



# 4. DAN ELEKTROKEMIJE



posvećen

akademiku MIROSLAVU KARŠULINU

*Palić 2014*  
Institut Ruđer Bošković, 4. travnja 2014.  
[www.elektrokemija.com](http://www.elektrokemija.com)

# **4. DAN ELEKTROKEMIJE**

*Sjećanje na Miroslava Karšulina*

## **ZBORNİK SAŽETAKA**

Zagreb, 04. travanj 2014.

**Institut „Ruđer Bošković“**

# **ZBORNİK SAŽETAKA 4. DANA ELEKTROKEMIJE**

## **Urednici:**

dr.sc. Šeojka Komorsky-Lovrić

dr.sc. Petra Vukosav

dr.sc. Dijana Jadreško

**ISBN 978-953-6690-98-5**

---

# AKADEMIK MIROSLAV KARŠULIN

## Život i djelo

Miroslav Karšulin rođen je 4. travnja 1904. u Przemyslu u Poljskoj. Osnovnu je školu završio u Zagrebu, srednju u Traiskirchenu u Austriji, gdje je 1921. maturirao. Studirao je elektrotehniku (1921.-1923.) na odjelima Tehničkih visokih škola u Beču i Zagrebu, a 1923. prelazi na Kemijski odsjek Tehničke visoke škole u Zagrebu, gdje je 1928. na Tehničkom fakultetu diplomirao kao inženjer kemije. Tijekom studija, od 1926. radi kao demonstrator i vodi studentski praktikum u Zavodu za fiziku i fizikalnu kemiju na Tehničkom fakultetu. Nakon diplomiranja bio je 1929. do 1932. ugovorni asistent u Zavodu za opću i eksperimentalnu patologiju i farmakologiju Medicinskog fakulteta u Zagrebu.

Doktorsku disertaciju "O Becquereleovu efektu" iz tehničkih znanosti na području kemije obranio je 1932. na Sveučilištu u Zagrebu.

Od školske godine 1932/33. ugovorni je asistent u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i metalurgiju Tehničkog fakulteta, a od 1937. stalni je asistent u Zavodu za analitičku kemiju. Habilitiran je 1941. na Tehničkom fakultetu u Zagrebu. Od školske godine 1941/42. predaje kolegije analitička kemija za rudare i rudarska kemija, a 1942. izabran je za privatnog docenta, nedugo zatim iste godine i za sveučilišnog docenta. 1945. izabran je za izvanrednog profesora fizikalne kemije na Tehničkom fakultetu, a 1952. za redovitog profesora. Dopisnim članom Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti postao je 1948., da bi 1952. bio izabran za redovitog člana. Umirovljen je 1977. g., a umro je 12. veljače 1984. u Zagrebu.

Uz nastavno djelovanje M. Karšulin je obavljao mnoge dužnosti na Tehničkom fakultetu, na Sveučilištu i u Jugoslavenskoj akademiji znanosti i umjetnosti (JAZU). Bio je dugogodišnji (1945.-1977.) predstojnik Zavoda za fizikalnu kemiju, dekan Tehničkog fakulteta a nakon diobe Tehničkog fakulteta 1956. postaje prvi dekan novoosnovanog Kemijsko-prehrambeno-rudarskog fakulteta.

M. Karšulin je bio posebno aktivan u organizaciji i širenju visokoškolske nastave u nas. Pokrenuo je poslijediplomske studije Korozija i zaštita materijala (1961) i Kemija i tehnologija silikata (1963). Sudjelovao je pri osnutku i bio jedan od nastavnika Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu, Metalurškog fakulteta u Sisku i Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pomogao je pri osnutku Tehnološkog fakulteta u Skopju.

Bio je direktor Sveučilišnog instituta za fizikalnu kemiju u Zagrebu. Od 1961. do 1972. bio je glavni tajnik JAZU. Suosnivač je Zavoda za zaštitu materijala od korozije mora i za desalinizaciju, JAZU u Dubrovniku, Internacionalnog komiteta za boksiste, okside i hidrokside aluminijske (ICSOBA), te dugogodišnji predsjednik Međuakademijskog koordinacijskog odbora za kemijske i primijenjene kemijske znanosti. Osnovao je 1954. i bio prvi predsjednik Društva za zaštitu materijala SR Hrvatske i sudjelovao pri osnivanju Saveza društava za zaštitu materijala Jugoslavije.

---

Bio je član Hrvatskog kemijskog društva, Srpskog hemijskog društva, Društva inženjera i tehničara, Faraday Society u Londonu, Deutsche Keramische Gesellschaft u Bonnu, Sächsische Akademie der Wissenschaften u Leipzigu i Makedonske akademije nauka u Skopju, te član međunarodnog izdavačkog savjeta časopisa Corrosion Science.

Osim fizikalne kemije kao temeljnog predmeta predavao je i niz kolegija na dodiplomskom i poslijediplomskom studiju: fizikalna kemija silikata, teorijske osnove korozije, termodinamika i kinetika korozijskih procesa, reakcijski mehanizmi u silikatnim sustavima, termodinamika i kinetika silikata pri visokim temperaturama i dr.

Znanstvena mu je aktivnost bila vrlo široka, iako je u osnovi svih interesa bila fizikalna kemija i njezina primjena pri rješavanju kemijsko-tehnoloških i praktičnih inženjerskih problema. Bavio se fotokemijom, elektrokemijom, kemijskom kinetikom, korozijom i zaštitom materijala, te fizikalnom kemijom silikatnih materijala.

Nakon početnih radova s I. Plotnikovim o fotokemijskim svojstvima kromnih i željeznih soli, kao samostalni se autor javlja već 1930. radovima o Becquerelovu efektu, fotogalvanskim pojavama na osvijetljenim CuO elektrodama, a tada slijede radovi s tri glavna područja Karšulinova znanstvenog interesa. To su 1930-ih (1934.-1940.) periodičke oscilacijske pojave na elektrodama (titraciji potencijala željeza u krom-sumpornoj i u dušičnoj kiselini, katodna polarizacija željeza u dušičnoj kiselini, titraciji potencijala kositra u kiselim otopinama). Proučavanje periodičkih pojava proširuje zatim na kemijske reakcije (periodičke reakcije amalgama, periodičke eksplozije u sustavu vodik-kisik), a to razdoblje završava preglednim radom (1947.) o autoperiodičkim kemijskim reakcijama. Zanimljivo je da su u svjetskoj znanstvenoj javnosti oscilacijski procesi ponovno postali zanimljivi 1970-ih, pa im se M. Karšulin sa suradnicima vraća pred kraj života s još nekoliko radova o pasiviranju željeza i srodnih metala.

Potkraj 1940-ih M. Karšulina znanstveno zaokupljaju silikatni materijali, što je proizašlo iz studija o boksitima i spoznaje da naši boksiti sadržavaju previše silikata (1949). Iz proučavanja geneze aluminosilikata u boksitima brzo je uočio specifičnosti, sveprisutnost i važnost silikatnih materijala, pa su slijedili radovi o određivanju hidrargilita u boksitima, o ispitivanju strukture i sinteze haloazita i sintetskog montmorilonita, o ponašanju i promjenama strukture kaolinita i haloazita na povišenim temperaturama, o istraživanju minerala kojeg je nazvao "Tućanit", te o strukturi i termičkom ponašanju alofanskog prokaolina. U to područje (do 1969.) pripadaju i studije o sastavu, strukturi i tehnologiji neolitičke keramike u Grapčevoj spilji na otoku Hvaru, te o svojstvima azbesta.

Paralelno s time pojavljuju se i radovi o koroziji (1952.) s naglaskom na rješavanju praktičnih problema. Započinje s temom korozije olova u vodi i vodenim otopinama, a slijede radovi o koroziji željeza i aluminija u tlu, o posebnim problemima korozije željeza i čelika u industriji nafte i kotlovskim sustavima, o ispitivanju djelovanja inhibitora uz katodnu zaštitu, o zaštiti željeza u morskoj vodi primjenom žrtvovanih anoda, o elektropoliranju željeza te o djelovanju dodatka PbSnSb na koroziju aluminija u prirodnoj morskoj vodi.

Rezultate tih istraživanja objavljivao je u brojnim domaćim i stranim časopisima poput: Zeitschrift für Physik, Zeitschrift für Elektrochemie, Biochemische Zeitschrift, Arhiv za

---

kemiju i farmaciju, Farmaceutski vjesnik, Radiologica, Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, Zeitschrift für analytische Chemie, Glasnik hemijskog društva, Rad JAZU, Kolloid Zeitschrift, Nafta, Bulletin de la Société française de minéralogie et de cristallographie, Kemija u industriji, Monatshefte für Chemie, Werkstoffe und Korrosion, Zaštita materijala, Informativni bilten Društva za zaštitu materijala, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Elektrokhemia, Glasnik hemičara i tehnologa BiH, Corrosion Science, Vodoprivreda i Electrochimica Acta.

Životopis i faktografski pregled znanstvenog i ostalog djelovanja M. Karšulina širinom tema i raznolikim aktivnostima pokazuju širinu njegove znanstvene znatiželje. U doba sve veće specijalizacije u znanosti bio je jedan od ljudi širokog, gotovo univerzalnog znanja, jedan od rijetkih takvih ljudi u nas.

Njegove lucidne ideje o znanstvenom radu u maloj sredini, koja ne smije zaostati za svijetom, a sama nema dovoljno sredstava, niti prepoznaje važnost znanosti za razvitak društva, često su bile ispred vremena u kojem je živio. Znao je gotovo nepogrešivo procijeniti koji su ciljevi u određenom trenutku važni i ostvarljivi i kako ih se može postići. Zbog toga su njegova postignuća tako brojna.

Pod njegovim mentorstvom stasalo je mnogo suradnika. Svojim specifičnim pristupom tražio je od svakog pojedinca, već na početku suradnje, samostalnost, ne samo u znanstvenom radu nego i u svakodnevnom životu u Zavodu. Cijenio je sposobnost objektivne ocjene vrijednosti dobivenih rezultata i njihove argumentirane obrane.

Sam je bio rijetko nadareni eksperimentator, glavnina njegovih pokusa bila je izvedena s pomoću naprava i uređaja, koje je sam zamislio i sagradio. Neke je eksperimente, ključne za razjašnjenje pojava koje je studirao, znao beskrajno ponavljati, dok nije bio apsolutno siguran da može potpuno objasniti promatrani efekt. Istodobno je bio i inženjer s praktičnim smislom za primjenu dobivenih rezultata.

Kao profesora, znanstvenika, pokretača i realizatora mnogih dalekosežnih zamisli i akcija tijekom 50 godina raznovrsne i uspješne akademske karijere poznavala ga je cijela znanstvena javnost Hrvatske i Jugoslavije.

Tijekom 30 godina njegova predavanja iz kolegija fizikalna kemija slušalo je više od 3000 studenata, a uz njegove savjete magistrirali su i doktorirali mnogi ugledni znanstvenici. Svi se oni sjećaju njegovih predavanja njegovih savjeta, misli i ohrabrenja.

M. Karšulin je svojim radom i aktivnostima, postignutim rezultatima, utjecajem na mlade suradnike i širu znanstvenu javnost, zaslužno dobio mjesto među velikanima Kemijsko-tehnološkog studija, Sveučilišta u Zagrebu i cijele hrvatske akademske zajednice.

### **Aktivnosti u okviru jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti**

Miroslav Karšulin je 1948. izabran za izvanrednog, a 1952. g. za redovitog člana tadašnje Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, današnje Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti. Bio je glavni tajnik Akademije u razdoblju od 1961.-1972.g. Svojim znanstveno-

---

istraživačkim radom u okviru Razreda za matematičke, fizičke, kemijske i tehničke znanosti, te naročito idejama i radom na osnivanju novih oblika djelovanja Akademije, mnogo je pridonio razvoju te ustanove u suvremenom smjeru, nastojeći poticati povezivanje teoretskih znanja i laboratorijskih istraživanja s primjenom u industrijskoj i uopće privrednoj praksi u Hrvatskoj.

Medu važnim projektima koje je kao glavni tajnik Akademije potaknuo i vodio treba istaknuti organizaciju brojnih znanstvenih skupova iz područja elektrokemije, korozije i zaštite materijala, silikatne kemije, boksita i nemetala, pri čemu je organizirao dolazak eminentnih stručnjaka iz inozemstva.

Osoba široke kulture i enciklopedijskog znanja, ustrajan znanstvenik, precizni eksperimentator, bio je ispred svog vremena gledajući uvijek naprijed sve do kraja svog života. Kao pravi neimar širenja znanstvene misli bio je inicijator i osnivač više visokoškolskih institucija, te znanstvenih i stručnih društava.

Na prijedlog profesora Karšulina, Akademija je 1965.g. osnovala Zavod Za zaštitu materijala od korozije i desalinizaciju u Dubrovniku. Znanstvenoistraživačka djelatnost Zavoda odvija se u okviru istraživanja i zaštite Jadranskog mora, a obuhvaća dvije discipline:

1. Koroziju i zaštitu materijala od utjecaja morske vode i klime i
2. Desalinizaciju morskih voda

Ovdje treba spomenuti da je profesor Karšulin znao potaknuti mnoga istraživanja kako na brojnim domaćim tako i na međunarodnim znanstvenim projektima i za njih okupiti velik broj znanstvenika ne samo iz Hrvatske, kao što je to bio slučaj 1972.-1977.g. za rad na međunarodnom projektu sufinanciranom od National Science Foundation USA-NSF GRANT GF- 31057: „Problems in Electrochemical and Chemical Deposition and Dissolution of Metals“, čiji je bio voditelj.

Drugo znanstveno-istraživačko područje koje je profesora Karšulina zaokupilo relativno rano, već od 1945., bilo je istraživanje silikatnih materijala, posebice glina. Osim važnosti znanosti o glinama za upoznavanje geneze silikatnih ruda u geološkoj struci velik je spektar primjene glina u raznim granama industrije i općenito gospodarstva. Egzaktno poznavanje strukturne građe minerala glina uvjet je za tumačenje površinskih svojstava glina što dijelom određuje i njihova tehnološka svojstva. Temperaturne promjene strukturne građe minerala glina važan su aspekt detaljnih studija o proizvodnji porculana, keramike, stakla, cementa, te metal-keramičkih proizvoda visokovrijedne tehnologije, cermeta. Već u svojim prvim radovima profesor se Karšulin služio egzaktnim metodama, uz rendgensku difrakcijsku analizu i drugima, u to vrijeme primjenjivanim samo u nekim svjetskim laboratorijima. Bila je to infracrvena spektroskopija, već tada općenito korištena u analizi organskih spojeva, ali ne i silikata. Koristio je elektronski mikroskop za morfološku identifikaciju minerala. Promovirao je diferencijalno termičku analizu i termogravimetrijska mjerenja. Uporaba tih metoda nadišla je područje silikata i prihvaćena u mnogim domenama istraživanja materijala. Profesora Karšulina je naročito potaknuo razvoj metalurške industrije i kasnije dobivanje nafte i plina na ispitivanje domaćih bentonitnih glina za ljevačke pijeske i isplake pri dobivanju nafte i plina, te kaolinske gline i vatrostalne gline za keramičku industriju. Premda se znanost o glinama do danas razvila velikom brzinom i ima znatnu primjenu u različitim djelatnostima u industriji i

---

agrikulturi, u mehanici tla, zaštiti okoliša, a sve struke priznaju joj važnost, još je uvijek premalo sveučilišnih kolegija iz te problematike. To je već rano uočio profesor Karšulin. On je u dodiplomske studije kao specijalističke kolegije uveo neke iz područja silikata, te na Tehnološkom fakultetu u Zagrebu osnovao 1963.g. poslijediplomski studij: Kemija i tehnologija silikata.

Profesor Karšulin je potaknuo u Akademiji osnivanje jedinstvenog instituta, ne samo u Hrvatskoj nego i u tadašnjoj Jugoslaviji, Instituta za kemiju i tehnologiju silikata u Zagrebu. Institut je bio za ono vrijeme relativno dobro opremljen za laboratorijska ispitivanja silikatnih materijala. Godine 1955. Institut za kemiju i tehnologiju silikata izdvojen je iz Akademije i pripojen tvornici „Jugokeramika“.

Kako su interesi profesora Karšulina uvijek išli za utvrđivanjem znanstvene istine, a isto tako i za potrebama naše zemlje, Hrvatske, uočio je vrlo rano važnost studija rude boksita s nalazišta u našim krajevima, ali također i u svijetu. Profesor Karšulin je ispitivao mineralni sastav naših boksita i zaključio da se problematika boksita treba obrađivati na internacionalnom nivou, a također i s interdisciplinarnog stajališta, tj. uzeti u obzir istraživanja geologa, mineraloga, kemijskih analitičara, fizikalnih kemičara i tehnologa i predložio je osnivanje međunarodnog znanstvenog društva International Committee for the Study of Bauxite, Alumina and Aluminium, ICSOBA. Akademija je prihvatila to Međunarodno društvo kao jedno od svojih tijela tj. Znanstvenih jedinica. Statut Društva je usklađen sa statutom Akademije. Profesor Karšulin postao je prvi tajnik ICSOBE (1963.-1972).

M. Karšulin je istakao potrebu izdavanja znanstvenog časopisa. Časopis je nazvan Travaux de l'ICSOBA jer je većina sudionika prvog sastanka bila iz francuskog govornog područja. Razvoj Društva nadmašio je očekivanja. ICSOBA, kako ju je zamislio profesor Karšulin, uvijek je poticala razmjenu mišljenja i rezultata istraživanja među znanstvenicima iz akademskih ustanova i stručnjacima iz privrede i to vrlo uspješno putem znanstvenih skupova, pozvanih predavanja, te objavljivanja radova u časopisu Travaux i drugim publikacijama. Uz to je uvijek bila pokretač ne samo razmjene rezultata istraživanja već i razumijevanja među različitim zemljama i kulturama.

Kao član II. Razreda i glavni tajnik radio je mnogo na promoviranju Akademije kao najviše Hrvatske znanstvene ustanove u zemlji i u inozemstvu suradnjom s analognim znanstvenim ustanovama, Akademijom u Washingtonu, u Sovjetskom savezu, Saskom akademijom u Njemačkoj, Royal Society u Velikoj Britaniji i dr.

Od svojih suradnika tražio je predan rad, korištenje izvorne literature i sve citate idući unatrag do pionirskih radova za rješenje svakog problema. Istovremeno je tražio egzaktne eksperimente i na osnovu rezultata samostalno mišljenje. Nije nas podučavao već je inicirao studiranje problema. Tek kasnije, kad smo se susreli s radom u nekim drugim sredinama više smo cijenili ozračje i entuzijazam za novim otkrićima koje je on stvorio bilo u navedenim institutima ili na Fakultetu. Znali smo cijeniti njegovu ulogu profesora i mentora, te smo mu zato zahvalni.



---

## Znanstveni rad u području elektrokemije

Miroslav Karšulin počeo se baviti znanstvenim radom vrlo rano, još ka student. Radeći kao demonstrator u Zavodu za fizikalnu kemiju, zbog nedostatka asistenata obavljao je i asistentske dužnosti, a sudjelovao je i u znanstvenom radu profesora Ivana Plotnikova, što je vidljivo iz njegovih prvih radova objavljenih u *Zeitschrift für Physik* i *Zeitschrift für Elektrochemie* vezanih uz ispitivanja fotokemijskih svojstava anorganskih soli. Treba spomenuti da je Ivan Plotnikov bio učenik slavnog fizikalnog kemičara i nobelovca Wilhelma Ostwalda u Leipzigu i vrstan poznavalac fotokemije i fotokemijskih metoda. Znanstvena suradnja s profesorom Plotnikovim bila je vrlo poticajna za mladog Miroslava Karšulina i odrazila se u njegovu kasnijem znanstvenom radu, u kojemu se često služio fotokemijskim metodama.

Doktorirao je 1932. g. na Tehničkom fakultetu u Zagrebu. Tema njegove doktorske disertacije bila je „O fotogalvanskim pojavama na osvijetljenim CuO - elektrodama“ (Becquerelov efekt).

Pozornost znanstvenoga istraživanja Miroslava Karšulina u razdoblju od 1934. - 1947.g. zaokupljivalo je područje periodičkih oscilacija, koje se javljaju pri otapanju metala u kiselinama. To su ispitivanja periodičkih pojava koje nastaju spontano, bez vanjskog djelovanja na heterogeni sustav i javljaju se u vrlo pravilnim oblicima. Nastavljajući istraživanja Faradaya, Herschera i Schönbeina, M. Karšulin je, sustavno istražujući tu pojavu, prvi razjasnio prirodu tamnog sloja koji nastaje djelovanjem dušične kiseline na željezu. Spektroskopskim istraživanjima tog sloja ustanovio je da se radi o feronitrozo kompleksu koji pokriva površinu željeza u tankom tekućinskom sloju. Spoj je relativno slabo stabilan i raspada se djelovanjem jakih kiselina, u ovom slučaju dušične kiseline. Nov pristup proučavanju autooscilirajućih sustava primijenio je u proučavanju mehanizama otapanja kroma u HCl, kao i studirajući katalitički raspad vodikova peroksida na živi uz periodičko razvijanje kisika na površini žive, nastavljajući radove Ostwalda i Brediga. Ova pojava popraćena je promjenom elektrokemijskog potencijala i površinske napetosti žive što dovodi do pulsiranja žive. Ovaj autooscilirajući sustav upotrijebljen je kasnije za demonstraciju rada električnog srca. M. Karšulin je naglašavao da je za objašnjenje ovih pojava nužno poznavati fizikalno-kemijske procese na granici faza reakcijskoga sustava. Razradio je i mehanizam periodičkoga otapanja olova u kromnoj kiselini te neke druge pojave. O tim istraživanjima M. Karšulin je objavio niz vrlo zapaženih publikacija. Na temelju svojih rezultata, koji su imali svjetski odjek, M. Karšulin 1938. dobiva van't Hoffovu stipendiju u Nizozemskoj, a 1939. kao stipendist konzula C. Ad. Carlsona radi u Švedskoj u Zavodu za biofiziku.

Treba naglasiti da je M. Karšulin još 1930-ih mjerio kapacitet elektrokemijskog dvosloja na površini polarizirane elektrode, pomoću aparature koju je sam izradio. Osim toga, M. Karšulin je otkrio i ispitao slijedeće autooscilirajuće sustave: Fe-CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sn-CrO<sub>3</sub>-HCl i periodičku kondenzaciju vode pri eksploziji u sustavu H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Prve pokuse u sustavu Sn-CrO<sub>3</sub>-HCl registrirao je pomoću galvanometra s torzijskom niti i uspio zabilježiti samo titraje potencijala niske frekvencije, najviše do 10 Hz. Tih godina M. Karšulin osim istraživanja oscilirajućih sustava objavljuje i rezultate svojih istraživanja fotoosjetljivih slojeva na bakru. Ustvrdio je da obradom bakrene pločice u smjesi dušične i klorovodične kiseline na njezinoj

---

površini nastaje fotoosjetljivi sloj. M. Karšulin nastavio je 1938. istraživanje sustava Sn-CrO<sub>3</sub>-HCl u Stockholmu zajedno s Ehrensvarodom. Pomoću katodnog oscilografa oni su otkrili da je ovaj sustav u stanju izvoditi titraje s frekvencijom od oko 250 Hz. O tom sustavu M. Karšulin piše:

*„Ovako ekstremno visoke frekvencije, koje su po prvi put registrirane kod autoperiodičkih kemijskih reakcija kao i činjenica da se kod periodičkog otapanja kositra u krom-klorovodičnoj kiselini na površini kositra stvara tamna prevlaka, idu u prilog pretpostavci da do periodičke pojave u tom sistemu dolazi uslijed intermedijarno nastalih kratkotrajnih labilnih spojeva, kao npr. hidrida kositra“.*

Proučavajući razne periodičke procese profesor Karšulin je otkrio mnoge intermedijarne produkte i ukazao na njihovu ulogu u oscilirajućim procesima. Njegovi radovi u tom području bili su od svjetskog značenja u vremenu kada su nastali. Nakon razdoblja od oko 20 godina tijekom kojeg se bavio drugim znanstvenim područjima, profesor Karšulin se sredinom 1960-ih ponovno vraća elektrokemijskim istraživanjima pasiviranja željeza i srodnih metala uključivši u istraživanja suradnike s Fakulteta, Instituta za fizikalnu kemiju Sveučilišta u Zagrebu i Zavoda za zaštitu materijala od korozije i za desalinizaciju u Dubrovniku. Postavljen je mehanizam oksidacije fero-iona u dušičnoj kiselini sa zaključkom da se spontano pasiviranje željeza u toj kiselini javlja uz nastajanje sloja željeznoga(III) –nitrata.

Neiscrpan je broj tema znanstvenog istraživanja profesora Karšulina. Potrebno je, međutim, istaknuti područje korozije i zaštite materijala. Uvidjevši nužnost organizirane stručne djelatnosti protiv korozije, osnovao je 1954.g. Hrvatsko društvo za zaštitu materijala (HDZM), koje je djelovalo u sklopu Saveza inženjera i tehničara za zaštitu materijala Jugoslavije i bilo uključeno u Europsku korozijsku federaciju. Tu je problematiku razrađivao u okviru spomenutoga Društva, te sa suradnicima Zavoda za fizikalnu kemiju Tehnološkog fakulteta u Zagrebu i Zavoda za zaštitu materijala od korozije i desalinizaciju u Dubrovniku.

Jedna od tema bila je katodna zaštita čelika od korozije u morskoj vodi zaštitnim anodama na osnovi aluminijskih legura, za tu su svrhu istraživana svojstva aluminijskih legura s cinkom, magnezijem i malim dodacima drugih elemenata poput galija, indija, talija, bakra i drugih. Iako aluminij sam ne predstavlja djelotvornu katodnu zaštitu za čelik, legiranjem s drugim metalima dolaze do izražaja njegova pozitivna svojstva.

Profesor Karšulin je okupljao brojne suradnike, koji su većinom stasali u priznate znanstvenike i sveučilišne profesore na više fakulteta i znanstvenih institucija. Za svoj je znanstveni rad dobio 1974. "Nagradu Franje Hanamana". Priznanje svjetskoj prepoznatljivosti njegova znanstvenoga rada bilo je članstvo u međunarodnom izdavačkom vijeću časopisa Corrosion Science, a 1962. je na poziv UNESCO-a održao više predavanja u Londonu, Cambridgeu i Aberdeenu.

Objavio je šezdesetak znanstvenih radova u časopisima, više priloga u monografijama i zbornicima te četrdesetak članaka za popularizaciju znanosti. Nažalost, objavljeni radovi profesora Karšulina, premda brojni, ni iz daleka ne odražavaju njegovu stvarnu znanstvenu aktivnost. Vođen snažnom znanstvenom znatiželjom, M. Karšulin je intenzivno istraživao ali nije posvećivao puno pozornosti objavljivanju radova, pogotovo 1960-ih i 1970-ih, kada su mu dužnost glavnog tajnika JAZU i mnoge druge odgovorne dužnosti na Sveučilištu

---

oduzimale puno vremena. Međutim, profesor je Karšulin vrlo rado i često izlagao svoje radove na kongresima, kako na inozemnim, tako i na domaćim. Bio je izvrstan predavač i njegova su nadahnutna predavanja na kongresima uvijek plijenila pozornost slušatelja. Početak tih kontinuiranih znanstvenih okupljanja bila je 1971.g.:

1971. - 22nd Meeting of ISE, International Society of Electrochemistry;

1972. - Yug.-Belgian Conference on Corrosion and Protection of Material, Corrosion Week of CEBELCOR;

1975. - Symposium of Engineering Aspects of Electrochemical Synthesis;

1976. - The first Soviet-Yugoslav Symposium on Electrochemistry in memory of academic A. M. Frumkin;

1981. - 32nd Meeting of ISE, Cavtat.

U organizaciji Međuakademijskog koordinacijskog odbora za kemijske i primijenjene kemijske znanosti, u Dubrovniku je održano i šest simpozija o elektrokemiji a od 1980.-1984.g. održana su tri Savjetovanja o koroziji i zaštiti materijala. Na sve te skupove, koji su obično održavani u prostorima bivšega Benediktinskog samostana u Svetom Jakovu u Dubrovniku, rado su dolazili Najpoznatiji svjetski elektrokemičari koji su tamo uz razmjenu znanstvenih spoznaja uživali u ozračju toga staroga povijesnog zdanja pretvorenoga u znanstveni institut. Približio je Hrvatsku svijetu dovodeći k nama vodeće svjetske znanstvenike, omogućivši im da upoznaju dosege hrvatske znanosti i vrijednosti naše kulturne i prirodne baštine.

Žarko je želio organizirati i Savjetovanje o koroziji materijala 1984., za koje je govorio da je to njegov zadnji kongres na kojem želi proslaviti svoj osamdeseti rođendan i time se oprostiti od znanstvenog rada i povući u pravu mirovinu. Nažalost, profesor Karšulin nije dočekao taj oproštaj. Savjetovanje o koroziji: „In memoriam profesor Karšulin“ održano je nekoliko mjeseci kasnije.

Profesor Miroslav Karšulin bio je oduševljeni znanstveni radnik koji je umio i u svojih suradnika pobuditi ljubav za istraživački rad i nesebično im prenosio svoje neizmjereno znanje. Imao je puno ideja i uvijek je pronalazio lucidna rješenja pri njihovom ostvarivanju.

#### Literatura:

1. Edicija: Istaknuti profesori: MIROSLAV KARŠULIN, O stotoj obljetnici rođenja, Zagreb 2004. Izvodi iz tekstova autora: B. Kunst, O. Šarc-Lahodny i E. Stupnišek-Lisac.
2. M. Kaštelan – Macan: VIZIONARI, Kemijsko-inženjerskog studija, Zagreb 2004.

*Tekst sastavila prof.dr.sc. Ema Stupnišek-Lisac*

---

## SADRŽAJ

Šebojka Komorsky-Lovrić: UVODNA RIJEČ

Ema Stupnišek-Lisac: O MIROSLAVU KARŠULINU ..... iii

### USMENA IZLAGANJA MLADIH ELEKTROKEMIČARA (ISE-SSRSE)

**Elektrokemijska impedancijska spektroskopija: prednosti i nedostaci** ..... 1

*Katja Magdić, Višnja Horvat-Radošević, Krešimir Kvastek*

**Elektrokemijske metode u optimiranju biokompatibilnih površina metalnih implantata u realnim fiziološkim uvjetima: depozicija hidroksiapatita na Nitinol** ..... 2

*Jozefina Katić, Mirjana Metikoš-Huković*

**Elektrokemijska sinteza grafen oksid/polipirol kompozita za uporabu kod aktivnih materijala u superkondenzatorima** ..... 4

*Gabrijela Ljubek, Marijana Kraljić Roković*

**Ispitivanje elektrokemijskih svojstava ((1E)-1-N-[[4-(4-[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi)butoksi]fenil]metiliden}benzen-1,2-diamina uporabom cikličke i diferencijalne pulsne voltmetrije** ..... 5

*Martina Medvidović-Kosanović, Tomislav Balić, Magdalena Gavran, Ivana Grubeša*

**Voltametrijska karakterizacija kompleksa bakra(II) s cisteinom i histidinom** ..... 6

*Sonja Pavković, Marina Mlakar*

**Voltametrijski pogled na specijaciju željeza u vodenoj otopini L-asparaginske kiseline** ..... 7

*Petra Vukosav*

**Elektrokemijsko određivanje metala u tragovima u prirodnim vodama: osjetljivost, preciznost i točnost** ..... 8

*Ana-Marija Cindrić*

**Molekulski tiskani polimeri za analizu policikličkih aromatskih ugljikovodika** ..... 10

*Abra Penezić, Blaženka Gašparović, Sabine Szunerits*

**Karakterizacija organske tvari u moru pomoću normalizirane površinske aktivnosti** 11

*Ana Cvitešić, Jelena Dautović, Vjeročka Vojvodić*

**Elektrokemijsko ispitivanje sezonskih promjena površinski aktivnih tvari aerosola s urbanog područja Zagreba** ..... 13

*Kristijan Vidović, Silvije Davila, Ranka Godec, Palma Orlović-Leko, Sanja Frka*

---

## **POSTERSKA PRIOPĆENJA NA 4. DANU ELEKTROKEMIJE**

<b>Zaštita od korozije u morskoj vodi samoorganizirajućim monoslojevima stearinske kiseline</b> .....	15
<i>Zana Hajdari, Katarina Marušić, Helena Otmačić Čurković</i>	
<b>Priprava kompozita vodljivi polimer/Nafion® za konstrukciju savitljivih superkondenzatora</b> .....	17
<i>Bruno Burmas, Marino Gergorić, Manuel Šarić, Zoran Mandić, Marijana Kraljić Roković</i>	
<b>Određivanje kapacitivnih svojstava kompozita MnO<sub>2</sub>/ugljikove nanocijevi</b> .....	18
<i>Nedjeljko Šešelj, Suzana Sopčić, Mirjana Kraljić Roković</i>	
<b>Elektrokemijska modifikacija GC elektroda: Modeliranje i interpretacija impedancijskih spektara</b> .....	19
<i>Višnja Horvat-Radošević, Katja Magdić, Krešimir Kvastek</i>	
<b>Theory of square-wave voltammetry of two electrode reactions coupled by reversible chemical reaction</b> .....	20
<i>Šebojka Komorsky-Lovrić, Milivoj Lovrić</i>	
<b>Teorija alternativne diferencijalne pulsne voltametrije</b> .....	22
<i>Dijana Jadreško</i>	
<b>Miješani kompleksi esencijalnih metala (Fe, Cu) s aminokiselinama kao ligandima</b> ...	24
<i>Marina Mlakar, Petra Vukosav, i Sonja Pavković</i>	
<b>ECDSOFT – ElectroChemistry Data SOFTware - program za obradu mjernih podataka</b> .....	26
<i>Dario Omanović, Ivanka Pižeta</i>	
<b>Elektrokemijsko određivanje parametara kapaciteta kompleksiranja metala u morskoj vodi - rezultati međunarodne poredbene vježbe</b> .....	28
<i>Ivanka Pižeta, Dario Omanović, Sylvia Sander</i>	
<b>Primjena elektrokemijskih metoda u uzorcima vode iz složenih prirodnih sustava Bočate blatine na Mljetu</b> .....	30
<i>Vlado Cuculić, Slađana Strmečki Kos, Marta Plavšić</i>	

**USMENA IZLAGANJA MLADIH ELEKTROKEMIČARA**

(4<sup>th</sup> ISE Satellite Regional Symposium on Electrochemistry)

---

## **Elektrokemijska impedancijska spektroskopija: prednosti i nedostaci**

Katja Magdić, Višnja Horvat-Radošević, Krešimir Kvastek  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb  
kmagdic@irb.hr

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, je vrlo moćna, brza i nedestruktivna *in situ* tehnika koja se koristi za karakterizaciju različitih sustava i procesa. Jedinstvena prednost EIS-a leži u mogućnosti da je unutar jednog mjerenja moguće separirati i okarakterizirati različite procese koji se odvijaju unutar ispitivanog sustava. Tako dobiveni rezultati sadrže sve informacije o ispitivanom sustavu i predstavljaju njegov jedinstveni „otisak prsta“. Međutim, problem nastaje prilikom interpretacije dobivenih rezultata. Vrlo često se, naime, događa da se primjenom različitih kombinacija elemenata u modeliranju električnim ekvivalentnim krugovima, dobivaju jednako dobri rezultati prilagodbe. Taj problem može se uočiti i kod primjene EIS-a u karakterizaciji različitih ugljikovih elektroda. Iz tog razloga na primjeru staklaste ugljikove elektrode pokazano je koliko je put do dobivanja statistički i interpretabilno smislenih rezultata prilagodbe kompleksan te koji sve kriteriji moraju biti zadovoljeni da bi se rezultati prilagodbe mogli smatrati zadovoljavajućima.

---

## Elektrokemijske metode u optimiranju biokompatibilnih površina metalnih implantata u realnim fiziološkim uvjetima: depozicija hidroksiapatita na Nitinol

Jozefina Katić, Mirjana Metikoš-Huković  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb  
jkatic@fkit.hr

Za izradu metalnih implantnih materijala najčešće se koriste: (i) nehrđajući čelici, (ii) kobalt-kromove slitine, (iii) titanij i titanijeve legure. Osnovni uvjet za njihovu ugradnju u agresivni biookoliš ljudskog tijela je visoki stupanj korozijske otpornosti, koja je ključni čimbenik biokompatibilnosti. Stoga se reaktivne površine metalnih implantata modificiraju različitim prevlakama, kao što su npr. anorganski (oksidni filmovi), organski (samoorganizirajući filmovi molekula fosfonske kiseline) i biokeramički filmovi (prevlake kalcijevih fosfata) i dr.<sup>1-3</sup>

U istraživanju korozijske otpornosti metalnih implantnih materijala primjenjuju se elektrokemijske metode budući da su procesi degradacije implantata u agresivnom biookolišu tkivnih tekućina elektrokemijske prirode. U ovom radu elektrokemijske metode su korištene i za: (i) formiranje prevlaka hidroksiapatita (HA) na Nitinolu, kao i za (ii) karakterizaciju korozijske otpornosti modificirane površine Nitinola u *in vitro* uvjetima realne primjene.

Nitinol, približno ekvivalentna legura nikla i titanija, upotrebljava se u kardio-vaskularnoj kirurgiji, ortodontici i ortopediji zbog svojstva "pamćenja" oblika i superelastičnosti. Iako Nitinol posjeduje dobru korozijsku otpornost u fiziološkom okruženju pripisanu spontano formiranom TiO<sub>2</sub> filmu,<sup>2</sup> tijekom dugotrajnog izlaganja agresivnom biookolišu dolazi do otpuštanje alergenih/toksičnih Ni<sup>2+</sup> iona. Stoga je u ovom radu, površina Nitinola modificira prevlakama HA,<sup>3-5</sup> koji pokazuje visoku osteokonduktivnost i bioaktivnost (temeljeno na biokompatibilnosti s kostima, potiče rast koštanih stanica i ubrzava sraštanje tkiva s implantatom).<sup>6</sup>

Prevlake HA deponirane su na površinu Nitinola dvo-stupanjskim postupkom, u kojem je prvi korak katodna potenciostatska depozicija bruskitita (CaHPO<sub>4</sub> × 2 H<sub>2</sub>O) iz otopine koja sadrži Ca<sup>2+</sup> i H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ione (pH = 5). Drugi korak je transformacija elektrodeponiranog filma u hidroksiapatit: (i) u alkalnom mediju (NaOH) i (ii) u simuliranoj fiziološkoj otopini (Hanksova otopina).

Morfološka i strukturna svojstva, kemijski sastav i barijerna svojstva dobivenih prevlaka diskutirani su na temelju rezultata: visoko rezolucijske pretražne elektronske mikroskopije



---

(SEM), energijski disperzivne spektroskopije X-zrakama (EDS), difrakcije rendgenskim zrakama (XRD), fotoelektronske spektroskopije X-zraka (XPS) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

Potencijalom-potpomognuta depozicija osigurava formiranje prevlaka HA jednolike morfologije, željene strukture i kemijskog sastava na geometrijski složenim i poroznim površinama implantata. Elektrodepozicija i tretman HA prekursora na površinu Nitinola u simuliranoj fiziološkoj otopini, u *in vitro* uvjetima, rezultiraju formiranjem korozijski otpornih/biokompatibilnih i bioaktivnih HA prevlaka.

Literatura:

1. Ž. Petrović, J. Katić, M. Metikoš-Huković, H. Dadafarin, S. Omanović, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) 159-165.
2. M. Metikoš-Huković, J. Katić, I. Milošev, *J. Solid State Electrochem.* **16** (2012) 2503-2513.
3. J. Katić, M. Metikoš-Huković, R. Babić, M. Marciuš, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** (2013) 1394-1408.
4. J. Katić, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *J Appl. Elctrohem.* **44** (2014) 87-96.
5. J. Katić, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *ECS Trans.* **53** (2013) 83-93.
6. B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (Ed.): *Biomaterials: Science: An Introduction to materials in medicine*, Elsevier, 2004.

---

## Elektrokemijska sinteza grafen oksid/polipirol kompozita za uporabu kod aktivnih materijala u superkondenzatorima

Gabrijela Ljubek<sup>1</sup>, Marijana Kraljić Roković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb  
gslavic@rgn.hr

Grafen je materijal, koji zbog svojih izuzetnih svojstava, u posljednjih nekoliko godina sve više privlači pažnju znanstvenika. Njegova velika električna vodljivost te odlična mehanička čvrstoća i kemijska stabilnost omogućuju mu primjenu u superkondenzatorima, sensorima, solarnim ćelijama, ultra-brzim tranzistorima i zaslonima osjetljivim na dodir.<sup>1</sup> Ukoliko se grafen primjenjuje u superkondenzatorima, koristi se kao aktivni elektrodni materijal i to najčešće u kombinaciji s materijalima poput vodljivih polimera i metalnih oksida. Na taj način dobiveni specifični kapaciteti su znatno veći u odnosu na kapacitet čistog vodljivog polimera ili metalnog oksida.<sup>2</sup> Pokazano je da i oksidirani oblik grafena, grafen oksid (GO), pozitivno utječe na svojstva aktivnih materijala u superkondenzatorima.<sup>3</sup>

U ovom radu različitim metodama sinteze dobiven je GO, a zatim su elektrokemijskom sintezom dobiveni kompoziti GO/polipirol, s ciljem određivanja i usporedbe njihovih svojstava. Postupak sinteze GO proveden je kemijskom i elektrokemijskom metodom. Kemijskim putem GO je pripremljen korištenjem Staudenmaierove metode,<sup>4</sup> a elektrokemijskim putem polarizacijom grafita u 0.01 M otopini natrijevog dodecilbensulfonata, pri čemu dolazi do interkalacije dodecilbensulfonata i raslojavanja grafita. Kompozitni filmovi koji se sastoje od GO i polipirola su pripremljeni elektrokemijskom polimerizacijom iz 0.1 mol dm<sup>-3</sup> vodene otopine pirola koja sadrži odgovarajuću količinu GO. Dobiveni produkti su okarakterizirani korištenjem cikličke voltametrije, FTIR spektroskopije, UV-Vis spektroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije.

### Literatura:

1. C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, *Carbon* **54** (2013) 1-21.
2. Y. Liu, H. Wang, J. Zhou, L. Bian, E. Zhu, J. Hai, J. Tang, W. Tang, *Electrochim. Acta* **112** (2013) 44-52.
3. S. Konwer, R. Boruah, S.K. Dolui, *Journal of Electronic Materials* **11** (2011) 2248-2254.
4. X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 4812-4819.

---

**Ispitivanje elektrokemijskih svojstava ((1E)-1-N-[[4-(4-[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi)butoksi]fenil]metiliden)benzen-1,2-diamina uporabom cikličke i diferencijalne pulsne voltametrije**

Martina Medvidović-Kosanović, Tomislav Balić, Magdalena Gavran, Ivana Grubeša  
Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Ulica cara Hadrijana 8/A, HR-31000 Osijek  
mmkosano@kemija.unios.hr

Ispitivana su oksido-redukcijska svojstva novosintetizirane Schiffove baze uporabom cikličke i diferencijalne pulsne voltametrije. Mjerenja su izvedena u troelektrodnoj ćeliji u nevodenom mediju pri sobnoj temperaturi, a inertna atmosfera je postignuta propuhivanjem sustava argonom visoke čistoće Ar 5 ( $\phi_{Ar} = 99,999\%$ ), prije svakog mjerenja. Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika, protuelektroda je bila platinska žica, a kao referentna elektroda je korištena Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda za nevodeni medij.

Rezultati cikličke voltametrije su pokazali da se ispitivana Schiffova baza oksidira (uočen je jedan oksidacijski strujni vrh u anodnom dijelu voltamograma na potencijalu  $E_{p,a} = 0,677$  V, a visina oksidacijskog strujnog vrha raste s povećanjem koncentracije ( $c = 1,9 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> -  $6,1 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>) i brzine promjene potencijala ( $v = 50-300$  mV/s). Diferencijalnom pulsnom voltametrijom je također uočen jedan oksidacijski strujni vrh pri  $E_{p,a} = 0,65$  V, koji se povećavao s povećanjem koncentracije ispitivane Schiffove baze.

Literatura:

1. A. Masek, E. Chrzescijanska, M. Zaborski, *Electrochim Acta* **107** (2013) 441-447.
2. S. Menati, A. Azadbakht, A. Taeb, A. Kakanejadifard, H. R. Khavasi, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **97** (2012) 1033-1040.
3. A. H. Kianfar, M. Paliz, M. Roushani, M. Shamsipur, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **82** (2011) 44-48.

## Voltametrijska karakterizacija kompleksa bakra(II) s cisteinom i histidinom

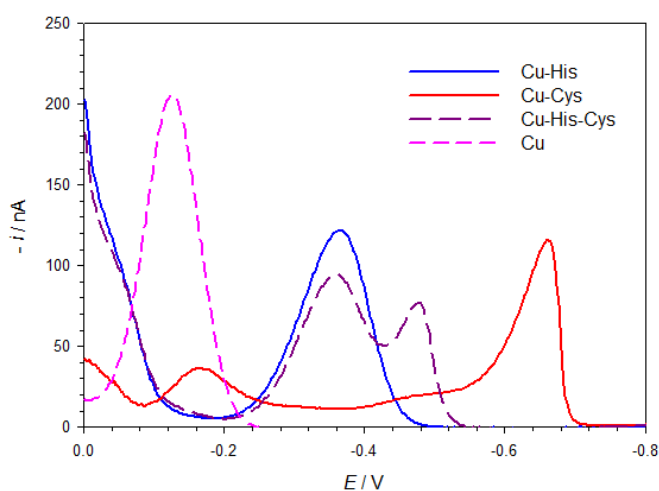
Sonja Pavković<sup>1</sup>, Marina Mlakar<sup>2</sup>

Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek; Horvatovac 102A, Zagreb

Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb

spavko@gmail.com

Bakar je esencijalan element za većinu živih organizama, kofaktor je mnogim fiziološki ključnim proteinima i enzimima, uljučujući citokrom *c*-oksidazu i Cu-Zn superoksid-dismutazu. Prema HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) principu bakar je sklon vezanju s „mekim“ ligandima što je u slaganju s opažanjem da bakar najčešće koordiniraju cistein



Slika 1. Voltamogrami redukcije bakra(II) ( $c_{Cu} = 1 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>) pri pH =6,0 (0.15 mol dm<sup>-3</sup> NaCl), bez (--) i uz prisustvo liganda: a)  $1 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> cisteina, b)  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> histidina i c)  $2 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> cisteina i  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> histidina.

dm<sup>-3</sup>,  $c_{Cys} = 1 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> i  $c_{His} = 1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> pri pH = 6.0 na vršnom potencijalu ( $E_p$ ) od -0,48 V zabilježena je redukcija miješanog kompleksa bakra (Cu(II)-Cys-His) čija se vrijednost vršnog potencijala redukcije nalazi između vrijednosti  $E_p$  kompleksa bakra s histidinom (-0,36 V) i cisteinom (-0,65 V), slika 1. Elektrodni proces redukcije miješanog kompleksa bakra s histidinom i cisteinom okarakteriziran je kao reverzibilan, uz adsorpciju reaktanta.

### Literatura:

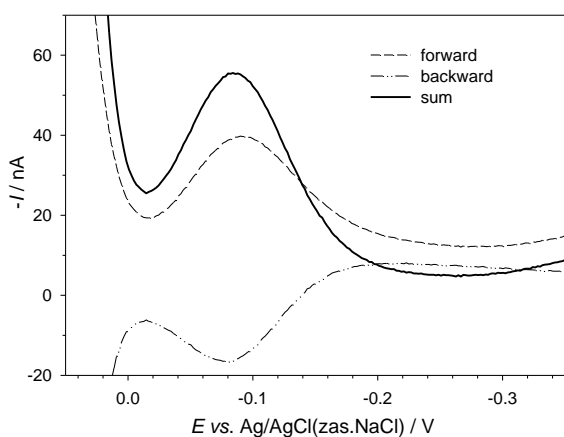
1. J. T. Rubino, K. J. Franz, *J. Inorg. Biochem.* **107** (2012) 129-143

## Voltametrijski pogled na specijaciju željeza u vodenoj otopini L-asparaginske kiseline

Petra Vukosav  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb  
petra.vukosav@irb.hr

Istraživanje kompleksa tragova metala s prirodno prisutnim organskim ligandima od velike je važnosti za razumijevanje specijacije metala u različitim prirodnim sredinama – od stanice/ tkiva u organizmima do različitih ekosustava (voda, tlo, zrak) gdje su tragovi metala prisutni u mnogim fizičko-kemijskim oblicima. Željezo spada u esencijalne tragove metala, dok L-asparaginska kiselina u grupu od 22 aminokiseline koje izgrađuju proteine te ima

važnu ulogu u aktivnim mjestima brojnih enzima.<sup>1</sup>



Slika 1. Pravokutnovoltni voltamogrami redukcije Fe(III)-Asp kompleksa u vodenoj otopini ( $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ ).  $c_{\text{Asp}} = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{Fe}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 25 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{inc}} = 2 \text{ mV}$ .

U istraživanju kompleksa željeza(III) i L-asparaginske kiseline (Asp) u vodenoj otopini primijenjena je pravokutnovoltna voltametrijska tehnika. Korišten je troelektrodni sustav: radna elektroda bila je statična živina kap, referentna Ag/AgCl(zas.NaCl), a pomoćna štapić od staklastog ugljika. Uz  $c_{\text{Fe}} = (0,5-20) \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c_{\text{Asp}} = (0,01-0,4) \text{ mol dm}^{-3}$  u pH

području od 4,5 do 9,1 zabilježena je jednoelektronska redukcija Fe(III)-Asp kompleksa na vršnim potencijalima ( $E_p$ ) od  $+0,07 \text{ V}$  do  $-0,18 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (Slika 1). Elektroдна reakcija redukcije kompleksa je difuzijski kontrolirana te reverzibilna u okviru primijenjene tehnike. Ispitana je ovisnost vršne struje i potencijala voltametrijskog vala o pH, koncentraciji metala i liganda. Na temelju pomaka  $E_p$  sa pH otopine određene su kemijske vrste i pripadajuće konstante stabilnosti Fe(III)-Asp i Fe(II)-Asp kompleksa.

### Literatura:

1. S.A.A. Sajadi, *Inter. J Res. Inorg. Chem.* **1** (2011) 1-5.

---

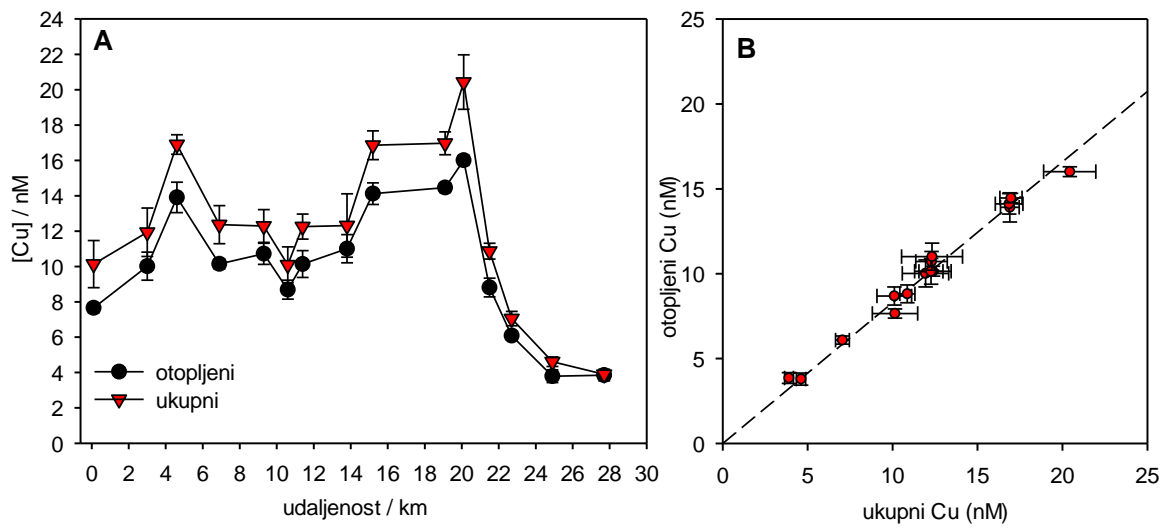
## **Elektrokemijsko određivanje metala u tragovima u prirodnim vodama: osjetljivost, preciznost i točnost**

Ana-Marija Cindrić  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb  
ablata@irb.hr

U ocjeni standarda kvalitete voda (SKV) kao kemijski parametar koristi se koncentracija otopljenih metala. Ukupna koncentracija metala indikator je onečišćenja sustava, no znatno je važnija raspodjela različitih oblika i vrsta tragova metala (TM). Koncentracije tragova metala u prirodnim vodama iznimno su niske i za njihovo mjerenje potrebno je koristiti tehnike koje imaju veliku osjetljivost, preciznost i točnost određivanja. Upravo zbog toga se za analizu TM koriste elektrokemijske tehnike s akumulacijom. One su uz osjetljivost koja seže do  $10^{-12}$  M, dovoljno selektivne da mogu istovremeno određivati više analita.

Na primjeru istraživanja distribucije tragova metala u estuariju rijeke Krke, pokazat će se primjena i prednosti korištenja voltometrije anodnog otapanja (ASV) za određivanje Zn, Cd, Pb, Cu, odnosno adsorptivne voltometrije katodnog otapanja (AdCSV) za određivanje Ni i Co.

Slika 1A pokazuje horizontalne profile koncentracija bakra izmjerenim u filtriranim (otopljena frakcija) odnosno nefiltriranim uzorcima. Uočava se sukladnost trendova dvaju profila, što uz prikazane pogreške pojedinačnih analiza ukazuje na njihovu dobru preciznost i ponovljivost. Uz nužno poznavanje područja koje se istražuje, podudarnost trendova pridonosi i „težini“ reprezentativnosti izmjerenih koncentracija za istraživane postaje. Dobra preciznost i ponovljivost voltometrijskih mjerenja može se uočiti iz relativno male razlike u koncentracijama bakra između dva trenda, a što potvrđuje i linearan odnos između koncentracija dvije frakcije (Slika 1B).



Slika 1. Horizontalna raspodjela otopljenog i ukupnog bakra u „međusloju“ estuarija rijeke Krke (A) i odnos otopljene prema ukupnoj koncentraciji bakra (B)

---

## Molekulski tiskani polimeri za analizu policikličkih aromatskih ugljikovodika

Abra Penezić<sup>1</sup>, Blaženka Gašparović<sup>1</sup>, Sabine Szunerits<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut za interdisciplinarna istraživanja, Lille, Francuska  
abra@irb.hr

Molekulski tiskani polimeri (MIP) su polimeri unutar kojih se tijekom sinteze tiskaju šupljine željenog oblika u svrhu kemijskog odvajanja spojeva, katalitičkog djelovanja ili razvoja molekulskih senzora. Ovako modificirani polimeri koriste se za detekciju mnoštva organskih molekula, uključujući između ostalih morske toksine poput okadaične i domoične kiseline, policikličke aromatske ugljikovodike (PAH) itd. PAHovi su jednostavne molekule bez specifičnih funkcionalnih skupina, te se interakcija između MIPova i PAHova temelji na hidrofobnim interakcijama, te  $\pi - \pi$  interakcijama unutar šupljina u polimeru. Polidopamin je polimer pogodan za molekulsko tiskanje; elektrokemijski se vrlo lako deponira na površinu zlatne elektrode, skupa sa molekulama ciljanog PAHa, koje se pritom ugrađuju u strukturu polimera. Nakon elektrodepozicije, molekule analita se ispiru iz polimerne matrice, te tako modificirana elektroda može služiti za detekciju PAHa. Trenutni rad fokusiran je na optimizaciji uvjeta elektrodepozicije i elektro-odepozicije polidopamina te polidopamina i molekula pirena, te karakterizaciji deponiranih filmova, dok će daljnji rad uključivati testiranje formiranog sloja u svrhu određivanja granica osjetljivosti sustava te specifičnosti za pojedine PAHove, kao i mješavine PAHova.



---

## Karakterizacija organske tvari u moru pomoću normalizirane površinske aktivnosti

Ana Cvitešić, Jelena Dautović, Vjeročka Vojvodić  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb  
ana.cvitesic@irb.hr

Organska tvar u moru kompleksna je smjesa tvari koje se međusobno razlikuju po svojstvima, sastavu i porijeklu. Većina organske tvari u moru površinski je aktivna te se adsorbira na prirodnim granicama faza (voda - atmosfera, voda - partikularni materijal, voda - biota, voda – sediment) gdje utječe na biogeokemijske procese te na prijenos mase i energije.

Fazno-osjetljiva ac voltometrija koristi se već dugi niz godina za određivanje površinski aktivnih tvari (PAT) kao kolektivnog parametra u prirodnim uzorcima. Temelji se na mjerenju adsorpcijskih efekata na površini živine elektrode. Obično se PAT ispituju u originalnim uzorcima (otopljene i partikularne površinski aktivne tvari, PAT NF) te u filtriranim uzorcima (GF/F 0.7  $\mu\text{m}$ , otopljene površinski aktivne tvari, PAT F). Za iskazivanje površinske aktivnosti odabrana je modelna površinski aktivna tvar Triton X-100. Površinski aktivne tvari (PAT) pružaju informaciju o svojstvima prisutne organske tvari.

Ukupno prisutna organska tvar u otopljenoj i partikularnoj frakciji ispituje se metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije sa nedisperznom infracrvenim detektorom. Ova metoda daje nam informaciju o ukupnom sadržaju otopljenog i partikularnog organskog ugljika (DOC, POC) prisutnom u uzorku.

Ispitivanja odnosa DOC i PAT u uzorcima morske vode u različitim sezonama i na različitim postajama pokazala su da se korelacije između površinske aktivnosti i sadržaja DOC nalaze u širokom rasponu vrijednosti (0.1 - 0.9). Iz tog razloga napravljene su usporedbe s modelnim PAT koje su reprezentativne za prirodno prisutnu organsku tvar u moru. Uz T-X-100 (MW~0.6 kDa) površinska aktivnost ispitivana je za fulvičnu kiselinu (MW~20 kDa), polisaharid T-500 dekstran (MW~500 kDa) i makromolekularni ksantan velike molekularne mase (~2000 kDa).

Površinska aktivnost modelnih površinski aktivnih tvari određena je iz kalibracijske krivulje za T-X-100. Tako dobivene vrijednosti površinske aktivnosti modelnih PAT normalizirane su s pripadajućim sadržajem organskog ugljika.

Za sve modelne površinski aktivne tvari određene su normalizirane površinske aktivnosti

$$\text{NPA} = \text{PAT (eq. T-X-100)}/\text{DOC}$$

---

i kreću se u rasponu vrijednosti od 1.54 – 0.04.

Iz površinske aktivnosti i sadržaja organskog ugljika mjerenih uzoraka u grafu s ucrtanim NPA modelnih PAT dodatno se karakterizira organska tvar u moru.

Literatura:

1. B. Ćosović, V. Vojvodić, *Electroanalysis* **10** (1998) 429-434.
2. V. Vojvodić, *Određivanje i karakterizacija organske tvari u prirodnim vodama*, doktorska disertacija, Zagreb, 1991.

---

## Elektrokemijsko ispitivanje sezonskih promjena površinski aktivnih tvari aerosola s urbanog područja Zagreba

Kristijan Vidović<sup>1</sup>, Silvije Davila<sup>2</sup>, Ranka Godec<sup>2</sup>, Palma Orlović-Leko<sup>1</sup>, Sanja Frka<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

<sup>2</sup>Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksavreska c. 2, Zagreb

<sup>3</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb

Suspendirane čvrste čestice u zraku ili atmosferski aerosoli utječu na kvalitetu zraka, ljudsko zdravlje te Zemljinu klimu obzirom da direktno raspršuju i absorbiraju sunčevo zračenje, sudjeluju u brojnim kemijskim procesima u atmosferi te prijenosu zagađivala atmosferskim putem. Njihova se veličina kreće u rasponu od 0.002 do 100  $\mu\text{m}$ . Aerosoli sadrže znatnu količinu organske tvari koja u atmosferu dopijeva iz primarnih antropogenih (industrija, promet, spaljivanje otpada) i biogenih izvora (more, tlo, vegetacija), ili nastaje fotokemijskim transformacijama prekursora u atmosferi. Značajna frakcija (30-80%) u vodi topljivog organskog materijala aerosola (*engl.* water-soluble organic carbon - WSOC) predstavlja kompleksnu smjesu tvari velike molekulske mase. Ta skupina spojeva pokazuje sličnost s prirodnim humusnim materijalom i njegovim fizikalno-kemijskim svojstvima te se stoga naziva tvarima „sličnim humusnim“ (HULIS). Površinski aktivne tvari (PAT) ili surfaktanti predstavljaju najreaktivniji dio organske tvari različitih prirodnih sastavnica okoliša koje se akumuliraju na granicama faza te su tako važni konstituenti i atmosferskih čestica. Oni mogu utjecati na površinsku napetost granice faza čestica-zrak te modificirati kritičnu supersaturaciju potrebnu za aktivaciju čestica aerosola u početnoj fazi formacije oblaka. Ispitivanja porijekla, distribucije, svojstava i koncentracija prisutnih PAT u atmosferskim aerosolima prijeko su potrebna da bi se dobila saznanja o njihovoj specifičnoj ulozi u zaštiti zraka te kratkoročnom i dugoročnom utjecaju na kvalitetu života i zdravlje ljudi posebno u urbanim sredinama.

Elektrokemijske metode predstavljaju jednostavni način kvalitativne i kvantitativne karakterizacije PAT, a temelje se na mjerenju promjene kapaciteta električnog dvosloja na površini živine elektrode. U određivanju PAT voltametrijom izmjenične struje mjeri se i baždari promjena kapacitetne struje na određenom potencijalu za različite modelne tvari. Biti će prikazana usporedba adsorpcijskih svojstava dobivenih za prirodne uzorke aerosola s onima dobivenima za različite modelne tvari relevantne za prirodne aerosole uključujući izolirani prirodni HULIS, s ciljem boljeg razumijevanja prirode dominantnog u vodi topljivog površinski aktivnog materijala aerosola. Biti će prikazana promjena koncentracije ukupnog

---

površinski aktivnog materijala u odnosu na njegov anionski udio. Dodatno će biti razmatran utjecaj PAT aerosola na odvijanje redukcije elektrokemijskih proba kao što su ioni kadmija i olova da bi se dobila saznanja o njihovoj strukturi i permeabilnosti na površini elektrode. Ovakav pristup ispitivanju atmosferskog aerosola biti će prikazan po prvi puta na jednogodišnjim uzorcima sakupljenima tijekom različitih sezona na urbanom području grada Zagreba.

**POSTERSKA PRIOPĆENJA NA 4. DANU ELEKTROKEMIJE**

## Zaštita od korozije u morskoj vodi samoorganizirajućim monoslojevima stearinske kiseline

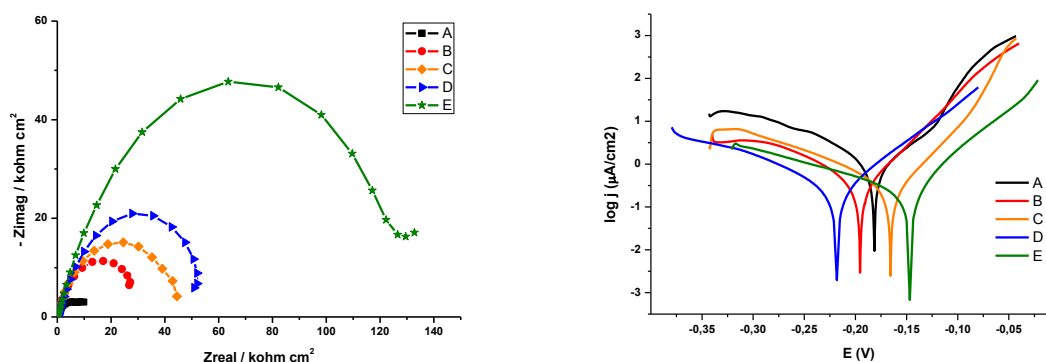
Zana Hajdari, Katarina Marušić, Helena Otmačić Čurković  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb  
zhajdari@fkit.hr

Morska voda je korozivan medij koji agresivno djeluje na površinu brojnih konstrukcija koje su joj izložene. Zbog toga se one štite različitim tehnikama zaštite od korozije. Pri tome je važno da postupci i tvari koje se koriste ne djeluju štetno na morski ekosustav. Jedna od mogućnosti zaštite je modifikacija metalne površine tankim filmom organskih molekula koji sprječava izravan kontakt metalne površine s vodom i agresivnim ionima.

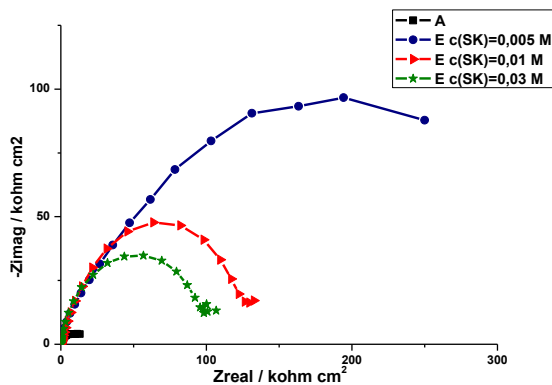
Cilj ovog rada je ispitati mogućnost zaštite legure bakra i nikla (Cu70-Ni30) samoorganizirajućim monoslojem stearinske kiseline. Istraživanja su provedena u dva dijela – najprije je optimiran postupak pripreme monosloja kod jedne koncentracije stearinske kiseline, a potom je ispitan utjecaj koncentracije stearinske kiseline na zaštitna svojstva monosloja. Ispitivanja su provedena u 3 % NaCl-u elektrokemijskim metodama, a sastav i struktura površine prije nakon izlaganja kloridnom mediju analizirani su spektroskopskim metodama.

Tablica 1. Optimiranje postupka pripreme monosloja

UZORCI	A	B	C	D	E
NAČIN PRIPREME	24h zrak, 25°C	24h zrak, 25°C + 20h SK, 25°C	24h zrak, 25°C + 20h SK, 40°C + 3h peč, 50°C	24h zrak, 25°C + 20h SK, 40°C + 5h peč, 50°C	24h zrak, 80°C + 20h SK, 40°C + 5h peč, 50°C



Slika 1. Rezultati elektrokemijskih mjerenja na uzorcima dobivenim različitim načinom pripreme



Slika 2. Rezultati elektrokemijskih mjerenja dobiveni ispitivanjem utjecaja koncentracije

Iz rezultata dobivenih elektrokemijskim i spektroskopskim metodama može se zaključiti da je način pripreme E uzorka optimalan način pripreme te da pruža najbolju zaštitu od korozije, što je potvrđeno i rezultatima dobivenim pri različitim koncentracijama stearinske kiseline.

Također, utvrđeno je da monosloj stearinske kiseline pokazuje dobra zaštitna svojstva čak i nakon duljeg stajanja u NaCl.

Zahvala: Ovi materijali temelje se na radu koji je financirala Nacionalna zaklada za znanost, visoko školstvo i tehnologijski razvoj Republike Hrvatske pod brojem 09.01/253.

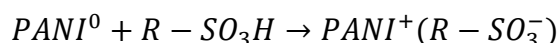
---

## Priprava kompozita vodljivi polimer/Nafion<sup>®</sup> za konstrukciju savitljivih superkondenzatora

Bruno Burmas, Marino Gergorić, Manuel Šarić, Zoran Mandić, Marijana Kraljić Roković  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb  
mkralj@fkit.hr

Svrha ovog rada bila je pripremiti superkondenzator u kojem polimerni materijali imaju ulogu aktivnog materijala i elektrolita te odabrati podlogu na koju se nanosi aktivni materijal, a koja osigurava dobru vodljivost i savitljivost. Ovakav tip elektrokemijskog spremnika i pretvornika energije može biti značajan za primjenu kod savitljivih zaslona, savitljivih fotonaponskih ćelija te za ugradnju u funkcionalnu odjeću.<sup>1</sup>

Kao aktivni materijal za izradu superkondenzatora korišten je kompozitni sloj u kojem je polianilin (PANI) dopiran sa sulfonskim skupinama na lancu Nafiona<sup>®</sup>, a UV-Vis spektrometrijom je potvrđeno da je moguće provesti dopiranje vodljivog polimera kiselim sulfonskim skupinama Nafiona<sup>®</sup> prema sljedećoj jednadžbi:



Naime, neophodan uvjet za elektroaktivnost polianilina je kiseli medij što može biti otežavajuća okolnost prilikom njegove primjene u praksi. Stoga dopiranje sulfonskim skupinama Nafiona<sup>®</sup> znatno poboljšava primjenska svojstva vodljivog polimera. Kao osnovni elektrolit pri izvedbi superkondenzatora upotrijebljena je Nafionska membrane. Ispitivanja su provedena korištenjem cikličke voltometrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i kronoamperometrije. Superkondenzator je pokazao značajnu stabilnost svojstava unutar 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja kod konstantne struje. Vrijednost specifičnog kapaciteta je iznosila 68 F g<sup>-1</sup>, a specifična energija od 4,5 W s g<sup>-1</sup>. Dobivene vrijednosti su nešto niže u odnosu na vrijednosti zabilježen pri korištenju kloridne kiseline međutim sama konstrukcija uređaja i njegova primjenska svojstva znatno su poboljšana.

### Literatura:

1. Y.C. Chen, Y.K.Hsu, Y.G.Lin, Y.K Lin, Y.Y. Horng, L.C. Chen, K.H. Chen, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 7124-7130.



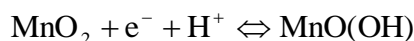
---

## Određivanje kapacitivnih svojstava kompozita MnO<sub>2</sub>/ugljkove nanocijevi

Nedjeljko Šešelj, Suzana Sopčić, Marijana Kraljić Roković  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb  
mkralj@fkit.hr

Posljednjih godina MnO<sub>2</sub> zauzima značajno mjesto među materijalima koji se istražuju kao potencijalni aktivni materijali u superkondenzatorima.<sup>1</sup> U nizu radova je pokazano da se korištenjem MnO<sub>2</sub> mogu dobiti veliki specifični kapaciteti što znači da ovi materijali mogu u kratkom vremenu uskladištiti velike količine energije, a to je zapravo glavna odlika superkondenzatora. Dodatan razlog zašto je MnO<sub>2</sub> zanimljiv je činjenica da je jeftin, ekološki prihvatljiv te se u prirodi nalazi u velikim količinama.

Tijekom redoks reakcije MnO<sub>2</sub> odvija se kontinuirani prijelaz elektrona između stanja Mn<sup>3+</sup> i Mn<sup>4+</sup> u suglasnosti s slijedećom redoks reakcijom:



Prijelaz elektrona je praćen interkalacijom/deinterkalacijom protona ili kationa u strukturu MnO<sub>2</sub>. Nužan uvjet za korištenje ovog materijala u superkondenzatorima je reverzibilnost navedene redoks reakcije te dobra elektronska i ionska provodnost.

Nedostatak MnO<sub>2</sub> je njegova slaba elektronska provodnost pa ga je neophodno kombinirati s drugim dobro vodljivim materijalima. Stoga, dodatak ugljikovih nanocijevi može značajno poboljšati električnu provodnost, a uz to prisutnost nanocijevi osigurava poroznu strukturu materijala što olakšava interkalaciju/deinterkalaciju kationa.

U ovom radu provedeno je ispitivanje kapacitivnih svojstava kompozita MnO<sub>2</sub>/ugljkove nanocijevi u dva različita elektrolita, MnCl<sub>2</sub> i NaCl. Prilikom ispitivanja uzoraka korištena je metoda cikličke voltometrije, kvarc kristalna nanovaga i elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

Literatura:

1. D. Belanger, T. Brousse and J. W. Long, *The electrochem. Soc. Interface* **1** (2008) 49-52.

---

## Elektrokemijska modifikacija GC elektroda: Modeliranje i interpretacija impedancijskih spektara

Višnja Horvat-Radošević, Katja Magdić, Krešimir Kvastek  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb  
vhorvat@irb.hr

Dobro poznati problem višeznačnosti u modeliranju i interpretaciji rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije<sup>1,2</sup> pokazao se i tokom analize impedancijskih spektara, IS-a, elektroda staklastog ugljika, GC, mjerenih u otopini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i polarizabilnom području potencijala. Prisutnost više od jednog relaksacijskog vremena, opažena u IS-ima nemodificiranih i elektrokemijski modificiranih GC elektroda, interpretirana je pomoću koncepta prostorne nehomogenosti i formacijom morfološki različitih dijelova površine, uključujući ravne, hrapave i porozne dijelove.<sup>3</sup> Postupnom elektrokemijskom modifikacijom putem anodne oksidacije i naknadne redukcije GC elektroda, dolazi ne samo do postupne indukcije površinskih grupa koje sadrže kisik, PGO, na rubnim (edge) dijelovima, nego i do postupne promjene omjera od dominacije ravnih, do dominacije poroznih dijelova površine. Poroznošću uzrokovano povećanje totalne površine je uz pseudo-kapacitet nastao brzom redoks reakcijom elektroaktivnih PGO, glavni razlog značajnog povećanja kapaciteta elektrokemijski modificiranih GC elektroda kao i njihove moguće upotrebe u superkondenzatorima.<sup>4</sup>

### Literatura:

1. M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, J. Willey & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
2. J.R. Macdonald, *J. Phys. Condens. Matter*, **24** (2012) 175004.
3. K. Magdić, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, *Electrochim. Acta*, **117** (2014) 310-321.
4. B.E. Conway: *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Pub., New York, 1999.

---

## Theory of square-wave voltammetry of two electrode reactions coupled by reversible chemical reaction

Šebojka Komorsky-Lovrić, Milivoj Lovrić  
„Ruđer Bošković“ Institute, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb  
slovric@irb.hr

Two electrode reactions are coupled by a chemical reaction if the product of the first electrode reaction is the reactant of chemical reaction and the product of the latter is a reactant of the second electrode reaction.<sup>1</sup> This mechanism is marked by the acronym ECE. In this communication the following reactions are investigated:



It is assumed that the compound  $X^-$  is present in great excess, so that the variation of its concentration can be neglected. If both electrode reactions (1) and (3) are fast and reversible, square-wave voltammograms of the ECE mechanism depend on the difference in standard potentials  $E_{B/A}^0$  and  $E_{D/C}^0$  and on the dimensionless constant  $K_1$ , which is the product of the equilibrium constant of chemical reaction (2) and the concentration of compound  $X^-$ . For equal standard potentials the responses are split in two peaks if either  $K_1 > 100$  or  $K_1 < 0.01$ .

If  $K_1 > 100$  and  $E_{D/C}^0 = E_{B/A}^0$ , the separation between the first and the second peak depends linearly on the logarithm of  $K_1$ . This is shown on the right hand side of Fig. 1. The slope of the straight line 2 is  $\Delta E_{p,1}/\Delta \log K_1 = -2.3RT/F$ . It is caused by the chemical reaction that consumes the immediate product  $B^+$  of the first electrode reaction. The potential of the second peak tends to  $E_{D/C}^0$  as  $K_1$  increases because the concentration of the second reactant  $C$  becomes independent of  $K_1$  under this condition. The peak currents  $\Delta\Phi_{p,1}$  and  $\Delta\Phi_{p,2}$  of these responses are equal and tend to 0.7520, which corresponds to one electron transfer. The left hand side of Fig. 1 is symmetrical with the right one. The first peak potential tends to  $E_{B/A}^0$  because the concentration of product  $B^+$  does not depend on  $K_1$  and the second peak potential depends linearly on the logarithm of  $K_1$  with the slope  $\Delta E_{p,2}/\Delta \log K_1 = -2.3RT/F$  (see the straight line 3 in Fig. 1). The latter is caused by the diminished concentration of  $C$ . Similar relationship between peak potential and the logarithm of ligand concentration appears in voltammetry of labile metal complexes. The net peak currents of two peaks are equal and

become independent of  $K_1$  if it is smaller than  $10^{-3}$ . Within the interval  $-2 < \log K_1 < 2$  the response is a single peak with the maximum at  $E_{D/A}^0$ . For this reason the peak potential is linear function of the logarithm of  $K_1$ , with the slope  $\Delta E_p / \Delta \log K_1 = -2.3RT/2F$  (see the straight line 1 in Fig. 1). The net peak current is the highest if  $K_1 = 1$  and decreases if either  $K_1 > 1$  or  $K_1 < 1$ . The maximum value  $\Delta\Phi_p = 1.5041$  is smaller than 1.9115 because the condition  $E_{D/C}^0 \ll E_{B/A}^0$  is not satisfied. The decreasing of  $\Delta\Phi_p$  is caused by the gradual separation of two peaks. Before the two net peaks appear, the forward and backward components of the single peak start to separate. If  $0.2 \leq K_1 \leq 5$  the difference between peak potentials of forward and backward components is 10 mV. Outside this range the forward component is in maximum at the potential that is higher than the net peak potential, while the potential of minimum of backward component is lower than the net peak potential.

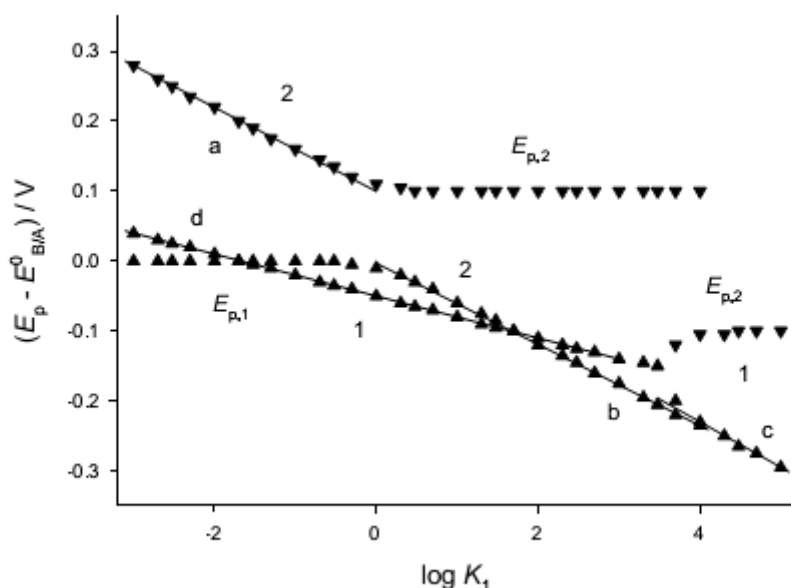


Figure 1. SWV of reversible ECE mechanism. Dependence of peak potentials on the logarithm of dimensionless equilibrium constant of chemical reaction.

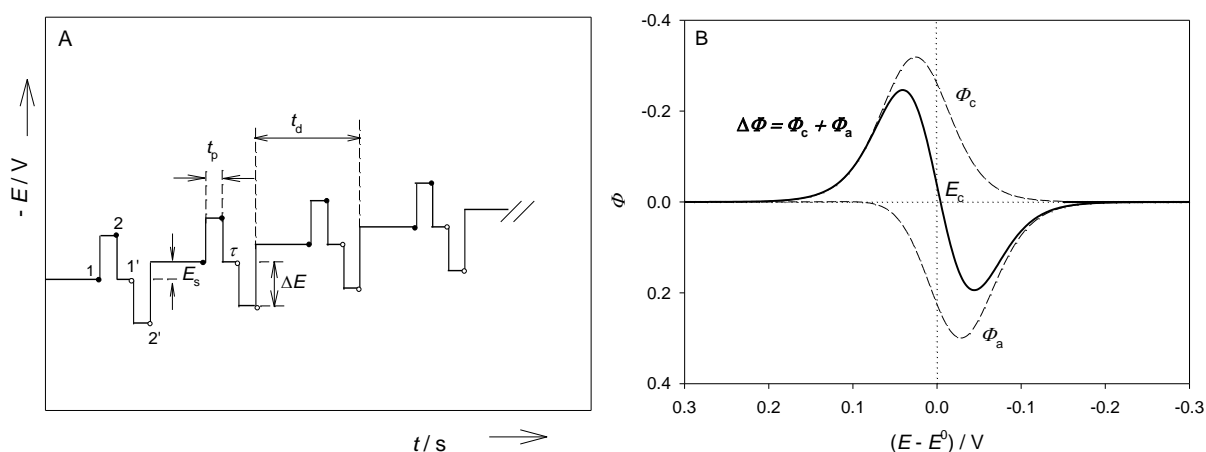
#### References:

1. Š. Komorsky-Lovrić and M. Lovrić, *Anal. Bioanal. Electrochem.* **5** (2013) 291-304.

## Teorija alternativne diferencijalne pulsne voltametrije

Dijana Jadreško  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb  
djadresko@irb.hr

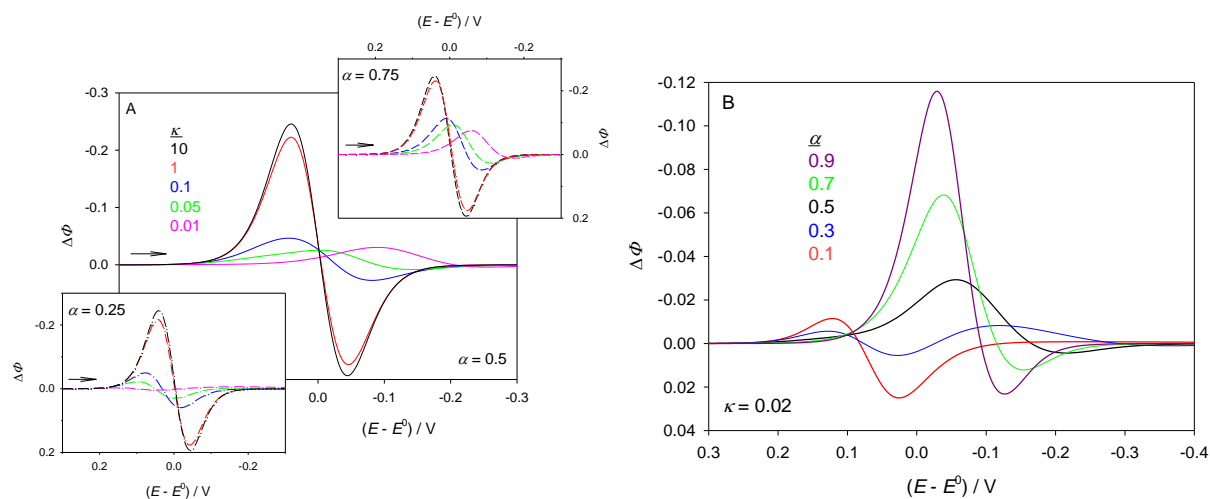
Korištenjem matematičkih/računalnih programa razvijena je metoda simulacije alternativne diferencijalne pulsne voltametrije (ADPV). Osnovna karakteristika navedene tehnike je signal pobude koji se sastoji od kontinuirane stepenaste rampe na koju se superponiraju parovi katodnih i anodnih pulsova potencijala (slika 1A). Takva pobuda, zajedno sa načinom mjerenja struje, omogućuje nižu granicu detekcije, bolju rezoluciju i osjetljivost ADPV signala<sup>1,2</sup> te bržu (elektro)analizu.



Slika 1. A) Signal pobude u ADPV. B) Teorijski ADPV odziv za jednostavnu reverzibilnu elektrodnu reakciju (zajedno sa diferencijalnim pulsним „katodnim“ ( $\Phi_c$ ) i „anodnim“ ( $\Phi_a$ ) voltamogramima).  $E_{st} = 0.3 \text{ V vs. } E^0$ ,  $E_s = -2 \text{ mV}$ ,  $n = 1$ ,  $t_d = 0.3 \text{ s}$ ,  $t_p = 50 \text{ ms}$ ,  $\tau = 50 \text{ ms}$ ,  $\Delta E = \pm 50 \text{ mV}$ .  $\Phi = i(\pi t_p)^{1/2}(nFSc_{ox}^*D^{1/2})^{-1}$

Neto ADPV odziv sastoji se od dva vrha na suprotnim stranama osi potencijala: katodnog nakon kojeg odmah slijedi anodni, a karakteriziran je *crossing* potencijalom,  $E_c$  (potencijal kod kojeg  $I_c \rightarrow I_a$ , i obrnuto) (slika 1B).

Ispitane su teorijske mogućnosti primjene alternativne diferencijalne pulsne voltametrije za proučavanje reverzibilnosti i kinetike procesa prijenosa elektrona, u uvjetima linearne difuzije. Pokazano je da oblik/simetrija i položaj ADPV signala snažno ovise o vrijednostima kinetičkih parametara ( $\kappa$ ,  $\alpha$ ) (slika 2).



Slika 2. Utjecaj bezdimenzijskog kinetičkog parametra,  $\kappa$ , A) te koeficijenta prijelaza elektrona,  $\alpha$ , u slučaju ireverzibilne elektrodne reakcije ( $\kappa = 0.02$ ) B) na teorijske ADP- voltamograme. Ostali parametri kao na slici 1.  $\Phi = i(\pi t_p)^{1/2}(nFSc_{ox}^*D^{1/2})^{-1}$

#### Literatura:

1. R. K. Zlatev, M. S. Stoytcheva, B. V. Salas, J.-P. Magnin, P. Ozil, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 1699-1706.
2. J. A. Valera, R. Zlatev, M. S. Stoytcheva, B. Valdez, M. Carrillo, *ECS Trans.* **28** (2010) 99-108.

---

## Miješani kompleksi esencijalnih metala (Fe, Cu) s aminokiselinama kao ligandima

Marina Mlakar<sup>1</sup>, Petra Vukosav<sup>1</sup>, Sonja Pavković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb

<sup>2</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet (Kemijski odsjek), Horvatovac 102A, 10 000 Zagreb  
mlakar@irb.hr

Željezo i bakar su esencijalni metali za skoro svaku živu stanicu. Oba metala sudjeluju u ključnim metaboličkim procesima u organizmima i neophodni su za njihov rast i razvoj. Biokemija iona željeza i bakra, neovisno o okidacijskom broju, kontrolirana je njihovom primarnom koordinacijskom sferom koja obično uključuje različite prirodno prisutne ligande. U skupinu prirodno prisutnih organskih liganada spadaju i aminokiseline koje su osnovna građevna jedinica svih proteina, pa tako i brojnih enzima koji sadrže metalne ione u aktivnom mjestu. Stoga je istraživanje kompleksa esencijalnih metala s aminokiselinama od velike važnosti za razumijevanje njihove interakcije s očekivanim biološkim ligandima.

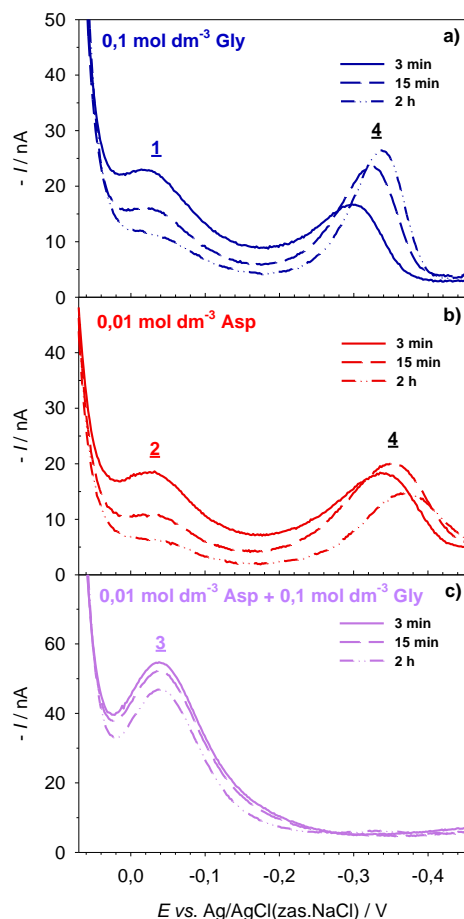
U istraživanju kompleksa korištena je pravokutno-valna (SW) voltametrija ( $a = 25 \text{ mV}$ ;  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ; korak potencijala =  $2 \text{ mV}$ ) uz statičnu živinu kap kao radnu, Ag/AgCl(zas.NaCl) kao referentnu, a štapić od staklastog ugljika kao pomoćnu elektrodu. Mjerenja su izvedena pri sobnoj temperaturi u modelnim vodenim otopinama uz NaClO<sub>4</sub> ili NaCl kao osnovni elektrolit.

U vodenoj otopini glicina i asparaginske kiseline (određenih koncentracija) dolazi do stvaranja miješanog Fe(III)-Gly-Asp kompleksa čija se redukcija (3, slika 1.c) odvija na istom potencijalu ( $E_p = -0,04 \text{ V}$ ) kao i redukcije pojedinačnih Fe(III)-Gly (1)<sup>1</sup> (slika 1.a) i Fe(III)-Asp (2) (slika 1.b) kompleksa. Za razliku od redukcije pojedinačnih kompleksa, redukcija miješanog kompleksa (3) bilježena je znatno dulje ( $\gg 2 \text{ h}$ ) te na voltamogramima (slika 1.c) nije prisutan val ireverzibilne redukcije željezo(III)-hidroksida (4). Elektrodna reakcija redukcije miješanog kompleksa pokazala se reverzibilnom u pH području 5,5 – 9,0, pa su na temelju ovisnosti  $E_p$  o pH (točnije, Asp<sup>2-</sup> i Gly<sup>-</sup>), uz  $c_{\text{Fe}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{Gly}} = 0,35 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $c_{\text{Asp}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , određene konstante stabilnosti Fe-Gly-Asp kompleksa.

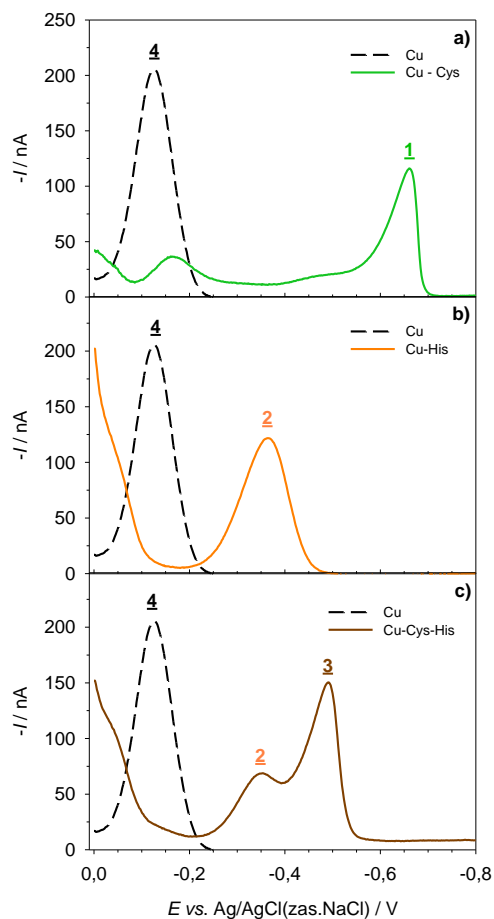
Za razliku od voltamograma bakra snimljenih u otopinama samo cisteina (Cys) (slika 2.a) i samo histidina (His) (slika 2.b), voltamogram bakra u vodenoj otopini koja sadrži i cistein i histidin (slika 2.c) pokazuje val na  $E_p = -0,48 \text{ V}$  koji odgovara redukciji miješanog Cu(II)-Cys-His kompleksa. Kao što je očekivano, vrijednost vršnog potencijala redukcije miješanog

kompleksa znatno je negativnija od potencijala redukcije slobodnog bakra ( $E_p = -0,12 \text{ V}$ , 4), a po vrijednosti je između vrijednosti  $E_p$  Cu(I)-Cys (1) i Cu(His)<sub>2</sub> (2) kompleksa.<sup>2,3</sup>

Miješani kompleks se adsorbira na živinu elektrodu, a redukcija istog je kvazireverzibilne prirode.



Slika 1. Uzastopni voltamogrami snimljeni nakon dodatka željeza(III) ( $c_{\text{Fe}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u vodene otopine navedenih koncentracija liganda ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ ,  $\text{pH} = 7,0$ ).



Slika 2. Voltamogrami bakra(II) ( $c_{\text{Cu}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri  $\text{pH} = 6,0$  ( $0,15 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ), bez (--) i uz prisustvo liganda: a)  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  cisteina, b)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  histidina i c)  $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  cisteina i  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  histidina.

#### Literatura:

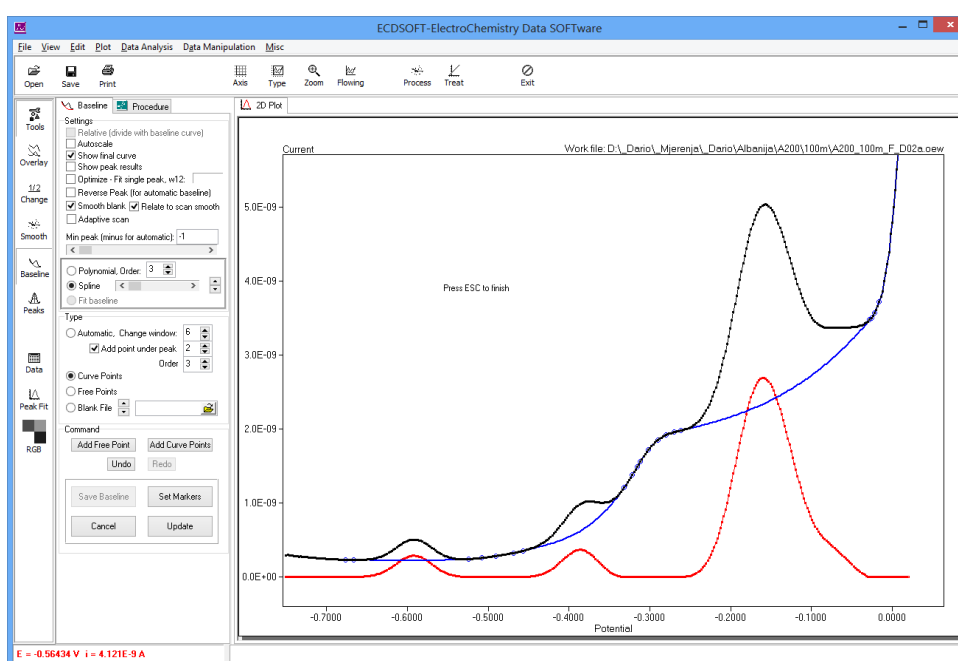
1. V. Cuculić, I. Pižeta, M. Branica, *J. Electroanal. Chem.* **583** (2005) 140.
2. S. Cakir, E. Cakir, O. Cakir, *Electrochem. Commun.* **2** (2000) 124-129.
3. R. Bilewicz, *J. Electroanal. Chem.* **267** (1989) 231-241.



## ECDSOFT – ElectroChemistry Data SOFTWARE - program za obradu mjernih podataka

Dario Omanović, Ivanka Pižeta  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb  
omanovic@irb.hr

Zbog potrebe jednostavnije i specifičnije obrade i grafičkog prikaza elektrokemijskih mjernih podataka, ali i upravljanja instrumentima (PAR 384B i BAS 100A) proteklih 15-tak godina razvijan je program ECDSOFT – ElectroChemistry Data SOFTWARE (slijednik programa EARSOFT<sup>1</sup>).



Slika 1. Osnovni prikaz sučelja programa ECDSOFT

ECDSOFT omogućava unos i obradu podataka (datoteka) nastalih u programima za upravljanje instrumentima: Autolab - GPES, PalmSens, IVIUM, BASi, DLK, Metrohm - VA Computrace. Osim toga, u program je moguće unijeti i obraditi bilo koje X/Y podatke u ASCII formatu.

Prednost ECDSOFT naspram većine programa koji se isporučuju uz instrumente je jednostavnost korištenja, interaktivnost i brojnost opcija za pojedine obrade. Osnovne funkcije za obradu podataka su: određivanje vršnih struja, korekcija bazne linije, uklanjanje šuma, osnovne matematičke operacije, deriviranje, integriranje, razdvajanje bliskih signala, itd.

ECDSOFT je dodatno razrađen za automatsku obradu velikih nizova krivulja.

---

ECDSOFT je besplatan za korištenje i može se dohvatiti preko web stranice:

<http://gss.srce.hr/pithos/rest/omanovic@irb.hr/files/Software/>

Literatura:

1. D. Omanović, M. Branica, Automation of voltammetric measurements by polarographic analyser PAR 384B, *Croat. Chem. Acta* **71** (1998) 421-433.

---

## Elektrokemijsko određivanje parametara kapaciteta kompleksiranja metala u morskoj vodi - rezultati međunarodne poredbene vježbe

Ivanka Pižeta<sup>1</sup>, Dario Omanović<sup>1</sup>, Sylvia Sander<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb

<sup>2</sup>University of Otago, Dept of Chemistry, PO Box 56, Dunedin 9054, New Zealand  
pizeta@irb.hr

U okviru SCOR (*Scientific Committee of Oceanic Research*) organizacije, 2011. g. je osnovana radna grupa 139 (*Organic Ligands – A Key Control on Trace Metal Biogeochemistry in the Ocean*) kojoj je jedna od zadaća bila provođenje međunarodne poredbene vježbe elektrokemijskog određivanja kapaciteta kompleksiranja metala u morskoj vodi.<sup>1</sup> Na temelju dosadašnjih analiza primjenljivosti i dosega takvih pokusa u analizi realnih uzoraka, napravljeno je nekoliko različitih setova simuliranih eksperimenata (titracijskih krivulja) s (ne)poznatim konstantama stabilnosti i koncentracijama liganda.<sup>2-5</sup> Na vježbi je sudjelovalo 15 sudionika/grupa iz 10 zemalja s 23 različita pristupa računanju.

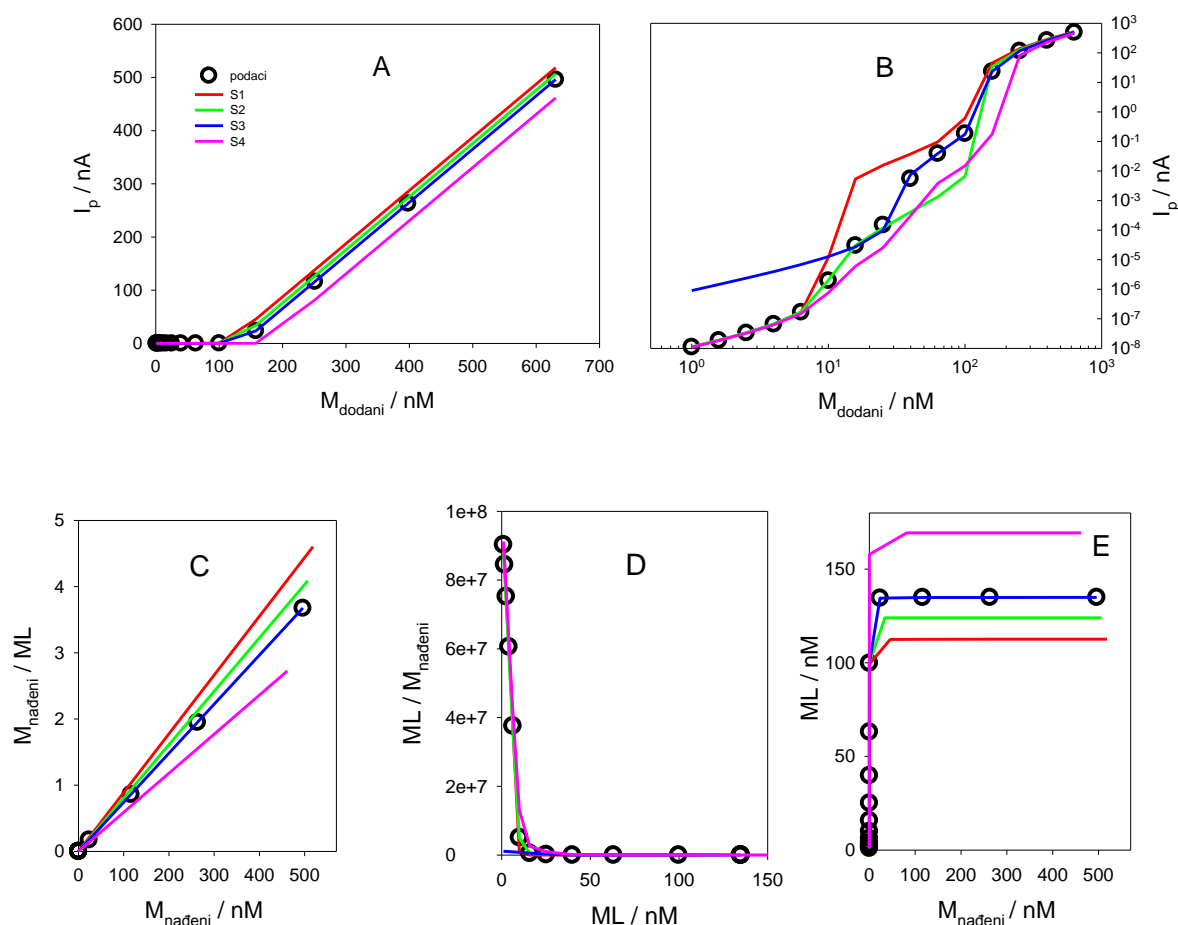
Na Slici 1 prikazan je set simuliranih točaka, te su izračunate i prikazane krivulje proizašle iz različitih metoda računanja (A). Parametri modela s tri liganda, kao i rezultati četiri odabrana sudionika (S1 – S4) prikazani su u Tablici 1. Logaritamski prikaz osnovnih krivulja, te prikazane transformacije pokazuju jasna odstupanja različitih dijelova krivulje od zadanih točaka (Slika 1 B-E).

Tablica 1. Parametri simuliranog modela s tri liganda i rezultati četiri fitanja

	[L1]/nM	log K1	[L2]/nM	log K2	[L3]/nM	log K3
teoretski	10	16	25	13	100	10
S1	10.07	16	-	-	102.57	10.04
S2	10	15.99	18	13.04	96	11.66
S3	-	-	32.23	13.55	102.69	10.04
S4	10.42	15.98	29.56	13.58	129.39	10.76

Program koji omogućava simuliranje i računanje parametara kapaciteta kompleksiranja metala razvijen je u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova.<sup>6</sup> Tim programom moguće je i grafički predočiti sve spomenute transformacije, te u kombinaciji ekspertnog znanja i dobrog programa pouzdano odrediti tražene parametre. Također, na temelju dobivenih rezultata

moguće je procijeniti koncentraciju slobodnog metala u otopini, za zadani ukupni metal, što je jedan od krajnjih ciljeva ovakvih pokusa.



Slika 1. (A) Simulirani podaci titriranja metalom; S1-S4 krivulje izračunate prema dobivenim rezultatima fitanja; (B) logaritamski prikaz (A); (C), (D) i (E): podaci i izračunate krivulje nakon Ružić/van den Bergove transformacije, transformacije po Scatchardu, odnosno Langmuir/Gerringa transformacije.

Zaključak usporednog računanja je da su uspješniji oni koji vizualno provjeravaju rezultate fitanja, bez obzira na ostale detalje primijenjenog postupka.

Literatura:

1. <http://neon.otago.ac.nz/research/scor/index.html>
2. I. Ružić, *Anal. Chim. Acta* **140** (1982) 99-113.
3. I. Pižeta and M. Branica, *Anal. Chim. Acta*, **351** (1997) 73-82.
4. C. Garnier, I. Pižeta, S. Mounier, J.-Y. Benaïm, and M. Branica, *Anal. Chim. Acta*, **505** (2004) 263-275.
5. S.G. Sander, K.A. Hunter, H. Harms, and M. Wells, *Environ. Sci. Tech.* **45** (2011) 6388-6395.
6. D. Omanović, "MCC", <http://gss.srce.hr/pithos/rest/omanovic@irb.hr/files/Software/>

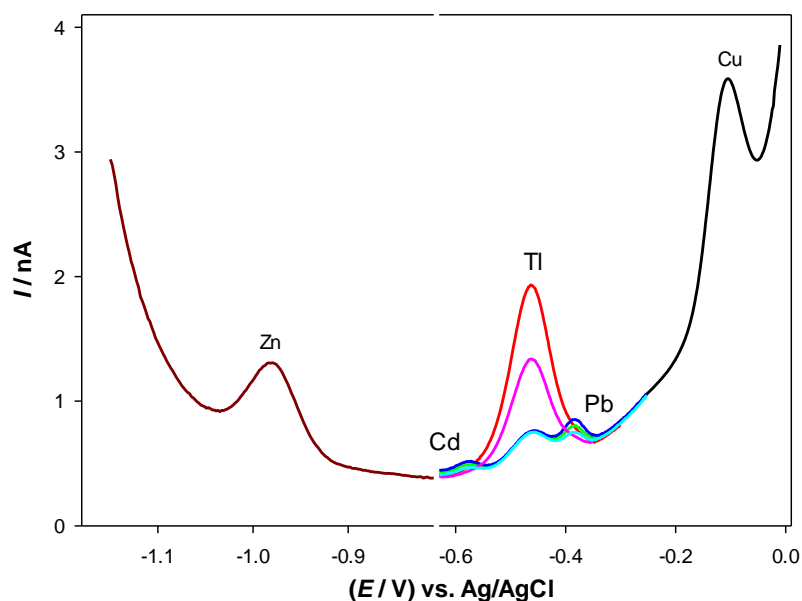
---

## Primjena elektrokemijskih metoda u uzorcima vode iz složenih prirodnih sustava Bočate blatine na Mljetu

Vlado Cuculić, Slađana Strmečki Kos, Marta Plavšić  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb  
cuculic@irb.hr

Na otoku Mljetu ne postoje stalni vodeni tokovi i još uvijek se ne dobiva voda s kopna. Tek se na nekim mjestima voda zadržava na površini. To su bočata jezera koja se nazivaju blatine. Vodu dobivaju iz izvora koji se nalazi na njihovom dnu i rubovima, ali prvenstveno akumuliranjem kišnice koja se slijeva sa okolnih padina. Izmjereni salinitet (1,7 - 25,0) upućuje na njihovu podzemnu vezu s morem kroz pukotine i kanale u krškom podzemlju.

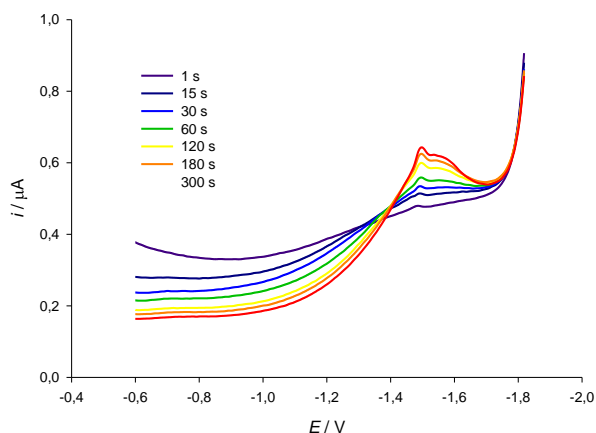
U ovakvim složenim i važnim vodenim sustavima u Hrvatskoj do sad se nisu istraživali tragovi metala i organska tvar. Za analizu su odabrane elektrokemijske metode radi svoje velike osjetljivosti i pouzdanosti pri mjerenju izrazito niskih koncentracija u uzorcima bočate i slane vode<sup>1</sup>. Koncentracije ukupnih i otopljenih tragova metala određene su diferencijalno pulsnom voltametrijom s anodnim (Cd, Cu, Pb, Tl i Zn - Slika 1) i katodnim otapanjem (Co, Ni).



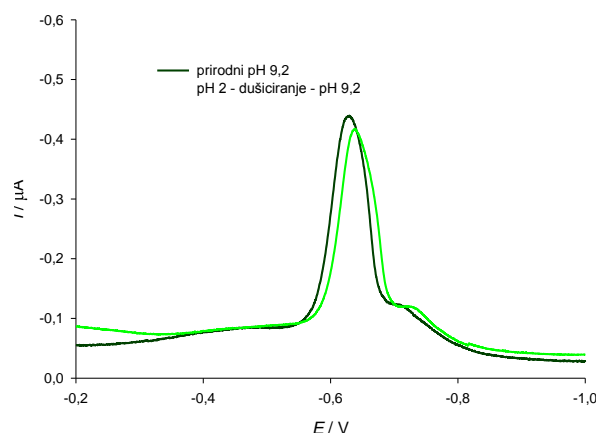
Slika 1. Titracijski voltamogrami oksidacije tragova otopljenih metala.  $S = 5$ , uvjeti mjerenja za Cd, Tl, Pb i Cu: potencijal akumulacije  $-0,8$  V; amplituda  $20$  mV; pomak potencijala  $2$  mV, vrijeme akumulacije  $600$  s;  $\text{pH} < 2$ . Uvjeti mjerenja za Zn: potencijal akumulacije  $-1,2$  V; amplituda  $20$  mV; pomak potencijala  $2$  mV, vrijeme akumulacije  $60$  s;  $\text{pH} \approx 3,5$ .

Površinsko aktivne tvari (PAT) su mjerene voltametrijom izmjenične struje (Slika 2), a površinska aktivnost je izražena prema ekvivalentima ne ionsku PAT Triton-X-100. Reducirane sumporne vrste (specije) (RSS, organski sumpor) određene su pravokutnovalnom

voltametrijom (Slika 3), dok je kapacitet kompleksiranja bakra (CuCC) određen DPVAO metodom, titracijom iona bakra.



Slika 2. PAT voltamogrami izmjenične struje uz povećanje vremena akumulacije. Uvjeti mjerenja: fazni kut  $90^\circ$  („izvan faze”), potencijal akumulacije  $-0,6$  V, frekvencija  $77$  s $^{-1}$ , pomak potencijala  $10$  mV, amplituda  $10$  mV.



Slika 3. Pravokutnovalni voltamogrami organskog sumpora. Uvjeti mjerenja: potencijal akumulacije  $-0,2$  V, vrijeme akumulacije  $120$  s, frekvencija  $100$  s $^{-1}$ , pomak potencijala  $1$  mV, amplituda  $25$  mV.

Koncentracije tragova metala Cd, Co, Cu, Ni, Pb i Zn u vodi su na razini onih koje prema europskoj legislativi definiraju nezagađene vode, dok je talij prisutan u povišenim koncentracijama (Slika 1) u vodi blatskih blatina ( $34 - 190$  ng/L), u odnosu na čiste morske i slatkovodne sustave. Koncentracije PAT ( $0,23 - 0,40$  mg/L) su također povišene u odnosu na ostala krška područja<sup>2</sup>, kao i organske sumporne vrste koje su uzrokovale visoke vrijednosti CuCC ( $0,43 - 2,13$   $\mu\text{M}$  Cu $^{2+}$ ). Zaključno, antropogeni utjecaj u sprezi s prirodnim procesima ispiranja tla i sedimenta odgovorni su za povišene koncentracije talija, PAT, CuCC i reduciranih sumpornih vrsta.

Korištenjem u našem Zavodu razvijenih i prilagođenih elektrokemijskih metoda utvrdili smo stanje bočatih voda u Mljetskim blatinama, s obzirom na prisutnost tragova ekotoksičnih metala i organske tvari. Pokazano je da se u takvim složenim prirodnim uvjetima primjenom elektrokemijskih metoda bez složene pripreme uzorka mogu odrediti koncentracije tragova metala i organske tvari te njihova specijacija pri vrlo niskim, prirodnim koncentracijama. Time se može objasniti njihov biogeokemijski ciklus i procijeniti upotrebljivost tih voda kao mogućih izvora za piće i navodnjavanje.

#### Literatura:

1. V. Cuculić, N. Cukrov, Ž. Kwokal and M. Mlakar, *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **95** (2011) 253-263.

---

2. M. Plavšić, Ž. Kwokal, S. Strmečki Kos, Ž. Peharec, D. Omanović and M. Branica,  
*Fresenius Env. Bull.* **8** (2009) 327-334.