojem šiljastih signala.

NČ FeS

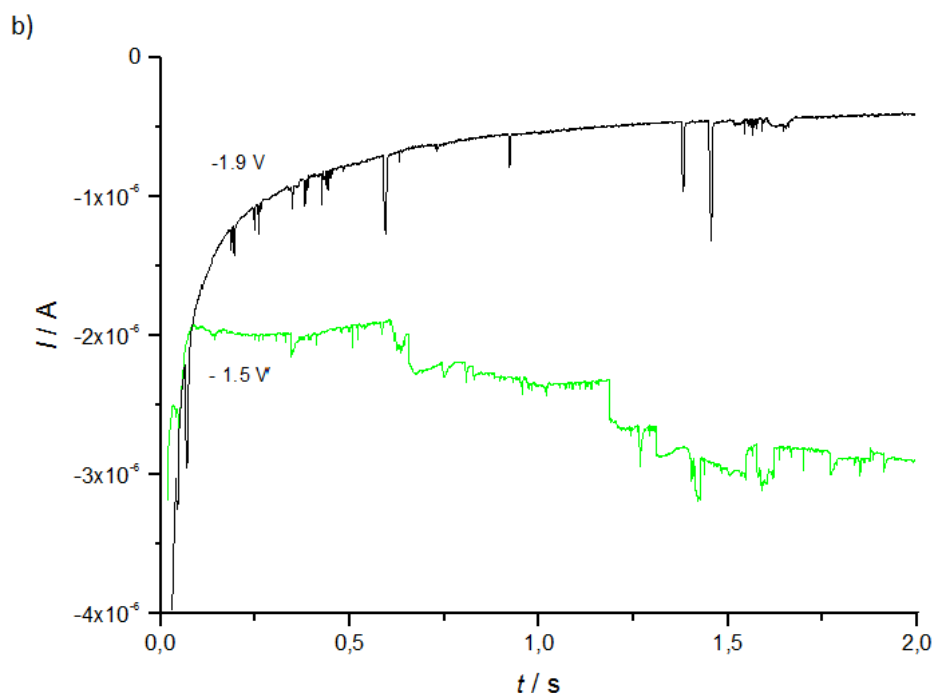
Istraživanje *NČ FeS* provedeno je u širokom području potencijala od $-1,3 \text{ V}$ do $-2,0 \text{ V}$ budući da u CV nije bilo moguće detektirati val koji bi se mogao pripisati redukciji sloja koji je formiran pri potencijalu C3 vala ($E = -0,58 \text{ V}$). Tijekom interakcije *NČ FeS* i Hg elektrode, ne dolazi do redukcije *NČ*, već se odvija elektrokatalitička reakcija redukcije H^+ iona i/ili iona iz

elektrolita na njenoj površini tijekom kontakta s elektrodom. Utjecaj potencijala radne elektrode na izgled I - t krivulja u prisutnosti NČ FeS pri potencijalima od -1,5 V i -1,9 V prikazan je na slici 25 a-b.

a)



Slika 25. a) Kronoamperomgrami snimljeni u disperziji sastava a) Fe^{2+} i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ pri potencijalu od: $E = -1,5 \text{ V}$ (crna krivulja), $E = -1,7 \text{ V}$ (zelena krivulja) i $E = -1,9 \text{ V}$ (plava krivulja), $t = 30 \text{ s}$ uz $t_s = 0,1 \text{ s}$



Slika 25. b) Fe^{2+} i HS^- koncentracije 1×10^{-4} u $0,55\text{ mol dm}^{-3}$ NaCl pri potencijalu od: $E = -1,5\text{ V}$ (zeleni krivulja) i $E = -1,9\text{ V}$ (crna krivulja) $t = 2\text{ s}$ uz $t_s = 0,0004\text{ s}$

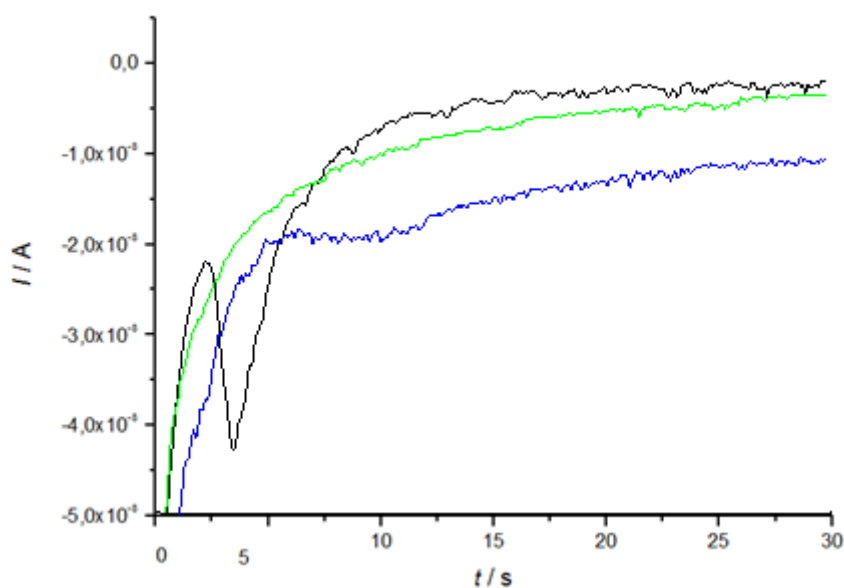
Vidi se kako odabrani radni potencijal Hg elektrode ima značajan utjecaj na oblik $I-t$ krivulje na čiju su osnovnu struju superponirani šiljasti signali. S obzirom da odziv kronoamperometrijskog signala ovisi o relativnom omjeru brzine izmjene naboja i brzine transporta mase elektroaktivne tvari od/do elektrode, na osnovu razlike oblika osnovnih krivulja snimljenih pri potencijalu od $-1,5\text{ V}$ i $-1,9\text{ V}$ tijekom 30 s , proizlazi da se u disperziji NČ FeS na različitim potencijalima Hg elektrode odvijaju različiti elektrodni procesi.

Mjerenjem u kraćem vremenu dobiven je stepenasti oblik krivulje ($E = -1,5\text{ V}$) što ukazuje na adsorpciju NČ FeS na površinu Hg elektrode, te stalni proces redukcije na njihovoj površini. Pri potencijalu radne Hg elektrode od $-1,9\text{ V}$ oblik osnovne $I-t$ krivulje pokazuje da nema adsorpcije NČ FeS već se odvija proces trenutačne redukcije tijekom sudara NČ s elektrodom. Frekvencija šiljastih signala raste kako se potencijal pomiče prema negativnijim vrijednostima potencijala.

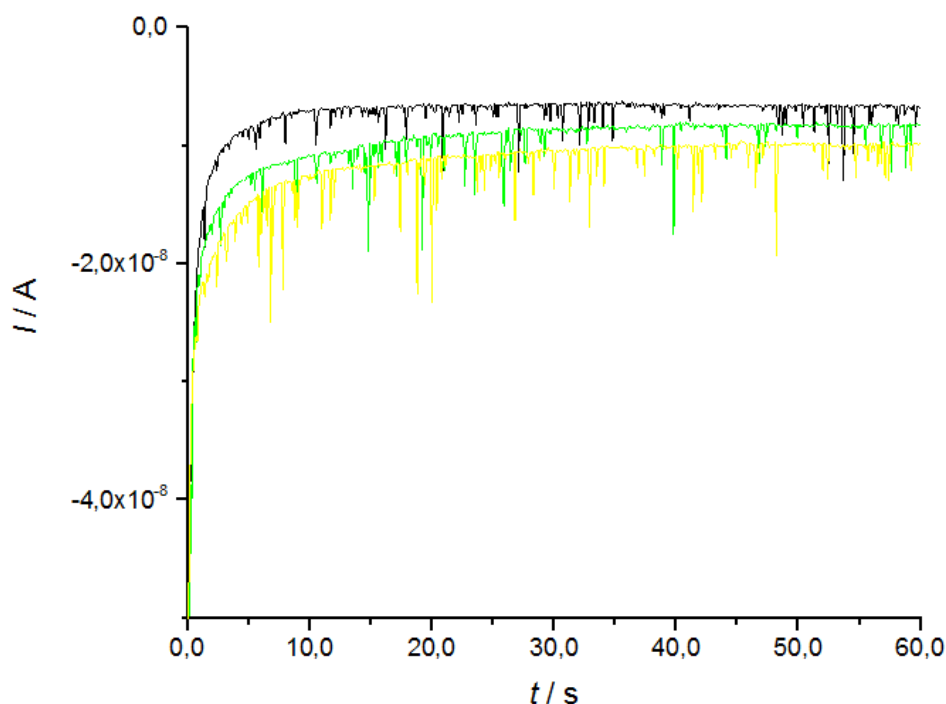
NČ CdS i PbS

Kako bi se ispitala mogućnost detekcije i drugih vrsta NČ metalnih sulfida kronoamperometrijom, mjerenja su provedena u disperziji NČ CdS i PbS. Disperzija CdS je pripremljena miješanjem otopina Cd^{2+} i HS^- koncentracije $5 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ u $0,11\text{ mol dm}^{-3}$

NaCl, a mjerenja su provedena pri potencijalima od -1,6 V do -1,8 V (Slika 26). Iz slike je vidljiva mogućnost detekcije NČ CdS primjenom kronoamperometrijskih mjerenja, ali i činjenica da je zabilježena frekvencija šiljastih signala značajno niža u usporedbi s kronoamperogramima koji su snimljeni u sličnim ili istim uvjetima u prisutnosti NČ Ag₂S ili FeS. Mjerenja provedena u disperziji NČ PbS koja je pripremljena miješanjem otopina Pb²⁺ i HS⁻ 3×10^{-5} mol dm⁻³ do 1×10^{-4} mol dm⁻³ u 0,11 mol dm⁻³ NaCl, pri potencijalima radne elektrode od -1,5 V do -1,8 V prikazana su na slici 27.



Slika 26. Kronoamperogrami snimljeni u prisutnosti Cd²⁺ i HS⁻ koncentracije 5×10^{-5} mol dm⁻³ u 0,11 mol dm⁻³ NaCl pri $E = -1,6$ V (crna krivulja), $E = -1,7$ V (plava krivulja) i $E = -1,8$ V (zelena krivulja) $t = 30$ s uz $t_s = 0,1$ s

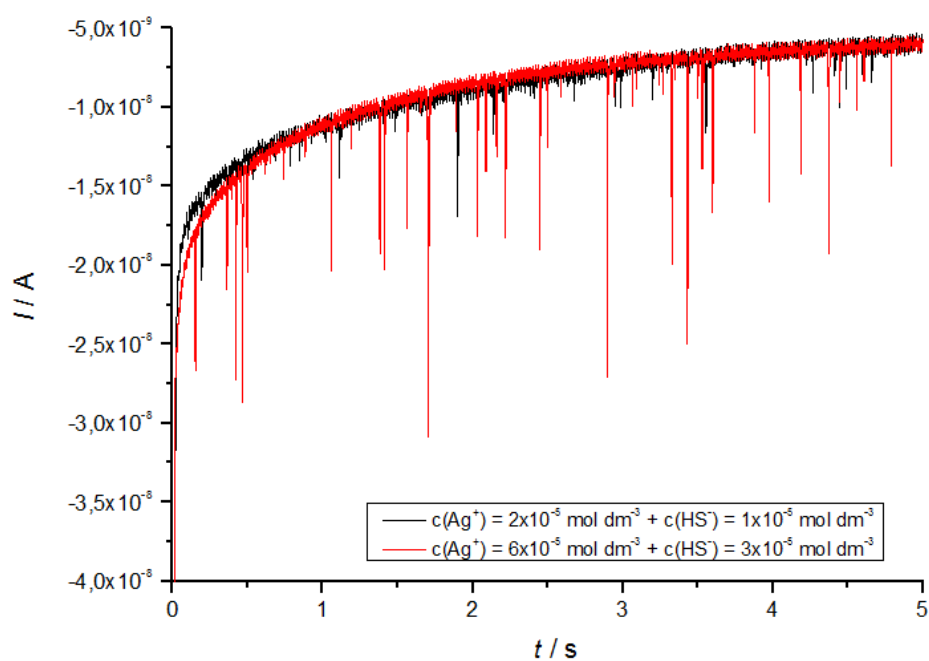


Slika 27. Kronoamperogram snimljen u pristunosti Pb^{2+} i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (crna krivulja), $7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (zeleni krivulja) i $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (žuta krivulja) u $0,11 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl pri $E = -1,5 \text{ V}$, $t = 60 \text{ s}$ uz $t_s = 0,1 \text{ s}$

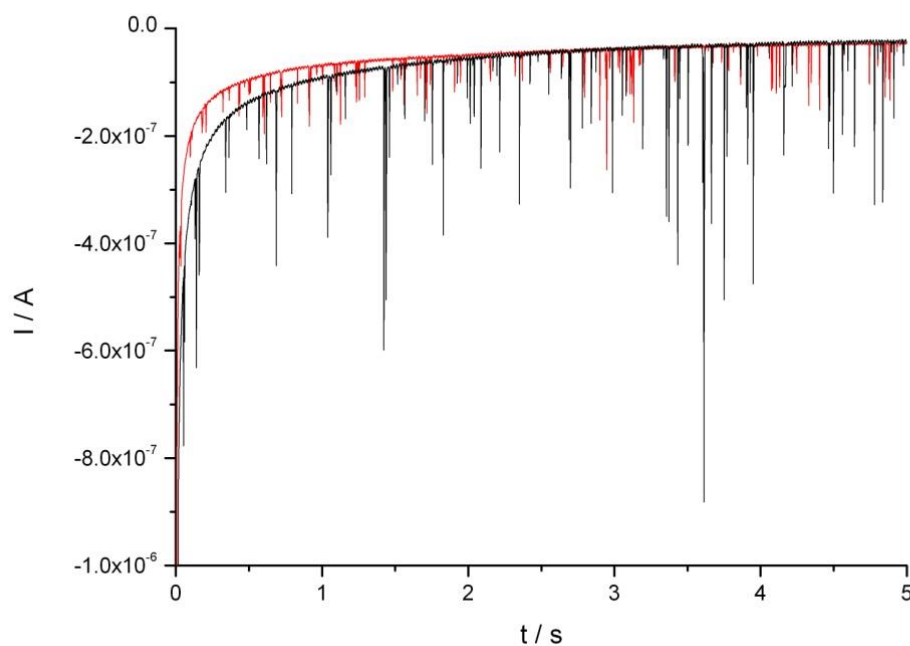
3.2.2. Utjecaj koncentracije NČ u disperziji na kronoamperometrijski odziv disperzija NČ MeS

Na slici 28a prikazan je utjecaj koncentracije NČ Ag_2S na kronoamperogramе snimljene pri potencijalu od $-1,2 \text{ V}$ u disperzijama pripremljenim u $0,11 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl direktnim miješanjem Ag^+ koncentracije $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, te Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Porast koncentracije formiranih NČ Ag_2S u disperziji rezultira rastom frekvencije udara i naboja šiljastih signala, slično kao što je zabilježeno i s NČ PbS (Slika 27).

a)



b)



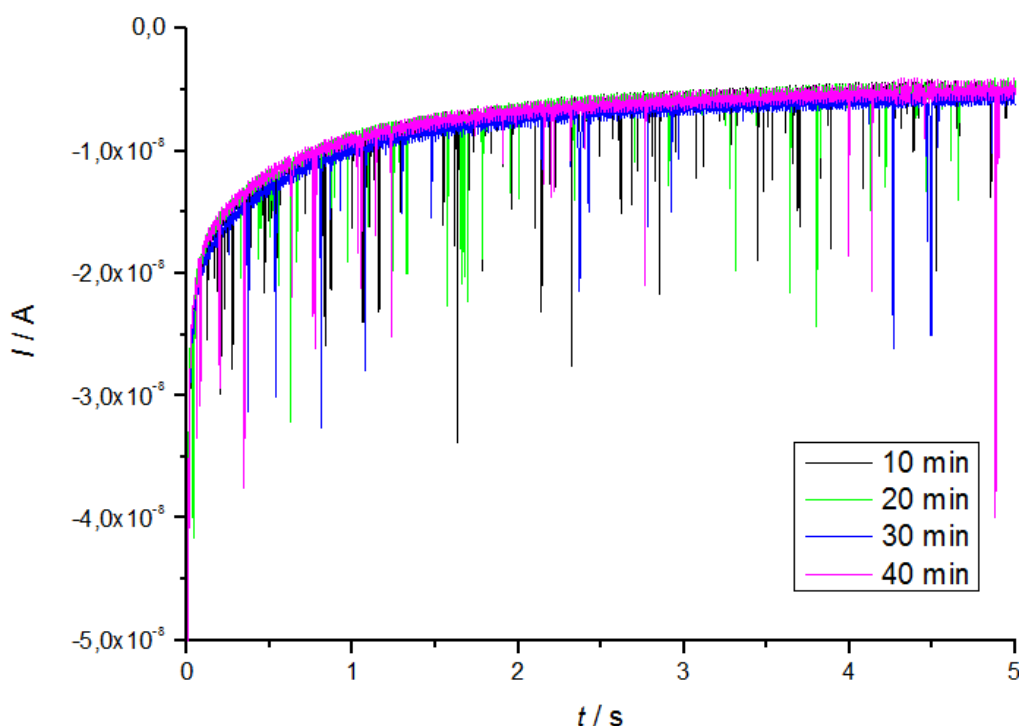
Slika 28. a) Kronoamperogrami disperzije Ag^+ koncentracije $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (crna krivlja) i Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (crvena krivlja) u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ pri $E = -1,2 \text{ V}$, $t = 5 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0008 \text{ s}$; b) kronoamperogrami disperzije Fe^{2+} i HS^- koncentracije $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (crvena krivlja) i $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (crna krivlja) u $0,55 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ pri $E = -1,9 \text{ V}$ $t = 5 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0008 \text{ s}$

U slučaju NČ FeS koje su formirane miješanjem različitih koncentracija Fe^{2+} i HS^- , zabilježen je isti efekt porasta, kako broja udara NČ o elektrodu, tako i većeg naboja detektiranih šiljastih signala (Slika 28b) s porastom koncentracije Fe^{2+} i HS^- .

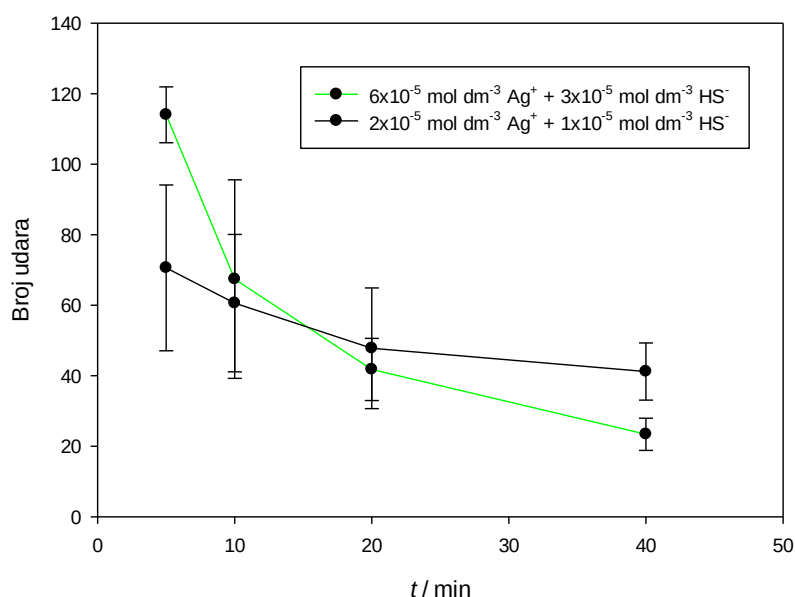
3.2.3. Utjecaj starenja disperzija NČ MeS na kronoamperometrijski odziv

Na slici 29 prikazan je kronoamperogram snimljen u disperziji NČ Ag_2S koja je pripremljena miješanjem Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl osnovnom elektrolitu (pH=7,23) pri potencijalu od $-1,2 \text{ V}$ nakon različitog vremena starenja disperzije. Tijekom starenja disperzije NČ Ag_2S mijenja se frekvencija udara NČ Ag_2S o elektrodu i naboj zabilježenih šiljastih signala. Starenje ispitivanih disperzija je provedeno u stacionarnim uvjetima (nije korišteno automatsko propuhivanje s dušikom ili magnetsko miješanje disperzije) kako bi se osiguralo da su promjene posljedica interakcija NČ koje se gibaju isključivo Brownovim gibanjem.

a)



Slika 29.a) Kronoamperogrami snimljeni tijekom starenja disperzije Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl; $E = -1,2 \text{ V}$, $t = 5 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0008 \text{ s}$



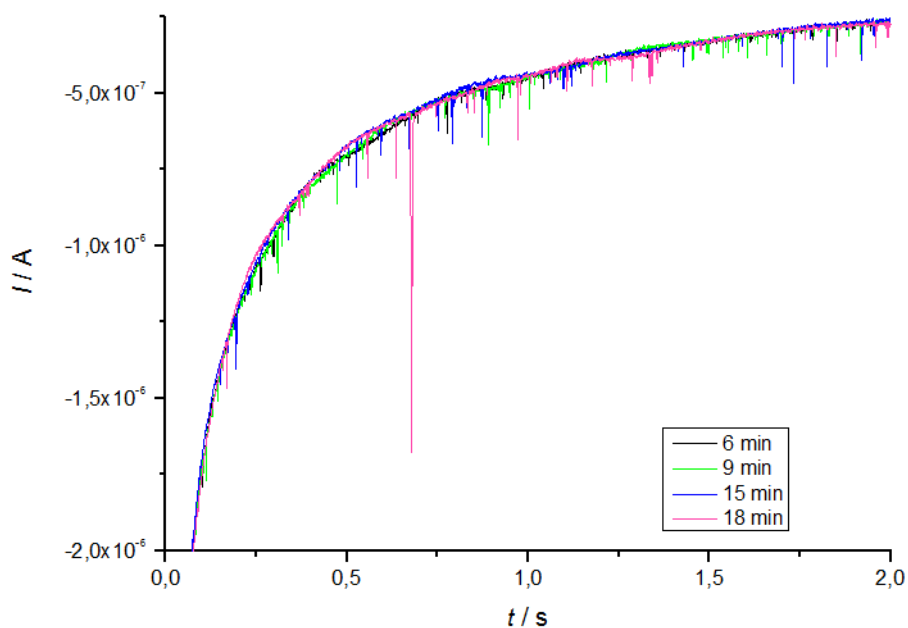
Slika 29. b) Broj šiljastih signala (udara) detektiranih tijekom 5 eksperimenata provedenih starenjem disperzija: Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ i Ag⁺ koncentracije 2x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,1 mol dm⁻³ NaCl + 0,03 mol dm⁻³ NaCl

Uočeno je da se broj udara, koji su posljedica interakcija NČ Ag₂S s elektrodom, sa starenjem disperzije mijenja ovisno o uvjetima u disperziji. U eksperimentima pri Ag⁺ koncentraciji 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentraciji 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,1 mol dm⁻³ NaCl je zabilježena najveća frekvencija šiljastih signala u početnom periodu starenja (do 10 min) disperzija NČ Ag₂S, tijekom daljnjeg starenja frekvencija šiljastih signala opada i u 40. minuti je zabilježeno 25±5 šiljastih signala. Za disperziju prikazanu na slici 28 broj zabilježenih udara NČ Ag₂S nakon 10 min starenja iznosi 64, dok je sa starenjem u 40. minuti zabilježeno 28 udara. U ponovljenom eksperimentu, provedenom u istim uvjetima, zabilježeno je nakon 10 min 78, odnosno nakon 40 min 25 šiljastih signala. Kada je disperzija NČ Ag₂S pripremljena miješanjem Ag⁺ koncentracije 2x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,1 mol dm⁻³ NaCl (pH=7,2), zabilježen je manji broj udara od 55 nakon 10 minuta starenja. Daljnjim starenjem pad frekvencije šiljastih signala je manji, te je nakon 40 min starenja detektirano 47 udara. Isti trend manje varijabilnosti broja zabilježenih šiljastih signala tijekom starenja disperzije je uočen u eksperimentima provedenim u 0,1 mol dm⁻³ + 0,03 mol dm⁻³ (pH=8,3) pri Ag⁺ koncentraciji od 2x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentraciji od 1x10⁻⁵ mol dm⁻³, dok je za višu primjenjenu koncentraciju Ag⁺ od 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ zabilježeno

smanjenje broja šiljastih signala tijekom procesa starenja disperzije (Slika 29b). Stoga se može zaključiti da koncentracija izvornih otopina Ag^+ i HS^- utječe na broj opaženih signala sa starenjem novonastale disperzije NČ Ag_2S kao i na sam proces aglomeriranja.

Budući da na opažene šiljaste signale tijekom starenja disperzije, uz koncentraciju utječe i ionska jakost, porast koncentracije Ag^+ i HS^- ne mora imati prevladavajući utjecaj na broj šiljastih signala, kao i na njihov naboj. Tako porast od Ag^+ koncentracije $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ do Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ne utječe na broj šiljastih signala, niti njihov naboj u NaCl elektrolitu koncentracije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

Sličan efekt zabilježen je kod disperzija FeS, odnosno sa starenjem disperzije. Neovisno o koncentraciji Fe i HS^- detektirano je manje šiljastih signala na površini elektrode, dok je naboj opaženih šiljastih signala bio veći (Slika 30).

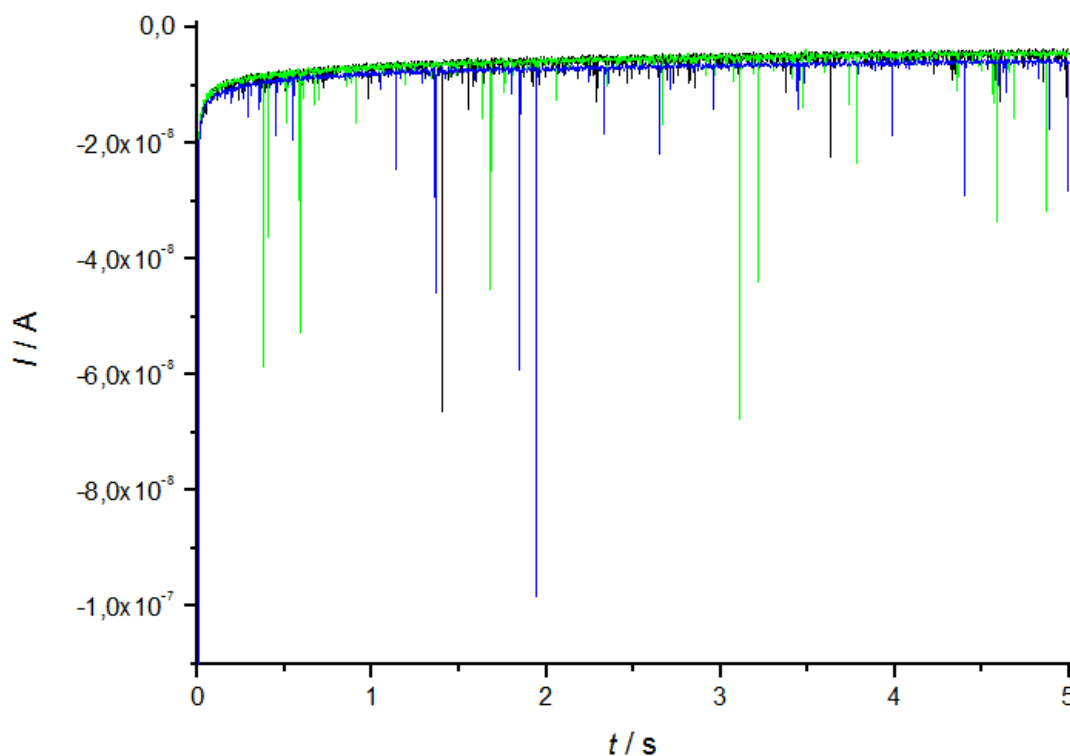


Slika 30. Kronoamperogrami snimljeni tijekom starenja disperzije sastava Fe^{2+} i HS^- koncentracije $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, $E = -1,9 \text{ V}$ $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0004 \text{ s}$

3.2.4. Utjecaj ionske jakosti i sastava elektrolita na kronoamperometrijski odziv disperzija NČ Ag_2S i FeS

Utjecaj ionske jakosti elektrolita na kronoamperogramе snimljene u prisutnosti NČ Ag_2S i FeS prikazan je na slikama 31 i 32. Na slici 31 je vidljivo iz razlike kronoamperometrijskih

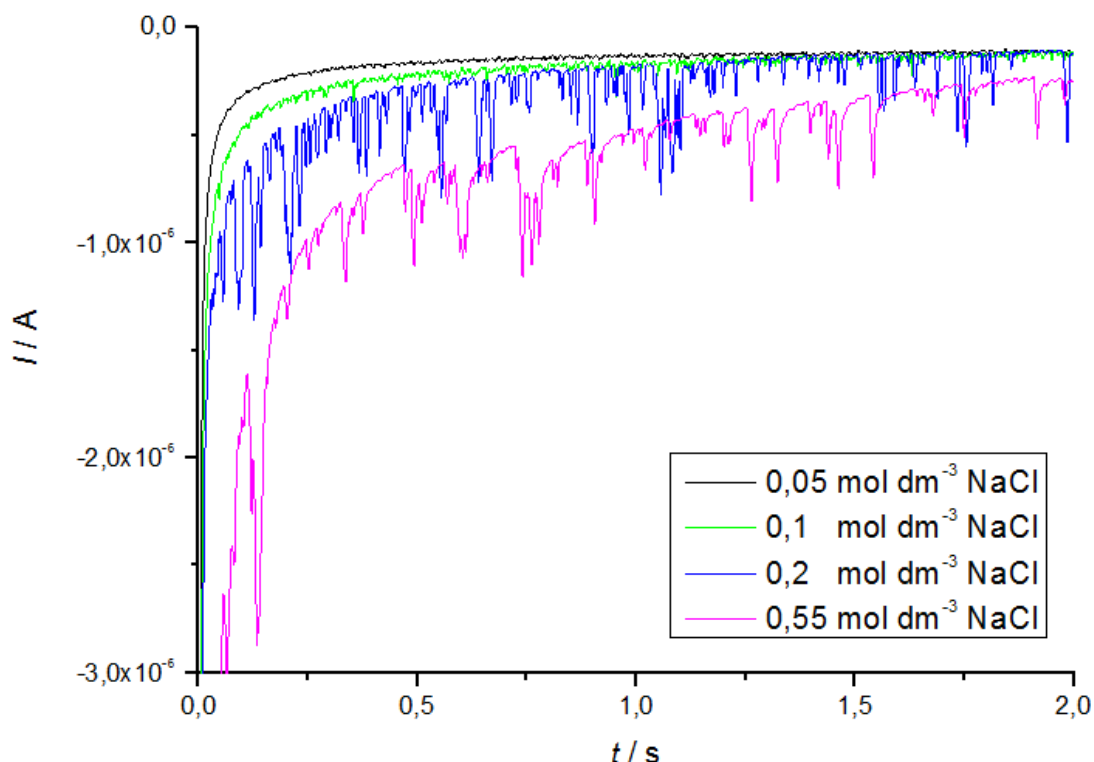
krivulja snimljenih u disperzijama sastava Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u dva različita elektrolita, $0,04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ i $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$, pri potencijalu od $-1,2 \text{ V}$ nakon 10 min starenja disperzije osnovna I - t krivulja postiže jednaku vrijednost difuzijske struje neovisno o primjenjenoj ionskoj jakosti elektrolita.



Slika 31. Kronoamperogrami snimljeni u prisutnosti Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$ nakon 10 min starenja disperzije (crna krivulja) i $0,13 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$ nakon 10 min (zelena krivulja) i 40 min (plava krivulja) starenja disperzije; $E = -1,2 \text{ V}$, $t = 5 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0008 \text{ s}$

Nakon 10 min starenja disperzije ($6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ag}^+$ i $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HS}^-$) pri višoj ionskoj jakosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$, registriran je veći broj šiljastih signala u odnosu na $0,04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$. Uz porast frekvencije udara pokazano je da zabilježeni signali imaju veći naboj kada je eksperiment proveden u $0,13 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$ u odnosu na $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$. Kao što je prethodno uočeno ionska jakost utječe na starenje disperzije NČ Ag_2S koja je pri nižoj koncentraciji elektrolita pokazala veću stabilnost sa starenjem. Frekvencija udara pokazuje manju varijabilnost u $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ elektrolitu u odnosu na $0,13 \text{ mol dm}^{-3}$ elektrolit.

Utjecaj promjene ionske jakosti NaCl kao osnovnog elektrolita ima veći efekt na interakciju NČ FeS s Hg, jer se u tom slučaju odvija katalitička reakcija redukcije na površini Hg elektrode koja je modificirana s FeS. Elektrokatalitička reakcija koja se odvija na površini NČ FeS tijekom kontakta s elektrodom ovisi o sastavu i ionskoj jakosti elektrolita. Kada je primjenjena ionska jakost od $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl nisu uopće detektirani šiljasti signali. S porastom ionske jakosti od $0,05$ do $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl uočen je porast frekvencije šiljastih signala i njihovog naboja s povećanjem ionske jakosti u ispitivanoj disperziji.

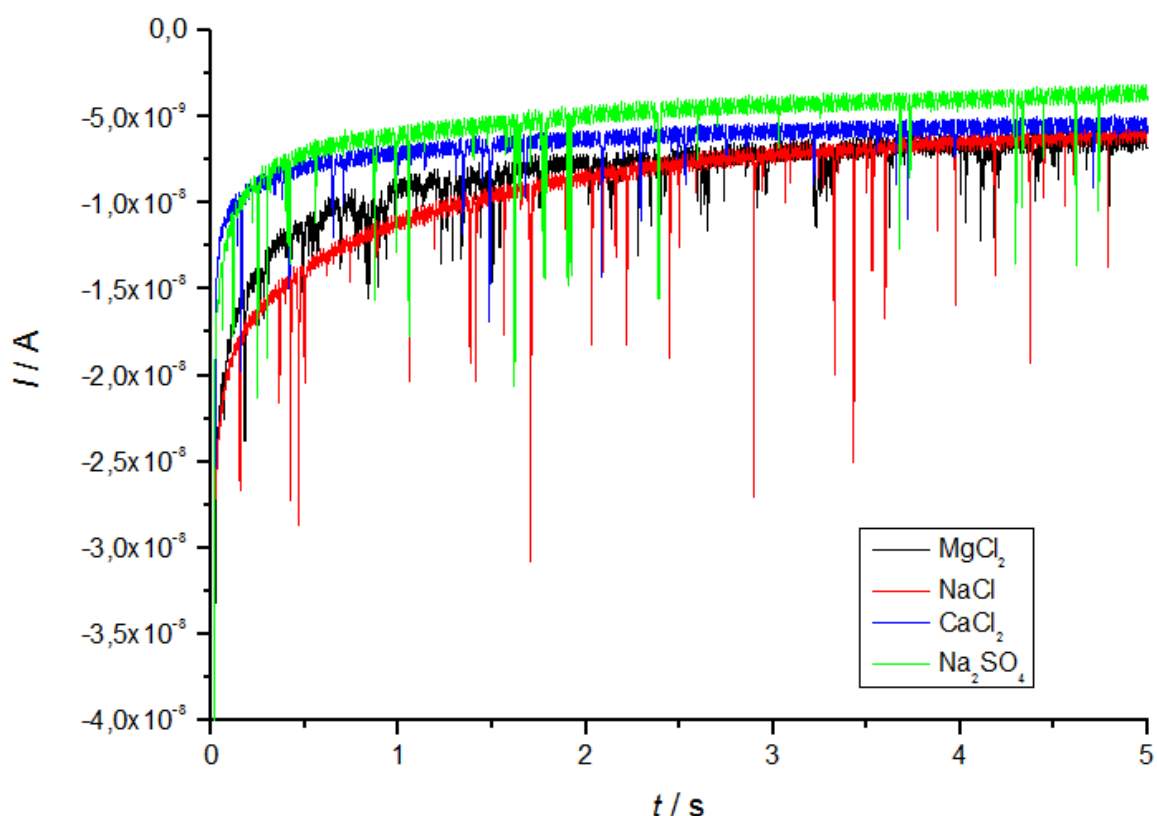


Slika 32. Kronoamperogrami snimljeni u prisutnosti Fe^{2+} i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ pri raznim ionskim jakostima NaCl elektrolita pri $E = -1,9 \text{ V}$, $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0004 \text{ s}$

U disperziji NČ FeS dolazi do odvijanja katalitičke reakcije redukcije na površini NČ tijekom kontakata s elektrodom. Tijekom porasta ionske jakosti disperzije NČ FeS jedino je značajan porast koncentracije Na^+ iona, budući da se pH-vrijednost kretala od 7,0 do 7,3 za sve ispitane ionske jakosti, što pokazuje da dolazi do redukcije iona elektrolita (Slika 32).

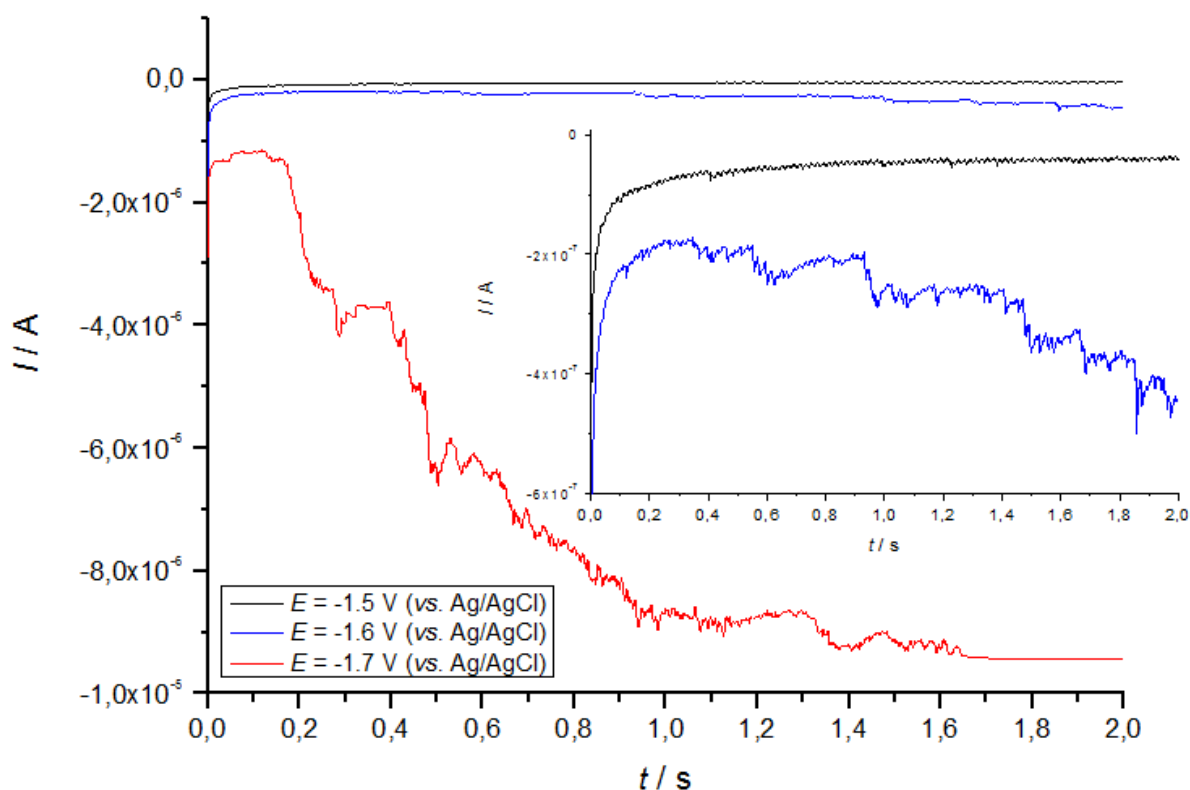
S obzirom na prirodu procesa na elektrodi, očekivano je da će utjecaj sastava elektrolita imati veći utjecaj na kronoamperograme u prisutnosti FeS NČ u odnosu na Ag_2S . Na slici 33 pokazani su kronoamperogrami disperzije Ag_2S , snimljeni u različitim elektrolitima: NaCl, MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaCl_2 iste ionske jakosti na potencijalu od $-1,2 \text{ V}$. Pri potencijalu od $-1,2 \text{ V}$, u prisutnosti NČ Ag_2S , vrijednost pozadinske struje koja je posljedica formiranja električnog

dvosloja Hg elektrode rezultira I - t krivuljama koje postižu sličnu vrijednost difuzijske struje bez obzira na elektrolit. Frekvencija i naboj šiljastih signala se mijenja s promjenom sastava elektrolita što najvjerojatnije pokazuje da veličina formiranih NČ Ag_2S i raspodijela veličine ovisi o ionskom sastavu elektrolita. Iz slike 33 se vidi da su frekvencija udara i naboj detektiranih udara niži kada su primjenjeni elektroliti s više valentnim kationima, bilo Ca^{2+} ili Mg^{2+} , u odnosu na NaCl kao elektrolit. Uočena je razliku između NaCl i Na_2SO_4 kao elektrolita.



Slika 33. Kronoamperogrami snimljeni u prisutnosti Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ na $E = -1,2 \text{ V}$, $t = 5 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0008 \text{ s}$ u: NaCl (crvena krivulja), MgCl_2 (plava krivulja), Na_2SO_4 (zeleno) i CaCl_2 (plava krivulja)

Usporedbom krivulja snimljenih u disperziji FeS pripremljenoj u NaCl različite koncentracije pri potencijalu od $-1,9 \text{ V}$ (Slika 32) i krivulja snimljenih u $0,091 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ kada su mjerenja provedena u rasponu potencijala od $-1,5 \text{ V}$ do $-1,7 \text{ V}$ (Slika 34) vidljiva je razlika u obliku I - t krivulje u prisutnosti Ca^{2+} iona.



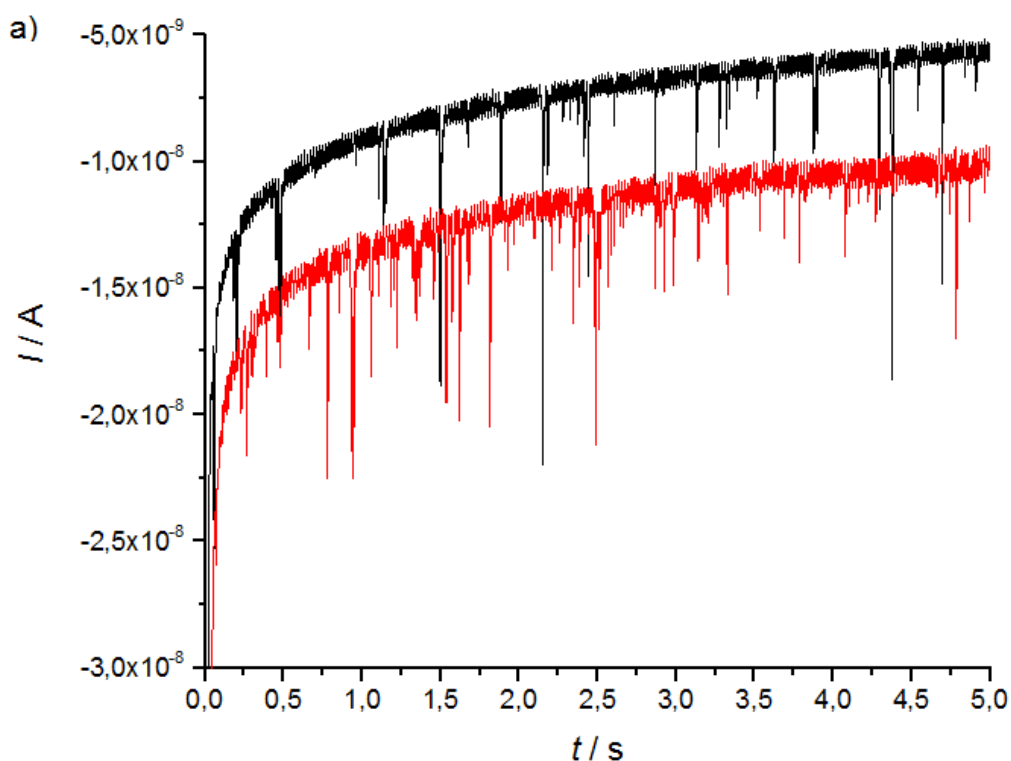
Slika 34. Kronoamperogrami snimljeni pri koncentraciji Fe^{2+} i HS^- od $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,091 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ pri $E = -1,5 \text{ V}$ (crna krivulja), $E = -1,6 \text{ V}$ (plava krivulja) i $E = -1,7 \text{ V}$ (crvena krivulja), $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0002 \text{ s}$; Umetak: krivulja snimljena na $-1,5 \text{ V}$ i $-1,6 \text{ V}$ s rasponom ordinate od -6×10^{-7} do 0 A

Uočave se da pri potencijalima negativnijim od $-1,6 \text{ V}$ dolazi do pojave značajne katodne struje i promjene oblika pozadinske I - t krivulje koja ima karakteristični stepenasti oblik. Oblik krivulje pri mjerenjima na potencijalu od $-1,6 \text{ V}$ i negativnije, ukazuje da dolazi do stalne redukcije Ca^{2+} , te najvjerojatnije formiranje $\text{Ca}^0(\text{FeS})$ kao što je detektirano u prisutnosti Na^+ mjerenjima na $E = -1,5 \text{ V}$ (Slika 25). Pozadinska I - t krivulja ima karakterističan stepenasti oblik koji se može pripisati adsorpciji FeS na površini elektrode na koji su superponirani šiljasti signali koji su posljedica stalne redukcije Ca^{2+} .

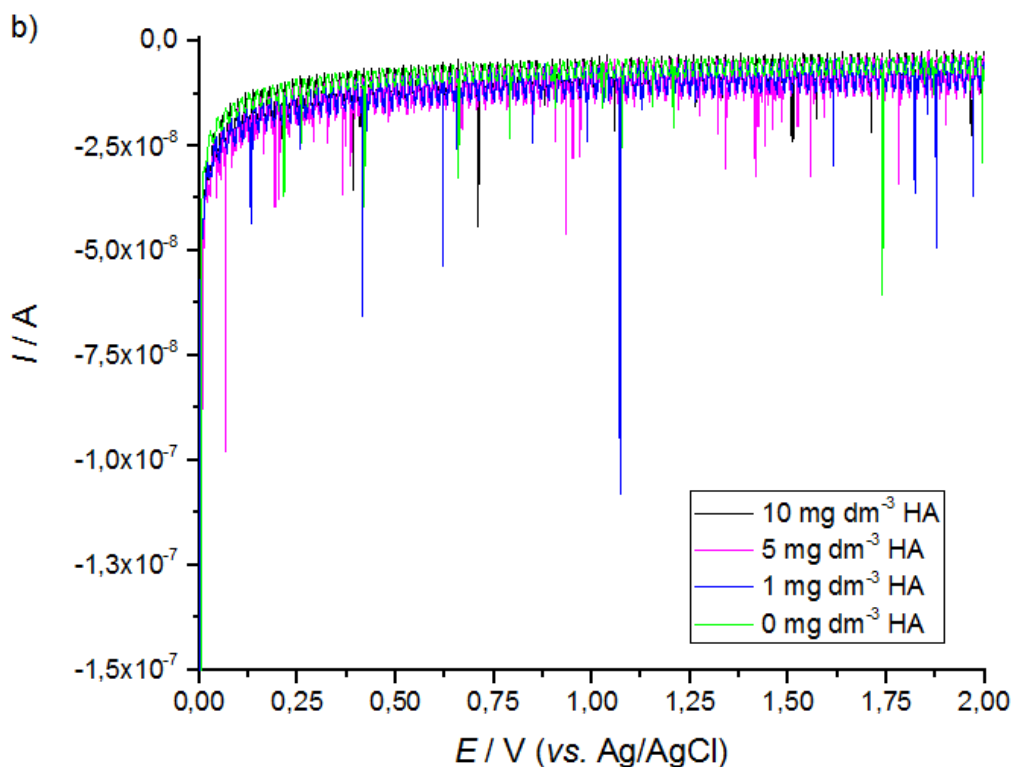
3.2.5. Utjecaj dodatka organske tvari na kronoamperometrijski odziv disperzija NČ Ag_2S

Kako bi se ispitao utjecaj dodatka organske tvari na stabilnost formiranih NČ Ag_2S , kao i mogući utjecaj na same elektrodne procese, istraženo je ponašanje NČ Ag_2S uz dodatak humusne kiseline (HA) koja je jedna od sastavnih komponenti prirodne organske tvari. Na

slici 35a-b su pokazani kronoamperogrami snimljeni u disperziji NČ Ag₂S ($6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ Ag⁺ i $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ HS⁻) nakon 20 min starenja u dva različita elektrolita ($0,033 \text{ mol dm}^{-3}$ CaCl₂ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl) uz dodatak 1 mg dm^{-3} do 10 mg dm^{-3} HA. U prisutnosti 5 mg dm^{-3} HA u NaCl elektrolitu opažen je isti broj šiljastih signala u prisutnosti HA, kao i u disperziji bez dodatka HA (zabilježena 43 šiljasta signala) (Slika 35a). Iz kronoamperograma se može vidjeti da su najviše struje šiljstih signala zabilježene u $0,033 \text{ mol dm}^{-3}$ CaCl₂ uz dodatak od 1 mg dm^{-3} HA. Najviša frekvencija šiljastih signala je detektirana u prisutnosti 5 mg dm^{-3} što ukazuje na stabilizaciju disperzije. Daljnji porast koncentracije HA na 10 mg dm^{-3} je doveo do smanjenja broja detektiranih šiljstih signala, odnosno nije stabilizirano disperziju (Slika 35b).



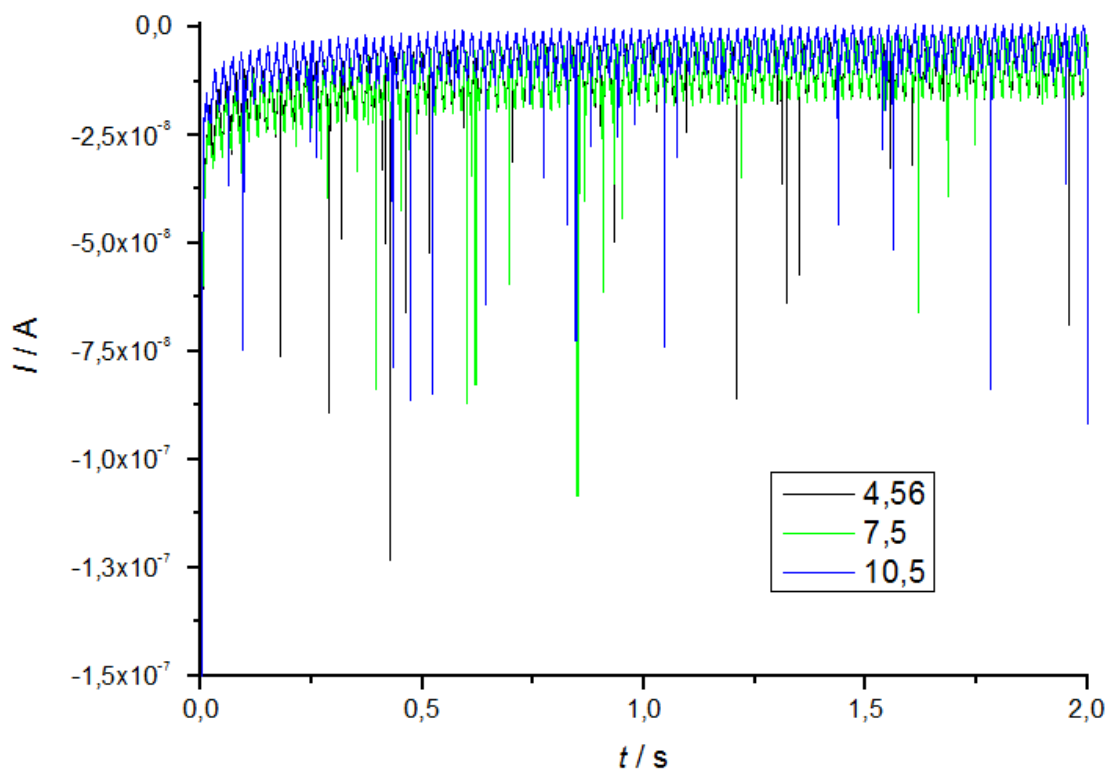
Slika 35. a) Kronoamperogrami snimljeni u disperziji Ag⁺ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS⁻ koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl bez dodatka HA (crna krivulja) i uz dodatak HA koncentracije 5 mg dm^{-3} (crvena krivulja); $E = -1,2 \text{ V}$, $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0004 \text{ s}$



Slika 35. b) Kronoamperogrami snimljeni u disperziji Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ $0,033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ uz dodatak: $0 \text{ mg dm}^{-3} \text{ HA}$ (zeleno), $1 \text{ mg dm}^{-3} \text{ HA}$ (plavo), $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ HA}$ (ružičasto) i $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ HA}$ (crno) nakon 20 min starenja disperzije; $E = -1,2 \text{ V}$, $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0004 \text{ s}$

3.2.6. Utjecaj pH vrijednosti na kronoamperometrijski odziv disperzija NČ Ag_2S

Utjecaj pH vrijednosti na disperzije NČ Ag_2S pokazan je na slici 36. Nakon pripreme disperzija Ag_2S pri različitim pH-vrijednostima, u rasponu od 4,7 – 10,5 pri Ag^+ koncentraciji $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentraciji $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ vidljivo je kako porast pH dovodi do smanjenja broja opaženih udara. Najveća razlika u frekvenciji šiljastih signala NČ Ag_2S pri različitim pH-vrijednostima je zabilježena u početnih 5-10 min starenja disperzije. Kod svih istraženih pH vrijednosti je uočeno da dolazi do smanjenja broja opaženih udara sa starenjem otopine.



Slika 36. Kronoamperogrami disperzije sastava Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ kod različitih pH-vrijednosti nakon 10 min starenja disperzije, $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0004 \text{ s}$

3.2.7. Izračun dijametra NČ Ag_2S na osnovu detektiranih šiljastih signala tijekom kronoamperometrijskih mjerenja

Tijekom interakcije između NČ Ag_2S i Hg elektrode dolazi do redukcije Ag^+ iz NČ Ag_2S i pojave šiljastih signala čiji je naboj bio u rasponu od $3 \times 10^{-13} \text{ C}$ do $5,46 \times 10^{-12} \text{ C}$ za istražene disperzije Ag_2S . Iz naboja detektiranih šiljastih signala (Q) uz pretpostavku da tijekom interakcije dolazi do redukcije Ag^+ iz NČ Ag_2S , uz prijenos jednog elektrona, izračunana je veličina NČ (Tablica 1). Za određivanje veličine korištena je jednačba 4 (Poglavlje 1.5.1.2.)

$$r_{\text{NČ}} = \sqrt[3]{\frac{3ArQ}{4n\pi\rho F}}$$

Za određivanje r je korištena $\text{Ar}(\text{Ag}) = 107 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho(\text{Ag}_2\text{S}) = 7,234 \text{ g cm}^{-3}$, broj izmijenjenih elektrona, $n = 1$. Kako bi se mogla odrediti veličina na osnovu jednačbe 4 pretpostavka je da svaki šiljasti signal je posljedica udara jedne sferične NČ Ag_2S . Na osnovu veličine NČ Ag_2S

izračunata je srednja vrijednost na osnovu tri ponovljena eksperimenta, za različito vrijeme starenja disperzije. U tablici 1 su prikazani dijametri NČ Ag₂S ($d_{NČ} = 2 r_{NČ}$).

Tablica 1. Promjer NČ Ag₂S izračunata na osnovu naboja detektiranih šiljastih signala u disperzijama pripremljenim pri dvije različite koncentracije Ag⁺ i HS⁻ u dvije ionske jakosti elektrolita (NaCl/NaHCO₃) tijekom starenja disperzije 40 min

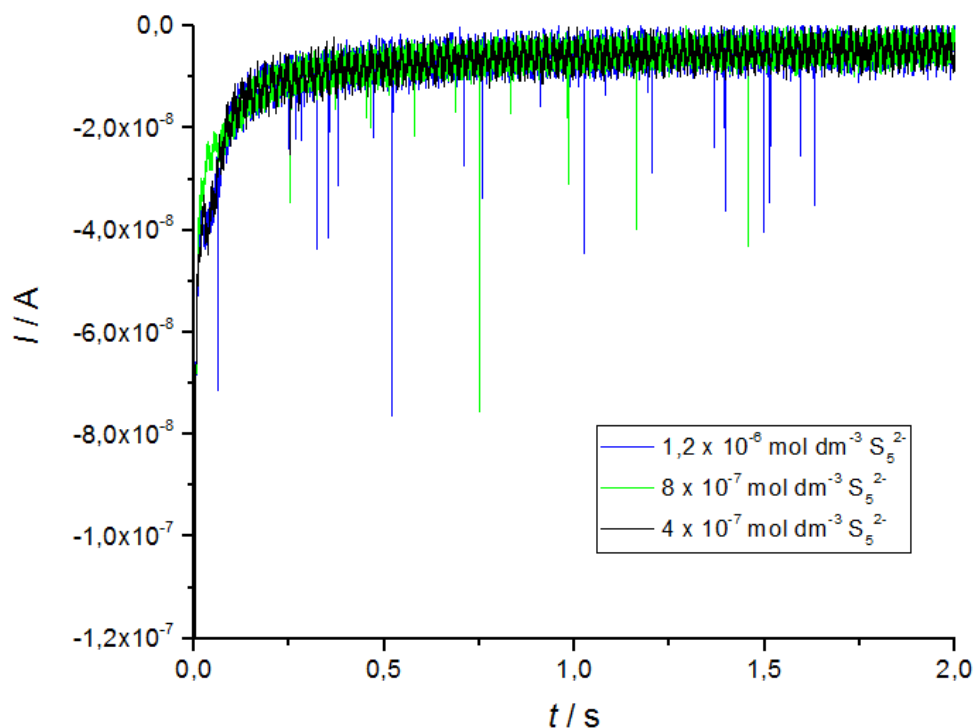
	2×10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag⁺ i 1×10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻	
	0,05 mol dm ⁻³ NaCl/NaHCO ₃	0,13 mol dm ⁻³ NaCl/NaHCO ₃
t / min	$d_{NČ} / \text{nm}$	$d_{NČ} / \text{nm}$
5	124,0 ± 21,2	132,8 ± 32,9
10	123,3 ± 51,8	131,0 ± 32,9
20	124,0 ± 24,8	139,8 ± 46,9
40	125,1 ± 31,5	149,5 ± 51,8
	6×10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag⁺ i 3×10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻	
	0,05 mol dm ⁻³ NaCl/NaHCO ₃	0,13 mol dm ⁻³ NaCl/NaHCO ₃
t / min	r / nm	r / nm
5	123,8 ± 22,6	166,8 ± 58,6
20	124,2 ± 24,3	175,0 ± 64,7
40	128,2 ± 28,3	203,0 ± 98,2

Na osnovu detektiranih šiljastih signala u disperziji NČ Ag₂S pripremljenoj miješanjem Ag⁺ koncentracije 6×10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3×10⁻⁵ mol dm⁻³ u elektrolitima različitog sastava kod ionske jakosti od 0,1 mol dm⁻³ u CaCl₂ je izračunan $d = 194,1$ nm nakon 5 min starenja, odnosno $d = 245,7$ nm nakon 40 min starenja. U elektrolitima različitog sastava: Na₂SO₄, NaH₂PO₄ i MgCl₂ tijekom starenja disperzije izračunate vrijednosti dijametara su bile slične u elektrolitima različitog ionskog sastava, te je prikazana srednja vrijednost za sva tri elektrolita nakon 5 min starenja bila $d = 170 \pm 10$ nm, te je dosegla nakon 40 min starenja disperzija vrijednost $d = 240 \pm 40$ nm.

3.3. Kronoamperometrijska detekcija NČ elementarnoga sumpora

Interakcija između Hg elektrode i čestica koloidnog sumpora istražena je kronoamperometrijskim mjerenjima u otopini polisulfida koja je zakiseljena do pH = 2. Niska pH vrijednost uzrokuje raspad molekule polisulfida na sulfid i elementarni sumpor, te precipitaciju elementarnog sumpora u koloidnoj formi ovisno o koncentraciji polisulfida (Reakcija 7, poglavlje 1.3.1.).

Ispitan je utjecaj koncentracija polisulfida u otopini na odziv kronoamperometrijskih mjerenja. Mjerenja su provedena pri potencijalima od -0,6 V do -0,8 V gdje dolazi do redukcije NČ S° na Hg elektrodi, a istovremeno nije moguća redukcija H⁺ iona tijekom kontakta elektrode s NČ S°. Porast koncentracije S_x²⁻ u otopini uzrokuje porast frekvencije opaženih šiljastih signala koji su superponirani na osnovnu krivulja (Slika 37).

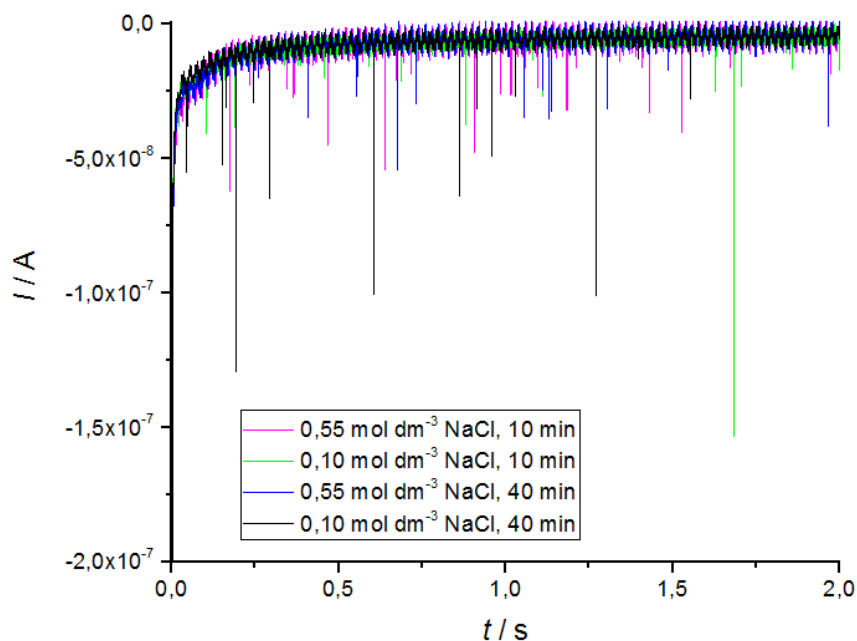


Slika 37. Kronoamperogrami snimljeni u zakiseljenoj otopini (pH = 2) S₅²⁻ koncentracije 4x10⁻⁷ mol dm⁻³ (crna krivulja), 8x10⁻⁷ mol dm⁻³ (zelena krivulja) i 1,2x10⁻⁶ mol dm⁻³ (plava krivulja), t = 2 s uz t_s = 0,0004 s

Ispitan je utjecaj ionske jakosti elektrolita na broj opaženih šiljastih signala za istu koncentraciju S₅²⁻ (S_x²⁻) u 0,1 mol dm⁻³ i 0,55 mol dm⁻³ NaCl. Frekvencija udara, kao i naboj šiljastih signala je veći nakon 10 min i 40 min starenja disperzije NČ S° u 0,01 mol dm⁻³ NaCl u odnosu na 0,55 mol dm⁻³ NaCl (Slika 38). Iz opaženog proizlazi da sa zakiseljenjem 1,2x10⁻⁶ mol dm⁻³ S₅²⁻ dolazi do formiranja većih NČ S° tijekom starenja u 0,55 mol dm⁻³ NaCl. U 0,11 mol dm⁻³ NaCl sa starenjem broj udara pokazuje manju varijabilnost i može se uočiti da je naboj opaženih šiljastih signala veći u usporedbi s mjerenjima u 0,55 mol dm⁻³ NaCl. Rezultati pokazuju kako je tijekom starenja u 0,11 mol dm⁻³ NaCl manje izražena aglomeracija NČ S°, slično kao što je uočeno s NČ MeS.

Na osnovu šiljastih signala NČ S°, čiji se naboj kretao od 5x10⁻¹² C do 8,87x10⁻¹¹ C primjenom jednadžbe 4 (Poglavlje 1.5.1.2.) određena je veličina NČ. Za proračun je korištena

$Ar(S) = 32,02 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho(S) = 2 \text{ g cm}^{-3}$ i pretpostavljeno je da se tijekom redukcije NČ S^0 izmjene dva elektrona. Određena je prosječna veličina NČ S^0 od $d = 138,6 \text{ nm}$ za koncentraciju od $4 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} S_5^{2-}$, te $d = 175,2 \text{ nm}$ za $8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} S_5^{2-}$ i $d = 203,0 \text{ nm}$ za $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} S_5^{2-}$. Standardna devijacija izračunatih srednje vrijednosti veličina je iznosila 10-15 %.



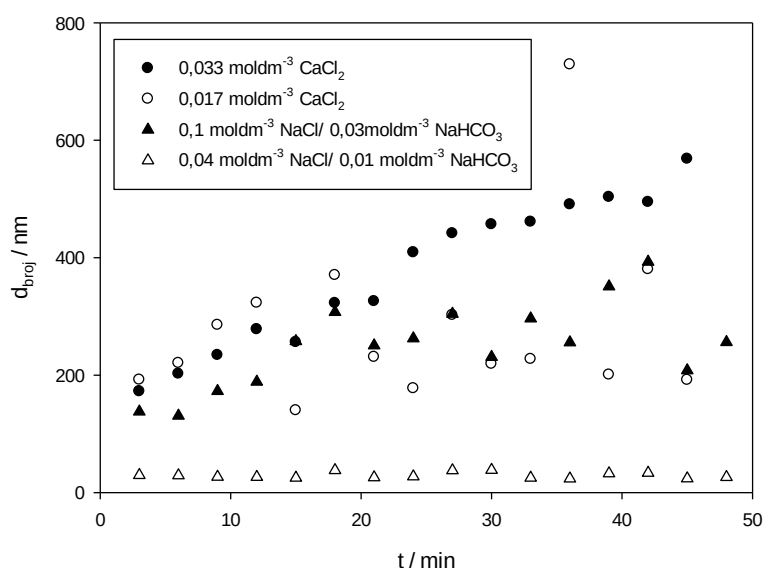
Slika 38. Kronoamperogrami snimljeni u zakiseljenoj otopini S_x^{2-} koncentracije $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,11 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ nakon 10 min i 40 min starenja disperzije, $E = -0,8 \text{ V}$, $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0004 \text{ s}$

3.4. Istraživanje NČ Ag_2S primjenom tzv. klasičnih metoda koje se koriste za detekciju i karakterizaciju NČ

3.4.1. Određivanje veličine NČ primjenom DLS

Paralelno s kronoamperometrijskim mjerenjima disperzija NČ Ag_2S , provedena su mjerenja u raznim eksperimentalnim uvjetima primjenom DLS (Tablica 2-3). Iz prikazanog je vidljiv utjecaj ionske jakosti na veličinu formiranih NČ Ag_2S . Kada je eksperiment proveden u $0,04 \text{ mol dm}^{-3} NaCl + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} NaHCO_3$ formirane su NČ najmanjeg dijametra u disperziji sastava Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, te tijekom

starenja nije došlo do značajnije promjene veličine NČ. Srednja vrijednost veličine NČ tijekom provedenog eksperimenata iznosila je iz brojčane raspodjele $d_{\text{broj}} = 29,43 \pm 5,136$ nm. Kada je u eksperimentalnom radu povećana koncentracija elektrolita na $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl + $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO₃, nakon 3 min starenja veličina NČ Ag₂S je bila $d_{\text{broj}} = 137,76 \pm 46,19$ nm, a tijekom starenja otopine od 48 min NČ Ag₂S su postigle $d_{\text{broj}} = 256,15 \pm 75,99$ nm (Tablica 2). Pri višoj ionskoj jakosti elektrolita ($0,13 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl/NaHCO₃), neposredno nakon miješanja Ag⁺ i HS⁻ došlo je do formiranja većih NČ Ag₂S koje su, tijekom starenja disperzije dalje aglomerirale. Na slici 39 prikazan je utjecaj ionske jakosti CaCl₂ kao elektrolita (u odnosu na NaCl) na veličinu formiranih NČ Ag₂S. U disperziji CaCl₂ koncentracije $0,033 \text{ mol dm}^{-3}$ detektirane su NČ Ag₂S $d_{\text{broj}} = 172$ nm, a nakon 3 minute starenja u CaCl₂ koncentracije $0,017 \text{ mol dm}^{-3}$ detektirane su nešto veće čestice, $d_{\text{broj}} = 192$ nm (Tablica 3).



Slika 39. Dijametar NČ Ag₂S u disperziji sastava Ag⁺ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS⁻ koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u elektrolitima različitog sastava (NaCl ili CaCl₂) kojima je varirana ionska jakost od 0,05 do 0,1 mol dm⁻³ tijekom 50 min starenja, dijametar određen iz brojčane raspodjele

Tablica 2. Rezultati DLS mjerenja u disperziji Ag₂S pripremljenoj miješanjem Ag⁺ koncentracije 2x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ ili Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,05 - 0,13 mol dm⁻³ NaCl/NaHCO₃; dijametar NČ Ag₂S je određen iz brojčane raspodjele (*d*_{broj}), volumne raspodjele (*d*_{volumen}) i raspodjele po intezitetu (*d*_{int.}, *d*_{int.m.} – sredanja vrijednost iz raspodjele po intenzitetu)

	<i>t</i> / min	<i>d</i> _{broj} / nm	<i>d</i> _{volumen} / nm	<i>d</i> _{intezitet} / nm	<i>d</i> _{int. m.} / nm		<i>t</i> / min	<i>d</i> _{broj} / nm	<i>d</i> _{volumen} / nm	<i>d</i> _{intezitet} / nm	<i>d</i> _{int. m.} / nm
2x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ Ag ⁺ + 1x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ HS u 0,04 mol dm ⁻³ NaCl + 0,01 mol dm ⁻³ HNaHCO ₃	3	24	158	379	107	6x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ Ag ⁺ + 3x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ HS 0,04 mol dm ⁻³ NaCl + 0,01 mol dm ⁻³ HNaHCO ₃	3	30	332	798	71
	6	28	246	533	113		6	29	291	520	114
	9	28	194	501	127		9	27	291	559	131
	12	28	298	597	138		12	27	291	663	112
	15	33	302	453	126		15	25	189	411	110
	18	28	263	529	146		18	38	457	614	133
	21	21	202	433	144		21	26	233	559	133
	24	22	247	527	156		24	27	286	571	171
	27	33	316	509	144		27	38	391	555	142
	30	32	282	415	143		30	39	216	384	110
	33	36	362	624	189		33	25	262	461	109
	36	24	268	510	175		36	24	144	216	97
	39	29	285	538	163		39	33	380	489	129
	42	30	325	590	166		42	34	389	706	132
	45	31	348	678	167		45	24	293	611	143
	48	39	400	625	150		48	26	229	450	162
2x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ Ag ⁺ + 1x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ HS 0,1 mol dm ⁻³ NaCl + 0,03 mol dm ⁻³ HNaHCO ₃	3	87	935	548	247	6x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ Ag ⁺ + 3x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ HS 0,1 mol dm ⁻³ NaCl + 0,03 mol dm ⁻³ HNaHCO ₃	3	138	354	346	273
	6	90	805	518	356		6	131	257	440	329
	9	79	895	521	271		9	173	387	436	389
	12	84	884	577	291		12	189	421	513	387
	15	69	919	622	292		15	258	395	550	396
	18	103	1105	662	299		18	307	377	533	415
	21	91	1056	648	303		21	251	449	568	467
	24	130	1124	639	296		24	263	536	677	516
	27	122	1221	689	306		27	304	567	792	590
	30	46	927	617	318		30	231	423	778	518
	33	132	1174	659	314		33	296	502	657	515
	36	143	1329	762	333		36	256	541	606	499
	39	109	1110	689	280		39	351	547	642	599
	42	104	1268	783	353		42	393	500	804	622
	45	99	1129	700	348		45	208	469	743	661
	48	86	1199	727	360		48	256	542	825	619

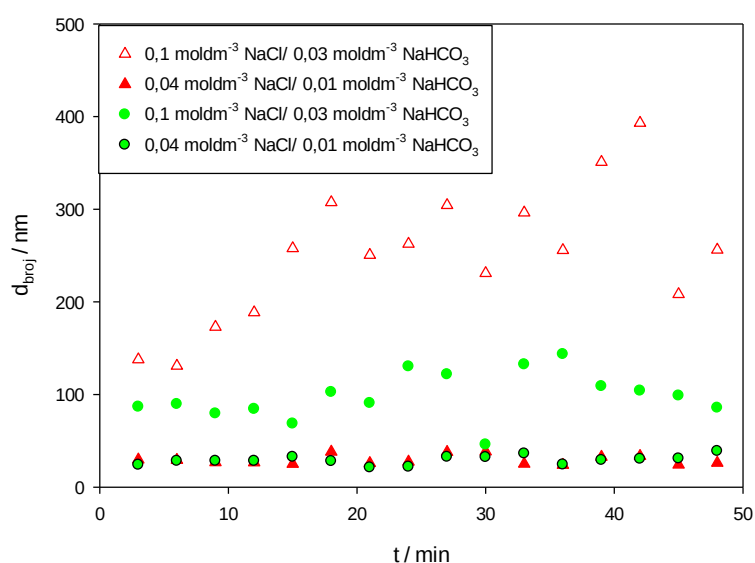
Tablica 3. Rezultati DLS mjerenja u disperziji Ag₂S pripremljenoj miješanjem Ag⁺ koncentracije 2x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ ili Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,0017 - 0,033 mol dm⁻³ CaCl₂; dijametar NČ Ag₂S je određen iz brojčane raspodjele (*d*_{broj}), volumne raspodjele (*d*_{volumen}) i raspodjele po intezitetu (*d*_{int.}, *d*_{int.m.} - sredanja vrijednost iz raspodjele po intenzitetu)

	<i>t</i> / min	<i>d</i> _{broj} / nm	<i>d</i> _{volumen} / nm	<i>d</i> _{intezitet} / nm	<i>d</i> _{int. m.} / nm		<i>t</i> / min	<i>d</i> _{broj} / nm	<i>d</i> _{volumen} / nm	<i>d</i> _{intezitet} / nm	<i>d</i> _{int. m.} / nm
6x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ Ag ⁺ + 3x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ HS ⁻ u 0,033 mol dm ⁻³ CaCl ₂	3	172	311	273	273	6x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ Ag ⁺ + 3x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ HS ⁻ u 0,017 mol dm ⁻³ CaCl ₂	3	192	765	564	250
	6	202	389	318	318		6	221	808	632	845
	9	234	511	380	380		9	285	874	815	1124
	12	278	691	463	407		12	323	985	972	958
	15	256	694	501	501		15	140	1154	970	756
	18	323	824	556	466		18	370	1196	1170	1170
	21	326	890	591	471		21	231	997	1084	1166
	24	409	824	620	581		24	177	1115	1129	1043
	27	441	842	618	538		27	302	1094	1281	1560
	30	457	807	610	557		30	219	1304	1460	1460
	33	461	914	700	601		33	227	1230	1210	1103
	36	491	1030	828	649		36	729	1454	1384	1006
	39	503	1055	803	611		39	201	1296	1269	1083
	42	495	1109	860	627		42	380	1602	1743	2185
	45	568	970	782	659		45	192	1559	1656	1414
2x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ Ag ⁺ + 1x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ HS ⁻ u 0,033 mol dm ⁻³ CaCl ₂	3	182	219	215	215	6x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ Ag ⁺ + 3x10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ HS ⁻ + 10 mg dm ⁻³ HA u 0,033 mol dm ⁻³ CaCl ₂	3	161	681	516	544
	6	206	260	250	250		6	507	874	669	583
	9	217	286	269	269		9	98	923	760	718
	12	230	803	400	295		12	505	1083	936	796
	15	236	855	430	306		15	160	1011	980	960
	18	242	772	430	333		18	482	1235	1136	924
	21	196	438	368	370		21	405	1103	1086	986
	24	274	703	443	372		24	33	1266	1401	1449
	27	264	858	478	355		27	229	1273	1343	1247
	30	282	919	518	379		30	629	1393	1539	1539
	33	307	681	436	373		33	44	1311	1421	1305
	36	294	856	506	389		36	252	1092	1342	1429
	39	333	823	509	409		39	39	1215	1325	1222
	42	306	869	572	459		42	198	1222	1217	1107
	45	315	853	515	404		45	785	1289	1315	1070

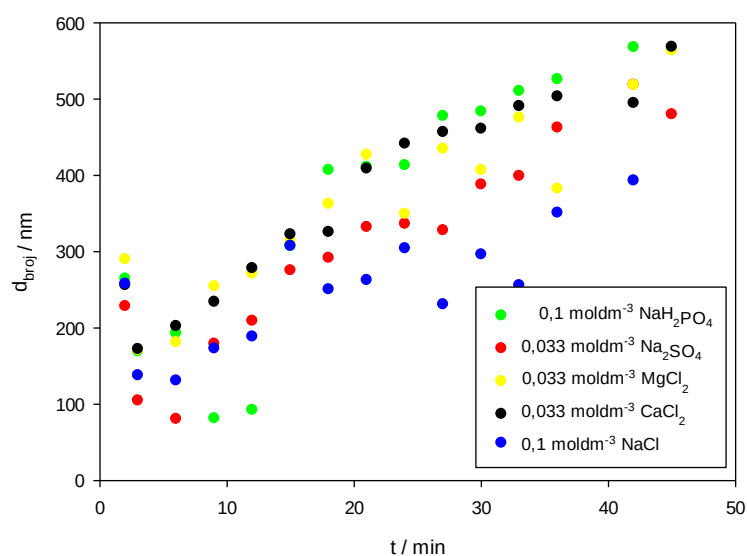
Tijekom starenja NČ Ag₂S dolazi do izraženije aglomeracije kod niže ionske jakosti CaCl₂. Prema slici 39 gdje je brojčana raspodjela prikazana po broju, nije moguće uočiti taj efekt, ali se može vidjeti u tablici 3 gdje su prikazana dijametari NČ gdje je pokazana volumna raspodjela, brojčana raspodjela i raspodjela po intenzitetu.

Početna koncentracija iona Ag⁺ i HS⁻ korištena za pripremu disperzija također ima utjecaj na veličinu formiranih NČ Ag₂S, ali prema rezultatima za koncentraciju Ag⁺ od 2x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ od 1x10⁻⁵ mol dm⁻³, te koncentraciju Ag⁺ od 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ od 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ evidentno je da ionska jakosti ima veći utjecaj na veličinu formiranih NČ nego sama

koncentracija Ag^+ i HS^- . Kod disperzija pripremljenih u $0,13 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$ veličina NČ Ag_2S nakon 3 min od miješanja iznosila je $d_{\text{broj}} = 86,56 \pm 5,97 \text{ nm}$ za nižu koncentraciju Ag_2S , dok je za višu koncentraciju Ag_2S iznosila $d_{\text{broj}} = 137,76 \pm 46,19 \text{ nm}$. U elektrolitu ionske jakosti $0,13 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$ tijekom starenja otopine došlo je do aglomeriranja NČ Ag_2S koje je bilo izraženije kod viših koncentracija Ag^+ i HS^- . Kod nižih ionskih jakosti bez obzira na koncentraciju Ag^+ i HS^- formirane su manje čestice Ag_2S , te je disperzija NČ Ag_2S pokazala veću koloidnu stabilnost tijekom provođenja eksperimenta, $d_{\text{broj}} = \approx 20 - 30 \text{ nm}$ (Tablica 2).



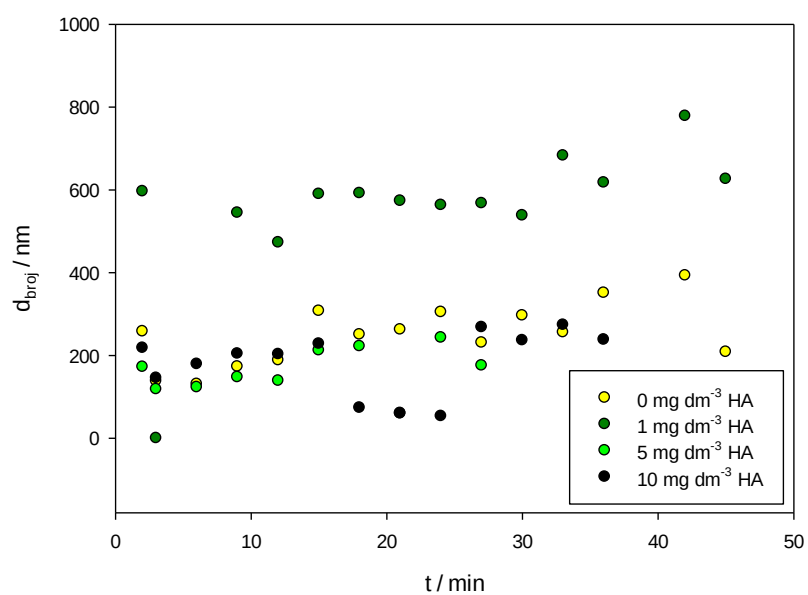
Slika 40. Utjecaj početne koncentracije $\text{Ag}^+ 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i $\text{HS}^- 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (kružići) i koncentracije $\text{Ag}^+ 6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i $\text{HS}^- 3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (trokut) na dijametar NČ Ag_2S u dvije ionske jakosti elektrolita $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$ i $0,13 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$



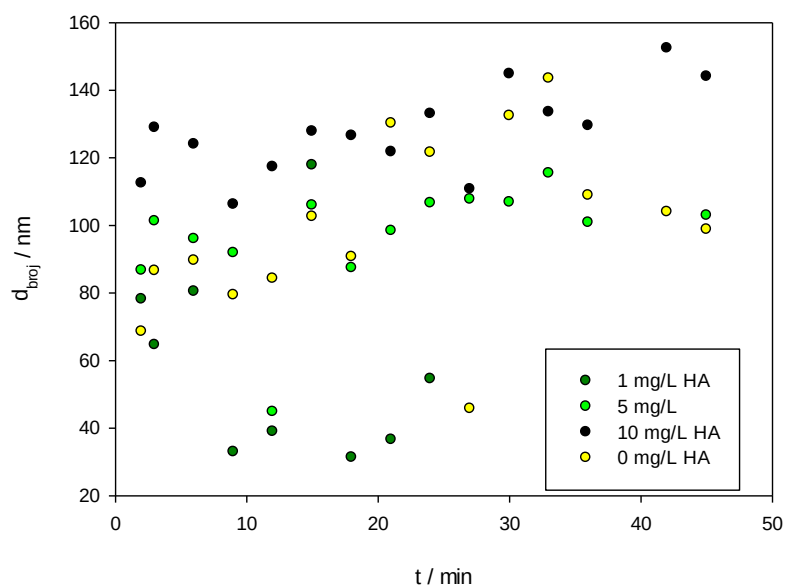
Sika 41. Ujecaj promjene sastava elektrolita na veličinu NČ Ag₂S tijekom starenja disperzije Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³

Ispitan je i utjecaj sastava elektrolita iste ionske jakosti na disperzije NČ Ag₂S pripremljene miješanjem Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 2x10⁻⁵ mol dm⁻³. Dijametar formiranih NČ Ag₂S je varirao bez obzira na korišteni elektrolit, a tijekom starenja disperzije u svim korištenim elektrolitima došlo je do aglomeriranja čestica (Slika 41).

Provedeni su i eksperimenti u kojima su disperzije NČ Ag₂S pripremljene miješanjem 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag⁺ i 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u elektrolitu NaCl/NaHCO₃ različite ionske jakosti, te uz naknadni dodatak HA u rasponu koncentracije od 1 do 10 mg dm⁻³ (Slika 42 i 43). Vidljivo je kako veći dodatak (5-10 mg dm⁻³) humusne kiseline nije imao utjecaj na veličinu formiranih NČ Ag₂S, dok je dodatak od 1 mg dm⁻³ HA kod 0,13 mol dm⁻³ NaCl/NaHCO₃ inicijalno uzrokovao formiranje većih NČ Ag₂S, odmah nakon pripreme disperzije NČ Ag₂S.



Slika 42. Ujecaj dodatka HA od 1-10 mg dm⁻³ na veličinu NČ Ag₂S tijekom starenja disperzije Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,1 mol dm⁻³ NaCl+ 0,03 mol dm⁻³ NaHCO₃



Slika 43. Ujecaj dodatka HA od 1-10 mg dm⁻³ na veličinu NČ Ag₂S tijekom starenja disperzije Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,04 mol dm⁻³ NaCl + 0,01 mol dm⁻³ NaHCO₃

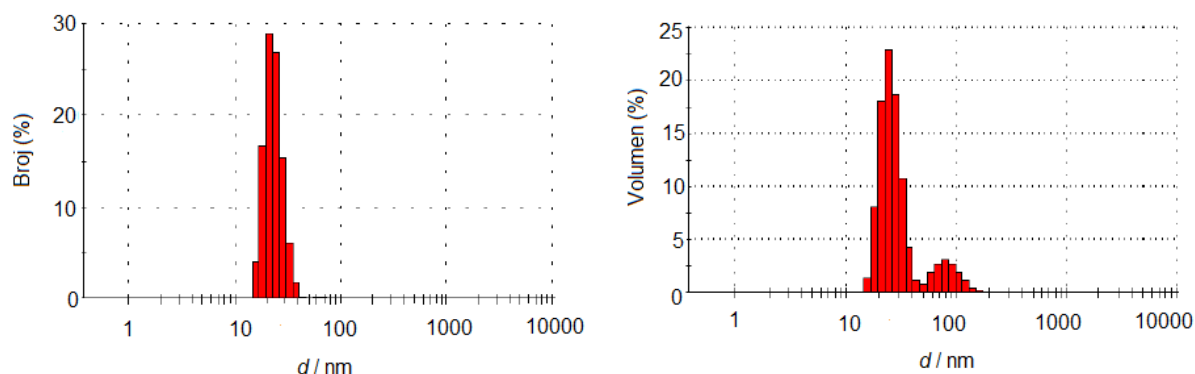
Starenje disperzijas dodatkom HA se ne razlikuje od starenja onih u kojima su NČ Ag₂S pripremljene samo u osnovnom elektrolitu. Ispitan je utjecaj i niže ionske jakosti CaCl₂ na NČ Ag₂S pripremljene u istoj disperziji Ag₂S uz dodatak HA. Kada je disperzija pripremljena u 0,033 mol dm⁻³ CaCl₂ uz dodatak HA koncentracije 10 mg dm⁻³ dolazi do izraženije aglomeracije u usporedbi s disperzijom kada nije prisutna HA (Tablica 3).

Tablica 4. Rezultati DLS mjerenje dijametra NČ Ag₂S u disperziji pripremljenoj miješanjem Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u elektrolitima ionske jakosti 0,1 mol dm⁻³ različitog sastava. Dijametar NČ Ag₂S je određen iz brojčane raspodjele (*d*_{broj}), volumne raspodjele (*d*_{volumen}) i raspodjele po intezitetu (*d*_{int.}, *d*_{int.m.} – je sredanja vrijednost iz raspodjele po intenzitetu)

	<i>t</i> / min	<i>d</i> _{broj} / nm	<i>d</i> _{volumen} / nm	<i>d</i> _{intezitet} / nm	<i>d</i> _{int. m.} / nm		<i>t</i> / min	<i>d</i> _{broj} / nm	<i>d</i> _{volumen} / nm	<i>d</i> _{intezitet} / nm	<i>d</i> _{int. m.} / nm
6x10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag⁺ + 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u 0,1 mol dm⁻³ NaH₂PO₄	3	169	532	288	236	6x10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag⁺ + 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u 0,033 mol dm⁻³ MgCl₂	3	171	594	291	230
	6	193	378	308	308		6	181	383	313	313
	9	82	476	379	388		9	254	385	336	336
	12	92	499	393	399		12	271	747	457	372
	15	264	638	455	455		15	290	762	495	437
	18	307	811	514	413		18	315	823	579	506
	21	407	824	584	496		21	362	1116	723	460
	24	411	808	577	496		24	427	731	573	573
	27	413	969	743	604		27	349	753	594	594
	30	478	838	645	593		30	435	871	633	546
	33	484	1032	795	606		33	407	930	820	766
	36	511	902	709	632		36	476	906	680	582
	39	526	901	753	700		39	383	880	706	658
	42	568	905	759	706		42	518	937	711	594
	45						45	564	921	740	648
6x10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag⁺ + 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u 0,033 mol dm⁻³ Na₂SO₄	3	105	181	183	183						
	6	80	274	251	251						
	9	179	358	291	291						
	12	209	481	350	350						
	15	228	589	413	413						
	18	275	831	478	367						
	21	292	788	518	443						
	24	332	792	525	440						
	27	336	827	581	506						
	30	328	729	556	556						
	33	388	920	641	510						
	36	399	1028	770	565						
	39	462	978	731	567						
	42	519	768	630	630						
	45	480	915	756	685						

Tijekom DLS mjerenja uglavnom dolazi do formiranja polidisperznih sustava što se može vidjeti iz volumne raspodjele veličine NČ po volumenu. Na slici 43 je prikazana raspodjela po broju (Slika 44a) i po volumenu (Slika 44b) za disperziju sastava Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵

mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u 0,05 mol dm⁻³ NaCl/NaHCO₃ nakon 15 min starenja disperzije. Polidisperznost sustava NČ Ag₂S posebno dolazi do izražaja kod nižih ionskih jakosti elektrolita. Također, tijekom većine mjerenja detektirana je i prisutnost čestica koje suveće od 1 μm.



Slika 44. Raspodjela veličine NČ Ag₂S a) po broju i b) po volumenu za Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,05 mol dm⁻³ NaCl/NaHCO₃ nakon 15 min starenja disperzije

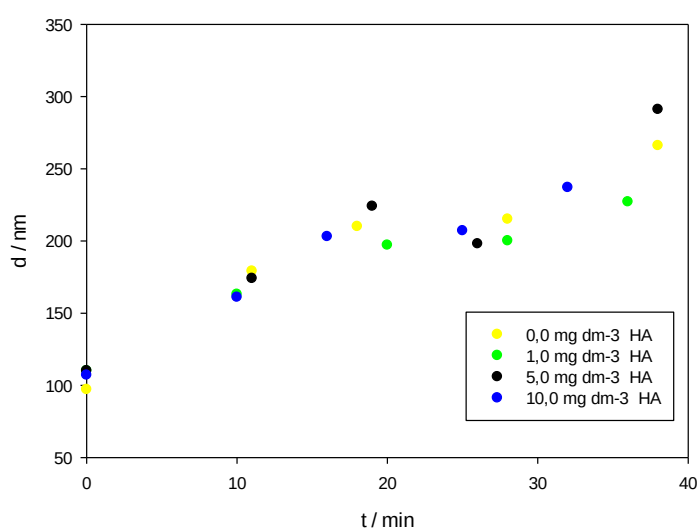
3.4.2. Određivanje elektroforetske mobilnosti NČ metalnih sulfida

Istražen je utjecaj raznih parametara na elektroforetsku mobilnost, odnosno zeta potencijal (ZP) NČ Ag₂S. U svim provedenim eksperimentima ZP je očekivano bio negativan. Izmjereni ZP nije se značajnije mijenjao s promjenom ionske jakosti elektrolita od 0,05 – 0,13 mol dm⁻³ NaCl ili NaCl/NaHCO₃, gdje je izmjerena vrijednost ZP od -23,86 mV do -28,65 mV. U 0,53 mol dm⁻³ NaCl je došlo do promjene ZP koji je tada iznosio -16,2 mV. Ispitivan je utjecaj pH vrijednosti na promjenu ZP u disperziji sastava 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ Ag⁺ i 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u 0,1 mol dm⁻³ NaCl, gdje je kod pH = 4 izmjeren ZP od -16,8 mV. Kod pH = 7 i pH = 8 ZP je bio negativniji i iznosio je -20 mV. Kad je kao elektrolit korišten 0,033 mol dm⁻³ CaCl₂ (pH=6,54) izmjeren je ZP koji je iznosio -11,2 mV što je u skladu s očekivanim ponašanjem u prisutnosti viševalentnih kationa.

3.4.3. Određivanje veličine NČ primjenom NTA

NTA je jedna od eksperimentalnih tehnika koja je primijenjena kako bi se odredila veličina i pratio proces aglomeriranja NČ Ag₂S u pripremljenim prethodno ispitivanim disperzijama.

Tijekom eksperimentalnog rada varirana je ionska jakost, ionski sastav i koncentracija Ag^+ i HS^- iona kod pripreme disperzija NČ Ag_2S . Kod ionske jakosti od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl + $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO_3 detektirane NČ Ag_2S imale su sličan dijametar kao u disperziji NČ Ag_2S pripremljenoj u $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl. Dijametar NČ kretao se od 97 nm do 292 nm tijekom 40 min starenja disperzija s NČ Ag_2S (Tablica 5). Dodatak humusne kiseline nije imao utjecaj na promjenu veličine opaženih čestica s NTA kao i na sam proces aglomeriranja NČ Ag_2S u disperziji (Slika 45), čak ni za dodatak od 1 mg dm^{-3} kao što je zabilježeno s DLS.



Slika 45. Ujecaj dodatka HA koncentracije od 1 do 10 mg dm^{-3} na detektiranu veličinu NČ Ag_2S tijekom starenja disperzije Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl + $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO_3

Kada je eksperiment proveden pri različitim početnim koncentracijama Ag^+ i HS^- uočena je razlika u veličini formiranih čestica. Kada su NČ Ag_2S pripremljene miješanjem Ag^+ koncentracije $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ dolazi prvenstveno do formiranja manjih NČ koje imaju dijametar od 64 nm. U elektrolitu sastava $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl + $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO_3 tijekom 40 min starenja disperzije NČ Ag_2S dijametar iznosi 97 nm.

Tablica 5. Rezultati mjerenje NTA u disperziji Ag₂S pripremljenoj miješanjem Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ u 0,05 - 0,1 mol dm⁻³ NaCl (pH = ~7) i u 0,05 - 0,13 mol dm⁻³ NaCl/NaHCO₃ (pH = 8,3). Gdje je d_{Mean} srednja vrijednost dijametara NČ detektiranih tijekom mjernja, SD je standardna devijacija od d_{Mean} , dok je d_{Mode} dijametar najfrekventnije veličine NČ.

	t / min	$d_{\text{Mean}} / \text{nm}$	$d_{\text{Mode}} / \text{nm}$	SD / nm	Broj NČ / slici	NČ x 1E+08 / mL
0,1 mol dm ⁻³ NaCl	0	142	116	60	101,91	12,78
	19	213	153	96	77,68	9,82
	41	292	162	139	44,55	5,1
0,1 mol dm ⁻³ NaCl / 0,03 mol dm ⁻³ NaHCO ₃	0	97	79	43	79,07	9,57
	11	179	165	72	28,59	3,63
	18	210	144	83	19,09	2,41
	28	215	128	95	15,26	1,83
	38	266	231	105	17,49	2,2
0,05 mol dm ⁻³ NaCl	0	165	139	67	99,92	12,05
	22	192	143	99	55,89	6,77
	43	200	137	111	74,61	9,03
0,1 mol dm ⁻³ NaCl 10 mg dm ⁻³ HA	0	132	107	62	80,96	9,8
	20	149	124	66	125,6	16
	42	150	126	64	121,12	15,16
0,1 mol dm ⁻³ NaCl / 0,03 mol dm ⁻³ NaHCO ₃ 1mgdm ⁻³ HA	0	110	81	57	51,28	6,1
	10	163	127	77	30,93	3,67
	20	197	145	85	20,84	2,55
	28	200	141	92	23,9	2,93
	36	227	202	140	25,12	3,14
0,1 mol dm ⁻³ NaCl / 0,03 mol dm ⁻³ NaHCO ₃ 5mgdm ⁻³ HA	0	110	83	52	56,15	6,69
	11	174	128	54	32,25	3,85
	19	224	145	113	15,5	1,84
	26	198	121	105	17,44	2,21
	38	291	165	174	25,15	3,19
0,1 mol dm ⁻³ NaCl / 0,03 mol dm ⁻³ NaHCO ₃ 10mg dm ⁻³ HA	0	107	75	45	58,23	6,91
	10	161	111	91	26,77	3,21
	16	203	136	118	25,06	3,11
	25	207	117	130	22,57	2,79
	32	237	131	161	28,74	3,57
0,04 mol dm ⁻³ NaCl / 0,01 mol dm ⁻³ NaHCO ₃ 1mg dm ⁻³ HA	0	98	95	48	16,55	1,94
	20	108	70	75	34,59	4,09
0,04 mol dm ⁻³ NaCl / 0,01 mol dm ⁻³ NaHCO ₃ 5 mg dm ⁻³ HA	0	80	43	71	40,93	4,89
	21	88	59	62	46,79	5,76
0,04 mol dm ⁻³ NaCl / 0,01 mol dm ⁻³ NaHCO ₃ 10 mg dm ⁻³ HA	0	94	45	75	37,39	4,48
	33	99	59	65	24,75	2,96

Tablica 6. Rezultati mjerenje NTA u disperziji Ag_2S pripremljenoj miješanjem Ag^+ koncentracije $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,05 - 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ($\text{pH} = \sim 7$) i u $0,05 - 0,13 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl/NaHCO}_3$ ($\text{pH} = 8,3$). Gdje je d_{Mean} srednja vrijednost dijametra NČ detektiranih tijekom mjernja, SD je standardna devijacija od d_{Mean} , dok je d_{Mode} dijametar najfrekventnije veličine NČ.

	t /min	d_{Mean} /nm	d_{Mode} /nm	SD / nm	Broj NČ / slici	NČ x $1\text{E}+08/\text{mL}$
0,04 mol dm^{-3} NaCl / 0,01 mol dm^{-3} NaHCO_3	0	64	37	48	22,17	2,69
	12	71	43	84	23,74	2,81
	22	63	36	48	30,08	3,57
	31	70	40	70	40,58	4,82
	40	67	38	53	33,48	3,97
	49	96	45	75	20,86	2,53
0,1 mol dm^{-3} NaCl / 0,03 mol dm^{-3} NaHCO_3	0	104	85	56	112,81	5,29
	15	193	136	88	27,74	3,3
0,04 mol dm^{-3} NaCl / 0,01 mol dm^{-3} NaHCO_3 1mg dm^{-3} HA	0	109	58	88	31,59	3,79
	15	109	60	87	29,53	3,48
	29	116	57	83	28,6	3,37
	39	113	59	89	24,75	2,92
0,04 mol dm^{-3} NaCl / 0,01 mol dm^{-3} NaHCO_3 5mg dm^{-3} HA	0	76	50	50	48,71	5,96
	15	100	52	98	57,68	7,01
	27	106	47	129	45,3	5,51
	34	99	70	73	26,21	3,08
0,04 mol dm^{-3} NaCl / 0,01 mol dm^{-3} NaHCO_3 10mg dm^{-3} HA	0	108	52	96	32,88	3,95
	10	111	56	81	23,96	2,85
	20	114	55	109	37,89	4,58
	30	126	50	141	30,42	3,73
0,1 mol dm^{-3} NaCl / 0,03 mol dm^{-3} NaHCO_3 1 mg dm^{-3} HA	0	96	85	45	54,1	6,64
	8	112	81	46	33,66	4,13
	15	140	113	60	28,21	3,4
	22	139	114	58	21,06	2,5
	29	158	114	85	25,11	3,1
	37	159	114	74	26,02	3,16
	44	188	109	171	19,61	2,37
0,1 mol dm^{-3} NaCl / 0,03 mol dm^{-3} NaHCO_3 5 mg dm^{-3} HA	0	95	69	73	63,1	7,61
	7	130	101	74	45,47	5,61
	14	144	113	72	21,79	2,61
	21	198	100	158	29,01	3,47
	29	157	111	98	24	2,88
	36	183	133	99	23,61	2,82
	43	176	143	108	28,75	3,51
0,1 mol dm^{-3} NaCl / 0,03 mol dm^{-3} NaHCO_3 10 mg dm^{-3} HA	0	88	67	46	54,26	6,5
	10	118	93	60	20,05	3,89
	20	158	99	133	35,29	4,32
	30	145	109	69	28,32	
	40	151	114	72	30,44	3,67
	50	180	91	155	30,34	3,76

Tablica 7. Rezultati mjerenje NTA u disperziji Ag_2S pripremljenoj miješanjem Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u različitim elektrolitima ionske jakosti 0,1 mol dm^{-3} (pH= 6,89 – 7,3) . Gdje je d_{Mean} srednja vrijednost dijametra NČ detektiranih tijekom mjernja, SD je standardna devijacija od d_{Mean} , dok je d_{Mode} dijametar najfrekventnije veličine NČ.

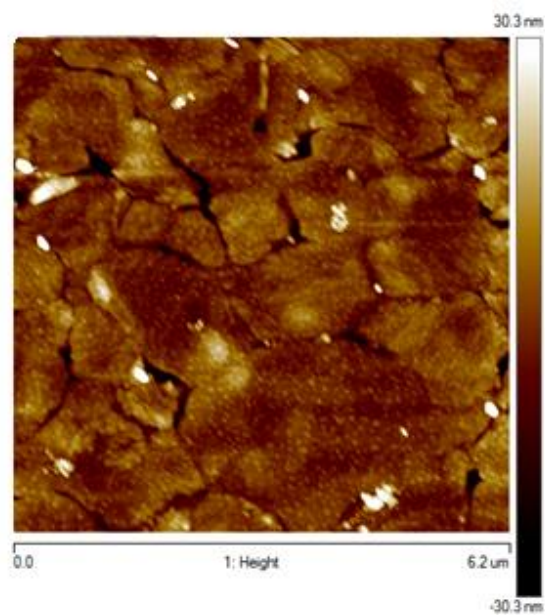
	t /min	d_{Mean} /nm	d_{Mode} / nm	SD / nm	Broj NČ / slici	NČ x $1\text{E}+08/\text{mL}$
0.033 $\text{mol dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ 1e-5 M	0	209	164	105	25,75	3,13
	19	281	187	125	25,12	3,08
	41	391	359	133	17,68	2,1
	107	380	328	147	29,34	2,38
	115	381	402	166	21,05	2,57
0.033 $\text{mol dm}^{-3} \text{CaCl}_2$	0	184	131	81	115,73	14,59
	22	296	276	116	41,33	5,02
	44	368	203	172	34,88	4,24
	110	460	306	194	20,66	2,46
0.017 $\text{mol dm}^{-3} \text{CaCl}_2$	0	264	148	140	47,58	5,75
	31	375	322	139	31,52	3,77
	52	403	290	149	27,42	3,32
0.033 $\text{mol dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ 10 $\text{mg dm}^{-3} \text{HA}$	0	204	157	104	70,84	8,59
	15	264	229	124	42,28	5,2
	39	386	227	177	32,99	4
0.033 $\text{mol dm}^{-3} \text{MgCl}_2$	0	198	127	114	38,07	4,59
	23	332	203	149	28,5	3,55
	34	323	175	139	26,17	3,22
0.033 $\text{mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$	0	116	93	53	186,38	23,77
	21	321	253	123	35,64	4,37
	42	325	244	174	110,47	2,73
0.1 $\text{mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{HPO}_4$	0	133	106	61	145,6	18,78
	23	295	198	121	24,07	2,89
	43	422	473	170	18,01	2,17

Kada se NČ pripreme u elektrolitu više ionske jakosti, formiraju se veće čestice i vidi se promjena veličine NČ Ag_2S i kod nižih koncentracija Ag^+ i HS^- . Detaljniji prikaz NTA eksperimenta u disperziji NČ Ag_2S pripremljenoj miješanjem Ag^+ koncentracije $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ prikazan je u tablici 6. Rezultati ispitivanja utjecaja sastava elektrolita na aglomeriranje NČ Ag_2S u ispitivanim disperzijama prikazani su u tablici 7. Kod iste ionske jakosti disperzija određene vrijednosti promjera NČ kreću se u rasponu od 133 nm do 264 nm. Sa starenjem disperzija dostižu veličine od 325 nm do 422 nm (Tablica 7).

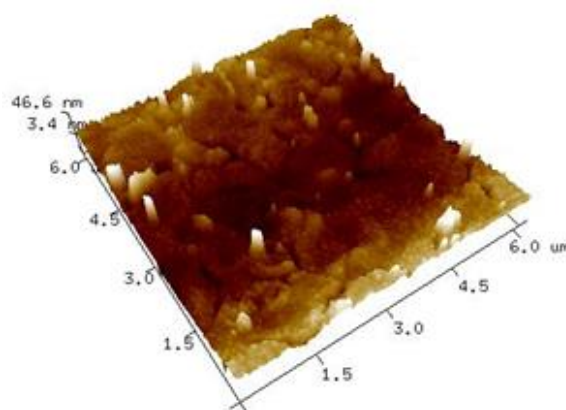
3.4.4. Određivanje veličine NČ FeS mikroskopijom atomskih sila (AFM)

Istraživanje NČ FeS provedeno je primjenom mikroskopije atomskih sila kako bi se dobila informacija o veličini formiranih FeS čestica u raznim eksperimentalnim uvjetima prethodno ispitanih kronoamperometrijskim mjerenjima. Na slikama 46 - 48 su prikazane AFM slike na kojima su uočljive formirane NČ FeS.

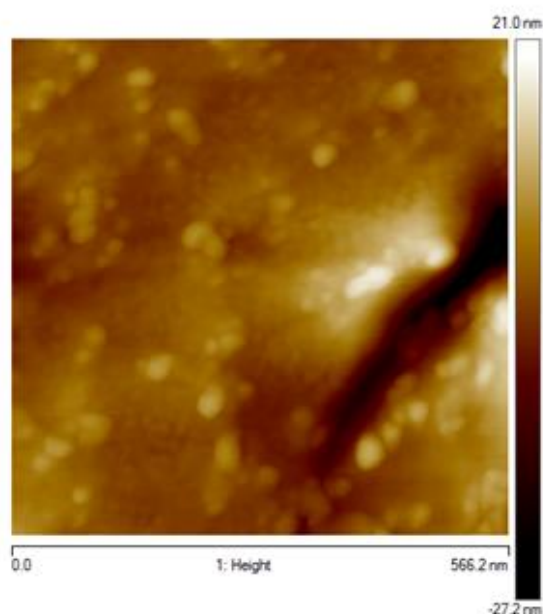
a)



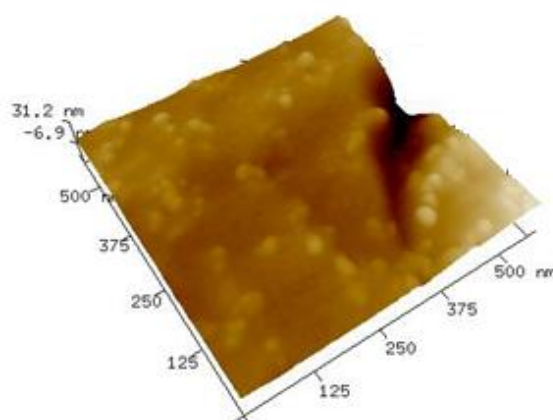
b)



c)

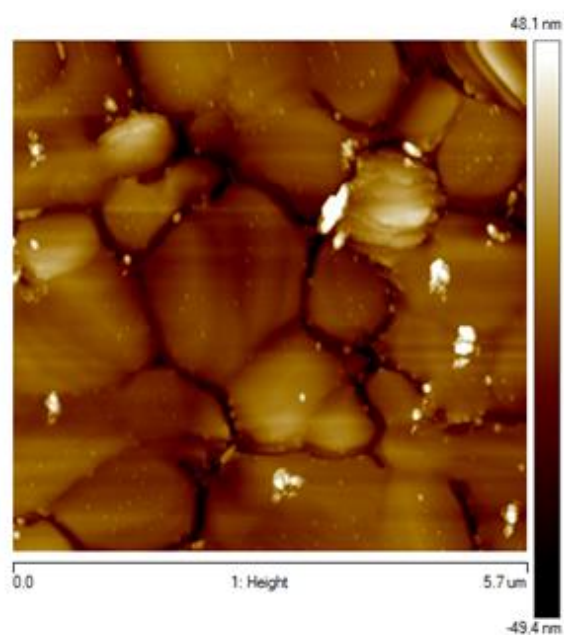


d)

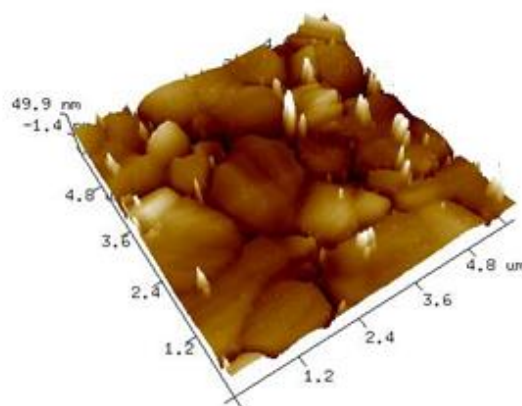


Slika 46. AFM topografski 3D (a, c) i 2D (b,d) prikaz visina uzoraka disperzije Fe^{2+} i HS^- $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u MQ vodi oslikane površine: $6,2 \mu\text{m} \times 6,2 \mu\text{m}$ (a,b) i $566,2 \text{ nm} \times 566,2 \text{ nm}$ (c,d)

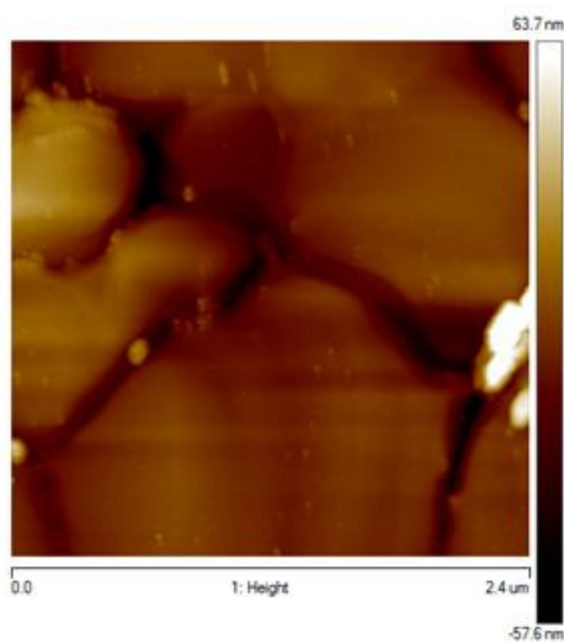
a)



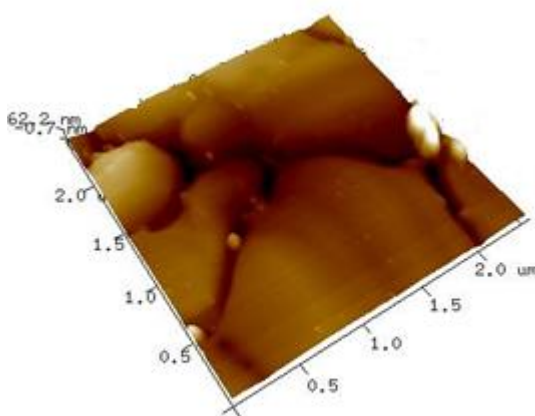
b)



c)

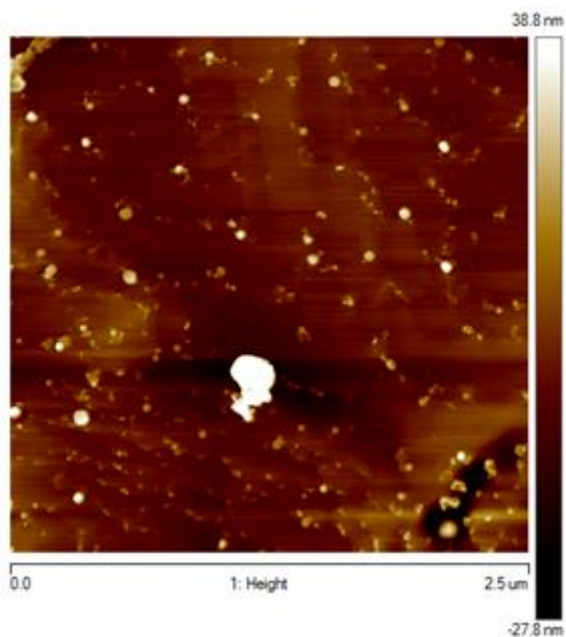


d)

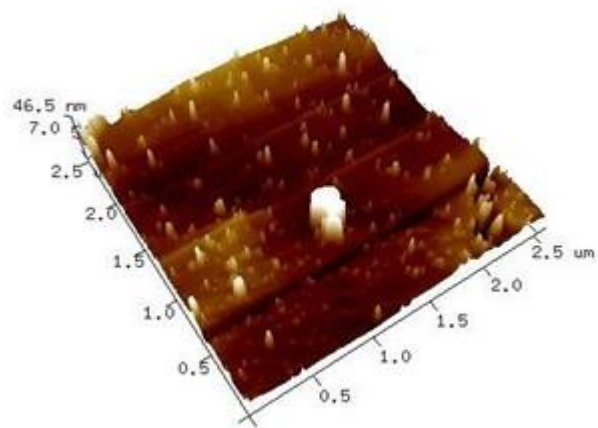


Slika 47. AFM topografski 3D (a, c) i 2D (b,d) prikaz visina uzoraka disperzije Fe^{2+} i HS^- $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,011 \text{ mol dm}^{-3}$, oslikana površina od: $5,7 \mu\text{m} \times 5,7 \mu\text{m}$ (a,b) i $2,4 \mu\text{m} \times 2,4 \mu\text{m}$ (c,d)

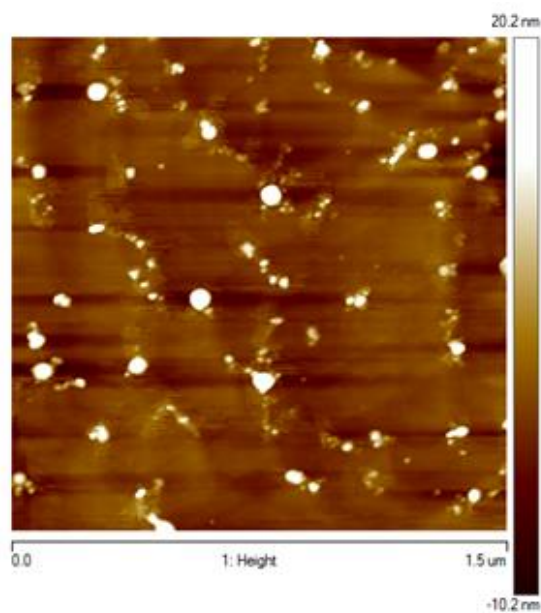
a)



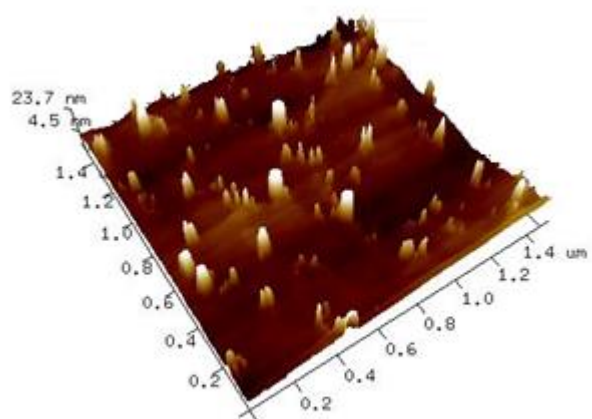
b)



c)



d)



Slika 48. AFM topografski 3D (a, c) i 2D (b,d) prikaz visina uzoraka disperzije Fe^{2+} i HS^- $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$, veličina oslikane površine: $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ (a,b) i $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ (c,d)

U svim istraživanim disperzijama može se vidjeti i prisutnost aglomerata, koji mogu nastati i kao rezultat manipulacije uzorkom tijekom pripreme za snimanje AFM. Analizom veličine NČ na površini Au(111) elektrode, veličina same slike utječe na opaženi dijametar NČ FeS.

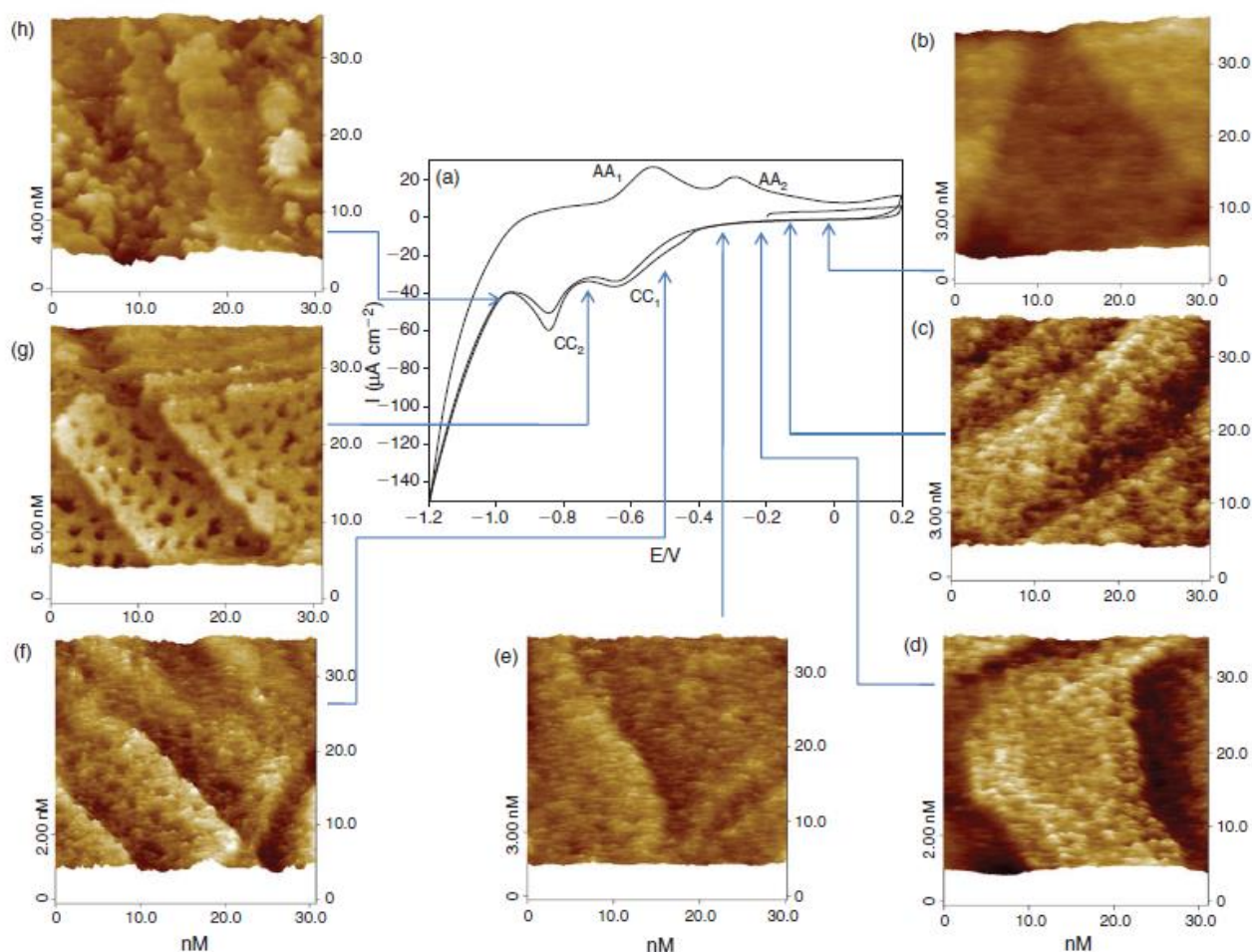
Kada se analiziraju oslikavanja koji su dobivena analizom veće površine elektrode, nije moguće detektirati manje NČ zbog nedostatne rezolucije. Kada se postigne rezolucija koja omogućava sigurnu detekciju manjih NČ, veće čestice će biti diskriminirane. Kada su FeS NČ pripremljene u MQ vodi, analizom slike dimenzija $6,2\text{ }\mu\text{m} \times 6,2\text{ }\mu\text{m}$ određen je dijametar NČ FeS od 152,7 nm, dok je analiza slike dimenzija $566,2\text{ nm} \times 566,2\text{ nm}$ dala dijametar NČ FeS od 23,23 nm. Opaženi rezultati ukazuju na polidisperznost istraženih disperzija NČ FeS. Na AFM slikama se vidi efekt koncentracije početnih iona Fe i HS^- koje su korištene za pripremu disperzija NČ FeS. Usporedbom slika 46 gdje je veličina skenirane površine $2,5\text{ }\mu\text{m} \times 2,5\text{ }\mu\text{m}$ može se vidjeti da je dijametar detektiranih čestice za FeS disperzije koncentracije Fe^{2+} i HS^- $1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ u $0,011\text{ mol dm}^{-3}$ NaCl 39,98 nm, dok je za koncentraciju Fe^{2+} i HS^- $5 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ u 0,55 M NaCl određena veličina od 47,74 nm, što ukazuje da je veličina primarno formiranih NČ slična, odnosno da ne ovisi o koncentraciji i ionskom sastavu. Standardna devijacija svih određenim dimenzija nije bila veća od 5%. Analizom svih prikazanih slika, kao i onih veće oslikane površine elektrode (koje nisu prikazane) pomoću AFM uočeni su veći aglomerati u svim istraženim disperzijama neovisno da li su one bile pripremljeni u 0,01 - $0,55\text{ mol dm}^{-3}$ NaCl ili MQ vodi.

3.4.5. In-situ prećenje interakcije i NČ FeS-a i Au(111) elektrode primjenom elektrokemijske pretražne tunelirajuće oslikavajuće mikroskopije (EC-STM)

Disperzija NČ FeS je pripremljena direktno u elektrokemijskoj ćeliji STM miješanjem $1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ Fe^{2+} i HS^- u $0,011\text{ mol dm}^{-3}$ NaCl (pH = 7,2) kako bi se *in-situ* istražila interakcija između Au(111) elektrode i formiranih NČ FeS. Na cikličkom voltamogramu koji je snimljen u prisutnosti FeS na Au(111) elektrodi (Slika 48a) detektirani su redukcijski voltametrijski valovi koji se mogu pripisati interakciji Au(111) elektrode sa sumpornim specijama. Ciklički voltamogram je okarakteriziran s dva redukcijska vala označena CC_1 ($E = -0,4\text{ V}$ do $-0,6\text{ V}$) i CC_2 ($E = -0,8\text{ V}$), te dva oksidacijska vala AA_1 ($E = -0,55$) i AA_2 ($E = -0,32\text{ V}$) koji se mogu pripisati Au-S interakciji. Na cikličkom voltamogramu nije uočen voltametrijski val koji bi se pripisao redukciji NČ FeS na površini Au(111).

Kako bi se istražila topografija površine Au(111) elektrode tijekom skeniranja potencijala od $-0,1\text{ V}$ do $-1,1\text{ V}$ i pratio proces redukcije odnosno desorpcije NČ FeS s površine Au sukladno zabilježenim oksido-redukcijskim procesima u CV mjerenjima, provedena su istraživanja s EC-STM koji je omogućio vizualizaciju površine Au(111) elektrode tijekom skeniranja

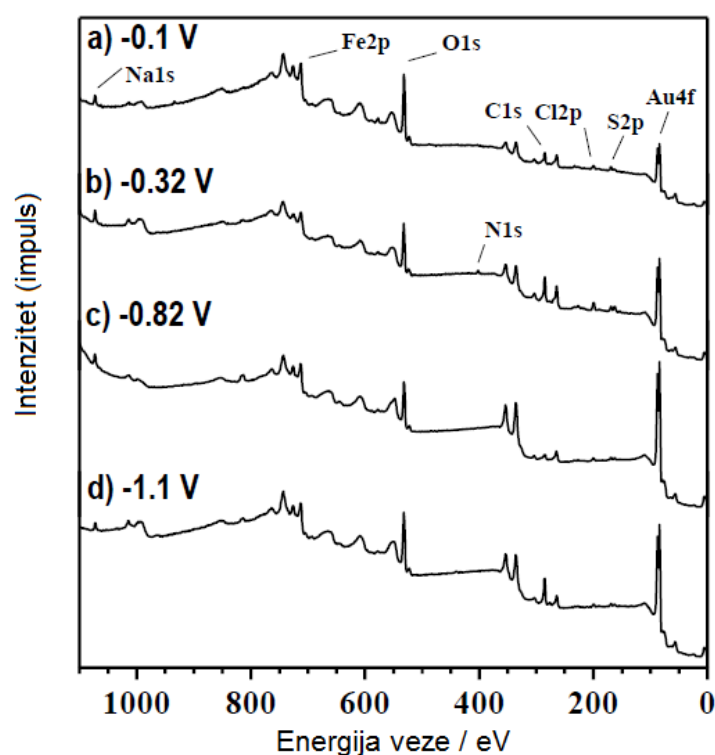
potencijala. Depozicija NČ FeS je provedena na potencijalu od -0,1 V te je potencijal elektrode mijenjan prema negativnim vrijednostima potencijala do -1,1 V (vs. Ag/AgCl). Tijekom promjene potencijala dolazi do promjene u morfologiji površine Au(111) elektrode, što se može vidjeti iz slika koje su snimljene na različitim vrijednostima potencijala od -0,1 V do -1,0 V tijekom skena (Slika 49). Na početnim potencijalima, površina Au(111) elektrode je prekrivena materijalom u formi NČ. Kako se pomiće potencijal prema negativnijim vrijednostima dolazi do desorpcije materijala s površine elektrode i pojave monoatomskih rupa na površini Au(111) terasa kod potencijala od -0,4 V do -0,9 V. Daljni pomak potencijala k negativnijim vrijednostima dovodi do popunjavanja formiranih rupa na površini Au(111) elektrode i pojave krpica na površini. Kod potencijala negativnijih od -1,0 V dolazi do razvijanja vodika, koji uzrokuje smetnje pri snimanju topografije površine.



Slika 49. Ciklički voltamogram disperzije Fe^{2+} i HS^- 1×10^{-5} u 0,01 M NaCl EC-STM slike su snimljene pri koncentracijama 1×10^{-5} (b, e, g) i 5×10^{-5} (c, d, h) mol dm^{-3} Fe^{2+} i HS^- u 0,01 M NaCl na različitim potencijalima Au(111) elektrode: (b) 0,0 V (c) -0,1 V (d) -0,2 V (e) -0,3 V (f) -0,5 V (g) -0,75 V i (h) -1,0 V. Jakost tunelirajuće struje 1,5-3 nA, $E_b = -0,3$ V i brzina skeniranja SR 8-10 Hz.

3.4.6. Određivanje elementarnog sastava uzorka koji su elektrokemijski pripremljeni u prisutnosti NČ FeS s HR-XPS

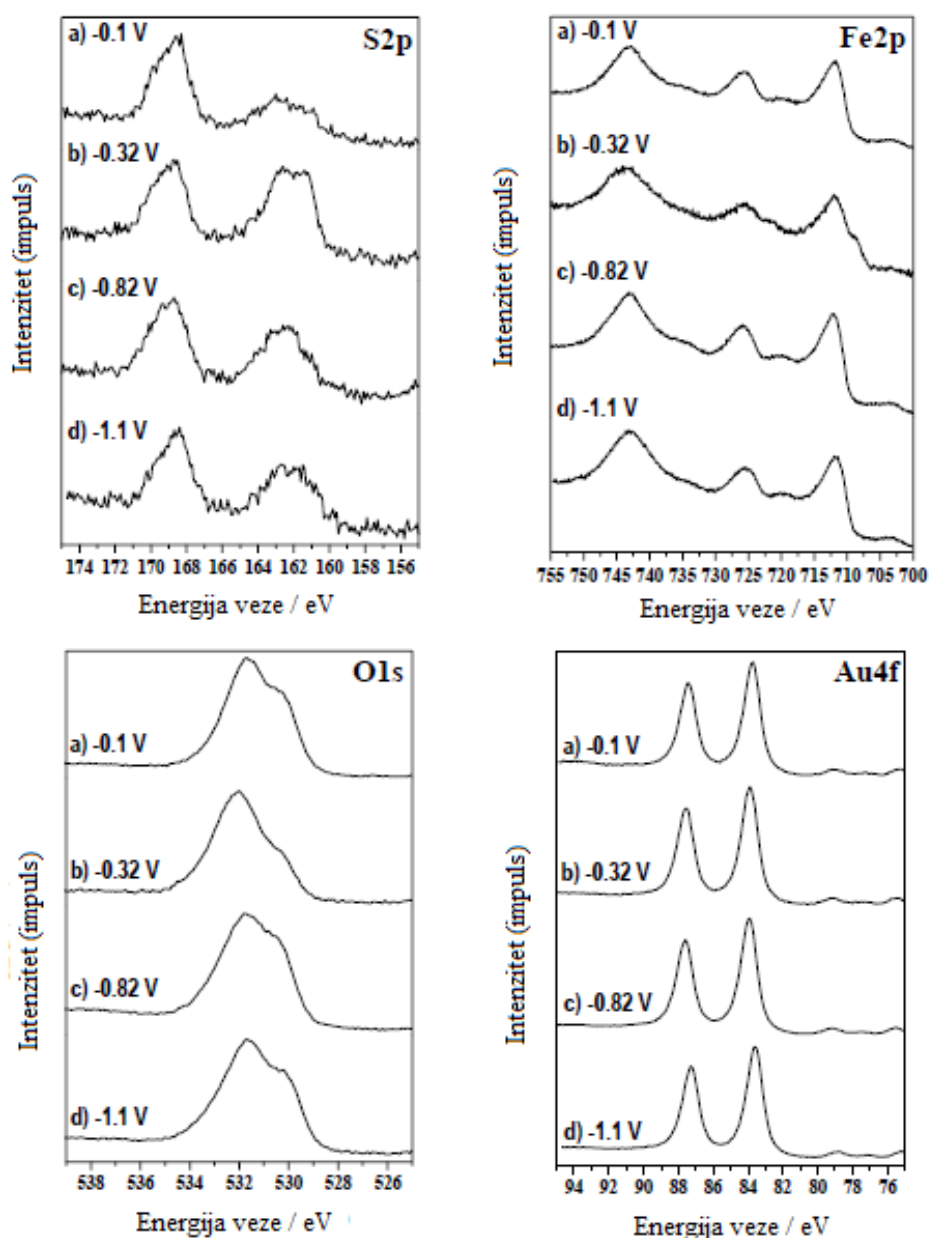
Kako bi se potvrdio elementarni sastav specija ili sloja na površini Au(111) elektrode koja je skenirana u području potencijala od -0,1 do -1,0 V tijekom EC-STM mjerenja u disperziji NČ FeS, provedena su dodatna istraživanja primjenom HR-XPS. Analizirana je površina Au(111) elektrode nakon provedene depozicije u disperziji FeS NČ pripremljene miješanjem Fe^{2+} i HS^- 1×10^{-5} mol dm^{-3} na potencijalima od -0,1 V, -0,32 V, -0,82 V i -1,1 V, odnosno na potencijalima gdje se očekuje da će se sukladno voltametrijskim mjerenjima, različite specije akumulirati i desorbirati s površine elektrode (Slike 49a i 50-51, Tablica 8). Nakon akumulacije u elektrokemijskoj ćeliji nije bilo moguće izbjeći oksidaciju uzorka tijekom priprema za mjerenje s HR-XPS, zbog čega je u svim mjerenjima detektiran signal kisika, ali i ugljika iz CO_2 . Kako je korištena Au(111) elektroda u svim dobivenim spektrima prisutan je i signal zlata.



Slika 50. XPS široki-sken spektra uzoraka FeS (Fe^{2+} i HS^- koncentracije 1×10^{-3} mol dm^{-3}) nakon akumulacije na Au(111) elektrodi u elektrokemijskoj ćeliji pri potencijalima od: a) -0,1 V, b) -0,32 V, c) -0,82 V i d) -1,1 V.

Tablica 8. Elementarni sastav (At %) određen na površini Au(111) nakon akumulacije u prisutnosti Fe^{2+} i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pri raznim narinutim potencijalima

Uzorak	Elementarni sastav (At. %)							
	C1s	O1s	Cl2p	S2p	Fe2p	Na1s	Au4f	N1s
-0,1 V	10,5	41,1	0,9	1,7	17,1	26,6	2,1	----
-0,32 V	23,8	28,3	2,0	3,7	8,4	28,5	3,3	2,0
-0,82 V	8,7	33,4	1,0	1,7	14,3	34,4	6,5	----
-1,1 V	22,8	36,6	0,8	1,5	13,5	20,4	4,5	----



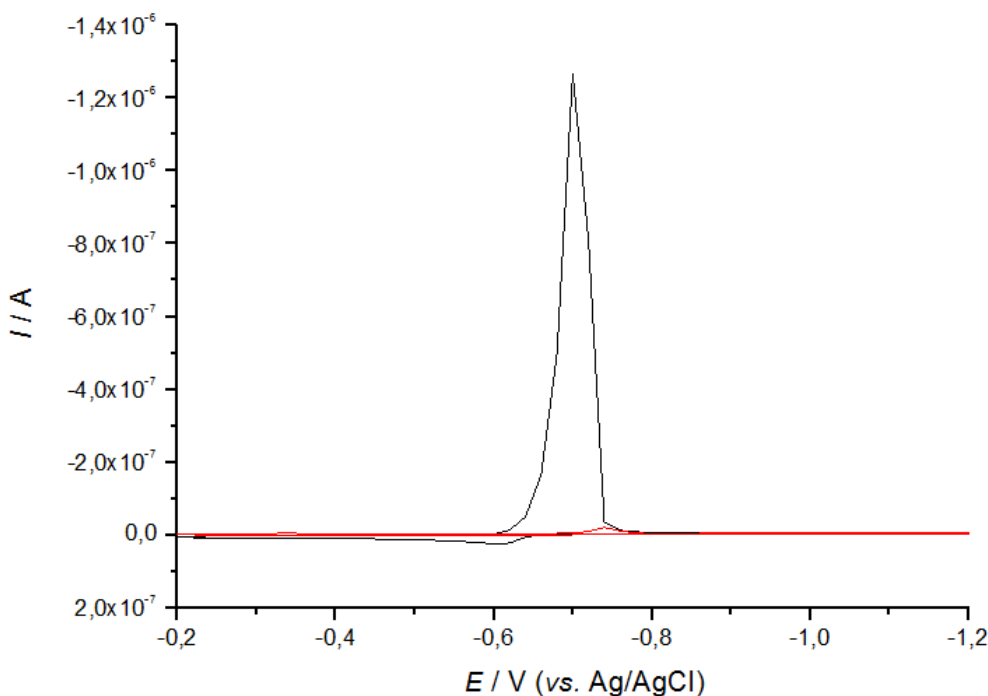
Slika 51. S2p, Fe2p, O1s i Au4f spektar uzoraka Fe^{2+} i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ nakon akumulacije na Au(111) elektrodi u elektrokemijskoj ćeliji pri potencijalima od a) -0,1 V, b) -0,32 V, c) -0,82 V i d) -1,1 V.

Kako su za naša istraživanja bili od posebnog interesa signali željeza (Fe2p3) i sumpora (S2p) u spektru, oni su prikazani detaljnije na slici 51, u spektru visoke rezolucije kako bi se mogle uočiti detaljnije razlike u snimljenim spektrima, ovisno o uvjetima pripreme uzorka u prisutnosti NČ FeS.

Spektar sumpora karakteriziraju dva pika na 168,7 eV i 162,4 eV, s tim da je kod uzorka koji je pripremljen akumulacijom na -0,32 V prisutno najviše sumpora i najizraženiji je pik na 162,18 eV. Na slici 50 može se uočiti kako se kod željeza razlikuju tri pika u rasponu energija od 743 eV do 711 eV. Maseni udio željeza u uzorcima je najniži kod akumulacije na potencijalu od -0,32 V. Maseni udio Fe u odnosu na S je bio viši u svim analiziranim uzorcima.

3.5. Prirodni uzorci iz euksiničnih vodenih sustava

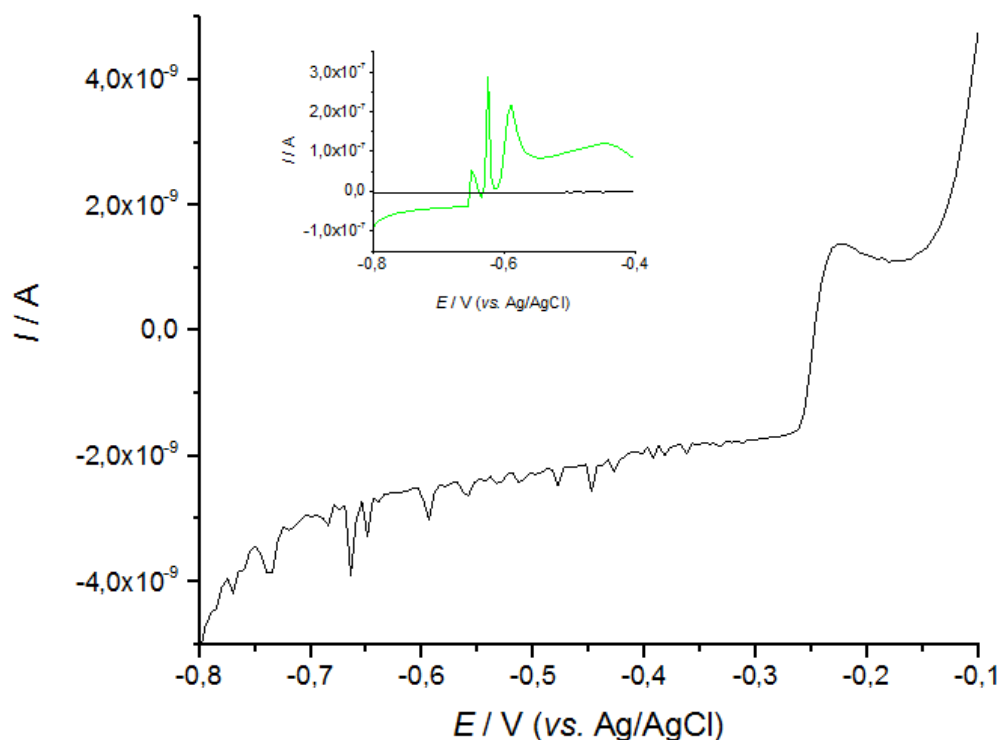
Na slici 51 prikazan je ciklički voltamogram prirodnog uzorka iz euksiničnog dijela vodenog stupca Rogozničkog jezera (RJ). Budući da je u euksiničnim uzorcima RJ prisutna visoka koncentracija RSS (reducirane sumporne specije) za određivanje točne koncentracije RSS primijenjeno je razrjeđenje u rasponu od 100 do 5000 puta. Na temelju struje voltametrijskog redukcijanskog pika HgS, određena je ukupna koncentracija RSS_u (Slika 52). Nakon što je uzorak zakiseljen (kao što je opisano u metodologiji), te je isplinjavan strujom dušika kako bi se uklonila hlapljiva frakcija RSS, nakon vraćanja na izvornu pH-vrijednost izmjerena je koncentracija nehlapljivih RSS_{nv} (Slika 52). Na osnovu RSS mjerenja određena je koncentracija ukupnog RSS u hipolimnionu koja je u 01/2016. varirala s dubinom od $3,58 \times 10^{-4}$ do $4,77 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, odnosno 03/2016. od $1,17 \times 10^{-3}$ do $4,069 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Mjerenja nehlapljive frakcije RSS_{nv} pokazala su veće koncentracije u 01/2016., $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, dok je u 03/2016. koncentracija dosegla $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Tijekom miješanja vodenih slojeva u 10/2016. koncentracija ukupnog RSS_u se kretala od $6,54 \times 10^{-6}$ do $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Cijeli vodeni stupac je bio anoksičan te je u površinskom sloju određena koncentracija od $3,26 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ RSS}_u$. Nehlapljiva komponenta RSS_{nv} se kretala od $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ do $4,2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Najveća vrijednost RSS_u od $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i nehlapljivog RSS_{nv} od $4,2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ je zabilježena na dubini od 11 m, dok je u ostatku vodenog stupca bila manja varijabilnost RSS i nehlapljivog RSS_{nv} .



Slika 52. Uzorak iz anoksičnog sloja RJ (crna krivulje), te nakon što je uklonjena kiselinom hlapljiva frakcija RSS iz uzorka (crvena linija), pri $E_d = -0,2$ V uz $t_d = 120$ s uz miješanje, $v = 100$ mV s⁻¹.

Na slici 53 prikazani su normalni pulsni voltamogrami snimljeni u rasponu potencijala od -0,8 V do -0,2 V u euksiničnom uzorku RJ s dubine od 10 m bez razrjeđenja (Slika 53, umetak), te nakon zakiseljenja uzorka do pH ~ 2 (Slika 53). Na slici 53 vidljiva je promjena u opaženoj katodnoj i anodnoj struji sa zakiseljenjem uzorka. Nakon zakiseljenja uzorka pri potencijalima koji su negativniji od poluvalnog potencijala HgS ($E = -0.68$ V) uočeni su superponirani šiljasti signali na osnovnu krivulju koji se mogu pripisati redukciji S⁰. Kod potencijala koji su pozitivniji od poluvalnog potencijala isti nisu opaženi.

Zakiseljenjem uzoraka RJ bogatih polisulfidima dolazi do raspada polisulfida i taloženja koloidnog sumpora koji reagira s Hg elektrodom tijekom skena. Raspad molekule polisulfida vidljiv je iz velikog pada anodne i katodne struje u zakiseljenom uzorku. Elektrokemijsko ponašanje koloidnog sumpora nastalog raspadom molekule polisulfida dalje je istraženo kronoamperometrijom.



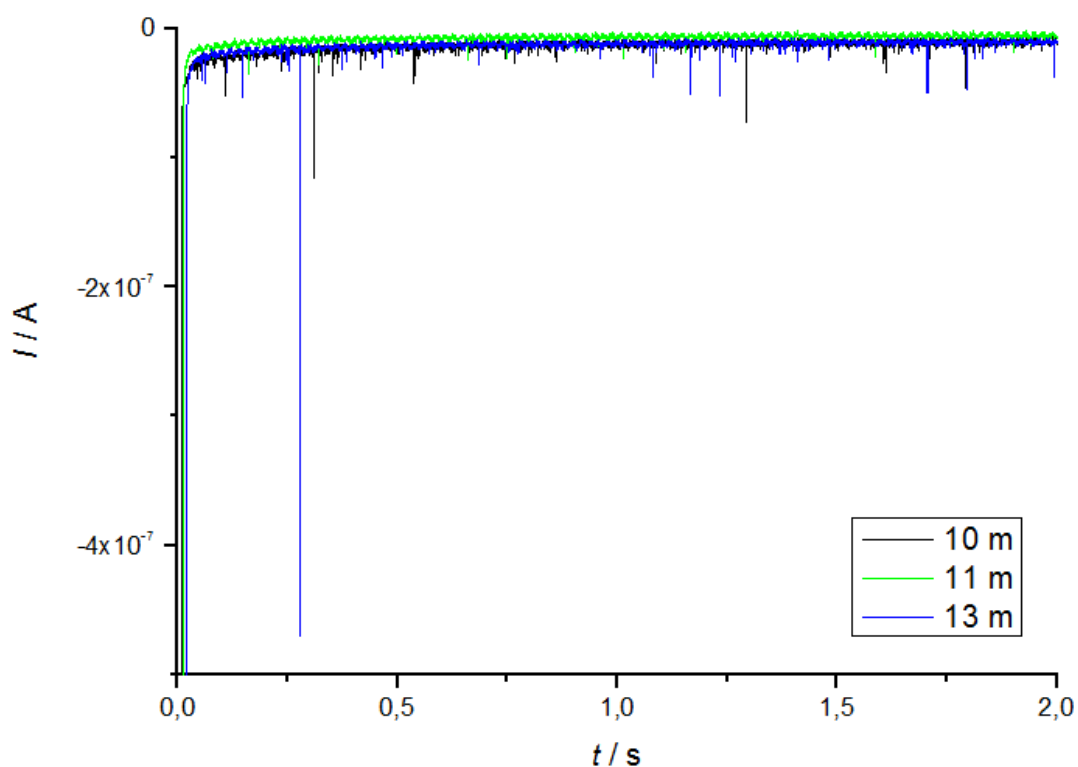
Slika 53. Normalni pulsni voltamogram snimljen u uzorku RJ s 10 m dubine (umetak, zelena krivulja) i isti uzorak nakon što je zakisljen do pH = 2 (crna krivulja) od -0,8 V do -0,1 V

3.5.1. Primjena kronoamperometrijske metode u detekciji NČ na prirodnim uzorcima

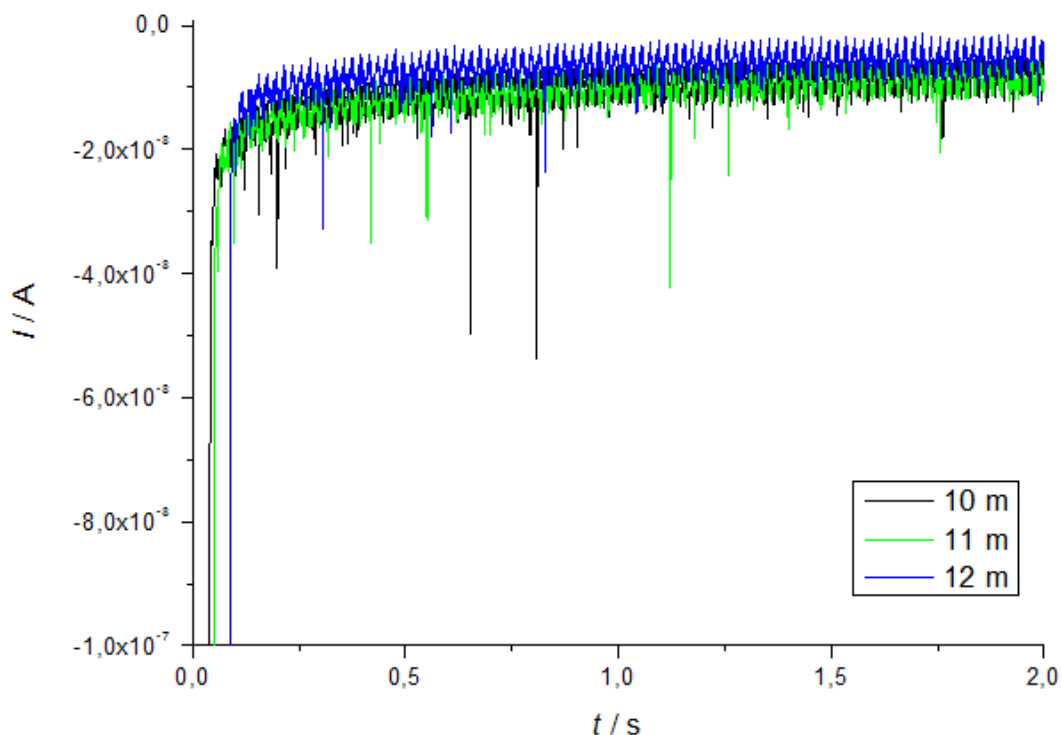
Kronoamperometrijska mjerenja, prethodno provedena u modelnim otopinama disperzija NČ metalnih sulfida i S° testirana su na prirodnim uzorcima u kojima se očekivala prisutnost NČ od interesa. Tako se u anoksičnim uzorcima Rogozničkog jezera i Pavin jezera testirala prisutnost NČ MeS i S°. Na uzorcima koji su prikupljeni na RJ kronoamperometrijska mjerenja su provedena na potencijalima na kojima se očekuje odvijanje elektrokatalitičke redukcije na površini NČ koja je u interakciji s površinom Hg na potencijalu od -1,9 V, ali i na manje negativnim potencijalima gdje je moguća redukcija NČ drugih MeS i S°. U ispitanim uzorcima RJ nisu detektirani šiljasti signali koji bi se mogli pripisati interakciji u ovom radu ispitanih NČ MeS i Hg elektrode.

Kako u RJ nisu detektirane NČ MeS ispitala se mogućnost detekcije NČ S°. Analizirani su anoksični uzorci RJ uzeti na dubinama od 10 m do 13 m dubine prikupljeni 01/2016. i 03/2016., prethodno ispitani s CV i NPV. Uzorci RJ su zakiseljeni direktno u elektrokemijskoj ćeliji, a kronoamperometrijska mjerenja su provedena na potencijalima

negativnijim od -0,8 V, kod kojih dolazi do redukcije NČ S° tijekom kontakta s Hg elektrodom kod pH = 2 (Slike 37 i 38). Na slikama 54 i 55 prikazani su šiljasti signali koji ukazuju da dolazi do redukcije NČ S°, ali samo u zakiseljenim uzorcima. Vidljivo je kako u uzorcima uzetim na različitim dubinama dolazi do promjene u frekvenciji udara NČ S°, što ukazuje na njihovu različitu koncentraciju, odnosno koncentraciju polisulfida iz kojeg su formirane. Promjena frekvencije uočena je i s promjenom sezone uzorkovanja. Na osnovu naboja detektiranih šiljastih signala u zakisljenim uzorcima određena je veličina NČ S° od $d = 40$ nm do $d = 255$ nm.

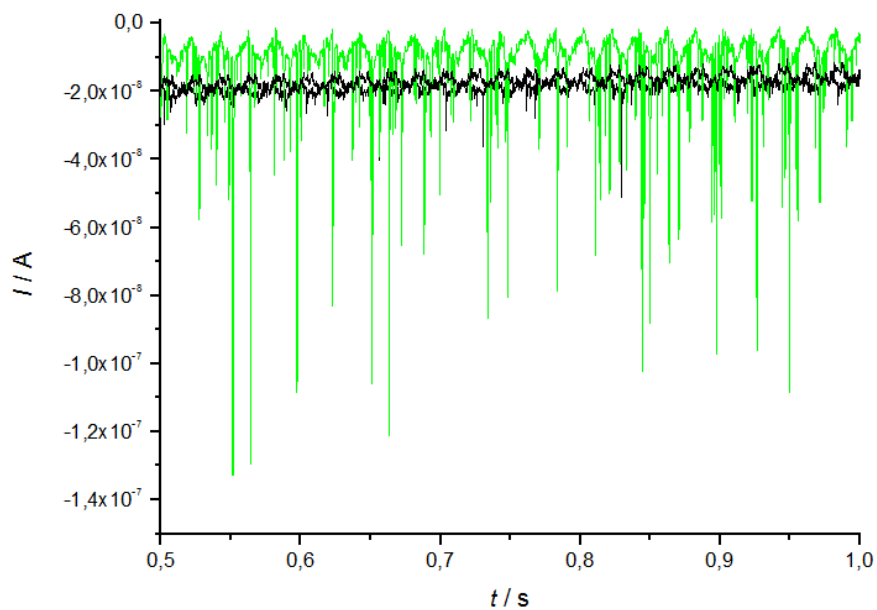


Slika 54. Kronoamperogrami snimljeni u uzorcima RJ prikupljenim 01/2016. koji su zakisljeni do pH = 2 i mjereni pri $E = -0,8$ V, $t = 2$ s uz $t_s = 0,0004$ s

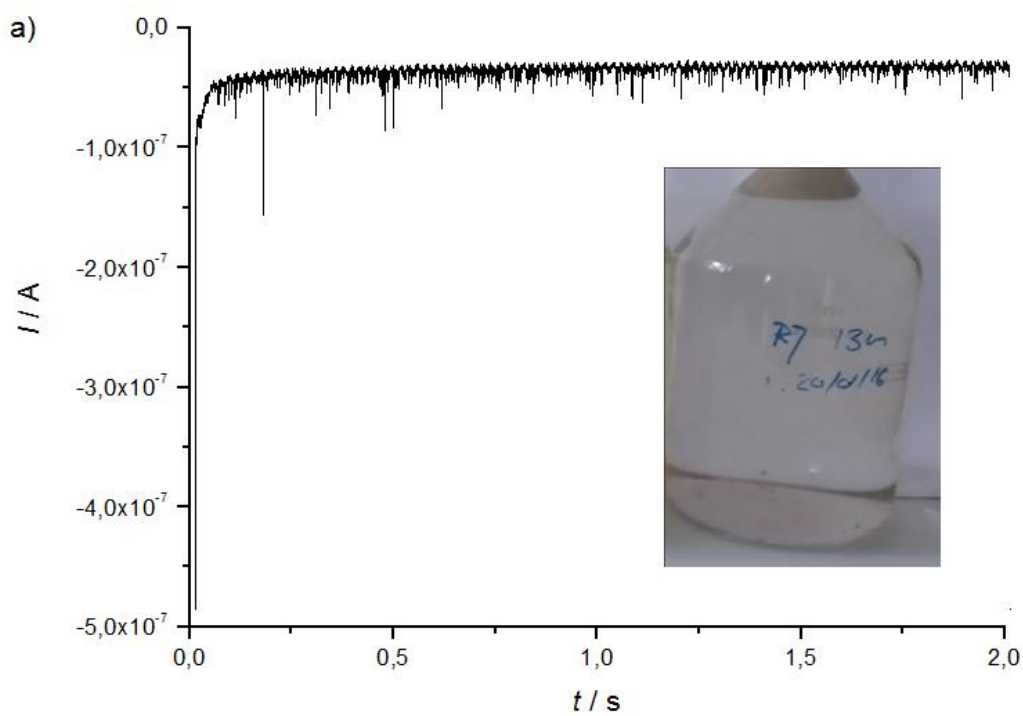


Slika 55. Kronoamperogrami snimljeni u uzorcima vodenog stupca RJ 03/2016. koji su zakiseljeni do $\text{pH} = 2$ na $E = -0,8 \text{ V}$ $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0004 \text{ s}$.

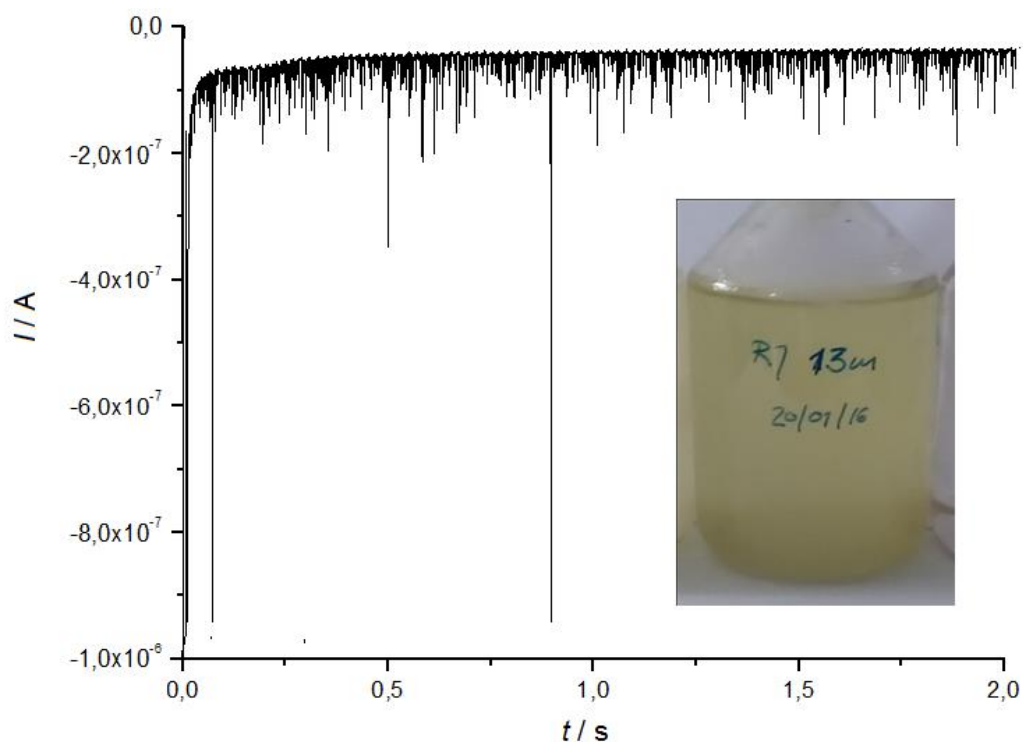
Utjecaj oksidacije kisikom uzoraka RJ se istraživao kronoamperometrijskim mjerenjima u neovisnom eksperimentu. Uzorak RJ s dubine od 10 m koji je analiziran u roku od 3 h nakon uzorkovanja, ostavljen je da se djelomično oksidira na zraku tijekom 24h (Slika 56 i 57b). Tijekom djelomične oksidacije uzorak je promijenio boju. Početno prozirna otopina poprimila je blijedo žutu boju što je dokaz formiranja polisulfida u uzorku RJ s dubine od 10 m. Kada je takav, djelomično oksidiran uzorak zakiseljen i analiziran primjenom kronoamperometrije uočeno je kako je frekvencija šiljastih signala kao i njihov naboj veći u odnosu na originalni uzorak (Slika 56). Na slici 57 je prikazan utjecaj oksidacije na uzorak RJ s dubine od 13m koji je prikupljen 03/2016., gdje je prikazan kronoamperogram snimljen u zakiseljenom uzorku koji nije bilo izložen oksidaciji (Slika 57a) i koji je djelomično oksidiran (Slika 57b). Na umetnutim fotografijama (Slika 57a-b) originalnog uzorka i djelomično oksidiranog uzorka vidi se da je došlo do promjene boje uzorka što ukazuje na formiranje polisulfida. Kada je uzorak zakiseljen detektiran je veći broj udara s većim nabojem šiljastih signala.



Slika 56. Kronoamperogram snimljen u originalnim uzorku s dubine od 10 m RJ 03/2016. (crna krivulja) i nakon provedene djelomične oksidacije uzorka (zelena krivulja) zakisljeni do pH = 2, $E = -0,8$ V $t = 2$ s uz $t_s = 0,0004$ s



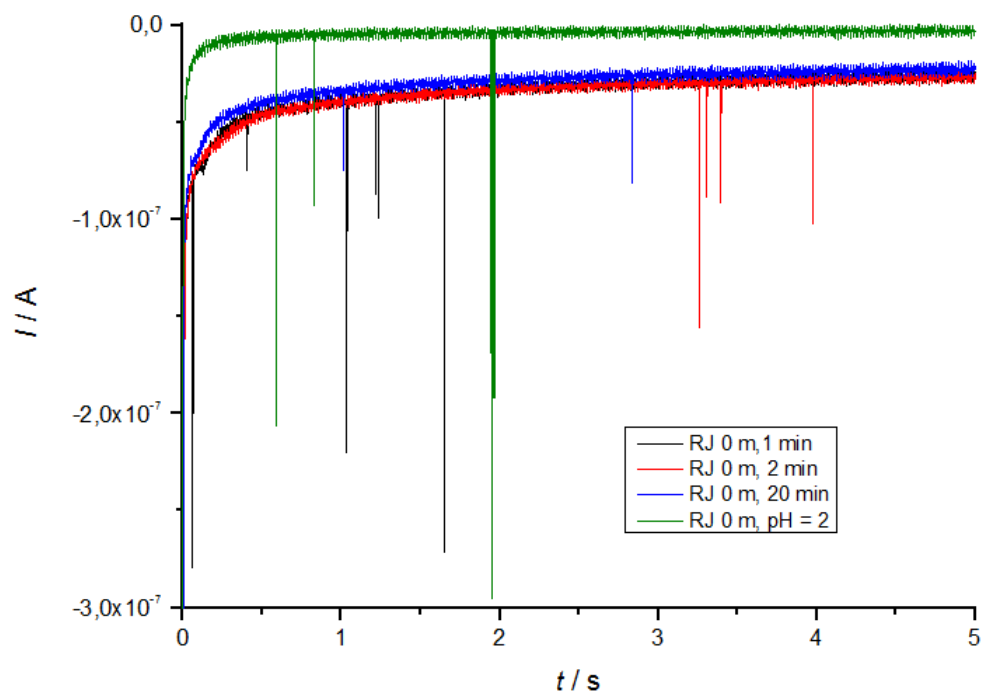
Slika 57. a) Kronoamperogram uzorka RJ s dubine od 13m 03/2016. zakisljen do pH = 2, $E = -0,8$ V, $t = 2$ s uz $t_s = 0,0004$ s



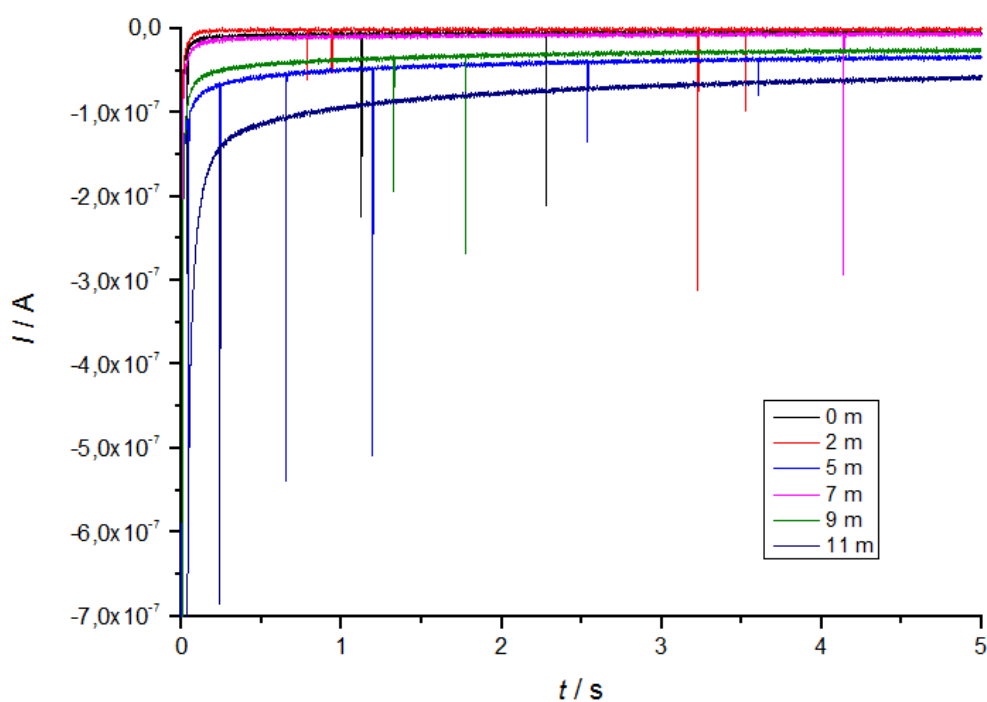
Slika 57. a) Kronoamperogram uzorka RJ s dubine od 13m 03/2016. koji je prije zakiseljenja oksidiran; $E = -0,8 \text{ V}$, $t = 2 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0004 \text{ s}$

Na slici 58 a-b prikazani su kronoamperogrami anoksičnih uzoraka RJ uzorkovanih s površine jezera za vrijeme izmješavanja vodenog stupca 10/2016. Šiljasti signali karakteristični za prisutnost S° zabilježeni su ovaj puta u originalnom kao i u zakiseljenom uzorku. U uzorcima s različitih dubina vodenog stupca vidljivo je da dolazi do promjene u frekvenciji šiljastih signala, ali i njihova naboja s dubinom.

a)



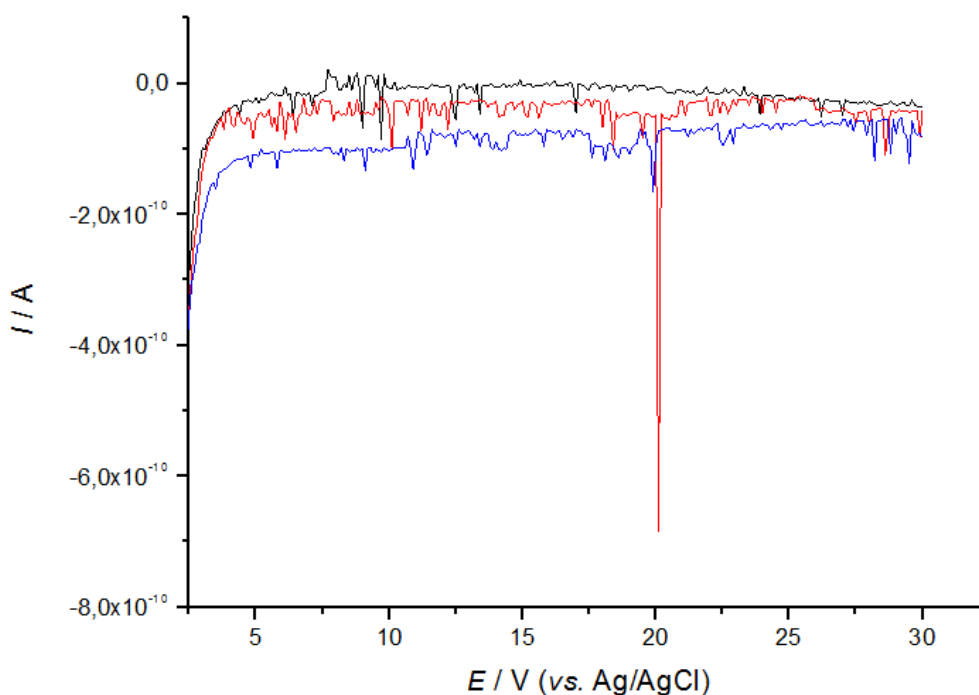
b)



Slika 58. a) Kronoamperogrami površinskog uzorak RJ uzorkovanog 05.10.2016 snimljeni na $E = -0,8$ V u originalnom uzorku tijekom starenja i nakon zakiseljenja do pH = 2, $t = 5$ s uz $t_s = 0,0004$ s, b) uzroci anoksičnog vodenog stupca RJ prikupljeni 08.10.2016 nakon 10 min starenja pri $E = -0,8$ V, $t = 5$ s uz $t_s = 0,0004$ s

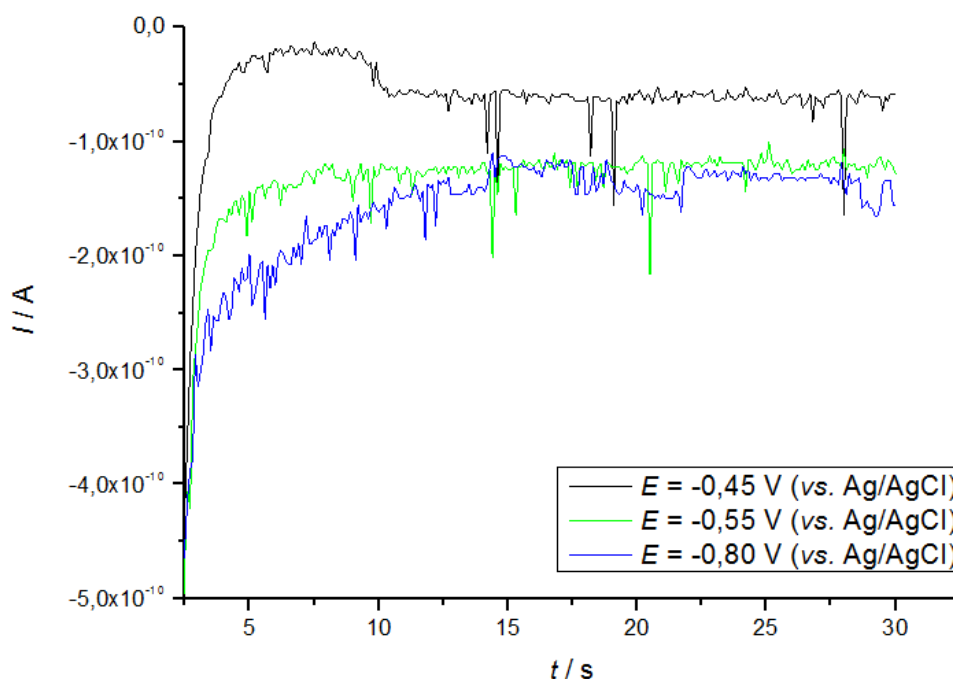
Slična kronoamperometrijska mjerenja provedena su u anoksičnim uzorcima Pavin jezera, jednog od najvećih meromiktičnih sustavu na svijetu, čiji je anoksični vodeni sloj obogaćen Fe i S specijama. U analiziranim uzorcima nisu detektirani signali koji bi bili posljedica interakcije između NČ FeS i elektrode. Iako su uzorci Pavin jezera tijekom uzorkovanja i transporta tretirani tako da se maksimalno osiguraju anoksični uvjeti, moguće je da su se nakon dva tjedna transporta kao i tijekom same analize djelomično oksidirali, što je utjecalo na nemogućnost detekcije kronoamperometrijskih signala. Tijekom elektrokemijskog eksperimenta uočeno je kako sa starenjem uzorka dolazi do promjene boje uzorka u elektrokemijskoj ćeliji, što je ukazalo na proces oksidacije Fe^{2+} i precipitacije Fe oksida. Tijekom elektrokemijskog eksperimenta provedena su kronoamperometrijska mjerenja u području potencijala od -0,55 V do -0,7 V, gdje su detektirani šiljasti signali koji se mogu pripisati interakciji nastalih NČ Fe_xO_y s Hg elektrodom (Slika 59a). Nije isključena mogućnost da je tijekom oksidacije uzorka došlo i do formiranja NČ S^0 budući da se udari mogu vidjeti i na negativnijim potencijalima od -0,7 V (Slika 59b).

a)



Slika 59. a) Ponovljeni kronoamperogrami u uzoraku Pavine jezera s 75 m dubine pri $E = -0,55 \text{ V}$, $t = 30 \text{ s}$ uz $t_s = 0,1 \text{ s}$ nakon 300 s isplinjavanja dušikom

b)



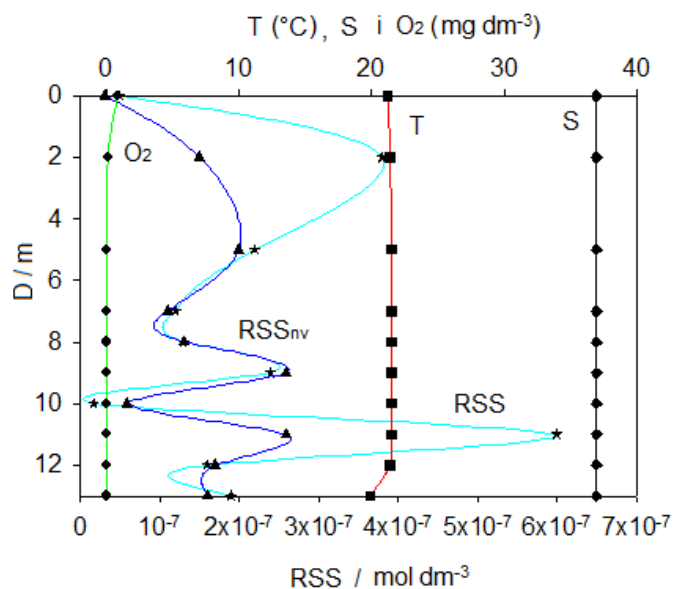
Slika 59. b) Kronoamperogrami uzorka Pavine jezera s 75 m dubine snimljeni pri potencijalima od: $E = -0,45$ V, (zeleno krivulja), $E = -0,55$ V (zeleno krivulja), $E = -0,80$ V, $t = 30$ s uz $t_s = 0,1$ s nakon 300 s isplinjavanja dušikom

3.5.2. Primjena AFM u karakterizaciji uzoraka Rogozničkog jezera

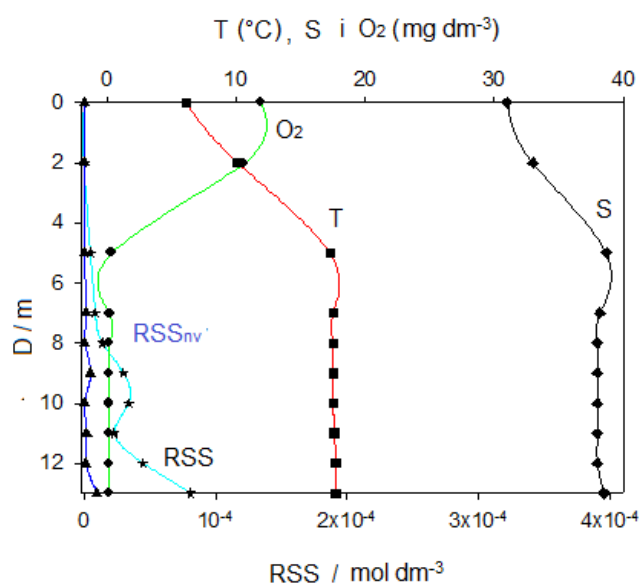
Nakon izmješavanja vodenog sloja RJ u 10/2011. godine došlo je do formiranja holomiktičkih uvjeta u vodenom stupcu (Slika 60a), koje je karakterizirala jednolika raspodjela fizikalno kemijskih parametara (temperature i saliniteta) kao i razvoj anoksičnih uvjeta u cijelom vodenom stupcu. U uzorcima RJ je tada elektrokemijski određena ukupna koncentracija RSS_u u rasponu od $1,7 \times 10^{-8}$ mol dm^{-3} do 6×10^{-7} mol dm^{-3} , dok je RSS_{nv} iznosio od $3,2 \times 10^{-8}$ mol dm^{-3} do $2,6 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3} (Slika 60a). AFM su analizirani uzorci prikupljeni na dubini od 2 m i 11 m (Slika 61). Kod AFM slika koje su snimljene pretraživanjem $6 \mu m \times 6 \mu m$, odnosno $10 \mu m \times 10 \mu m$ može se vidjeti prisutnost različitih aglomerata. Na dubini od 2 m zabilježeni su aglomerati veličine od 250 do 300 nm koji uglavnom prate rubove terasa Au(111), a na 11 m su aglomerati bili veličine od 130 nm do 140 nm, koji su dominirali na površini terasa. Na obje AFM slike koje prikazuju uzorke s različitih dubina su na terasama detektirane sferične NČ veličine od 10 nm do 30 nm, odnosno od 4 nm do 49 nm. Na AFM

slikama uzorka s 11 m vidi se prisutnost kvadričastih NČ koje su posljedica prisutnosti NaCl, koji je kristalizirao tijekom sušenja uzorka.

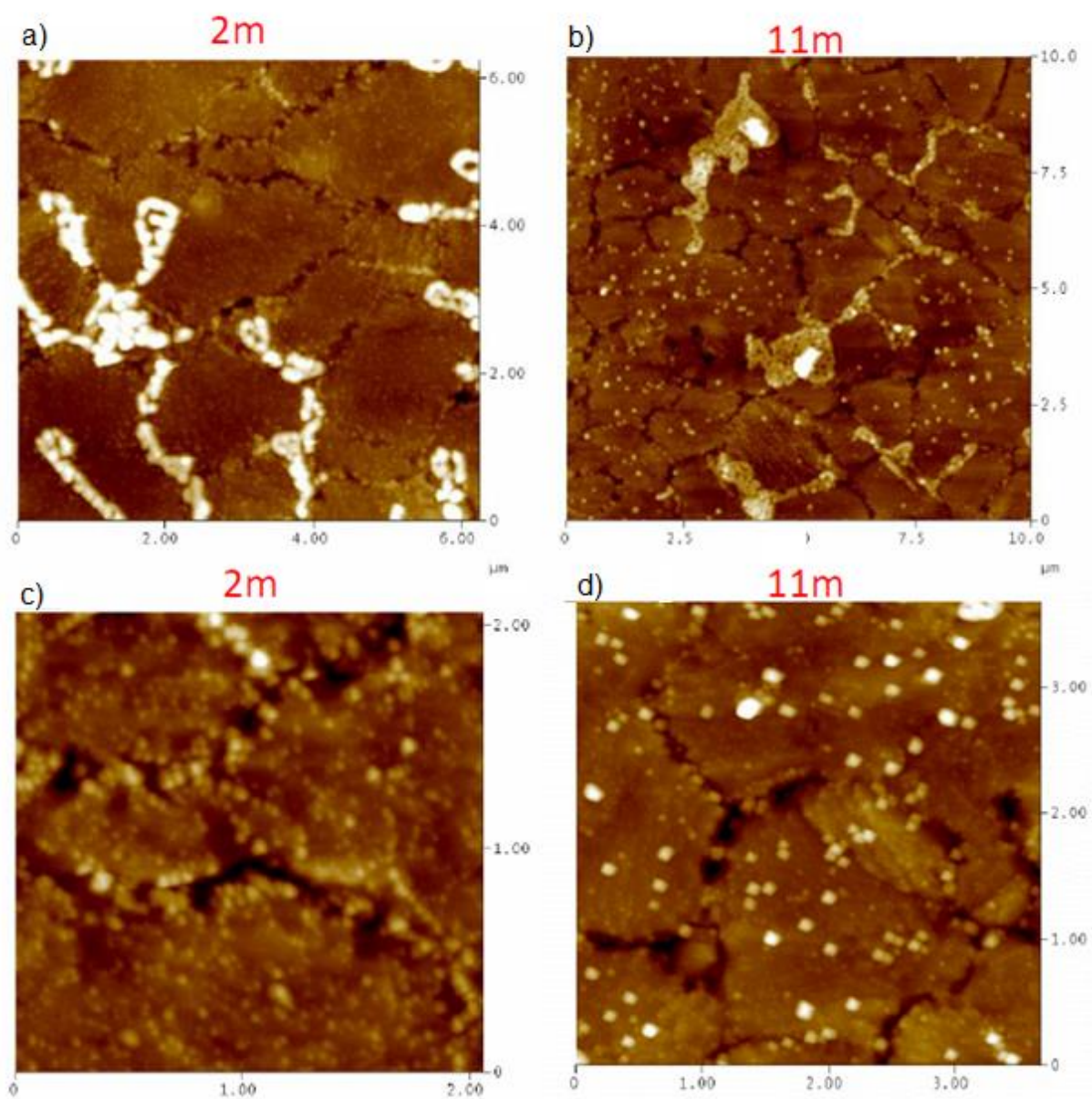
a)



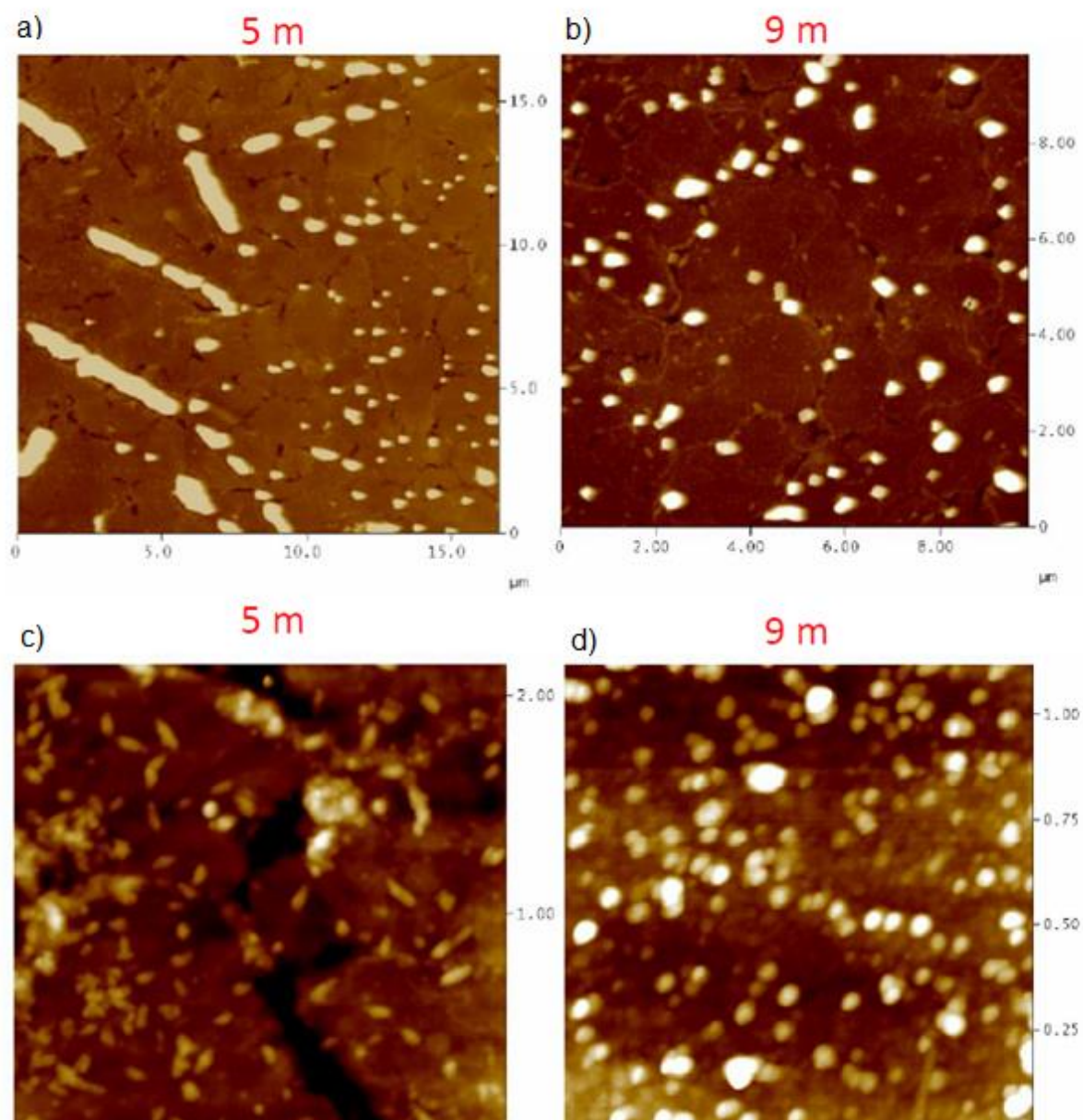
b)



Slika 60. Fizikalno kemijski parametri (temperatura, salinitet i otopljeni kisik) i izmjerena koncentracija RSS_u i RSS_{nv} u vodenom stupcu RJ tijekom a) holomiktičnih (10/2011.) i b) stratificiranih (01/2012.) uvjeta



Slika 61. AFM uzoraka RJ koji su prikupljeni tijekom holomiktičkog izmješavanja 10/2011. na dubini od 2 m i 11 m na površini Au(111) elektrode (slika a) - d) $z = 0 - 105$ nm)



Slika 62. AFM topografski 2D prikaz uzoraka RJ koji su prikupljeni kod stratificiranog vodenog stupca 01/2012. na dubini od 5 m i 9 m na površini Au(111) elektrode (slike a) i b) $z = 0 - 400$ nm; za slike c) i d) $z = 0 - 100$ nm)

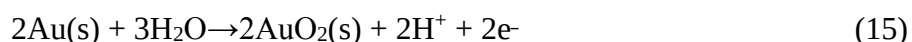
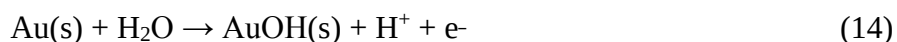
Nakon što je došlo do ponovnog uspostavljanja stratifikacije u RJ, uzorci su prikupljeni u 01/2012. kada je haloklina bila smještena na dubini od 5 m (Slika 60b). Vodeni stupac tada karakterizira epilimnion koji je zasićen s kisikom i koncentracijama RSS i RSS_{nv} < 10 nmol dm⁻³. Hipolimnion je bio obogaćen s RSS u koncentracijama od 5×10^{-8} mol dm⁻³ do $8,13 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³. Tijekom stratifikacije AFM je zabilježio prisutnost različitog materijala u području halokline i hipolimniona (Slika 62). Na 5 m dubine su detektirane sferične strukture koje su imale duljinu veću od 1 μm, dok iste strukture nisu zabilježene na većoj dubini. Veličina

detektiranih sferičnih NČ je bila oko 24 nm, dok su opažene NČ pravokutnog oblika bile dužine oko 80 nm, i širine 43 nm. U euksiničnim uzorcima s 9 m opaženi su aglomerati veličine oko 500 nm koji su se nakupljali na rubovima terasa. U tim uzorcima detektiran je porast sferičnih NČ u odnosu na uzorke prikupljene na 5 m dubine, kojese imale dimenzije 25 nm – 35 nm.

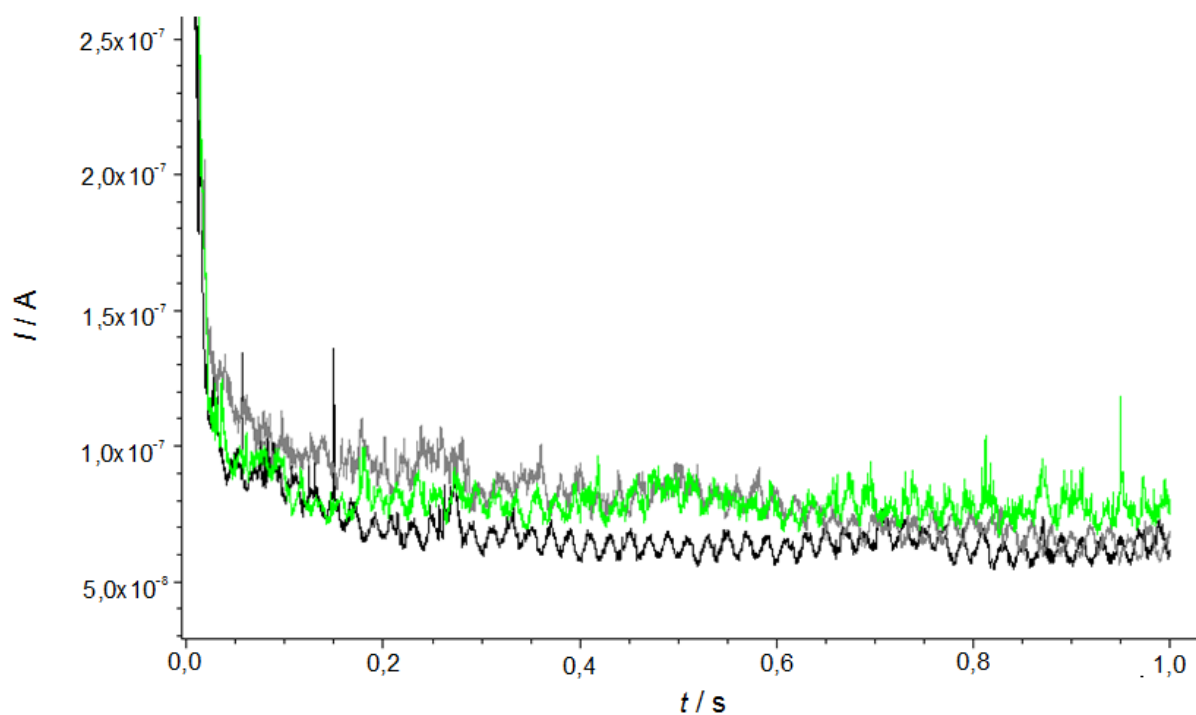
3.6. Primjena kronoamperometrije u interkomparacijskom mjerenju NČ Au u nepoznatim modelnim uzorcima

U okviru aktivnog učešća u provedbi COST akcije “ES 1205: *The transfer of englineered nanomaterials from wastewater treatment & storm water to rivers*, u okviru interkomparacijskog istraživanja NČ Au u monodisperznim i polidisperznim uzorcima, uz standardne tehnike određivanja NČ (TEM, SEM, DLS, NTA, sp-ICP-MS i sl.), testirana je i elektroanalitička metoda kronoamperometrije na mikroelektrodi od staklastog ugljika (engl. *glassy carbon*, GC)

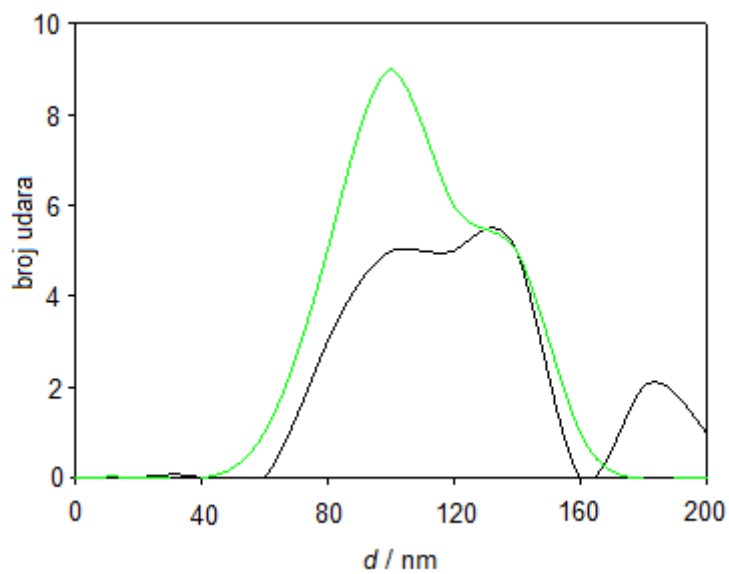
Tijekom interakcije NČ Au s GC mikroelektrodom dolazi do oksidacije Au NČ (Reakcija 14 i 15) i pojave šiljastih signala (Zhou i sur., 2011b).



Na slici 63 prikazan je kronoamperogram uzorka s NČ Au nakon mjerenja na potencijalu od 1,0 V u 0,1 mol dm⁻³ NaNO₃ kao osnovnom elektrolitu. Uzorak je mjeren s razrijeđenjem od 50 µL uzorka / 10mL. Kronoamperometrijskim mjerenjem detektirani su signali oksidacije Au s vrijednostima naboja od 2,18×10⁻¹² C - 6,82×10⁻¹² C. Kroanomaperogrami snimljeni u istoj dispeziiji s NČ Au, na površini GC elektrode koja je između svakog mjerenja polirana, pokazali su razliku u frekvenciji i naboju šiljastih signala. Iz naboja pikova primjenom jednadžbe 4 (Poglavlje 1.5.1.2.) dobivena je raspodjela veličine NČ u ispitivanom uzorku. Na osnovu naboja šiljastih signala uz pretpostavku da se tijekom elektrokemijske reakcije oksidacije izmjene dva elektrona, određen je dijametar NČ Au od 120 do 240 nm (Slika 64), dok je nominalna veličin NČ u uzorku bila 50 nm.



Slika 63. Tri uzastopna kronoamperograma u disperziji s nepoznatom veličinom i koncentracijom NČ Au u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ na potencijalu od 1,0 V (vs. Ag/AgCl), $t = 1 \text{ s}$ uz $t_s = 0,0002 \text{ s}$.



Slika 64. Raspodjela dijametra Au NČ iz naboja šiljastih signala prikazanih na slici 62 prvi sken (crna krivulje) i drugi sken (zelena krivulje)

4. RASPRAVA

U radu je prikazan razvoj elektroanalitičkih metoda voltametrije i kronoamperometrije za detekciju i karakterizaciju NČ, koje u svojoj strukturi sadrže sumpor, poput metalnih sulfida i elementarnog koloidnog sumpora. Da bi se elektrokemijskim metodama istražila moguća interakcija NČ od interesa sa živinom elektrodom prvo je ispitana interakcija Hg elektrode s otopljenim reduciranim sumpornim specijama (RSS - sulfidi, polisulfidi).

4.1. Istraživanje sumpornih specija voltametrijskim tehnikama

4.1.1. Sulfid

Elektroanalitičko određivanje sumpornih specija na živinoj elektrodi temelji se na reakciji između Hg elektrode i sumpora (Batina i sur., 1992; Ciglencečki, 1997, Ciglencečki i Ćosović, 1997; Krznarić i Ciglencečki, 2005). Tijekom akumulacije na potencijalima koji su pozitivniji od potencijala redukcije HgS ($E > -0,68$ V vs. Ag/AgCl) dolazi do oksidacije žive u prisutnosti sulfidnog iona i depozicije HgS prema reakciji 8 (Poglavlje 1.5.1.1.). Posmikom potencijala prema negativnijim vrijednostima dolazi do redukcije HgS na potencijalu od oko $E = -0,68$ V. Količina HgS deponirana na Hg elektrodi tijekom akumulacije na početnom potencijalu od $E = -0,2$ V direktno je proporcionalana koncentraciji sulfida u otopini. Redukcijski val Hg^{2+} iz HgS na potencijalu od oko $-0,68$ V se uzima kao mjera otopljenog sulfida u istraživanim otopinama. Potencijal redukcijskog vala HgS se pomiče u negativno s porastom količine deponiranog HgS, odnosno koncentracijom sulfida u otopini.

4.1.2. Polisulfidi

Reakcijom polisulfida, koji je smjesa elementarnoga sumpora i sulfida, s Hg elektrodom dobiva se voltametrijski odziv sličan kao u slučaju sulfida (Slika 12) i elementarnog sumpora (Ciglencečki, 1997; Krznarić i Ciglencečki, 2005). Tijekom depozicije na početnom potencijalu od $-0,2$ V (vs. Ag/AgCl) atomi sumpora iz molekule polisulfida, $(n-1) \text{S}^0$ i S^{2-} , reagiraju s Hg elektrodom pri čemu nastaje HgS. U radu je otopina polisulfida pripremljena otapanjem K_2S_x koji nakon dodatka u vodenu otopinu elektrolita, ovisno o pH-vrijednosti otopine disproportionira na $(n-1) \text{S}^0$ i S^{2-} , te je kod $\text{pH} = 7-8$ pretežno prisutan u formi tetra- i pentasulfida (Ciglencečki, 1997), što je potvrđeno s CV mjerenjima koja su pokazala pet puta veću struju redukcije HgS u odnosu na istu koncentraciju sulfida, sličan odnos 1:4 je pokazan za tetrasulfid (Ciglencečki, 1997; Ciglencečki i sur, 1996). Zakiseljenje otopine polisulfida, dovodi do pucanja veza u molekuli polisulfida i oslobađanja elementarnog sumpora i sulfida (Reakcija 7, poglavlje 1.3.1.) (Ciglencečki i sur, 1996; Bura-Nakić, 2014; Helz, 2014). Kako je

elementarni sumpor u kiselom nehlapljiv, za razliku od sulfida, koji se propuhivanjem sa strujom dušika uklanja iz otopine elektrolita (Ciglencečki, 1997; Ciglencečki i sur, 1996), na osnovu izmjerene katodne struje redukcije nastalog HgS prije i nakon zakiseljavanja otopine, odnosno uklanjanja hlapljivih specija, može se odrediti omjer između S^0 i S^{2-} prisutnih u molekuli polisulfida.

Primjenom normalne pulsne voltametrije (NPV) moguće je odrediti omjer sumpora i sulfida u molekuli polisulfida na osnovu odnosa izmjerene katodne struje redukcije S^0 iz molekule polisulfida i anodne struje koja je posljedica oksidacije žive, te formiranja HgS u prisutnosti sulfida (Slike 14). S druge strane izostanak značajnije anodne struje u zakiseljenoj otopini polisulfida je posljedica i dokaz uklanjanja hlapljivog sulfida. Izostanak katodne struje je uvjetovan niskom koncentracijom otopljenog S^0 nakon zakiseljenja, budući da topljivost rompskog sumpora iznosi $3,8(\pm 1,2) \times 10^{-8} \text{ mol S}_8 \text{ dm}^{-3}$. Topljivost elementarnoga sumpora, S_8 u prisutnosti sulfida iznosi $0,13 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, odnosno S^0 oko $1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ (Helz, 2014) što u prirodnim euksiničnim uvjetima rezultira formiranjem polisulfida. Kod koncentracija $S^0 > 1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ dolazi do brze precipitacije koloidnog sumpora (Wang i sur, 2009; Bura-Nakić i sur, 2009). Kako zakiseljenjem ispitivane otopine dolazi do raspada molekule polisulfida, izostanak katodne struje ukazuje da u datim uvjetima nije bilo moguće primjenom metodom detektirati otopljenini koloidni S^0 , budući da je osjetljivost NPV metode oko $1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$.

4.1.3. Metalni sulfidi

Istraživanje ponašanja metalnih sulfida cikličkom voltametrijom pokazalo je da je u prisutnosti MeS krute faze moguće detektirati voltametrijske valove na potencijalima od -0,9 V do -1,5 V koji su posljedica interakcije između Hg elektrode i MeS(s) u skladu s objavljenim istraživanjima (Krznarić i sur., 2006; Bura-Nakić i sur., 2007; Krznarić i sur., 2008, Milanović i sur, 2014). Da bi se mogli detektirati odzivi koji su posljedica interakcije NČ MeS i Hg elektrode u danim eksperimentalnim uvjetima otopine su bile zasićene s obzirom na krutu fazu (Bura-Nakić i sur., 2007; 2011, Bura-Nakić, 2010). Voltamogrami snimljeni u suspenziji MeS(s) su okarakterizirani voltametrijskim valovima koji su posljedica formiranja sloja MeS na Hg elektrodi koji se s posmikom potencijala reduciraju na Me^0 i HS^- prema reakciji 10 (Poglavlje 1.5.1.1.). Potencijal kod kojeg dolazi do redukcije MeS_{sloj} (C5 valovi na prikazanim voltamogramima, slike 15-20) je linearno ovisan o konstanti produkta topljivosti prisutne MeS faze na Hg (Milanović i sur., 2014) i u slučaju ovdje istraživanih

MeS nalaze se na slijedećim potencijalima: u prisutnosti Ag₂S kod -0,9 V, PbS -0,95 V, CdS kod -0,98 V (vs. Ag/AgCl). U slučaju FeS nije zabilježen sličan voltametrijski val koji bi se pripisao redukciji FeS sloja. Redukcijski voltametrijski valovi ispitanih disperzija NČ MeS koji su bili negativniji od potencijala redukcije sloja MeS, pripisani su redukciji čestica ili NČ iz otopine. Mogućnost formiranja sloja MeS kroz mehanizam izmjene slobodnog metala sa živom iz nastalog HgS (Reakcija 9, poglavlje 1.5.1.1.) tijekom depozicije ili posmika potencijala na Hg elektrodi može dovesti do netočne interpretacije opaženih voltametrijskih valova (Bura-Nakić i sur, 2011; Helz i sur, 2011; Milanović i sur, 2014). Stoga je izborom potencijala akumulacije negativnijih od vala redukcije HgS onemogućen mehanizam izmjene s HgS, te se na taj način detektiraju samo NČ iz otopine.

U ovom radu posebna pažnja je posvećena ispitivanju elektrokemijskog ponašanja Ag₂S. Iz voltamograma koji je snimljen u disperziji NČ Ag₂S detektirani su valovi koji odgovaraju redukciji HgS (C2) i sloja Ag₂S (C5) (Slike 16-20). Budući da je voltametrijski val formiranja sloja Ag₂S (C3) na potencijalu od oko -0,05 V (Milanović i sur., 2014), u primijenjenim eksperimentalnim uvjetima omogućeno je istovremeno formiranje sloja HgS i Ag₂S adsorpcijom NČ iz otopine. Katodni val redukcije HgS s vremenom se smanjuje što upućuje da je nakon 1 min od miješanja Ag⁺ i HS⁻ prisutna najviša koncentracija slobodnog sulfida koji dovodi do formiranja HgS sloja na elektrodi. Starenjem disperzije količina slobodnog sulfida opada, što je vidljivo iz smanjenja redukcijskog vala HgS (Slika 16 i 17).

Akumulacijom u uvjetima difuzije opaženo je da neovisno o koncentraciji (2×10^{-5} mol dm⁻³ Ag⁺ i 1×10^{-5} mol dm⁻³ HS⁻, te 6×10^{-5} mol dm⁻³ Ag⁺ i 3×10^{-5} mol dm⁻³ HS⁻) i ionskoj jakosti korištenog NaCl elektrolita (0,05 ili 0,1 mol dm⁻³) u prisutnosti Ag₂S, voltametrijski val koji je posljedica redukcije sloja (C5) ima sličan naboj, što ukazuje da obje disperzije sadrže NČ koje se mogu adsorbirati na elektrodu kod primijenjenih uvjeta. Rezultati upućuju da je kod istraženih koncentracija raspodjela veličine formiranih NČ usporediva ili da se u uvjetima difuzije mogu akumulirati samo NČ do određene kritične veličine.

Pomak potencijala redukcijskog C5 vala vidi se samo tijekom početne faze starenja, od 1 min do 5 min, dok daljnjim starenjem, od 5 min do 40 min, nije uočen pomak potencijala C5 vala. Pomak ukazuje da su nakon miješanja Ag⁺ i HS⁻ formirane NČ čija se veličina brzo mijenja nakon formiranja, jer se potencijal C5 vala, kako rastu NČ, pomiče prema negativnijim vrijednostima (Ciglencečki i sur., 2005a; Bura-Nakić i sur., 2007). Tijekom daljnjeg starenja disperzije nije toliko izražen pomak potencijala što pokazuje da su NČ koje

stvaraju sloj na Hg elektrodi slične veličine, odnosno da nije u danim eksperimentalnim uvjetima došlo do značajnije aglomeracije u otopini. Kada se tijekom akumulacije na početnom potencijalu primijenilo miješanje, struja voltametrijskog vala redukcije sloja Ag_2S je bila značajno viša, a val se pomicao k negativnijim vrijednostima potencijala. U odnosu na mjerenja u uvjetima difuzije, miješanje tijekom akumulacije na početnom potencijalu dovodi do većeg donosa NČ Ag_2S na elektrodu, a time i do stvaranja debljeg sloj Ag_2S na površini elektrode, dostupnog za redukciju (Slika 18). Veće NČ Ag_2S koje se tijekom akumulacije u uvjetima difuzije zbog svoje veličine ne mogu akumulirati na površini Hg elektrode, primjenom miješanja dolaze do površine Hg, a zbog svojih dimenzija donose i veću količinu materijala. Opaženi porast struje vala redukcije sloja Ag_2S u uvjetima miješanja može biti i rezultat povećanog transporta većeg broja manjih čestica k elektrodi.

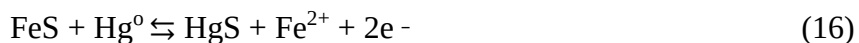
Promjena sastava elektrolita disperzija NČ Ag_2S nije imala značajan utjecaj na potencijal i naboj opaženog C5 vala pri ionskoj jakosti elektrolita od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ u uvjetima difuzije. Na osnovu prikazanih cikličkih voltamograma moguće je zaključiti da su u disperziji prisutne NČ Ag_2S , te da neovisno o primjenjenoj ionskoj jakosti elektrolita, sastavu i vremenu starenja mogu formirati sloj Ag_2S na površini Hg elektrode koji se reducira na potencijalu od oko $-0,9 \text{ V}$.

Promjena pH vrijednosti disperzije NČ Ag_2S rezultirala je očekivanim pomakom potencijala prema pozitivnijim vrijednostima svih opaženih valova u cikličkim voltamogramima. Također, kako topljivost metala pri nižim vrijednostima pH raste (Sturm i Morgan, 1970), tako je i u slučaju Ag_2S zabilježena povećana topljivost, što se vidi iz smanjenja opaženog C5 vala, te istovremeno izraženijeg C2 vala i pojave anodnog vala oksidacije Hg elektrode (A2) kod pH vrijednosti 4,7 u odnosu na pH 7 (Slika 19), što ukazuje na povećanu koncentraciju slobodnog sulfida koji reagira s Hg i stvara HgS, vidljivo preko C2 vala.

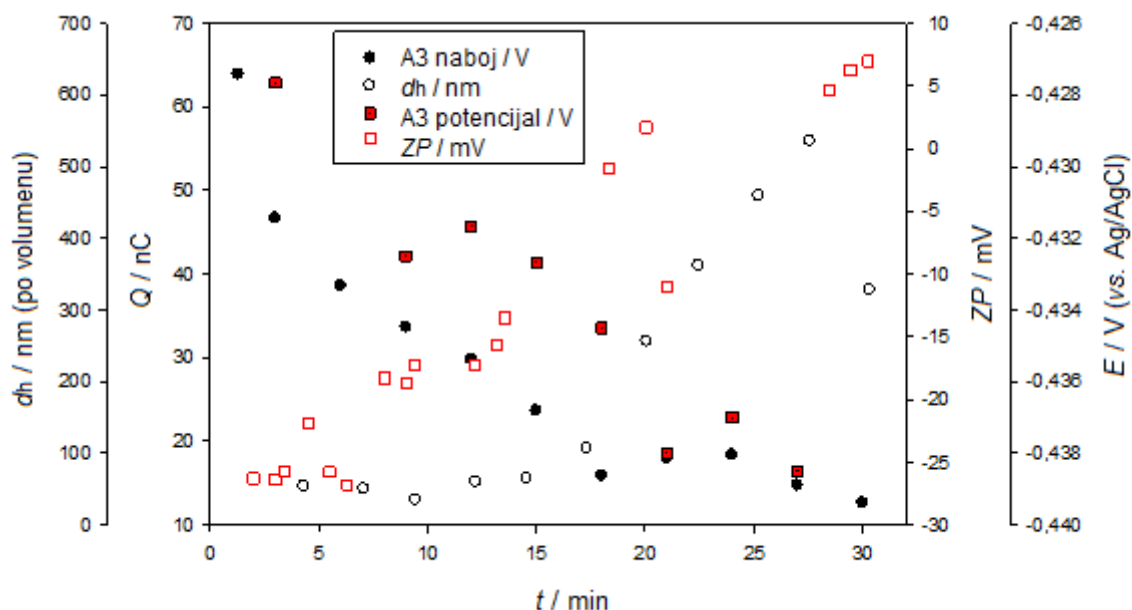
U cikličkom voltamogramu snimljenom u prisutnosti NČ FeS za analitičku primjenu su interesantni valovi na osnovu kojih se može odrediti koncentracija reduciranih sumpornih specija, valovi C2 na $E = -0,68 \text{ V}$, odnosno C3 koji se koristi kao mjera prisutnih reduciranih sumpornih specija kada je Fe^{2+} prisutan u suvišku (Bura-Nakić i sur., 2013). Iako je u literaturi za određivanje koncentracije slobodnog željeza uglavnom korišten reduksijski voltametrijski val na potencijalu od $-1,4 \text{ V}$ koji predstavlja redukciju Fe^{2+} na površini Hg elektrode (Reakcija 12, Poglavlje 3.1.2.), pokazano je da kod određivanja Fe^{2+} u sulfidnim uvjetima, treba uzeti u obzir i voltametrijski val na potencijalu od oko $-1,1 \text{ V}$ koji predstavlja

redukciju Fe^{2+} na površini Hg elektrode prekrivenesa slojem FeS (Bura-Nakić i sur., 2011, 2013).

Za detekciju i karakterizaciju NČ FeS posebno su interesantni voltametrijski valovi C3 i A3 (Slike 21-23). Prema reakciji 9 na Hg elektrodi pri potencijalu od -0,58 V dolazi do pojave C3 voltametrijskog vala koji može biti posljedica formiranja sloja FeS reakcijom izmjene Fe^{2+} iz otopine s HgS na površini elektrode zbog akumulacije NČ FeS iz otopine (Bura-Nakić i sur., 2011; Helz i sur., 2011). Na potencijalima akumulacije koji su pozitivniji od potencijala C3 vala, prisutne NČ FeS se transformiraju u HgS. Izborom potencijala koji je negativniji od vala redukcije HgS, $E = -0,75 \text{ V}$, onemogućeno je formiranje sloja FeS kroz reakciju izmjene na elektrodi s HgS. Tada se sloj FeS formira direktnom adsorpcijom NČ FeS iz disperzije, koje dovode do anodne oksidacije Hg elektrode (Bura-Nakić i sur., 2011).



Na opaženi odziv voltametrijskog A3 vala utječu koncentracija NČ FeS prisutnih u otopini, ali i sastav i ionska jakost elektrolita. Eksperimenti provedeni u NaCl osnovnom elektrolitu su pokazali da s porastom ionske jakosti dolazi do porasta veličine NČ FeS u otopini elektrolita (Bura-Nakić i sur., 2011; Marguš i sur., 2016). Porast naboja detektiranog A3 vala, te pomak k pozitivnijim vrijednostima potencijala oksidacije s vremenom starenja disperzije FeS pokazuje kako je A3 val osjetljiv na veličinu prisutnih NČ FeS. U ovoj fazi još uvijek nije moguće naboj A3 vala korelirati s veličinom ili koncentracijom NČ FeS, iako postoji svojevrsna ovisnost A3 vala s veličinom NČ mjerenom s DLS, kao i ZP, slika 65 (Marguš i sur., 2016).



Slika 65. Promjena naboja i potencijala voltametrijskog A3 vala, te veličine NČ određene s DLS i zeta potencijala određenog elektroforezom u disperziji koncentracije Fe^{2+} i HS^- 3×10^{-5} u $0,011 \text{ mol dm}^{-3}$ sa starenjem

Kad je ista ionska jakost postignuta s CaCl_2 u odnosu na NaCl kao osnovni elektrolit, opaženo je da dolazi do slabije akumulacije NČ FeS . Valencija kationa elektrolita utječe na smanjenje površinskog naboja i kompresije električnog dvosloja što za posljedicu ima smanjenje elektrostatskih odbojnih sila među NČ FeS . Smanjenje odbojnih elektrostatskih sila omogućava njihovo približavanje na udaljenosti gdje postaju dominantne privlačne Van der Waalsove sile što za posljedicu ima izraženiju aglomeraciju NČ, što je u skladu s DLVO teorijom (Lyklema, 2005a; Ohshima, 2010). Veličina NČ FeS ima važnu ulogu pri postupku akumulacije kod odabranog potencijala na površinu Hg elektrode tako se može zaključiti da se NČ s dijametrom manjim od 100 nm puno lakše adsorbiraju na Hg u odnosu na veće NČ (Krznarić i sur., 2008; Marguš i sur., 2016). Iz navedenog proizlazi da su u prisutnosti Ca^{2+} u disperziji formirane veće NČ FeS u odnosu kada je kao elektrolit korišten NaCl iste ionske jakosti.

Ciklički voltamogrami CdS i PbS su okarakterizirani valovima koji su posljedica oksidacije/redukcije metala (Cd^{2+} , Pb^{2+}), te redukcije njihovih sulfidnih slojeva (CdS_{sloj} i PbS_{sloj}) koji su formirani tijekom akumulacije i skeniranja potencijala u interakciji Cd^{2+} i Pb^{2+} sa slojem HgS . Dodatno su vidljivi i voltametrijski valovi redukcije NČ koje su adsorbirane direktno iz disperzije NČ PbS ili CdS . U odnosu na redukciju sloja CdS i PbS s površine Hg elektrode, opaženi redukcijski valovi samih NČ su pomaknuti prema negativnijim

vrijednostima potencijala, te se mogu jasno razlikovati od redukcije sulfidnih slojeva na Hg (Slika 15) (Milanović i sur., 2014; Ciglencečki i sur., 2014). Na osnovu opaženih valova redukcije slojeva MeS kao i same redukcije NČ iz disperzija, odabrani su potencijali Hg elektrode kod kojih su provedenakronoamperometrijskamjerenjakoja su potvrdilapostojanje i redukciju NČ na Hg elektrodi u ispitivanim disperzijama.

4.2. Kroanoamperometrijska istraživanja NČ disperzija MeS i S° u modelnim otopinama

Kronoamperometrijskim mjerenjima na Hg elektrodi u disperziji NČ metalnih sulfida i elementarnoga sumpora detektirani su šiljasti signali koji su posljedica interakcije ispitanih NČ i Hg elektrode, što je do sada pokazano uglavnom za NČ metala i metalnih oksida na krutim mikroelektrodama (Xiao i sur., 2007, Kwon i sur., 2011, Zhou i sur., 2010; 2011, Toh i Compton, 2013; Chengl i Compton, 2014). U literaturi su dosada opisana tri mehanizma na osnovu kojih je moguće detektirati signale u kroanoamperometriji koji su posljedica oksidacije ili redukcije same NČ metala ili su rezultat odvijanja katalitičke reakcije na površini NČ, koje su adsorbirane na elektrodi ili udaraju o površinu elektrode, i treći mehanizam koji podrazumijeva kombinaciju prva dva (Chengl i Compton, 2014). U radu je prikazano kako je u slučaju NČ MeS moguće odvijanje sva tri mehanizma. Interakcija NČ Ag₂S, PbS i CdS s Hg elektrodom dovodi do reakcije redukcije metala iz NČ i pojave šiljastih signala zbog redukcije metala iz NČ. U prisutnosti NČ FeS dolazi do odvijanja elektrokatalitičke reakcije na površini NČ FeS tijekom kratkog kontakta NČ s Hg elektrodom ili se reakcija odvija na površini NČ koja se adsorbirala na elektrodu (Bura-Nakić i sur., 2014). Pokazano je kako sastav elektrolita i ionska jakost imaju veći utjecaj kada se odvija elektrokatalitička reakcija na površini NČ tijekom njezinog kontakta s elektrodom u odnosu na redukciju same NČ. Zbog jakog afiniteta Hg elektrode prema sumpornim specijama, što se iskoristilo u istraživanjima otopljenih sumpornih specija s voltametrijskim tehnikamana Hg elektrodi, pokazano je da se NČ S° mogu detektirati i kronoamperometrijskim mjerenjima na Hg elektrodi. Tijekom interakcije Hg elektrode i S° dolazi do redukcije elementarnoga sumpora i pojave kronoamperometrijskog signala na potencijalima negativnijim od -0,6 V.

4.2.1. Metalni sulfidi

Ponašanje NČ Ag₂S i FeS koje su odabrane zbog različitih mehanizama koji se odvijaju tijekom njihove interakcije s Hg elektrodom, kao i njihove važnosti i prisutnosti u prirodnim vodama, provedena su kronoamperometrijska mjerenja u širokom rasponu potencijala, od -0,2 V do -2,0 V (Slike 24-36). Iz kronoamperograma u prisutnosti NČ Ag₂S dolazi do pojave šiljastih signala kod potencijala negativnijih od redukcijskog potencijala Ag₂S sloja formiranog adsorpcijom NČ Ag₂S iz otopine (val C5), odnosno na potencijalima negativnijim od -1,0 V. Pokazalo se da se šiljasti signali koji su posljedica redukcije NČ Ag₂S tijekom udara o elektrodu mogu registrirati do -1,8 V gdje dolazi do paralelne redukcije atoma vodika na površini NČ tijekom kontakta s elektrodom. Kako bi se uklonila mogućnost da su elektrokatalitički signali posljedica redukcije vodikovih iona, istraživanje ponašanja NČ Ag₂S je provedeno pri potencijalu od -1,2 V. Kod NČ CdS i PbS zabilježeni su signali u području potencijala negativnijih od -1,2 V, u prisutnosti NČ PbS, odnosno -1,5 V u prisutnosti NČ CdS što je u skladu s ponašanjem koje je registrirano u voltametrijskim istraživanjima. Tijekom istraživanja interakcije NČ FeS s Hg elektrodom pokazalo se kako odabir potencijala radne elektrode utječe na oblik kronoamperograma (Slika 25). Kronoamperometrijski eksperiment proveden na potencijalu Hg elektrode od -1,5 V pokazao je stepenasti oblik krivulje koji ukazuje na adsorpciju NČ FeS na površinu elektrode i proces stalne redukcije na njezinoj površini (Bura-Nakić i sur., 2014; Chengl i Compton, 2014). U prisutnosti NČ FeS u području potencijala negativnijih od -0,7 V, Hg elektroda je modificirana sa slojem FeS, te se ponaša kao kruta elektroda (Bura-Nakić i sur., 2014). Na Hg elektrodi koja je modificirana sa slojem FeS dolazi do pomaka potencijala redukcije metala u odnosu na potencijal redukcije Hg elektrodi (Bura-Nakić i sur., 2014). Tako u slučaju Hg elektrode modificirane sa slojem FeS dolazi do pomaka redukcije Fe²⁺ za 300 mV u odnosu na proces redukcije Fe²⁺ na Hg elektrodi (Bura-Nakić i sur., 2011; Helz i sur., 2011). Proces katalitičke redukcije vodika na modificiranoj elektrodi sa slojem FeS također je pomaknut k pozitivnijim vrijednostima potencijala kao u slučaju krutih elektroda. Uz pomak potencijala redukcije vodika uočeno je kako je redukcija iona elektrolita, konkretno Na⁺, pomaknuta k pozitivnijim vrijednostima potencijala u prisutnosti NČ FeS, te da dolazi do formiranja Na(FeS) (Bura-Nakić i sur., 2014).

Tijekom interakcije FeS NČ na potencijalu od -1,5 V dolazi primarno do adsorpcije NČ FeS koje formiraju sloj na površini Hg elektrode na kojem se odvija proces redukcije vodikova ili Na⁺ iona, što uzrokuje pojavu šiljastih signala nižih naboja superponiranih na osnovnu

stepenastu krivulju. Odbijanje između NČ FeS koje imaju negativan ZP i elektrode nije dovoljno jak pri potencijalu od -1,5 V, tako da je pri danim uvjetima moguća adsorpcija NČ FeS na površinu elektrode. Kod negativnijih potencijala radne elektrode dolazi do jačeg odbijanja između negativno nabijene modificirane Hg elektrode i negativnih NČ FeS koje difundiraju prema elektrodi, pa se na tom potencijalu NČ FeS više ne mogu adsorbirati, već dolazi do odvijanja procesa redukcije H^+ ili Na^+ na površini NČ FeS tijekom udara o elektrodu, što rezultira pojavom šiljastih signala superponiranih na osnovnu kronamperometrijsku krivulju.

Utjecaj koncentracije prekursora (odabranog metala i HS^-) na formiranje NČ MeS prikazan je na primjerima NČ Ag_2S i FeS. Rast koncentracije ispitanih NČ MeS dovodi do porasta frekvencije opaženih šiljastih signala. Porast koncentracije povećava vjerojatnost udara NČ MeS o radnu elektrodu pod utjecajem Brownovog gibanja NČ u otopini. Prva faza u formiranju NČ prema teoriji LeMar-a je *burst* nukleacija (LeMar, 1952) tijekom koje dolazi do naglog smanjenja koncentracije prekursora i mogućnosti formiranja novih NČ. Nakon početnog stadija formiranja NČ MeS dolazi do trenutnog smanjenja koncentracije prekursora, te nije moguće formiranje novih NČ već dolazi do rasta već formiranih. Detektirani rast frekvencije šiljastih signala NČ MeS, s rastom koncentracije prekursora dovodi do formiranja većeg broj malih čestica zbog porasta stupnja zasićenja otopine. U istraživanim disperzijama NČ Ag_2S je 1 min nakon miješanja Ag^+ i HS^- zabilježena najviša frekvencija šiljastih signala i istovremeno najniža vrijednost naboja. Opaženo ukazuje da je nakon miješanja prisutan najveći broj malih NČ čiji broj se smanjuje tijekom starenja disperzije rastom. Veći naboj detektiranih šiljastih signala u početnom stadiju kod više koncentracije NČ MeS može se objasniti bržim rastom NČ, zbog većeg broja formiranih NČ.

Starenjem pripremljenih disperzija dolazi do promjene u frekvenciji i naboju opaženih šiljastih signala ovisno o primijenjenim eksperimentalnim uvjetima (koncentracija NČ, ionska jakosti, sastav elektrolita). Maksimalan broj udara uvijek je snimljen neposredno nakon miješanja Me^{n+} i HS^- . Starenje otopine dovodi do porasta naboja opaženih šiljastih signala što je povezano s rastom NČ u disperziji i u skladu je s ponašanjem NČ Me (Ellison i sur, 2013). Za disperziju NČ Ag_2S koja je pripremljena miješanjem Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ uočena je veća promjena sa starenjem u odnosu na disperziju koja je pripremljena miješanjem otopina nižih koncentracija, koncentracija Ag^+ $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Starenjem otopine frekvencija šiljastih signala opada, dok naboj opaženih pikova raste prvih 20 min. Daljnjim starenjem od 20 do 40

min kod niže koncentracije NČ Ag_2S (Ag^+ koncentracija $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i koncentracija HS^- $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) naboj i frekvencija ne pokazuju promjenu, dok je u disperzijama više koncentracije NČ Ag_2S (Ag^+ koncentracija $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracija $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) opaženo kako dolazi do smanjenja frekvencije i naboja signala. Starenjem otopine dolazi do rasta NČ MeS najvjerojatnije kroz mehanizam srastanja ili Ostwaldovog cijepanja, odnosno rasta većih čestica u disperziji na račun manjih NČ (Thanh i sur, 2014). Kronometrimetrijskim mjerenjima se prema istraživanjima u ovom radu mogu detektirati NČ Ag_2S veličine do $d \sim 200 \text{ nm}$, što ukazuje kako se starenjem smanjuje broj NČ koje su manje od $d = 200 \text{ nm}$, a raste udio većih NČ.

Ionska jakost također utječe na rast NČ. Pokazalo se da u elektrolitu $0,04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ disperzija NČ Ag_2S pripremljena miješanjem otopina Ag^+ koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i HS^- koncentracije $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ima manju tendenciju k rastu NČ u odnosu na disperziju pripremljenu u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$, što se reflektiralo na manju promjenu frekvencije šiljastih kronoamperometrijskih signala sa starenjem disperzije (Slika 31). Iz opaženih rezultata zaključuje se da kod niže ionske jakosti NČ formirane u početnom stadiju nakon miješanja Me^{n+} i HS^- postižu vrlo brzo finalnu veličinu, te ne pokazuju tendenciju k aglomeriranju. Može se zaključiti da stupanj zasićenja otopine ima utjecaj na brže odvijanje nukleacije i postizanja finalne veličine NČ, jer kod svih primijenjenih koncentracija postignut je veći stupanj zasićenja u $0,04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ u odnosu na $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ili $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$.

U prisutnosti NČ Ag_2S porast ionske jakosti nije doveo do promjene u obliku kronoamperometrijskih krivulja budući da je opažena struja posljedica migracije iona elektrolita i nabijanja električnog dvosloja, te na odabranim potencijalima Hg elektrode dolazi do odvijanja redoks reakcije jedino tijekom kontakta NČ Ag_2S s elektrodom. Porast ionske jakosti s $0,04 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ na $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ doveo je do rasta frekvencije udara, ali i naboja opaženih signala što se povezuje s porastom veličine detektiranih NČ.

U prisutnosti NČ FeS već je napomenuto da dolazi do odvijanja katalitičke reakcije redukcije Na^+ i/ili H^+ na površini elektrode prekrivne slojem FeS pri potencijalima negativnijim od -1.2 V . Kada je proveden eksperiment na potencijalu od $-1,9 \text{ V}$ porast ionske jakosti doveo je do povećanja početne katodne struje. Budući da pH vrijednost s porastom ionske jakosti nije

varirala jedino moguće tumačenje je da koncentracije Na^+ iz elektrolita utječe na opaženi porast struje. Izbor kationa osnovnog elektrolita, kao i ionskajakost, pokazale su se važnim u detekciji NČ FeS. Kada je ionska jakost od $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ postignuta s osnovnim elektrolitom HBO_3 nisu detektirani kronoamperometrijski udari (Bura-Nakić i sur., 2014). U razrijeđenom elektrolitu, $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl nisu detektirani udari NČ FeS dok je s porastom ionske jakosti NaCl od $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ postignut porast frekvencije i naboja šiljastih signala (Slika 32). Kod nižih ionskih jakosti elektrolita izraženo je elektrostatsko odbijanje između negativno nabijene Hg elektrode i negativno nabijenih NČ FeS, što onemogućava dovoljno dugi vremenski kontakt pri kojem može doći do redukcijskog procesa na površini NČ FeS. Za sam proces elektrokemijske reakcije važna je i veličina formiranih NČ FeS. Utvrđeno je da su NČ FeS formirane u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl imale dijametar od $\approx 20 \text{ nm}$ u odnosu na $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl gdje je dijametar NČ bio od $\approx 80 \text{ nm}$, odnosno oko 500 nm u $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl (Bura-Nakić i sur., 2014). Starenjem NČ FeS u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl ne dolazi do značajnije aglomeracije NČ tijekom starenja disperzije (Bura-Nakić i sur., 2014).

Sastav elektrolita ima značajniji utjecaj na kronoamperometrijsko ispitivanje NČ FeS u odnosu na NČ Ag_2S zbog razlike u mehanizmima koji dovode do pojave signala u kronoamperometriji. U prisutnosti NČ Ag_2S u elektrolitu, koji sadrži dvovalentni kation detektiran je manji broj opaženih šiljastih signala. Rezultati su u skladu sa Schulze-Hardy pravilom koje predviđa da s porastom valencije dolazi do pomaka kritične koagulacijske točke prema nižim vrijednostima ionske jakosti. U prisutnosti Ca^{2+} i Mg^{2+} može doći i do pojave kationskog premošćivanja koje dovodi do formiranja većih NČ (Lyklema, 2005a; 2005b). Prema određenim veličinama iz naboja detektiranih šiljastih signala određena je maksimalna veličina NČ Ag_2S , $d = 203 \text{ nm}$. Manja frekvencija udara i eksperimenti provedeni kod istih uvjeta s DLS i NTA pokazuju da su prisutne NČ dijametra većeg od 200 nm . Iz opaženog proizlazi da se CA kod odabranih eksperimentalnih uvjeta može primijeniti za selektivnu detekciju NČ koje su manje od 200 nm .

Kada je suspenzija FeS NČ pripremljena u CaCl_2 pokazalo se da na potencijalu od $-1,8 \text{ V}$ u prisutnosti Ca^{2+} dolazi do adsorpcije NČ FeS na kojima se odvija stalna redukcija Ca^{2+} i/ili H^+ rezultirajući stepenastim oblikom kronoamperometrijske krivulje kao u slučaju redukcije Na^+ iz NaCl kao elektrolita, što je zabilježeno na pozitivnijem potencijalu od $-1,5 \text{ V}$. Adsorpcija NČ FeS je moguća kod negativnijih potencijala zbog smanjenja negativnog naboja NČ FeS u prisutnosti Ca^{2+} u odnosu na Na^+ . Dodatak organske tvari (humusne kiseline - HA) u istražene

disperzije NČ Ag₂S nije rezultirao promjenom frekvencije i naboja detektiranih šiljastih signala u NaCl. Dok je koncentracija od 5 mg dm⁻³ u CaCl₂ elektolitu dovela do povećane stabilnosti disperzije NČ Ag₂S što se uočava iz većeg broja detektiranih šiljastih signala, dok ostale koncentracije HA od 1 mg dm⁻³ i 10 mg dm⁻³ nisu doprinjele stabilizaciji disperzije, već suprotno su ukazale da dolazi do izraženije aglomeracije.

Utjecaj pH vrijednosti na odziv u kronoamperometrijskim mjerenjima je ispitan samo na suspenziji NČ Ag₂S budući da se NČ FeS neće formirati kod pH vrijednosti koje su niže od 6,1 (Bura-Nakić i sur., 2011). Pokazalo se da s variranjem pH vrijednosti dolazi do promjene naboja i frekvencije šiljastih signala tijekom kronoamperometrijskih mjerenja. Tako je kod pH vrijednosti od oko 7,5 postignuta najviša frekvencija šiljastih signala, dok je sa smanjenjem pH vrijednosti opaženo smanjenje frekvencije i porast naboja šiljastih signala. Utjecaj pH vrijednosti je evidentan i upromjeni ZP ispitivanih NČ Ag₂S, slično kao i u slučaju ostalih MeS (Bebie i sur., 1998). Sa sniženjem vrijednosti pH dolazi do smanjenja negativnog ZP što utječe na smanjenje elektrostatskog odbijanja među česticama te omogućava lakšu aglomeraciju i konačno dovodi do smanjenja frekvencije opaženih udara. Sniženje pH povećava topljivost ispitivanih MeS, što se dokazalo voltametrijskim mjerenjima, povećanjem struje redukcije HgS odnosno C2 vala.

4.2.2. Elementarni sumpor

Kronoamperometrijska mjerenja NČ S° provedena su u otopini polisulfida koja je prethodno zakiseljena. Kao što je navedeno, u kiselom dolazi do hidrolize polisulfida i stvaranja S°, koji zbog slabe topljivosti precipitira. Veličina formiranih NČ S° ovisi o koncentraciji otopine polisulfida (Bura-Nakić i sur., 2015), dok je proces aglomeriranja ovisan o koncentraciji, ionskoj jakosti i sastavu elektrolita. Zakiseljenjem otopine 5,4x10⁻⁶ mol dm⁻³ Na₂S₄ u 0,55 mol dm⁻³ NaCl stvaraju S° čestice dijametra ≈ 54 nm, dok porast inicijalne koncentracije polisulfida na 1,05x10⁻⁵ mol dm⁻³ Na₂S₄ rezultira stvaranjem NČ dijametra ≈ 110 nm prema DLS mjerenjima (Bura-Nakić i sur., 2015). Signali na kronoamperometrijskoj krivulji se javljaju zbog odvijanja reakcije redukcije elementarnog sumpora iz NČ S° tijekom kontakta s Hg elektrodom. Porast koncentracije polisulfida zakiseljenjem uzrokuje porast frekvencije opaženih šiljastih signala u 0,1 mol dm⁻³ NaCl što ukazuje na formiranje većeg broja NČ S°. Porast koncentracije dovodi do brže aglomeracije NČ S°, koja je manje izražena nego u slučaju 0,55 mol dm⁻³ NaCl. Iz usporedbe ponašanja disperzije NČ S° u 0,1 mol dm⁻³ NaCl i

0,55 mol dm⁻³ NaCl nakon 10 i 40 min starenja disperzije, vidljivo je kako raste naboj opaženih šiljastih signala sa starenjem, upućujući na zaključak kako viša ionska jakost dovodi do formiranja NČ S° koje sa starenjem aglomeriraju. Nakon 40 min starenja detektiran je veći naboj šiljastih signala nego nakon 10 min u 0,55 mol dm⁻³ NaCl što je rezultat suprotano opaženom kod NČ MeS.

4.3. Istraživanje NČ metalnih sulfida primjenom tzv. klasičnih metoda koje se koriste za detekciju i karakterizaciju NČ

4.3.1. DLS i NTA u karakterizaciji NČ Ag₂S

Da bi se dodatno potvrdila opažanja i zaključci iz voltametrijskih i kronoamperometrijska mjerenja, disperzije NČ Ag₂S su analizirane primjenom DLS i NTA. Obje metode se baziraju na detekciji NČ koje se gibaju pod utjecajem Brownovog gibanja, koje nakon obasjavanja s monokromatskomsvjetlosti raspršuju svjetlost sasvoje površine. Primjenom Stokes – Einstein relacije (Jednadžba 7), uz pretpostavku da su NČ sferične, obje metode na osnovu difuzijskog koeficijenta određuje hidrodinamički radijus NČ koji ovisi o okolišu u kojem se provodi mjerenje.

Metodom DLS je u disperzijama NČ Ag₂S, pripremljenim miješanjem različitih omjera Ag⁺ i HS⁻ (Ag⁺ koncentracije 2x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ ili Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³) kod niže ionske jakosti elektrolita 0,04 mol dm⁻³ NaCl + 0,01 mol dm⁻³ NaHCO₃ određen je dijametar NČ od ≈ 30 nm koja se nije mijenjala tijekom starenja disperzije. Sličan rezultat je dobiven analizom NTA rezultata mjerenja gdje nije opaženo značajnije aglomeriranje NČ Ag₂S čija je veličina u disperziji NČ sastava Ag⁺ koncentracije 2x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ u 0,04 mol dm⁻³ NaCl + 0,01 mol dm⁻³ NaHCO₃ bila oko 40 nm. U disperziji NČ Ag₂S sastava otopine Ag⁺ koncentracije 6x10⁻⁵ mol dm⁻³ i HS⁻ koncentracije 3x10⁻⁵ mol dm⁻³ HS⁻ je zabilježena vrijednost od dijametra ≈ 134 nm u 0,04 mol dm⁻³ NaCl + 0,01 mol dm⁻³ NaHCO₃. Budući da se kod DLS mjerenja vrijednost dijametra može odrediti iz boječane, volumen ili intezitetne raspodjele, opažena razlika u veličini je posljedica interpretacije rezultata DLS i ograničenja DLS kao metode (Domingos i sur., 2009; Meermann i sur., 2016). Kada se usporede rezultati srednje vrijednosti dijametra određeni iz intezitetne raspodjele ($d_{int.m.}$) DLS mjerenja u disperzijama NČ Ag₂S određene su srednjim vrijednostima od $d_{int.m.} = 135$ nm

tijekom starenja 40 min. Kada se analizira raspodjela po volumenu, veličina NČ je veća što najvjerojatnije ukazuje na polidisperznost sustava.

Rast ionske jakosti je rezultirao u većini istraženih disperzija s većim NČ nakon miješanja Ag^+ i HS^- , te njihovom izraženijom aglomeracijom. Porast ionske jakosti dovodi do kompresije električnog dvosloja, te smanjenja elektrostatskog odbijanja što rezultira izraženijom aglomeracijom. Porast koncentracije Ag^+ i HS^- je doveo do formiranja većih NČ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ koje su aglomerirale tijekom starenja disperzija. Kako je od miješanja prekursora do prve izmjerene veličine prošlo oko 3 min nije moguće isključiti da su pri precipitaciji formirane NČ iste veličine, ali zbog povećane koncentracije dolazi do bržeg prelaska u fazu rasta formiranih NČ. Promjena sastava elektrolita kod ionske jakosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ je u prisutnosti dvovalentnih kationa dovela do promjene veličine nastalih NČ Ag_2S što ukazuje na izraženiju aglomeraciju u odnosu na NaCl . Dvovalentni kationi jače utječu na smanjenje elektrostatskog odbijanja među nastalim NČ Ag_2S . U prisutnosti Ca^{2+} su formirane najveće NČ Ag_2S koje su tijekom starenja i najviše rasle. Prisutni anioni su imali sličan utjecaj na aglomeriranje, ali je pokazano kako je dihidrogen fosfat uzrokovao jaču aglomeraciju u odnosu na Cl^- ili SO_4^{2-} . U literaturi je pokazano kako fosfatni anion može dovesti do kationskog premošćivanja koje je uočeno u slučaju Ca^{2+} ili Mg^{2+} iona (Domingos i sur., 2010).

U prirodnim vodama NČ će reagirati s prisutnom organskom tvari koja može dovesti do steričke stabilizacije NČ. Otopljeni organska tvar u vodenim sustavima posjeduje negativan naboj, te će prisutnost organske tvari rezultirati jačim elektrostatskim odbijanjem među česticama. Eksperimenti koji su provedeni u disperziji NČ Ag_2S pripremljenim u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ s dodatkom $1 \text{ mg dm}^{-3} \text{ HA}$ pokazuju kako dolazi do povećanja veličine formiranih NČ Ag_2S u odnosu na disperziju koja je pripremljena bez dodatka HA, kao i uz dodatak viših koncentracija HA od 5 mg dm^{-3} i 10 mg dm^{-3} . Kod niže ionske jakosti elektrolita nisu vidljive promjene u veličini, niti režimu aglomeriranja. Porast NČ koji je zabilježen uz dodatak od $1 \text{ mg dm}^{-3} \text{ HA}$, je opažen i kod istraživanja željeznih oksida gdje je pokazano kako kod nižih koncentracija organske tvari dolazi do efekta premošćivanja NČ koji s porastom koncentracije rezultira steričkom stabilizacijom (Baalousha i sur., 2008; 2009).

Zeta potencijal (ZP) koji ukazuje na jakost elektrostatskog odbijanja među česticama je u svim ispitivanim disperzijama NČ Ag_2S bio negativan. Metalni sulfidi uglavnom posjeduju

negativan zeta potencijal u pH području koje je istraživano u ovom radu, $\text{pH} > 4$ (Bebie i sur, 1998). Kod pH vrijednosti koje su niže od $\text{pH} = 2$, metalni sulfidi će imati pozitivan zeta potencijal (Bebie i sur, 1998). ZP u suspenzijama NČ Ag_2S s porastom ionske jakosti se približava nuli, odnosno postaje manje negativan što je posljedica kompresije električnog dvosloja, slično je zabilježeno i s NČ FeS (Slika 64).

4.3.2. AFM u karakterizaciji NČ FeS

Za određivanje veličine NČ FeS pripremljenih miješanjem različitih koncentracija Fe^{2+} i HS^- , pri različitoj ionskoj jakosti elektrolita primijenjena je AFM. Na osnovu AFM rezultata pokazano je da dolazi do formiranja NČ FeS u svim istraženim disperzijama različite ionske jakosti, pH i početne koncentracija Fe^{2+} i HS^- kao i u MQ vodi. Mikroskopske tehnike su se pokazale pouzdane kada se želi odrediti veličina NČ u polidisperznim sustavima, čak i kod velike razlike u koncentraciji NČ različite veličine (Meerman i sur., 2016). Kod AFM mjerenja uzorak se priprema prenošenjem kapi disperzije na površinu elektrode koja se zatim suši. Tijekom sušenja NČ se adsorbiraju na podlogu, ali može doći i do agregiranja čestica na centrima nukleacije i rasta tijekom isparavanja otapala. Način pripreme može diskriminirati veće čestice ako su prisutne u manjoj koncentraciji (možda uopće neće biti nanešene na površinu elektrode), također sušenje će dovesti do nejednolike raspodjele NČ po površini uzorka. U slučaju NČ FeS na $\text{Au}(111)$ uočeno je da se aglomerati nakupljaju na rubnim dijelovima Au terasa, za razliku od manjih NČ koje su bile raspoređene po površini terasa.

Pokazano je da su u svim pripremljenim disperzijama prisutni aglomerati, ali se ne može isključiti mogućnost da su neki od aglomerata posljedica manipulacije pripremanjem uzorka. Budući da su uočeni aglomerati, oslikavanje prvo veća površina elektrode od $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ koja se postupno smanjivala do $0,5\text{ }\mu\text{m} \times 0,5\text{ }\mu\text{m}$. Kako se smanjivala površina elektrode koja je oslikavana, analizom AFM slika dobivena je različita veličina NČ FeS prisutnih na elektrodi čiji jedijametar varirao od $152,7\text{ nm}$ kod dimenzija slike $6,2\text{ }\mu\text{m} \times 6,2\text{ }\mu\text{m}$, odnosno $23,23\text{ nm}$ kod $566,2\text{ nm} \times 566,2\text{ nm}$ kada je disperzija pripremljena u MQ vodi miješanjem $1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ Fe^{2+} i HS^- . Iz navedenog se zaključuje kako način provedbe eksperimenta, te analiza prikupljenih podataka mogu rezultirati različitom veličinom detektiranih NČ. Kada se skenira veća površina, veći dijametar NČ će biti određen zbog nedovoljne rezolucije koja bi omogućila vizualizaciju manjih NČ ili su manje NČ prikrivane većim NČ. Kad se postigne veličina slike pri kojoj se mogu jasno uočiti manje čestice, više nije moguća vizualizacija aglomerata. Porastom koncentracije s $1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ Fe^{2+} i HS^- na $5 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ Fe^{2+} i

HS^- i ionske jakosti od 0,01 do 0,55 mol dm^{-3} NaCl detekirane su NČ FeS od oko 40-50 nm u obje disperzije. Razni eksperimentali uvjeti su uzrokovali precipitaciju formiranih primarnih NČ FeS slične veličine, dok sefaza rasta NČ mijenjala s promjenom eksperimentalnih parametara.

4.3.3. EC-STM u karakterizaciji NČ FeS

Zbog jakog afiniteta između sumpornih specija i zlata u blizini Au elektrode dolazi do djelomične disocijacije FeS i oslobađanja sulfidnog iona i Fe^{2+} . Cikličkom voltametrijom disperzije NČ FeS detektirano je nekoliko voltametrijskih valova koji ukazuju na elektrokemijsku interakcije Fe^{2+} i dm^{-3} s Au(111) elektrodom u 0,01 M NaCl. Na potencijalu od 0,0 do -0,2 V moguće je odvijanje nekoliko paralelnih procesa: 1) oksidacije Au površine uz prisutnost S specija i stvaranje Au-S i Au-Cl specija; 2) stvaranje polisulfida i slojeva S^0 , te 3) akumulacija NČ FeS iz disperzije (Marguš i sur., 2014). Budući da je u istraženom rasponu potencijala zabilježena jedino promjena u kapacitetnoj struji može se pretpostaviti dominantan utjecaj akumulacije NČ FeS na površini Au elektrode, sukladno već objavljenim rezultatima (Bura-Nakić i sur, 2009c).

EC-STM je omogućio istraživanje interakcije NČ FeS s Au(111) elektrodom u disperziji, pri različitim potencijalima radne elektrode i dao je detaljniji uvid u promjene u topografiji površine Au u prisutnosti sferičnih NČ FeS. Na potencijalu od -0,1 V došlo je do vidljivog transporata FeS materijala prema površini Au(111) elektrode, iako su i dalje vidljive terase karakteristične za čistu Au(111) elektrodu. Na EC-STM slikama snimljenim na potencijalu od -0,1 V (Slika 51c) i -0,2 V (Slika 51d) vidi se da dolazi do daljnje depozicije materijala u formi NČ. Tijekom depozicije NČ FeS je pokazana tendencija prema heterogenoj akumulaciji na površini Au(111) elektrode i 3D rast. U prisutnosti sulfida na istim potencijalima Au(111) elektrode nije moguće uočiti NČ na površini elektrode, već su Au(111) terase pokrivene sa slojem sumpora i formiranim šupljinama (Vericat i sur, 2003). Pojava šupljina je posljedica snažne interakcije Au(111) elektrode i sumpora koji dovodi do slabljenja Au-Au veze, te uzrokuje površinsku koroziju, čupanje površinskih atoma, i formiranje monoatomskih šupljina na površini Au(111) elektrode. Zbog visokog fluksa materijala i izostanka šupljina na danim potencijalima u prisutnosti NČ FeS, može se zaključiti kako dolazi do adsorpcije NČ FeS na postojeći Au-S sloj kroz stvaranje S-S veze između AuS sloja i FeS NČ. Na potencijalu od oko -0,5 V (Slika 51f) dolazi do značajnije promjene u topografiji površine Au(111) elektrode. Dolazi do čišćenja površine elektrode, odnosno smanjenje površinske gustoće NČ

FeS na površini koje je popraćeno s pojavom rupa na površini terasa Au(111) elektrode i postaju vidljiviji rubovi terasa, što ukazuje na parcijalnu desorpciju NČ FeS s površine. Na potencijalu od -0,75 V, iza pika CC₁ (Slika 51g) dolazi do daljnje desorpcije materijala te se mogu vidjeti terase trokutastog oblika koje su karakteristične za Au(111). Terasa su okarakterizirane s velikim brojem šupljina koje su karakteristika formiranog Au-S sloja uniformne visine i reda u slaganju (Vericat i sur., 2003). Na potencijalu od -1,0 V topografija površine Au(111) se u potpunosti promijenila (Slika 51h). Vidljive su terase nepravilnog oblika na kojima se nalaze nepravilno raspoređene nakupine različite visine (0,25 do 0,4 nm), te više nisu vidljive šupljine na površini terasa. Značajna promjene u topografiji Au(111) elektrode vizualizirane EC-STM kao i rezultati CV uspoređeni s literaturnim podacima (Alloune i sur., 2009) upućuju na procese redukcije Fe²⁺ iz Fe(OH)_(ads) i zaostalih NČ FeS iz disperzije, te stvaranje tankog sloja Fe.

Veličina NČ FeS koje su detektirane na površini Au(111) elektrode s EC-STM su imale promjer od 2 nm do 5 nm, što je manje u odnosu na veličinu NČ koja je određena primjenom DLS (≈ 20 nm iz brojčane raspodjele). Očekivano je da veličina NČ dobivena s DLS bude veća s obzirom da mjeri hidrodinamički radijus NČ. S druge strane u literaturi je pokazano da primarno formirane NČ FeS imaju veličinu od 4 nm što je u skladu s opaženim dimenzijama NČ FeS primjenom EC-STM u ovom radu.

4.3.4. HR-XPS u karakterizaciji NČ FeS

Primjenom HR-XPS osmišljen je eksperiment kojim se pokazalo kako tijekom akumulacije na odabranom potencijalu radne Au(111) elektrode dolazi do akumulacije različitih Fe i S specija na raznim potencijalima skeniranja tijekom mjerenja cikličkom voltametrijom. Na slici 52 koja pokazuje široki spektar XPS proveden na uzorcima pripremljenim akumulacijom na Au(111) elektrodi kod različitih potencijala, do -0,1 V do -1,1 V vidljiva je prisutnost Fe i S specija s višim atomskim udjelom Fe u odnosu na S. Ovakav rezultat ukazuje kako interakcija između Au(111) i FeS NČ ide preko stvaranja Au-S veze što rezultira većom površinskom koncentracijom Fe.

Zabilježeni pikovi karakteristični za sumporne specije u području: 1) 160,8-161,3 eV se pripisuju površinskim S²⁻ monomerima, 2) 161,4-162,3 eV nedovoljno koordiniranim površinskim S₂²⁻ dimerima, i 3) 162,4-162,9 eV se prepisuju bulk S₂²⁻ dimerima (Mandrino, 2011; Fantauzzi i sur., 2015). Pikovi na 164,0 $\pm$ 0,25 eV se uglavnom prepisuju S₈, dok se pik na oko 166,7 $\pm$ 0,3 eV može pripisati sulfitu. Pikovi koji se povezuju s polisulfidima su

kompleksni i javljaju se u rasponu od 162,5-164 eV (Fantauzzi i sur., 2015). Pikovi tiosulfata i sulfata su vrlo bliski i javljaju se u području od oko 167,7-168,4 eV, odnosno 168,1-168,8 eV. Rezultati su pokazali i prisutnost dva pika na 167,8 eV koji ukazuju na prisutnost sulfata na površini elektrode, što je očekivano, budući da su nakon pripreme uzorci bili izloženi oksidnim uvjetima. Pik zabilježen na 162,4 eV je pokazao najviši intenzitet kada je akumulirano na potencijalu od - 0,32 V gdje se očekuje intenzivna adsorpcija NČ FeS, prema rezultatima EC-STM. Prema dostupnoj literaturi pik na 162,2-162,8 eV se može pripisati prisutnosti FeS₂ faze.

Na osnovu opaženih pikova u spektru Fe mogu se uočiti tri dominantna pika: 1) na 711,8 eV; 2) na oko 725 eV; i 3) široki pik centriran oko 734 eV. Prema literaturi pikovi Fe opaženi na 708,8- 711 eV se pripisuju Fe iz magnetita, dok se pik na 711 eV pripisuje Fe iz FeOOH (Cai i sur., 2009; Bravo Sanchez i sur., 2016). I ostala dva pika mogu se objasniti s prisutnošću specija željezovog oksida. Iz spektra Fe pik povezan s FeS₂ se očekuje kod 706,6 do 708,6 eV, što u našem slučaju nije detektirano. Prema bazama podataka FeS je moguće detektirati na 712-713 eV. Iz dobivenih spektara je teško zaključiti koje su točno specije prisutne na površini Au(111) elektrode, ali detektirani pikovi ukazuju na prisutnost i dominaciju pojedinih Fe i S specija na točno odabranim potencijalima depozicije, sukladno zabilježenim i diskutiranim oksido-redukcijskim procesima.

4.4. Prirodni sustavi

Voltametrijskim mjerenjima u uzorcima RJ određena je prisutnost reduciranih sumpornih specija, pretežno sulfida, detekcijom voltametrijskog valana -0,68 V, u području koncentracija od 5×10^{-9} mol dm⁻³ do 5×10^{-3} mol dm⁻³ u euksiničnom vodenom sloju. Koncentracija sulfida varirala je ovisno o sezoni i dubini vezano za prevladavajuće biogeokemijske procese u vodenom stupcu RJ s maksimalnim vrijednostima uvijek određenim u anoksičnom vodenom sloju na dubinama od 10 do 13 m.

Kronoamperometrijska mjerenja provedena na modelnim otopinama metalnih sulfida i elementarnoga sumpora testirana su na euksiničnim uzorcima Rogozničkog jezera i jezera Pavin (Francuska) s ciljem detekcije NČ MeS i S⁰.

U euksiničnim uzorcima koji su prikupljeni na RJ provedena su kronoamperometrijska mjerenja u širokom rasponu potencijala (-1,0 V do -2,0 V) kojima nije detektirana prisutnost NČ MeS. Hipolimnion RJ je okarakteriziran s višim salinitetom (35–38) i visokom

koncentracijom sulfida koja dostiže milimolarne vrijednosti, dok koncentracija željeza dostiže vrijednosti do maksimalno $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (Bura-Nakić, 2010). U euksiničnom sloju dostupno željezo reagira i taloži sa sulfidom stvarajući i NČ FeS čije stvaranje i koncentracija limitirana s koncentracijom Fe (Bura-Nakić, 2010). Koncentracija NČ FeS nije bila dovoljna da bi se mogla detektirati kronoamperometrijski šiljastim signalima. Visoka ionska jakost utječe na uklanjanje formiranih NČ FeS kroz procese aglomeriranja, te time i nemogućnosti određivanja primijenjenim metodama.

Zakiseljenjem uzoraka RJ je pokazana mogućnost detekcije NČ S^0 koje su nastale raspadom polisulfida. U svim ispitanim uzorcima, nakon zakiseljenja pri potencijalu elektrode od -0,8 V detektirani su kronoamperometrijski šiljasti signali. Kada je provedena kontrolirana oksidacija uzorka RJ, došlo je do formiranja polisulfida, vidljivo iz promjene boje uzorka od prozirne do žute koja je karakteristična za otopine polisulfida. Zakiseljenje tako djelomično oksidirane otopine rezultiralo je porastom frekvencije opaženih šiljastih signala na potencijalu od -0.8 V. Usporedbom sa sličnim mjerenjima u modelnim otopinama polisulfida dobiveni šiljasti signali pripisani su redukciji S^0 koji je oslobođen iz polisulfida. Nakon potpune oksidacije uzorka došlo je do formiranja koloidne otopine S^0 koju karakterizira bijela boja. U takovoj disperziji nisu uočeni šiljasti signali uslijed interakcije S vrsta i Hg elektrode na potencijalu od -0.8 V što pokazuje da su u disperziji najvjerojatnije formirane veće čestice S^0 koje nije moguće detektirati kronoamperometrijom.

Miješanje vodenih slojeva u RJ početkom listopada 2016. dovelo je do formiranja holomiktičnih uvjeta (uniformna raspodjela temperature, saliniteta, otopljenog kisika) u vodenom stupcu RJ. Tijekom transporta euksinični vodeni sloj, s visokom koncentracijom slobodnog sulfida, je izložen kisiku iz epilimniona što je rezultiralo brзом oksidacijom sulfida do elementarnoga sumpora i razvojem anoksičnih uvjeta u cijelom vodenom stupcu RJ. Zbog niske topljivosti elementarnoga sumpora došlo je do precipitacije NČ S^0 . Prisutnost elementarnoga sumpora potvrđena je kronoamperometrijskim mjerenjima s pojavom šiljastih signala kao posljedica redukcije NČ S^0 tijekom kontakta s elektrodom, u originalnim i zakiseljenim uzorcima RJ u cijelom vodenom stupcu. Usporedbom opaženih šiljastih signala u odnosu na signale detektirane u zakiseljenim euksiničnim uzorcima vidi se da su detektirane NČ S^0 veće, te je detektiran i manji broj signala zbog manje mobilnosti većih čestica.

Karakterizacija uzoraka RJ koji su prikupljeni tijekom holomiktičkih (10/2011.) i stratificiranih (01/2012.) uvjeta u vodenom stupcu jezera primjenom AFM pokazala je

prisutnost NČ na svim istraživanim dubinama. Tijekom uspostave holomiktičkih uvjeta veći je udio NČ zabilježen na većim dubinama što ukazuje na mogućnost resuspeznije NČ iz sedimenta tijekom procesa miješanja vodenih slojeva. Tijekom stratificiranih uvjeta više NČ je detektirano u hipolimnionu, a jasno se vidi i porast NČ koje se mogu povezati s višom koncentracijom NaCl budući da je u hipolimnionu bio i viši salinitet. Iako je tijekom holomiktičkih uvjeta došlo do formiranja S⁰, na osnovu AFM slika nije moguće potvrditi isključivo prisutnost NČ S⁰, u odnosu na drugu vrstu prisutnih NČ (NaCl, NČ MeS, NČ organske tvari i sl.). Na istim uzorcima napravljena je i EDS (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) analiza koja također nije detektirala prisutnost sumpora (Marguš i sur., 2015). Iz slika 61 i 62 je vidljiva značajna razlika u tipu materijala koji je zabilježen u uzorcima RJ na različitim dubinama tijekom miješanja i stratificiranih uvjeta što je najvjerojatnije posljedica odvijanja različitih procesa u jezeru, ali i prisutnosti različitog tipa i koncentracije organske tvari detektirane elektrokemijskim mjerenjima i HTCO (engl. *high-temperature catalytic oxidation*) metodom (Marguš i sur., 2015).

Uzorci Pavin jezera također nisu pokazali kronoamperometrijske šiljaste signale koji bi ukazali na prisutnost MeS posebno NČ FeS, iako je voltametrijskim mjerenjima pokazana njihova prisutnost (Bura-Nakić i sur., 2013). U vodenom stupcu Pavin jezera je koncentracija NČ FeS kontrolirana koncentracijom sulfida s obzirom da je uz visoku koncentraciju Fe²⁺ (mmol dm⁻³) određena koncentracija sulfida od oko 10 do 20 μM (Bura-Nakić i sur., 2009, 2013). Iako bi koncentracija NČ FeS od 10 μM bila dovoljna za detekciju kronoamperometrijskim mjerenjima, u ispitivanim uzorcima PJ nisu zabilježeni šiljasti signali u rasponu potencijala od -1,5 do -1,9 V kao što je to bio slučaj s modelnim disperzijama FeS. Povećavanjem ionske jakosti NaCl do 0,55 M nije povećana osetljivost kronoamperometrijskog određivanja s obzirom na mogućnost aglomeracije prisutnih NČ FeS. Izostanak šiljastih signala može biti posljedica starenja uzorka, s obzirom da su mjerenja provedena dva tjedna nakon uzorkovanja.

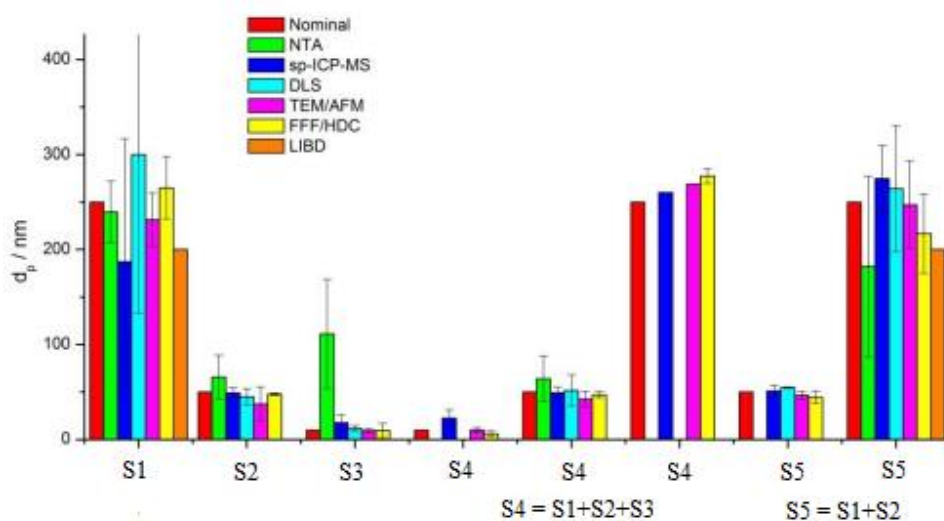
Tijekom kronoamperometrijskog mjerenja u uzorcima PJ zabilježeni su šiljasti signali na potencijalima od -0,55 V do -1,0 V. Za pretpostaviti je kako je tijekom provođenja kronoamperometrijskog mjerenja došlo do daljnje oksidacije uzorka što je dovelo do porasta frekvencije i intenziteta opaženih šiljastih signala na pozitivnijim potencijalima. Budući da su šiljasti signali detektirani na potencijalima kod kojih dolazi do redukcije Fe³⁺ na Hg elektrodi, signali su vjerojatno posljedica redukcije željeza iz NČ oksidiranog Fe koje

formiraju NČ Fe_xO_y . Druga je mogućnost redukcija S° koji je mogao također nastati tijekom oksidacije uzorka.

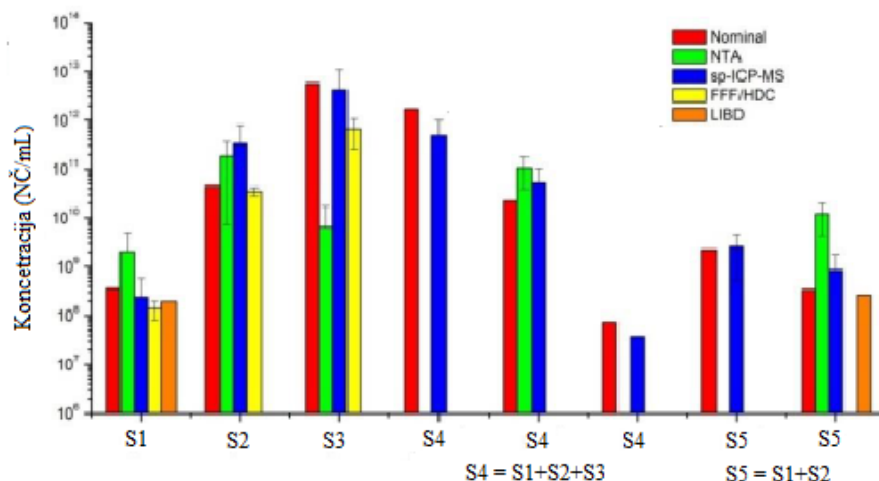
4.5. Interkomparacijska mjerenja

Interkomparacijska mjerenja, u kojima je pored standardnih metoda (TEM, SEM, DLS, NTA, sp-ICP-MS) testirana i kronoamperometrija kao jedna od mogućih metoda za karakterizaciju NČ Au su pokazala veliki potencijal, te prednosti i mane elektroanalitičkih mjerenja. Na osnovu određivanja veličine iz CA mjerenja pokazalo se da su detektirane NČ Au veće u odnosu na nominalnu vrijednost dijametra NČ koja je iznosila 50 nm u ispitanom uzorku. Budući da je kronoamperometrijska mjerenja neophodno provoditi u elektrolitu, ne može se ignorirati mogući utjecaj elektrolita na aglomeraciju NČ tijekom manipulacije i provedbe mjerenja uzorka. Tijekom mjerenja CA koja su provedena na GC mikroelektrodi sama priprema i čišćenje elektrode također može značajno utjecati na dobiveni rezultat (Slika 63 i 64).

a)



Slika 66. a) Interkomparacijsko određivanje veličine NČ Au



Slika 66. b) Interkomparacijsko određivanje brojčane koncentracije NČ Au

Tijekom interkomparacijskih mjerenja primjenom ostalih metoda u karakterizaciji NČ pokazalo se da sve imaju određene prednosti, ali i nedostatke. Iz slike 65 se vidi da većina primijenjenih metoda ima dobre rezultate u monomodalnim disperzijama (DLS, NTA, AFM, TEM, sp-ICP-MS, FFF/HDC), dok su u polimodalnim disperzijama metode koje se zasnivaju na određivanju hidrodinamičkog radijusa pokazale svoje nedostatke (DLS i NTA). Određivanje koncentracije Au NČ u uzorcima je predstavljao još veći izazov. Najbolji rezultati određivanja koncentracije NČ Au u monomodalnim disperzijama dobiveni su s NTA, FFF/HDC i sp-ICP-MS. U polimodalnim disperzijama jedino je sp-ICP-MS mogao odrediti koncentraciju NČ Au određene veličine.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu razvijana je elektroanalitička metoda cikličke voltametrije i kronoamperometrije za određivanje i karakterizaciju NČ prvenstveno, MeS i S° u modelnim otopinama i prirodnim vodama s upotrebom Hg elektrode. U svrhu razvoja metode i usporedbe elektroanalitičkih signalas veličinom nastalih NČ u modelnim otopinama kao i prirodnim uzorcima, korištene su metode koje se uobičajeno koriste u karakterizaciji i određivanju veličine NČ, poput dinamičkog raspršenjasvjetlosti, „*nanoparticle tracking analysis*“, mikroskopije atomskih sila i elektrokemijske pretražne tunelirajuće mikroskopije, te su na temelju svih dobivenih rezultata doneseni sljedeći zaključci:

- Kronoamperometrijska detekcija NČ MeS i S° je moguća u modelnim otopinama. Pokazano je da tijekom interakcije NČ s Hg elektrodom na različitim potencijalima (S° negativnijim od -0,6 V, Ag₂S negativnije od -1,0 V, PbS negativnije od -1,2 V, CdS negativnije od -1,5 V, FeS negativnije od -1,4 V) dolazi do oksido-redukcijskih procesa na Hg elektrodi ovisno o prisutnim NČ. Tijekom interakcije koja dovodi do pojave šiljastih signala u prisutnosti NČ Ag₂S, CdS, PbS i S° dolazi do redukcije metala, odnosno S° iz NČ koja se tijekom procesa uništava. U prisutnosti NČ FeS dolazi do odvijanja elektrokatalitičke redukcije na površini NČ FeS koja se u ovisnosti o primijenjenom potencijalu može adsorbirati na površinu Hg elektrode ili samo udariti o površinu Hg i difundirati u otopinu. Iz tih rezultata može se potvrditi prisutnost NČ MeS i S° u vodenim sustavima. Na osnovu naboja šiljastih signala moguće je izračunati dijametar NČ kad dolazi do redukcije Me ili S° iz NČ, što je pokazano na primjeru NČ Ag₂S i S°. U prisutnosti NČ FeS nije moguće odrediti dijametar na osnovu naboja šiljastih signala budući da dolazi do indirektne oksido-redukcijske reakcija koja se odvija na površini NČ.
- Mijenjanje eksperimentalnih parametara (koncentracije NČ od 1×10^{-5} mol dm⁻³ do 1×10^{-4} mol dm⁻³, ionske jakosti od 0,01 mol dm⁻³ do 0,55 mol dm⁻³, ionskog sastava elektrolita – NaCl, CaCl₂, NaHCO₃) utječe na odziv u kronoamperometrijskim mjerenjima. Porast koncentracije NČ MeS u disperziji dovodi do rasta broja udara i naboja opaženih šiljastih signala kod svih istraženih NČ.
- Utjecaj ionske jakosti i sastava elektrolita utječe na aglomeriranje u disperziji NČ Ag₂S. Tako porast ionske jakosti i prisutnost viševalentnih kationa dovodi do smanjenja broja udara koji rezultiraju pojavom šiljastih signala, ali naboj detektiranih šiljastih signala rastes porastom ionske jakosti i u prisutnosti viševalentnih kationa. Dodatak humusne kiseline nije imao utjecaj na pripremljenu disperziju Ag₂S u NaCl elektrolitu, dok je kod određenih uvjeta

u CaCl_2 stabilizirao disperziju (uz 5 mg dm^{-3} HA) CaCl_2 ili izazvao bržu aglomeriranje (uz 1 mg dm^{-3} HA). Kod niže pH vrijednosti zabilježena je niža frekvencija šiljastih signala čiji je naboj veći, što ukazuje na aglomeriranje NČ Ag_2S .

- Utjecaj ispitivanih eksperimentalnih parametara (koncentracije NČ, ionske jakosti, ionskoga sastava, pH vrijednosti) ima veći utjecaj na NČ FeS koje su pokazale veliku osjetljivost na ionsku jakost i sastav elektrolita. Budući da je šiljasti signal posljedica odvijanja elektrokatalitičke reakcije na površini NČ FeS adsorbirane na Hg ili tijekom njezinog sudara s Hg elektrodom, uvjeti u disperziji značajno utječu na detektirane signale tijekom kronoamperometrijskih mjerenja.
- Starenjem otopine (0 min do 40 min) opaženo je da je maksimalni broj šiljastih signala zabilježen odmah nakon miješanje izvornih otopina Ag^+ i HS^- što je dokaz da odmah nakon miješanja dolazi do formiranja nukleusa NČ Ag_2S koji s vremenom rastu. Tijekom starenja otopine manja je promjena frekvencije i naboja signala u elektrolitu niže ionske jakosti i niže koncentracije formiranih NČ u disperziji. Manja varijabilnost ukazuje na povećanu stabilnost disperzija što rezultira izostankom aglomeracije.
- U zakiseljenim otopinama polisulfida detektirani su šiljasti signali koji su posljedica redukcije formiranog S° . Intenzitet i frekvencija signala rastu s porastom koncentracije ispitivanog polisulfida. S porastom ionske jakosti otopine polisulfida naboj detektiranih šiljastih signala raste, što pokazuje da dolazi do aglomeriranja S° NČ u disperziji. Porast naboja detektiranih signala sa starenjem otopine tijekom 40 min raste, što ukazuje da dolazi do aglomeriranja, koje postaje izraženije s porastom koncentracije otopine polisulfida i ionske jakosti ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$).
- DLS i NTA mjerenja su pokazala kako su disperzije NČ Ag_2S osjetljive na ionsku jakost i sastav elektrolita (NaCl i $\text{NaCl}+\text{NaHCO}_3$) koji utječe na veličinu primarno formiranih NČ, dok je izraženija aglomeracija u analiziranim disperzijama izostala. Kod više koncentracije elektrolita i NČ Ag_2S , formirne su veće čestice odmah nakon miješanja izvornih otopina Ag^+ i HS^- koje su pokazale veću sklonost aglomeriranju. Utjecaj sastava elektrolita, posebno kada su bili prisutni Ca^{2+} ioni, rezultirat će formiranjem većih NČ, koje su s vremenom rasle što je detektirano s obje metode. Dodatak HA u disperziju NČ Ag_2S je samo kod niske koncentracije HA prema DLS rezultirao porastom NČ, dok dodaci viših koncentracija nisu doveli do promjene u režimu aglomeriranja.

- Prema DLS mjerenjima prema volumonoj raspodijeli dijametara NČ, može se zaključiti kako su disperzije NČ Ag₂S polidisperzne.
- Određivanje veličine NČ FeS s AFM je također pokazalo da su disperzije NČ FeS polidisperzne. U disperzijama pripremljenim kod različitih eksperimentalnih uvjeta pokazalo se da su uvijek prisutne NČ FeS veličine od 20 nm do 40 nm, što pokazuje da kod svih eksperimentalnih uvjeta dolazi primarno do formiranja NČ FeS slične veličine. Detektirani su aglomerati NČ FeS čija je veličina rasla s porastom ionske jakosti i koncentracije inicijalnih otopina Fe²⁺ i HS⁻, što ukazuje na polidisperznost ispitivanih sustava. Do formiranja aglomerata može doći i na samoj površini Au tijekom primpreme uzorka za analizu sušenjem.
- EC-STM je demonstrirao da u disperziji NČ FeS dolazi do promjene u topografiji elektrode Au(111) tijekom provođenja eksperimenta pri različitim potencijalima depozicije. Najintenzivnije nakupljanje NČ FeS je na potencijalu od -0,3 V, gdje dolazi do interakcije Au(111) - NČ FeS i formiranja Au-S veze. Kako se potencijal pomiče prema negativnijim vrijednostima dolazi do desorpcije NČ FeS, što je u skladu sa zabilježenim voltametrijskim rezultatima i opaženim oksido-redukcijskim procesima.
- HR-XPS na uzorcima koji su pripremljeni akumulacijom u elektrokemijskoj ćeliji na različitim potencijalima depozicije, pokazali su razlike u snimljenim spektrima koje se mogu pripisati lakšoj interakciji Au(111) s određenim specijama prisutnim u otopini kod različitih potencijala. Analiza spektara je pokazala pik koji je posljedica prisutnosti FeS₂ faze, ali zbog vrlo bliskih vrijednosti različitih sumpornih specija nije moguće sa sigurnošću tvrditi da je posljedica isključivo prisutnost NČ FeS. Elementarni sastav je pokazao najvišu koncentraciju prisutnog sumpora pri akumulaciji na potencijalu od -0,32 V, sukladno s EC-STM mjerenjima.
- Kronoamperometrijska metoda određivanja NČ MeS je testirana na prirodnim uzorcima. Testirani su uzorci prikupljeni u euksiničnom sloju Rogozničkog i Pavin jezera u kojima nisu detektirani šiljasti signali koji su posljedica interakcije NČ MeS i Hg elektrode. Izostanak signala koji su posljedica interakcije MeS i Hg elektrode najvjerojatnije je rezultatniske koncentracije MeS u uzorcima. U uzorcima Pavin jezera koji su bili izloženi oksidaciji tijekom mjerenja, zabilježeni su šiljasti signali na potencijalima od -0,55 V, koji su posljedica formiranja Fe_xO_y tijekom oksidacije. Iako s kronoamperometrijom nije detektiran signal MeS, pokazno je da se mogu detektirati signali Me_xO_y na Hg elektrodi.

- U prethodno zakiseljenim euksiničnim uzorcima Rogozničkog jezera detektirani su kronoamperometrijski šiljasti signali koji su posljedica redukcije S° NČ koje su nastale raspadom polisulfida prisutnog u uzorcima i prethodno detektiranog s normalno pulsnom voltametrijom. Intenzitet zabilježenih kronoamperometrijskih signala se mijenjao s dubinom vodenog stupca i sezonom uzorkovanja, što ukazuje na već utvrđene promjene koncentracije polisulfida u vodenom stupcu jezera. Starenje euksiničnih uzoraka i njihova oksidacija uzrokuju promjene u opaženim kronoamperometrijskim šiljastim signalima, što ukazuje na promjenu vrste sumpornih specija, ali i različitu distribuciju s obzirom na otopljenju i partikularnu frakciju. Tijekom izmiješavanja vodenih slojeva i pojave anoksije u cijelom vodenom stupcu RJ, pri čemu je došlo do oksidacije sulfida i precipitacije elementarnog sumpora u vodenom stupcu jezera, detektirani su šiljasti signali u originalnim i zakiseljenim uzorcima koji se mogu pripisati interakciji NČ S° i Hg elektrode na potencijalu od -0,8 V do -1,2 V.

- AFM uzorka RJ je pokazao kako je moguće detektirati promjene u tipu materijala u uzorcima ovisno o uvjetima u vodenom stupcu jezera. U svim uzorcima su detektirane NČ, za koje se može pretpostaviti da su organskog podrijetla s obzirom na jako dobro slaganje s karakterizacijom organske tvari u istim uzorcima, elektrokemijskim mjerenjima i HTCO metodom. Dio NČ je najvjerojatnije nastao kristalizacijom NaCl, iako nije isključena, ali niti dokazana prisutnost NČ S° ili MeS.

- Kronoamperometrijskim mjerenjima na GC mikroelektrodi, u okviru interkomparacijskog testiranja različitih analitičkih tehnika (elektrokemija, TEM, SEM, DLS, NTA, sp-ICP-MS) za karakterizaciju NČ Au, detektirane su NČ Au u svim ispitanim disperzijama. Potvrđen je značajan utjecaj primjenjenih eksperimentalnih uvjeta kao i same pripreme mikroelektrode na rezultate mjerenja. Na osnovu interkomparacijskih mjerenja pokazano je da sve analitičke metode u detekciji NČ imaju nedostatke i da ih je potrebno kombinirati da bi se mogao okarakterizirati uzorak s NČ. S obzirom da je interkalibracija provedena u vrlo jednostavnom sustavu (MQ voda, poznata vrsta NČ) može se zaključiti kako bi odstupanja između različitih analitičkih tehnika bila još veća u složenim prirodnim uzorcima.

Provedeno istraživanje je od izuzetne važnosti u istraživanju NČ u okolišu, te će svakako doprinijeti boljem razumijevanju interakcije NČ s vodenim okolišem, te praćenju i

razumijevanju sudbine NČ u tom istom okolišu. Razvijena elektroanalitička metoda kronoamperometrije (CA) svakako će unaprijediti detekciju i karakterizaciju NČ u vodenom okolišu uopće, u ovom slučaju prvenstveno baziranom na saznanjima iz istraženih metalnih sulfida i elementarnoga sumpora koji mogu poslužiti kao model ponašanja i za druge NČ sa sličnim ponašanjem na Hg elektrodi. Dobiveni rezultati prvenstveno daju uvid u veličinu istraživanih NČ kao i praćenje procesa aglomeriranja, te su dobra osnova za daljnja istraživanja usmjerena na određivanje koncentracije NČ kao i spuštanja granice detekcije elektroanalitičkog određivanja NČ u uvjetima sličnim onima u prirodnom vodenom okolišu.

6. LITERATURA

- Akaighe N, Maccuspie RI, Navarro DA, Aga DS, Banerjee S, Sohn M, Sharma VK (2011) Humic acid-induced silver nanoparticle formation under environmentally relevant conditions. *Environ Sci Technol* 45:3895-3901.
- Allongue P, Maroun F, Jurca HF, Tournier N, Savidand G, Cortes R (2009) Magnetism of electrodeposited ultrathin layers: challenges and opportunities. *Surf. Sci.* 603: 1831-1840.
- Baalousha M (2009) Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Sci Total Environ* 407:2093–2101.
- Baalousha M, Manciu A, Cumberland S, Kendall K, Lead JR (2008) Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: influence of pH and natural organic matter. *Environ Toxicol Chem* 27:1875-1882.
- Baalousha M, Prasad A, Lead JR (2014) Quantitative measurement of the nanoparticle size and number concentration from liquid suspensions by atomic force microscopy. *Environ Sci: Processes Impacts* 6:1338-1347
- Bard AJ, Faulkner LR, (1944) *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. New York, Wiley.
- Batina N, Ciglenc̆ki I, Ćosović B (1992) Determination of elemental sulphur, sulphide and their mixtures in electrolyte solutions by a.c. voltammetry. *Anal Chim Acta* 267:157–164.
- Bebie J, Schoonen MAA, Fuhrmann M, Strongin DR (1998) Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides: An Electrokinetic Study. *Geochim Cosmochim Acta* 62:633–642.
- Bell RA i Kramer JR (1999) Structural chemistry and geochemistry of silver-sulfur compounds: Critical review. *Environ Toxicol Chem* 18(1):9–22
- Benn T, Cavanagh B, Hristovski K, Posner JD, Westerhoff P (2010) The Release of Nanosilver from Consumer Products Used in the Home. *J Environ Qual* 39(6): 1875–1882.
- Boyd RD, Pichaimuthu SK, Cuenat A (2011) New approach to inter-technique comparisons for nanoparticle size measurements; using atomic force microscopy, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering. *Colloids Surfaces A Physicochem Engl Asp* 387:35–42.

- Bravo Sanchez M, Huerta-Ruelas JA, Cabrera-German D, Herrera-Gomez A (2016) Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2 p photoemission spectrum. *Surf Interface Anal.* 1-8.
- Bura-Nakić E, Krznarić D, Jurašin D, et al (2007) Voltammetric characterization of metal sulfide particles and nanoparticles in model solutions and natural waters. *Anal Chim Acta* 594:44–51.
- Bura-Nakić E, Helz GR, Ciglencečki I, Čosović B (2009a) Reduced sulfur species in a stratified seawater lake (Rogoznica Lake, Croatia); seasonal variations and argument for organic carriers of reactive sulfur. *Geochim Cosmochim Acta* 73:3738–3751.
- Bura-Nakić E, Viollier E, Jézéquel D, et al (2009b) Reduced sulfur and iron species in anoxic water column of meromictic crater Lake Pavin (Massif Central, France). *Chem Geol* 266:320–326. ečki I,
- Bura-Nakić E, Roka A, Ciglencečki I, Inzelt, G (2009c) Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of FeS Particles Attached to Au Surface. *Electroanalysis* 21:1699-1708.
- Bura-Nakić E, Krznarić D, Helz GR, Ciglencečki I (2011) Characterization of Iron Sulfide Species in Model Solutions by Cyclic Voltammetry. Revisiting an Old Problem. *Electroanalysis* 23:1376–1382.
- Bura-Nakić E, Viollier E, Ciglencečki I (2013) Electrochemical and colorimetric measurements show the dominant role of FeS in a permanently anoxic lake. *Environ Sci Technol* 47:741–749.
- Bura-Nakić E, Marguš M, Milanović I, Jurašin D, Ciglencečki I (2014) The development of electrochemical methods for determining nanoparticles in the environment, Part II: chronoamperometric study of FeS in sodium chloride solutions. *Environ Chem* 11: 187-195.
- Bura-Nakić E, Marguš M, Jurašin D, Milanović I, Ciglencečki I (2015) Chronoamperometric study of elemental sulphur (S) nanoparticles (NPs) in NaCl water solution: new methodology for S NPs sizing and detection. *Geochem Trans* 16:1-7.
- Cai Y, Pan Y, Xue J, Sun Q, Su G, Li X (2009) Comparative XPS study between experimentally and naturally weathered pyrites. *Appl Surf Sci* 255:8750–8760.
- Chengl W, Compton RG (2014) Electrochemical detection of nanoparticles by “nano-impact” methods. *TrAC - Trends Anal Chem* 58:79–89.

- Christian P, Von Der Kammer F, Baalousha M, Hofmann T (2008) Nanoparticles: Structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 17:326–343.
- Ciglencecki I, Kodba Z, Cosovic B (1996) Sulfur species in Rogoznica Lake. *Mar Chem* 53:101–110.
- Ciglencecki I, Cosovic B (1997) Electrochemical determination of thiosulfate in seawater in the presence of elemental sulfur and sulfide. *Electroanalysis* 9:775–780.
- Ciglencečki I (1997). Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
- Ciglencečki I, Krznarić D, Helz GR (2005a) Voltammetry of copper sulfide particles and nanoparticles: Investigation of the cluster hypothesis. *Environ Sci Technol* 39:7492–7498.
- Ciglencečki I, Carić M, Kršinić F, Viličić D, Čosović B (2005b) The extinction by sulfide-turnover and recovery of a naturally eutrophic, meromictic seawater lake. *J. Mar. Syst.* 56(1-2): 29-44.
- Ciglencečki I., Bura-Nakić E., Marguš M., Burić Z., Carić M., Batistić M., Čanković M., Janeković I., Viličić D. (2014) Rogoznica Lake (Croatia), a unique anoxic seawater system on the Adriatic Coast. *Acta Geol Sin-Eng* 88(1):205-207
- Ciglencečki-Jušić I., Marguš M., Bura-Nakić E., Janeković I., Carić M., Ljubešić Z., Batistić M., Dupčić I., Hrustić E., Garić R. (2015) The impacts of the extreme weather events on the eutrophicated seawater ecosystem (Rogoznica Lake, Adriatic coast). *Cont Shelf Res* 108: 144-155.
- Cornacchio ALP, Jones ND (2006) Thiolate-capped PbS nanocrystals in water: sensitivity to O₂, pH and concentration, an alternate pathway for crystal growth and a top-down synthesis. *J Mater Chem* 16:1171–1177.
- Dale AL, Lowry GV, Casman EA (2013) Modeling Nanosilver Transformations in Freshwater Sediments Modeling Nanosilver Transformations in Freshwater Sediments Center for Environmental Implications of Nanotechnology. *Environ Sci Technol* 47:12920–12928.
- Davison W (1980) A critical comparison of the measured solubilities of ferrous sulfide in Natural-Waters. *Geochim Cosmochim Acta* 44(6): 803-808.
- Davison W, Phillips N, Tabner BJ (1999) Soluble iron sulfide species in natural waters: Reappraisal of their stoichiometry and stability constants. *Aquat Sci* 61:23–43.

- Delay M, Frimmel FH (2012) Nanoparticles in aquatic systems. *Anal Bioanal Chem* 402:583–592.
- Domingos RF, Peyrot C, Wilkinson KJ (2010) Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: Role of calcium and phosphate. *Environ*
- Domingos RF, Baalousha M a, Ju-nam Y, Reid MM, Tufenkji N, Lead JR, Leppard GG, Wilkinson KJ(2009) Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment : Multimethod Determination of Particle Sizes Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment : Multimethod Determination of Particle Sizes. *Environ Sci Technol* 43:7277–7284.
- El Badawy AM, Luxton TP, Silva RG, Scheckel KG, Suidan MT, Tolaymat TM (2010) Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions. *Environ Sci Technol* 44:1260–1266.
- Ellison J, Batchelor-Mcauley C, Tschulik K, Compton RG (2014) The use of cylindrical micro-wire electrodes for nano-impact experiments; Facilitating the sub-picomolar detection of single nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem* 200:47–52.
- Fantauzzi M, Elsener B, Atzei D, Rigoldi A, Rossi A (2015) Exploiting XPS for the identification of sulfides and polysulfides. *RSC Adv* 5:75953–75963.
- Furman, O., Usenko, S., & Lau, B. L. T. (2013). Relative importance of the humic and fulvic fractions of natural organic matter in the aggregation and deposition of silver nanoparticles. *Environ Sci Technol* 47:1349–1356.
- Giovanni M, Pumera M (2012) Size Dependant Electrochemical Behavior of Silver Nanoparticles with Sizes of 10, 20, 40, 80 and 107nm. *Electroanalysis* 24:615–617.
- Helz GR, Ciglenecki I, Krznaric D, Bura-Nakic E (2011) Voltammetry of sulfide nanoparticles and the FeS (aqueous) problem. *ACS Symp Ser* 1071:265–282.
- Helz GR (2014) Activity of zero-valent sulfur in sulfidic natural waters. *Geochem Trans* 15:13-fali zadnja stranica.
- Heyrovsky M, Jirkovsky J (1995a) Polarography and voltammetry of ultrasmall colloids: introduction to a new field. *Langmuir* 11: 4288-4292.
- Heyrovsky M, Jirkovsky J, Muller BR (1995b) Polarography and voltammetry of aqueous colloidal SnO₂ solutions. *Langmuir* 11:4293-4299.
- Heyrovsky M, Jirkovsky J, Struplova-Bartackova M (1995c) Polarography and voltammetry of aqueous colloidal TiO₂ solutions. *Langmuir* 11: 4300-4308.

- Hochella MF, Spencer MG, Jones KL (2015) Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild? *Environ Sci Nano* 2:114–119.
- Kaegi R, Voegelin A, Sinnet B, Zuleeg S, Hagendorfer H, Burkhardt M, Siegrist H (2011) Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant. *Environ Sci Technol* 45(9):3902–3908.
- Kaegi R, Voegelin A, Ort C, Sinnet B, Thalman B, Krismer J, Hagendorfer H, Elumelu M, Mueller E (2013) Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Res* 47:3866–3877.
- Kamyshny A, Zerkle AL, Mansaray ZF, Ciglencečki I, Bura-Nakić E, Farquahar J, Ferdelman TG (2011) Biogeochemical sulfur cycling in the water column of a shallow stratified sea-water lake: Speciation and quadruple sulfur isotope composition. *Mar Chem* 127:144–154.
- Kim B, Park CS, Murayama M, Hochella MF (2010) Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products. *Environ Sci Technol* 44(19):7509–7514.
- Krznarić D, Ciglencečki I (2015) Voltammetric study of an FeS layer on a Hg electrode in supersaturated FeS chloride solution. *Environ Chem* 12:123.
- Krznarić D, Ciglencečki-Jušić I (2005) Electrochemical processes of sulfide in NaCl electrolyte solutions on mercury electrode. *Electroanalysis* 17:1317–1324.
- Krznarić D, Helz GR, Ciglencečki I (2006) Prospect of determining copper sulfide nanoparticles by voltammetry: A potential artifact in supersaturated solutions. *J Electroanal Chem* 590:207–214.
- Krznarić D, Helz GR, Bura-Nakić E, Jurašin D (2008) Accumulation mechanism for metal chalcogenide nanoparticles at Hg 0 electrodes: Copper sulfide example. *Anal Chem* 80:742–749.
- Kwon SJ, Zhou H, Fan F-RF, et al (2011) Stochastic electrochemistry with electrocatalytic nanoparticles at inert ultramicroelectrodes—theory and experiments. *Phys Chem Chem Phys* 13:5394–fali stranica.
- La Mer VK (1952) Nucleation in Phase Transitions. *Ind Engl Chem* 44:1270–1277.
- LaMer V, Dinegar R (1950) Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J Am Chem* 72:4847–4854.
- Lead JR i Wilkinson KJ (2006) *Environmental Colloids and Particles*. IUPAC Series, Analytical and Physical Chemistry, Vol. 10, Chichester, Wiley.

- Lewis AE (2010) Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* 104:222–234.
- Licht, S (1988) Aqueous solubilities, solubility products and standard oxidation-reduction potentials of the metal sulfides. *J Electrochem Soc* 135(12): 2971-2975.
- Licht S, Forouzan F, Longo K (1990) Differential densometric analysis of equilibria in highly concentrated media: determination of the aqueous second acid dissociation constant of H_2S . *Anal Chem* 62:1356-1360.
- Lyklema J (2005a) *Fundamentals of Interface and Colloid Science IV: Particulate Colloids*. (Academic Press, London)
- Lyklema J (2005b) The bottom size of colloids. *Bull Pol Acad Sci, Tech Sci* 53:317–323.
- Luther GW i Rickard DT (2005) Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical importance in the environment. *J Nanopar Res* 7(4-5): 389-407.
- Mandrino D (2011) XPS and SEM of unpolished and C FeS surface. *Mater Tehnol* 45:325–328.
- Marguš M, Batina N, Ciglencečki I (2014) The development of electrochemical methods for determining nanoparticles in the environment. Part I. Voltammetry and in-situ electrochemical scanning tunnelling microscopy (EC-STM) study of FeS in sodium chloride solutions. *Environ Chem* 11:181–186.
- Marguš M, Morales-Reyes I, Bura-Nakić E, N Batina, I Ciglencečki (2015) The anoxic stress conditions explored at the nanoscale by atomic force microscopy in highly eutrophic and sulfidic marine lake. *Cont Shelf Res* 109:24–34.
- Marguš M, Coha I, Ciglencečki I (2016) Voltammetric, dynamic light scattering (DLS) and electrophoretic mobility characterization of FeS nanoparticles (NPs) in different electrolyte solutions. *J. Solid State Electrochem.*, u tisku
- Meermann B, Kaegi R, Corneli G, Philippe A, Domingos R, Sivry Y, Cohen-Ofri I, Tharaud M, Troster InteM, Kammer F, Wagner S, Bucheli T, Gogos A, Ciglencečki I, Marguš M, Serchi T, Cambier S (2016) Interlaboratory comparison study on AuNPs -final report-, COST 1205.
- Milanović I, Krznarić D, Bura-Nakić E, Ciglencečki I (2014) Deposition and dissolution of metal sulfide layers at the Hg electrode surface in seawater electrolyte conditions. *Environ Chem* 11:167–172.
- Ohshima H. (2010) *Biophysical Chemistry of Biointerfaces*, New York Wiley

- Philippe A, Schaumann GE (2014) Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: A review. *Environ Sci Technol* 48:8946–8962.
- Polte J (2015) Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEnglComm* 17:6809–6830.
- Rees NV, Zhou YG, Compton RG (2011) The Aggregation of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Investigated via Anodic Particle Coulometry. *Chem Phys Chem*, 12:1645-11647.
- Rickard D (1995) Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms. *Geochim Cosmochim Acta* 59:4367–4379.
- Rickard D (1997) Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochim Cosmochim Acta* 61:115–134.
- Rickard D (2006) The solubility of FeS. *Geochim Cosmochim Acta* 70:5779–5789.
- Scholz F, Hellberg D, Harnisch F, et al (2004) Detection of the adhesion events of dispersed single montmorillonite particles at a static mercury drop electrode. *Electrochem commun* 6:929–933.
- Sharma VK, Yngard RA, Lin Y (2009) Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv Colloid Interface Sci* 145:83–96.
- Stuart EJE, Rees NV, Compton RG (2012) Particle-impact voltammetry: The reduction of hydrogen peroxide at silver nanoparticles impacting a carbon electrode. *Chem Phys Lett* 531:94–97.
- Stumm, W i Morgan, JJ (1970). *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York, Wiley
- Sukola K, Wang F, Tessier A (2005) Metal-sulfide species in oxic waters. *Anal Chim Acta* 528(2):183–195.
- Sun W, Nešić S, Young D, Woollam RC (2008) Equilibrium expressions related to the solubility of the sour corrosion product mackinawite. *Ind Engl Chem Res* 47:1738–1742.
- Svetličić V, Ivošević N, Kovač S, Žutić, V (2000) Charge displacement by adhesion and spreading of a cell: amperometric signals of living cells. *Langmuir* 16:8217-8220.
- Svetličić V, Ivošević N, Kovač S, Žutić, V (2001) Charge displacement by adhesion and spreading of a cell. *Bioelectrochemistry* 53:79-86.

- Tech V, Tech V, Science A, Tech V (2010) Discovery and Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles in Final Sewage Sludge Products. 44:7509–7514.
- Thalmann B, Voegelin A, Sinnet B, Morgenroth E, Kaegi, R (2014) Sulfidation Kinetics of Silver Nanoparticles Reacted with Metal Sulfides. *Environ Sci Technol* – broj stranice
- Thanh NTK, Maclean N, Mahiddine S (2014) Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem Rev* 114:7610–7630.
- Toh S, Compton RG (2013) *Electrochemical Detection of Nanoparticles. Electrochemical Strategies in Detection Sciences* (ur.) Arrigan DWM, RSC detection science series, Cambridge
- Vericat C, Andersen JN, Vela ME, Salvarezza RC (2003) Dynamics of potential-dependent transformations in sulfur adlayers on Au(111) electrodes. *J Phys Chem B* 104:302-307.
- Viollier E, Michard G, Jezequel D, Pepe M, Sarazin G (1997) Geochemical study of a crater lake: Lake Pavin, Puy de Dome, France. Constraints afforded by the particulate matter distribution in the element cycling within the lake. *Chem Geol* 142(3-4): 225-241.
- Wang F, Tessier A (2009) Zero-valent sulfur and metal speciation in sediment porewaters of freshwater lakes. *Environ Sci Technol* 43:7252–7257.
- Widler AM, Seward TM (2002) The adsorption of gold(I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces. *Geochim Cosmochim Acta* 66:383–402.
- Xiao X, Bard AJ (2007) Observing single nanoparticle collisions at an ultramicroelectrode by electrocatalytic amplification. *J Am Chem Soc* 129:9610–9612.
- Xiao X, Fan FRF, Zhou J, Bard AJ (2008) Current transients in single nanoparticle collision events. *J Am Chem Soc* 130:130-135.
- Zhou Y., Rees NV, Compton RG (2011a) The electrochemical detection and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50:4219-4221.
- Zhou Y, Rees NV, Pillay J, Tshikhudo R, Vilakazi S, Compton RG (2011b) Gold nanoparticles show electroactivity: counting and sorting nanoparticles upon impact with electrodes. *Chem. Commun.* 48:224-227.

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Marija Marguš

Datum i mjesto rođenja: 29.8. 1985., Osijek, Hrvatska

Obrazovanje:

2010. upisala interdisciplinarni doktorski studij Oceanologije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.

2004. - 2010. diplomirani inženjer kemijske tehnologije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split.

2000. - 2004. Jezična gimnazija Antuna Vrančića, Šibenik

Usavršavanje:

2015.

- Sudjelovanje u interkomapracijskom testu u okviru COST akcije ES1205 i ENTER akcije
- Sudjelovala sam u SCOR WG 139 Workshope and Symposium, Šibenik, travanj 2015
- Sudjelovanje na Otvorenim danima IRB-a, 2015.

2014.

- 3 mjeseca boravak u okviru STSM COST akcije es1205 u laboratoriju dr. Rute Domingos,

2012.

- posjet Ben-Gurion University of the Negev, Beer Sheva, Israel u okviru bilateral suradnje,
- boravak u okviru UKF-ovog projekta na sveučilištu Universidad Automana Metropolitana – Izatapalapa, stručno usavršavanje i primjena mikroskopskih tehnika STM i AFM u istraživanju (45 dana)

2011.

- Posjet LorandEotvosch University, Budimpešta, Mađarska u okviru UKF-ovog projekta
- Posjet State Key laboratory of Marine and Environmental Science Xiamen University, Kina u okviru bilateralne suradnje

- boravak u okviru UKF-ovog projekta na sveučilištu Universidad Automana Metropolitana – Iztapalapa (30 dana)

Znanstveni radovi objavljeni u časopisima koje citira baza Current Content:

1. Marguš M., Coha I., Ciglencečki-Jušić I. (2016) Voltammetric, dynamic light scattering (DLS) and electrophoretic mobility characterization of FeS nanoparticles (NPs) in different electrolyte solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, accepted August 2016.
2. Ciglencečki-Jušić I., Marguš M., Bura-Nakić E., Janeković I., Carić M., Ljubešić Z., Batistić M., Dupčić I., Hrustić E., Garić R. (2015) The impacts of the extreme weather events on the eutrophicated seawater ecosystem (Rogoznica Lake, Adriatic coast). *Continental shelf research* 108: 144-155.
3. Bura-Nakić E., Marguš M., Jurašin D., Milanović I., Ciglencečki I. (2015) Chronoamperometric study of elemental sulphur (S) nanoparticles (NPs) in NaCl water solution: new methodology for S NPs sizing and detection. *Geochemical transactions*. 16: 1-9.
4. Marguš M., Morales-Reyes I., Bura-Nakić E., Batina N., Ciglencečki I. (2015) The anoxic stress conditions explored at the nanoscale by Atomic Force Microscopy in highly eutrophic and sulfidic marine lake. *Continental shelf research* 109: 24-34.
5. Ciglencečki I., Bura-Nakić E., Marguš M., Burić Z., Carić M., Batistić M., Čanković M., Janeković I., Viličić D. (2014) Rogoznica Lake (Croatia), a Unique Euxinic Seawater System on the Adriatic Coast. *Acta geologica Sinica (English Edition)* 88(1):205-207 .
6. Bura-Nakić E., Marguš M., Milanović I., Jurašin D., Ciglencečki-Jušić I. (2014) The development of electrochemical methods for determining nanoparticles in the environment. Part II : chronoamperometric study of FeS in sodium chloride solutions. *Environmental chemistry* 11(2):187-195.

7. Marguš M., Batina N., Ciglencčki I. (2014) The development of electrochemical methods for determining nanoparticles in the environment. Part I: Voltammetry and in-situ EC-STM study of FeS in sodium chloride solutions. *Environmental chemistry* 11 (2):181-186.

8. Ciglencčki I., Bura-Nakić E., Marguš M. (2011) Zinc sulfide surface formation on Hg electrode during cyclic voltammetric scan: an implication for previous and future research studies on metal sulfide systems. *Journal of solid state electrochemistry*. 16(6):2041-2046.

Suradnik na projektima:

2014-2018 Suradnik na projektu HRZZ-a: The Sulphur and Carbon dynamics in the Sea- and Fresh-water EnviRonment“

2013-2015 Sudjelovanje u interkomapracijskom testu u okviru COST akcije ES1205 i ENTER akcije “Interlaboratory comparison study on AuNPs”; sudjelovala sam u eksperimentalnom radu, priprema i diskusiji rezultata u okviru WG i na TT sastancima (Rim 2013; Pula 2014 i Paris, 2015), te pisanju finalnog izvješća.

2013-2015 Suradnik na projektu s Javnom ustanovom Nacionalni park Krka : „Istraživanje prirodnih značajki i procjena antropogenog utjecaja na kvalitetu ekosustava rijeke Krke u području Visovačkog jezera: Faza I i II“

2011-2012 Suradnik na projektu s Javnom ustanovom Nacionalni park Krka : „Utjecaj HE Miljacka na ekosustav jezera Brljan“

2010-2012 Suradnik na projektu „Nanoparticles in aqueous environment: electrochemical, nanogravimetric, STM and AFM studies” financiranog od strane „Jedinstva uz pomoć znanja“ (UKF) u okviru natječaja suradnja s dijasporom

2009-2011 Suradnik bilateralne suradnje s Republikom Kinom, Xiamen University: „Biogeokemija sumpora, ugljika, nutrijenata i redoks osjetljivih metala u hipoksično-anoksičnom okolišu”