

UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU

Ivana S. Kostić

**Interakcija M(II) jona metala prelazne serije
elemenata sa O-donor vezivnim mestima
huminskih kiselina i njihovih model supstanci**

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

Niš, 2013.



ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални/графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Ивана С. Костић
Ментор, МН:	др Татјана Анђелковић
Наслов рада, НР:	Интеракција М(II) јона прелазне серије елемената са О-донор везивним местима хуминских киселина и њихових модел супстанци
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски и енглески
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2013
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33
Физички опис рада, ФО: (поглавља, страна, цитата, табела, слика, графика)	6 поглавља; 203 стране; 118 цитата; 86 табела; 97 слика
Научна област, НО:	Хемија животне средине
Научна дисциплина, НД:	Хемија хуминских супстанци
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Хуминска киселина, интеракција, кобалт, никл, бакар, цинк, олово, модел супстанце хуминских киселина, комплексирање, електроспреј јонизациона масена спектрометрија, јоноизмењивачка метода
УДК:	544.354-128 + 546.3 : 547.992 + 547.595
Чува се, ЧУ:	библиотека
Важна напомена, ВН:	

Извод, **ИЗ:**

У раду је извршено испитивање постојања интеракције, као и јачине интеракције између $M(II)$ јона метала прелазне серије елемената и хуминских киселина, као и њихових модел супстанци.

Проучавање постојања интеракције извршено је ултраљубичастом (UV) спектрофотометријом, инфрацрвеном спектроскопијом са Fourier-овом трансформацијом (FTIC) и електроспреј јонизационом масеном спектрометријом (ESI-MS).

Одређивање јачине интеракције извршено је јоноизмењивачком методом. Као измењивач коришћен је Dowex 50WX8, 100-200 mesh.

У циљу ближег дефинисања интеракција метала са кисеоничним функционалним групама хуминских киселина као модел супстанце коришћене су бензоева, салицилна, фтална киселина и резорцинол.

Резултатима истраживања ове дисертације ближе су дефинисани процеси којима подлежу $M(II)$ јони у терестричним и акватичним системима. Применом резултата испитивања извршено је дефинисање стехиометрије комплекса, односно да ли настају мононуклеарни или полинуклеарни комплекси. Компарацијом резултата испитивања постојања и јачине интеракције метала са стехиометријски дефинисаним лигандима који представљају модел супстанце хуминских киселина, могуће је предвидети комплексирајући капацитет хуминских супстанци, уколико су познате њене хемијске карактеристике, као што је присуство кисеоничних функционалних група и њихова укупна киселост. Резултатима добијеним помоћу ESI-MS методе дата је потврда остваривања интеракције између $M(II)$ јона и функционалних група које садрже O-донор везивна места. Резултати дисертације имају, с једне стране, теоријски значај у теорији координационих једињења и интеракцији прелазних метала са O-донор лигандима, а са друге стране, практични значај у дефинисању расподеле, миграције, мобилности и биодоступности прелазних метала Co, Ni, Cu и Zn у земљишту, седиментима и акватичним системима.

Датум прихватања теме, **ДП:**

27.02.2013. – Наставно-научно Веће Факултета
04.03.2013. – Научно-стручно Веће Универзитета

Датум одбране, **ДО:**

Чланови комисије, **КО:** Председник:
Члан:
Члан:
Члан, ментор:





ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	monograph
Type of record, TR :	textual/graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Ivana S. Kostić, BSc Chemistry
Mentor, MN :	dr Tatjana Anđelković, prof.
Title, TI :	Interaction between M(II) ions of transition metals with O-donor binding sites of humic acids and humic-like ligands
Language of text, LT :	serbian
Language of abstract, LA :	Serbian, English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2013
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33
Physical description, PD : (chapters/pages/references/tables/pictures/ graphs/appendixes)	6 chapters; 203 pages; 118 references; 86 tables; 97 figures
Scientific field, SF :	Environmental chemistry
Scientific discipline, SD :	Chemistry of humic substances
Subject/Key words, S/KW :	Humic acid, interaction, cobalt, nickel, copper, zinc, lead, humic-like ligands, complexation, electrosprey mass spectrometry, ion-exchange method
UDC :	544.354-128 + 546.3 : 547.992 + 547.595
Holding data, HD :	library
Note, N :	

Abstract, **AB**:

This work deals with investigation of presence of interaction and its strength between M(II) ions of transition series elements and humic acids and humic-like ligands. The study of the interaction of M(II) ions with ligands was performed by ultraviolet (UV) spectrophotometry, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS).

The studies of the strength of interaction were made by ion-exchange method. Dowex 50WX8, 100-200 mesh was used as ion-exchange resin.

In order to define interaction of metals with oxygen functional groups of humic acids, model substances of humic acids such as benzoic, salicylic, phthalic acid and resorcinol were used.

Results of this thesis give an information about fate of M(II) ions in terrestrial and aquatic systems. By application of the results, the stoichiometry of the complexes can be defined, whether there are mononuclear or polynuclear complexes. By comparing the results of the existence and strength of the interaction of metals with stoichiometric defined ligands, it is possible to predict the complexing capacity of humic substances, if its chemical characteristics, such as the presence of oxygen functional groups and the total acidity are known.

The results obtained by ESI-MS method gave confirmation about interaction between M(II) ions and the functional groups which contains O-donor binding site. The results of the dissertation have the theoretical importance in the theory of coordination compounds of transition metals and the interaction with O-donor ligands, and the practical importance of defining the distribution, migration, mobility and bioavailability of transition metals Co, Ni, Cu and Zn in soil, sediments and aquatic systems.

Accepted by the Scientific Board on, **ASB**:

27.02.2013. – Faculty Academic Board
04.03.2013. – University Academic Board

Defended on, **DE**:

Defended board,
DB:

President:

Member:

Member:

Member, mentor:



Ova doktorska disertacija urađena je u istraživačkoj laboratoriji Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, istraživačkoj laboratoriji Departmana za biologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, laboratoriji za Masenu spektrometriju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu i laboratoriji za spektroskopiju Tehnološkog fakulteta u Leskovcu. Zahvaljujem se zaposlenima u ovim institucijama na pruženoj pomoći.

Mentoru, dr Tatjani Anđelković, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, dugujem najveću i neizrecivu zahvalnost za, pre svega, divnu saradnju od samog početka, na predloženoj temi disertacije i nesebičnom angažovanju na izradi iste.

Veliku zahvalnost dugujem dr Ružici Nikolić, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, na korisnim sugestijama prilikom finalizacije rada.

Zahvaljujem se i dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, na stručnoj i tehničkoj pomoći koju mi je pružio tokom rada na disertaciji.

Dr Tatjani Cvetković, vanrednom profesoru Medicinskog fakulteta u Nišu, i dr Goranu Nikoliću, vanrednom profesoru Tehnološkog fakulteta u Leskovcu zahvaljujem se na pomoći oko realizacije pojedinih faza eksperimentalnog rada i na korisnim savetima koje su mi dali u toku izrade disertacije.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem i dr Darku Anđelkoviću na stručnoj pomoći i korisnim savetima koji su doprineli kvalitetu ovog rada.

Zahvaljujem se i Milanu Miloševiću, Milošu Grozdanoviću i Nikoli Lukiću na tehničkoj podršci za sve vreme rada na izradi disertacije, a posebno u završnoj fazi.

Takođe, zahvaljujem se i kolegama iz istraživačke laboratorije Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju, a posebno koleginicama Miljani Radović i Jeleni Mitrović, na pruženoj pomoći u toku izrade eksperimentalnog dela doktorske disertacije.

Članovima moje porodice, ocu Svetislavu, majci Slađani i sestri Jeleni, dugujem ogromnu zahvalnost na podršci i razumevanju koje su mi pružili od početka školovanja.

Sadržaj

1. UVOD	11
2. TEORIJSKI DEO	15
2.1. Metali prelazne serije elemenata.....	17
2.1.1. Opšte hemijske karakteristike metala	17
2.1.2. Biološki značaj metala	24
2.1.3. Toksično delovanje metala.....	28
2.2. Huminske supstance.....	30
2.2.1. Klasifikacija, nastanak i distribucija huminskih supstanci	30
2.2.2. Izolovanje i frakcionisanje huminskih supstanci	35
2.2.3. Hemijski sastav, karakterizacija i kompleksirajuće osobine huminskih supstanci.....	36
2.2.4. Agronomski i ekološki značaj huminskih supstanci	42
2.2.5. Model supstance huminskih kiselina	45
2.3. Metode ispitivanja sistema metal-ligand.....	47
2.3.1. UV-Vis spektrofotometrija.....	47
2.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom.....	48
2.3.3. ESI-MS tehnika.....	48
2.3.4. Jonska izmena katjonskim izmenjivačem	49
3. EKSPERIMENTALNI DEO	53
3.1. Program i metodika eksperimenta.....	55
3.2. Eksperimentalni postupak	57
3.2.1. Hemikalije korišćene u eksperimentalnom radu	57
3.2.2. UV karakterizacija interakcije M(II) jona metala sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama	57
3.2.3. FT-IC karakterizacija interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama	59
3.2.4. ESI-MS karakterizacija interakcije M(II) jona metala sa huminskim model supstancama	59
3.2.5. Određivanje jačine interakcije jona metala sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama	62

4. REZULTATI I DISKUSIJA	65
4.1. Rezultati UV analize interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama	67
4.1.1. Analiza UV spektara sistema M(II) – huminska kiselina	67
4.1.2. Analiza UV spektara sistema M(II) – benzoeva kiselina.....	78
4.1.3. Analiza UV spektara sistema M(II) – salicilna kiselina	89
4.1.4. Analiza UV spektara sistema M(II) – ftalna kiselina.....	100
4.1.5. Analiza UV spektara sistema M(II) – rezorcinol.....	111
4.1.6. Usporedni pregled eksperimentalnih rezultata UV ispitivanja.....	122
4.2. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama	123
4.2.1. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom	123
4.2.2. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa benzoevom kiselinom.....	127
4.2.3. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa salicilnom kiselinom.....	131
4.2.4. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa ftalnom kiselinom.....	134
4.2.5. Usporedni pregled eksperimentalnih rezultata FTIC ispitivanja.....	137
4.3. Rezultati ESI-MS analize interakcije M(II) jona sa model supstancama huminskih kiselina	138
4.3.1. Rezultati ispitivanja interakcija M(II) – benzoeva kiselina	138
4.3.2. Rezultati ispitivanja interakcija M(II) – salicilna kiselina.....	148
4.3.3. Rezultati ispitivanja interakcija M(II) – ftalna kiselina	158
4.3.4. Usporedni pregled eksperimentalnih rezultata ESI-MS ispitivanja	168
4.4. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama	171
4.4.1. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom	171
4.4.2. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa benzoevom kiselinom.....	174
4.4.3. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa salicilnom kiselinom	177
4.4.4. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa ftalnom kiselinom.....	180
4.4.5. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa rezorcinolom.....	183
4.4.6. Usporedni pregled ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama	186
5. ZAKLJUČAK	189
6. LITERATURA.....	193

1. UVOD

Huminske supstance su prisutne u zemljištu, vodi i sedimentima, i u rastvornoj i u nerastvornoj formi. One predstavljaju polielektrolite, kompleksne strukture, sastavljene od manjeg ili većeg broja aromatičnih prstenova, i velikog broja funkcionalnih grupa. Prema literaturnim podacima, u strukturi huminskih supstanci u okviru funkcionalnih grupa preovlađuju kiseonične funkcionalne grupe, i to pre svega karboksilne i hidroksilne. Zbog činjenice da imaju veoma složenu strukturu, evidentno je da je neophodno što bolje proučiti uticaj pojedinih funkcionalnih grupa, i to pre svega onih grupa koje sadrže O-donor vezivna mesta. Ovi prirodni ligandi imaju veoma važnu ulogu u specijaciji, transportu i taloženju različitih jedinjenja, a posebno metala. U cilju potpunijeg definisanja procesa interakcije jona metala sa huminskim kiselinama, cilj naučnog ispitivanja ove disertacije je ispitivanje postojanja interakcije između metalnih jona prelazne serije elemenata i huminskih kiselina. Ispitivanje doprinosa kiseoničnih struktura u interakciji sa metalima izvršeno je kroz ispitivanje interakcije metala sa model supstancama huminskih kiselina.

M(II) joni metala prelazne serije elemenata (Co, Ni, Cu, Zn) koji u prirodu mogu dospeti iz prirodnih ili antropogenih izvora, postaju deo složenih hemijskih i bioloških procesa u životnoj sredini. Procesi vezivanja, transporta, biodostupnosti i mobilnosti jona metala u zemljištu i vodenim sistemima u velikoj meri zavise od interakcije sa huminskim supstancama. Ovi metalni joni mogu nagraditi rastvorne komplekse sa huminskim supstancama i tako prouzrokovati kontaminaciju površinskih i podzemnih voda, usled porasta koncentracije metala u zemljišnom rastvoru. Takođe, može doći i stvaranja nerastvornih kompleksa, što rezultira akumulacijom metala u zemljištu i sedimentima.

Huminske supstance predstavljaju kompleksnu, polidisperznu smešu heterogenih, organskih polielektrolita, koja poseduje veliki broj različitih kiseoničnih funkcionalnih grupa poput karboksilnih, fenolnih, alkoholnih, metoksilnih i karbonilnih grupa.

Imajući u vidu da se vezivanje jona metala za huminske kiseline, pretežno vrši kroz interakciju sa karboksilnim i fenolnim grupama, kao model supstance huminskih kiselina izabrane su benzoeva, salicilna, ftalna kiselina i rezorcinol, da bi se ispitao upravo doprinos ovih struktura u ostvarivanju interakcija sa metalima.

Ispitivanje postojanja interakcije između ispitivanih liganda i metala vršeno je UV spektrofotometrijom, infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovom transformacijom (FT-IC) i elektrosprej jonizacionom masenom spektrometrijom (ESI-MS).

Ispitivanje jačine interakcije između jona metala i liganda vršeno je primenom jonoizmenjivačke metode, odnosno određivanjem raspodele količine metala između tečne faze i jonoizmenjivačke smole. Određivanje količine metala vršeno je pomoću atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS). Kao jonoizmenjivač korišćen je Dowex 50WX8, 100 - 200 mesh. Ispitivanje je vršeno pri konstantnoj vrednosti pH 4.0 i konstantnoj jonskoj jačini $I = 0.01$.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja izvršeno je definisanje stehiometrije kompleksa, odnosno definisanje nastanka mononuklearnih ili polinuklearnih kompleksa. Komparacijom rezultata ispitivanja postojanja interakcije, kao i ispitivanja jačine interakcije metala sa stehiometrijski definisanim ligandima koji predstavljaju model supstance huminskih kiselina, moguće je predvideti kompleksirajući kapacitet huminskih supstanci, ukoliko su poznate njene hemijske karakteristike, kao što je prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa i njihova ukupna kiselost. Rezultatima dobijenim pomoću ESI-MS metode data je potvrda ostvarivanja interakcije između M(II) jona prelazne serije elemenata i funkcionalnih grupa huminskih kiselina koje sadrže O-donor vezivna mesta.

Rezultati disertacije imaju, s jedne strane, teorijski značaj u teoriji koordinacionih jedinjenja i interakciji prelaznih metala sa O-donor ligandima, a sa druge strane, praktični značaj u definisanju raspodele, migracije, mobilnosti i biodostupnosti prelaznih metala Co, Ni, Cu i Zn, kao i Pb u zemljištu, sedimentima i akvatičnim sistemima.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Metali prelazne serije elemenata

2.1.1. Opšte hemijske karakteristike metala

Hemijski elementi koji u osnovnom stanju imaju delimično popunjene d - i f -energetske podnivoje spadaju u prelazne elemente. Svi prelazni elementi imaju nekoliko zajedničkih osobina, koje se mogu objasniti elektronskom konfiguracijom njihovih atoma, jer svi oni osim nekoliko izuzetaka, u poslednjem energetsom nivou imaju 2 elektrona, a međusobno se razlikuju po broju elektrona u d -energetskom podnivou:

- Svi su metali;
- Uglavnom su tvrdi i teško topljivi metali koji dobro provode toplotu i elektricitet;
- Međusobno grade legure, ali i sa drugim elementima;
- Skoro svi imaju promenljivu valentnost i grade jedinjenja sa različitim oksidacionim brojevima;
- Joni ovih metala bar u nekom oksidacionom stanju grade jedinjenja koja su obojena ili u čvrstom stanju ili u rastvorima;
- Svaki od njih ima sposobnost da gradi paramagnetna jedinjenja;
- Imaju izrazitu težnju da grade kompleksna jedinjenja;
- Joni ovih elemenata hidrolizuju u vodenim rastvorima.

Gustina, tvrdoća i tačke topljenja rastu duž periode jer raste broj protona u jezgri i broj nesparenih elektrona. Daljim povećanjem broja d -elektrona dolazi do njihovog sparivanja, tako da sa smanjenjem broja nesparenih elektrona, opadaju i gustina, tvrdoća, tačka topljenja itd. Sa porastom broja d -elektrona raste i maksimalno moguć stepen oksidacije. Za prelazne metale karakteristično je da grade kompleksna jedinjenja sa brojnim ligandima, jonima i neutralnim molekulima, angažujući raspoložive s , p i d orbitale.

Elementi, počev od ${}_{21}\text{Sc}$ pa do ${}_{30}\text{Zn}$ imaju elektrone u $3d$ -energetskim podnivoima i čine I seriju prelaznih metala koji se po mnogim osobinama bitno razlikuju od analoga koji pripadaju II i III seriji prelaznih metala.

Prilikom jonizacije atoma I prelazne serije elemenata najpre se udaljavaju $4s$ elektroni što je posledica niže energije $3d$ -podnivoa, odnosno toga da su $3d$ -elektroni jače vezani za jezgro. Zbog razlike u energiji d - i f -podnivoa, prelezani metali grade jedinjenja sa jonskom vezom u kojima je oksidacioni broj $+2$ ili $+3$. Visoke vrednosti treće energije jonizacije kod Cu i Ni ukazuju da ova dva metala teško grade jedinjenja sa oksidacionim brojem $+3$. Interesantno je da pojedini metali, odnosno njihovi joni koji se razlikuju samo za jedan stepen oksidacije, pokazuju potpuno različite osobine. Ta različitost je posledica različitih jonizacionih potencijala, sposobnosti polarizacije, elektronske strukture, sposobnosti da grade donorske ili akceptorske veze, ali i uticaja rastvarača i asocijata (COTTON, 1972).

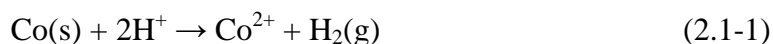
Uprkos ovim razlikama, postoji određeni broj opštih zakonitosti koji važi za sve metale (NIKOLIĆ, 2002):

- Najveća valetnost javlja se u halogenidima pri čemu ona raste od Ti do Mn, tako da se mangan javlja čak i u oksidacionom stanju +7. Smanjenjem broja nesparenih elektrona smanjuje se i vrednost mogućeg oksidacionog broja, pa tako Co, Ni i Zn teško mogu dostići visoke oksidacione brojeve;
- Teško reaguju pod običnim uslovima osim gvožđa i mangana;
- Najčešće oksidaciono stanje je +2, kao posledica stabilizovanijih *d*-podnivoa u odnosu na *f*-podnivo. U vodenim rastvorima svi grade heksaakva jone tipa $[M(H_2O)_6]^{2+}$, osim Ti(II). Molekuli vode u hidratisanim solima mogu biti zamenjeni drugim ligandima (NH₃, EDTA, CN⁻, acac) i tako mogu nastati brojni kompleksi od anjonskih do katjonskih u zavisnosti od naelektrisanja liganda. Sa halogenidima grade tetraedarske komplekse tipa MX₄ ili MX₂L₂. U alkalnoj sredini grade hidrokside, a u prisustvu hidrogen karbonata talože se kao karbonati;
- Svi ovi elementi grade bar jedno stabilno jedinjenje sa oksidacionim brojem +3, osim bakra. Trovalentni katjoni *d*-metala I prelazne serije grade brojne komplekse od katjonskih, preko neutralnih do anjonskih i oni su pretežno oktaedarske strukture sakoordinacionim brojem metala 6;
- Sa porastom stepena oksidacije elemenata u oksidima raste i njihov kiseli karakter. U halogenidima sa porastom stepena oksidacije raste udeo kovalentnog karaktera veze M-X i sklonost ka hidrolizi;
- U tipičnim okso anjonima, u kojima je valentnost metala od IV do VII, centralni atom metala se nalazi u tetraedarskom okruženju oksidnim jonima. U oksidima atom metala se nalazi u oktaedarskoj koordinaciji i prema jonima kiseonika. Okso anjoni sa visokim stepenom oksidacije metala, su dobra oksidaciona sredstva (npr. CrO₄²⁻ i MnO₄⁻);
- Od svih elemenata I prelazne serije samo bakar gradi stabilna jedinjenja sa oksidacionim brojem +1. Ostali elementi imaju oksidacioni broj +1, 0, -1 ili -2 samo u kompleksima sa ligandima koji su tipične π-kiseline (CO, NO, PR₃, CN⁻) i u kompleksima sa organskim ligandima u kojima je metal vezan sa olefinima, acetenom ili nekim aromatičnim molekulima.

KOBALT (Co)

Kobalt ne pripada posebno rasprostranjenim elementima. U Zemljinoj kori maseni udeo kobalta iznosi oko 10⁻³ %, i javlja se u obliku 70 minerala. Ima oko 30 sopstvenih minerala, ali uglavnom prati obojene metale. Najpoznatiji su *kobaltit* – (Co,Fe)AsS, *smaltit* – (Ni,Co)As_{1-x}, *katierit* – CoS₂, *lineit* – Co₃S₄, *ulmanit* – (Ni,Co)(Sb,As)S, *saflorit* – (Co,Fe)As₂, *eritrit* – (Co,Ni)₃(AsO₄)₂·8H₂O, *skuterudit* – (Co,Fe)As₃, *pentlandit* – (Fe,Ni,Co)₉S₈ (JANKOVIĆ, 2002). Međutim, rude kobalta se retko mogu naći samostalno. Obično se rude kobalta pojavljuju zajedno s rudama bakra i nikla. Prosečan sadržaj kobalta u zemljištu je oko 20 mg kg⁻¹.

Zbog negativnog standardnog redoks-potencijala kobalt se rastvara u kiselinama (2.1-1.):

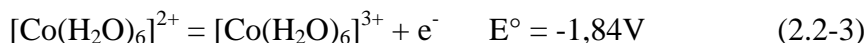


Proces rastvaranja je lakši u kiselinama koje imaju oksidaciono dejstvo. Reakcija sa razblaženom HNO_3 se može prikazati jednačinom (2.1-2.):



U hemiji kobalta najvažnija su oksidaciona stanja +2 i +3, a u odnosu na *d*-metale koji mu predhode u prelaznoj seriji, to je prvi metal koji gradi stabilna jedinjenja sa oksidacionim stanjem +2. U višem oksidacionom stanju, stabilniji su samo hidroksid i fluorid kobalta od jednostavnijih jedinjenja, a u hemiji kompleksnih jedinjenja, daleko veći broj njih gradi Co(III). Kobalt gradi i neke interesantne komplekse sa ligandima tipa π -kiselina, u oksidacionom stanju +1.

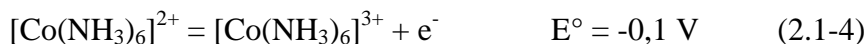
Hemija kobalta(II) i kobalta(III). Najveći broj jednostavnih jedinjenja kobalt gradi u oksidacionom stanju +2. U hemiji vodenih rastvora kobalta, najznačajnija su oksidaciona stanja +2 i +3. U vodenim rastvorima bez kompleksirajućih jona, rastvor Co(II) je stabilan i teško se oksiduje, što se vidi iz jednačine 2.2-3:



Oksidaciju može da izvrši samo fluor, ozon ili peroksidisulfat.

Co(II) jon gradi veliki broj prostih i hidratiranih soli. Hidratirani halogenidi su bledocrvene boje i sadrže jon metala u oktaedarskom okruženju molekulima vode.

Jedinjenja Co(III) su vrlo nestabilna i mogu postojati samo u čvrstom agregatnom stanju. Međutim, u prisustvu kompleksirajućih agenasa, NH_3 na primer, sa kojima kobalt gradi stabilne komplekse, stabilnost Co(III) je znatno veća:



Co(III) je stabilniji u alkalnoj nego u kiselj sredini. Oksidacioni potencijal Co(III) u kiselj sredini bez prisustva kompleksirajućih agenasa je toliko visok da Co(III) jon čak brzo i lako oksiduje vodu. Ipak, Co(III) ima daleko manje prostijih jedinjenja, nego Co(II).

Kompleksna jedinjenja kobalta. Co(II) gradi brojna kompleksna jedinjenja sa različitim koordinacionim brojem, različitog stehiometrijskog sastava sa tetraedarskom, kvadratno-planarnom i oktaedarskom strakturom. Od svih jona metala I prelazne serije, Co(II) gradi najveći broj tetraedarskih kompleksa što je verovatno posledica samo neznatne razlike koja postoji u energiji stabilizacije jona sa elektronskom konfiguracijom d^7 u ligandnim poljima T_d - i O_h - simetrije. Komplekse strukture tipa $[\text{CoX}_4]^{2-}$, kobalt gradi prevashodno sa monodentatnim anjonskim ligandima. Istu strukturu imaju i kompleksi tipa $[\text{CoL}_2\text{X}_2]$ i $[\text{CoL}_4]^{2+}$. Sa poliatomskim bidentatnim ligandima Co(II) gradi niskospinske kvadratno-planarne komplekse, $[\text{Co}(\text{L-L}')_2]$. Co(II) u zavisnosti od liganda može da nagradi i niskospinske i visokospinske komplekse sa koordinacionim brojem 6.

Na osnovu svoje polarizabilnosti, voluminoznosti, naelektrisanja i elektro-negativnosti, prema Pearson-ovom principu, kao jon prelazne grupe, Co(II) jon pokazuje afinitet prema O-donor atomima iz karboksilnih, hidroksilnih i fenolnih funkcionalnih grupa, odnosno teži interakciji sa mono-, bi- i polidentatnim ligandima koji sadrže kiseonik u vezivnim mestima.

NIKAL (Ni)

Nikal je skoro deset puta više zastupljeniji na Zemlji u odnosu na kobalt, i to najviše u silikatima kao *garnijerit* – $(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_8$. U rudnim nalazištima i ležištima nikal se nalazi zajedno sa arsenom, antimonom i sumporom, a najrasprostranjenija ruda ovog metala, crveno obojena, sastoji se uglavnom od *milerita* – NiS i drugih sulfidnih minerala, čiji sastav odgovara formulama: NiSb , NiAs_2 , NiAsS i NiSbS . Javlja se i u obliku minerala *pentlandita* – $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ i *polidimita* – Ni_3S_4 . Relativno velike količine nikla nalaze se zajedno sa manganom u mešovitom silikatnom mineralu *karneritu* promenljivog sastava. U *pirotitu* $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ima 3-5% primesa nikla. U meteoritima ima legure Fe-Ni, a kako su oni sličnog sastava kao jezgro planete, to je osnova pretpostavke da se značajne količine ovog metala nalaze u jezgru Zemlje. Ostali poznati minerali su *nikolit* – NiAs , *trevorit* – NiOF_2O_3 , *bunzenit* – NiO , *avaruit* – Ni_2Fe , *nepuit* – $(\text{Ni,Mg})_6/\text{Si}_6\text{O}_{10}/(\text{OH})_8$, *anabergit* – $(\text{Ni,Co})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (NIKOLIĆ, 2002; JANKOVIĆ, 2002). Zastupljen je u zemljinoj kori oko 80 mg kg^{-1} .

Nikal u fino dispergovanom stanju reaguje sa kiseonikom iz vazduha i gradi oksid. Lako se rastvara u razblaženim kiselinama. Tendencija opadanja stabilnosti viših oksidacionih stanja u hemiji nikla još je izrazitija u odnosu na kobalt. Pod običnim uslovima, nikal gradi stabilna jedinjenja u kojima je njegov oksidacioni broj +2, a u nekim sistemima i kompleksima može se naći i kao Ni(III) i Ni(IV). Jedinjenja Ni(0) i Ni(I) su veoma retka. Bez obzira na to što je za ovaj element karakteristično jedno oksidaciono stanje, hemija nikla je vrlo složena, jer ovaj metal gradi jedinjenja različitih struktura koje mogu prelaziti jedna u drugu (oktaedarska, tetraedarska, kvadratno-planarna i polimerna) (NIKOLIĆ, 2002).

Hemija nikla(II). Najzastupljenije oksidaciono stanje nikla je +2, tako da dvovalentni nikal gradi brojna i vrlo različita jedinjenja sa različitim nemetalima (P, As, Sb, S, Te, C, B) koja su po pravilu nestehiometrijskog sastava. Sa oksid kiselinama, nikal gradi soli koje su uglavnom kristalohidrati i rastvaraju se u vodi, na primer $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i druge.

Kompleksna jedinjenja nikla. U kompleksnim jedinjenjima nikel uglavnom ima oksidacioni broj +2. Nikal gradi brojne komplekse koji mogu biti oktaedarske, tetraedarske i kvadratno-planarne strukture. Sa oksidacionim brojem Ni(0) najpoznatije kompleksno jedinjenje je nikel-tetrakarbonil, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i njegovi brojni derivati tipa $\text{NiL}_x(\text{CO})_{4-x}$.

Sa koordinacionim brojem 4 gradi brojna jedinjenja tetraedarske strukture, strogo stehiometrijskog sastava tipa: $[\text{MX}_4]^{2-}$, $[\text{NiL}_3\text{X}]$, $[\text{Ni}(\text{L-L})_2]^{2+}$ sa halogenidima i N-donor ligandima. Svi tetraedarski kompleksi nikla(II) su intenzivno obojeni.

Kvadratno planarni kompleksi nikla su dijamagnetni i vrlo stabilni. Helatni kompleksi nikla kvadratno-planarne strukture tipa $[\text{Ni}(\text{L-L})_2]$ mogu vezivanjem dva molekula liganda – rastvarača (L'), koji su dobri donori elektrona transformacijom preći u oktaedarsku strukturu $[\text{NiL}_4\text{L}'_2]$, i tako postati paramagnetni.

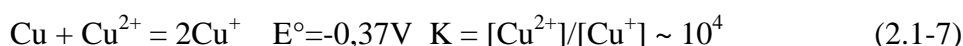
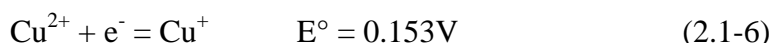
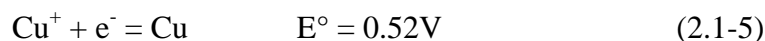
Oktaedarski kompleksi nikla su visokospinski i nisu naročito stabilni. Primeri takve vrste kompleksa su $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ili $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (NIKOLIĆ, 2010).

Na osnovu tvrdo-mekih karakteristika Ni(II) jona i prema podeli liganda koju je napravio BUFFLE (1988), Ni(II) jon pokazuje afinitet građenja kompleksa sa O-donor mono-, bi- i polidentatnim organskim ligandima, odnosno organskim kiseoničnim vezivnim mestima (–COOH, Ph-OH, -OH).

BAKAR (Cu)

Bakar je relativno rasprostranjen metal. U prirodi se može naći u obliku raznovrsnih minerala, sulfida, arsenida, hlorida, karbonata. Poznato je više od 100 minerala ovog elementa, a najznačajniji su od sulfidnih *halkopirit* – CuFeS; *halkozin* – Cu₂S, a potom i tetraedriti – (Cu₂, Ag₂, Fe, Zn, Hg)₄(Sb, As, Bi)₂S₇ široko rasprostranjeni minerali hidrotermalnog porekla, a od baznih karbonata najpoznatiji su *azurit* – Cu₂(OH)₂(CO₃)₂ i *malahit* – Cu₂(OH)₂CO₃. Prosečna zastupljenost bakra u zemljištu je 55 mg kg⁻¹.

Prema valentnoj elektronskoj konfiguraciji Cu:[]4s¹3d¹⁰ bakar ima 1 elektron u četvrtom energetskom nivou, iznad popunjenog 3d-podnivoa. Njegovi d-elektroni relativno malo zasenjuju s-elektron od jezgra u poređenju sa elektronskim oblakom plemenitih gasova, pa stoga bakar ima relativno visoku prvu energiju jonizacije i visoku tačku topljenja u odnosu na alkalne metale koji takođe imaju ns¹ elektronsku konfiguraciju. U kristalnoj rešetci bakra osim s-elektrona, učestvuju i 3d-elektroni, pa je ovaj metal plemenitiji i njegova jedinjenja su sa izraženijim kovalentnim karakterom veze. Druga i treća energija jonizacije bakra je mnogo manja nego kod alkalnih metala, što u znatnoj meri objašnjava pripadnost ovog elementa d-metalima i njegovu sposobnost da gradi paramagnetna i obojena jedinjenja sa stepenima oksidacije +2 i +3. Standardni redoks potencijali prikazani su jednačinama 2.1-5. do 2.1-7. (NIKOLIĆ, 2002).



Prema osobinama, bakar ima umereno izraženu sličnost sa teškim plemenitim metalima analogne elektronske konfiguracije.

Hemija bakra(I). Bakar gradi brojna jedinjenja i u oksidacionom stanju +1. Jon Cu(I) sa elektronskom konfiguracijom Cu(I):[]3d¹⁰ je stabilan, a njegova jedinjenja su dijamagnetna i bezbojna, sem u slučajevima kada je boja rezultat apsorpcije sa prenosom naelektrisanja. Jon Cu(I) u vodenim rastvorima može postojati u vrlo niskoj koncentraciji. Primeri u vodi stabilnog jedinjenja Cu(I) je teško rastvoran hlorid CuCl i manje značajan cijanid CuCN. Soli Cu(I) sa oksoanjonima mogu nastati samo u nevodenim sredinama, a u vodi se disproportionišu do metala i soli Cu(II). Nestabilnost u vodi posledica je visoke energije hidratacije jona Cu(II) i veće energije rešetke njegove soli. Od svih jedinjenja jednovalentnog bakra najstabilniji su oksid i sulfid.

Bakar(I) gradi kompleksna jedinjenja sa ligandima koji ne formiraju π -veze (NH_3), zatim sa ligandima $p\pi$ -donorima i $d\pi$ -donorima (hloridima, cijanidima, olefinima, acetilenom). Sa monodentantnim ligandima gradi stabilne komplekse sa koordinacionim brojem 2 linearne strukture: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$. Kompleksi sa koordinacionim brojem 4 su deformisane Td-strukture. Sa cijanidom, Cu(I) gradi polimerne spiralne strukture sa koordinacionim brojem 3. Ditiokarbamati bakra su takode kompleksi – polimeri.

Hemija Cu(II). Većina jedinjenja Cu(I) oksiduje se do jedinjenja Cu(II). S obzirom da dalja oksidacija do Cu(III) nije jednostavna (malo verovatno moguća), Cu(II) predstavlja dominantno oksidaciono stanje bakra. Hemija vodenih rastvora Cu(II) jona je dosta obimna jer ovaj jon gradi brojne rastvorne soli i veliki broj kompleksnih jedinjenja. U vodenim rastvorima soli Cu(II) postoji $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ jon u kome su dva molekula vode u *trans* položaju na većem rastojanju.

Hidroksid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nastaje taloženjem jona Cu(II) sa alkalnim hidroksidima, a sa amonijum-hidroksidom nastaje karakterističan tetraaminski kompleks intenzivno plave boje. Cu(II) gradi jedinjenja deformisane oktaedarske strukture, odnosno jedinjenja u kojima su ligandi na različitom rastojanju od Cu(II) jona koji se nalazi u središtu (Jan-Telerov efekat). Jan-Telerov efekat karakterističan za jon d^9 -elektronske konfiguracije, ispoljava se ne samo u rastvoru već i u kristalnom stanju.

Tehnički najvažnija so bakra je hidratizirani sulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, poznatiji kao "plavi kamen". „Plavi kamen“ se koristi kao sredstvo za zaštitu bilja, najčešće vinove loze, pa samim tim lokalno može doći do značajnijeg povećanja koncentracije Cu(II) jona u zemljištu i podzemnim vodama. Sa anjonima organskih kiselina, bakar gradi soli/dimere: $[\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, slične strukture kao Cu(II)-acetat.

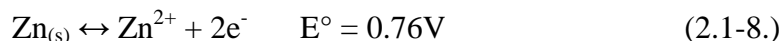
Cu(II) kao mali jon sa velikim jonskim potencijalom, lako ostvaruje koordinaciju preko O-donor atoma različitih organskih struktura (R-OH, Ph-OH, R-O-R...), anjonima organskih kiselina (R-COO⁻, Ph-COO⁻), ali i sa S- i N- vezivnim mestima, i to ne samo sa mono-, već i sa bi- i polidentatnim ligandima.

CINK (Zn)

Cink je relativno rasprostranjen element i u Zemljinoj kori ga ima oko 100 puta više nego bakra. Najvažnije rude ovog metala su sulfidne sa mineralom ZnS – *sfaleritom*, a ima ga i u karbonatnom mineralu *smitsonitu* – ZnCO_3 . Sfalerit uvek sadrži primese kadmijuma, koga ima oko 1000 manje na Zemlji nego cinka. Ostali poznatiji minerali cinka su *hemimorfit* – $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *cinkit* – ZnO, *franklinit* – ZnFe_2O_4 , *ganit* – ZnAlO_4 (JANKOVIĆ, 2002). Prosečna zastupljenost cinka u zemljištu je 75 mg kg^{-1} .

Elektronska konfiguracija cinka Zn: $[] 4s^2 3d^{10}$ se smatra stabilnom i zato se ovaj element u mnogome razlikuje od ostalih teških metala. Njegovi *d*-elektroni su slabo angažovani u stvaranju metalnih veza tako da cink ima nižu tačku topljenja u poredenju sa *d*-metalima. Pošto su kod cinka *4s*-elektroni poslednjeg energetskog nivoa jače vezani za jezgro nego kod zemnoalkalnih metala, oni su slabije angažovani, ne samo u metalnoj vezi, već i u ostalim tipovima veza koje ostvaruje građenjem jedinjenja sa drugim elementima, tako da jedinjenja cinka imaju pretežno kovalentni tip veze. U svim svojim

jedinjenjima osidacioni broj cinka je +2. Elementarni cink je umereno jako redukciono sredstvo, što se može zaključiti i iz potencijala parcijalne redoks jednačine 2.1-8.



Hemija Zn(II). Zn(II) gradi kompleksne anjone sa halogenidima $[\text{MX}_4]^{2-}$ (osim sa fluoridima). Rastvaranjem hidroksida $\text{Zn}(\text{OH})_2$ u amonijaku gradi tetraaminske komplekse. U rastvorima cijanida gradi cijanidne komplekse. Proces izmene liganada u Zn(II)-kompleksima je veoma brz, što je posledica elektronske konfiguracije Zn(II)-jona (d^{10} -elektrona), a jačina ligandnog polja ne utiče na koordinacioni broj metala i geometriju kompleksa.

Cink(II) jon, kao jon prelazne grupe prema tvrdo-mekim karakteristikama, pokazuje afinitet prema kiseoničnim vezivnim mestima različitih organskih mono-, bi- i polidentatnih liganada.

OLOVO (Pb)

Olovo ne pripada grupi prelaznih metala, ali zbog toga što predstavlja primer čestog antropogenog metala, izvršeno je i ispitivanje interakcije Pb(II) jona sa huminskom kiselinom i njenim model supstancama.

Sadržaj olova u zemljinoj kori je oko $15 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$, i ima ga do dubine od 30 km. U odnosu na dva najzastupljenija metala u zemlji, aluminijum i gvožđe, olovo je relativno malo zastupljeno. Olovo ima veliki broj sopstvenih minerala. Često se javlja i kao polimetalični mineral. Najčešće se javlja u obliku minerala *galenita* – PbS , a ostali poznati minerali olova su *ceruzit* – PbCO_3 , *anglezit* – PbSO_4 , *vanadinit* – $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, *piromorfit* – $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (JANKOVIĆ, 2002).

U prirodi olovo pre svega postoji kao Pb(II). Na svežem preseku je srebrno sjajan, ali u toku stajanja potamni usled stvaranja oksida, a na vlažnom vazduhu usled nastajanja hidroksida i karbonata. Otporan je na koroziju. Olovo je postojano u vodi, jer se jedini sa ugljen(IV)-oksidom i gradi olovo-karbonat, koji štiti metal od dalje korozije. Na ovome se zasniva njegova upotreba za izradu vodovodnih cevi. Inače, rastvorljive soli olova su otrovne.

Hemija olova(II). Od jedinjenja olova, nitrat i acetat se u vodi lako rastvaraju, hlorid, hromat i stearat slabije, dok su ostala jedinjenja olova praktično nerastvorna. Sa oksidacionim brojem +2, olovo gradi i olovo(II)-oksid. PbO je olovna gled, ima crvene tetragonske kristale (alfa-modifikacija poznata je kao litargit). Upotrebljava se kao aktivni materijal u olovnim akumulatorima, u proizvodnji stakla, glazura, emajla i drugih olovnih jedinjenja. U industriji pri topljenju raznih ruda, u industriji boja, u farmaciji za izradu flastera.

Usled velike upotrebe olova u industriji, posebno metalurškoj, zatim u procesu galvanizacije i kao aditiva u naftnim derivatima, kao i njegove slabe pokretljivosti u zemljištu usled građenja slabo rastvornih karbonata, može doći do lokalnog povećanja koncentracije olova u zemljištu.

2.1.2. Biološki značaj metala

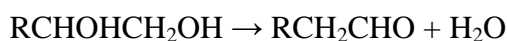
Biološki značajni *d*-metali su Fe, Zn, Cu, Mo, Mn (V, Ni, Cr i Co u tragovima). U biološkim sistemima ovi elementi se nalaze u obliku kompleksnih fragmenata sa delovima molekula u vezanom stanju. U telesnim tečnostima se nalaze u obliku rastvornih fragmenata. Ulogu liganada u organizmu ima voda, ali i neorganski anjoni (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) koji se mogu naći slobodni ili vezani za složene biomolekule, biopolimere od kojih su najvažniji polisaharidi, proteini, nukleinske kiseline, lipidi, porfirini. Svojstvo bioliganada mogu imati različiti koenzimi, vitamini i drugi organski molekuli koji učestvuju u životnoj aktivnosti organizama (askorbinska kiselina, riboflavin, nikotinamid, piridoksal, biotin, liponska kiselina i drugi). Bioligandi ostvaruju veze sa metalima preko atoma azota, kiseonika ili sumpora. Donor atomi liganada se oko jona metala u prostoru raspoređuju na strogo određeni način i zavisno od uslova (pH-sredine, koncentracija reaktanata, prisutnih elektrolita, broja *d*-elektrona jona metala), grade asocijate različite geometrijske strukture (u odnosu na prvu koordinacionu sferu metala). Prosečan sadržaj kobalta, bakra i cinka i njihove najznačajnije funkcije u organizmu, date su u tabeli 2.1-1.

Tabela 2.1-1. Prosečan sadržaj nekih biometala u ljudskom telu (na 70 kg) i prosečna dnevna potreba (NIKOLIĆ, 2002)

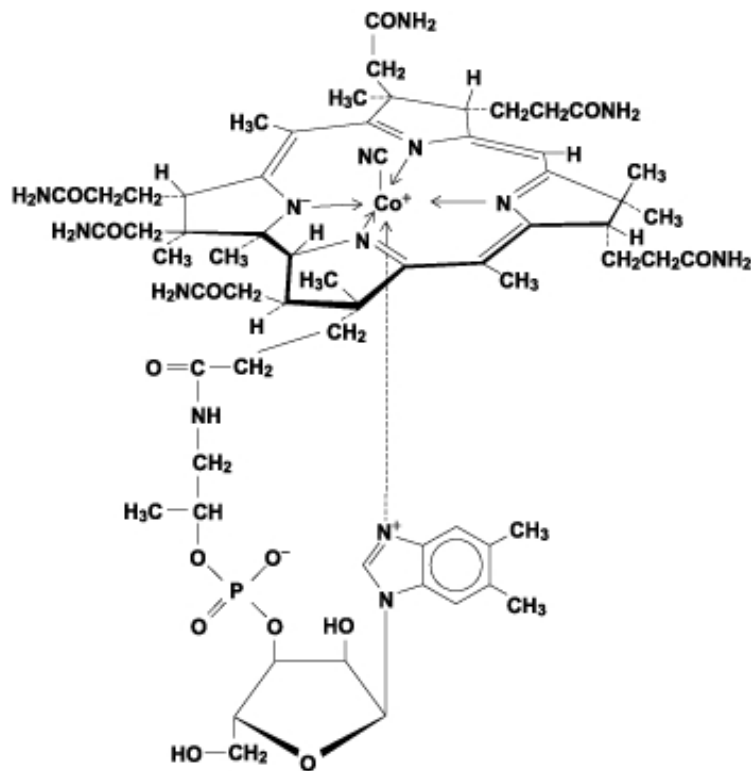
Element	Sadržaj	Prosečna dnevna potreba
Zn	3 g	15 mg
Cu	0.10- 0.15 g	1.8 – 2.3 mg
Co	1 mg	0.1 mg

Biološki značaj kobalta. Kobalt pripada grupi mikroelemenata i u čovekovom telu se nalazi oko 1 mg kobalta. Najviše ga ima u jetri, pankreasu i bubrezima. Jon Co(II) ima bitan uticaj na veći broj enzima, a učestvuje i u metabolizmu proteina i ugljenih hidrata i transferu metil grupe (metilacija, demetilacija). Dnevna potreba za kobaltom je oko 0.1 mg, a ima ga u jetri, mlečnim proizvodima, cvekli, kupusu, paradajzu, mahunicama i pečurkama (ČEKOVIĆ, 2012).

Co(II) jon se nalazi kao centralni jon u kompleksnoj strukturi vitamina B_{12} (slika 2.1-1.). Koferment B_{12} deluje u kombinaciji sa mnogim fermentima, na primer sa dialdehidrazom katalizuje reakciju:



gde R može biti CH_3 , H.

Slika 2.1-1. Struktura vitamina B₁₂

Zanimljiva je i uloga metilkobalamina, koji učestvuje u metabolizmu metanprodukujućih bakterija i prenosi $-\text{CH}_3$ grupe do Hg(II) , Tl(II) , Pt(II) i Au(II) , odnosno relativno bezopasnu elementarnu živu sa dna mora i jezera prevodi u izuzetno opasni jon CH_3Hg^+ .

Biološki značaj nikla. Nikl nema veliki biološki značaj za čoveka u odnosu na kobalt, cink i bakar. Jon nikla ima ulogu stimulatora građenja krvi. Utiče na funkciju pankreasa, pri građenju insulina, utiče na metabolizam ugljenih hidrata. Takođe, nikl je i mikroelement koji katalizuje hidrolizu uree. Nalazi se u jetri, mesu, ribi, mleku i grašku. Dnevna potreba za niklom je oko 0.6 mg (ČEKOVIĆ, 2001; ČEKOVIĆ, 2012). Međutim, nikl igra važnu ulogu u živom svetu u čiji sastav ulazi. Sadržaj nikla u živim organizmima se mora kontrolisati, jer izaziva poremećaje, bilo da se radi o višku ili manjku. Fiziološka uloga nikla do danas nije potpuno proučena (JANKOVIĆ, 2002).

Biološki značaj bakra. Biološka uloga bakra vezana je za procese vezivanja kiseonika, redoks procesima, elektron-transfer procesima, kao i u tome što ulazi u sastav više od 15 enzima. Odrastao čovek sadrži 100 – 150 mg bakra. Dnevni unos bakra u organizam kod odrasle osobe iznosi oko 2 mg (TRPINAC, 1992).

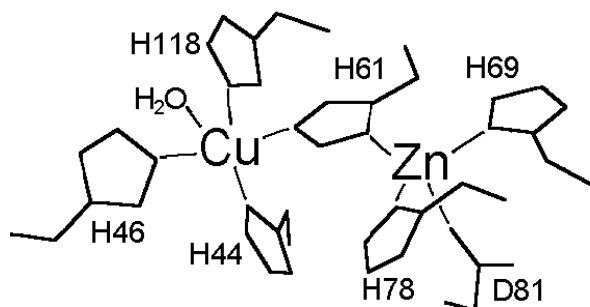
Joni bakra se nalaze u jetri, mozgu i serumu krvi. Njegova uloga vezana je za stvaranje hemoglobina u jetri sa gvožđem, stimulisanje sazrevanja eritrocita, prenos gvožđa iz tkiva do koštane srži. Deficit bakra izaziva anemiju i promenu građe kostiju (ČEKOVIĆ, 2001). Višak bakra se manifestuje nagomilavanjem u jetri (Vilsonova bolest).

Bakar ima i baktericidno dejstvo jer kao težak metal ireverzibilno taloži proteine. Na rast viših biljaka, utiče povoljno jer stimuliše sintezu hlorofila. Kod nižih životinjskih

organizama, u procesu prenosa kiseonika učestvuje pigment hemocijanin sa Cu(I)-jonom kao aktivnim centrom.

Raznovrsna uloga ovog biometala u živim organizmima vezana je, s jedne strane, za njegovu polivalentnost, a s druge za sklonost njegovih jona da grade kompleksna jedinjenja. Cu(I) jon se dobro vezuje sa ligandima preko –SH grupa i N atoma imidazolovog prstena histidina iz proteina. Jon Cu(II) ima veliki afinitet za kvadratno-planarnu koordinaciju Cu–N sa azotom iz –NH₂ grupa amino kiselina, proteina, RNK i DNK.

Bakar je aktivni centar brojnih metaloenzima, kao što su flavinmetaloenzima, fenolaza, tirozinaza, peroksidaza, citohrom oksidaze, oksidaza L-askorbinske kiseline, odnosno onih metaloenzima koji katalizuju oksidoredukzione procese, jer se divalentni bakarni jon lako redukuje preuzimajući elektron sa nekog drugog jona ili molekula i prelazi u Cu(I) jon. Bakar(II) jon je aktivni centar superoksid dismutaze zajedno sa jonom cinka (slika 2.1-2).



Slika 2.1-2. Struktura kompleksnih fragmenata Cu(II) i Zn(II) jona u superoksid dismutazi

Ovaj enzim učestvuje u disproporcionisanju superoksidnog jona koji nastaje u toku redoks procesa u organizmu.

Bakar je sastavni deo tzv. plavih bakar proteina kao što su plastocijanin, azurin, hemocijanin. Hemocijanin je hem protein bakar(I) jona i nalazi se u krvi nekih beskičmenjaka, gde funkcioniše kao prenosilac kiseonika. Aktivni centar se sastoji iz dva atoma bakra vezanih sa azotom imidazolovog prstena histidina koji zajedno vezuju molekul O₂. Vezivanjem kiseonika bezbojan deoksi centar Cu(I)–Cu(I) prelazi u sistem sa peroksidnim mostom plave boje Cu–O–O–Cu.

U organizmu bakar se transportuje putem krvi preko serumalbumina, vezan u kvadratno-planarnoj koordinaciji atomima azota iz NH₂ terminalne grupe proteina, peptidne veze i imidazolovog prstena histidina.

Zbog stvaranja stabilnog kompleksa sa Cu(II) jonima peptid Gly-Gly-His primenjuje se za detoksikaciju organizma u slučaju kada postoje depozicije bakra u bubrezima ili mozgu. Bakar je važan za normalan razvoj nervnog sistema, kostiju i vezivnih tkiva. Bakarnih jedinjenja ima u žitaricama (pšenica, raž, ječam, ovas i kukuruz), zatim u namirnicama životinjskog porekla, kao što su jetra, bubrezi i riba. Pošto ga ima u

različitim namirnicama retke su pojave nedostatka bakra. Dnevna potreba za bakrom je 1.5 do 3 mg (ČEKOVIĆ, 2012).

Biološki značaj cinka. Cink je biometal neophodan za razvoj i rast sisara, a u ljudskom organizmu se nalazi oko 2 do 3 grama cinka kao deo strukture dvadesetak metaloenzima. Jona cinka ima u crvenim krvnim zrnima, hipofizi, pankreasu, prostati. Uloga cinka u organizmu je raznovrsna. Podstiče stvaranje i rast koštanog tkiva i sintezu hemoglobina. Učestvuje u metabolizmu proteina, nukleinskih kiselina i ugljenih hidrata. Jon cinka ima ulogu u nastajanju i održavanju određene konformacije nukleinskih kiselina, čime doprinosi prenosu genetskih informacija u biosintezi proteina. Dobri izvori cinka su meso, jaja, riba, mlečni proizvodi i žitarice. Dnevna potreba za cinkom je 12 – 15 mg. Deficit cinka ometa polno sazrevanje, funkciju reproduktivnih organa i razvoj organizma (ČEKOVIĆ, 2001; ČEKOVIĆ, 2012). Cink u metaloenzimima ima različitu ulogu (Tabela 2.1-2).

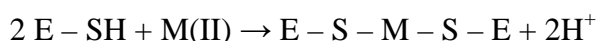
Tabela 2.1-2. Neki metaloenzimi cinka

Enzim	Reakcija koju katalizuje
Karbanhidraza	Reverzibilna hidratacija CO_2 $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$
Alkoholdehidrogenaza	$\text{R-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{R-CHO}$
Cu-Zn superoksid dismutaza	Dismutacija O_2^- do H_2O_2 i O_2
Dipeptidaza	Hidroliza dipeptida
Karboksipeptidaza	Hidroliza peptidne veze na C-terminalnom kraju peptida
Amino-peptidaza	Hidroliza peptidne veze na N-terminalnom kraju peptida
Alkalna fosfataza	Hidroliza fosfatnih estara u baznoj sredini

Omogućava vezivanje supstrata za aktivni centar enzima, utiče na stabilnost enzima, ali i enzim-supstrat kompleksa. Aktivirajuće dejstvo cink ima u vrlo malim koncentracijama, obično 1 mol atom Zn na 1 mol proteina. Odgovarajuće funkcije cink ostvaruje svojom sposobnošću da se ponaša kao Luisova kiselina, tj. dobar akceptor elektrona tako da formira komplekse vezivanjem sa karboksilnim, sulfhidrilnim, amino, fosfatnim grupama i imidazolovim strukturama aminokiselina, proteina i različitih biomolekula. Zn(II) jon u tim sistemima ne učestvuje u redoks procesima u fiziološkim uslovima.

2.1.3. Toksično delovanje metala

Toksično dejstvo *d*-metala potiče od njihove sposobnosti da reaguju sa različitim organskim molekulima ili delovima molekula i da grade stabilna kompleksna jedinjenja. Građenjem kompleksnih jedinjenja dovodi do ireverzibilnog vezivanja metala za metabolički aktivne grupe različitih biomolekula. Teški metali lako grade sulfide i tako blokiraju –SH aktivne centre enzima:



Za žive organizme toksični su skoro svi *d*-metali, pa čak i esencijalni, ali u većim količinama. Povišene koncentracije esencijalnih mikroelemenata mogu biti štetne usled kompetitivnih interakcija sa metal-vezujućim mestima.

Značajni zagađivači prirodne sredine ovim metalima su gradski komunalni otpadi, mulj otpadnih voda, industrijski pogoni za preradu ruda cinka, olova, bakra i drugih metala. Veliki broj teških metala dospeva preko veštačkih đubriva u zemljište. Naveći zagađivači su fosfatna đubriva jer sadrže tragove teških metala, prirodnih radioaktivnih elemenata, pa i aktinoida. Teški metali iz zemljišta kasnije dospevaju u podzemne vode, potom do biljaka i preko lanca ishrane u organizme životinja i ljudi.

Detoksikacija organizma od pojedinih teških metala može se izvršiti kontrolisanom upotrebom specifičnih agenasa helatnog tipa koji grade stabilnije komplekse sa njima.

Toksično dejstvo kobalta. Udisanje prašine izaziva skraćeno disanje, zasenčenje pluća i dermatitis sa hiperemijom. Peroralno unošenje izaziva hipotenziju, izliv u perikard, policistemiju, teškoće usled kongestije, bol, povraćanje, neurogenu gluvoću, konvulzije i uvećanje štitne žlezde (DREISBACH i ROBERTSON, 1989).

Toksično dejstvo nikla. Toksično dejstvo nikla se manifestuje kroz toksičnost nikel karbonila. Inhalirani nikel karbonil se razgrađuje do metalnog nikla koji se taloži na epitelu pluća. Ovako fino raspoređen nikel se brzo apsorbuje i oštećuje pluća i mozak. Inhalacija nikel karbonila dovodi odmah do kašlja, vrtoglavice, glavobolje i slabosti, i obično se ovi simptomi mogu ukloniti odlaskom na čist vazduh. Posle 12 – 36 časova može se javiti progresivna dispneja, kašalj, cijanoza, groznica, ubrzan puls, muka i povraćanje. U slučaju hroničnog trovanja dolazi do raka pluća, a može se javiti i dermatitis (DREISBACH i ROBERTSON, 1989). Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) nikla u vodi za piće je 0.02 mg dm⁻³, pri redovnim prilikama, dok za vreme vanrednog stanja granica je nešto viša i iznosi 0.05 mg dm⁻³. MDK nikla u flaširanoj prirodnoj vodi za piće iznosi 0.01 mg dm⁻³ (RANČIĆ i ANĐELKOVIĆ, 2010).

Toksično dejstvo bakra. Soli bakra su toksične u većim koncentracijama. U ranom stadijumu kancerogeneze organizam gubi moć da zadrži bakar. Kod zloćudnih tumora bakar nije vezan za proteine u krvi. Kod hepatitisa, epilepsije i ciroze jetre dolazi do nagomilavanja bakra u organizmu. Kod arterioskleroze, čira na dvanaestopalačnom crevu i raka jetre, koncentracija bakra je smanjena (ČEKOVIĆ, 2001). Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) bakra u vodi za piće je 2.0 mg dm⁻³, pri redovnim prilikama, dok za vreme vanrednog stanja granica je nešto viša i iznosi 5.0 mg dm⁻³. MDK

bakra u flaširanoj prirodnoj vodi za piće iznosi 0.1 mg dm^{-3} (RANČIĆ i ANĐELKOVIĆ, 2010).

Toksično dejstvo cinka. Pare cinka predstalljaju najčešći uzrok metalne dimne groznice. Pare cinka ili rastvorljivih cinkovih soli izazivaju iritaciju pluća. Druge fiziološke promene nisu poznate. Glavne pojave pri akutnom trovanju cinkovim dimom su mišićni bolovi i groznica. Hronično trovanje cinkom se ne javlja. Inhalacija cink-oksida dovodi do groznice, jeze, mučnine, povraćanja, bola u mišićima i slabosti. Udisanje para rastvorljivih cinkovih soli, kao što je cink-hlorid, dovodi do plućnog endema sa cijanozom i dispnejom (DREISBACH i ROBERTSON, 1989). Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) cinka u vodi za piće pri redovnim prilikama je 3.0 mg dm^{-3} . Za vreme vanrednog stanja granica je viša i iznosi 5.0 mg dm^{-3} . MDK cinka u flaširanoj prirodnoj vodi za piće iznosi 0.1 mg dm^{-3} (RANČIĆ i ANĐELKOVIĆ, 2010).

Toksično dejstvo olova. Olovo je otrovni metal koji utiče na nervni sistem i izaziva poremećaje u krvi i mozgu. Toksičnost Pb u prvom redu objašnjava se činjenicom da joni olova(II) grade merkaptane sa sulfhidrilnim grupama enzima i na taj način blokiraju enzimske sisteme. Do trovanja olovom najčešće dolazi konzumiranjem vode i hrane koja je zagađena olovom. Ljudi koji žive u blizini opasnog otpada izloženi su olovu i hemikalijama koje sadrže olovo udisanjem vazduha, konzumiranjem vode za piće, hrane ili gutanjem prašine koja sadrži olovo. Takođe, ljudi koji žive u blizini autoputa ili starih voćnjaka, gde su se ranije koristili olovo-arsen pesticidi, izloženi su većim koncentracijama olova.

Ubrzo nakon što uđe u organizam putem krvi olovo dolazi do pluća, jetre, bubrega, srca, slezine, mozga, mišića. Posle nekoliko nedelja veći deo olova dospeva do kostiju i zuba. Duže izlaganje olovu ili njegovim solima (posebno rastvorenim solima ili jakom oksidantu PbO_2) može dovesti do nefropatije, i bolova u stomaku. Efekti trovanja su isti bez obzira da li olovo ulazi u organizam gutanjem ili udisanjem. Dugoročna izloženost olovu kod odraslih može dovesti do poremećaja nervnog sistema, takođe može dovesti do slabosti u prstima ili zglobovima, do malog povećanja krvnog pritiska. Izloženost visokim koncentracijama olova može ozbiljno da ošteti mozak i bubrege kod ljudi i može dovesti do smrtnog ishoda. Kod trudnica izloženost visokim koncentracijama olova može izazvati pobačaj. Kod muškaraca izloženost visokim koncentracijama dovodi do smanjenja plodnosti. Olovo koje nije vezano za kosti se izlučuje iz organizma putem urina i fecesa bez obzira kojim putem je dospelo u organizam.

2.2. Huminske supstance

2.1.1. Klasifikacija, nastanak i distribucija huminskih supstanci

Dosta dugo su se pojmovi zemljišne organske materije, huminske supstance, huminska materija i raspadnuta organska materija koristili kao sinonimi. Humus se danas definiše kao mešavina humifikovanog i nehumifikovanog organskog materijala.

Huminske supstance (HS) predstavljaju najrasprostranjenije prirodne proizvode u terestričnim i akvatičnim sistemima. Oko 50% ukupnog ugenika u akvatičnim sistemima je iz huminskih supstanci, dok je u terestričnim sistemima udeo dosta veći i iznosi čak i do 75% (GRIFFITH i SCHNIZER, 1989). Uprkos tome, još uvek je dosta nepoznatog o njihovim svojstvima, načinu nastanka, hemijskoj strukturi i reakcijama u koje stupaju.

Na samom početku ispitivanja ove grupe supstanci smatralo se da one predstavljaju kompleks formiran u zemljištu procesom humifikacije. Prva podela na frakcije nastala je od strane BERZELIUS-a 1839. godine. Ova frakcija je bila rastvorljiva i u kiseloj, i u baznoj sredini, a i u vodi. BERZELIUS je ova jedinjenja nazvao kreinska i apokreinska kiselina, a danas su to tzv. fulvo kiseline. MULDLER (1840), bivši student Berzeliusa, je nastavio istraživanja humiskih supstanci i izolovao dodatne huminske frakcije. Na osnovu boje i rastvorljivosti, MULDER (1862) ih je razvrstao tri grupe: (1) kreinske i apokreinske kiseline, žućkaste do braon boje i rastvorljive u vodi, (2) ulminske kiseline i huminske kiseline, braon do crne boje, rastvorljive u alkalnoj, ali nerastvorljive u kiseloj sredini, i (3) ulmin i humin kao frakcije nerastvorljive ni u alkalnoj, ni u kiseloj sredini, a samim tim ni u vodi. HOPPE-SIELER (1889) je izolovao himatomelansku kiselinu, kao frakciju humiskih kiselina koja je rastvorna u etanolu. Od tada sve do početka XX veka, nije bilo velikih pomaka u otkrićima vezanih za huminske supstance. ODEN (1914, 1919) je revizirao klasifikaciju koju je postavio Mulder. ODEN je smatrao da postoje (1) fulvo kiseline, koje zamenjuju korišćenje termina kreinska i apokreinska kiselina, (2) huminske kiseline za frakcije rastvorljive u alkalijama i nerastvorljivim u kiselinama, (3) himatomelanska kiselina, frakcija rastvorljiva u etanolu, i (4) humin. SHMUCK je 1920. godine istakao da frakcije imaju sličnu hemijsku strukturu ali da pokazuju karakteristične osobine koloidnih supstanci. (KONONOVA, 1966).

Danas se kao sinonim za zemljišnu organsku materiju koristi reč „humus“. Odnosi se na sva organska jedinjenja u zemljištu osim neraspadnutih biljnih i životinjskih tkiva, njihovih proizvoda delimične dekompozicije i zemljišnu biomasu. Organska materija koja se može naći u zemljištu i vodi predstavlja mešavinu biljnih i životinjskih produkata u različitim stupnjevima dekompozicije i cela grupa se može podeliti u dve grupe radi pojednostavljanja, na nehuminske i huminske supstance. Danas se huminske supstance definišu kao mešavina amorfnih, polidisperznih supstanci žute do braon boje, hidrofилne, kisele i visokomolekularne supstance, sa molekulskom masom od nekoliko stotina do nekoliko hiljada Daltona (Da). Dobijaju se iz zemljišta ekstrakcijom, fracionisanjem i razdvajanjem u kiseloj ili baznoj sredini. Huminske supstance čine najveći deo humusa, dok je nehumifikovani deo obično prisutan u mnogo manjem iznosu (TAN, 1998; STIVENSON, 1994). Ove huminske supstance su hemijski najaktivnije u zemljištu, kako zbog svog naelektrisanja tako i zbog kapaciteta izmene. Nastale su od nehumifikovanog

materijala, koji je nastao kao posledica raspadanja biljnih i životinjskih ostataka, sa ili bez pomoći mikroorganizama. Kao i glina, i humus predstavlja sastavni deo zemljišta, a proces nastanka humiskih materija, naziva se humifikacija (slika 2.2-1).

U nehuminske supstance spadaju organske supstance poznate strukture. Njih čine ugljenihidrati, proteini, aminokiseline, voskovi, smole, masti i druge organske supstance relativno niske molekulske mase. Veći deo organske materije čine huminske supstance. To su amorfne, braon do crne, hidrofilne, kisele, polidisperzne supstance molekulske mase od nekoliko stotina do nekoliko desetina hiljada.



Slika 2.2-1. Distribucija zemljišne organske materije

Danas se HS klasifikuju na osnovu njihove rastvorljivosti u kiselim i alkalnim rastvorima. Podela je izvršena na sledeći način:

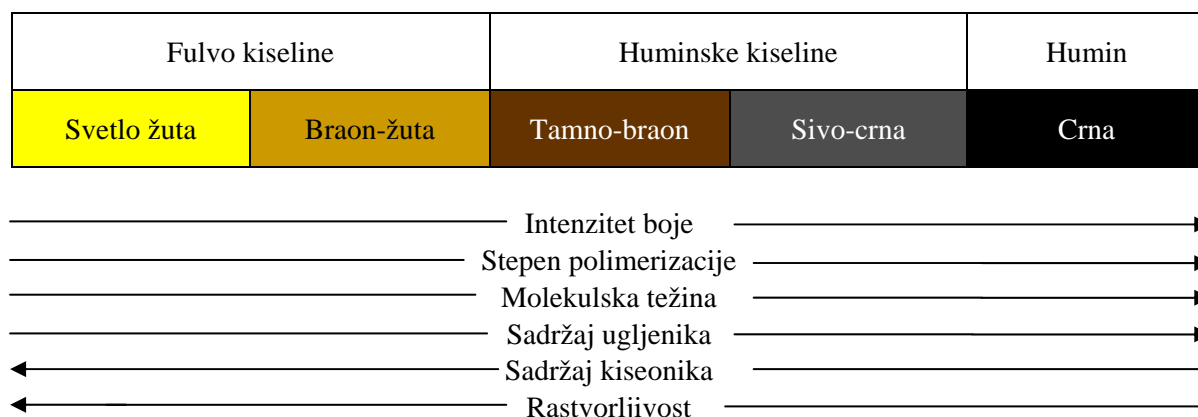
- Fulvo kiseline – frakcija huminskih supstanci koja je rastvorna i u bazama i u kiselinama, odnosno ona frakcija koja ostaje u rastvoru posle zakišeljavanja;
- Huminske kiseline – frakcija koja je rastvorna u alkalnoj sredini, odnosno frakcija koja precipituje nakon zakišeljavanja;
- Humin – frakcija koja je nerastvorna i u kiseloj i u alkalnoj sredini, odnosno koje se ne može ekstrahovati ni kiselim ni alkalnim rastvorima.

Ove tri frakcije se ne razlikuju po svom sastavu jer se svaka od njih sastoji iz C, H, O, N, i S, ali se razlikuju u molekulskim masama i u sastavu funkcionalnih grupa. Fulvo kiseline imaju manju molekulsku masu od huminskih kiselina i humina, ali veći sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa.

Bitna karakteristika svih frakcija je rezistentnost prema mikrobilološkoj degradaciji i sposobnost formiranja rastvornih i nerastvornih soli u vodi sa metalnim

jonima i hidratiziranim oksidima. Takođe, mogu da reaguju i sa mineralima gline, kao i sa drugim organskim supstancama antropogenog porekla, koje mogu biti toksični zagađivači.

Sve tri frakcije su slične po svojoj strukturi, ali se razlikuju po boji, molekulskoj težini, sadržaju kiseoničnih funkcionalnih grupa i stepenu polimerizacije. Idući od fulvo kiselina, preko huminskih kiselina do humina raste intenzitet boje, molekulska masa, stepen polimerizacije i sadržaj ugljenika, dok sadržaj kiseonika i rastvorljivost u vodi opadaju (slika 2.2-2).



Slika 2.2-2. Osobine huminskih supstanci

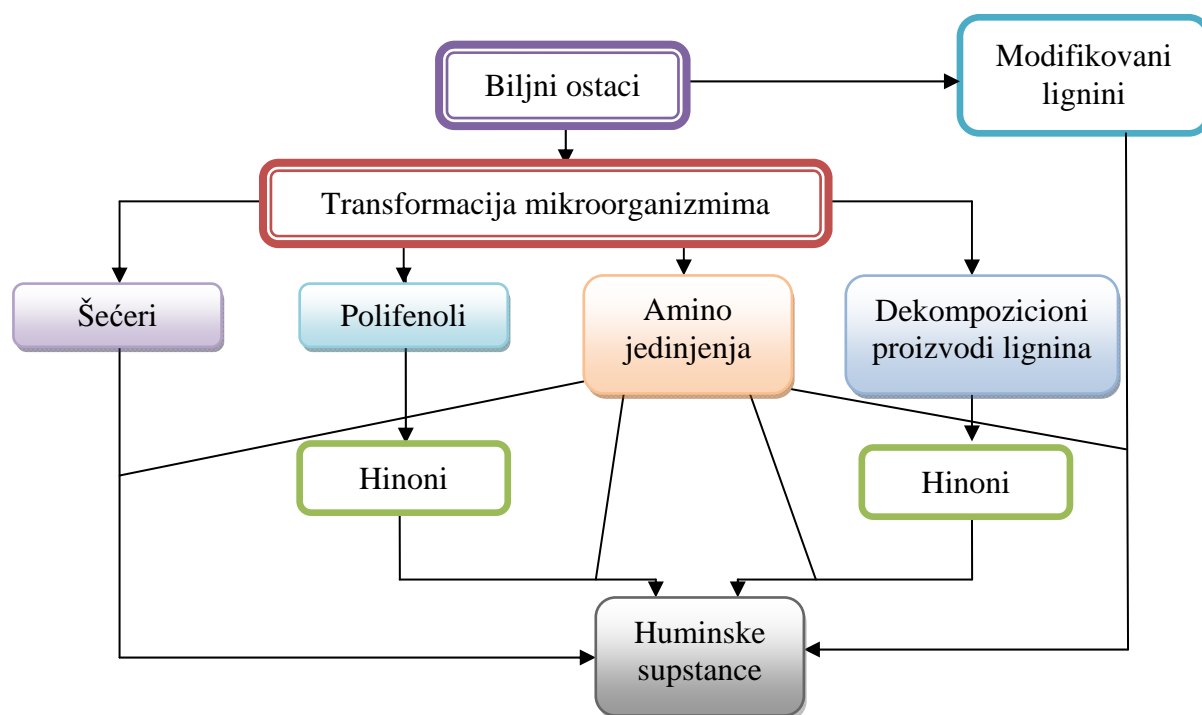
Humus poboljšava strukturu i teksturu zemljišta tako što obezbeđuje zadržavanje vode, agregaciju, aeraciju i toplotnu adsorpciju. Zbog svoje tipične tamne boje, od koje potiče i sama braon boja zemljišta, humus može olakšati i ubrzati zagrevanje zemljišta. Svojom sposobnošću zadržavanja vode sprečava sušenje i skupljanje zemljišta. Vezivanjem sa mineralima gline formira zemljišne čestice – agregate i tako omogućava razmenu gasova, odnosno povećava permeabilnost zemljišta. Formiranjem stabilnih kompleksa sa pojedinim metalnim jonima može povećati dostupnost mikronutrienata višim biljkama. Njegovom dekompozicijom nastaju ugljen-dioksid, amonijačni, nitratni, fosfatni i sulfatni joni koji predstavljaju izvor nutritivnih elemenata za rast biljaka. Zbog svojih puferskih osobina u blago kiselom, neutralnom i alkalnom opsegu, omogućava održavanje približno konstantne pH vrednosti zemljišta. Ukupna kiselost izolovanih frakcija humusa se kreće od 3 do 14 mol kg⁻¹, tako da humus može povećati kapacitet izmene katjona zemljišta. Takođe, humus utiče na bioaktivnost, perzistenciju i biodegradabilnost pesticida i drugih organskih jedinjenja (STEVENSON, 1982).

Do sada je predloženo nekoliko mehanizama formiranja zemljišnih huminskih supstanci. Prema klasičnoj teoriji, koju je predložio WAKSMAN (1932) i koja je bila prihvaćena do tridesetih godina, huminske supstance predstavljaju modifikovane lignine, odnosno supstance koje odlikuje otpornost na razlaganje pod uticajem mikroorganizama. Ova teorija je poznatija kao ligninska teorija. Međutim, ova teorija danas više nije prihvaćena. Veliki broj naučnika je pristalica teorije zasnovane na polifenolnom mehanizmu. I ovi mehanizmi nastanka huminskih supstanci uključuju lignine, ali preko fenolnih aldehida i kiselina koji se oslobađaju iz lignina putem mikrobiološke razgradnje, koji se transformišu u hinone. Nastali hinoni se dalje polimerizuju, u prisustvu ili bez prisustva amino jedinjenja, i formiraju makromolekule huminskih supstanci. Ostale teorije se baziraju i na procesu razlaganja biljnih prekursora na male molekule (šećere, polifenole,

amino jedinjenja) nakon čega dolazi do pregrupisanja u veće entitete. STEVENSON (1994) ističe da su mogući svi navedeni mehanizmi nastanka, ali da dominiraju oni koji uključuju polifenole i hinone, odnosno mehanizme po „polifenolnoj“ teoriji (slika 2.2-3.).

STEVENSON je 1982. godine predložio sličan mehanizam, samo što su po ovom mehanizmu polifenoli sintetisani mikrobiološkim putem, ali iz ugljenika neligninske prirode. Dalja oksidacija teče po istom mehanizmu, i to enzimima do hinona, pa dalje do huminskih supstanci.

Ova četiri načina se odvijaju u svim vrstama zemljišta, ali ne u istoj meri, već u zavisnosti od uslova u njima. U slabo drenažnim zemljištima i vlažnim sedimentima prevlađuje ligninski put, dok u šumskim zemljištima dominira sinteza iz polifenola.



Slika 2.2-3. Nastanak huminskih supstanci

Postoje različite teorije o nastanku akvatičnih huminskih supstanci. Pojedini autori smatraju da je tok nastanka akvatičnih huminskih materija sličan po prirodi kao i njihov nastanak u zemljištu (STEVENSON, 1985; BECK *et al.*, 1974; SHAPIRO, 1975; BLACK i CHRISTMAN, 1963) i da su njihove hemijske osobine slične sa osobinama huminskih supstanci iz zemljišta (MAIER, 1985; STEINBERG i MUENSTER, 1985). Međutim, drugi naučnici smatraju da se nastanak ovih huminskih materija razlikuje od nastanka terestričnih huminskih materija (MALCOLM, 1985). Postoji mogućnost i da su neke huminske supstance koje se nalaze u akvatičnim sistemima poreklom iz zemljišta, ali da su tokom prenosa iz jedne sredine u drugu pretrpele promene, ali i promene u anaerobnoj sredini (JACKSON, 1975). Ovo je dovelo do razlike autohtonih i alohtonih vrsta akvatičnih huminskih materija. Veruje se da je u velikim jezerima i okeanima većina huminskih materija autohtonog porekla i samo na plažama i primorskim zonama i u lagunama postoji mešavina sa zemljišnom huminskom materijom. U dubini jezerskog sedimenta sa

vremenom postepeno dolazi do smanjenja procenta sadržaja huminskih kiselina i fulvo kiselina, ali i do povećanja procentnog sadržaja humina.

Huminske supstance predstavljaju najrasprostranjenije prirodne proizvode. Prisutne su i u terestričnim i u akvatičnim sredinama, i to kroz sve klimatske zone, od tropskih do arktičkih zona.

Huminske supstance se nalaze u svim tipovima zemljišta i predstavljaju glavnu komponentu zemljišnog humusa. Sadržaj huminskih supstanci varira u zavisnosti od klime i osobina zemljišta, ali se svakako mogu naći kako i zemljištu ravnica, tako i u planinskim predelima. Najviše organske materije se nalazi u sloju zemljišta odmah ispod pojasa vegetacije, molisol. U ovom sloju se može naći čak i od 5 do 6% organskog ugljenika (STEVENSON, 1994) što čini 9 – 10% organske materije, a polovina od te količine su huminske supstance. U ovoj vrsti zemljišta preovlađuju huminske kiseline u odnosu na fulvo kiseline. Drugi tip zemljišta sa sličnim sadržajem organske materije je andosol, koje se javlja u vlažnim tropskim predelima, ali se dosta razlikuje po sastavu u odnosu na huminske i fulvo kiseline. U ovom tipu zemljišta preovlađuju fulvo kiseline i to u odnosu od 1 do 4, prema huminskim kiselinama (TAN, 1965). Još jedna velika razlika između ova dva tipa zemljišta je u tome što su kod andosola huminske supstance u asocijaciji sa Al i alofanom, dok su kod molisola u obliku Ca-humata i Ca-fulvata. Velika količina huminskih supstanci je otkrivena i u spodosolu, Bh horizontu. On predstavlja depozit huminskih supstanci i koristi se za komercijalnu proizvodnju huminskih supstanci. Pošto je spodosol kiselo zemljište, otpušta velike količine Fe i Al, tako da se huminske supstance nalaze uglavnom u obliku humata i fulvata gvožđa i aluminijuma.

Zemljišta koje sadrže huminske materije su još i ultisol i okisol, ali sa generalno niskim sadržajem organske materije. U okisol zemljištima procenat organskog ugljenika je samo 1%, a deo koji čine huminske materije pretežno je sastavljen od fulvo kiselina. Huminske supstance se u ovoj vrsti zemljišta nalaze u obliku fulvata i humata aluminijuma i gvožđa (TAN, 1978). Međutim, najniži sadržaj organske materije nađen je u aridisolu, zemljištima u sušnim regionima, peskovitim zemljištima i pustinjama zbog nedostatka vode, biomase i odvijanja reakcija dekompozicije.

Huminske supstance se osim u zemljištu mogu naći i u akvatičnim sistemima, rekama, jezerima, okeanima i njihovim sedimentima. Huminske supstance mogu uticati na osobine podzemnih voda i igrati veliku ulogu u geohemijskom ciklusu ugljenika u akvatičnim sistemima. One čine rastvorenu organsku materiju (DOM – *eng.* dissolved organic matter) ili rastvoreni organski ugljenik (DOC – dissolved organic carbon). Po AIKENU (1985) mogu se podeliti u dve velike grupe, hidrofilnu i hidrofobnu grupu, a svaka od ove dve grupe može biti podeljena na kiselu, alkalnu i neutralnu podgrupu. Huminske supstance čine najveći deo kisele hidrofobne podgrupe DOC, sa koncentracijama oko $20 \mu\text{g L}^{-1}$ u podzemnim, i u koncentraciji od preko $30 \mu\text{g L}^{-1}$ u površinskim vodama (THURMAN i MALCOLM, 1981). STEINBERG i MUENSTER (1985) su utvrdili da u nekim jezerima Sjedinjenih Američkih Država procenat huminskim supstanci iznosi čak 80% od ukupnog sadržaja DOM. Prisustvo DOM u vodi najčešće uzrokuje žutu, pa čak i tamnu boju vode, a naročito posle padavina.

Rastvorena organska materija je postala predmet opsežnih istraživanja od strane mnogih hemičara i hidrologa, posebno zbog straha od zdravstvene opasnosti od hlorisanja vode za piće koja sadrži obojene supstance (BELLAR *et al.*, 1974; AIKEN *et al.*, 1985).

Rezultatima analize uzoraka iz vodotoka na Aljasci, Vašingtonu i Kaliforniji, LAMAR (1968) je pokazao je da žuta organska materija predstavlja složene polimerne hidroksi karboksilne kiseline. Prema BECK *et al.* (1974), spektralne karakteristike ovih kompleksnih kiselina imaju veliku sličnost sa fulvo kiselinama. Kasnija istraživanja TAN *et al.* (1990) potvrdila su prisustvo huminskih materija kao uzroka za tamnu boju vode. Daljim istraživanjima pomoću veoma tamnih uzoraka vode iz Okefenokee močvare, Satilla reke i reke Ohooppee u Gruziji, TAN *et al.* (1991) su pokazali da je odnos huminskih materija u odnosu fulvo kiseline/huminske kiseline jednak 2,6. To znači da je fulvo kiselina dominantna frakcija, i to više od dva puta u odnosu na koncentraciju huminskih kiselina u huminskoj materiji vode.

2.2.2. Izolovanje i frakcionisanje huminskih supstanci

U postupku izolovanja huminskih supstanci neophodno je izvršiti najpre ekstrakciju i prečišćavanje, a zatim i odvajanje zasebnih frakcija. Uspeh ekstrakcije zavisi od upotrebljenog reagensa. Dugo se smatralo da je NaOH najpogodnije sredstvo za ekstrakciju, ali je kasnije uz napredak nauke i istraživanja humiskih kiselina jedan broj naučnika (CHAMINADE, 1946; BREMNER, 1950; DUBACH *et al.*, 1963; FLAIG *et al.*, 1975) to doveo u sumnju.

STIVENSON (1994) smatra da bi idealan postupak odvajanja trebalo da ispunjava sledeće uslove:

1. Primenjena metoda treba da dovede do izdvajanja nepromenjenog materijala;
2. Izdvojen huminski materijal mora biti očišćen od neorganskih primesa, kao što su gline i polivalentni katjoni;
3. Da izdvajanje bude potpuno, ili približno potpuno, čime se obezbeđuje zastupljenost frakcija iz celog opsega molekulske težine;
4. Da je metoda univerzalno primenjiva na svim zemljištima.

Kriterijum pod brojem 2 je takoreći nerealan, jer je neizbežno da uzorak zemljišta ne sadrži primese organske i neorganske prirode. Međutim, pitanje primesa je pitanje postupka koji se odnosi na prečišćavanje, a ne na postupak ekstrakcije. Preostala tri kriterijuma su u suštini bila i ranije poznata (FLAIG *et al.*, 1975; BREMNER, 1954):

1. Reagens ne bi trebalo da ima efekta na promenu fizičko – hemijske prirode ekstrahovanih huminskih supstanci;
2. Reagens bi trebalo da bude u stanju da kvantitativno ukloni ili izoluje huminske supstance iz zemljišta.

Godinama je testiran veliki broj neorganskih rastvarača (SCHNITZER i KHAN, 1972). Pored toga, ispitivani su i neki kompleksni agensi kao i organski rastvarači. Nekoliko metoda je do sada razvijeno i trenutno se koriste za ekstrakciju i izolovanje huminskih supstanci iz zemljišta, i to su analitičke procedure predložene su od strane

Međunarodnog društva za huminske supstance (AIKEN, 1985; HAYES *et al.*, 1997), Soil Science Society of America (SCHNITZER, 1982; STIVENSON, 1994; TAN, 1996, i još mnogo njih). Izuzimajući ostale varijacije, interesantno je da je u svim metodama prisutan NaOH. ORLOV (1985) čvrsto veruje da NaOH ekstrakcija huminskih supstanci daje proizvode koji su reproduktivni kako kvantitativno, tako i kvalitativno. I pored toga što se IHSS metoda smatra za najpogodniju, postoji težnja da se postupak izolovanja što više usavrši kako se onemogućila autooksidacija huminskih supstanci. Razrađena je nova metoda izolovanja u inertoj atmosferi uz prisustvo mangana, kako bi se smanjila mogućnost alteracije huminskih supstanci (ANDELKOVIĆ, 2000).

Sve gore navedeno se odnosi samo na ekstrakciju huminskih supstanci iz zemljišta, treseta i drugih depozita, dok ekstrakcija i izolovanje huminskih supstanci iz akvatičnih sistema zahteva nešto drugačiji pristup jer su u akvatičnim sistemima huminske supstance već prisutne u rastvoru ili u formi fine suspenzije. Međutim, zbog svoje niske koncentracije u vodenoj sredini, neophodno je najpre izvršiti pripremu za koncentrisanje uzorka, kako bi količina bila dovoljna da se primeni odgovarajuća analitička metoda. Postoji nekoliko metoda, a jedna od najsavremenijih metoda je adsorpcija na smoli.

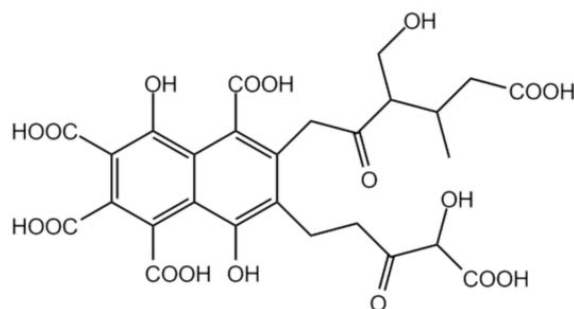
2.2.3. Hemijski sastav, karakterizacija i kompleksirajuće osobine huminskih supstanci

Huminske supstance su pretežno izgrađene od ugljenika, kiseonika, vodonika i azota, mada sadrže i malu količinu sumpora. Sadržaj ugljenika u fulvo kiselinama se kreće od 40 do 50%, dok je u huminskim kiselinama taj procenat nešto veći i kreće se od 50 – 60%. Suprotno sadržaju ugljenika, sadržaj kiseonika je veći u fulvo kiselinama, nego u huminskim kiselinama. Sadržaj kiseonika u fulvo kiselinama je u opsegu od 44% do 50%, dok je u huminskim kiselinama 30-35%. Sadržaj azota je neznatno viši u huminskim kiselinama u odnosu na fulvo kiseline. Isto važi i za sadržaj sumpora. Elementarni sastav humina je sličan elementarnom sastavu huminskih kiselina.

Atomski odnosi H/C, O/C i N/C mogu biti veoma korisni kod određivanja o kojoj se grupi huminskih supstanci radi. Istraživanja su pokazala da odnos O/C predstavlja najbolji indikator tipa huminske supstance. Odnos H/C se koristi kao indikator stepena alifatičnosti, ukoliko je vrednost H/C visoka, odnosno stepena aromatičnosti ili nezasićenosti ako je u pitanju niska vrednost (VAN KREVELEN, 1961).

BURGES *et al.* (1964) smatraju da huminske supstance nemaju jedinstvenu strukturu, kao ostali prirodni molekuli, već ih definiše kao polikondenzate sa nasumično grupisanim fenolnim jedinicama. BURGES ističe i da zajedničke osobine ovih materija proizilaze iz činjenice da huminske supstance predstavljaju velike aromatične polimere čije su hemijske osobine uslovljene fizičkim osobinama velikih polimera i hemijskim osobinama fenolnih i karboksilnih grupa.

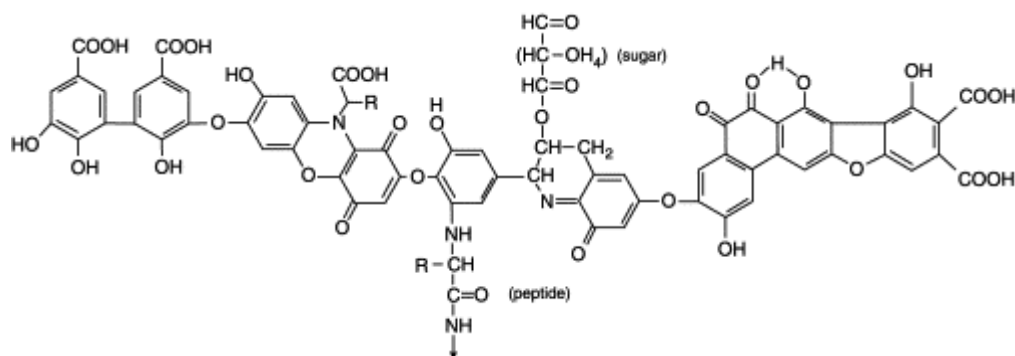
Hipotetička struktura fulvo kiseline koju je dao BUFFLE sastoji se od aromatičnih i alifatičnih struktura, za koje je vezano mnoštvo kiseoničnih funkcionalnih grupa (Slika 2.2-4).



Slika 2.2-4. Model struktura fulvo kiseline po BUFFLE-u

Smatra se da huminske kiseline predstavljaju kompleksne aromatične makromolekule sa aminokiselinama, amino šećerima, peptidima i aromatičnim jedinjenjima koja predstavljaju mostove između aromatičnih grupa.

Na slici 2.2-5. prikazana je hipotetička struktura huminske kiseline koju je predložio STEVENSON (1982). Hipotetička struktura koju je dao STEVENSON (1982) sadrži i slobodne i vezane fenolne grupe, hinonske strukture, kiseonične i azotove mostove, kao i karboksilne grupe.



Slika 2.2-5. Model struktura huminske kiseline po STEVENSON-u (1982)

Glavne funkcionalne grupe huminskih supstanci su karboksilna, fenolna karboksilna, karbonilna, alkoholna, hinonska i metoksi grupa, a mogu se naći i ketonska, estarska i etarska grupa (HAYES i SWIFT, 1978). U tabeli 2.2-1. dat je pregled ovih važnijih funkcionalnih grupa huminskih supstanci.

Najvažnije funkcionalne grupe huminskih supstanci su kisele funkcionalne grupe, zato što ove grupe u velikoj meri reaguju sa metalnim jonima. Prosečne vrednosti kiselosti pojedinih funkcionalnih grupa kod huminskih i fulvo kiselina date su u tabeli 2.2-2. Zbog ovoga humiske supstance utiču na prisustvo i distribuciju metala u životnoj sredini. Za potopunu karakterizaciju i kvantitativnu evlaciju ravnoteže metal – ligand, gde je ligand humiska supstanca, neophodno je poznavanje kiselih funkcionalnih grupa, odnosno poznavanje vrste, prirode, koncentracije, ali i konstante disocijacije.

Tabela 2.2-1. Neke važnije funkcionalne grupe huminskih supstanci po STEVENSON-u (1982)

Funkcionalna grupa	Struktura funkcionalne grupe
Kisele grupe	
Karboksilna	R-COOH, Ar-COOH
Fenolna	Ar-OH
Hinonska	Ar=O
Enolna	R-CH=CH-OH
Neutralne grupe	
Alkoholna	R-CH ₂ -OH
Aldehidna	R-CHO
Ketonska	R-C=O(-R)
Etarska	R-O-R
Estarska	R-C=O(-O-R)
Bazne grupe	
Aminska	R-NH ₂
Amido	R-C=O(-NH-R)

S obzirom na veliki sadržaj kiseonika u humiskim supstancama, najvažnije funkcionalne grupe su kiseonične funkcionalne grupe. Shodno tome, zbog niskog sadržaja azota i sumpora, doprinos ovih grupa u ukupnim kiselinsko-baznim karakteristikama huminskih supstanci je praktično zanemarljiv. Kiselost huminskih supstanci pre svega potiče od mnogobrojnih karboksilnih i fenolnih grupa.

Tabela 2.2-2. Prosečan sadržaj funkcionalnih grupa u fulvo i huminskoj kiselini (CALDERONI i SCHNITZER, 1984)

Funkcionalne grupe	Fulvo kiseline (meq g ⁻¹)	Huminske kiseline (meq g ⁻¹)
Ukupna kiselost	10.3	6.7
Karboksilna	8.2	3.6
Fenolna	3.0	3.9
Alkoholna	6.1	2.6
Hinoidna	2.7	2.9
Ketonska		
Metoksi	0.8	0.6
E ₄ /E ₆	9.6	4.8

GAMBLE (1970) je ukazao na prisustvo najmanje dve vrste kiselih karboksilnih grupa, od kojih je jedna jako kisela, odnosno grupa tipa *o*-hidroksibenzoeve kiseline.

Na osnovu rezultata elementarne analize, kao i analize funkcionalnih grupa, može se izračunati sadržaj kiseonika i njegov odnos u glavnim funkcionalnim grupama. Podaci koje su sumirali SCHNITZER i KAHN (1972) pokazuju da udeo kiseonika iz funkcionalnih grupa u ukupnom sadržaju kiseonika može biti između 68 i 91% kod huminskih kiselina i humina, dok kod fulvo kiselina taj udeo može biti čak i veći od 90%.

Karakterizacija huminskih supstanci predstavlja veoma složen proces zbog toga što sastav izolovanih supstanci varira zbog različitih polaznih prekursora, i zbog toga što se prilikom izolovanja huminskih supstanci koriste različiti postupci. Prilikom karakterizacije huminskih supstanci koriste se i fizičke i hemijske metode.

U fizičke metode karakterizacije huminskih supstanci ubrajaju se spektrofotometrijske metode, elektrometrijske titracije, određivanje molekulske mase, viskoznosti, elektromikroskopska ispitivanja. Ipak, najčešće se koriste spektrofotometrijske metode i to u različitim oblastima spektra.

UV-Vis spektar huminskih supstanci je dosta nekarakterističan, bez posebno izraženih maksimuma i minimuma, ali sa znatno višim vrednostima apsorbanca na nižim talasnim dužinama. Prisustvo maksimuma se često javlja u opsegu 260 – 300 nm (ZIECHMANN, 1964; SATO i KUMADA, 1967; SCHNITZER i SKINNER, 1968). Do apsorpcije u UV oblasti dolazi usled prisustva višestrukih veza i slobodnih elektronskih parova organskih molekula, odnosno prisustva hromofora C=C i C=O, i auksohroma C–OH, C–NH₂. Pojavu većih vrednosti apsorbanca na nižim talasnim dužinama KASATOCHIN *et al.* (1964) su objasnili povećanom mobilnošću π -elektrona iznad aromatičnog jezgra, kao i duž nezasićenih struktura koje su u konjugaciji sa aromatičnim jezgrom.

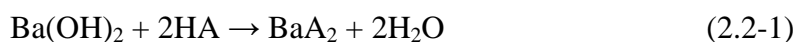
Prilikom karakterizacije huminskih supstanci često se koristi tzv. E₄/E₆ odnos, koji predstavlja odnos apsorpcija na $\lambda = 465$ i $\lambda = 665$ nm. Bitna odlika ovog parametra je to što ne zavisi od koncentracije, ali se razlikuje kod huminskih supstanci izolovanih iz različitih zemljišta (KONONOVA, 1966).

Infracrvena spektroskopija se vrlo često koristi prilikom karakterizacije huminskih supstanci. Infracrveni spektri huminskih supstanci na kojima se javljaju izraženije trake u opsegu talasnih brojeva 2900 – 2800 cm⁻¹ i na 1725 cm⁻¹ pokazuju da kiseonične funkcionalne grupe –COOH, –OH i C=O provlađuju u njihovoj strukturi. Upoređivanjem IC spektara fulvo i huminske kiseline (SCHNITZER, 1971) uočava se izraženija traka na 1725 cm⁻¹ kod fulvo kiseline, što pokazuje da fulvo kiselina u svojoj strukturi sadrži više karboksilnih grupa.

Hemijske metode karakterizacije obuhvataju određivanje aktivnog vodonika, određivanje ukupne kiselosti, određivanje saržaja karboksilnih i fenolnih grupa.

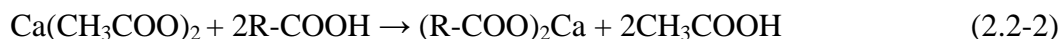
Određivanje aktivnog vodonika se može vršiti različitim reagensima: Grinjarovim reagensom (JONES i STERNHELL, 1962), LiAlH₄ uz piridin kao rastvarač (JONES i STERNHELL, 1962), B₂H₆ za reakciju sa vodonocima iz karboksilnih i fenolnih grupa (MARTIN *et al.*, 1963). Eksperiment sa diboranom se pokazao kao najpogodniji jer su se rezultati poklopili sa vrednošću koja je dobijena prilikom određivanja ukupne kiselosti.

Određivanje ukupne kiselosti najčešće se vrši barijum-hidroksidnom metodom koju su razvili BROOKS i STERNHELL (1957). Metoda se sastoji u reakciji Ba(OH)₂ sa karboksilnim i hidroksilnim grupama huminskih kiselina, koja se može uprošćeno predstaviti reakcijom 2.2-1:



a zatim se nakon reakcije višak Ba(OH)₂ titruje standardnim rastvorom kiseline. Rezultat se uzražava u meq TA/g HS. Ukupna kiselost se označava kao TA (*eng.* total acidity). Ukupna kiselost se može odrediti i potencijometrijskom titracijom u vodenoj i nevodenoj sredini (WRIGHT i SCHNITZER, 1959; POMPER i BREGER, 1960) ili na osnovu povećanja prisustva –OCH₃ grupa posle metilovanja diazometanom (STEVENSON i BUTLER, 1969).

Za određivanje karboksilnih grupa primenjuje se kalcijum-acetatna metoda pri kojoj se usled reakcije $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sa huminskim supstancama oslobađa sirćena kiselina, koja se zatim titruje standardnim rastvorom baze (WRIGHT i SCHNITZER, 1959; LYNCH *et al.*, 1960; SCHNITZER i GUPTA, 1965). Reakcija se može predstaviti jednačinom 2.2-2, a rezultat se izražava u meq COOH grupa/g HS.



Za određivanje karboksilnih grupa koristile su se još i metode metilovanja huminskih supstanci uz naknadnu saponifikaciju nastalih metilestara, kao i jodometrijska metoda, ali se one ne smatraju reproduktivnim jer su vrednosti dobijene ovim metodama znatno više nego kod rezultata dobijenih kalcijum-acetatnom metodom (BLOM *et al.*, 1957).

Sadržaj fenolnih grupa se načešće izračunava na osnovu razlike između ukupne kiselosti i sadržaja karboksilnih grupa, po obrascu 2.2-3:

$$\text{PhOH} / \text{g HS} = \text{meq TA} / \text{g HS} - \text{meq COOH} / \text{g HS} \quad (2.2-3)$$

Zbog učešća huminskih supstanci u prirodnim procesima, i u akvatičnim i u terestričnim sistemima, kao i zbog učešća u hemijskim i biološkim tretmanima prečišćavanja, veoma je bitno proučiti procese kompleksiranja metala huminskim supstancama kako u pogledu vrste interakcija, tako i u pogledu kvantifikacije procesa (SPARKS, 1995).

BUFFLE (1988) je sve prirodne kompleksirajuće agense svrstao u dve grupe: grupa prostih liganada i grupu homologih jedinjenja. Prilikom ove podele huminske supstance je svrstao u grupu prostih liganada, zajedno sa aminokiselinama, monosaharidima, hidroksikiselinama, i neogranskim anjonima (OH^- , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^-).

Prilikom reakcija kompleksiranja metala sa prostim ligandima mogu nastati kompleksi sa spoljašnjom i kompleksi sa unutrašnjom sferom. Kompleksi sa spoljašnjom sferom nastaju usled slabih elektrostatičkih interakcija i vodoničnih veza između jona metala i liganda, dok kompleksi sa spoljašnjom sferom nastaju kovalentnim vezivanjem između donor atoma liganda (jednog ili više) i jona metala. Prilikom građenja kompleksa sa spoljašnjom sferom, i ligand i jon metala zadržavaju svoju hidratacionu sferu, dok kod građenja kompleksa sa unutrašnjom sferom, dolazi do dehidratacije. Nastali kompleksi mogu biti mononuklearni ili polinuklearni, u zavisnosti od toga da li u građenju kompleksa učestvuje jedan ili više jona metala.

U zavisnosti od broja elektron-donorskih atoma vezivnog mesta, ona mogu biti monodentatna i polidentatna. Ukoliko u reakciji učestvuju polidentatna mesta sa nekoliko donor atoma, dolazi do stvaranja helata.

Osim gore navedenih osobina, na ukupnu reakciju kompleksiranja utiču još i:

- polifunkcionalne osobine kompleksirajućih agenasa,
- konformacione promene,
- polielektrolitne osobine.

Vrsta interakcije između jona metala i kompleksirajućeg agensa može se predvideti na osnovu hidrolizirajućih osobina elemenata (TURNER *et al.*, 1981), odnosno reakcija koje elementi ostvaruju sa OH^- ili O^{2-} . Prema ovim osobinama elementi se mogu podeliti u 3 grupe. Grupu A čine elementi koji grade nedisosujuće oksokomplekse (npr. SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) i oksikiseline. Grupu B čine elementi koji jako hidrolizuju, ali mogu da se jave i kao hidratirani katjoni, dok u grupu C spadaju elementi koji ne grade stabilne hidrokso komplekse, čak ni na visokim vrednostima pH.

Vrsta interakcije između jona metala i kompleksirajućeg agensa može se predvideti i primenom koncepta tvrdih i mekih kiselina i baza (PEARSON, 1963; BUFFLE i STUMM, 1994), odnosno na osnovu elektronske konfiguracije elementa, jer od nje zavisi njihova polarizabilnost, naelektrisanje, elektronegativnost i voluminoznost (MILIĆ, 1998). U meke kiseline spadaju prelazni metali nižeg oksidacionog stanja jer se lako polarizuju i formiraju kovalentne veze sa mekim bazama. U meke kiseline spadaju Cu(I), Ag(I), Cd(II). U tvrde kiseline spadaju katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala nižeg atomskog broja (Na, K, Ca, Mg), kao i joni metala prve prelazne serije koji su višeg oksidacionog stanja. Afinitet tvrdih metalnih jona prema atomima liganda opada u sledećem redu: $\text{F} > \text{O} > \text{N} \sim \text{Cl}$ (tvrdi donor atomi) $> \text{Br} > \text{I} > \text{S}$ (meki donor atomi). Međutim, za neke jone metala, PEARSON-ov princip (red) je obrnut.

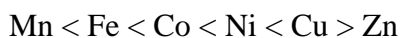
Pored prethodne podele na proste ligande i homologa jedinjenja, BUFFLE (1988) je kompleksirajuće agense podelio na još dve grupe. U prvu grupu spadaju prosti neorganski ligandi, odnosno ligandi čija je reaktivnost bazirana prvenstveno na osnovu tvrdog ili mekog karaktera. Drugu grupu čine ligandi čija se reaktivnost pored koncepta tvrdo – meko objašnjava sa još tri dodatna faktora: prisustva velikog broja vezujućih mesta, prisustva jakog električnog polja i specifičnih svojstva svake vrste.

Prisustvo većeg broja vezivnih mesta utiče tako što svako mesto shodno Pearson-ovom pravilu poseduje tvrd ili mek karakter, tako što tvrda vezivna mesta poseduju kiseonik kao donor atom, a meka azot ili sumpor.

Na osnovu velikog broja radova u kojima je ispitivana relativna stabilnost kompleksa metala sa huminskim supstancama, mogu se postaviti neki opšti zaključci, koji se pak uzimaju kao uslovni, zbog različitosti primenjenih metoda i eksperimentalnih uslova, i stoga se ne mogu primeniti na sve uslove.

VAN DIJK (1971) je pri proučavanju vezivanja metala i huminskih kiselina pokazao da postoje dva tipa katjona u zavisnosti od jačine vezivanja sa huminskim kiselinama. U grupu katjona koji se slabije vezuju sa huminskim kiselinama spadaju Ba(II), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II) i Zn(II), dok Pb(II), Cu(II) i Fe(III) spadaju u grupu katjona koji se jače vezuju sa huminskim kiselinama (obe serije su poređene po rastućem nizu).

Jačina vezivanja metala se može posmatrati i prema Irving-Williams-ovoj seriji:



U svojim ispitivanjima SCHNITZER i HANSEN (1970), MANTOURA *et al.* (1978) i KERNDORD i SCHNITZER (1980) ustanovili su dobru korelaciju između jačine vezivanja jona metala sa huminskom kiselinom i Irving-Williams-ove serije, dok s druge VAN DIJK

(1971) koji je takođe proučavao metale ove serije nije našao neku značajniju korelaciju sa serijom.

Proučavanjem uticaja koncentracije liganda odnosno metala na sisteme Al(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II) i Pb(II) sa nekoliko tipova organskih kiselina, ONG *et al.* (1970) utvrdili su da smanjenje odnosa koncentracija metal/ligand povećava stabilnost kompleksa.

Ispitivanjem uticaja jonske jačine, kao funkcije koncentracije jona i njihovog naelektrisanja, na jačinu konstante stabilnosti fulvo kiseline sa deset različitih metala, SCHNITZER i HANSEN (1970) su došli do zaključka da sa porastom jonske jačine rastvora opada konstanta stabilnosti kompleksa. Takođe, došli su do zaključka i da promena jonske jačine ima izraženiji uticaj na komplekse sa metalima koji grade relativno jake komplekse sa huminskim supstancama, odnosno da se konstanta stabilnosti sporije menja (smanjuje) sa porastom jonske jačine rastvora kompleksa metala koji se slabije vezuju sa huminskim supstancama.

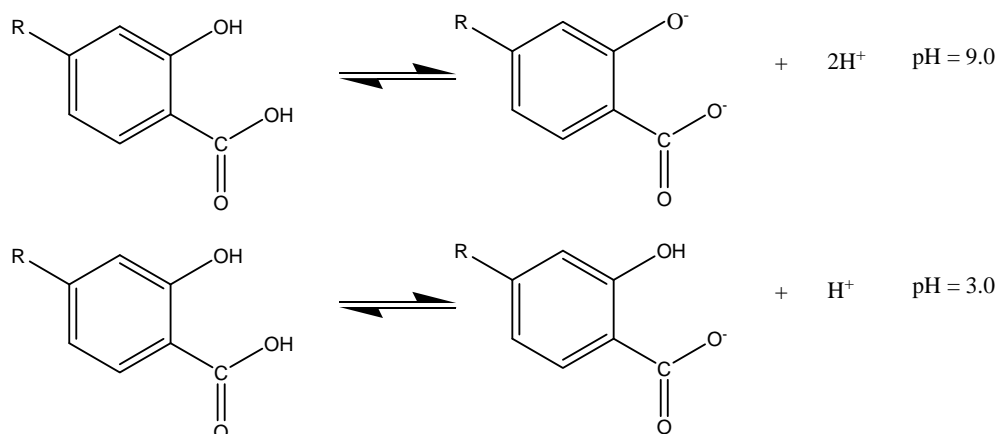
2.2.4. Agronomski i ekološki značaj huminskih supstanci

Organska materija ima povoljan uticaj na fizičko-hemijske i biološke osobine zemljišta. Zemljišta bogata organskom materijom imaju veći kapacitet zadržavanja vode, finu strukturu i nisku vrednost gustine. Iako su sve osobine zemljišta bitne najvažnija je verovatno struktura zemljišta, zbog formiranja zemljišta povoljnog za rast biljaka. Pretpostavlja se da struktura zavisi od interakcije huminske kiseline i glina i/ili složenih reakcija između huminske kiseline i Al i drugih metalnih jona. Od strukture zemljišta, odnosno količine huminskih supstanci zavisi i uzajamno uređenje sve tri faze zemljišta: čvrste, tečne i gasovite, odnosno promena strukture zemljišta će uticati na ravnotežu između ove tri faze. Ovo se posebno odnosi na tečnu i gasnu fazu jer se one nalaze u stalnoj razmeni sa okruženjem. Efekat huminske kiseline je da stvori i očuva stabilnu strukturu koja može da obezbedi odgovarajuću učestanost pora odnosno prostora za skladištenje optimalnih količina vode i kiseonika.

Efekat huminske kiseline u „cementiranju“ čestica zemljišta dugo je smatran za glavni faktor u formiranju strukture zemljišta (BAVER, 1963) što je veoma važno, posebno za peskovita zemljišta, jer su ova zemljišta obično veoma rastresita. Količina gline koja vezuje pesak je prilično neznatna, jer dominantna količina peska koji je hemijski ineratan, nije u stanju da reaguje sa katjonima ili huminskim kiselinama. Shodno tome, agregacija čestica peska može biti poboljšana cementiranjem huminskim kiselinama.

Problem se javlja kod zemljišta koja su bogata glinom, jer dolazi do stvaranja tzv. „kore“ na površini, što sprečava aeraciju, filtraciju i prodor vode, i stoga utiče i na klijanje semena. Stvaranjem zrnastih struktura usled interakcije gline sa huminskim kiselinama, nepovoljni fizički uslovi se mogu ublažiti. Iako efekat cementiranja igra važnu ulogu, smatra se da je interakcija huminskih kiselina sa metalnim jonima i glinama odlučujući faktor u mnogim zemljištima u stvaranju stabilnih struktura zemljišta. Akumulacija organske materije (huminske kiseline) koja je poznata po visokom adsorpcionom kapacitetu vode, zajedno sa povećanim prostorom u vidu pora, povećava sposobnost vezivanja vode.

Huminske supstance mogu da utiču i na hemijske osobine zemljišta i to na različite načine, jer mogu prouzrokovati niz hemijskih reakcija. Kao što je ranije navedeno, hemijsko ponašanje huminskih materija generalno zavisi od dve funkcionalne grupe: karboksilnih i fenolnih grupa. Karboksilne grupe otpuštaju svoje protone već na pH 3.0 (POSNER, 1964), a huminski molekul postaje negativno naelektrisan (slika 2.2-6). Pri pH < 3.0, deprotonizacija je veoma slaba, pa čak i da praktično ne postoji. Pri pH 9.0 fenolne grupe takođe otpuštaju svoje protone, i tada huminski molekul postaje skoro potpuno negativno naelektrisan.



Slika 2.2-6. Deprotonacija karboksilnih i fenolnih grupa

Stvaranje negativnog naelektrisanja zavisi od pH vrednosti, pa se ovakvo naelektrisanje naziva pH – zavisno naelektrisanje ili promenljivo naelektrisanje (TAN, 1998). Na niskim pH vrednostima, huminski molekul je u stanju da privuče katjone, a takva elektrostatička interakcija dovodi do reakcije izmene katjona. Ova vrsta reakcije bez sumnje ima uticaj na katjonski izmenjivački kapacitet zemljišta (CEC – *eng.* cation exchange capacity). CEC vrednost huminskih materija može se proceniti na osnovu njihovih vrednosti ukupne kiselosti, koje su obično veoma visoke. Vrednost CEC huminskih kiselina u smislu ukupne kiselosti kreće se u rasponu od 500 do 1200 cmol(+) kg⁻¹, dok fulvo kiseline pokazuju nešto više vrednosti 600 to 1500 cmol(+) kg⁻¹ (TAN, 1998, 2000; SCHNITZER i KHAN, 1972). Na visokim pH vrednostima, kada su fenolne grupe deprotonovane, reakcije kompleksiranja i helatizacije postaju značajne. Reakcije kompleksiranja se smatraju slabijim od reakcija helatizacije zbog stvaranja koordinativne veze sa jednoatomnim donorskim grupama, odnosno reakcije helatizacije se smatraju jačim zbog građenja helatnog prstena. I adsorpcija i reakcije kompleksiranja se mogu odvijati i sa vodom i sa metalima i ove reakcije predstavljaju načine inetarkcije huminskih supstanci sa glinom.

Pretpostavlja se da se interakcije sa metalima odvijaju prvo na mestima koja predstavljaju najpogodnija vezivna mesta, na primer, za koordinativnu vezu ili za helatna mesta. Posle izvesnog vremena kada dođe do zasićenja „jakih“ vezivnih mesta dolazi do interakcije „slabijih“ vezivnih mesta preko, na primer, elektrostatičkog vezivanja i vodničnih veza (STIVENSON, 1994). Međutim, sve reakcije zavise od uslova pod kojima se odvijaju.

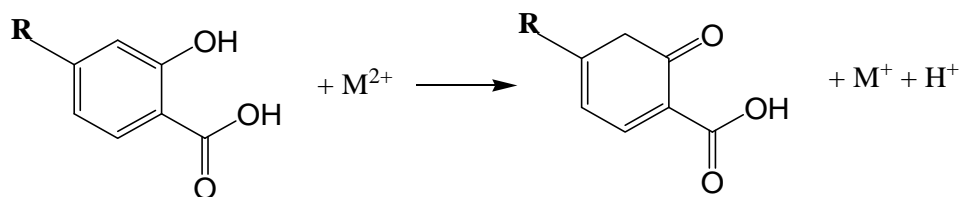
Kompleksirajući i helatni kapacitet huminskih materija je od izuzetnog značaja po mnogim pitanjima kvaliteta životne sredine. U zavisnosti od nekoliko faktora, npr. pH, zasićenosti vezivnih mesta, i koncentracije elektrolita, huminske materije mogu nagraditi i

rastvorljive i nerastvorljive komplekse sa metalima, tako da poseduju dvostruku funkciju u ekosistemu zemljišta. U prirodnim uslovima većina helata može biti u nerastvornoj formi zbog učešća gline u procesu reakcije. Frakcija fulvo kiselina za koju se pretpostavlja da formira rastvorljivije helate sa metalima jer su rastvorljive u vodi, imaju manju molekulsku masu i imaju viši sadržaj funkcionalnih grupa. Helati metala sa fulvo kiselinama usled rastvorljivosti u vodi mogu poslužiti kao nosioci tragova metala i da se pomoću njih transportuju u koren biljke. S druge strane, huminske kiseline teže da nagrađe nerastvorljive helate sa metalima, i tako nagrađeni helati mogu postati depoi toksičnih metala.

Velike količine slobodnog aluminijuma u kiselim zemljištima su hemijski neaktivne zbog helacije sa huminskom kiselinom, i tako sprečavaju toksično dejstvo aluminijuma na useve i rast biljaka (TAN i BINGER, 1986). Huminske kiseline mogu da deluju kao „amortizer“ u ublažavanju negativnih efekata teških metala i otrovnih supstanci, kao što su pesticidi i drugi ksenobiotici. Međutim, u zavisnosti od mnogo faktora, kao što su vrsta metalnih jona, naelektrisanje katjona, zasićenje, i stepen disocijacije huminskog molekula, huminske kiseline mogu formirati i rastvorljive helate sa metalima. Ovaj proces je posebno bitan prilikom sagledavanja mobilizacije i koncentracije radionuklida u životnoj sredini (GAFNI *et al.*, 1996). Helati, noseći toksična jedinjenja, mogu da se „kreću“ kroz životnu sredinu zagađujući podzemne vode ili da se natalože na drugim mestima. Sa druge strane, nepolarna hidrofobna jedinjenja, kao što su DDT i PCB, mogu da se rastvaraju na ovaj način, i da se tako spreči njihovo nagomilavanje u zemljištu i sedimentima.

Međutim, stvaranje nerastvorljivih i rastvorljivih helata sa huminskim kiselinama predstavlja sa jedne strane problem za životnu sredinu. Stvaranjem humatnih helata, ovi ksenobiotici su zaista sprečeni da se adsorbuju na glinenom zemljištu, ali interakcija sa huminskim kiselinama utiče da se smanji njihova brzina razgradnje, fotoliza, isparavanje i biološko usvajanje. Takođe, može doći do produženja dužine poluraspada ili povećanja srednjeg vremena rezistencije, a može da utiče i na njihovu mobilnost u prirodnom ekosistemu.

Reakcije oksidacije i redukcije u zemljištu su hemijski procesi koji uključuju prenos elektrona i koji utiču na formiranje i akumuliranje huminskih materija. Nastanak huminskih supstanci se odigrava u redukcionoj sredini, što se može zaključiti i po procesu nastanka treseta. Međutim, huminske supstance mogu da indukuju redukcionu i oksidacionu reakciju, i da tako utiču na redoks sistem u okruženju. Huminske supstance su bitne komponente redoks sistema zemljišta, odnosno učestvuju u procesu prenošenja elektrona (FLAIG, 1988, 1972). ZIECHMANN (1994) smatra da su huminske supstance elektrondonorsko-akceptorski ligandi, sa aromatičnim strukturama, koje sadrže – OH i – COOH grupe i da funkcionišu kao donori elektrona, a da svojom huminskom strukturom deluju kao elektron-akceptor. Međutim, većina podataka koji su do sada izvedeni na osnovu kapaciteta huminskih supstanci ukazuju da se ponašaju kao elektron donatori sa prelaznim metalima, koji pri višim oksidacionim stanjima služe kao elektron akseptori. Reakcija takvog transfera elektrona je prikazana na slici 2.2-7, kojim se divalentan jon M(II) redukuje u monovalentan jon prihvatanjem elektrona iz molekula huminskih kiselina.



Slika 2.2-7.Redukcija divalentnog jona elektronom iz molekula huminskih kiselina

2.2.5. Model supstance huminskih kiselina

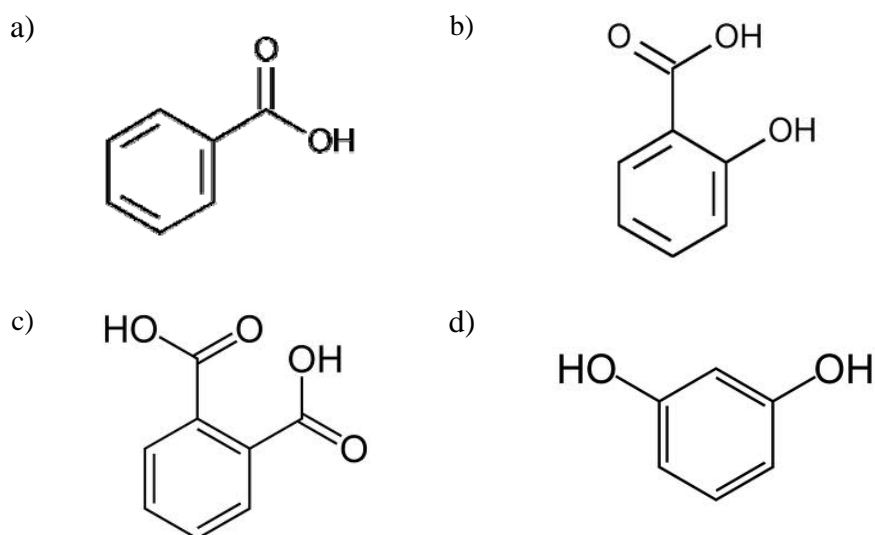
Većina istraživača koji se bave ispitivanjem strukture huminskih supstanci, slažu se da karboksilne grupe i fenolne grupe predstavljaju najvažnije funkcionalne grupe koje učestvuju u reakcijama sa metalnim jonima, odnosno u njihovom kompleksiranju i helatizaciji. Shodno tome, benzoeva, salicilna, ftalna kiselina i rezorcinol se često koriste kao model supstance u ispitivanjima ove vrste (NORWOOD *et al.*, 1980; MARTIN *et al.*, 1989); BORGES *et al.*, 2005; MARMODEE *et al.*, 2009; ANĐELKOVIĆ *et al.*, 2012; KLUCAKOVA, 2012; JERZYKIEWICZ, 2013), jer predstavljaju strukturne analoge huminskih supstanci (Slika 2.2-8.).

Benzoeva kiselina, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (ili $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), je najjednostavnija aromatična karboksilna kiselina. Predstavlja važan prekursor za sintezu mnogih drugih organskih supstanci. Benzoeva kiselina je u slobodnom stanju ili u obliku estara i amida prirodno prisutna u mnogim biljkama (brusnica, plodovi kupine, maline, ribizle i šljive). Benzoeva kiselina i benzoati se masovno koriste kao konzervansi hrane (aditivi E210, E211, E212, E213) jer efikasno inhibiraju rast gljivica buđi, kvasca i nekih bakterija. Efikasnost delovanja zavisi od pH vrednosti i benzoeva kiselina se prvenstveno koristi za konzerviranje kiselih prehrambenih proizvoda.

Salicilna kiselina, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ (ili $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$), u svojoj strukturi ima dve grupe i to karboksilnu i hidroksilnu u *orto*-položaju u odnosu na karboksilnu. Za razliku od deprotonacije H atoma iz karboksilne grupe, deprotonacija H-atoma iz hidroksilne grupe se odvija na vrlo visokim pH vrednostima. Predstavlja fenolni fitohormon, i ima ulogu u rastu i razvoju biljaka, kao i u procesima fotosinteze, transpiracije, apsorpcije, transporta jona, i indukuje specifične promene u anatomiji lista i strukturi hloroplasta. Salicilna kiselina učestvuje i u endogenoj signalizaciji, kao posrednik u odbrani biljke od patogena. Signal za odbranu od patogena se može preneti sa jedne biljke na drugu pomoću isparljivog estra salicilne kiseline, metil salicilata. Salicilna kiselina je glavni sastojak mnogih proizvoda za negu kože. Najduže poznata upotreba salicilne kiseline je lečenje groznice, bolova i upala.

Ftalna kiselina, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (ili $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$), je aromatična dikarboksilna kiselina. Proizvodi se katalitičkom oksidacijom naftalena do anhidrida i zatim njegovom hidrolizom do kiseline, i oksidacijom ugljovodonika oleumom, uz HgSO_4 kao katalizator. Kao i druge organske kiseline manje molekulske mase (sirćetna, mlečna, malonska, oksalna itd.), ftalna kiselina je prirodni sastojak nezagađenih prirodnih vodotokova (DENG i STONE, 1996).

Rezorcinol je po hemijskoj strukturi 1,3-benzendienol. Koristi se kao antiseptik (grupa fenolnih antiseptika). Deluje na bakterije tako što redukuje biohemijske molekule u njima. Koristi se na koži kao antiseptik i dezinficijens, ali i u raznim mastima i kremama u koncentraciji od 5 do 10% kod lečenja hroničnih kožnih bolesti kao što su psorijaza i dermatitis. Razblažen vodeni rastvor rezorcinola koristan je u ublažavanju svraba kod eritematoznog dermatitisa. Takođe, zbog svog keratolitičkog dejstva često je sastojak preparata za tretman peruti, raznih medicinskih sapuna, preparata za zaštitu od UV zračenja.



Slika 2.2-8. Struktura a) benzoeve kiseline; b) salicilne kiseline; c) ftalne kiseline i d) rezorcinola

2.3. Metode ispitivanja sistema metal-ligand

2.3.1. UV-Vis spektrofotometrija

Apsorpcija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra po svojoj energiji, odnosno talasnoj dužini apsorbovanih fotona $\lambda = 170 - 770$ nm odgovara elektronskim prelazima u molekulu, uglavnom sa veznih na protivvezne molekulske orbitale, te se ova metoda zato zove i *molekulska* ili *elektronska spektroskopija*.

Iz dobijenih UV-Vis spektara mogu se dobiti podaci o veličini jonskih radijusa metalnih jona, konstantama stabilnosti kompleksa, karakteristikama strukture, stehiometrije i geometrije molekula kompleksa.

Generalno, apsorpcija u UV-Vis oblasti korespondira sa ekscitacijom spoljnih elektrona, i mogu se definisati tri tipa elektronskih prelaza:

- prelazi koji uključuju π , σ i n elektrone
- prelazi elektrona *charge-transfer* tipa
- prelazi koji uključuju d i f elektrone.

Prelazi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ su velike energije, dok prelazi $n \rightarrow \sigma^*$ zahtevaju nešto manje energije i javljaju se kod zasićenih jedinjenja sa slobodnim elektronskim parovima ($\lambda = 150 - 250$ nm); $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ su još niže energije i javljaju se kod nezasićenih molekula. Molarna apsorptivnost, ϵ ($n \rightarrow \pi^*$) je relativno male vrednosti $10 - 100$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, dok se ϵ ($\pi \rightarrow \pi^*$) normalno kreće u rasponu $1000 - 10.000$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Kod $n \rightarrow \pi^*$ prelaza rastvarač ima uticaj na izgled spektra, tako što sa porastom polariteta rastvarača dolazi do pomeranja pikova ka kraćim talasnim dužinama („plavi pomak“). Obrnuti efekat („crveni pomak“) može da se javi kod $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza, što se objašnjava privlačnim polarnim silama između rastvarača i molekula, a što rezultira snižavanjem energetske nivoa i ekscitovanog i neekscitovanog stanja.

Apsorpcija sa „prenosom naelektrisanja“ se javlja kod mnogih neorganskih i organskih molekulskih i jonskih vrsta. Ovakve vrste se nazivaju charge – transfer kompleksi. Pri tome jedna od komponenti kompleksa mora da ima elektron – donorske osobine, a druga mora da ima akceptorske osobine, odnosno da apsorpcija fotona uključuje transfer elektrona od donora ka orbitali akceptora. Koeficijenti molarne apsorpcije (ϵ) su dosta veliki (>10.000 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Nedostatak UV-Vis spektrofotometrije u proučavanju kompleksa je jednostavnost dobijenih spektara, a samim tim i ograničenje u pružanju informacija. Primena UV-Vis spektrofotometrije ogleda se u kvantitativnom određivanju analitičke koncentracije kompleksa i konstante stabilnosti (K), uz uslov da kompleks dovoljno dobro apsorbuje upadno zračenje. Neophodan uslov za ovakvu vrstu ispitivanja je da se spektri liganda i binarnog sistema metal-ligand kvalitativno i kvantitativno razlikuju (na primer CT kompleksi). Ovaj uslov je neophodan jer u suprotnom nije moguće razlikovati da li apsorpcija potiče od prisustva nekompleksiranih komponenti, ili je došlo do stvaranja kompleksa.

Najjednostavniji slučaj za detekciju ovom metodom je pri reakciji između metala (elektron akceptora) i liganda (elektron donora), koji formiraju charge-transfer (CT) kompleks ML jake apsorpcije. Ako se apsorpcioni spektri liganda i nastalog kompleksa relativno malo razlikuju, ako je stehiometrija kompleksa složenija, i ako nastaje više kompleksnih vrsta i proizvoda reakcije, izračunavanje konstante stabilnosti je komplikovanije, i uključuje rešavanje složenog sistema nelinearnih jednačina. Ipak, ukoliko je interakcija slaba ili ako su razlike u apsorpciji premale, ni ovaj postupak ne može da UV-Vis spektrofotometriju kvalifikuje kao metodu za ispitivanje kvantitativnih relacija u metal – ligand sistemima.

2.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom

Za karakterizaciju huminskih supstanci često se primenjuje infracrvena spektroskopija jer pruža podatke o relativnim sadržajima pojedinih funkcionalnih grupa (SCHNITZER *et al.*, 1959; BUTLER, 1966; THENG *et al.*, 1967; FUKUSHIMA *et al.*, 1996; GU *et al.*, 2001). Zbog broja i raznovrsnosti funkcionalnih grupa, javlja se preklapanje traka karakterističnih za date funkcionalne grupe, pa je stoga potrebno primeniti veći broj metoda karakterizacije, kako bi se dobila potpunija slika.

FT-IC spektroskopija se osim za karakterizaciju huminskih supstanci, koristi i za ispitivanja čistoće huminskih supstanci. Silikati, borati, fosfati, sulfati, gline, kao i nehuminski biomolekuli mogu se detektovati infracrvenom spektroskopijom.

Snimanje se uglavnom vrši korišćenjem čvrstih uzoraka, koji se presuju sa kristalnim KBr u pločicu. Velika prednost ove metode je ta što je potrebna vrlo mala količina uzorka, do 1 mg.

2.3.3. ESI-MS tehnika

Elektrosprej-jonizaciona masena spektrometrija, ESI-MS, je našla primenu u istraživanjima različitih kompleksnih sistema i potvrđivanju stehiometrije nastalih kompleksa (YAMASHITA i FENN, 1984a,b; KEARLE i TANG, 1993; COLTON *et al.*, 1995; GATLIN *et al.*, 1997; HENDERSON *et al.*, 1998; ANĐELKOVIĆ, 2012), dok se dosta slabije koristi za simultanu detekciju i kvantifikaciju brojnih vrsta koje se javljaju u zavisnosti od pH i stehiometrijskih koncentracija.

Blagi uslovi jonizacije ESI izvora omogućavaju minimalnu fragmentaciju, tako da prisutne molekulske i jonske vrste uglavnom ostaju u neizmenjenom obliku. U zavisnosti od naelektrisanja jona u rastvoru, radi dobijanja optimalnih rezultata potrebno je podesiti odgovarajući jonski mod (ESI+ ili ESI-). Pomoću MS-MS analiza, i/ili analize izotopskih šema pikova, moguće je skoro nedvosmisleno identifikovati jonske vrste na osnovu m/z vrednosti. Relativni udeo (%) pojedinih vrsta može biti određen direktno preko intenziteta molekulskih pikova.

Još jedna pogodna karakteristika ESI-MS tehnike je granica detekcije, jer su čak i koncentracije na mikro i nano nivou pristupačne za ispitivanje, što predstavlja

koncentracije bliske onim uobičajenim u životnoj sredini ili biološkim uzorcima. Takođe, velika prednost ove metode je i relativno mala količina uzorka potrebna za analizu, što takođe proširuje mogućnosti primene ove metode.

Još jedna od prednosti ESI-MS tehnike je to što postoji mogućnost analize jonske vrste u rastvoru nezavisno od nuklearnog spina atoma, ali i posmatranje individualnih jona u rastvoru gde dolazi do brze izmene atoma (interakcije među vrstama), i identifikacija paramagnetičnih i dijamagnetičnih vrsta.

2.3.4. Jonska izmena katjonskim izmenjivačem

Jedna od metoda koje se koriste za određivanje sastava i konstante stabilnosti kompleksa jeste i jonoizmenjivačka metoda razvijena od strane SCHUBERT-a (1948). Ova metoda se zasniva na određivanju distribucionog koeficijenta pri jonoizmenjivačkom procesu u sistemima kada se u rastvoru nalaze joni metala sa jonoizmenjivačem, sa i bez prisustva organskog liganda. Nakon uravnoteženja (koje traje nekoliko časova u zavisnosti od prirode jonoizmenjivača) određuje se količina jona metala koja se sorbovala na smoli u svakom ispitivanom rastvoru.

Da bi metoda bila primenljiva, neophodno je da budu ispunjeni sledeći uslovi:

- Jonska jačina mora biti konstantna;
- Ukupna koncentracija metalnih katjona mora biti zanemarljiva u odnosu na koncentraciju liganda;
- pH vrednost mora biti konstantna;
- katjonska jonoizmenjivačka smola mora biti prethodno zasićena katjonskom komponentom elektrolita;
- ne sme dozaiti do apsorpcije liganda na smoli;
- eksperiment je potrebno izvesti na linearnom delu jonoizmenjivačke izoterme i koncentracijom metala manjom od kapaciteta jonoizmenjivačke smole i
- temperatura mora biti konstantna.

Izračunavanje distribucionih koeficijenata za svaki ispitivani rastvor, kako bi se ustanovio odnos količine jona metala sorbovane na smoli i količine jona metala koji je zaostao u rastvoru, vrši se primenom sledećih jednačina (2.3-1) i (2.3-2):

$$D_0 = \frac{[M_s]}{[M]} \quad (2.3.1)$$

gde je D_0 – distribicioni koeficijent jona metala u rastvoru bez organskog liganda, a D – distribicioni koeficijent jona metala u rastvoru u prisustvu organskog liganda.

$$D = \frac{[M_s]}{[M_k] + [M]} \quad (2.3.2)$$

$[M_s]$ – predstavlja koncentraciju jona metala koji je sorbovan na smoli (mg dm^{-3}); $[M_k]$ je koncentracija jona metala koji je kompleksiran organskim ligandom (mg dm^{-3}); $[M]$ – predstavlja koncentraciju slobodnog metalnog jona (mg dm^{-3}).

Kombinovanjem ovih jednačina, dobija se jednačina (2.3-3)

$$[M_k] = \frac{[M_s]}{D} - \frac{[M_s]}{D_0} \quad (2.3-3)$$

Distribicioni koficijent D_0 izračunavaju se na osnovu izraza (2.3-4):

$$D_0 = \frac{\alpha_0 \cdot V}{(100 - \alpha_0) \cdot m_s} \quad (2.3-4)$$

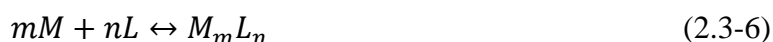
gde je: α_0 – procenat ukupnog metalnog jona vezanog za smolu; $(100 - \alpha_0)$ – procenat ukupnog metalnog jona koji je zaostao u rastvoru; V – zapremina rastvora (cm^3); m_s – masa smole (g).

Distribicioni koeficijent D , izračunava se na osnovu iste jednačine, samo što se α_0 zamenjuje sa α , što predstavlja procenat ukupnog metalnog jona koji je vezan za smolu, ali u prisustvu organskog liganda.

Kombinovanjem jednačine (2.3-4) sa jednačinom izračunavanja distribucionog koeficijenta D , dobija se jednačina (2.3-5)

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \frac{[M_k]}{[M]} = \frac{m[M_m L_n]}{[M]} \quad (2.3-5)$$

Ukoliko sistem sadrži samo binarni polinuklearni kompleks, koji se može prikazati jednačinom (2.3-6)



pri čemu je $M_m L_n$ jedina kompleksna vrsta, ukupna konstanta stabilnosti ovog kompleksa, β_{mn} definisana je jednačinom (2.3-7)

$$\beta_{mn} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n} \quad (2.3-7)$$

Zamenom u jednačini (2.3-5) dobija se jednačina (2.3-8):

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \frac{m[M_m L_n]}{[M]} = m\beta_{mn} [M]^{m-1} [L]^n \quad (2.3-8)$$

Logaritmovanjem obe strane prethodne jednačine dobija se jednačina (2.3-9):

$$\log\left(\frac{D_0}{D} - 1\right) = \log m + \log \beta_{mn} + (m - 1) \log[M] + n \log[L] \quad (2.3-9)$$

U slučaju mononuklearnog kompleksa ($m = 1$) jednačina (2.3-9) se svodi na oblik:

$$\log\left(\frac{D_0}{D} - 1\right) = \log \beta_{mn} + n \log[L] \quad (2.3-10)$$

Jednačina (2.3-10) je osnovna jednačina koja se koristi za određivanje uslovnih konstanti stabilnosti mononuklearnih kompleksa jonoizmenjivačkom metodom. Na grafiku zavisnosti $\log\left(\frac{D_0}{D} - 1\right)$ od $\log[L]$ vrednost n predstavlja nagib prave, a $\log \beta_{mn}$ odsečak na y-osi.

Osim gore navedenih eksperimentalnih uslova, neophodno je i da korišćeni jonoizmenjivač ispunjava sledeće uslove (NEŠIĆ S., VUČETIĆ J, 1996):

- da je praktično nerastvoran u vodi i organskim rastvaračima;
- da je hidrofilan kako bi joni mogli slobodno da difunduju;
- da sadrži veliki broj mobilnih jona koji se mogu zameniti drugim jonima (odgovarajući kapacitet);
- da je hemijski stabilan i
- da nakon bubrenja bude teži od vode.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Program i metodika eksperimenta

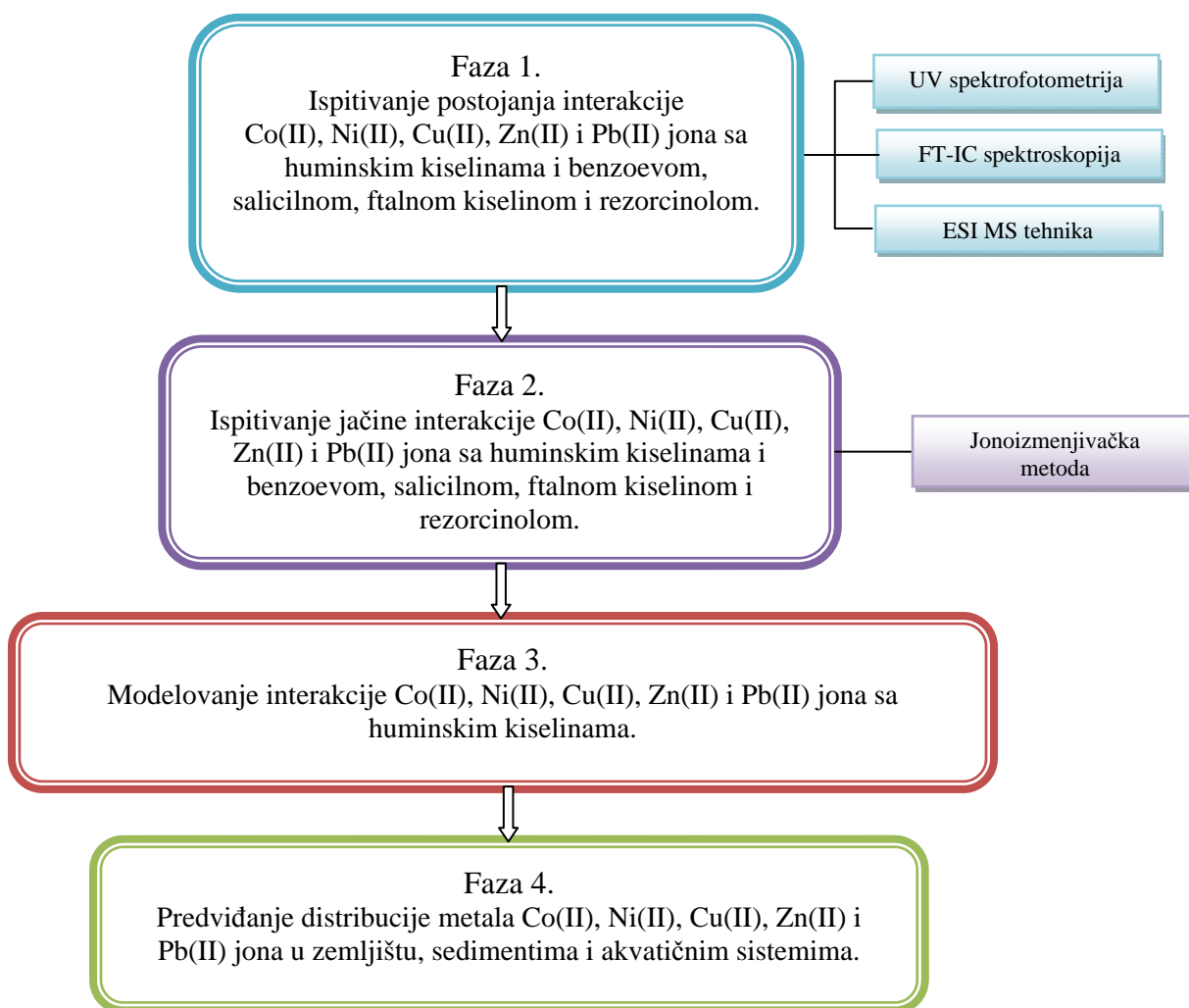
Imajući u vidu istraživanja koja su razmotrena u teorijskom delu i koja ukazuju na to da huminske kiseline interakcijom sa metalnim jonima utiču na procese transporta, mobilnosti i biodostupnosti metalnih jona u zemljištu, sedimentima i akvatičnim sistemima, predmet istraživanja ove disertacije je ispitivanje postojanja interakcije između dvovalentnih metalnih jona prelazne serije elemenata i huminske kiseline, kao i određivanje jačine te interakcije, a u cilju definisanja stehiometrijskog odnosa i predviđanja kompleksirajućeg kapaciteta huminskih supstanci, ukoliko su poznate njene hemijske karakteristike.

Usled dominantnosti karboksilnih i fenolnih funkcionalnih grupa u strukturi huminskih kiselina, prilikom proučavanja interakcija huminskih kiselina korišćena su i model jedinjenja huminskih supstanci definisane hemijske strukture. Korišćene model supstance huminskih jedinjenja su: benzoeva, salicilna, ftalna kiselina i rezorcinol. Ova jedinjenja su odabrana jer sadrže najvažnije funkcionalne grupe huminskih supstanci, odnosno O-donor vezivna mesta.

Ispitivanje postojanja interakcije između jona metala i liganda vršeno je pomoću UV i FT-IC spektrofotometrije, kao i pomoću ESI-MS tehnike, dok je ispitivanje jačine ostvarenih interakcija vršeno jonoizmenjivačkom metodom koja je analogna procesima kojima podleže huminska kiselina u prirodi, a to je stalna kompetitivna reakcija između rastvorenih huminskih kompleksa i čvrste faze. Ulogu čvrste faze u eksperimentalnim ispitivanjima imala je jonoizmenjivačka smola.

Ovaj program koncipiran je tako da se sastoji iz četiri faze, a svaka faza je metodološki detaljnije razrađena u okviru poglavlja od 3.2.2. do 3.2.5.

- 1) u prvoj fazi je vršeno **ispitivanje postojanja interakcije** M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama pomoću UV spektrofotometrije, FT-IC spektroskopije i ESI-MS tehnike;
- 2) u drugoj fazi je vršeno **ispitivanje jačine interakcije** M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama jonoizmenjivačkom metodom;
- 3) u trećoj fazi vršeno je **modelovanje interakcije** M(II) jona huminske kiseline na osnovu rezultata ispitivanja sa O-donor ligandima;
- 4) u četvrtoj fazi razmotrena je **primena rezultata** u predviđanju raspodele metala u zemljištu, sedimentima i akvatičnim sistemima, kao i komparacija dobijenih rezultata sa literaturnim podacima.



Slika 3.1-1. Šematski prikaz programa eksperimentalnog rada

Realizacijom programa disertacije kroz navedene faze i komparacijom rezultata ispitivanja jačine interakcija metala sa stehiometrijski definisanim ligandima, moguće je predvideti kompleksirajući kapacitet huminskih supstanci, ukoliko su poznate njene hemijske karakteristike, kao što je prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa i njihova ukupna kiselost.

3.2. Eksperimentalni postupak

3.2.1. Hemikalije korišćene u eksperimentalnom radu

Svi reagensi korišćeni u ispitivanjima su *p.a.* ili HPLC stepena čistoće. Supstance koje su korišćene proizvedene su od različitih proizvođača, i to: benzoeva kiselina, Fluka; salicilna kiselina, ftalna kiselina, rezorcinol i kalijum-bromid, Merck; huminska kiselina, Sigma Aldrich Chemical Co. (USA), metanol, Baker. Korišćen je i katjonski izmenjivač Dowex AG 50WX8, Sigma Aldrich.

Za pripremu rastvora ispitivanih metala (Co, Ni, Cu, Zn, Pb) korišćene su sledeće soli ovih metala: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, Germany *p.a.*).

Za rad ESI-MS sistema korišćeni su komprimovani azot (N_2) kao i komprimovani helijum (He) kao kolizioni gas. Čistoća korišćenih gasova bila je 99,99% za azot i 99,9999% za helijum. Oba gasa su nabavljena od istog proizvođača Messer, Srbija.

3.2.2. UV karakterizacija interakcije M(II) jona metala sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama

Spektrofotometrijska karakterizacija u UV području je vršena na instrumentu SHIMADZU UV-1650PC sa dvostrukim zrakom (engl. *double beam*). Pre početka snimanja spektara podešeni su sledeći parametri:

- interval uzorkovanja: 0.5 nm
- brzina skeniranja: 2.0 nm/s
- način snimanja: *single mode* (bez ponavljanja sekvence snimanja)
- kivete: quartz QS (HELMA GmbH), dužina optičkog puta $l = 1.0$ cm
- opseg snimanja: 190 – 300 nm.

Kao slepa proba korišćena je dejonizovana voda električne provodljivosti $<0,1 \mu\text{Scm}^{-1}$.

Najpre su napravljeni osnovni rastvori metala koncentracije $100 \mu\text{M}$ rastvaranjem tačne mase određenih soli (koje su detaljnije navedene u poglavlju 3.2.1.) u dejonizovanoj vodi. Zatim su napravljeni i osnovni rastvori liganda, iste koncentracije $100 \mu\text{M}$. Odmeravanjem tačnih zapremina u plastičnim kivetama od 10 cm^3 napravljena je serija od 35 rastvora, i to: 5 monokomponentnih sistema koji su sadržali samo rastvor metala koncentracije $15 \mu\text{M}$, 5 monokomponentnih sistema koji su sadržali samo rastvor liganda koncentracije $10 \mu\text{M}$ i 25 binarnih sistema kombinacije svakog metala (Co, Ni, Cu, Zn, Pb) sa svakim ligandom (huminska kiselina, benzoeva kiselina, salicilna kiselina, ftalna kiselina, rezorcinol) sa koncentracijom metala $15 \mu\text{M}$ i koncentracijom liganda $10 \mu\text{M}$.

Spektri rastvora liganda i rastvora metala snimani su neposredno posle rastvaranja. Spektri rastvora binarnih sistema metala i liganda snimani su 24h posle pripreme, kako bi se omogućila inetrakcija metala sa ligandom u rastvoru. Podešavanje pH rastvora nije

izvršeno zbog mogućnosti poremećaja ravnotežnih odnosa u rastvoru usled neizbežnog nastanka sporednih hemijskih reakcija i građenja različitih koordinacionih jedinjenja sa komponentama pufera.

Za svaki ispitivani sistem data je slika koja sadrži 4 spektra, i to:

1. spektar rastvora liganda,
2. spektar rastvora metala,
3. spektar rastvora liganda sa metalom,
4. aritmetički zbir spektara (1) i (2).

Ispod svake slike koja prikazuje navedene spektre u poglavlju 4.1. za svaki ispitivani sistem data je tabela sa vrednostima spektrofotometrijskih karakteristika (A , ϵ , λ) UV spektara rastvora.

U cilju kvantitativnog opisa spektralnih kriva za karakteristične talasne dužine, odnosno za one talasne dužine na kojima se javljaju apsorpcioni maksimumi (λ_{\max}) i minimumi (λ_{\min}) date su spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ). Kod spektara koji nemaju jasno definisane pikove spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) su date za 2 – 3 talasne dužine (λ) u apsorbujućem opsegu.

Za dobijene spektralne krive linije izračunata je odgovarajuća *podintegralna površina* (P), a zatim je izvršeno poređenje u smislu izračunavanja relativne razlike površina ($\Delta P_{\%}$) (jednačina 3.2-1):

$$\Delta P_{\%} = \frac{P_L - P_{M-L}}{P_L} \times 100 \quad (3.2-1)$$

gde je P_L – podintegralna površina ispod spektralne krive liganda, a P_{M-L} – podintegralna površina ispod spektralne krive binarnog sistema metal – ligand.

Za svaki ispitivani binarni sistem izračunata je apsolutna razlika poređenih spektara (1) i (3) i definisana je kao *suma apsolutnih vrednosti razlika apsorbanse* ($S_{\Delta A}$) (jednačina 3.2-2) za odgovarajuće talasne dužine (λ_i), između dve serije tačaka spektralnih krivih:

$$S_{\Delta A} = \sum_{\lambda(\text{MIN})}^{\lambda(\text{MAX})} \text{abs}(x_i - y_i) \quad (3.2-2)$$

pri čemu je $A_i(1) \rightarrow x_i$, $A_i(3) \rightarrow y_i$; za merodavni opseg talasnih dužina uzeto područje u kome se javlja apsorpcija, $190 \leq \lambda \leq 300$ nm, odnosno do granice optičke transparentnosti sistema ($A \approx 0,005$ ili manje) i definisana je kao bezdimenzionalna veličina. Parametar $S_{\Delta A}$ se može izračunati na ovaj način, jer je zadovoljen uslov da svi parovi tačaka poređenih serija budu ekvidistantni po apscisi, odnosno po talasnoj dužini (λ), s obzirom da su svi spektri snimani sa identičnim intervalom uzorkovanja (engl. *sampling interval*) $\Delta\lambda = 0,5$ nm.

Određena je razlika spektara (1) i (3) koja je reprezentovana kao *suma kvadrata razlika apsorbance* ($S^2_{\Delta A}$) (jednačina 3.2-3) za odgovarajuće talasne dužine (λ_i), između dve serije tačaka spektralnih krivih:

$$S^2_{\Delta A} = \sum_{\lambda(\text{MIN})}^{\lambda(\text{MAX})} (x_i - y_i)^2 \quad (3.2-3)$$

pri čemu je, kao i u prethodnom slučaju, $A_i(1.) \rightarrow x_i$, $A_i(3.) \rightarrow y_i$ za opseg talasnih dužina 190 – 300 nm.

3.2.3. FT-IC karakterizacija interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama

FT-IC spektri kompleksa metala sa huminskom kiselinom i njihovim model supstancama snimljeni su na Bomem Hartman & Braun MB-Series FT-IC spektrofotometru.

Najpre su napravljene osnovni rastvori metala koncentracije $6.5 \cdot 10^{-3}$ M pomoću određenih soli (koje su detaljnije navedene u odeljku 3.2.1.) i osnovni rastvori liganda koncentracije $1.3 \cdot 10^{-2}$ M. Zatim su u plastičnim kivetama od 50 cm^3 napravljene rastvori binarnih sistema kombinacije svakog metala i svakog liganda odmeravanjem 15 cm^3 rastvora metala i 30 cm^3 rastvora liganda. Izvršeno je lagano uparavanje ovih rastvora kako bi došlo do izdvajanja kristala potencijalno nagrađenih kompleksa.

FT-IC spektri su snimani korišćenjem čvrstih uzoraka koji su pripremljeni presovanjem uzorka sa kristalnim KBr. Odmereno je do 1.0 mg uzorka i 150.0 mg kristanog KBr, a zatim sve dobro homogenizovano u ahatnom avanu. Presovanjem smese je dobijena pločica koja je zatim snimana na IC spektrofotometru.

3.2.4. ESI-MS karakterizacija interakcije M(II) jona metala sa huminskim model supstancama

Od osnovnih rastvora metala i liganda koncentracije 100 μM , napravljena je serija monokomponentnih rastvora koji su sadržali samo ligande određenih koncentracija i serija binarnih rastvora koji su sadržali rastvore metala i liganda. Ovi rastvori napravljene su odmeravanjem tačnih zapremina osnovnih rastvora pomoću automatskih pipeta u polietilenskim ependorf kapsulama. Kao rastvarač korišćena je smeša metanol/dejonizovana voda u zapreminskom odnosu 80/20. Svi rastvori su čuvani na temperaturi $+4^\circ\text{C}$ i bez prisutva svetlosti. Prisustvo 20% dejonizovane vode u rastvaraču ima za cilj da olakša desolvacioni proces u elektrospreju i obezbedi bolji jonski prinos.

Rastvori liganada bez prisutva metala analizirani su na ESI-MS instrumentu neposredno posle pripreme, dok su rastvori binarnih sistema M(II) jona i liganada posle 24 časa kako bi bilo obezbeđeno dovoljno vremena za hemijsku interakciju između metalnih jona i liganda.

Prilikom pripreme rastvora i njihove analize na ESI-MS instrumentu vođeno je računa da rastvori budu potpuno slobodni od mehaničkih nečistoća, kao i neisparljivih komponenti (soli Mg^{2+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SiO_2 , prašina itd.), kako bi se obezbedio nesmetan rad ESI-MS aparata, odnosno sprečilo zapušavanje kapilare ESI izvora i jonske optike. Vrednost pH rastvora nije podešavana, kao i kod UV ispitivanja, zbog mogućnosti stvaranja nusproizvoda i ometanja interakcije između metalnih jona i liganda.

Za ESI-MS ispitivanja korišćen je instrument *LCQ Advantage*, sa *quadrupole ion trap* masenim analizatorom, proizvođača *Thermo Finnigan* (USA) i pratećom opremom.

Posle snimanja spektara ili LOOP-hromatograma svakog rastvora obavezno je vršeno ispiranje ESI-MS instrumenta u proseku od 5 do 10 minuta metanolom, odnosno do stabilizacije signala instrumenta i potpunog gubitka signala koji potiču od prethodno ispitivanog analita ili drugih nečistoća.

Ispitivanje interakcija M(II) jona i liganda ESI-MS tehnikom je vršeno na sledeći način:

1. Najpre je izvršeno podešavanje uslova rada instrumenta za svaki od tri ispitivana liganda. Podešavanje je vršeno pomoću čistih rastvora liganda koncentracije $c = 5 \mu M$. Prema prirodi ispitivanog liganda izabran je polaritet ESI izvora. Zatim je, u odabranom modu, uočen signal m/z molekuskog jona $[M+H]^+$, ili $[M-H]^-$, odnosno jona koji će biti određen kao karakterističan za dalja ispitivanja (tzv. monitoring-jon). Analiza je vršena u *flow injection* režimu sa protokom od $5 \mu L \text{ min}^{-1}$, a vršene su probe i sa manjim i većim protocima. Podešavanje instrumenta vršeno je pomoću automatske opcije *auto tuning*, prema jonu koji je određen kao monitoring jon.

2. *Snimanje ESI MS/MS spektara*. Nakon prve faze podešavanja instrumenta vršeno je snimanje ESI-MS i ESI-MS/MS (ili MS^2) spektara u cilju dobijanja informacija o strukturi jona koji je određen kao monitoring jon, odnosno jona koji se naziva još i „roditeljski jon“ (engl. *parent ion*). Snimanje ESI MS/MS spektara vršeno je u istom polaritetu ESI izvora koji odgovara strukturi jedinjenja čija je analiza vršena. Vrednost kolizione energije je povećavana sve do postizanja uočljive i stabilne fragmentacije, uz prisustvo *parent*-jona u spektru. Kolizionna energija, E_{coll} , je uglavnom bila u opsegu 18 – 30% u zavisnosti od ispitivanog liganda.

3. *Kvantitativna LOOP analiza monokomponentnog sistema*. U sledećoj fazi vršeno je snimanje LOOP-hromatograma rastvora čistih liganada i binarnih sistema metal – ligand. Analizirani rastvori su injektirani pomoću LOOP sistema zapremine $5 \mu L$. LOOP sistem je vezan za ESI sistem preko *silica* kapilare $d = 100 \mu m$. Metanol kao noseći rastvarač unosen je *flow-injection* metodom uz protok od $20 \mu l \text{ min}^{-1}$, a vreme trajanja analize (LOOP hromatogram) je uglavnom bilo 90 sekundi, nekad čak i 120 sekundi, ali je uvek vođeno računa da hromatogramski pik bude potpuno obuhvaćen zadatim vremenom analize.

Površina ESI-MS LOOP-hromatogram pikova je izražena u apsolutnim jedinicama *LCQ Tune Plus ver. 1.3* programa (*count-second units*). Geometrija pika je izražena ICIS[®] algoritmom (*Interactive Chemical Information System*) preko *Finnigan XcaliburTM 1.4 SR1 software-a*.

Kao metod skeniranja kod snimanja LOOP-hromatograma odabran je *Full Scann mode* uglavnom u rangu m/z 80 – 300, u zavisnosti od liganda. Kod dobijenih LOOP-hromatograma najpre je proverena konzistentnost TIC (*Total Ion Current*) pika, a zatim su izvedeni LOOP-hromatogrami u MRC modu (*Mass Range Chromatogram*) kod kojih je relativni intenzitet TIC signala filtriran prema traženom opegu m/z . Zahtevani opseg je biran sa tolerancijom $m/z \pm 1,0$ u odnosu na nominalnu masu odabranog monitoring jona.

LOOP-hromatogrami rastvora liganda snimljeni su za ukupno 5 koncentracija u opsegu 1 – 9 μM . Za ligande: benzoeva, salicilna i ftalna kiselina snimljeno je još 25 LOOP-hromatograma, odnosno po pet za svaki ispitivani metalni jon. Koncentracija liganda i metalnih jona u binarnim sistemima bila je u opsegu 1 – 9 μM za ligand, odnosno 9 – 1 μM za metalni jon. U cilju dobijanja relevantnih eksperimentalnih rezultata, ceo postupak je ponavljan tri puta kroz tri serije merenja, a zatim je izračunata srednja vrednost koja jekorišćena za dalji rad, odnosno tumačenje rezultata.

4. *Matematička evaluacija ispitivanih sistema.* Posle snimanja rastvora na osnovu izračunatih srednjih vrednosti, u koordinatnom sistemu je prikazan skup od 5 tačaka, sa koordinatama: x – koncentracija liganda vs. y – srednja površina LOOP pika za ligand određene koncentracije.

Zatim je u statističkom programu *OriginPro 8.0* (*OriginLab Corporation, 2007*) linearnom regresijom (fitovanje polinomom prvog stepena, metodom najmanjih kvadrata u odnosu na y -osu) određena najpribližnija aproksimirajuća prava za dati set tačaka, $y = a + bx$, (\underline{a} – odsečak na y -osi, \underline{b} – nagib prave, $\text{tg } \alpha$), prema relacijama:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (3.2-4)$$

Korišćenjem istog programa dobijena je i vrednosti R^2 . Vrednost ovog parametra se kreće u opsegu od 0 do 1, pri čemu je bolja linearnost posmatrane serije tačaka kada je R^2 bliži jedinici. Ispod serije tačaka x, y (x – koncentracija liganda, y – srednja površina LOOP pika za datu koncentraciju) je izračunata *podinegralna površina*, primenom *trapeznog pravila* za izračunavanje određenih integrala:

$$P = \int_{x_1}^{x_n} f(x) dx \approx \sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i) \frac{1}{2} [f(x_{i+1}) + f(x_i)] \quad (3.2-5)$$

Ove površine su formalnih dimenzija [$\text{counts} \times \text{second} \times 10^{-6} \text{mol/l}$] koje nemaju fizički smisao, te se prikazuju kao bezdimenzionalni numerički parametri.

5. *Kvantitativna LOOP analiza ispitivanih sistema.* Metodologija rada i matematička obrada rezultata za binarni sistem je analogna postupcima koji su primenjeni za monokomponentni sistem čistih liganda, kako je navedeno u tačkama 3. i 4. ovog poglavlja, s tim da je na kraju dobijena površina ispod eksperimentalnih tačaka označena sa P_{M-L} , gde se M menja u zavisnosti od metalnog jona, a L u zavisnosti od liganda.

6. *Poređenje mono- i bi- komponentnih sistema.* U cilju kvantitativnog sagledavanja jačine interakcije između liganda i metal(II) jona izvršeno je poređenje dobijenih površina P_L i P_{M-L} izračunavanjem relativne razlike površina:

$$\Delta P_{(1-2)\%} = \frac{P_L - P_{M-L}}{P_L} \times 100 \% \quad (3.2-6)$$

3.2.5. Određivanje jačine interakcije jona metala sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama

Osnovni rastvori ispitivanih metala Co, Ni, Cu, Zn i Pb koncentracije 1000 mg dm⁻³ dobijeni su rastvaranjem tačne mase odgovarajućih soli ovih metala (Co(NO₃)₂·6H₂O, NiSO₄·6H₂O, CuCl₂·2H₂O, Zn(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂) u 1 cm³ koncentrovane HNO₃. Svi rastvori su prebačeni u normalne sudove od 1000 cm³ koji su zatim dopunjeni do crte dejonizovanom vodom. Rastvori su zatim preneti u polietilenske boce i čuvani na 4°C do upotrebe.

Rastvaranjem tačnih masa ispitivanih liganda pomoću dejonizovane vode u normalnim sudovima od 1000 cm³ napravljeni su osnovni rastvori liganda koncentracije 0.167 M. Posle rastvaranja rastvori su preneti u reagens boce od 1000 cm³.

Priprema katjenskog izmenjivača. Izbor katjenskog izmenjivača izvršen je na osnovu prirode ispitivanog jona i na osnovu literaturne preporuke da se za ovu svrhu koriste jako kiseli katjenski izmenjivači sa kosturom od polistirena i poroznošću 8-10% DVB (FILIPOVIĆ, SABIONCELLO, 1978). Za određivanje konstante stabilnosti kompleksa jonoizmenjivačkom metodom korišćen je katjenski izmenjivač Dowex 50WX8, 100 – 200 mesh, Na-forma (kostur: Stiren-DVB; stepen umreženja: 8%; kapacitet 1.7 meq cm⁻³; vlažnost: 50 – 56%; funkcionalna grupa: -SO₃H, jako kisel; proizvođač: Fluka).

Odmereno je oko 200 g vlažnog katjenskog izmenjivača, a zatim je katjenski izmenjivač ispran dejonizovanom vodom. Ispiranje je ponovljeno više puta, a fine, praškaste čestice smole odstranjene su dekantovanjem. Nakon ispiranja, jonoizmenjivač se prebačen u staklenu kolonu, dužine 30 cm i unutrašnjeg prečnika Ø 1 cm. Izmenjivač je zatim ispran naizmeničnim propuštanjem 2000 cm³ 2M HCl i 2000 cm³ 2M NaOH, a posle svakog ispiranja rastvorom kiseline ili baze jonoizmenjivač je ispran dejonizovanom vodom. Zatim je jonoizmenjivač konvertovan u Na-formu ispiranjem sa 2000 cm³ 2M rastvora NaCl. Nakon toga, vršeno je ispiranje dejonizovanom vodom sve dok efluent nije pokazao negativnu reakciju na prisustvo hlorida pomoću AgNO₃. Po završetku ispiranja izmenjivač je sušen najpre na vazduhu 24h, a zatim su tri uzorka od 10 g sušena u sušnici na 110°C do konstantne težine. Prosečan sadržaj vlage izmenjivača je 9,5%. Ovako osušen izmenjivač čuvan je u hermetički zatvorenom sudu do dalje upotrebe.

Eksperimentalni postupak određivanja uslovne konstante stabilnosti kompleksa M(II)-ligand. Odmeravanjem odgovarajućih zapremina standardnog rastvora metala u normalnim sudovima od 50 cm³, dobijene su tri serije rastvora različitih koncentracija metala u opsegu od 5 do 20 mg dm⁻³. Svakom rastvoru je dodato po 0.1 cm³ rastvora NaCl, zbog održavanja jonske jačine rastvora $I = 0.01$. Zatim je svakom rastvoru

metala dodata određena zapremina rastvora liganda, da bi se nakon dopunjavanja normalnog suda do crte dobile odgovarajuće koncentracije liganda u normalnom sudu. Nakon dodavanja rastvora liganda izvršeno je podešavanje pH na 4.0, pomoću rastvora 0.1 M HCl i 0.1 M NaOH, i nakon podešavanja pH normalni sudovi su dopunjeni do crte dejonizovanom vodom. Sadržaj iz normalnih sudova je zatim kvantitativno prebačen u erlenmajere od 100 cm³, u koje je prethodno izmeren 0.1 g katjenskog izmenjivača. Erlenmajeri su prebačeni u termostat koji je podešen na 25°C, i sadržaj u njima je povremeno mešan (na svakih 15 minuta u toku 2h). Nakon isteka 2h pipetom je uzorkovano po 10 cm³ svakog rastvora u plastične epruvete od 15 cm³. Dobijeni uzorci su do analiziranja čuvani na 4°C. Analiza je izvršena na atomskom apsorpcionom spektrofotometru AAnalyst 300, Perkin Elmer (vazduh-acetilenski plamen). Isti postupak je ponovljen i za sisteme različite koncentracije metala, ali bez prisustva liganda.

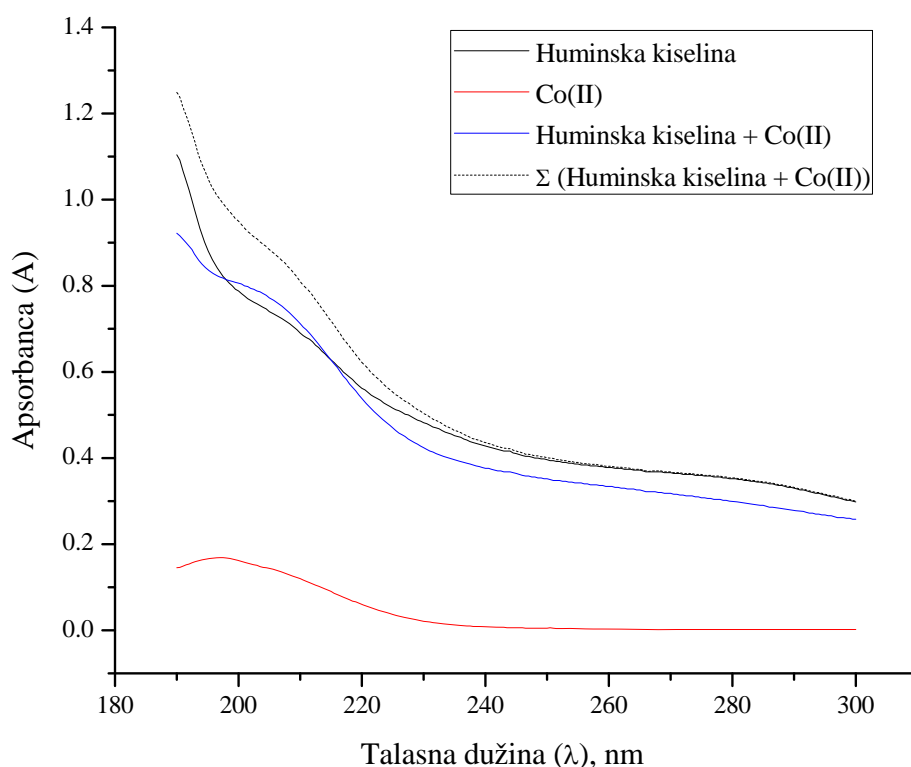
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati UV analize interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama

4.1.1. Analiza UV spektrara sistema M(II) – huminska kiselina

Rezultati UV spektrofotometrijskog ispitivanja interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom su prikazani na slikama od 4.1-1. do 4.1-5. Za svaki od snimljenih spektara izračunate su površine P ispod spektralnih kriva, kao i vrednosti statističkih parametara ($\Delta P\%$, $S_{\Delta A}$, $S_{\Delta A}^2$, prema jednačinama 3.2-1, 3.2-2 i 3.2-3, respektivno).

A. Analiza UV spektra sistema Co(II) – huminska kiselina



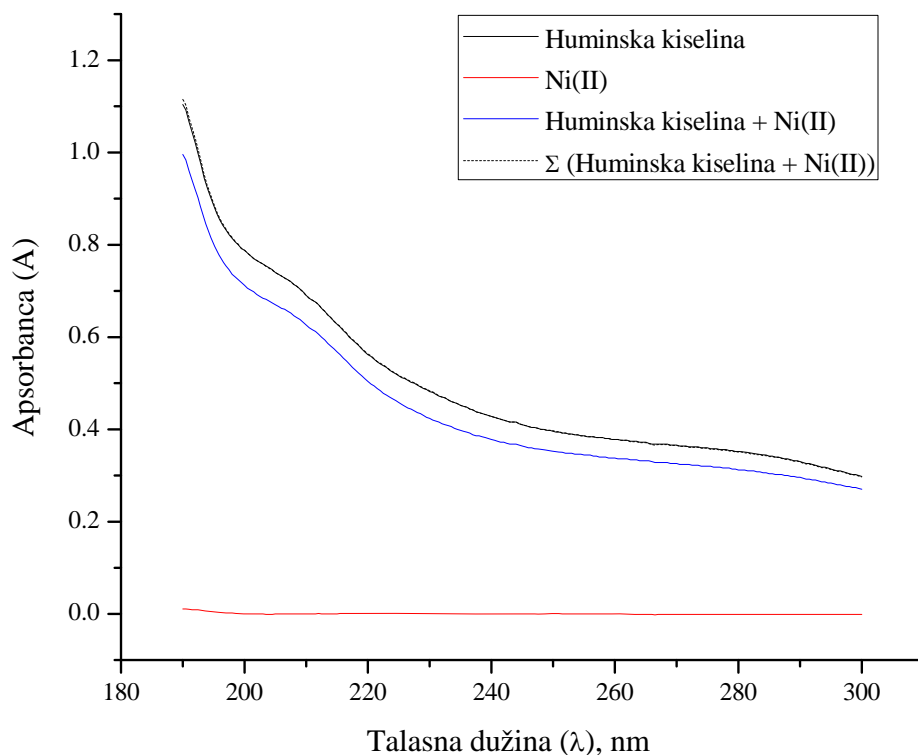
Slika 4.1-1. UV spektri rastvora huminske kiseline, $c = 10.0 \mu\text{mol/L}$ (*crna linija*); rastvora Co(II), $c = 15.00 \mu\text{mol/L}$ (*crvena linija*); rastvora binarnog sistema huminske kiseline, $c = 10.0 \mu\text{mol/L}$ i Co(II), $c = 15.00 \mu\text{mol/L}$ (*plava linija*); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara huminske kiseline i Co(II) navedenih koncentracija (*crna isprekidana linija*)

Spektri binarnog sistema Co(II) – huminska kiselina i čiste huminske kiseline imaju različite profile apsorpcionih traka. Negativna razlika apsorbaneci javlja se u opsegu 190 – 198 nm kada dolazi do preklapanja apsorpcionih traka na $\lambda = 198 \text{ nm}$. Od $\lambda = 198 \text{ nm}$ razlika postaje pozitivna i njena vrednost raste do $\lambda = 203 - 206 \text{ nm}$ kada dostiže najveću vrednost od 0.032, a zatim opada do $\lambda = 215 \text{ nm}$ kada ponovo dolazi do preklapanja apsorpcionih traka. Od $\lambda = 215 \text{ nm}$ do kraja opsega ($\lambda = 300 \text{ nm}$) razlika je

ponovo negativna, a najveću vrednost od -0.06 pokazuje na $\lambda = 230$ nm. Najveća negativna razlika u celom opsegu javlja se na $\lambda = 190$ nm i iznosi -0.182.

Tabela 4.1-1. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A, ϵ) UV spektara rastvora: 1. huminske kiseline; 2. kobalta(II) bez huminske kiseline; 3. binarnog sistema huminske kiseline sa kobaltom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara huminske kiseline i kobalta(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1$ cm, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0$ nm	1.104	$\epsilon_{190.0} = 1.10 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 210.0$ nm	0.690	$\epsilon_{210.0} = 6.90 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0$ nm	0.352	$\epsilon_{280.0} = 3.52 \times 10^3$
2. Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1$ cm, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0$ nm	0.169	$\epsilon_{190.0} = 1.13 \times 10^4$
$\lambda = 197.5$ nm	0.145	$\epsilon_{197.5} = 9.67 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 230.0$ nm	0.021	$\epsilon_{230.0} = 1.40 \times 10^3$
3. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1$ cm, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0$ nm	0.922	$\epsilon_{190.0} = 9.22 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 205.0$ nm	0.772	$\epsilon_{205.0} = 7.72 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0$ nm	0.300	$\epsilon_{280.0} = 3.00 \times 10^4$
4. Σ (1. spektar Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Co(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0$ nm	1.249	
$\lambda = 205.0$ nm	0.884	
$\lambda = 280.0$ nm	0.354	

B. Analiza UV spektra sistema Ni(II) – huminska kiselina

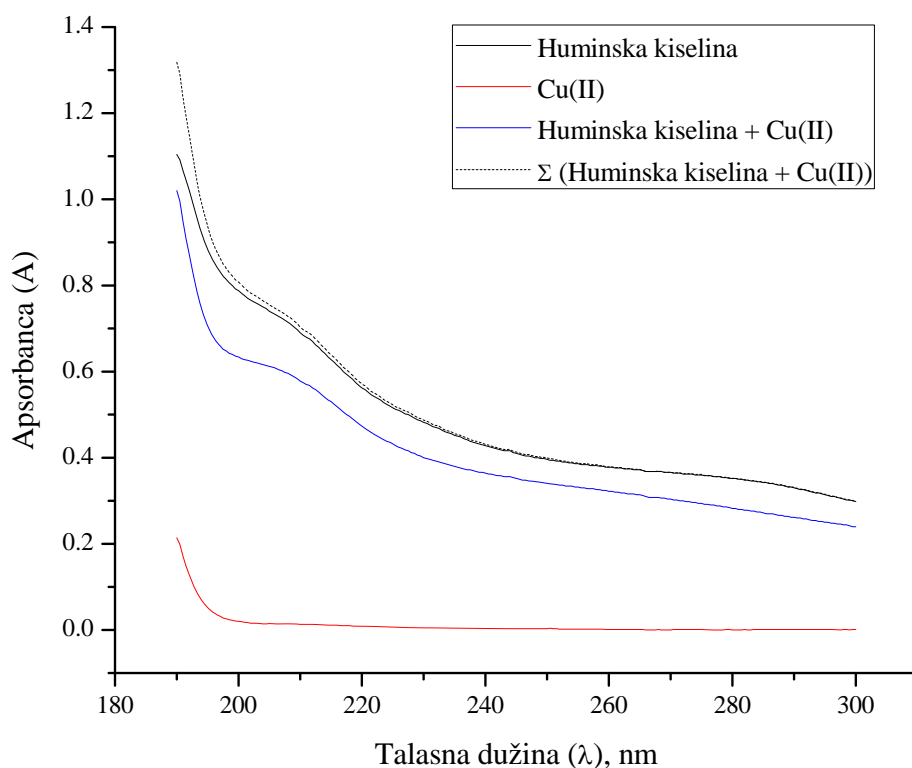
Slika 4.1-2. UV spektri rastvora huminske kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (*crna linija*); rastvora Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (*crvena linija*); rastvora binarnog sistema huminske kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (*plava linija*); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara huminske kiseline i Ni(II) navedenih koncentracija (*crna isprekidana linija*)

Spektri binarnog sistema Ni(II) – huminska kiselina i huminske kiseline imaju veoma slične profile apsorpcionih traka. Osim razlike u apsorbanci ne uočavaju se pomeraji apsorpcionih maksimuma i minimuma. Razlika apsorbanca je tokom celog opsega $\lambda = 190 - 300 \text{ nm}$ negativna, a najveća vrednost uočena je na $\lambda = 190$ i 190.5 nm i iznosi -0.108 .

Tabela 4.1-2. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. huminske kiseline; 2. nikla(II) bez huminske kiseline; 3. binarnog sistema huminske kiseline sa niklom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara huminske kiseline i nikla(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.104	$\epsilon_{190.0} = 1.10 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 210.0 \text{ nm}$	0.690	$\epsilon_{210.0} = 6.90 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.352	$\epsilon_{280.0} = 3.52 \times 10^3$
2. Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{min}} = 190.0 \text{ nm}$	0.011	$\epsilon_{190.0} = 7.33 \times 10^2$
$\lambda_{\text{max}} = 198.0 \text{ nm}$	0.131	$\epsilon_{198.0} = 8.73 \times 10^3$
3. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.020	$\epsilon_{190.0} = 1.02 \times 10^5$
$\lambda_{\text{max}} = 210.0 \text{ nm}$	0.626	$\epsilon_{210.0} = 6.26 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.282	$\epsilon_{280.0} = 3.12 \times 10^4$
4. Σ (1. spektar Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Ni(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.115	
$\lambda = 210.0 \text{ nm}$	0.690	
$\lambda = 280.0 \text{ nm}$	0.351	

C. Analiza UV spektra sistema Cu(II) – huminska kiselina

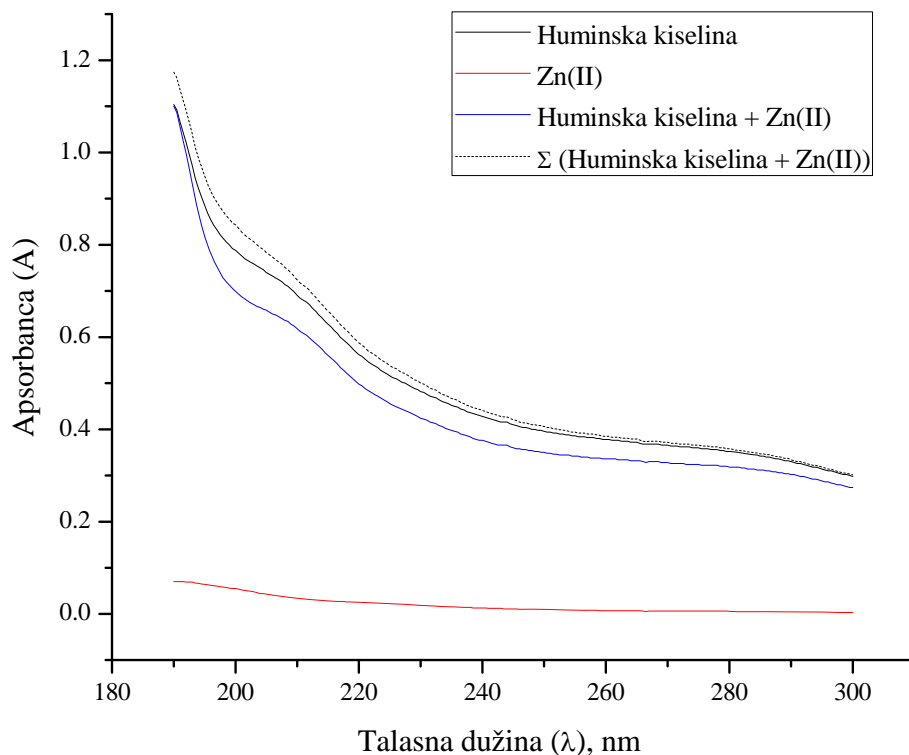


Slika 4.1-3. UV spektri rastvora huminske kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (*crna linija*); rastvora Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (*crvena linija*); rastvora binarnog sistema huminske kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (*plava linija*); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara huminske kiseline i Cu(II) navedenih koncentracija (*crna isprekidana linija*)

Kao i kod ispitivanja sistema Ni(II) – huminska kiselina, i kod sistema Cu(II) – huminska kiselina ne postoji bitnija razlika između apsorpcionih traka binarnog sistema i čistog liganda. Osim nešto izraženijeg minimuma kod apsorpcione trake binarnog sistema na $\lambda = 200 \text{ nm}$, ne uočavaju se bitnije razlike. Razlika u apsorbancama je negativna u toku celog opsega, a najveća razlika se javlja u opsegu $\lambda = 194.5 - 195.5 \text{ nm}$. Vrednost razlike opada do $\lambda = 250 \text{ nm}$, gde iznosi -0.054 , i ta vrednost je sve do $\lambda = 259 \text{ nm}$, odakle ponovo počinje da raste do $\lambda = 258.5 \text{ nm}$, gde iznosi -0.072 . Nakon ovog porasta ponovo opada do kraja ispitivanog opsega.

Tabela 4.1-3. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. huminske kiseline; 2. bakra(II) bez huminske kiseline; 3. binarnog sistema huminske kiseline sa bakrom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara huminske kiseline i bakra(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.104	$\epsilon_{190.0} = 1.10 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 200.0 \text{ nm}$	0.788	$\epsilon_{200.0} = 7.88 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 220.0 \text{ nm}$	0.562	$\epsilon_{220.0} = 5.62 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.352	$\epsilon_{280.0} = 3.52 \times 10^3$
2. Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.214	$\epsilon_{190.0} = 1.43 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 202.0 \text{ nm}$	0.016	$\epsilon_{202.0} = 1.07 \times 10^3$
3. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.020	$\epsilon_{190.0} = 1.02 \times 10^5$
$\lambda_{\text{max}} = 210.0 \text{ nm}$	0.578	$\epsilon_{210.0} = 5.78 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.282	$\epsilon_{280.0} = 2.82 \times 10^4$
4. Σ (1. spektar Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Cu(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.318	
$\lambda = 210.0 \text{ nm}$	0.703	
$\lambda = 280.0 \text{ nm}$	0.352	

D. Analiza UV spektra sistema Zn(II) – huminska kiselina

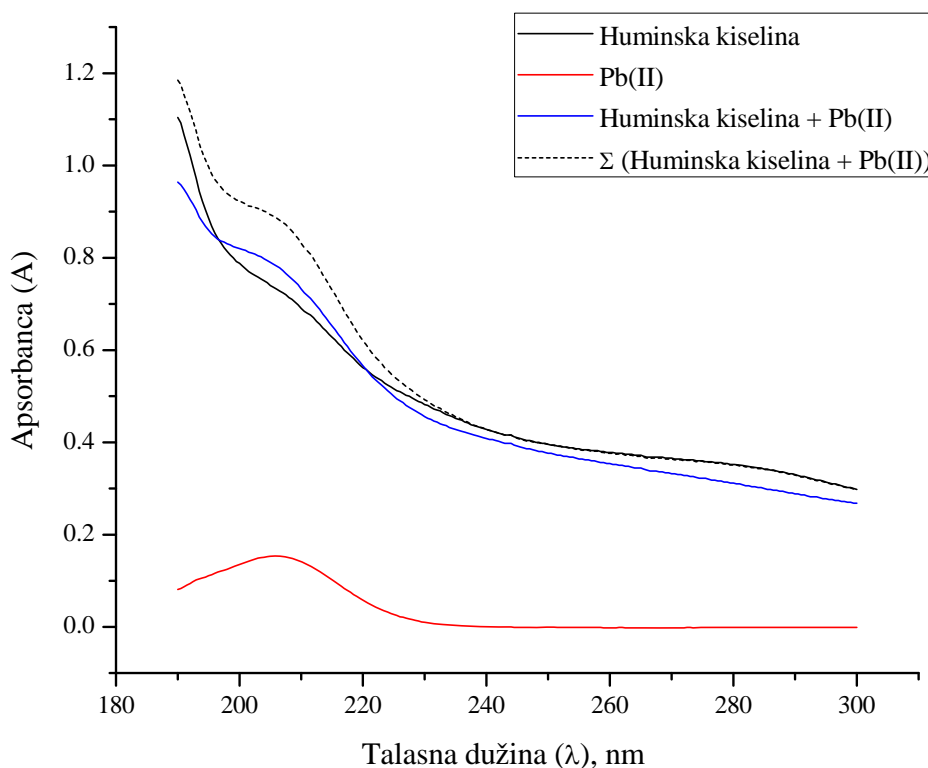
Slika 4.1-4. UV spektri rastvora huminske kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema huminske kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara huminske kiseline i Zn(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Razlika između apsorpcionih traka binarnog sistema Zn(II) – huminska kiselina i same huminske kiseline je negativna tokom celog opsega. Najmanja rezlika se uočava na $\lambda = 190 - 193 \text{ nm}$, kada se trake skoro praktično poklapaju, dok je najveća na $\lambda = 200 \text{ nm}$ i iznosi -0.09 . Tokom celog opsega negativna razlika je reda veličine 10^{-2} , a profili apsorpcionih traka su vrlo slični.

Tabela 4.1-4. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. huminske kiseline; 2. cinka(II) bez huminske kiseline; 3. binarnog sistema huminske kiseline sa cinkom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara huminske kiseline i cinka(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.104	$\epsilon_{190.0} = 1.10 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 200.0 \text{ nm}$	0.788	$\epsilon_{200.0} = 7.88 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 220.0 \text{ nm}$	0.562	$\epsilon_{220.0} = 5.62 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.352	$\epsilon_{280.0} = 3.52 \times 10^3$
2. Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.070	$\epsilon_{190.0} = 4.67 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 246.0 \text{ nm}$	0.006	$\epsilon_{246.0} = 4.00 \times 10^2$
3. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.100	$\epsilon_{190.0} = 1.10 \times 10^5$
$\lambda = 210.0 \text{ nm}$	0.618	$\epsilon_{210.0} = 6.18 \times 10^4$
$\lambda = 280.0 \text{ nm}$	0.318	$\epsilon_{280.0} = 3.18 \times 10^4$
4. Σ (1. spektar Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Zn(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.174	
$\lambda = 210.0 \text{ nm}$	0.724	
$\lambda = 280.0 \text{ nm}$	0.358	

E. Analiza UV spektra sistema Pb(II) – huminska kiselina



Slika 4.1-5. UV spektri rastvora huminske kiseline, $c = 10,0 \mu\text{M}$ (*crna linija*); rastvora Pb(II), $c = 15,00 \mu\text{M}$ (*crvena linija*); rastvora binarnog sistema huminske kiseline, $c = 10,0 \mu\text{M}$ i Pb(II), $c = 15,00 \mu\text{M}$ (*plava linija*); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara huminske kiseline i Pb(II) navedenih koncentracija (*crna isprekidana linija*)

Razlika između apsorpcionih traka binarnog sistema Pb(II) – huminska kiselina i huminske kiseline postoji i u pogledu jačine apsorpcije i kao i pomeraja apsorpcionog maksimuma sa $\lambda = 210 \text{ nm}$ na $\lambda = 205 \text{ nm}$, odnosno $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$. Binarni sistem Pb(II) – huminska kiselina pokazuje manji intenzitet apsorpcije od $\lambda = 190 - 196.5 \text{ nm}$, a zatim nakon poklapanja na 196.5 nm , binarni sistem pokazuje veću apsorpciju u odnosu na apsorpciju huminske kiseline do $\lambda = 220.5 \text{ nm}$, kada ponovo dolazi do poklapanja apsorpcionih traka. U opsegu pozitivne razlike $\lambda = 196.5 - 205.5 \text{ nm}$ maksimum razlike uočava se na $\lambda = 205.0 - 206.0 \text{ nm}$ i iznosi 0.05 . Posle poklapanja na $\lambda = 220.5 \text{ nm}$, razlika ponovo dobija negativni predznak sa maksimumom na $\lambda = 286.5 \text{ nm}$ od -0.044 .

Tabela 4.1-5. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. huminske kiseline; 2. olovo(II) bez huminske kiseline; 3. binarnog sistema huminske kiseline sa olovom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara huminske kiseline i olova(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.104	$\epsilon_{190.0} = 1.10 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 200.0 \text{ nm}$	0.788	$\epsilon_{200.0} = 7.88 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 220.0 \text{ nm}$	0.562	$\epsilon_{220.0} = 5.62 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.352	$\epsilon_{280.0} = 3.52 \times 10^3$
2. Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.081	$\epsilon_{190.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 206.0 \text{ nm}$	0.154	$\epsilon_{206.0} = 1.03 \times 10^4$
3. Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.964	$\epsilon_{190.0} = 9.64 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 210.0 \text{ nm}$	0.723	$\epsilon_{210.0} = 7.23 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.312	$\epsilon_{280.0} = 3.12 \times 10^4$
4. Σ (1. spektar Huminska kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Pb(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.185	
$\lambda = 210.0 \text{ nm}$	0.831	
$\lambda = 280.0 \text{ nm}$	0.351	

U tabeli 4.1-6. sumirane su površine ispod spektralnih kriva za ispitivanu interakciju huminske kiseline i ispitivanih M(II) jona.

Tabela 4.1-6. Vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva huminske kiseline i ispitivanih interakcija huminske kiseline i M(II) jona

Br.	Sistem	Površina (P)
	Huminska kiselina	54.34
	Co(II)	4.63
1.	Huminska kiselina + Co(II)	50.12
	Σ (Huminska kiselina + Co(II))	58.97
	Ni(II)	0.03
2.	Huminska kiselina + Ni(II)	48.67
	Σ (Huminska kiselina + Ni(II))	54.37
	Cu(II)	1.21
3.	Huminska kiselina + Cu(II)	45.18
	Σ (Huminska kiselina + Cu(II))	55.55
	Zn(II)	2.14
4.	Huminska kiselina + Zn(II)	48.87
	Σ (Huminska kiselina + Zn(II))	56.48
	Pb(II)	3.85
5.	Huminska kiselina + Pb(II)	52.44
	Σ (Huminska kiselina + Pb(II))	58.19

Tabela 4.1-7. Vrednosti statističkih parametara za ispitivanu interakciju salicilne kiseline i M(II) jona

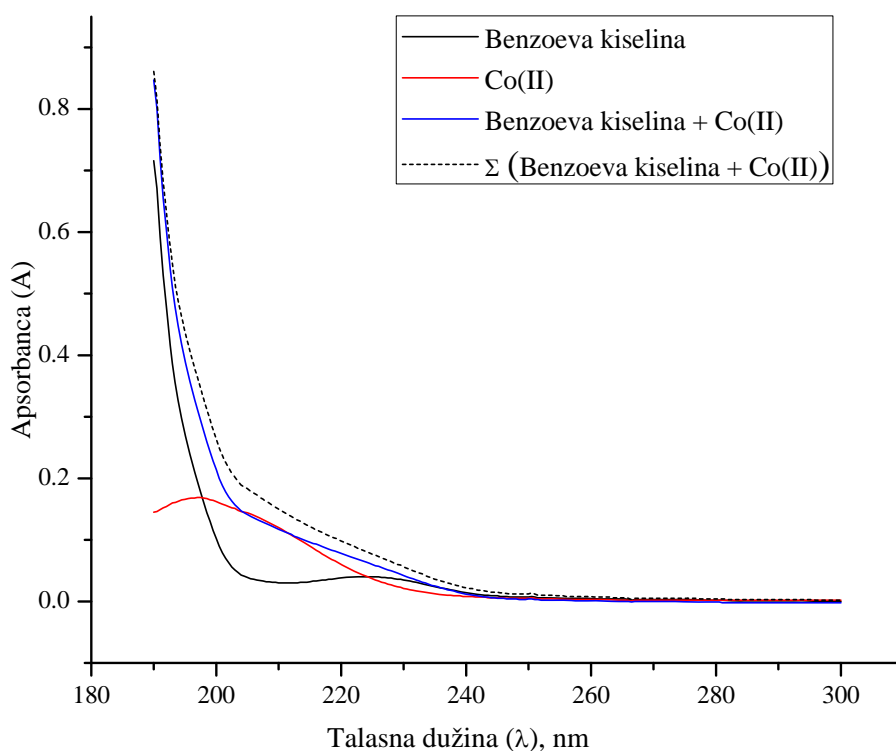
Sistem	$\Delta P\%$	S_{AA}	S^2_{AA}
Huminska kiselina + Co(II)	7.77	9.970	0.57236
Huminska kiselina + Ni(II)	10.43	11.424	0.65201
Huminska kiselina + Cu(II)	16.86	18.406	1.77228
Huminska kiselina + Zn(II)	10.07	10.962	0.62008
Huminska kiselina + Pb(II)	3.50	6.888	0.28779

Posmatrajući vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva huminske kiseline i binarnih sistema M(II) – huminska kiselina uočava se da je u svim ispitivanim sistemima vrednost površine ispod spektralnih kriva binarnih sistema manja od vrednosti površine ispod spektralne krive huminske kiseline. Najmanje vrednosti su dobijene za sistem sa Pb(II) jonom, a najveće za sistem sa Cu(II). Vrednosti svih izračunatih parametara ($\Delta P\%$, S_{AA} , S^2_{AA}) slede isti trend Pb(II) < Co(II) < Zn(II) < Ni(II) < Cu(II).

4.1.2. Analiza UV spektrara sistema M(II) – benzoeva kiselina

Rezultati UV spektrofotometrijskog ispitivanja interakcije M(II) jona sa benzoevom kiselinom su prikazani na slikama od 4.1-6. do 4.1-10. Za svaki od snimljenih spektara izračunate su površine (P) ispod spektralnih kriva, kao i vrednosti statističkih parametara ($\Delta P\%$, $S_{\Delta A}$, $S^2_{\Delta A}$), prema jednačinama 3.2-1, 3.2-2 i 3.2-3, respektivno).

A. Analiza UV spektrara sistema Co(II) – benzoeva kiselina



Slika 4.1-6. UV spektri rastvora benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Co(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Co(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara benzoeve kiseline i Co(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija).

Spektri binarnog sistema Co(II) – benzoeva kiselina i benzoeve kiseline imaju različite profile apsorpcionih traka i to sa pozitivnom razlikom od 190 do 236 nm, i negativnom razlikom u opsegu 237 do 300 nm. Najveća pozitivna razlika uočava se na 190 nm (0.131) i opada sve do 236 nm, dok je negativna razlika reda veličine 10^{-3} i u toj vrednosti je prisutna od 237 nm do kraja ispitivanog opsega, odnosno 300 nm.

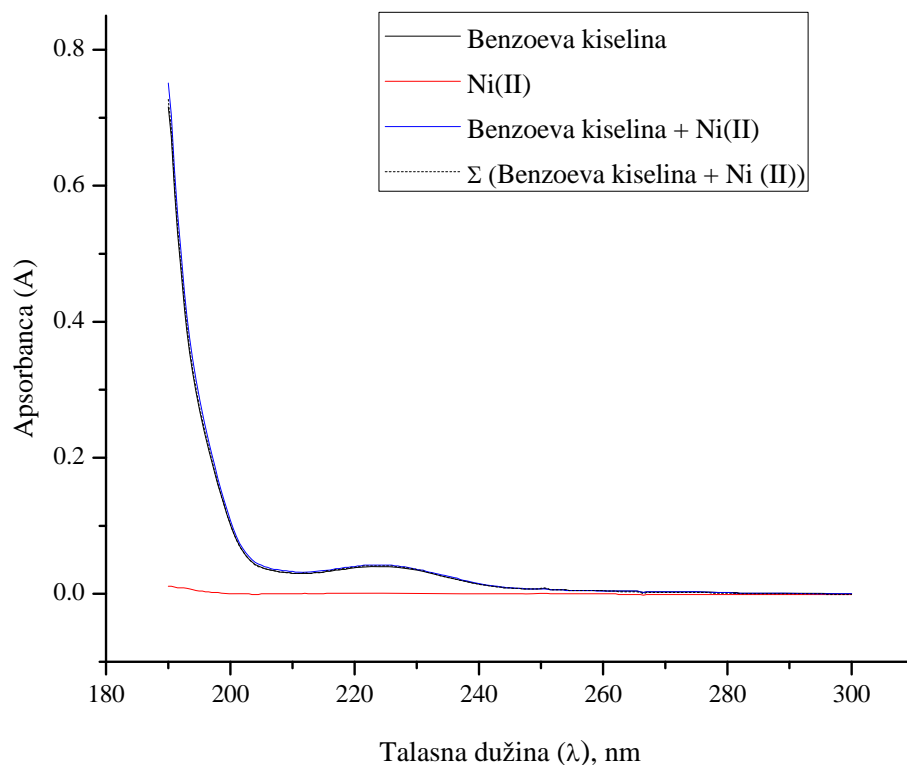
Tabela 4.1-8. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. benzoeve kiseline; 2. kobalta(II) bez benzoeve kiseline; 3. binarnog sistemabenzoave kiseline sa kobaltom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara benzoave kiseline i kobalta(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.716	$\epsilon_{190.0} = 7.16 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 211.5 \text{ nm}$	0.030	$\epsilon_{211.5} = 3.00 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 224.0 \text{ nm}$	0.040	$\epsilon_{224.0} = 4.00 \times 10^3$
2. Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.169	$\epsilon_{190.0} = 1.13 \times 10^4$
$\lambda = 197.5 \text{ nm}$	0.145	$\epsilon_{197.5} = 9.67 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 230.0 \text{ nm}$	0.021	$\epsilon_{230.0} = 1.40 \times 10^3$
3. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.847	$\epsilon_{190.0} = 8.47 \times 10^4$
$\lambda = 207.0 \text{ nm}$	0.131	$\epsilon_{207.0} = 1.31 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 240.0 \text{ nm}$	0.010	$\epsilon_{240.0} = 1.00 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Co(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.861	
$\lambda = 203.0 \text{ nm}$	0.202	
$\lambda = 240.0 \text{ nm}$	0.022	

Pomeraji apsorpcionih maksimuma i minimuma i značajne promene apsorbance (A) postoje, što ukazuje ili na postojanje koordinacione interakcije između benzoave kiseline i Co(II) jona, ili na različitost elektronskih konfiguracija slobodnog i vezanog liganda u pogledu energije orbitala i verovatnoće elektronskih prelaza. Trake niskog intenziteta (ϵ) referencirane u literaturi na $\lambda_{\text{max}} = 272$ i 282 nm , nisu vidljive u spektru verovatno usled niske koncentracije benzoave kiseline.

B. Analiza UV spektara sistema Ni(II) – benzoeva kiselina

Na slici 4.1-7. Prikazan je sumarni spektar rastvora benzoeve kiseline, nikla i binarnog sistema Ni(II) – benzoeva kiselina. Prikazan je i matematičkih zbir posebno snimljenih spektara benzoeve kiseline i rastvora Ni(II).



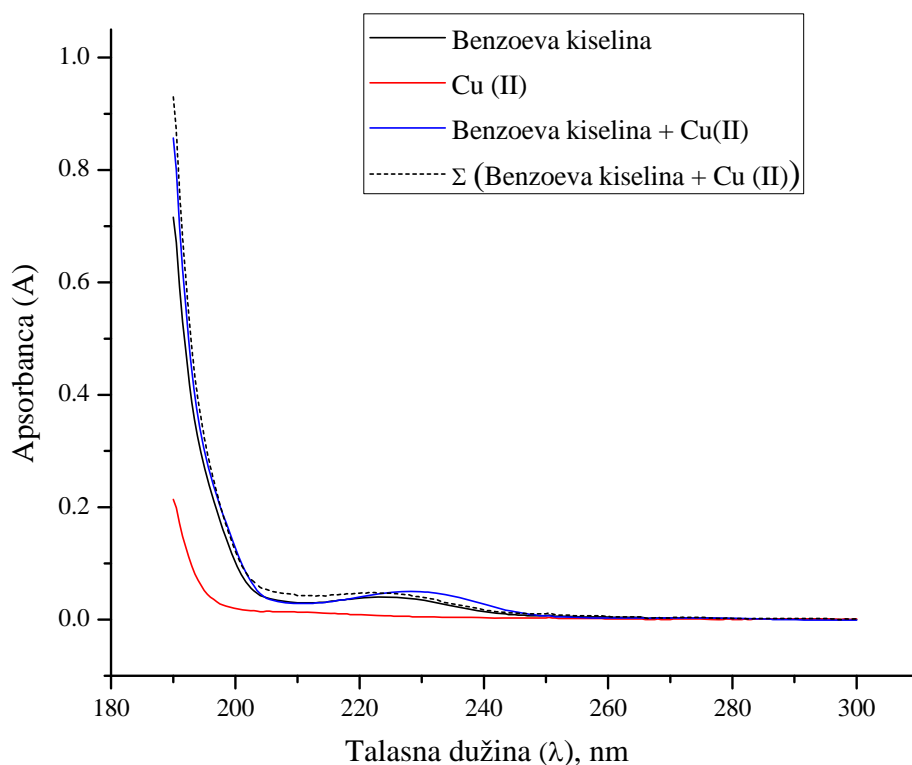
Slika 4.1-7. UV spektri rastvora benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara benzoeve kiseline i Ni(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Spektri benzoeve kiseline i binarnog sistema benzoeva kiselina – Ni(II) imaju vrlo slične profile apsorpcionih traka, sa malom pozitivnom promenom apsorbanca binarnog sistema od $\lambda = 190 \text{ nm} - 198 \text{ nm}$. Od $\lambda = 198 - 240 \text{ nm}$ razlika apsorbanca ili ne postoji ili je reda veličine 10^{-3} , dok je od 240 nm do 300 nm ta razlika prisutna i menja se iz pozitivnog u negativan opseg, i iznosi ± 0.001 . Pomeraji apsorpcionih maksimuma i minimuma praktično i da ne postoje, kao ni značajne promene apsorbanca (A), što ukazuje ili na malu koordinacionu interakciju između liganda i metalnog jona, ili na sličnost elektronskih konfiguracija slobodnog i vezanog liganda u pogledu energije orbitala i verovatnoće elektronskih prelaza.

Tabela 4.1-9. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. benzoeve kiseline; 2. nikla(II) bez benzoeve kiseline; 3. binarnog sistema benzoeve kiseline sa niklom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara benzoeve kiseline i nikla(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.716	$\epsilon_{190.0} = 7.16 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 211.5 \text{ nm}$	0.030	$\epsilon_{211.5} = 3.00 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 224.0 \text{ nm}$	0.040	$\epsilon_{224.0} = 4.00 \times 10^3$
2. Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{min}} = 190.0 \text{ nm}$	0.011	$\epsilon_{190.0} = 7.33 \times 10^2$
$\lambda_{\text{max}} = 198.0 \text{ nm}$	0.131	$\epsilon_{198.0} = 8.73 \times 10^3$
3. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.751	$\epsilon_{190.0} = 7.51 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 211.5 \text{ nm}$	0.032	$\epsilon_{211.5} = 3.20 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 224.0 \text{ nm}$	0.042	$\epsilon_{224.0} = 4.20 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Ni(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.727	
$\lambda = 211.5 \text{ nm}$	0.030	
$\lambda = 224.0 \text{ nm}$	0.041	

C. Analiza UV spektara sistema Cu(II) – benzoeva kiselina



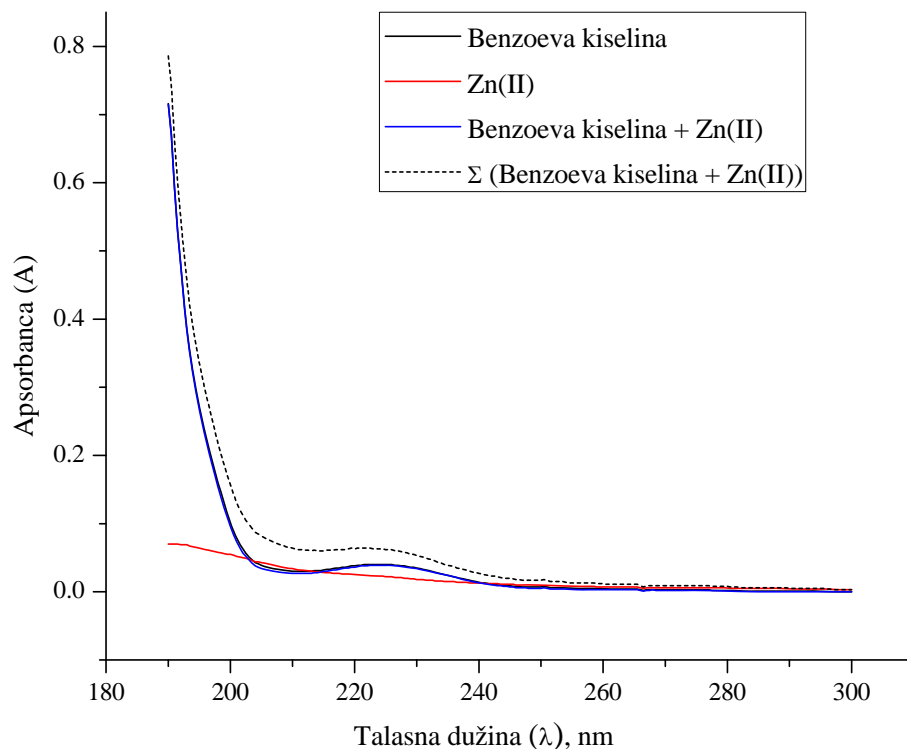
Slika 4.1-8. UV spektri rastvora benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara benzoeve kiseline i Cu(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Spektri benzoeve kiseline i binarnog sistema Cu(II) – benzoeva kiselina imaju slične profile apsorpcionih traka, sa pozitivnom razlikom od 190 do 205 nm i 218 do 250 nm, i sa malom negativnom razlikom ili preklapanjem u opsegu 205 do 218 nm i od 250 do 300 nm. Najveća pozitivna razlika uočava se na 190 nm (0.141) i opada sve do 205 nm kada dolazi do poklapanja apsorpcionih traka.

Pomeraj apsorpcionog maksimuma i promena apsorbanca (A) postoji, odnosno prisutan je batohromni pomeraj apsorpcionog maksimuma od $\lambda = 224 \text{ nm}$ na $\lambda = 228 \text{ nm}$, odnosno $\Delta\lambda = 4 \text{ nm}$. Ovaj pomeraj ukazuje ili na postojanje koordinacione interakcije između benzoeve kiseline i Cu(II) jona, ili na različitost elektronskih konfiguracija slobodnog i vezanog liganda u pogledu energije orbitala i verovatnoće elektronskih prelaza.

Tabela 4.1-10. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A, ϵ) UV spektara rastvora: 1. benzoeve kiseline; 2. bakra(II) bez benzoeve kiseline; 3. binarnog sistema benzoeve kiseline sa bakrom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara benzoeve kiseline i bakra(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.716	$\epsilon_{190.0} = 7.16 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 211.5 \text{ nm}$	0.030	$\epsilon_{211.5} = 3.00 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 224.0 \text{ nm}$	0.040	$\epsilon_{224.0} = 4.00 \times 10^3$
2. Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.214	$\epsilon_{190.0} = 1.43 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 202.0 \text{ nm}$	0.016	$\epsilon_{202.0} = 1.07 \times 10^3$
3. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.875	$\epsilon_{190.0} = 8.75 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 208.0 \text{ nm}$	0.029	$\epsilon_{208.0} = 2.90 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 228.0 \text{ nm}$	0.050	$\epsilon_{228.0} = 5.00 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Cu(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.930	
$\lambda = 211.5 \text{ nm}$	0.043	
$\lambda = 224.0 \text{ nm}$	0.048	

D. Analiza UV spektrara sistema Zn(II) – benzoeva kiselina

Slika 4.1-9. UV spektri rastvora benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara benzoeve kiseline i Zn(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

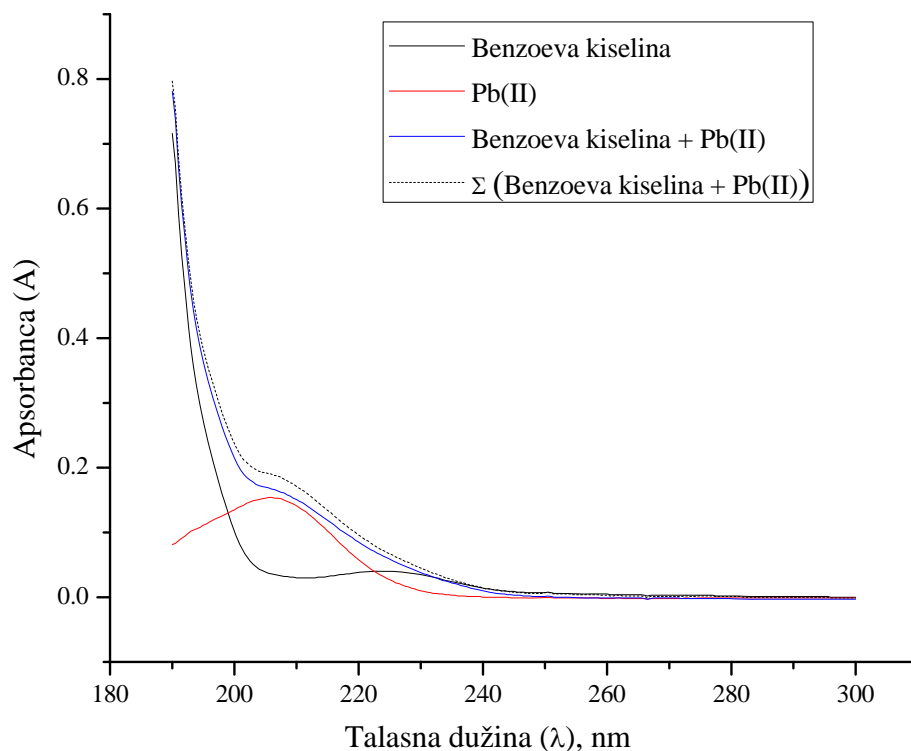
Spektri benzoeve kiseline i binarnog sistema benzoeva kiselina – Zn(II) imaju vrlo slične profile apsorpcionih traka, sa malom negativnom promenom apsorbanice binarnog sistema reda veličine 10^{-3} tokom skoro celog opsega osim od $\lambda = 233 \text{ nm}$ do 237 nm i od 296 do 300 nm kada se beleži poklapanje apsorpcionih traka. Pomeraji apsorpcionih maksimuma i minimuma ne postoje, kao ni značajne promene apsorbanice (A), što ukazuje ili na malu koordinacionu interakciju između liganda i metalnog jona, ili na sličnost elektronskih konfiguracija slobodnog i vezanog liganda u pogledu energije orbitala i verovatnoće elektronskih prelaza.

Tabela 4.1-11. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. benzoeve kiseline; 2. cinka(II) bez benzoeve kiseline; 3. binarnog sistema benzoeve kiseline sa cinkom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara benzoeve kiseline i cinka(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.716	$\epsilon_{190.0} = 7.16 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 211.5 \text{ nm}$	0.030	$\epsilon_{211.5} = 3.00 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 224.0 \text{ nm}$	0.040	$\epsilon_{224.0} = 4.00 \times 10^3$
2. Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.070	$\epsilon_{190.0} = 4.67 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 246.0 \text{ nm}$	0.006	$\epsilon_{246.0} = 4.00 \times 10^2$
3. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.715	$\epsilon_{190.0} = 7.15 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 211.5 \text{ nm}$	0.027	$\epsilon_{211.5} = 2.70 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 224.0 \text{ nm}$	0.038	$\epsilon_{224.0} = 3.80 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Zn(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.786	
$\lambda = 214.0 \text{ nm}$	0.060	
$\lambda = 221.0 \text{ nm}$	0.064	

Prisutan je hipohromni pomeraj, odnosno smanjenje apsorbance na karakterističnim talasnim dužinama i to na $\lambda = 211.5 \text{ nm}$ od $A = 0.030$ na $A = 0.027$, a na $\lambda = 224 \text{ nm}$ od $A = 0.040$ na $A = 0.038$.

E. Analiza UV spektrara sistema Pb(II) – benzoeva kiselina



Slika 4.1-10. UV spektri rastvora benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (*crna linija*); rastvora Pb(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (*crvena linija*); rastvora binarnog sistema benzoeve kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Pb(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (*plava linija*); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara benzoeve kiseline i Pb(II) navedenih koncentracija (*crna isprekidana linija*)

Spektri benzoeve kiseline i binarnog sistema Pb(II)-benzoeva kiselina imaju različite profile apsorpcionih traka i to sa pozitivnom razlikom od 190 do 232 nm, i negativnom razlikom u opsegu 233 do 300 nm. Najveća pozitivna razlika uočava se na 205.5 nm (0.132), dok je negativna razlika reda veličine 10^{-3} i taj trend je prisutan u celom opsegu sa negativnom razlikom apsorbanca. Veća pozitivna razlika se javlja od $\lambda = 195 - 230 \text{ nm}$, kada dolazi do preklapanja apsorpcionih traka.

Prisutne su značajne promene apsorbanca (A), što ukazuje ili na postojanje koordinacione interakciju između benzoeve kiseline i Pb(II) jona, ili na različitost elektronskih konfiguracija slobodnog i vezanog liganda u pogledu energije orbitala i verovatnoće elektronskih prelaza.

Tabela 4.1-12. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. benzoeve kiseline; 2. olova(II) bez benzoeve kiseline; 3. binarnog sistema benzoeve kiseline sa olovom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara benzoeve kiseline i olova(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.716	$\epsilon_{190.0} = 7.16 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 211.5 \text{ nm}$	0,030	$\epsilon_{211.5} = 3.00 \times 10^3$
$\lambda_{\text{max}} = 224.0 \text{ nm}$	0,040	$\epsilon_{224.0} = 4.00 \times 10^3$
2. Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.081	$\epsilon_{190.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 206.0 \text{ nm}$	0.154	$\epsilon_{206.0} = 1.03 \times 10^4$
3. Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.781	$\epsilon_{190.0} = 7.81 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 245.0 \text{ nm}$	0.003	$\epsilon_{245.0} = 3.00 \times 10^2$
4. Σ (1. spektar Benzoeva kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Pb(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.797	
$\lambda = 245.0 \text{ nm}$	0.008	

U tabelama 4.1-13. i 4.1-14. date su vrednosti površina i statističkih parametara ispitivanih sistema interakcije benzoeve kiseline sa M(II) jonima.

Tabela 4.1-13. Vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva za ispitivanu interakciju benzoeve kiseline i M(II) jona

Br.	Sistem	Površina (P)
	Benzoeva kiselina	4.84
	Co(II)	4.63
1.	Benzoeva kiselina + Co(II)	7.73
	Σ (Benzoeva kiselina + Co(II))	9.47
	Ni(II)	0.03
2.	Benzoeva kiselina + Ni(II)	5.10
	Σ (Benzoeva kiselina + Ni(II))	4.87
	Cu(II)	1.21
3.	Benzoeva kiselina + Cu(II)	5.65
	Σ (Benzoeva kiselina + Cu(II))	6.05
	Zn(II)	2.14
4.	Benzoeva kiselina + Zn(II)	4.64
	Σ (Benzoeva kiselina + Zn(II))	6.98
	Pb(II)	3.85
5.	Benzoeva kiselina + Pb(II)	7.77
	Σ (Benzoeva kiselina + Pb(II))	8.69

Tabela 4.1-14. Vrednosti statističkih parametara za ispitivanu interakciju benzoeve kiseline i M(II) jona za ispitivani opseg λ 190-300 nm

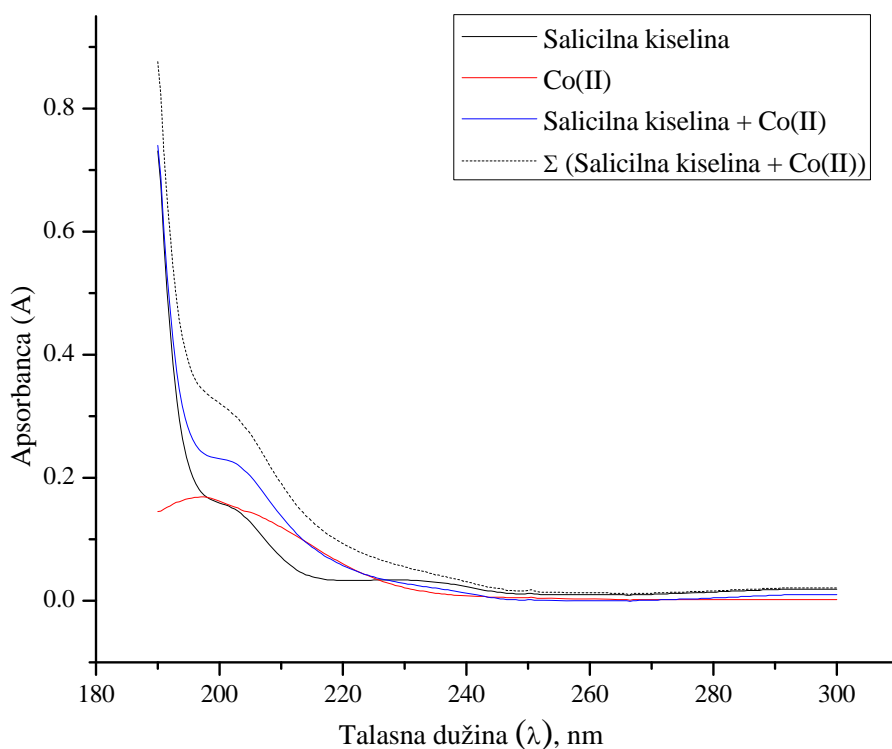
Sistem	$\Delta P\%$	$S_{\Delta A}$	$S^2_{\Delta A}$
Benzoeva kiselina + Co(II)	-59.71	6.624	0.60101
Benzoeva kiselina + Ni(II)	-5.37	0.576	0.00905
Benzoeva kiselina + Cu(II)	-16.73	1.919	0.09317
Benzoeva kiselina + Zn(II)	-4.13	0.388	0.00117
Benzoeva kiselina + Pb(II)	-60.54	7.105	0.65948

Posmatrajući vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva benzoeve kiseline i binarnih sistema M(II) – benzoeva kiselina uočava se da je u svim ispitivanim sistemima vrednost površine ispod spektralnih kriva binarnih sistema veća od vrednosti površine ispod spektralne krive benzoeve kiseline. Najmanje razlika površine, $\Delta P\%$, uočava se za sisteme sa Ni(II) i Zn(II) jonom, a najveće za sistem sa Pb(II). Vrednosti svih izračunatih parametara ($\Delta P\%$, $S_{\Delta A}$, $S^2_{\Delta A}$) slede isti trend Zn(II) < Ni(II) < Cu(II) < Co(II) < Pb(II).

4.1.3. Analiza UV spektra sistema M(II) – salicilna kiselina

Rezultati UV spektrofotometrijskog ispitivanja interakcije M(II) jona sa salicilnom kiselinom su prikazani na slikama od 4.1-11. do 4.1-15. Za svaki od snimljenih spektara izračunate su površine P ispod spektralnih kriva, kao i vrednosti statističkih parametara ($\Delta P\%$, $S_{\Delta A}$, $S^2_{\Delta A}$, prema jednačinama 3.2-1, 3.2-2 i 3.2-3, respektivno).

A. Analiza UV spektra sistema Co(II) – salicilna kiselina

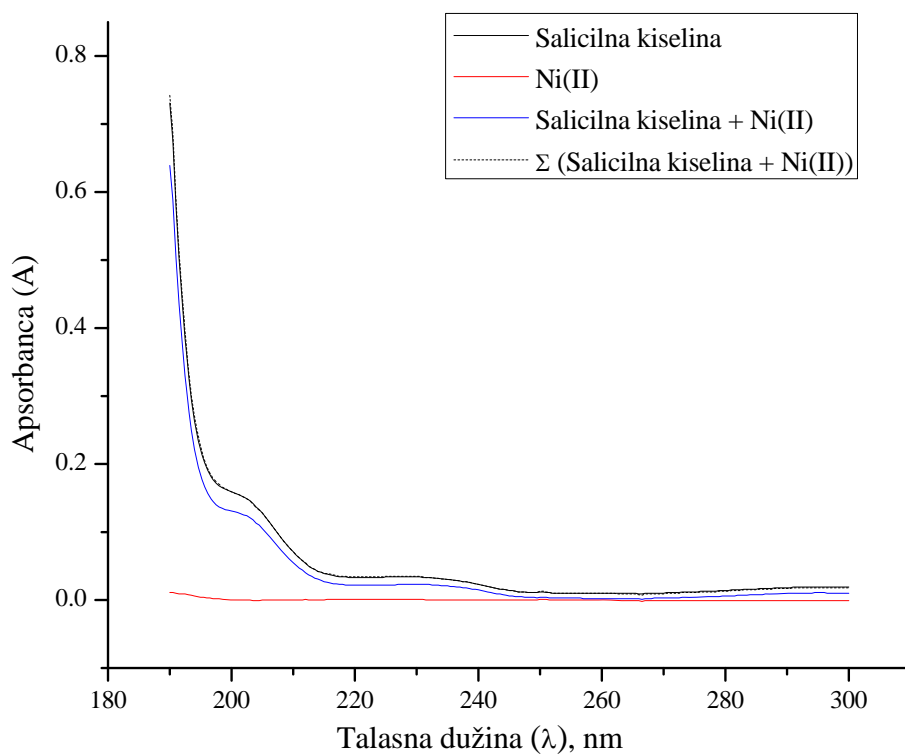


Slika 4.1-11. UV spektri rastvora salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Co(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Co(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara salicilne kiseline i Co(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

UV spektar salicilne kiseline pokazuje manje apsorpcione vrednosti u odnosu na binarni sistem sa Co(II). Registrovan je batohromni pomeraj od $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ i to sa $\lambda = 252 \text{ nm}$ na $\lambda = 254 \text{ nm}$. Oblik same trake koja pokazuje apsorpciju binarnog sistema je donekle izmenjen u odnosu na oblik trake apsorpcije salicilne kiseline. Na $\lambda = 227 \text{ nm}$ dolazi do preklapanja traka, i u nastavku do kraja ispitivanog opsega, odnosno 300 nm , apsorpciona traka binarnog sistema pokazuje nešto manju apsorpciju od same salicilne kiseline.

Tabela 4.1-15. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A, ϵ) UV spektara rastvora: 1. salicilne kiseline; 2. kobalta(II) bez salicilne kiseline; 3. binarnog sistema salicilne kiseline sa kobaltom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara salicilne kiseline i kobalta(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.731	$\epsilon_{190.0} = 7.31 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 252.0 \text{ nm}$	0.010	$\epsilon_{252.0} = 1.00 \times 10^3$
2. Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.169	$\epsilon_{190.0} = 1.13 \times 10^4$
$\lambda = 197.5 \text{ nm}$	0.145	$\epsilon_{197.5} = 9.67 \times 10^3$
$\lambda = 230.0 \text{ nm}$	0.021	$\epsilon_{230.0} = 1.40 \times 10^3$
3. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.740	$\epsilon_{190.0} = 7.40 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 254.0 \text{ nm}$	0.001	$\epsilon_{254.0} = 1.00 \times 10^2$
4. Σ (1. spektar Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Co(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.876	
$\lambda = 245.0 \text{ nm}$	0.020	

B. Analiza UV spektara sistema Ni(II) – salicilna kiselina

Slika 4.1-12. UV spektri rastvora salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara salicilne kiseline i Ni(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

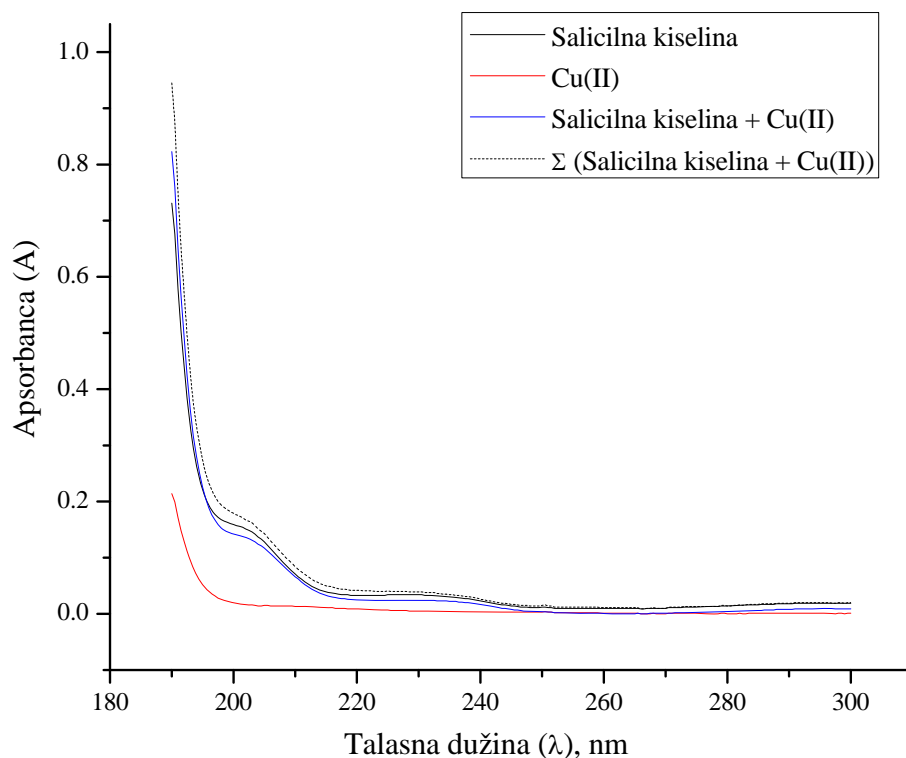
Na slici 4.1-12. zapaža se nešto manji intenzitet apsorpcije binarnog sistema Ni(II)-salicilna kiselina u odnosu na apsorpciju same salicilne kiseline. Upoređenjem apsorbanca oba sistema, vidi se da je u celom ispitivanom opsegu negativna razlika apsorbanca, a najveća razlika je prisutna na $\lambda = 190 \text{ nm}$ i iznosi -0.092 .

Traka koja pokazuje matematički zbir zasebnih spektara komponenti Ni(II) i salicilne kiseline se praktično poklapa sa trakom koja pokazuje apsorpciju salicilne kiseline. Ovo poklapanje je posledica veoma male apsorpcione moći ispitivanog rastvora Ni(II) što pokazuje i vrednost molarog koeficijenta apsorpcije, koji je prikazan u tabeli 4.1-16.

Tabela 4.1-16. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A, ϵ) UV spektara rastvora: 1. salicilne kiseline; 2. nikla(II) bez salicilne kiseline; 3. binarnog sistema salicilne kiseline sa niklom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara salicilne kiseline i nikla(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.731	$\epsilon_{190.0} = 7.31 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 252.0 \text{ nm}$	0.010	$\epsilon_{252.0} = 1.00 \times 10^3$
2. Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.011	$\epsilon_{190.0} = 7.33 \times 10^2$
$\lambda_{\text{min}} = 198 \text{ nm}$	0.131	$\epsilon_{198.0} = 1.33 \times 10^2$
3. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.639	$\epsilon_{190.0} = 6.39 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 223.0 \text{ nm}$	0.022	$\epsilon_{223.0} = 2.20 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 266.5 \text{ nm}$	0.001	$\epsilon_{266.5} = 1.00 \times 10^2$
4. Σ (1. spektar Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Ni(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.742	
$\lambda = 223.5 \text{ nm}$	0.034	
$\lambda = 266.5 \text{ nm}$	0.007	

C. Analiza UV spektara sistema Cu(II) – salicilna kiselina

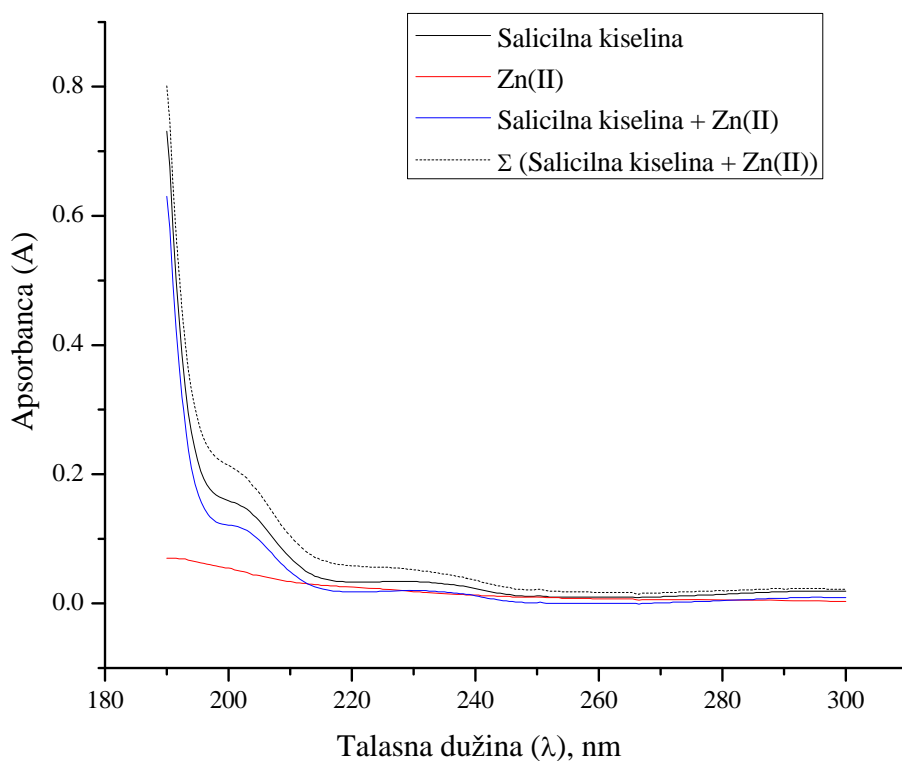


Slika 4.1-13. UV spektri rastvora salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara salicilne kiseline i Cu(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Apsorpciona traka binarnog sistema Cu(II) – salicilna kiselina ima sličan oblik kao i apsorpciona traka same salicilne kiseline. Prisutan je batohromni pomeraj apsorpcionog minimuma sa $\lambda = 252 \text{ nm}$ na $\lambda = 265.5 \text{ nm}$. Takođe, prisutna je i razlika apsorbanci između ispitivanih sistema, i to u posegu $\lambda = 190 - 195.5 \text{ nm}$ ta razlika je pozitivna, a najveća razlika se javlja na $\lambda = 190 \text{ nm}$ i iznosi 0.092. Na $\lambda = 195.5 \text{ nm}$ dolazi do preklapanja apsorpcionih traka, tako da u opsegu $\lambda = 195.5 - 300 \text{ nm}$ razlika apsorbanci je negativna, odnosno u ovom opsegu binarni sistem Cu(II) – salicilna kiselina pokazuje nešto manju apsorpcionu moć od salicilne kiseline. Ova razlika apsorbanci je mala i iznosi 10^{-2} ili 10^{-3} red veličine.

Tabela 4.1-17. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A, ϵ) UV spektara rastvora: 1. salicilne kiseline; 2. bakra(II) bez salicilne kiseline; 3. binarnog sistema salicilne kiseline sa bakrom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara salicilne kiseline i bakra(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.731	$\epsilon_{190.0} = 7.31 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 252.0 \text{ nm}$	0.010	$\epsilon_{252.0} = 1.00 \times 10^3$
2. Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.214	$\epsilon_{190.0} = 1.43 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 202.0 \text{ nm}$	0.016	$\epsilon_{202.0} = 1.07 \times 10^3$
3. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.823	$\epsilon_{190.0} = 8.23 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 265.5 \text{ nm}$	0.001	$\epsilon_{265.5} = 1.00 \times 10^2$
4. Σ (1. spektar Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Cu(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.945	
$\lambda = 268.5 \text{ nm}$	0.010	

D. Analiza UV spektara sistema Zn(II) – salicilna kiselina

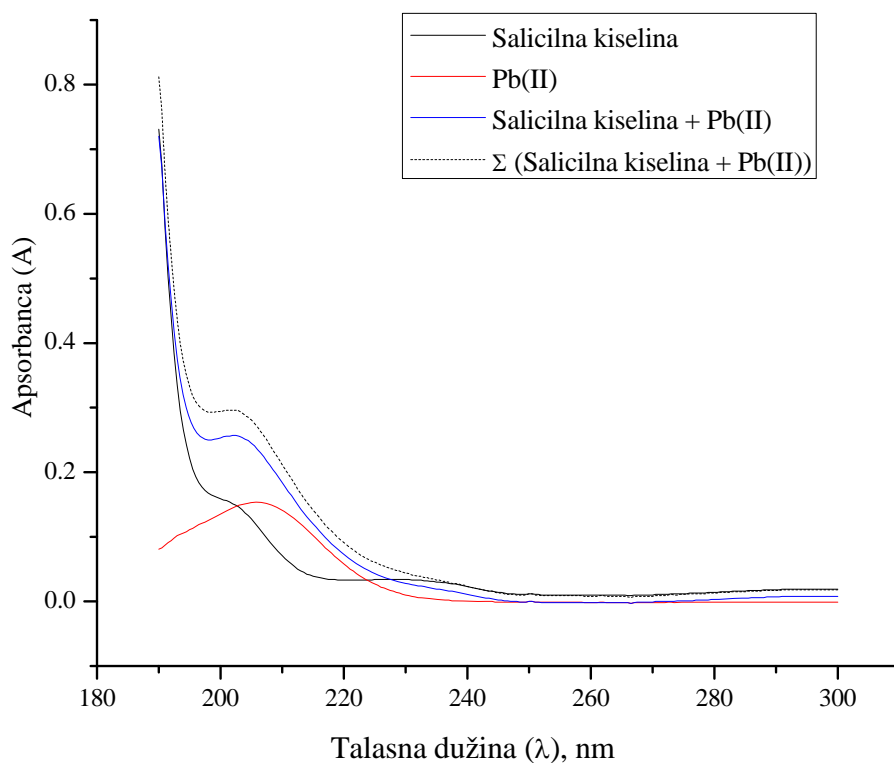
Slika 4.1-14. UV spektri rastvora salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara salicilne kiseline i Zn(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Iako pokazuju slične profile apsorpcionih traka, maksimumi i minimumi apsorpcije se dosta razlikuju za ispitivane sisteme salicilne kiseline i binarnog sistema Zn(II) – salicilna kiselina.

U celom ispitivanom opsegu $\lambda = 190 - 300 \text{ nm}$ prisutna je negativna razlika apsorbanca, odnosno kompleks Zn(II) – salicilna kiselina pokazuje manju apsorpcionu moć od same salicilne kiseline, a najveća razlika uočena je $\lambda = 190 \text{ nm}$ i iznosi 0.101.

Tabela 4.1-18. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A, ϵ) UV spektara rastvora: 1. salicilne kiseline; 2. cinka(II) bez salicilne kiseline; 3. binarnog sistema salicilne kiseline sa cinkom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara salicilne kiseline i cinka(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.731	$\epsilon_{190.0} = 7.31 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 252.0 \text{ nm}$	0.010	$\epsilon_{252.0} = 1.00 \times 10^3$
2. Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.070	$\epsilon_{190.0} = 4.67 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 246.0 \text{ nm}$	0.006	$\epsilon_{246.0} = 4.00 \times 10^2$
3. Salicilna kiselina, $c = 10,0 \mu\text{M}$; Cink(II), $c = 15,00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.630	$\epsilon_{190.0} = 6.30 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 221.0 \text{ nm}$	0.018	$\epsilon_{221.0} = 1.80 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 230.0 \text{ nm}$	0.020	$\epsilon_{230.0} = 2.00 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Zn(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.801	
$\lambda = 268.5 \text{ nm}$	0.014	

E. Analiza UV spektara sistema Pb(II) – salicilna kiselina

Slika 4.1-15. UV spektri rastvora salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Pb(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema salicilne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Pb(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara salicilne kiseline i Pb(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Poređenjem spektara salicilne kiseline i kompleksa Pb(II) – salicilna kiselina za $\lambda = 193 - 250 \text{ nm}$ uočava se primetan porast intenziteta apsorpcije kompleksa Pb(II) – salicilna kiselina u odnosu na čist ligand. Od $\lambda = 228 \text{ nm}$ do kraja ispitivanog opsega, odnosno $\lambda = 300 \text{ nm}$, dolazi do inverzije odnosno apsorpcija salicilne kiseline je manja u prisustvu Pb(II). Najveća pozitivna razlika apsorbanca uočava se na $\lambda = 207 \text{ nm}$ i iznosi 0.207.

Tabela 4.1-19. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A, ϵ) UV spektara rastvora: 1. salicilne kiseline; 2. olova(II) bez salicilne kiseline; 3. binarnog sistema salicilne kiseline sa olovom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara salicilne kiseline i olovom(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.731	$\epsilon_{190.0} = 7.31 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 252.0 \text{ nm}$	0,010	$\epsilon_{252.0} = 1.00 \times 10^3$
2. Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.081	$\epsilon_{190.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 206.0 \text{ nm}$	0.154	$\epsilon_{206.0} = 1.03 \times 10^4$
3. Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.720	$\epsilon_{190.0} = 7.20 \times 10^4$
$\lambda = 198.0 \text{ nm}$	0.250	$\epsilon_{198.0} = 2.50 \times 10^4$
$\lambda = 202.0 \text{ nm}$	0.020	$\epsilon_{202.0} = 2.57 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 246.5 \text{ nm}$	0.001	$\epsilon_{246.5} = 1.00 \times 10^2$
4. Σ (1. spektar Salicilna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Pb(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.812	
$\lambda = 198.0 \text{ nm}$	0.293	
$\lambda = 202.0 \text{ nm}$	0.296	
$\lambda = 266.5 \text{ nm}$	0.006	

Tabela 4.1-20 Vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva za ispitivanu interakciju salicilne kiseline i M(II) jona

Br.	Sistem	Površina (P)
	Salicilna kiselina	6.11
	Co(II)	4.63
1.	Salicilna kiselina + Co(II)	7.23
	Σ (Benzoeva kiselina + Co(II))	10.74
	Ni(II)	0.03
2.	Salicilna kiselina + Ni(II)	4.62
	Σ (Salicilna kiselina + Ni(II))	6.14
	Cu(II)	1.21
3.	Salicilna kiselina + Cu(II)	5.39
	Σ (Salicilna kiselina + Cu(II))	7.32
	Zn(II)	2.14
4.	Salicilna kiselina + Zn(II)	4.21
	Σ (Salicilna kiselina + Zn(II))	8.25
	Pb(II)	3.85
5.	Salicilna kiselina + Pb(II)	7.91
	Σ (Salicilna kiselina + Pb(II))	9.96

Tabela 4.1-21. Vrednosti statističkih parametara za ispitivanu interakciju salicilne kiseline i M(II) jona

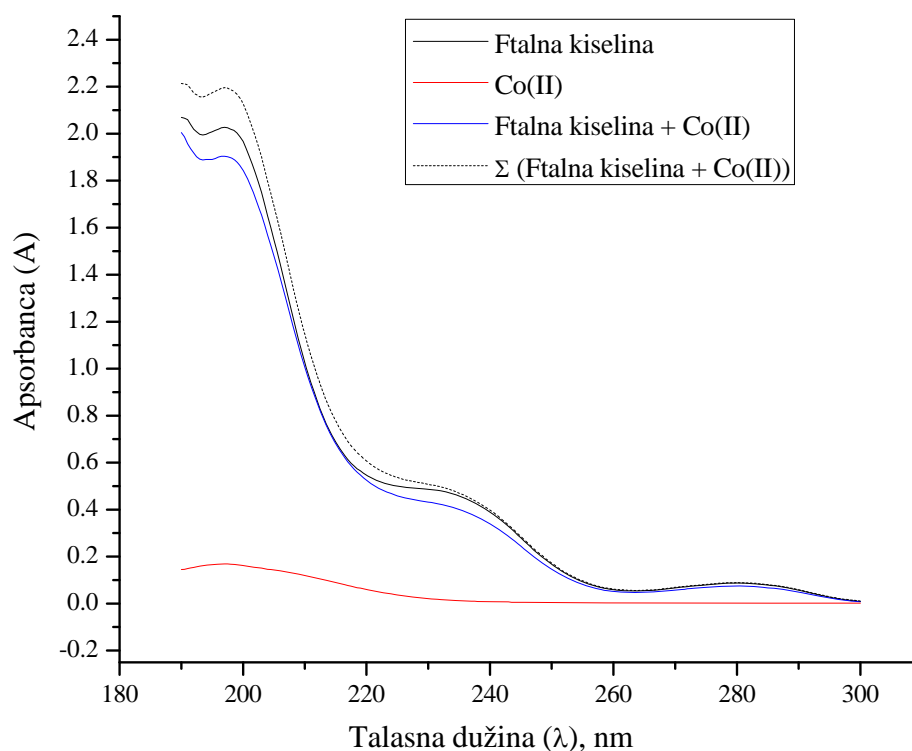
Sistem	$\Delta P\%$	S_{AA}	S^2_{AA}
Salicilna kiselina + Co(II)	-18.33	4.955	0.23025
Salicilna kiselina + Ni(II)	24.39	3.029	0.07725
Salicilna kiselina + Cu(II)	11.78	2.370	0.04898
Salicilna kiselina + Zn(II)	31.10	3.849	0.11710
Salicilna kiselina + Pb(II)	-29.46	6.826	0.49265

Posmatrajući vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva salicilne kiseline i binarnih sistema M(II) – salicilna kiselina uočava se da je vrednost površina ispod spektralnih kriva ispitivanih binarnih sistema Co(II) i Pb(II) sa salicilnom kiselinom viša od vrednosti površine ispod spektralne krive salicilne kiseline. Kod ostalih ispitivanih sistema sa Ni(II), Cu(II) i Zn(II) jonom uočava se niža vrednost površine ispod spektralne krive binarnog sistema u odnosu na vrednost površine ispod spektralne krive salicilne kiseline. Ne uzimajući u obzir predznak vrednosti najmanja razlika površine, $\Delta P\%$, uočava se za sisteme sa Cu(II) jonom, a najveće za sistem sa Zn(II) jonom. Vrednosti izračunatih parametara S_{AA} i S^2_{AA} slede isti trend $Cu(II) < Ni(II) < Zn(II) < Co(II) < Pb(II)$.

4.1.4. Analiza UV spektara sistema M(II) – ftalna kiselina

Rezultati UV spektrofotometrijskog ispitivanja interakcije M(II) jona sa ftalnom kiselinom su prikazani na slikama od 4.1-16. do 4.1-20. Za svaki od snimljenih spektara izračunate su površine P ispod spektralnih kriva, i vrednosti statističkih parametara ($\Delta P\%$, $S_{\Delta A}$, $S^2_{\Delta A}$, prema jednačinama 3.2-1, 3.2-2 i 3.2-3, respektivno).

A. Analiza UV spektara sistema Co(II) – ftalna kiselina

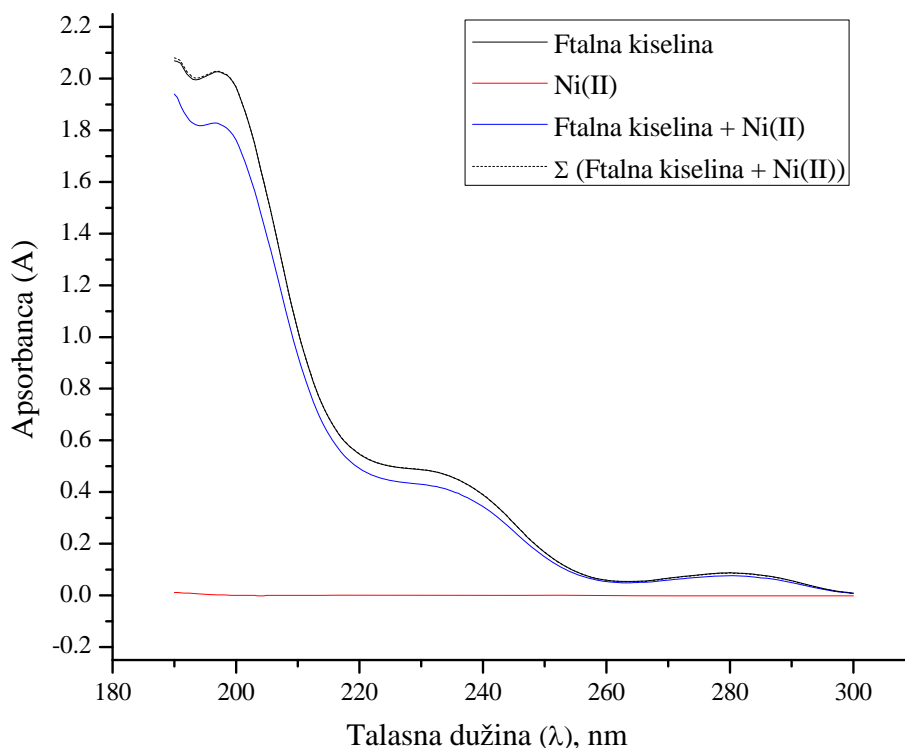


Slika 4.1-16. UV spektri rastvora ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Co(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Co(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara ftalna kiseline i Co(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

UV spektar ftalne kiseline pokazuje manje apsorpcione vrednosti u odnosu na binarni sistem Co(II) – ftalna kiselina. Pomeraji maksimuma i minimuma ne postoje, ali se uočava praktično preklapanje traka u opsegu $\lambda = 210 - 220 \text{ nm}$ i od 257 do 300 nm .

Tabela 4.1-22. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. ftalne kiseline; 2. kobalta(II) bez ftalne kiseline; 3. binarnog sistema ftalne kiseline sa kobaltom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara ftalne kiseline i kobalta(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.069	$\epsilon_{190.0} = 2.07 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.995	$\epsilon_{193.5} = 1.99 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 197.0 \text{ nm}$	2.027	$\epsilon_{197.0} = 2.03 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.054	$\epsilon_{263.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.088	$\epsilon_{280.0} = 8.80 \times 10^3$
2. Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.169	$\epsilon_{190.0} = 1.13 \times 10^4$
$\lambda = 197.5 \text{ nm}$	0.145	$\epsilon_{197.5} = 9.67 \times 10^3$
$\lambda = 230.0 \text{ nm}$	0.021	$\epsilon_{230.0} = 1.40 \times 10^3$
3. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.005	$\epsilon_{190.0} = 2.00 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.888	$\epsilon_{193.5} = 1.89 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 197.0 \text{ nm}$	1.904	$\epsilon_{197.0} = 1.90 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.047	$\epsilon_{263.0} = 4.70 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.075	$\epsilon_{280.0} = 7.50 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Co(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.214	
$\lambda = 193.5 \text{ nm}$	2.156	
$\lambda_{\text{max}} = 197.0 \text{ nm}$	2.196	
$\lambda = 263.0 \text{ nm}$	0.056	
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.090	

B. Analiza UV spektrara sistema Ni(II) – ftalna kiselina

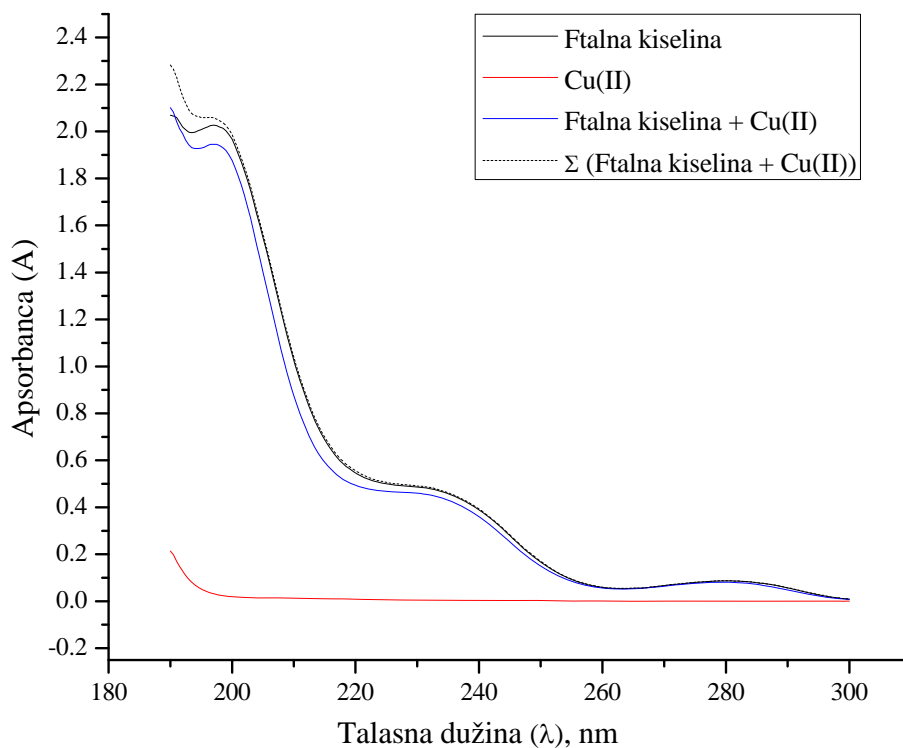
Slika 4.1-17. UV spektri rastvora ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara ftalna kiseline i Ni(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

U posmatranom opsegu $\lambda = 190 - 300 \text{ nm}$ uočava se supresija apsorbanca binarnog sistema Ni(II) – ftalna kiselina. Najveća razlika u apsorbanca je na 199 nm i iznosi -0.207, a zatim se sve više i više ta razlika smanjuje, tako da u oblasti $\lambda = 260 - 300 \text{ nm}$ dolazi praktično do preklapanja traka. Traka koja prikazuje aritmetički zbir apsorbanca zasebnih spektara ftalne kiseline i Ni(II) se praktično poklapa sa trakom koja prikazuje spektar samo ftalne kiseline. Ovo preklapanje je posledica male apsorpcione moći Ni(II), što se i vidi iz vrednosti molarnog apsorpcionog koeficijenta u tabeli 4.1-23.

Tabela 4.1-23. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. ftalne kiseline; 2. nikla(II) bez ftalne kiseline; 3. binarnog sistema ftalne kiseline sa niklom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara ftalne kiseline i nikla(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.069	$\epsilon_{190.0} = 2.07 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.995	$\epsilon_{193.5} = 1.99 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 197.0 \text{ nm}$	2.027	$\epsilon_{197.0} = 2.03 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.054	$\epsilon_{263.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.088	$\epsilon_{280.0} = 8.80 \times 10^3$
2. Nikal(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.011	$\epsilon_{190.0} = 7.33 \times 10^2$
$\lambda_{\text{min}} = 198.0 \text{ nm}$	0.131	$\epsilon_{198.0} = 1.33 \times 10^2$
3. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Nikal(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.940	$\epsilon_{190.0} = 1.94 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.818	$\epsilon_{193.5} = 1.82 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 196.5 \text{ nm}$	1.828	$\epsilon_{196.5} = 1.83 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.049	$\epsilon_{263.0} = 4.90 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.077	$\epsilon_{280.0} = 7.70 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Ni(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.080	
$\lambda = 193.5 \text{ nm}$	2.002	
$\lambda_{\text{max}} = 197.0 \text{ nm}$	2.029	
$\lambda = 263.0 \text{ nm}$	0.053	
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.087	

C. Analiza UV spektara sistema Cu(II) – ftalna kiselina

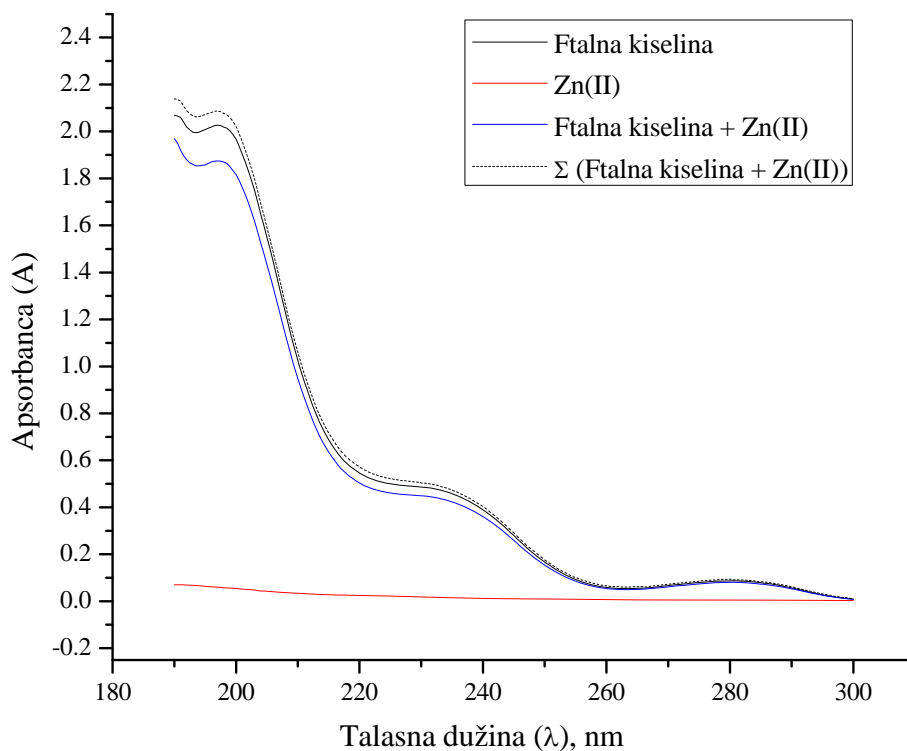


Slika 4.1-18. UV spektri rastvora ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara ftalna kiseline i Cu(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Mali batohromni efekat u binarnom sistemu Cu(II) – ftalna kiselina zapaža se na $\lambda = 194 \text{ nm}$. Takođe, prisutan je i mali hipsokromni pomeraj na $\lambda = 196.5 \text{ nm}$. Razlika apsorbanci je primetna u opsegu $\lambda = 190 - 254 \text{ nm}$, dok je u opsegu od 254 nm do 300 nm , skoro neprimetna, odnosno reda veličine 10^{-3} . Razlika ima pozitivnu vrednost samo na početku opsega $\lambda = 190 - 191 \text{ nm}$, a od $\lambda = 191 \text{ nm}$ do kraja razlika je negativna. Najveća razlika uočava se na $\lambda = 207 \text{ nm}$ i iznosi -0.163 .

Tabela 4.1-24. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. ftalne kiseline; 2. bakra(II) bez ftalne kiseline; 3. binarnog sistema ftalne kiseline sa bakrom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara ftalne kiseline i bakra(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.069	$\epsilon_{190.0} = 2.07 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.995	$\epsilon_{193.5} = 1.99 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 197.0 \text{ nm}$	2.027	$\epsilon_{197.0} = 2.03 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.054	$\epsilon_{263.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.088	$\epsilon_{280.0} = 8.80 \times 10^3$
2. Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.214	$\epsilon_{190.0} = 1.43 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 202.0 \text{ nm}$	0.016	$\epsilon_{202.0} = 1.07 \times 10^3$
3. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.101	$\epsilon_{190.0} = 2.10 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 194.0 \text{ nm}$	1.927	$\epsilon_{194.0} = 1.93 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 196.5 \text{ nm}$	1.945	$\epsilon_{196.5} = 1.94 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.052	$\epsilon_{263.0} = 5.20 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.082	$\epsilon_{280.0} = 8.20 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Cu(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.283	
$\lambda = 193.5 \text{ nm}$	2.002	
$\lambda_{\text{max}} = 196.5 \text{ nm}$	2.029	
$\lambda = 263.0 \text{ nm}$	0.055	
$\lambda_{\text{max}} = 279.5 \text{ nm}$	0.088	

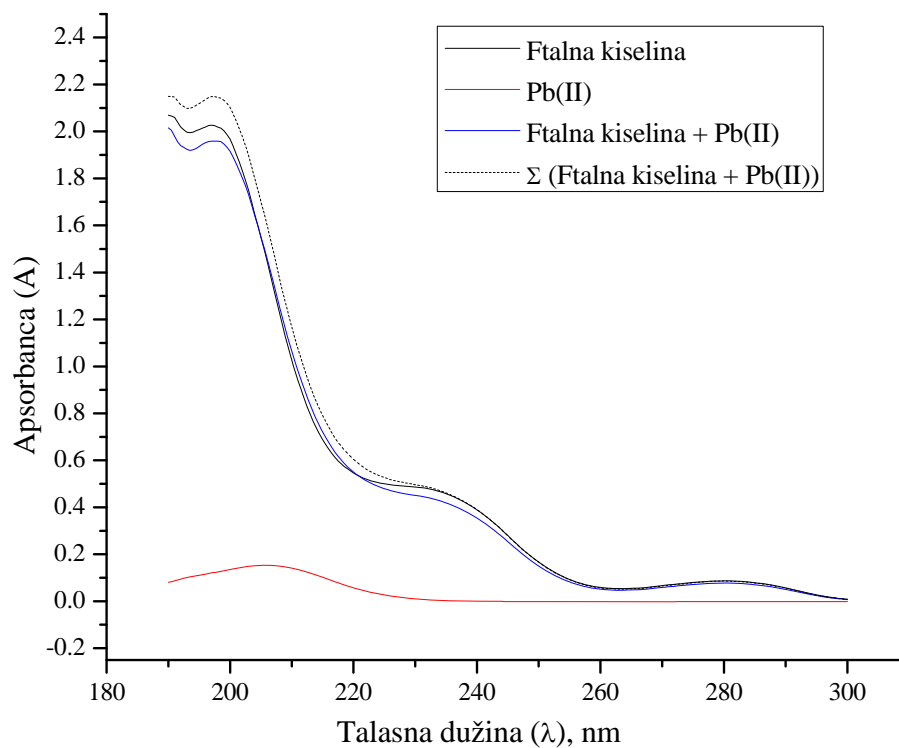
D. Analiza UV spektara sistema Zn(II) – ftalna kiselina

Slika 4.1-19. UV spektri rastvora ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog rastvora ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara ftalna kiseline i Zn(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Spektri ftalne kiseline i ftalne kiseline kompleksirane Zn(II) jonom pokazuju upadljivu sličnost oblika spektralnih kriva. Nema pomeraja apsorpcionih maksimuma i minimuma. Zapaža se samo nešto manji intenzitet apsorpcije rastvora kompleksa u odnosu na zaseban spektar ftalne kiseline. Najveća razlika uočava se na $\lambda = 197 \text{ nm}$, i iznosi 0.152, dok je u opsegu $\lambda = 253 - 300 \text{ nm}$, razlika 100 puta manja u odnosu na najveću, tako da praktično dolazi skoro do preklapanja apsorpcionih traka.

Tabela 4.1-25. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. ftalne kiseline; 2. cinka(II) bez ftalne kiseline; 3. binarnog sistema ftalne kiseline sa cinkom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara ftalne kiseline i cinka(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.069	$\epsilon_{190.0} = 2.07 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.995	$\epsilon_{193.5} = 1.99 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 197.0 \text{ nm}$	2.027	$\epsilon_{197.0} = 2.03 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.054	$\epsilon_{263.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.088	$\epsilon_{280.0} = 8.80 \times 10^3$
2. Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.070	$\epsilon_{190.0} = 4.67 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 246.0 \text{ nm}$	0.006	$\epsilon_{246.0} = 4.00 \times 10^2$
3. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.969	$\epsilon_{190.0} = 1.97 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.854	$\epsilon_{193.5} = 1.85 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 197.0 \text{ nm}$	1.875	$\epsilon_{197.0} = 1.87 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.050	$\epsilon_{263.0} = 5.00 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.081	$\epsilon_{280.0} = 8.10 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Ftalna kiselina, $c = 10,0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Zn(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.139	
$\lambda = 193.5 \text{ nm}$	2.062	
$\lambda_{\text{max}} = 197.0 \text{ nm}$	2.087	
$\lambda = 263.0 \text{ nm}$	0.061	
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.094	

E. Analiza UV spektara sistema Pb(II) – ftalna kiselina

Slika 4.1-20. UV spektri rastvora ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Pb(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema ftalne kiseline, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Pb(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara ftalna kiseline i Pb(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Mali batohromni pomeraj u binarnom sistemu Pb(II) – ftalna kiselina zapaža se na $\lambda = 197.5 \text{ nm}$. Razlika apsorpcije je negativna u odnosu na apsorpciju ftalne kiseline u opsegu $\lambda = 190 - 205 \text{ nm}$ i $\lambda = 221 - 300 \text{ nm}$. Od $\lambda = 257 \text{ nm}$ do kraja ispitivanog opsega negativna razlika je reda veličine 10^{-3} , što ukazuje da se trake u ovom delu spektra praktično preklapaju. Najveća pozitivna razlika prisutna je u opsegu $\lambda = 210 - 213 \text{ nm}$ i iznosi 0.04, dok je najveća negativna razlika prisutna na talasnoj dužini $\lambda = 191.5 \text{ nm}$.

Tabela 4.1-26. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. ftalne kiseline; 2. olova(II) bez ftalne kiseline; 3. binarnog sistema ftalne kiseline sa olovom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara ftalne kiseline i olova(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.069	$\epsilon_{190.0} = 2.07 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.995	$\epsilon_{193.5} = 1.99 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 197.0 \text{ nm}$	2.027	$\epsilon_{197.0} = 2.03 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.054	$\epsilon_{263.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.088	$\epsilon_{280.0} = 8.80 \times 10^3$
2. Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.081	$\epsilon_{190.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 206.0 \text{ nm}$	0.154	$\epsilon_{206.0} = 1.03 \times 10^4$
3. Ftalna kiselina, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.016	$\epsilon_{190.0} = 2.02 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 193.5 \text{ nm}$	1.920	$\epsilon_{193.5} = 1.92 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 197.5 \text{ nm}$	1.959	$\epsilon_{197.5} = 1.96 \times 10^5$
$\lambda_{\text{min}} = 263.0 \text{ nm}$	0.047	$\epsilon_{263.0} = 4.70 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 280.0 \text{ nm}$	0.078	$\epsilon_{280.0} = 7.80 \times 10^3$
4. Σ (1. spektar Ftalna kiselina, $c = 10,0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Olovo(II), $c = 15,00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) nadatom λ iz spektara liganda i Pb (II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	2.150	
$\lambda = 193.5 \text{ nm}$	2.099	
$\lambda_{\text{max}} = 197.5 \text{ nm}$	2.148	
$\lambda = 263.0 \text{ nm}$	0.052	
$\lambda_{\text{max}} = 280.0 \text{ nm}$	0.087	

Tabela 4.1-27. Vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva za ispitivanu interakciju ftalne kiseline i M(II) jona

Br.	Sistem	Površina (P)
	Ftalna kiselina	58.49
	Co(II)	4.63
1.	Ftalna kiselina + Co(II)	54.79
	Σ (Ftalna kiselina + Co(II))	63.12
	Ni(II)	0.03
2.	Ftalna kiselina + Ni(II)	52.62
	Σ (Ftalna kiselina + Ni(II))	58.52
	Cu(II)	1.21
3.	Ftalna kiselina + Cu(II)	54.42
	Σ (Ftalna kiselina + Cu(II))	59.70
	Zn(II)	2.14
4.	Ftalna kiselina + Zn(II)	54.15
	Σ (Ftalna kiselina + Zn(II))	60.63
	Pb(II)	3.85
5.	Ftalna kiselina + Pb(II)	56.89
	Σ (Ftalna kiselina + Pb(II))	62.34

Tabela 4.1-28. Vrednosti statističkih parametara za ispitivanu interakciju ftalne kiseline i M(II) jona

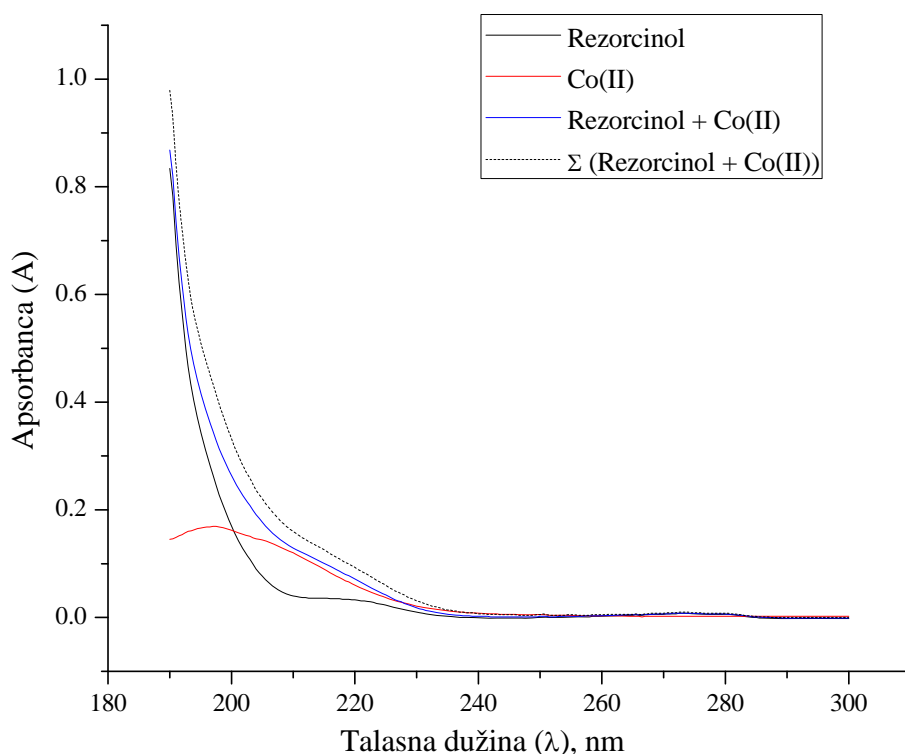
Sistem	$\Delta P\%$	$S_{\Delta A}$	$S^2_{\Delta A}$
Ftalna kiselina + Co(II)	6.33	7.431	0.50986
Ftalna kiselina + Ni(II)	10.03	11.802	1.44191
Ftalna kiselina + Cu(II)	6.96	8.229	0.74231
Ftalna kiselina + Zn(II)	7.42	8.722	0.82438
Ftalna kiselina + Pb(II)	2.73	4.893	0.19105

Posmatrajući vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva ftalne kiseline i binarnih sistema M(II) – ftalna kiselina uočava se da je vrednost površina ispod spektralnih kriva ispitivanih binarnih sistema niža od vrednosti površine ispod spektralne krive ftalne kiseline. Najmanja razlika površine, $\Delta P\%$, uočava se za sistem sa Pb(II) jonom, a najveća za sistem sa Ni(II) jonom. Vrednosti svih izračunatih parametara ($\Delta P\%$, $S_{\Delta A}$, $S^2_{\Delta A}$) slede isti trend Pb(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II) < Ni(II).

4.1.5. Analiza UV spektrara sistema M(II) – rezorcinol

Rezultati UV spektrofotometrijskog ispitivanja interakcije M(II) jona sa rezorcinolom su prikazani na slikama od 4.1-21. do 4.1-25. Za svaki od snimljenih spektara izračunate su površine P ispod spektralnih kriva, i vrednosti statističkih parametara ($\Delta P\%$, $S_{\Delta A}$, $S^2_{\Delta A}$, prema jednačinama 3.2-1, 3.2-2. i 3.2-3, respektivno).

A. Analiza UV spektrara sistema Co(II) – rezorcinol

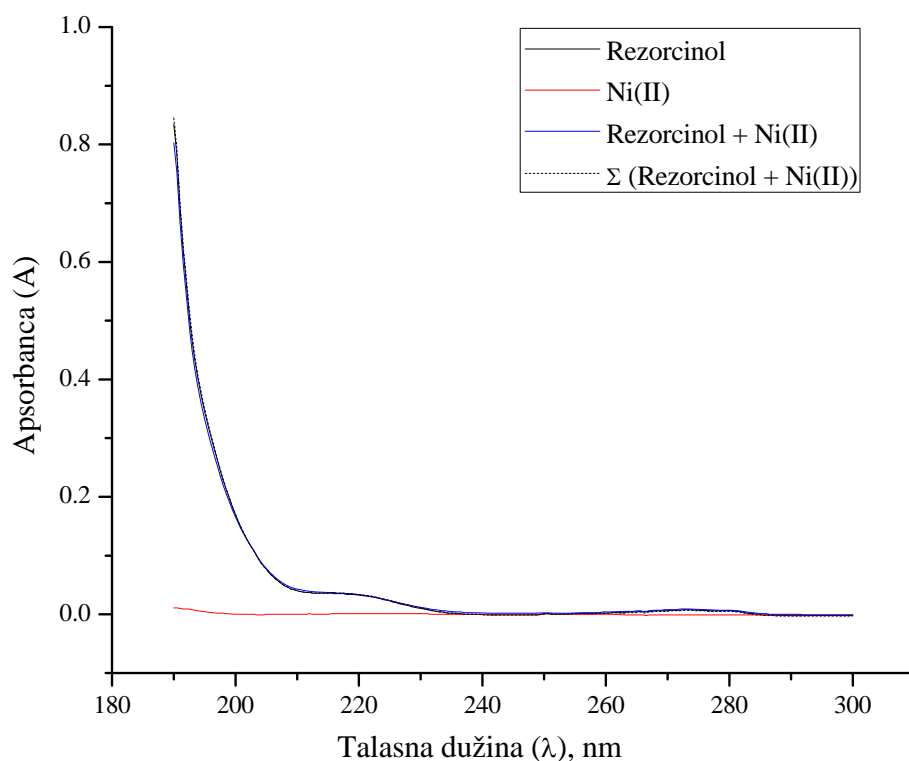


Slika 4.1-21. UV spektri rastvora rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Co(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Co(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara rezorcinola i Co(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Razlika spektara slobodnog rezorcinola i rezorcinola kompleksiranog Co(II) jonom dolazi do izražaja u opsegu $\lambda = 190 - 230 \text{ nm}$. Intenzitet apsorpcije binarnog sistema Co(II) – rezorcinol je nešto viši u odnosu na slobodni rezorcinol i ta razlika je najveća na $\lambda = 204 \text{ nm}$ i iznosi 0.101. U opsegu $\lambda = 230 - 300 \text{ nm}$ razlika u intenzitetu apsorpcije je minimalna. Prisutan je i mali hipsohromni pomeraj na $\lambda = 273 \text{ nm}$ ($\Delta\lambda = 0.5 \text{ nm}$).

Tabela 4.1-29. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. rezorcinola; 2. kobalta(II) bez rezorcinola; 3. binarnog sistema rezorcinola sa kobaltom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara rezorcinola i kobalta(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.834	$\epsilon_{190.0} = 8.34 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 273.5 \text{ nm}$	0.008	$\epsilon_{273.5} = 8.00 \times 10^2$
2. Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.169	$\epsilon_{190.0} = 1.13 \times 10^4$
$\lambda = 197.5 \text{ nm}$	0.145	$\epsilon_{197.5} = 9.67 \times 10^3$
$\lambda = 230.0 \text{ nm}$	0.021	$\epsilon_{230.0} = 1.40 \times 10^3$
3. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.868	$\epsilon_{190.0} = 8,68 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 273.0 \text{ nm}$	0.008	$\epsilon_{273.0} = 8.00 \times 10^2$
4. Σ (1. spektar Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Kobalt(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Co(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.979	
$\lambda = 254.0 \text{ nm}$	0.004	
$\lambda = 273.0 \text{ nm}$	0.010	

B. Analiza UV spektara sistema Ni(II) – rezorcinol

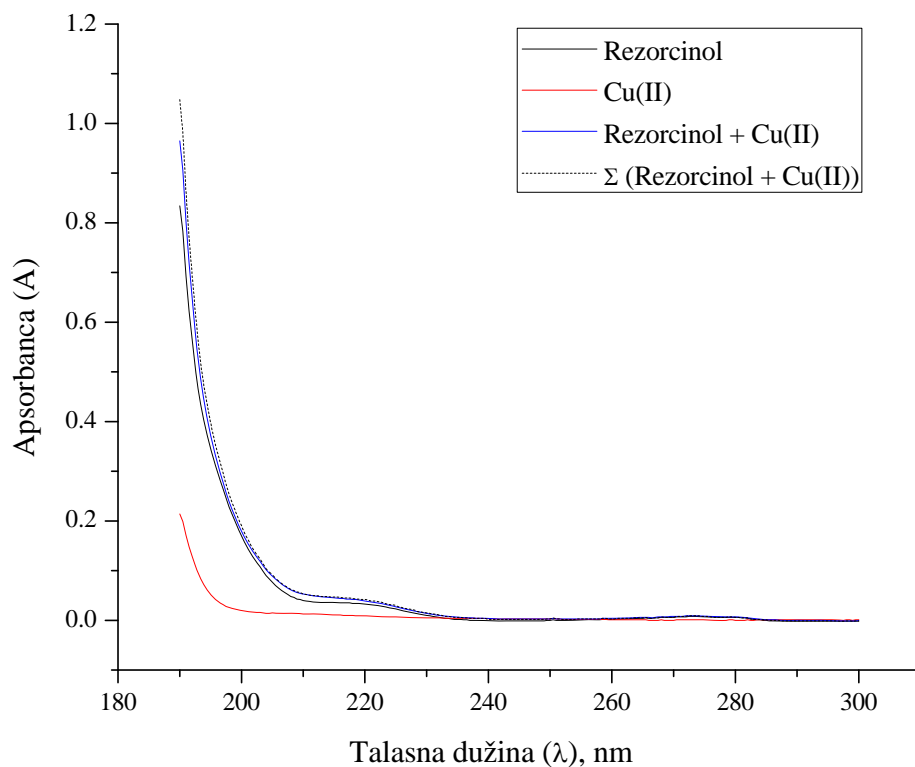
Slika 4.1-22. UV spektri rastvora rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Ni(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara rezorcinola i Ni(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Posmatranjem apsorpcionih traka slobodnog rezorcinola i binarnog sistema Ni(II) – rezorcinol uočava se da su trake praktično preklopljene. U opsegu $\lambda = 190 - 197$ nm razlika je negativna i reda veličine 10^{-2} , dok je od 197 nm do kraja ispitivanog opsega, odnosno 300 nm, ta razlika reda veličine 10^{-3} i sa promenljivim predznakom. Većim delom posmatranog opsega intenzitet apsorpcije binarnog sistema je neznatno niži od intenziteta slobodnog rezorcinola, odnosno razlika ima negativni predznak. Prisutan je mali hipsokromni pomeraj od $\Delta\lambda = 0.5$ nm, na 273 nm.

Tabela 4.1-30. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A, ϵ) UV spektara rastvora: 1. rezorcinola; 2. nikla(II) bez rezorcinola; 3. binarnog sistema rezorcinola sa niklom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara rezorcinola i nikla(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.834	$\epsilon_{190.0} = 8.34 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 273.5 \text{ nm}$	0.008	$\epsilon_{273.5} = 8.00 \times 10^2$
2. Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.011	$\epsilon_{190.0} = 7.33 \times 10^2$
$\lambda_{\text{min}} = 198 \text{ nm}$	0.131	$\epsilon_{198.0} = 1.33 \times 10^2$
3. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.803	$\epsilon_{190.0} = 8,03 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 247.5 \text{ nm}$	0.002	$\epsilon_{247.5} = 2.00 \times 10^2$
$\lambda_{\text{max}} = 273.0 \text{ nm}$	0.009	$\epsilon_{273.0} = 9.00 \times 10^2$
4. Σ (1. spektar Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. spektar Nikl(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Ni(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.845	
$\lambda = 273.5 \text{ nm}$	0.007	

C. Analiza UV spektara sistema Cu(II) – rezorcinol

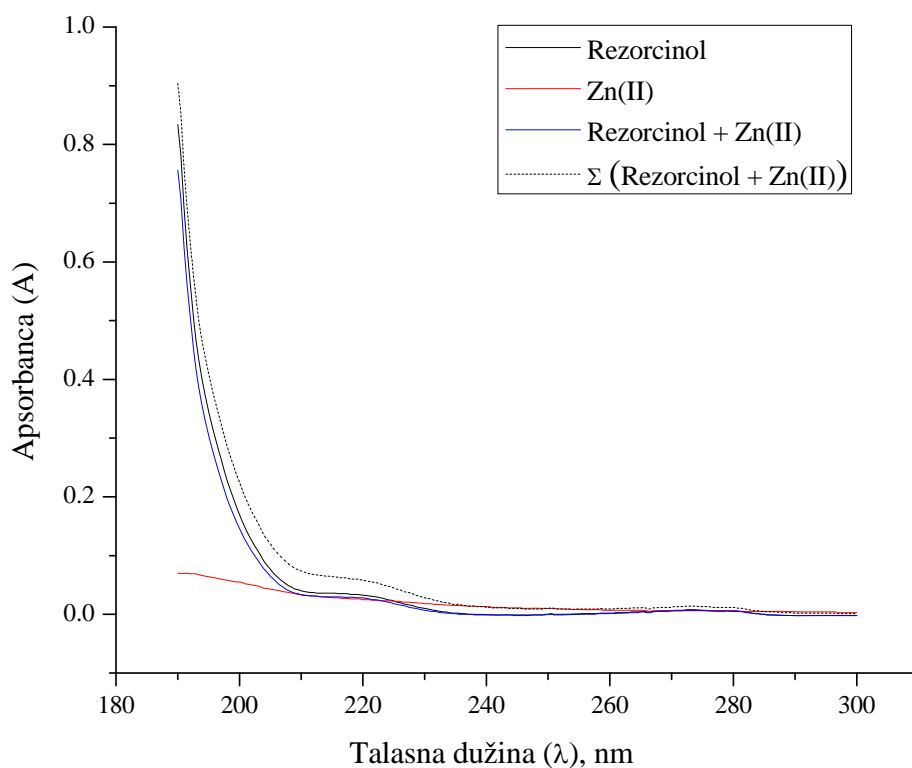


Slika 4.1-23. UV spektri rastvora rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Cu(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara rezorcinola i Cu(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

UV spektar rezorcinola kompleksiranog Cu(II) jonom pokazuje nešto viši intenzitet apsorpcije u odnosu na rezorcinol. Pozitivna razlika je prisutna tokom celog opsega $\lambda = 190 - 300 \text{ nm}$, a najveća vrednost javlja se na $\lambda = 190 \text{ nm}$, koja zatim postepeno opada do kraja opsega $\lambda = 300 \text{ nm}$. Pomeraji apsorpcionih maksimuma i minimuma nisu prisutni. Na spektru binarnog sistema uočava se još jedan minimum na $\lambda = 248 \text{ nm}$.

Tabela 4.1-31. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. rezorcinola; 2. bakra(II) bez rezorcinola; 3. binarnog sistema rezorcinola sa bakrom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara rezorcinola i bakra(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.834	$\epsilon_{190.0} = 8.34 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 273.5 \text{ nm}$	0.008	$\epsilon_{273.5} = 8.00 \times 10^2$
2. Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.214	$\epsilon_{190.0} = 1.43 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 202.0 \text{ nm}$	0.016	$\epsilon_{202.0} = 1.07 \times 10^3$
3. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.965	$\epsilon_{190.0} = 9.65 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 248.0 \text{ nm}$	0.003	$\epsilon_{248.0} = 3.00 \times 10^2$
$\lambda_{\text{max}} = 273.0 \text{ nm}$	0.009	$\epsilon_{273.0} = 9.00 \times 10^2$
4. Σ (1. Spektar Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. Spektar Bakar(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Cu(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	1.048	
$\lambda = 244.0 \text{ nm}$	0.002	
$\lambda = 273.0 \text{ nm}$	0.009	

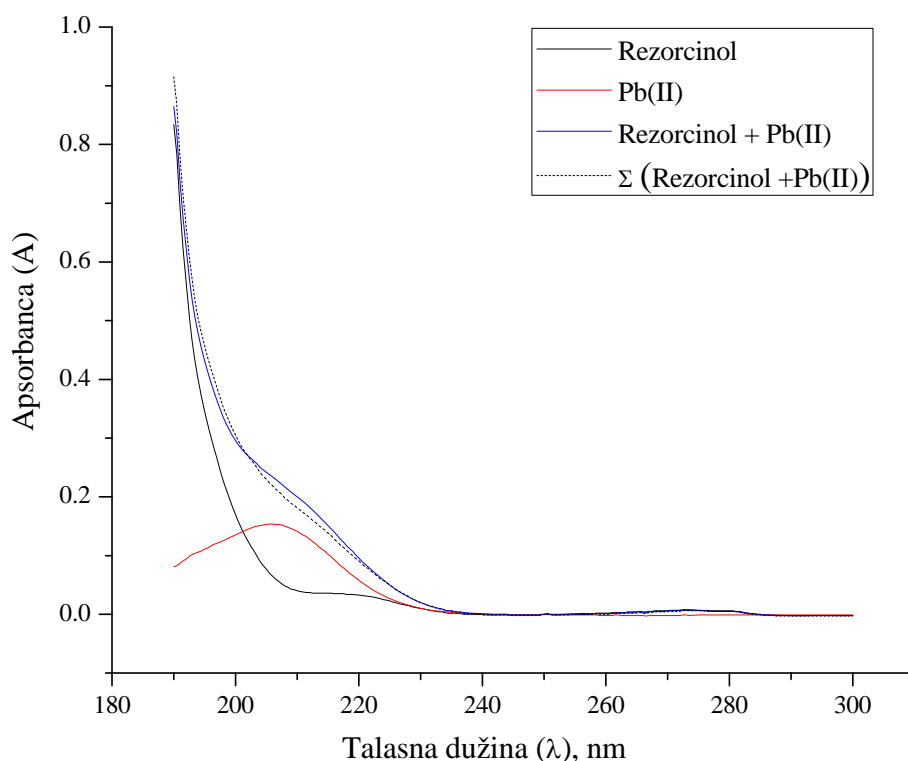
D. Analiza UV spektara sistema Zn(II) – rezorcinol

Slika 4.1-24. UV spektri rastvora rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Zn(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara rezorcinola i Zn(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

Spektar slobodnog rezorcinola i rezorcinola kompleksiranog Zn(II) jonom imaju vrlo slične profile apsorpcionih traka, ali sa negativnom razlikom apsorbanice kompleksiranog u odnosu na slobodni rezorcinol. Prisutan je mali hipsokromni efekat od $\Delta\lambda = 0.5 \text{ nm}$ na $\lambda = 273 \text{ nm}$. Razlika u intenzitetu apsorpcije je najveća na $\lambda = 190 \text{ nm}$, a zatim opada do kraja spektra, s tim što je od $\lambda = 206.5 \text{ nm}$ ta razlika reda veličine 10^{-3} , pa se može reći da praktično dolazi i do preklapanja apsorpcionih traka.

Tabela 4.1-32. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. rezorcinola; 2. cinka(II) bez rezorcinola; 3. binarnog sistema rezorcinola sa cinkom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara rezorcinola i cinka(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.834	$\epsilon_{190.0} = 8.34 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 273.5 \text{ nm}$	0.008	$\epsilon_{273.5} = 8.00 \times 10^2$
2. Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.070	$\epsilon_{190.0} = 4.67 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 246.0 \text{ nm}$	0.006	$\epsilon_{246.0} = 4.00 \times 10^2$
3. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.756	$\epsilon_{190.0} = 7.56 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 273.0 \text{ nm}$	0.007	$\epsilon_{273.0} = 7.00 \times 10^2$
4. Σ (1. Spektar Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. Spektar Cink(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Zn(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.904	
$\lambda = 256.0 \text{ nm}$	0.009	
$\lambda = 273.0 \text{ nm}$	0.014	

E. Analiza UV spektara sistema Pb(II) – rezorcinol

Slika 4.1-25. UV spektri rastvora rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ (crna linija); rastvora Pb(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (crvena linija); rastvora binarnog sistema rezorcinola, $c = 10.0 \mu\text{M}$ i Pb(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ (plava linija); i prikaz matematičkog zbira nezavisnih spektara rezorcinola i Pb(II) navedenih koncentracija (crna isprekidana linija)

U opsegu spektra $\lambda = 190 - 230 \text{ nm}$ javlja se naglašena razlika, odnosno porast intenziteta apsorpcije kompleksa Pb(II) i rezorcinola u odnosu na čisti ligand. Od $230 - 300 \text{ nm}$ dolazi praktično do nestajanja razlike, tako da su u ovom delu opsega spektri praktično identični. Spektar kompleksiranog rezorcinola i spektar koji prikazuje matematički zbir zasebnih spektara imaju slične profile apsorpcionih traka sa promenljivom vrednošću razlike apsorbanaci. Kao i kod spektara ostalih ispitivanih binarnih sistema, i ovde je prisutan mali hipsokromni pomeraj od $\Delta\lambda = 0.5 \text{ nm}$, na $\lambda = 273 \text{ nm}$.

Tabela 4.1-33. Spektrofotometrijske karakteristike (λ , A , ϵ) UV spektara rastvora: 1. rezorcinola; 2. olova(II) bez rezorcinola; 3. binarnog sistema rezorcinola sa olovom(II); 4. matematički zbir korespondentnih apsorbancija iz zasebnih spektara rezorcinola i olova(II) – komparativni prikaz. Podaci su dati za karakteristične talasne dužine.

1. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.834	$\epsilon_{190.0} = 8.34 \times 10^4$
$\lambda_{\text{min}} = 273.5 \text{ nm}$	0.008	$\epsilon_{273.5} = 8.00 \times 10^2$
2. Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.081	$\epsilon_{190.0} = 5.40 \times 10^3$
$\lambda_{\text{min}} = 206.0 \text{ nm}$	0.154	$\epsilon_{206.0} = 1.03 \times 10^4$
3. Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$; Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$ ($l = 1 \text{ cm}$, rastvarač H_2O)		
Talasna dužina, λ_{max} [nm]	Apsorbanca, A	Molarni koef. apsorpcije, ϵ [$\text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$]
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.865	$\epsilon_{190.0} = 8.65 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}} = 273.0 \text{ nm}$	0,007	$\epsilon_{273.0} = 7.00 \times 10^2$
4. Σ (1. Spektar Rezorcinol, $c = 10.0 \mu\text{M}$) + (2. Spektar Olovo(II), $c = 15.00 \mu\text{M}$)		
Talasna dužina, λ [nm]	Zbir apsorbanci ($A_1 + A_2$) na datom λ iz spektara liganda i Pb(II)	
$\lambda_{\text{max}} = 190.0 \text{ nm}$	0.915	
$\lambda = 273.0 \text{ nm}$	0.007	

Tabela 4.1-34. Vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva za ispitivanu interakciju rezorcinola i M(II) jona

Br.	Sistem	Površina (P)
	Rezorcinol	5.53
	Co(II)	4.63
1.	Rezorcinol + Co(II)	8.16
	Σ (Rezorcinol + Co(II))	10.16
	Ni(II)	0.03
2.	Rezorcinol + Ni(II)	5.55
	Σ (Rezorcinol + Ni(II))	5.56
	Cu(II)	1.21
3.	Rezorcinol + Cu(II)	6.40
	Σ (Rezorcinol + Cu(II))	6.74
	Zn(II)	2.14
4.	Rezorcinol + Zn(II)	4.82
	Σ (Rezorcinol + Zn(II))	7.67
	Pb(II)	3.85
5.	Rezorcinol + Pb(II)	9.41
	Σ (Rezorcinol + Pb(II))	9.38

Tabela 4.1-35. Vrednosti statističkih parametara za ispitivanu interakciju rezorcinola i M(II) jona

Sistem	$\Delta P_{\%}$	$S_{\Delta A}$	$S^2_{\Delta A}$
Rezorcinol + Co(II)	-47.56	5.281	0.39085
Rezorcinol + Ni(II)	-0.36	0.646	0.00626
Rezorcinol + Cu(II)	-15.73	1.810	0.08317
Rezorcinol + Zn(II)	12.84	1.466	0.05115
Rezorcinol + Pb(II)	-70.16	7.872	0.95410

Posmatrajući vrednosti integrala (površine P) ispod spektralnih kriva rezorcinola i binarnih sistema M(II) – rezorcinol uočava se da vrednost $\Delta P_{\%}$ ima negativan predznak za sve ispitivane sisteme, osim za sistem sa Zn(II) jonom. Neuzimajući u obzir predznak, najmanja razlika površine, $\Delta P_{\%}$, uočava se za sistem sa Ni(II) jonom, a najveća za sistem sa Pb(II) jonom. Vrednosti izračunatih parametara $S_{\Delta A}$ i $S^2_{\Delta A}$ slede isti trend Ni(II) < Zn(II) < Cu(II) < Co(II) < Pb(II).

4.1.6. Uporedni pregled eksperimentalnih rezultata UV ispitivanja

Statistički parametri koji su izračunati za svaki ispitivani sistem (relativna razlika površina ($\Delta P\%$), suma apsolutnih vrednosti razlika apsorbance ($S_{\Delta A}$) i suma kvadrata razlika apsorbance ($S^2_{\Delta A}$) zbog razlike u spektrima i pomerajima intenziteta (A) i položaja λ_{\max} , mogu se posmatrati samo kao kvalitativni indikatori odnosno semikvantitativni pokazatelji interakcije liganda i M(II) jona jer razlike nastaju usled različite prirode liganada, karakteristika molekulskih orbitala, kao i promene energije veza, elektronske konfiguracije kompleksa i njegove konstante stabilnosti (pri datim uslovima).

Rezultati dobijeni prilikom izračunavanja *relativne razlike površina* ($\Delta P\%$) imaju i pozitivnu i negativnu vrednost u zavisnosti od toga da li površina spektra binarnog sistema veća ili manja u odnosu na površinu spektra liganda. Zbog ove razlike u predznaku, razlika površina se ne može koristiti kao pokazatelj jačine interakcije. Evidentan je uticaj jona metala na jačinu apsorpcije, s obzirom da se poređenjem površina binarnih sistema u okviru istog liganda dobija isti redosled $Pb > Co > Cu > Ni > Zn$, osim kod huminske kiseline. Skoro potpuno odsustvo apsorpcije rastvora nikla i cinka ne može se protumačiti kao nepostojanje interakcije. Mala razlika u površinama između spektra liganda i spektra liganda sa M(II) jonom, kao što je to slučaj najčešće sa Ni(II) jonom, ne mora sa sigurnošću da ukaže da nema interakcije između jona metala i liganda, ili da je ta interakcija mala ukoliko postoji, već da elektronska konfiguracija novonastalog sistema odgovara elektronskoj konfiguraciji samog liganda. Zbog svega navedenog može se zaključiti da se ovaj parametar može na osnovu postojanja razlike koristiti samo kao pokazatelj postojanja interakcije, ali ne i u kvantitativnom smislu, jer se ne može dovesti u prostu vezu sa interakcijom metal – ligand.

U odnosu na relativnu razliku površina vrednosti *suma apsolutnih vrednosti razlika apsorbance* ($S_{\Delta A}$) i *suma kvadrata razlike apsorbance* ($S^2_{\Delta A}$) pokazuju vizuelno uočljivu razliku između apsorpcije dva rastvora. Međutim, kao i kod prethodnog parametra, poređenjem tih vrednosti binarnih sistema od najveće ka najmanje vrednosti, u okviru istog liganda, dobija se redosled takav gde su opet Pb i Co, na prvom i drugom mestu, bakar uglavnom na trećem, dok poslednja dva mesta zauzimaju cink i nikel, uglavnom tim redom.

Na osnovu razlike u spektrima liganda i binarnih sistema, kao i prisutnih hipohromnih, hipsohromnih, batohromnih ili hiperhromnih pomeranja može se reći da postoji određena interakcija između ispitivanih liganda i metalnih jona. S obzirom da nije vršeno podešavanje pH vrednosti, jonske jačine ili neko drugo remećenje sastava rastvora, malo je verovatno moguće da je neki drugi uzrok prouzrokovao pomeraje u apsorpcionim trakama, osim interakcije između jona metala i liganda.

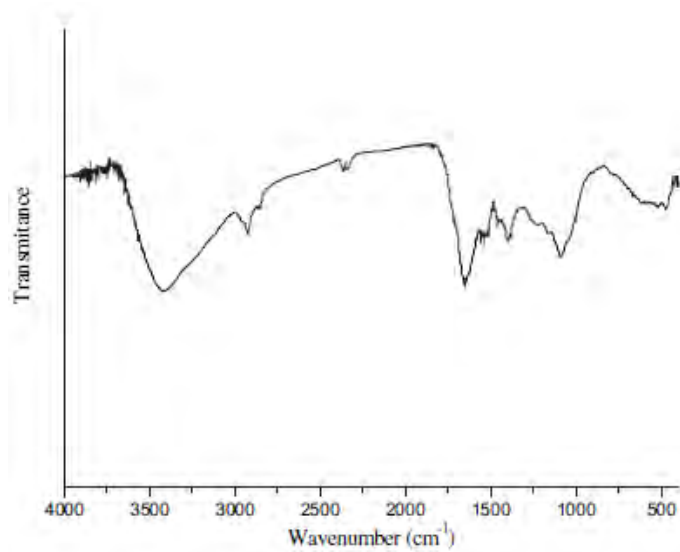
4.2. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama

4.2.1. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom

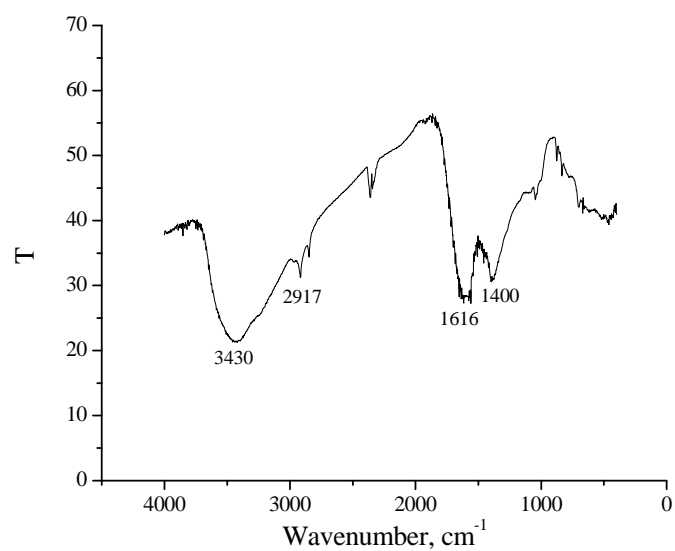
Glavne IC apsorpcione trake huminskih supstanci (SCHNITZER, 1971) su:

- 3400 cm^{-1} – vodonično vezana OH
- 2900 cm^{-1} – alifatična C–H valenciona
- 1725 cm^{-1} – C=O iz karboksilne grupe i C=O valenciona ketonskih karbonila
- 1630 cm^{-1} – aromatična C=C; karboksilatni anjon COO^-
- 1450 cm^{-1} – alifatična C–H
- 1400 cm^{-1} – COO^- , alifatična C–H
- 1200 cm^{-1} – C–O valenciona ili OH deformaciona iz COOH
- 1050 cm^{-1} – Si–O silikatnih onečišćenja

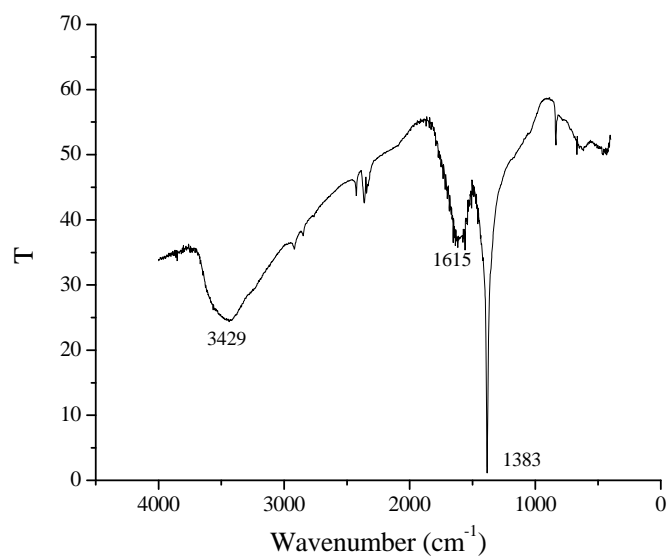
Na slikama od 4.2-1. do 4.4-7. prikazani su FTIC spektri huminske kiseline, Na-humata i binarnih sistema M(II) – huminska kiselina. U IC spektru huminske kiseline očekuje se indikacija prisustva karboksilne grupe na osnovu dve karakteristične trake koje se javljaju u IC području. Protonovana karboksilna grupa daje apsorpcione grupe koje korespondiraju $\nu(\text{C}=\text{O})$ traci između 1690 i 1750 cm^{-1} i $\nu(\text{C}-\text{OH})$ vibraciji između 1200 i 1300 cm^{-1} . Prilikom deprotonacije traka $\nu(\text{C}=\text{O})$ se pomera ka nižim energijama pošto njen vibracioni mod postaje kuplovan sa vibracijom drugog kiseonika karboksilatnog anjona i daje asimetričnu traku između 1640 – 1650 cm^{-1} . Prikazani spektar na slici 4.2-2. pokazuje prisustvo ove trake na 1616 cm^{-1} , što je očekivano imajući u vidu da je snimljen spektar Na-humata. Takođe, $\delta(\text{O}-\text{H})$ se pomera ka većim energijama prilikom deprotonacije što daje simetričnu traku karboksilatnog anjona između 1300 i 1420 cm^{-1} . U prikazanom spektru je jasno vidljiva ova traka na 1400 cm^{-1} . Opisan trend se vidi i kod binarnih sistema M(II) – huminska kiselina što indicira deprotonovanje COOH grupe i stvaranje interakcije sa M(II) jonom. Spektri binarnih sistema M(II) – huminska kiselina pokazuju prisustvo trake koja odgovara karboksilatnom anjonu, ali na nešto nižoj vrednosti od 1616 cm^{-1} i sa nižim intenzitetom apsorbanace. Takođe, u ovim spektrima prisutna je traka u oblasti 1381 – 1387 cm^{-1} što potvrđuje prisustvo karboksilatnog anjona, pa se pretpostavlja da je došlo do građenja humata sa ispitivanim M(II) jonima.



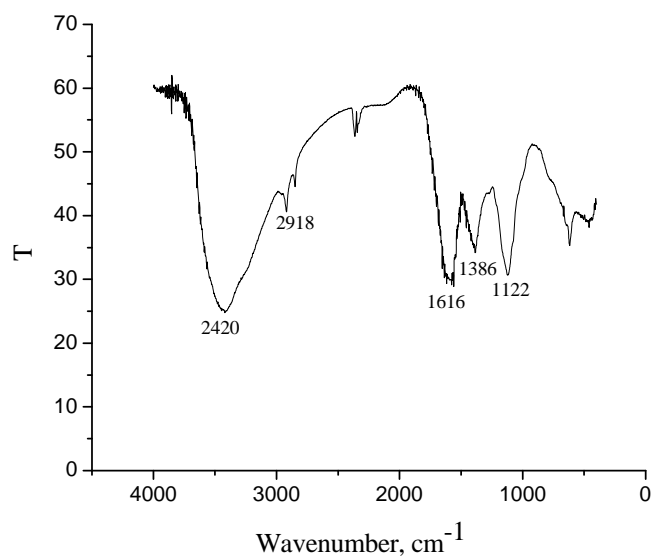
Slika 4.2-1. FTIC spektar huminske kiseline



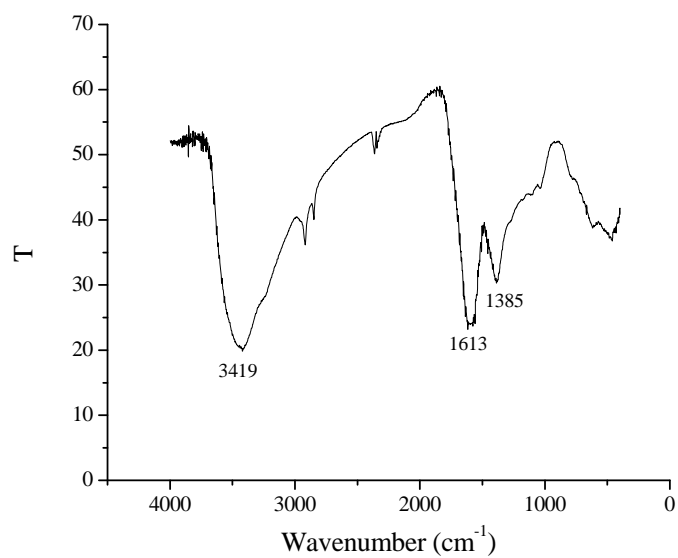
Slika 4.2-2. FTIC spektar Na – humata



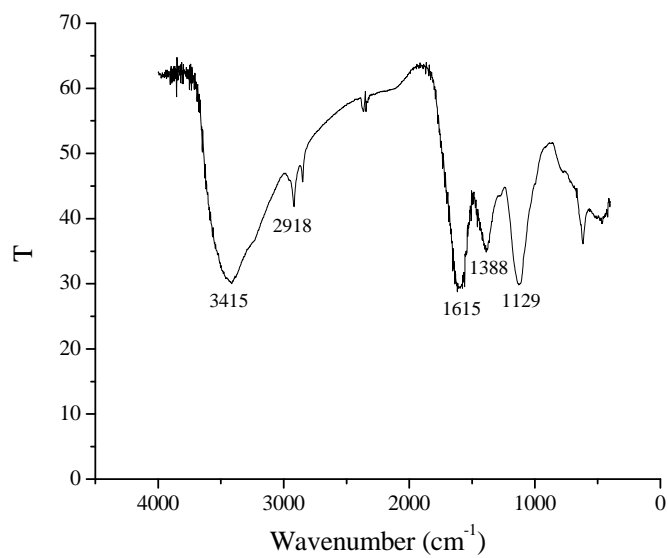
Slika 4.2-3. FTIC spektar binarnog sistema Co(II) – huminska kiselina



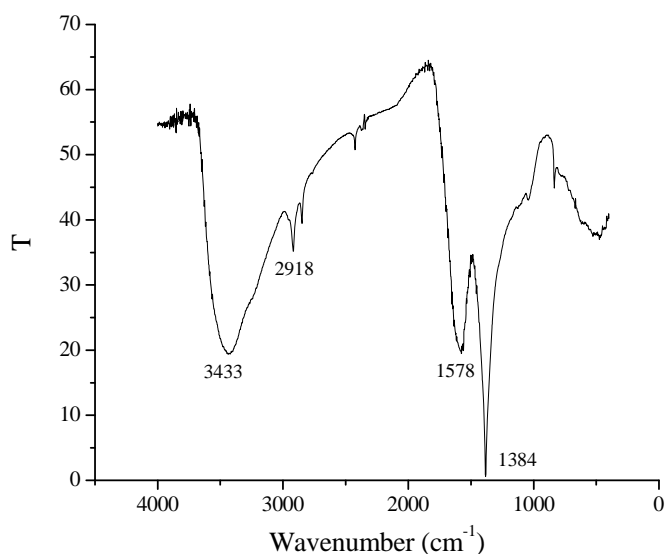
Slika 4.2-4. FTIC spektar binarnog sistema Ni(II) – huminska kiselina



Slika 4.2-5. FTIC spektar binarnog sistema Cu(II) – huminska kiselina



Slika 4.2-6. FTIC spektar binarnog sistema Zn(II) – huminska kiselina



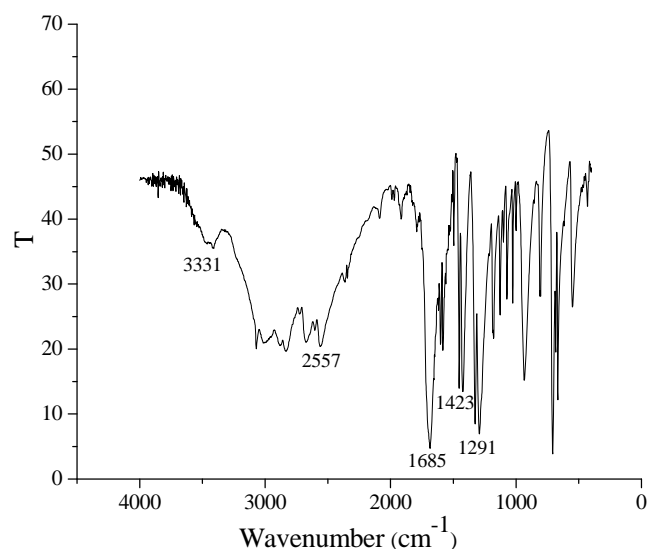
Slika 4.2-7. FTIC spektar binarnog sistema Pb(II) – huminska kiselina

Područje od 3500 – 2500 cm^{-1} nije uzeto u razmatranje zbog širokih apsorpcionih traka bez fine strukture koje su nastale usled preklapanja velikog broja traka. Potpuno odsustvo traka koje ukazuju na prisustvo karboksilne grupe nije nastalo kao kod ispitivanja koje su uradili TERKHI *et al.* (2008) zbog toga što je koncentracija metala u ispitivanim sistemima bila znatno manja u odnosu na koncentraciju liganda.

Međusobnom komparacijom svih ispitanih binarnih sistema M(II) – huminska kiselina uočava se da je navedeni trend najizraženiji za binarni sistem sa olovom. U ovom sistemu jasno se uočava pomeraj trake na 1578 cm^{-1} , kao i povećanje intenziteta trake na 1384 cm^{-1} , koje su i korišćene kao dokaz postojanja -COO^- strukture i konverzije huminske kiseline u humatni jon. Zapažanja dobijena na osnovu FTIC spektra binarnog sistema Pb(II) – huminska kiselina su u korelaciji sa ispitivanjem jačine interakcije Pb(II) jona i huminske kiseline primenom jonoizmenjivačke metode, jer je jonoizmenjivačka metoda pokazala da je jačina interakcije za ovaj sistem najveća, u okviru ispitivanja huminske kiseline kao liganda.

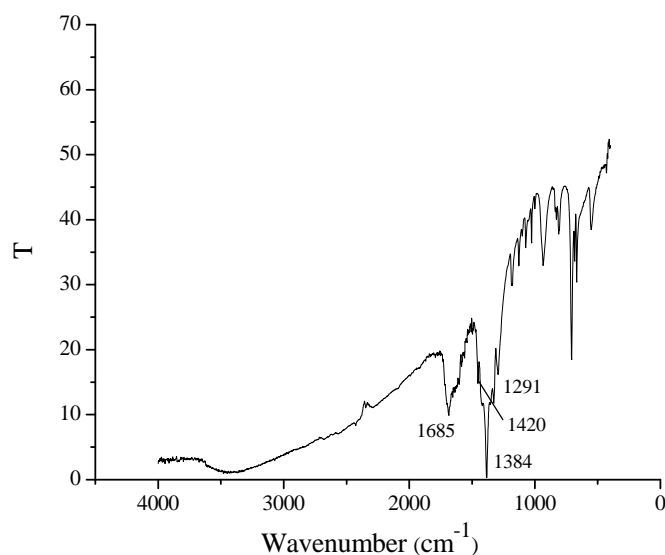
4.2.2. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa benzojevom kiselinom

Na slikama 4.2-8. do 4.2-13. prikazani su spektri benzojeve kiseline i binarnih sistema M(II) – benzojeva kiselina. U FT-IC spektru benzojeve kiseline javlja se traka koja dokazuje prisustvo karboksilne grupe $\nu(\text{C=O})$ na 1686 cm^{-1} kao i traka na 1425 cm^{-1} koja potiče od $\delta(\text{O-H})$. Takođe, u ovom spektru prisutna je i traka na 1291 cm^{-1} koja potiče od $\nu(\text{C-O})$. U spektrima binarnih sistema M(II) – benzojeva kiselina, dolazi takođe do pojave ovih traka, ali na nešto nižoj vrednosti od 1686 cm^{-1} i 1425 cm^{-1} .

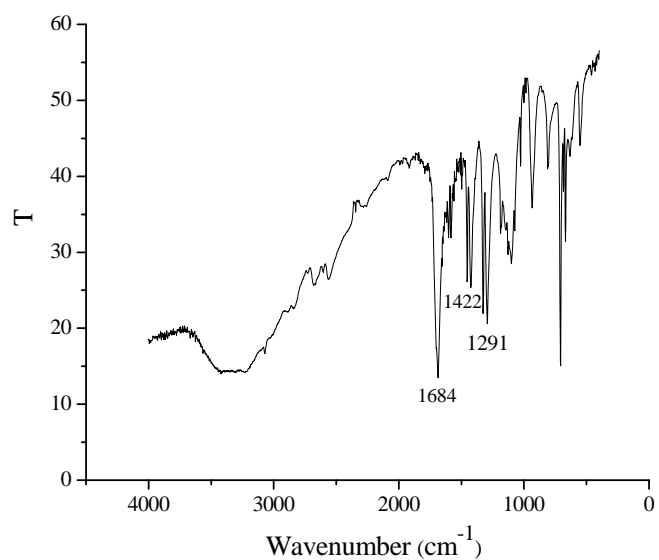


4.2-8. FTIC spektar benzoeve kiseline

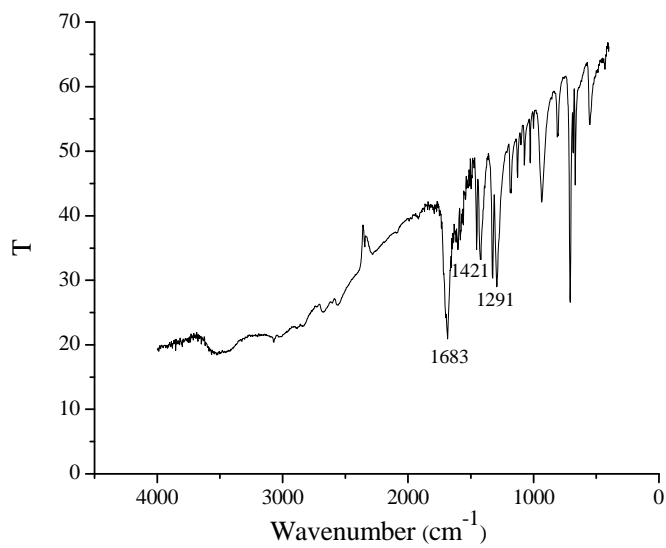
Traka koja se javlja kod benzoeve kiseline na 1291 cm⁻¹ usled $\nu(\text{C-O})$, javlja se i u spektrima binarnih sistema M(II) – benzoeva kiselina, ali sa nižim vrednostima apsorbanse. Pomeraj traka $\nu(\text{C=O})$ i $\delta(\text{O-H})$ ka nižim vrednostima talasnog broja, kao i smanjenje intenziteta trake od koja potiče od $\nu(\text{C-O})$, može se pripisati stvaranju benzoata, odnosno interakciji ispitivanih M(II) jona sa benzoevom kiselinom.



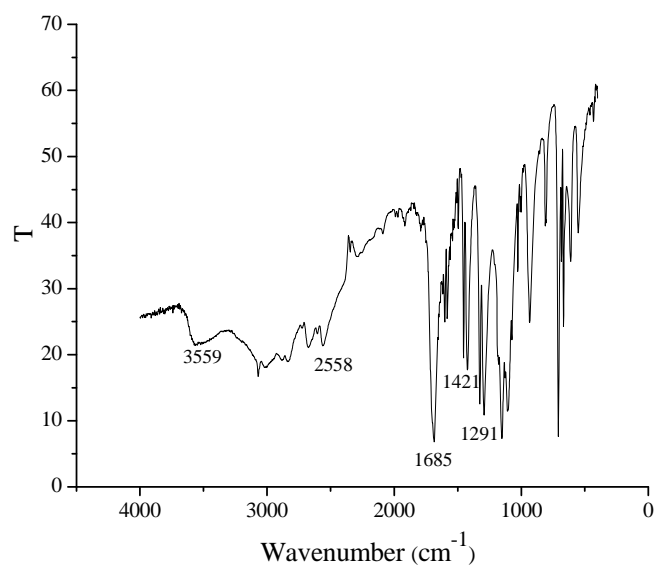
Slika 4.2-9. FTIC spektar binarnog sistema Co(II) – benzoeva kiselina



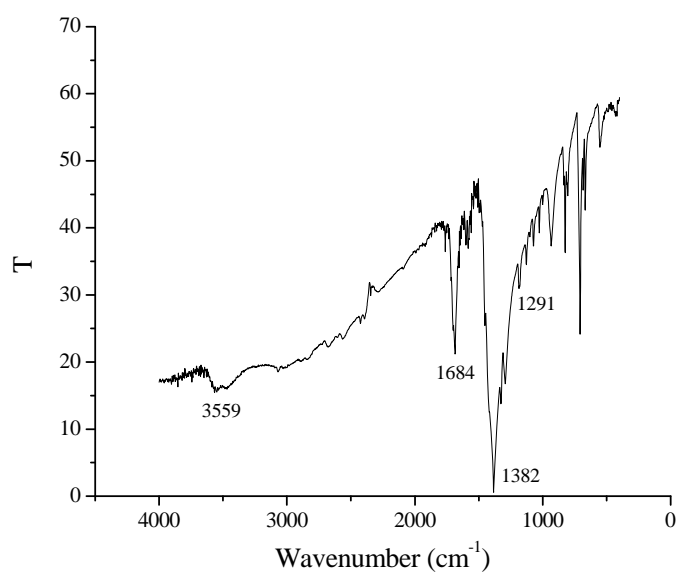
Slika 4.2-10. FTIC spektar binarnog sistema Ni(II) – benzoeva kiselina



Slika 4.2-11. FTIC spektar binarnog sistema Cu(II) – benzoeva kiselina



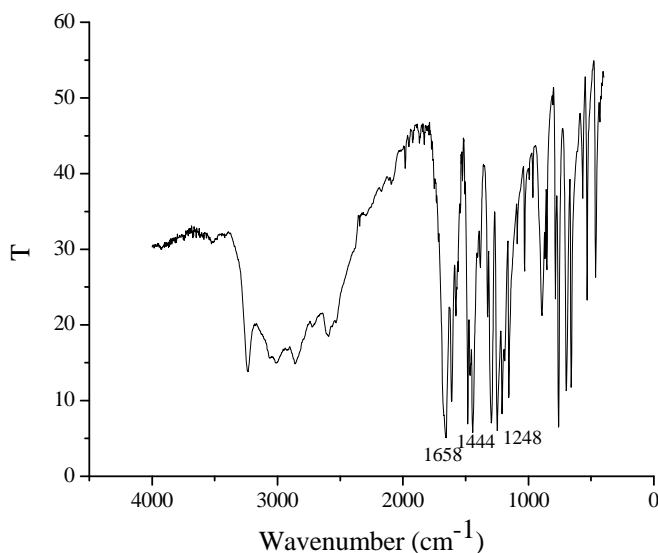
Slika 4.2-12. FTIC spektar binarnog sistema Zn(II) – benzoeva kiselina



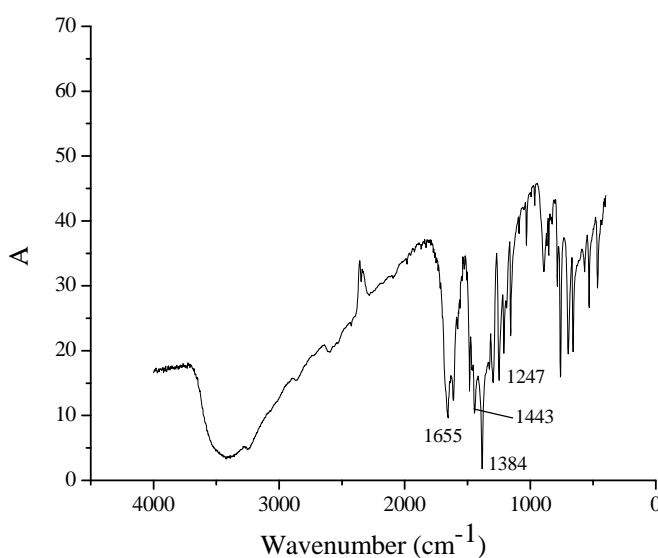
Slika 4.2-13. FTIC spektar binarnog sistema Pb(II) – benzoeva kiselina

4.2.3. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa salicilnom kiselinom

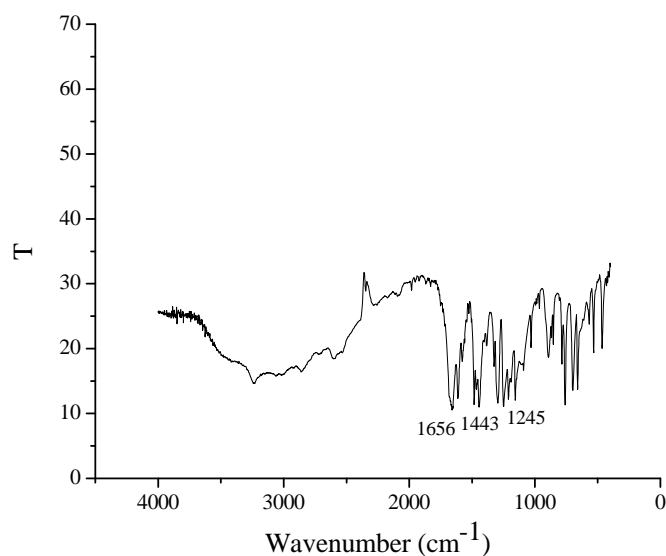
FTIC spektri salicilne kiseline i binarnih sistema M(II) – salicilna kiselina prikazani su na slikama od 4.2-14. do 4.2-19. U FT-IC spektru salicilne kiseline, kao i kod predhodno analiziranih spektara huminske i benzojeve kiseline, nalaze se trake karakteristične za prisustvo karboksilne grupe odnosno karboksilatnog anjona.



Slika 4.2-14. FTIC spektar salicilne kiseline

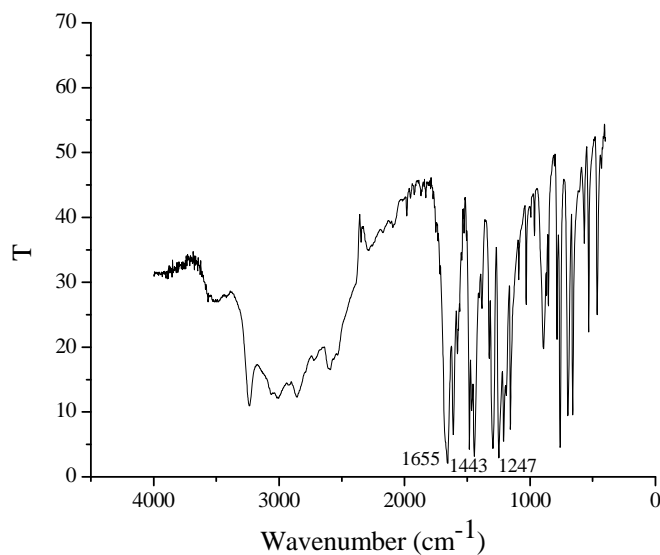


Slika 4.2-15. FTIC spektar binarnog sistema Co(II) – salicilna kiselina

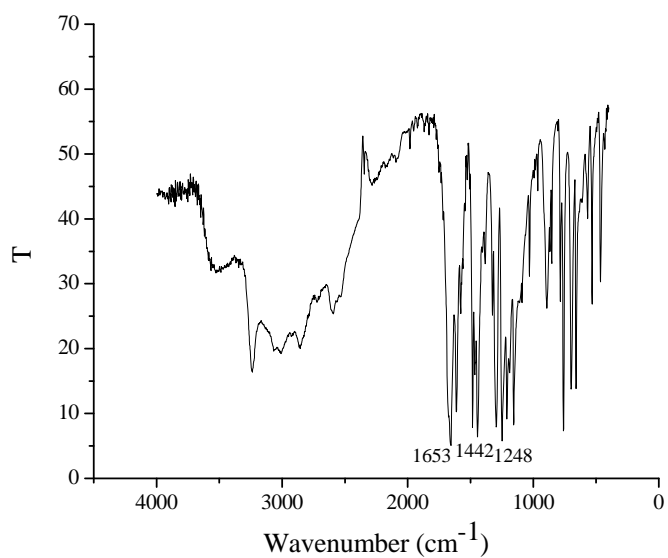


Slika 4.2-16. FTIC spektar binarnog sistema Ni(II) – salicilna kiselina

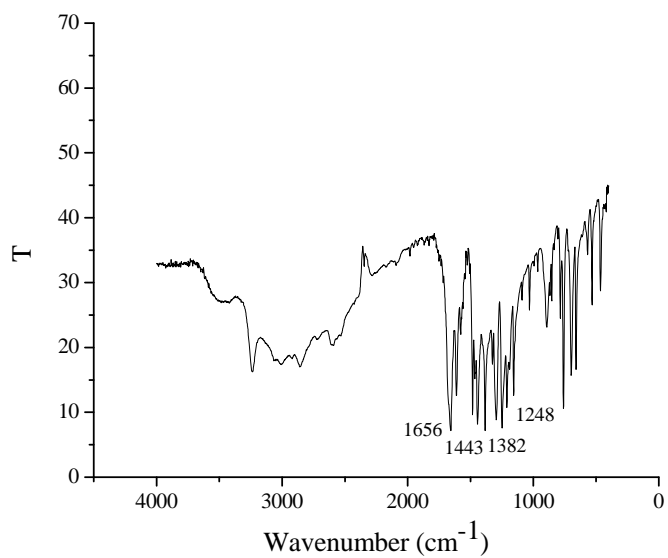
Traka prisutna na 1658 cm^{-1} potiče od $\nu(\text{C}=\text{O})$, dok traka prisutna na 1440 cm^{-1} , odgovara $\nu(\text{C}-\text{O})$ iz karboksilne grupe. U spektrima binarnih sistema, prisutno je pomerenje ovih traka ka nižem talasnom broju, kao i smanjenje intenziteta apsorbance. Traka koja potiče od $\delta(\text{O}-\text{H})$ kod salicilne kiseline se javlja na 1248 cm^{-1} , kod binarnih sistema se takođe javlja na istoj vrednosti talasnog broja, ali je njen intenzitet manji nego kog spektra salicilne kiseline.



Slika 4.2-17. FTIC spektar binarnog sistema Cu(II) – salicilna kiselina



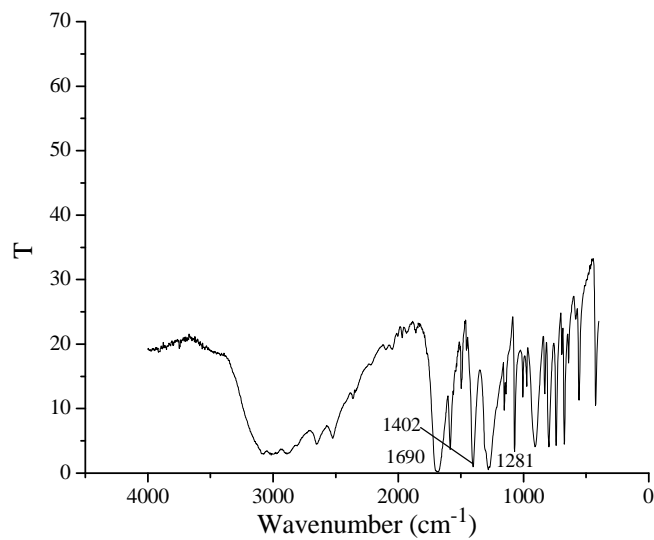
Slika 4.2-18. FTIC spektar binarnog sistema Zn(II) – salicilna kiselina



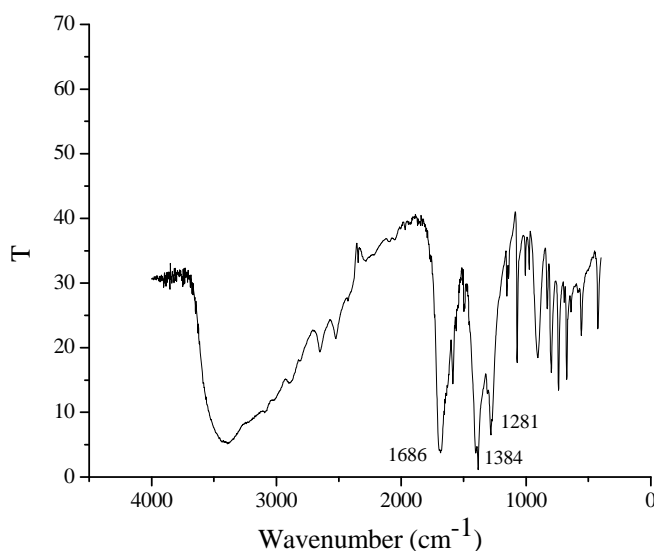
Slika 4.2-19. FTIC spektar binarnog sistema Pb(II) – salicilna kiselina

4.2.4. Rezultati FTIC analize interakcije M(II) jona sa ftalnom kiselinom

Na slikama 4.2-20 do 4.2-25. prikazani su FTIC spektri ftalne kiseline i binarnih sistema M(II) – ftalna kiselina. U spektru ftalne kiseline javlja se traka koja potiče od $\nu(\text{C}=\text{O})$ na nešto višoj vrednosti talasnog broja u odnosu na položaj kod benzoeve i salicilne kiseline. Kod binarnih sistema M(II) – ftalna kiselina ova traka se javlja na nešto nižim vrednostima talasnog broja u odnosu na spektar ftalne kiseline, gde se javlja na 1690 cm^{-1} .



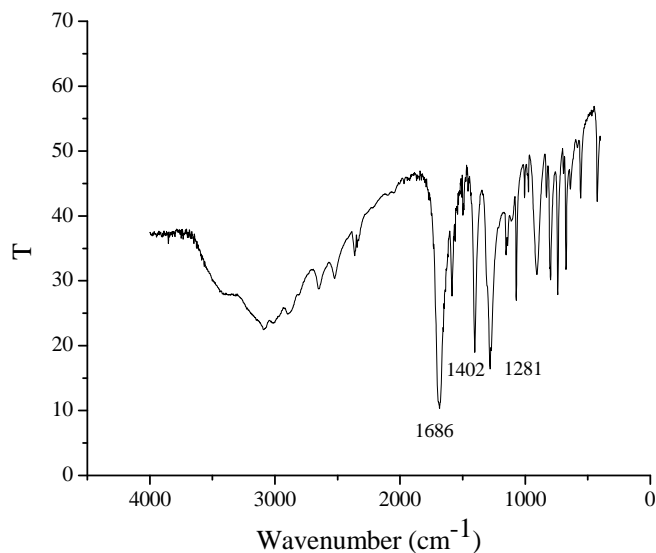
Slika 4.2-20. FTIC spektar ftalne kiseline



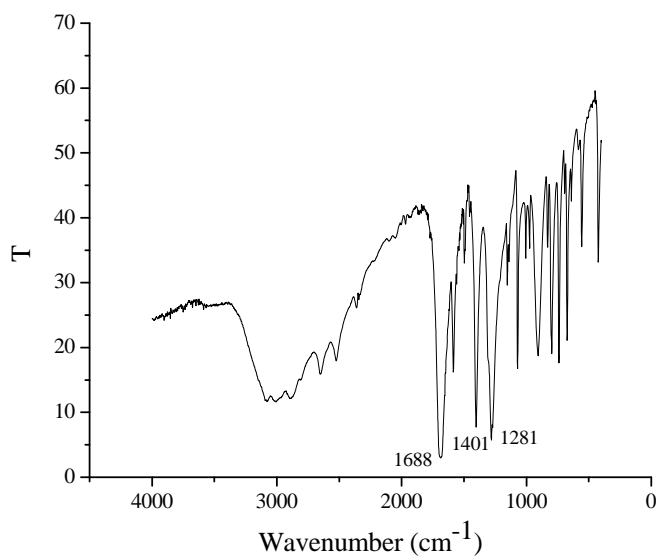
Slika 4.2-21. FTIC spektar binarnog sistema Co(II) – ftalna kiselina

Traka koja potiče od $\delta(\text{O-H})$ i koja se u spektru ftalne kiseline javlja na 1402 cm^{-1} u spektrima binarnih sistema M(II) – ftalna kiselina javlja se uglavnom na istom talasnom

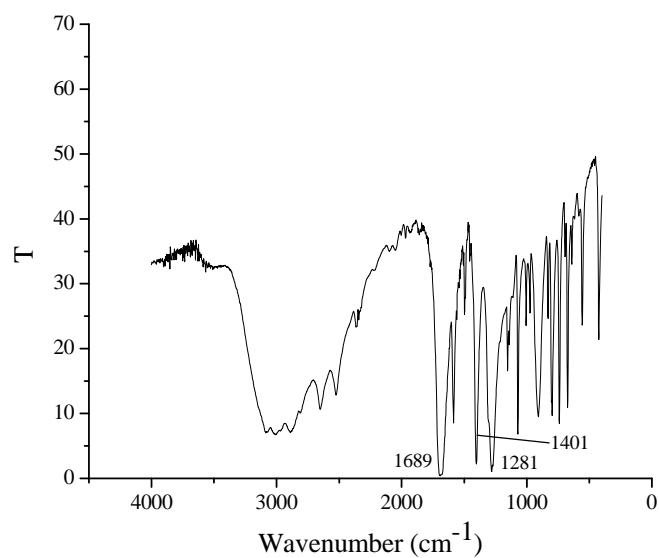
broju, ali sa nižim intenzitetom apsorpcije. Isto kao i kod traka koje odgovaraju deformacionim $\delta(\text{O-H})$ iz karboksilnih grupa, i trake $\nu(\text{C-O})$ se kod binarnih sistema M(II) – ftalna kiselina javljaju na istom talasnom broju, i to 1281 cm^{-1} , ali sa nižim intenzitetom apsorbanace.



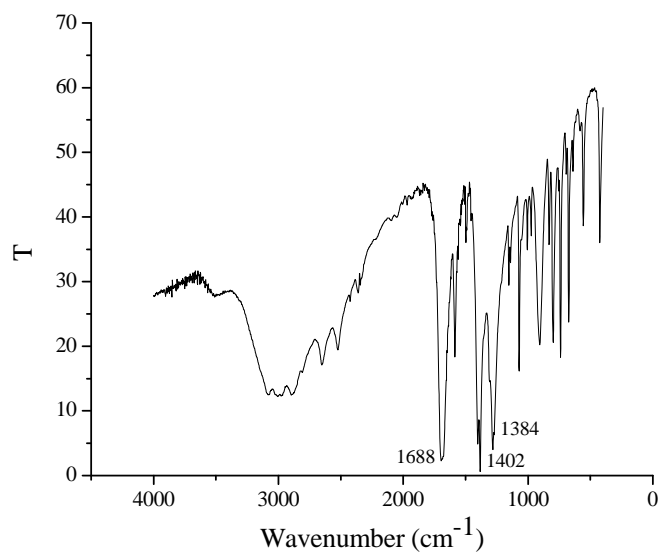
Slika 4.2-22. FTIC spektar binarnog sistema Ni(II) – ftalna kiselina



Slika 4.2-23. FTIC spektar binarnog sistema Cu(II) – ftalna kiselina



Slika 4.2-24. FTIC spektar binarnog sistema Zn(II) – ftalna kiselina



Slika 4.2-25. FTIC spektar binarnog sistema Pb(II) – ftalna kiselina

4.1.5. Uporedni pregled eksperimentalnih rezultata FTIC ispitivanja

Kod spektara svih ispitivanih liganada i binarnih sistema M(II) – ligand uočeno je prisustvo $\nu(\text{C}=\text{O})$, odnosno prisustvo $\nu(\text{C}=\text{O})$ karboksilatnog anjona na nižim vrednostima talasnog broja od karakterističnih za karbonilnu grupu.

Spektar prikazan na slici 4.2-2. pokazuje traku karakterističnu za karboksilatni anjon jer je korišćena huminska kiselina proizvođača Sigma Aldrich u formi Na-humata. U spektru protonovane huminske kiseline (slika 4.2-1) uočava se traka na 1720 cm^{-1} , koja odgovara karbonilnoj grupi karboksilne grupe.

Spektri korišćenih model supstanci (benzoeve, salicilne i ftalne kiseline) pokazuju prisustvo traka koje odgovaraju $\nu(\text{C}-\text{O})$ iz karboksilnih grupa i $\delta(\text{O}-\text{H})$ takođe iz karboksilnih grupa, sa manjim pomeranjem ka nižem talasnom broju, ali i sa smanjenim intenzitetom u odnosu na iste trake prisutne u spektru liganda.

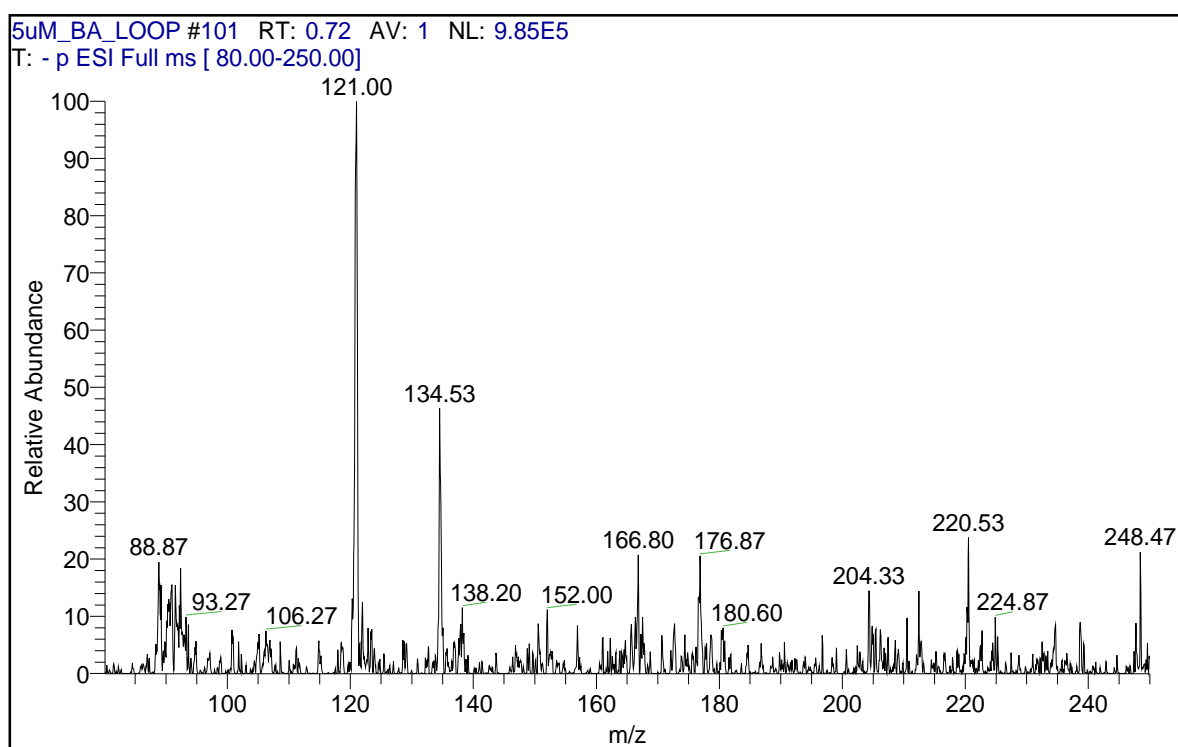
Na osnovu položaja traka koje se javljaju u spektrima i pomerajima i smanjenjima intenziteta apsorpcije tih traka kod binarnih sistema u odnosu na spektre liganda, pretpostavlja se da dolazi do interakcije između ispitivanih M(II) jona i liganda.

Pri koncentracijama vodenih rastvora metala i rezorcinola koje su korišćene za FTIC ispitivanja nije došlo do izdvajanja čvrste faze, tako da nije bilo moguće obaviti FTIC snimanje i analizu binarnih sistema M(II) – rezorcinol.

4.3. Rezultati ESI-MS analize interakcije M(II) jona sa model supstancama huminskih kiselina

4.3.1. Rezultati ispitivanja interakcija M(II) – benzoeva kiselina

Benzoeva kiselina je u uslovima ESI izvora kao osnovni jon dala signal na m/z 121 (rel. int. 100%) koji potiče od deprotonizovanog molekulskog jona, odnosno anjona, u negativnom jonizacionom modu. Ovaj jon je dominantan (osnovni) jon, a ostale jonske vrste koje se javljaju u spektru imaju mali intenzitet signala. Slika 4.3-1. prikazuje ESI-MS spektar benzoeve kiseline.



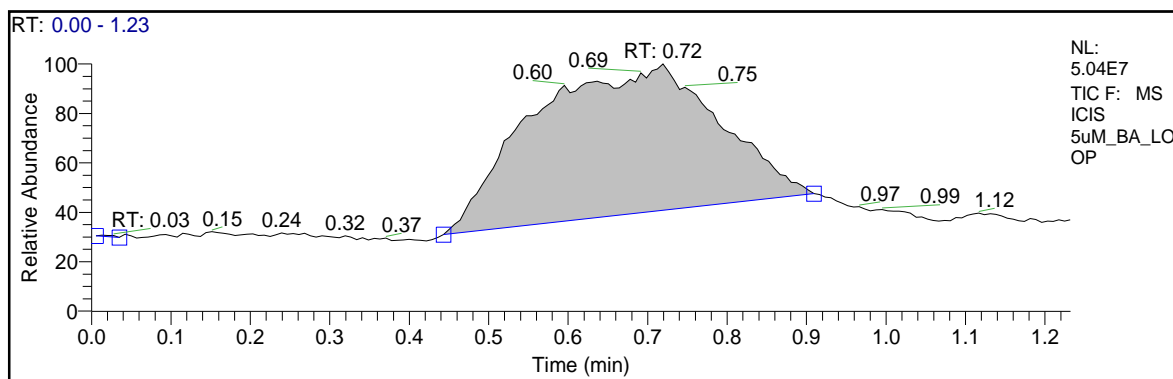
Slika 4.3-1. ESI-MS spektar benzoeve kiseline; $c = 5.00 \mu\text{M}$, rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod.

Podešavanje radnih uslova instrumenta – ESI izvora i jonske optike izvršeno je prema benzoatnom jonu m/z 121 pomoću opcije Auto Tune. Snimanje je vršeno pri protoku (Flow rate) od $5 \mu\text{L min}^{-1}$, naponu izvora (Source Voltage) od 4.01 kV, jačini izvora struje (Source current): $0.05 \mu\text{A}$, naponu kapilare (Capillary Voltage) -7.0 V, temperaturi kapilare (Capillary Temperature) od 200.0°C i naponu optičkog dela (Tube Lens Voltage): 30 V.

Podešavanja jonske optike: (ION OPTICS) – Multipole 1 Offset: 3.5 V; Lens Voltage: 14.0 V; Multipole 2 Offset: 15.0 V; Multipole RF Amplitude: 400.00.

Kvantitativna analiza benzoeve kiseline izvršena je pomoću LOOP aparata. Injektirane su tačne zapremine rastvora benzoeve kiseline poznatih koncentracija, i to po

5 μL koliko iznosi zapremina LOOP kapilare. Snimljeni ESI-MS LOOP-hromatogram je pokazao dobar oblik i integritet pika, kako za ceo opseg u kome je izvršeno snimanje (m/z 80 – 250) tako i za traženi opseg koji odgovara anjonu benzojeve kiseline m/z 120 – 122 (slika 4.3-2.). Izračunavanjem površine LOOP-hromatogram pikova za opseg m/z 120 – 122 algoritmom ICIS (Xcalibur[®] program), dobijene su vrednosti koje su prikazane u tabeli 4.3-1. Na osnovu ovih vrednosti linearnim fitovanjem je izračunata kalibraciona prava (slika 4.3-4. (■)) koja aproksimira posmatranu zavisnost.



Slika 4.3-2. ESI-MS LOOP-hromatogram benzojeve kiseline (bez prisustva metala); $c = 5.00 \mu\text{M}$, rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, flow rate = $20 \mu\text{L min}^{-1}$.

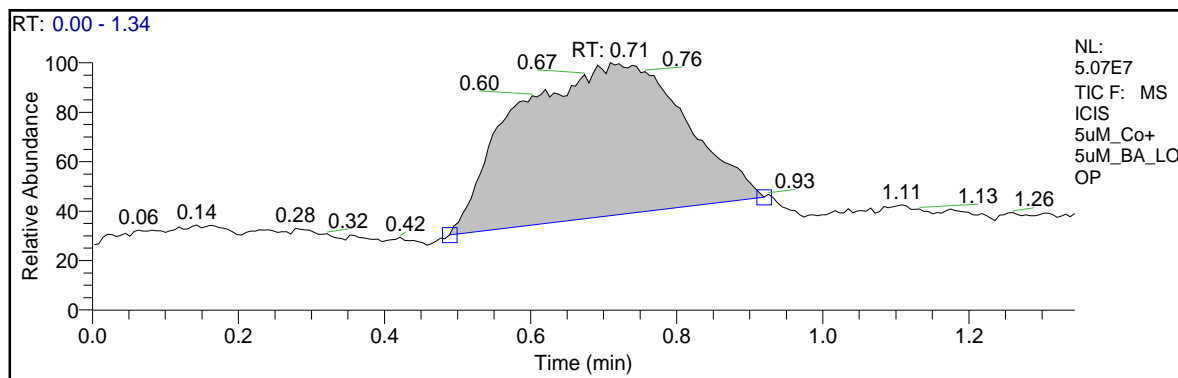
Tabela 4.3-1. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 120 – 122, u zavisnosti od koncentracije benzojeve kiseline. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija benzojeve kiseline (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	I merenje	3.05	3.36
	II merenje	3.56	
	III merenje	3.47	
3	I merenje	7.75	7.41
	II merenje	7.11	
	III merenje	7.36	
5	I merenje	12.89	13.45
	II merenje	13.78	
	III merenje	13.68	
7	I merenje	17.98	17.22
	II merenje	16.53	
	III merenje	17.14	
9	I merenje	24.26	24.26
	II merenje	24.45	
	III merenje	24.06	

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{BK}} = 103.78$. Dobijena prava $y = 0.2375 + 2.5805x$ pokazuje dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija benzojeve kiseline od oko 1 – 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.9953$. Interakcija metala sa benzojevom kiselinom je dalje ispitivana u okviru ovog linearnog opsega.

A. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Co(II) – benzoeva kiselina

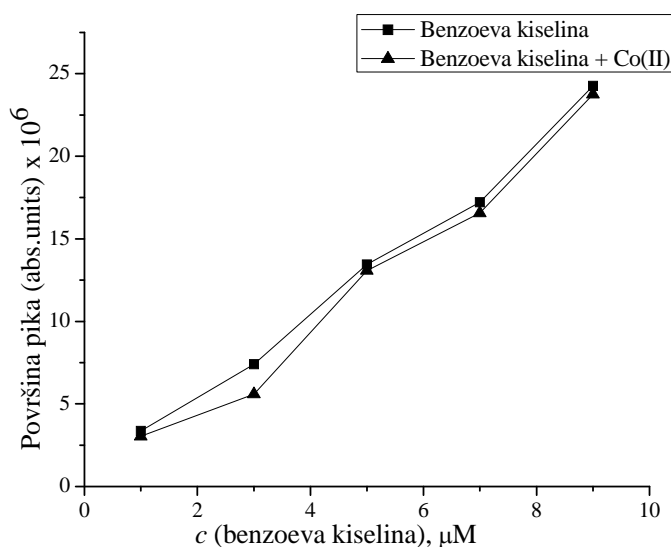
Analogni ESI-MS LOOP-hromatogrami kompleksa M(II) jona sa benzoevom kiselinom dobijeni su pri istim instrumentalnim uslovima kao i hromatogram monokomponentnog sistema benzoeve kiseline u metanol/vodenom rastvoru. Izračunavanjem površine LOOP-hromatogram pikova za opseg m/z 120 – 122 algoritmom ICIS, dobijene su odgovarajuće vrednosti date u tabeli 4.3-2. na osnovu kojih je linearnim fitovanjem izračunata aproksimirajuća prava za binarni sistem benzoeva kiselina – Co(II), prikazana grafički na slici 4.3-4.



Slika 4.3-3. ESI-MS LOOP-hromatogram benzoeve kiseline ($c = 5.00 \mu\text{M}$) i kobalta ($c = 5.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, flow rate = $20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-2. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 120 – 122, u zavisnosti od koncentracije benzoeve kiseline i Co(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija benzoeve kiseline (μM)	Koncentracija Co(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	3.01	3.03
		II merenje	2.98	
		III merenje	3.10	
3	7	I merenje	5.79	5.60
		II merenje	5.37	
		III merenje	5.65	
5	5	I merenje	13.01	13.08
		II merenje	13.69	
		III merenje	12.54	
7	3	I merenje	16.75	16.56
		II merenje	16.94	
		III merenje	15.99	
9	1	I merenje	23.95	23.75
		II merenje	23.58	
		III merenje	23.71	



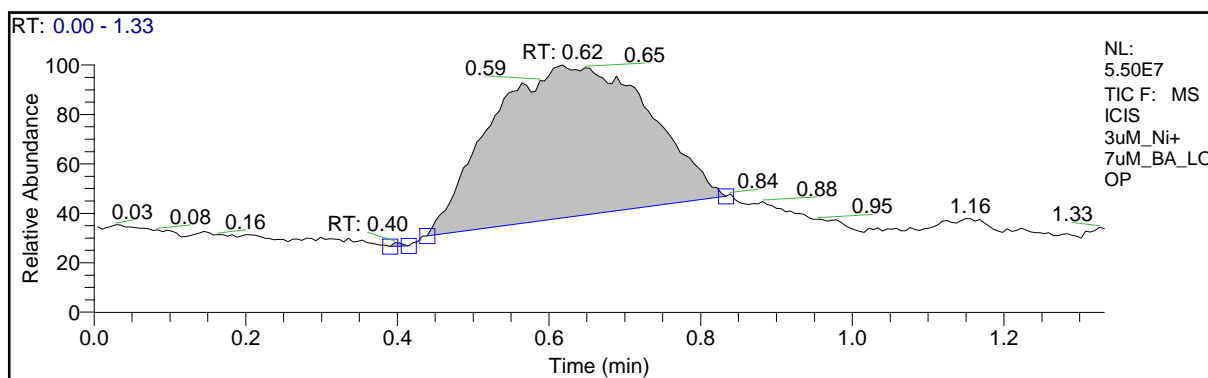
Slika 4.3-4. Odnos koncentracije benzojeve kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma benzojeve kiseline (■) i benzojeve kiseline u prisustvu kobalta (▲) za opseg m/z 120 – 122; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod eksperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Co-BK}} = 99.25$. Dobijena prava $y = -0.689 + 2.619x$ pokazuje dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija benzojeve kiseline od oko 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0,98911$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 5.58 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Co(II) je 5.58% manja od analogne površine za benzojevu kiselinu bez prisustva kobalta, što ukazuje na malu koordinacionu interakciju benzojeve kiseline i Co(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

B. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Ni(II) – benzojeva kiselina



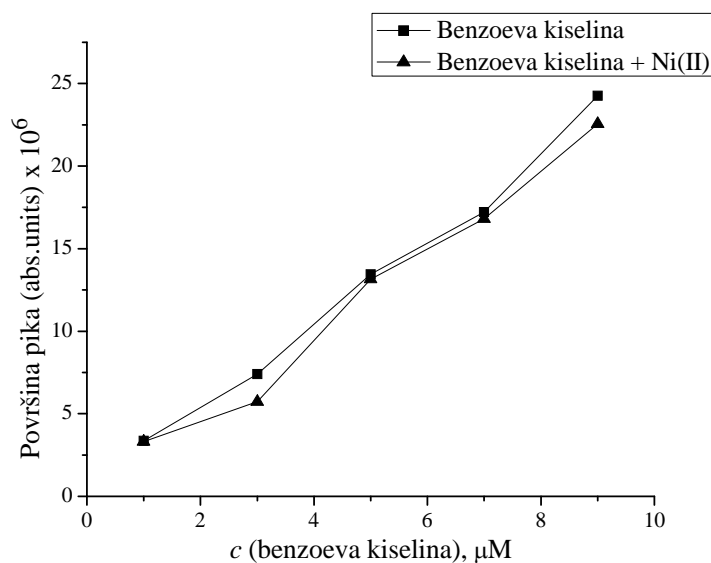
Slika 4.3-5. ESI-MS LOOP-hromatogram benzojeve kiseline ($c = 7.00 \mu\text{M}$) i nikla ($c = 3.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, flow rate = $20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Izračunavanjem površine LOOP-hromatogram pikova za opseg m/z 120 – 122 algoritmom ICIS, dobijene su odgovarajuće vrednosti (tabela 4.2-3.), na osnovu kojih je

linearnim fitovanjem izračunata aproksimirajuća prava za binarni sistem nikal – benzoeva kiselina (slika 4.2-6.).

Tabela 4.3-3. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 120 – 122, u zavisnosti od koncentracije benzoeve kiseline i Ni(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogam analize 90 sekundi.

Koncentracija benzoeve kiseline (μM)	Koncentracija Ni(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	3.10	3.32
		II merenje	3.53	
		III merenje	3.32	
3	7	I merenje	5.50	5.73
		II merenje	6.00	
		III merenje	5.69	
5	5	I merenje	13.09	13.15
		II merenje	13.16	
		III merenje	13.20	
7	3	I merenje	18.56	16.81
		II merenje	15.08	
		III merenje	16.80	
9	1	I merenje	23.58	22.56
		II merenje	22.13	
		III merenje	21.96	



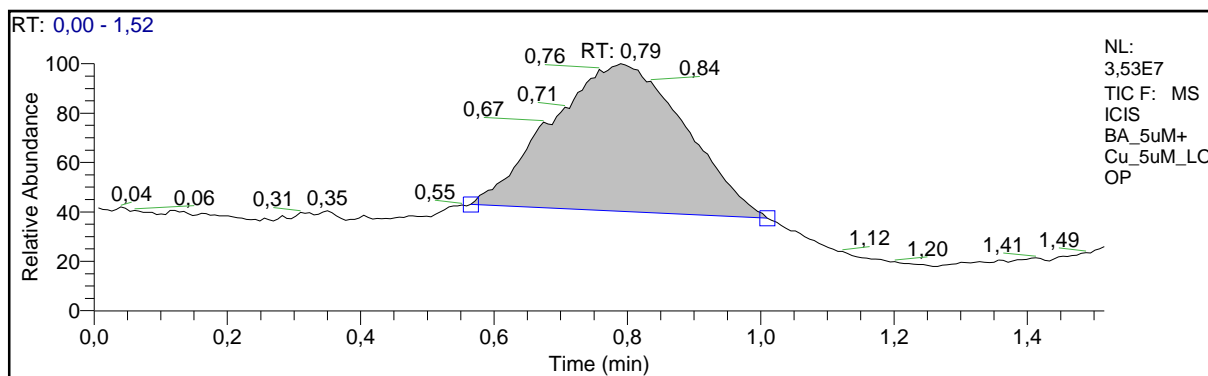
Slika 4.3-6. Odnos koncentracije benzoeve kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma benzoeve kiseline (■) i benzoeve kiseline u prisustvu nikla (▲) za opseg m/z 120 – 122; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod eksperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Ni-BK}} = 98.51$. Dobijena prava $y = -0.076 + 2.478x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija benzoeve kiseline od oko 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.99093$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 6.29 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Ni(II) je 6.29% manja od analogne površine za benzoevu kiselinu bez prisustva nikla, što ukazuje na malu koordinacionu interakciju benzoeve kiseline i Ni(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

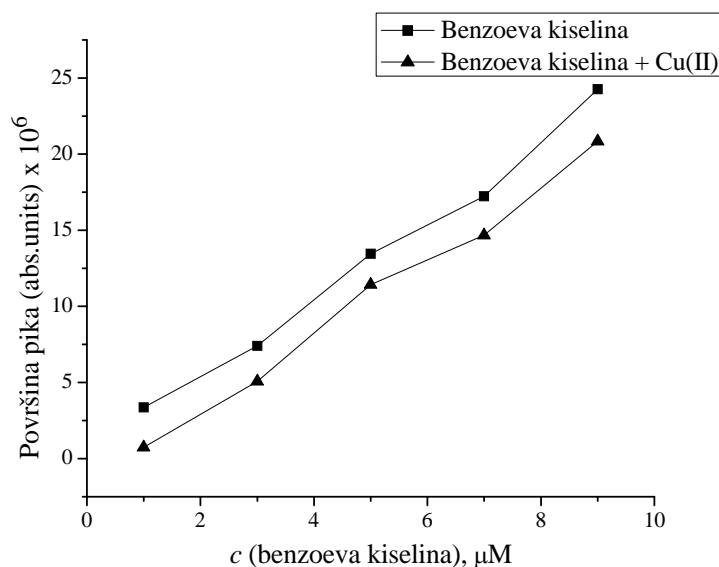
C. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Cu(II) – benzoeva kiseline



Slika 4.3-7. ESI-MS LOOP-hromatogram benzoeve kiseline ($c = 5.00 \mu\text{M}$) i bakra ($c = 5.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-4. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 120 – 122, u zavisnosti od koncentracije benzoeve kiseline i Cu(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija benzoeve kiseline (μM)	Koncentracija Cu(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	0.60	0.75
		II merenje	0.89	
		III merenje	0.75	
3	7	I merenje	5.49	5.07
		II merenje	5.17	
		III merenje	4.55	
5	5	I merenje	11.90	11.42
		II merenje	11.13	
		III merenje	11.23	
7	3	I merenje	13.17	12.67
		II merenje	12.76	
		III merenje	12.07	
9	1	I merenje	20.76	20.84
		II merenje	21.38	
		III merenje	20.38	



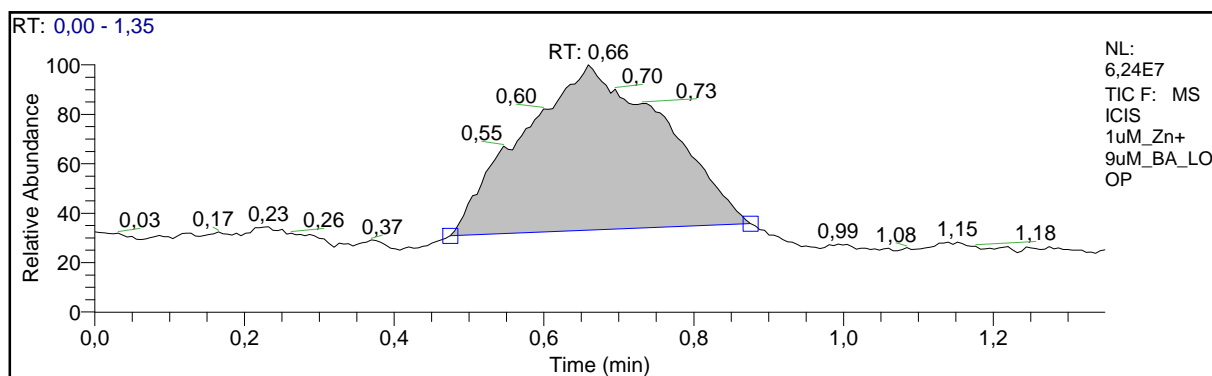
Slika 4.3-8. Odnos koncentracije benzojeve kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma benzojeve kiseline (■) i benzojeve kiseline u prisustvu bakra (▲) za opseg m/z 120–122; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Cu-BK}} = 84.40$. Dobijena prava $y = -1.895 + 2.487x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija benzojeve kiseline od oko 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.99623$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 19.71 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Cu(II) je 19.71% manja od analogne površine za benzojevu kiselinu bez prisustva bakra, što ukazuje na značajnu koordinacionu interakciju benzojeve kiseline i Cu(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

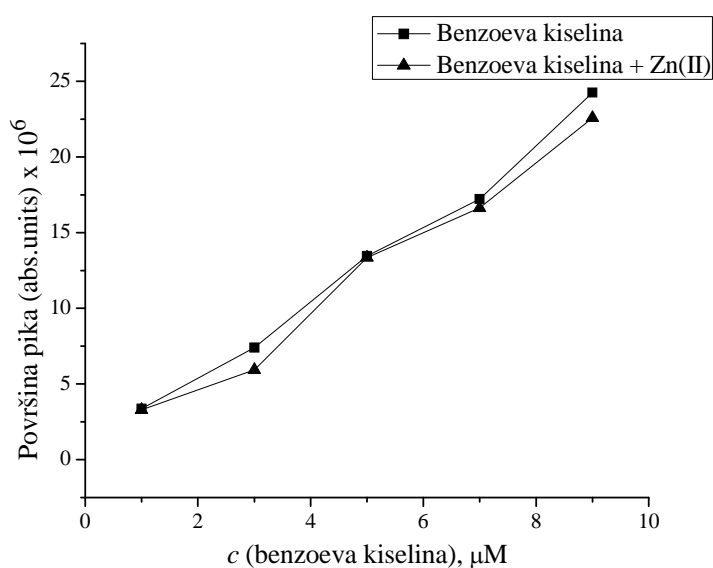
D. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Zn(II) – benzojeva kiselina



Slika 4.3-9. ESI-MS LOOP-hromatogram benzojeve kiseline ($c = 9.00 \mu\text{M}$) i cinka ($c = 1.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, flow rate = $20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-5. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 120 – 122, u zavisnosti od koncentracije benzojeve kiseline i Zn(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija benzojeve kiseline (μM)	Koncentracija Zn(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	3.10	3.30
		II merenje	3.56	
		III merenje	3.23	
3	7	I merenje	6.05	5.93
		II merenje	5.79	
		III merenje	5.95	
5	5	I merenje	13.11	13.35
		II merenje	13.89	
		III merenje	13.05	
7	3	I merenje	16.75	16.63
		II merenje	16.82	
		III merenje	16.31	
9	1	I merenje	22.35	22.59
		II merenje	22.51	
		III merenje	22.92	



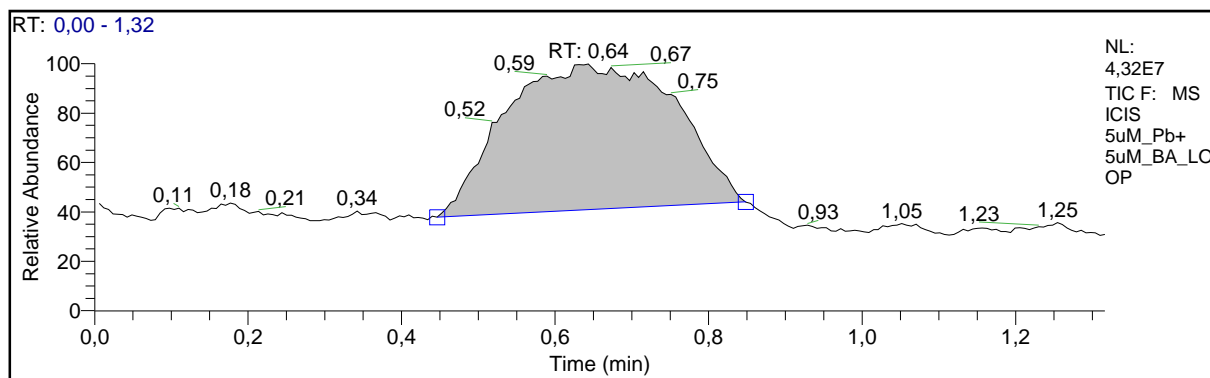
Slika 4.3-10. Odnos koncentracije benzojeve kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma benzojeve kiseline (■) i benzojeve kiseline u prisustvu cinka (▲) za opseg m/z 120 – 122; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Zn-BK}} = 98.88$. Dobijena prava $y = 0.04 + 2.464x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija benzojeve kiseline od oko 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.99098$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 5.94 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Zn(II) je 5.94% manja od analogne površine za benzojevu kiselinu bez prisustva cinka, što ukazuje na značajnu koordinacionu interakciju benzojeve kiseline i Zn(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

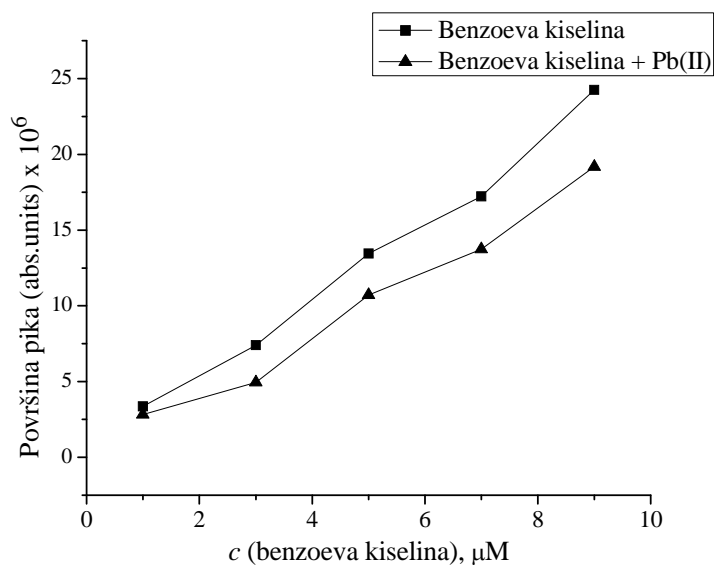
E. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Pb(II) – benzojeva kiselina



Slika 4.3-11. ESI-MS LOOP-hromatogram benzojeve kiseline ($c = 5.00 \mu\text{M}$) i olova ($c = 5.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, flow rate = $20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-6. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 120 – 122, u zavisnosti od koncentracije benzojeve kiseline i Pb(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija benzojeve kiseline (μM)	Koncentracija Pb(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	2.90	2.82
		II merenje	2.81	
		III merenje	2.75	
3	7	I merenje	4.43	4.95
		II merenje	5.52	
		III merenje	4.89	
5	5	I merenje	10.70	10.71
		II merenje	10.89	
		III merenje	10.55	
7	3	I merenje	13.73	13.75
		II merenje	13.56	
		III merenje	13.95	
9	1	I merenje	19.10	19.18
		II merenje	19.56	
		III merenje	18.87	



Slika 4.3-12. Odnos koncentracije benzojeve kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma benzojeve kiseline (■) i benzojeve kiseline u prisustvu olova (▲) za opseg m/z 120 – 122; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Pb-BK}} = 82.26$. Dobijena prava $y = -0.098 + 2.076x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija benzojeve kiseline od oko 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.99111$. Relativna razlika površina izražena je kao:

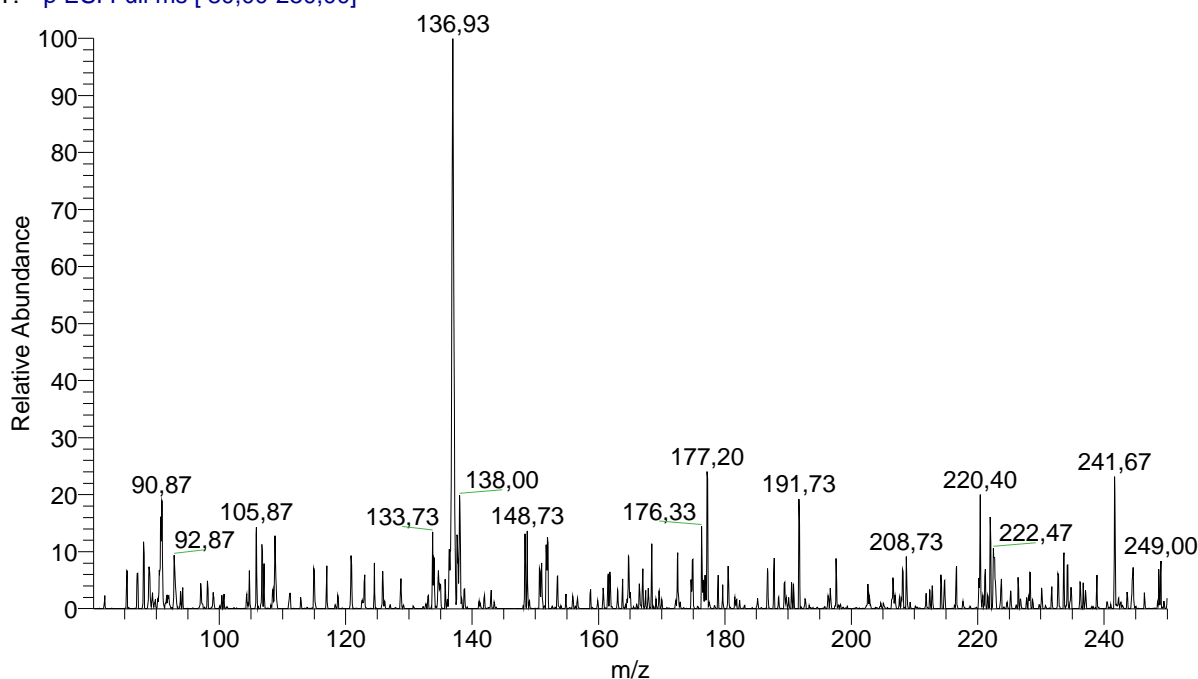
$$\Delta P_{\%} = 21.75 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Pb(II) je 21.75% manja od analogne površine za benzojevu kiselinu bez prisustva olova, što ukazuje na značajnu koordinacionu interakciju benzojeve kiseline i Pb(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

4.3.2. Rezultati ispitivanja interakcija M(II) – salicilna kiselina

Za snimanje ESI-MS spektara salicilne kiseline odabran je negativan mod ESI izvora u skladu sa strukturom salicilne kiseline, i dominantnim procesom deprotonizacije karboksilne grupe u analizaranom rastvoru i ESI izvoru. Kao bazni jon javlja se salicilatni jon na m/z 137 (rel. int. 100%). U snimljenom spektru nisu detektovani značajni aduktni i dimerni joni i struktura spektra je relativno jednostavna, sa malim brojem signala. Pri MS¹ fragmentaciji prisutan je jon sa signalom m/z 93 (rel. int. 18%) koji nastaje usled gubitka CO₂ (dekarboksilacija), od [M-H-CO₂]⁻, odnosno (C₆H₅O)⁻.

5uM_SA_LOOP #83 RT: 0,57 AV: 1 NL: 1,81E6
T: -p ESI Full ms [80,00-250,00]

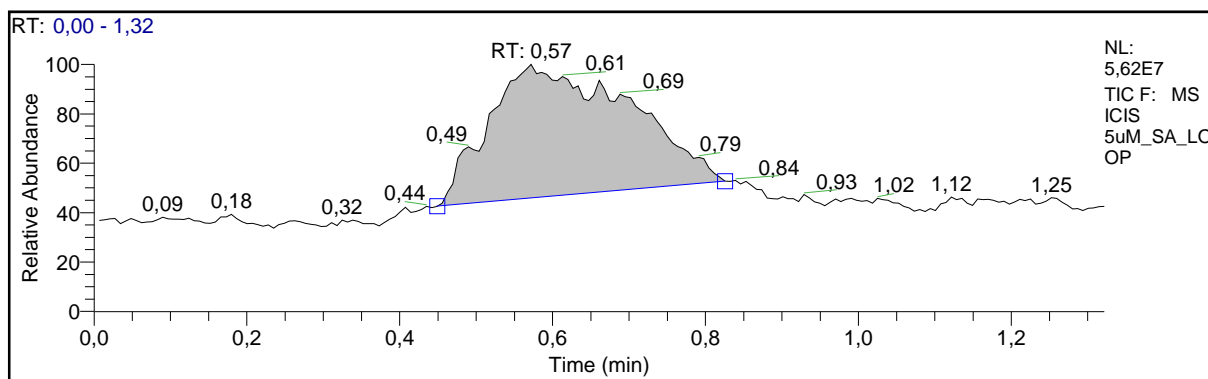


Slika 4.3-13. ESI-MS spektar salicilne kiseline; $c = 5.00 \mu\text{M}$, rastvarač CH₃OH/H₂O = 80/20, negativan jonizacioni mod.

Optimizacija radnih uslova ESI izvora, i MS analizatora je izvršena za jon m/z 137. Snimanje je vršeno pri protoku (Flow rate) od $5 \mu\text{L min}^{-1}$, naponu izvora (Source Voltage) od 4.50 kV, jačini izvora struje (Source current): $0.05 \mu\text{A}$, naponu kapilare (Capillary Voltage) -4.0 V, temperaturi kapilare (Capillary Temperature) od 200.10°C i naponu optičkog dela (Tube Lens Voltage): 10 V.

Podšavanje jonske optike: (ION OPTICS) – Multipole 1 Offset: 7.0 V; Lens Voltage: 14.0 V; Multipole 2 Offset: 28.0 V; Multipole RF Amplitude: 400.00;

Kao i kod benzoeve kiseline ESI-MS LOOP kvantitativna analiza salicilne kiseline je izvršena injektiranjem tačnih zapremina rastvora ($5 \mu\text{L}$) odgovarajućih koncentracija. Izračunavanjem površine LOOP-hromatogram pikova u ovom opsegu algoritmom ICIS (Xcalibur[®] program), dobijene su vrednosti koje su prikazane u tabeli 4.3-7. i na osnovu kojih je linearnim fitovanjem metodom najmanjih kvadrata izračunata kalibraciona prava (slika 4.3-8.).



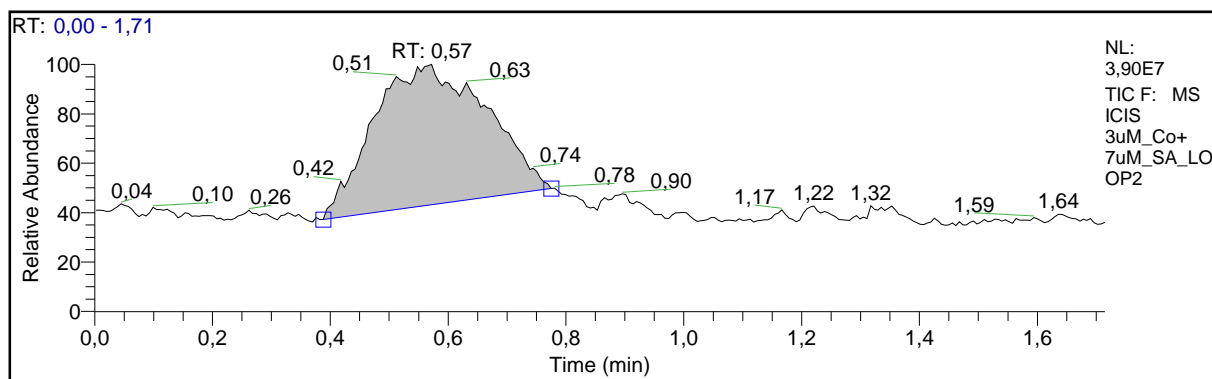
Slika 4.3-14. ESI-MS LOOP-hromatogram salicilne kiseline (bez prisustva metala); $c = 5.00 \mu\text{M}$, rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-7. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 136 – 138, u zavisnosti od koncentracije salicilne kiseline. Vreme LOOP-hromatogam analize 90 sekundi.

Koncentracija salicilne kiseline (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	I merenje	3.45	3.70
	II merenje	3.69	
	III merenje	3.96	
3	I merenje	10.31	9.75
	II merenje	10.08	
	III merenje	8.86	
5	I merenje	17.61	17.09
	II merenje	17.11	
	III merenje	16.55	
7	I merenje	21.54	20.90
	II merenje	20.85	
	III merenje	20.31	
9	I merenje	25.69	27.48
	II merenje	28.39	
	III merenje	28.36	

A. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Co(II) – salicilna kiselina

Analogni ESI-MS LOOP-hromatogrami kompleksa M(II) jona sa salicilnom kiselinom dobijeni su pri istim instrumentalnim uslovima kao kod hromatograma monokomponentnog sistema salicilne kiseline u metanol/vodenom rastvoru.

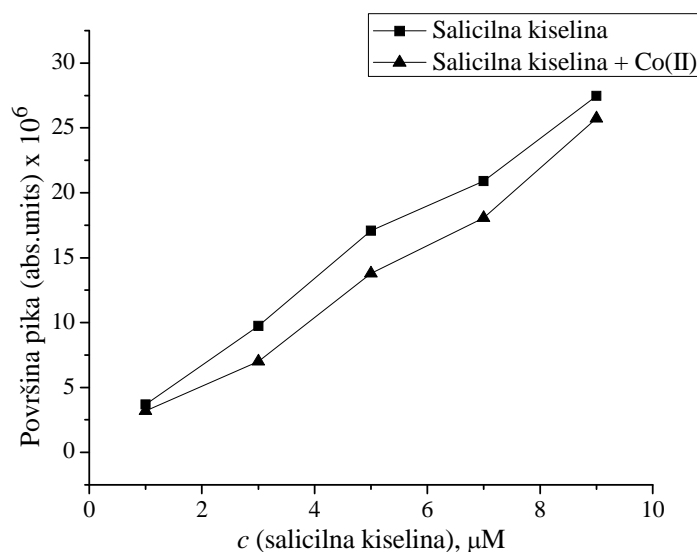


Slika 4.3-15. ESI-MS LOOP-hromatogram salicilne kiseline ($c = 7.00 \mu\text{M}$) i kobalta ($c = 3.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-8. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 136 – 138, u zavisnosti od koncentracije salicilne kiseline i Co(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija salicilne kiseline (μM)	Koncentracija Co(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	3.01	3.19
		II merenje	2.79	
		III merenje	3.77	
3	7	I merenje	6.03	7.01
		II merenje	7.50	
		III merenje	7.50	
5	5	I merenje	15.54	13.79
		II merenje	13.61	
		III merenje	12.21	
7	3	I merenje	14.80	18.07
		II merenje	19.86	
		III merenje	19.56	
9	1	I merenje	27.91	25.73
		II merenje	23.95	
		III merenje	25.33	

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{SK}} = 126.30$. Dobijena prava $y = 1.1065 + 2.9355x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija salicilne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0,99651$.



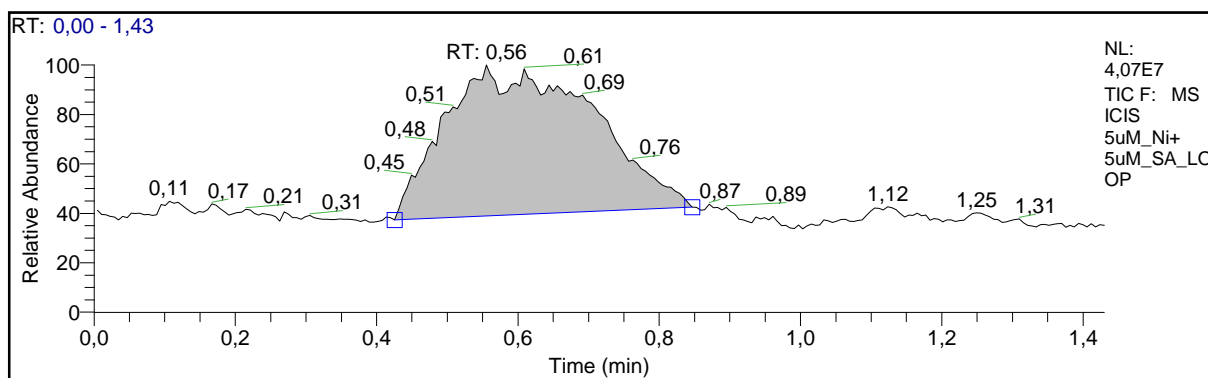
Slika 4.3-16. Odnos koncentracije salicilne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma salicilne kiseline (■) i salicilne kiseline u prisustvu kobalta (▲) za opseg m/z 136 – 138; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod eksperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Co-SK}} = 108.46$. Dobijena prava $y = -0.477 + 2.807x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija salicilne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0,99407$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 14.12 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Co(II) je 14.12% manja od analogne površine za salicilnu kiselinu bez prisustva kobalta, što ukazuje na relativno malu koordinacionu interakciju salicilne kiseline i Co(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

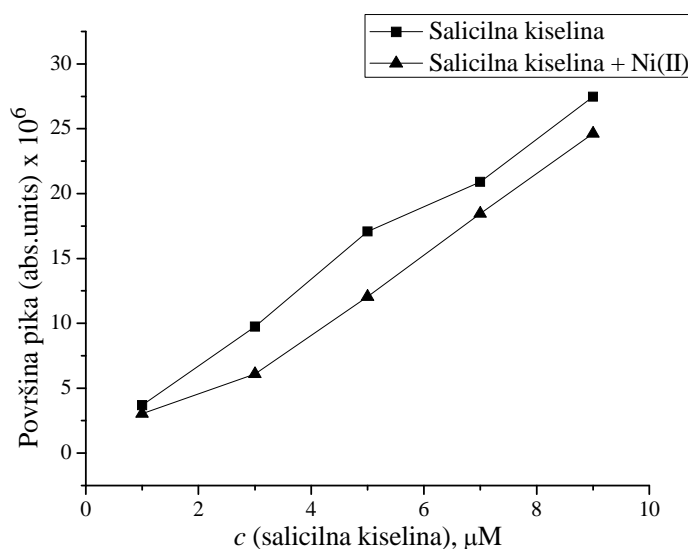
B. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Ni(II) – salicilna kiselina



Slika 4.3-17. ESI-MS LOOP-hromatogram salicilne kiseline ($c = 5.00 \mu\text{M}$) i nikla ($c = 5.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-9. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 136 – 138, u zavisnosti od koncentracije salicilne kiseline i Ni(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogam analize 90 sekundi.

Koncentracija salicilne kiseline (μM)	Koncentracija Ni(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	3.50	3.05
		II merenje	2.80	
		III merenje	2.85	
3	7	I merenje	7.90	6.10
		II merenje	4.55	
		III merenje	5.85	
5	5	I merenje	12.79	12.05
		II merenje	12.73	
		III merenje	10.63	
7	3	I merenje	14.84	18.47
		II merenje	19.84	
		III merenje	20.73	
9	1	I merenje	21.99	24.65
		II merenje	29.50	
		III merenje	22.445	



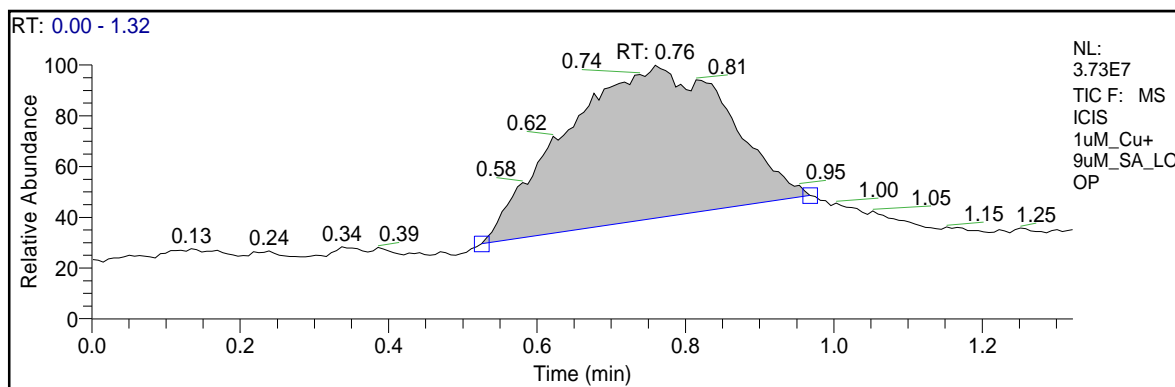
Slika 4.3-18. Odnos koncentracije salicilne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma salicilne kiseline (■) i salicilne kiseline u prisustvu nikla (▲) za opseg m/z 136 – 138; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Ni-SK}} = 102.90$. Dobijena prava $y = -1.025 + 2.777x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija salicilne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0,99318$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 15.83 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Ni(II) je 14.12% manja od analogne površine za salicilnu kiselinu bez prisustva nikla, što ukazuje na relativno malu koordinacionu interakciju salicilne kiseline i Ni(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

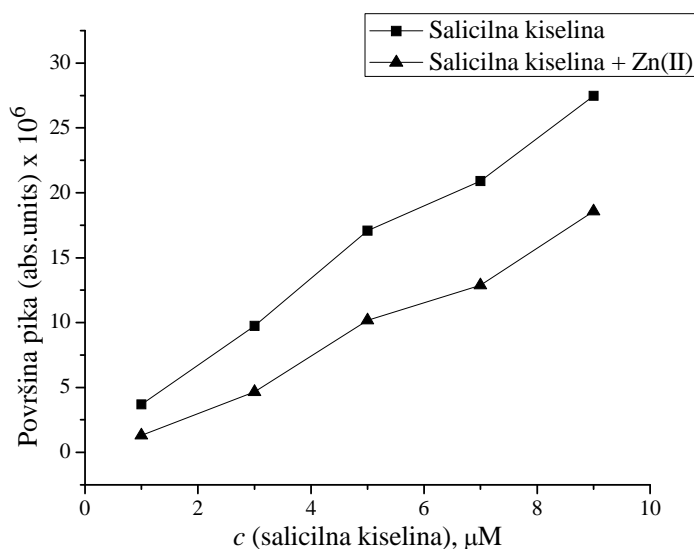
C. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Cu(II) – salicilna kiselina



Slika 4.3-19. ESI-MS LOOP-hromatogram salicilne kiseline ($c = 9.00 \mu\text{M}$) i bakra ($c = 1.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-10. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 136 – 138, u zavisnosti od koncentracije salicilne kiseline i Cu(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija salicilne kiseline (μM)	Koncentracija Cu(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	1.25	1.30
		II merenje	1.45	
		III merenje	1.20	
3	7	I merenje	6.40	4.65
		II merenje	3.10	
		III merenje	4.45	
5	5	I merenje	12.74	10.17
		II merenje	7.87	
		III merenje	9.90	
7	3	I merenje	14.58	12.89
		II merenje	11.20	
		III merenje	12.90	
9	1	I merenje	19.72	18.57
		II merenje	15.18	
		III merenje	20.81	



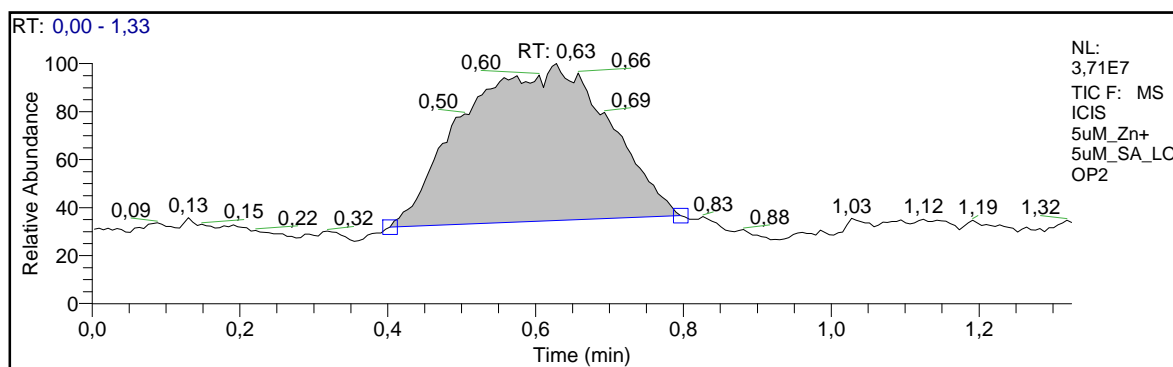
Slika 4.3-20. Odnos koncentracije salicilne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma salicilne kiseline (■) i salicilne kiseline u prisustvu bakra (▲) za opseg m/z 136 – 138; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Cu-SK}} = 76.13$. Dobijena prava $y = -1.179 + 2.139x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija salicilne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0,99470$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P\% = 39.72 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Cu(II) je 39.72% manja od analogne površine za salicilnu kiselinu bez prisustva bakra, što ukazuje na značajnu koordinacionu interakciju salicilne kiseline i Cu(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

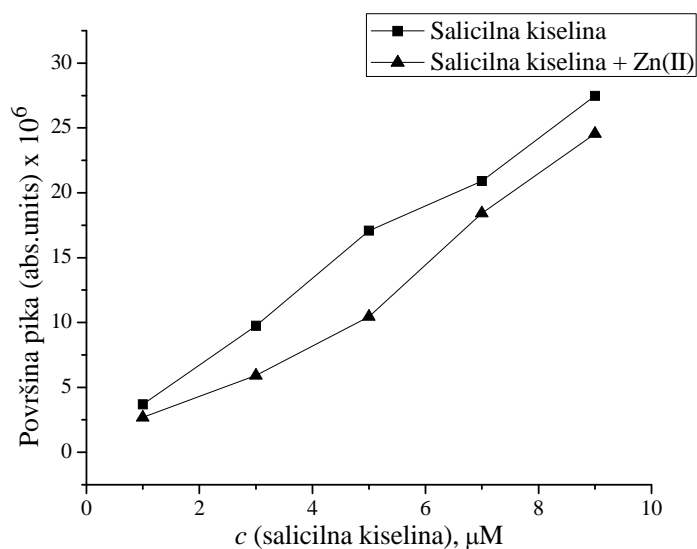
D. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Zn(II) – salicilna kiselina



Slika 4.3-21. ESI-MS LOOP-hromatogram salicilne kiseline ($c = 5.00 \mu\text{M}$) i cinka ($c = 5.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-11. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 136 – 138, u zavisnosti od koncentracije salicilne kiseline i Zn(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija salicilne kiseline (μM)	Koncentracija Zn(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	2.49	2.68
		II merenje	3.59	
		III merenje	1.96	
3	7	I merenje	6.92	5.92
		II merenje	6.01	
		III merenje	4.83	
5	5	I merenje	11.45	10.45
		II merenje	9.29	
		III merenje	10.61	
7	3	I merenje	19.42	18.42
		II merenje	16.70	
		III merenje	19.14	
9	1	I merenje	24.54	24.55
		II merenje	26.51	
		III merenje	22.60	



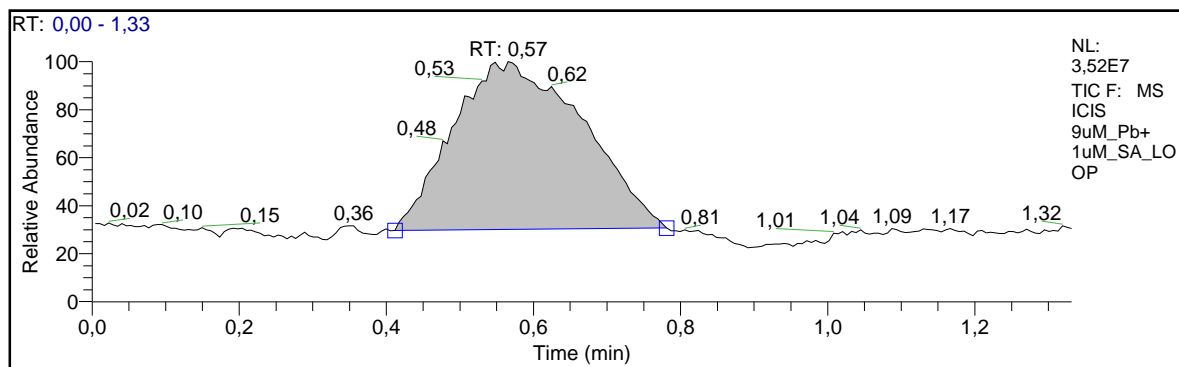
Slika 4.3-22. Odnos koncentracije salicilne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma salicilne kiseline (■) i salicilne kiseline u prisustvu cinka (▲) za opseg m/z 136 – 138; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Zn-SK}} = 99.23$. Dobijena prava $y = -1.656 + 2.812x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija salicilne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.98783$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 21.43 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Zn(II) je 21.43% manja od analogne površine za salicilnu kiselinu bez prisustva cinka, što ukazuje na relativno malu koordinacionu interakciju salicilne kiseline i Zn(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

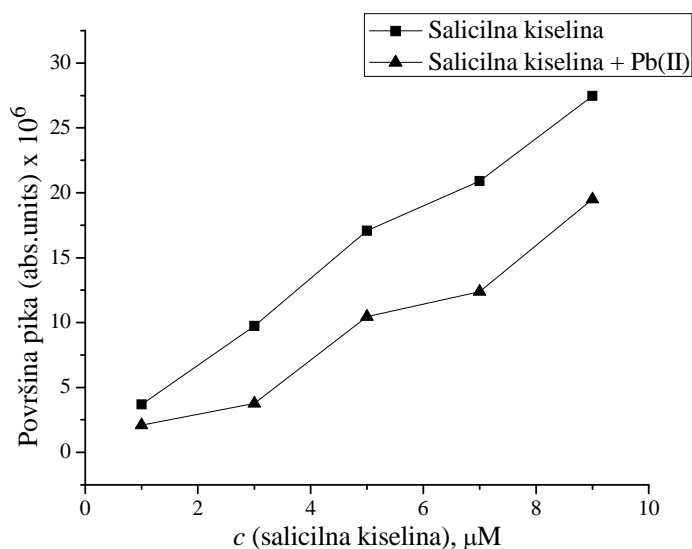
E. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Pb(II) – salicilna kiselina



Slika 4.3-23. ESI-MS LOOP-hromatogram salicilne kiseline ($c = 9.00 \mu\text{M}$) i olova ($c = 1.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-12. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 136 – 138, u zavisnosti od koncentracije salicilne kiseline i Pb(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibursoftware-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija salicilne kiseline (μM)	Koncentracija Pb(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	1.75	2.09
		II merenje	2.75	
		III merenje	1.77	
3	7	I merenje	3.68	3.77
		II merenje	2.89	
		III merenje	3.74	
5	5	I merenje	5.74	10.45
		II merenje	14.04	
		III merenje	11.57	
7	3	I merenje	15.39	12.39
		II merenje	13.19	
		III merenje	8.59	
9	1	I merenje	19.81	19.51
		II merenje	25.74	
		III merenje	12.98	



Slika 4.3-24. Odnos koncentracije salicilne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma salicilne kiseline (■) i salicilne kiseline u prisustvu olova (▲) za opseg m/z 136 – 138; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Pb-SK}} = 74.17$. Dobijena prava $y = -1.223 + 2.173x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija salicilne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.97893$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 38.92 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Pb(II) je 38.92% manja od analogne površine za salicilnu kiselinu bez prisustva olova, što ukazuje na relativno dobru koordinacionu interakciju salicilne kiseline i Pb(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

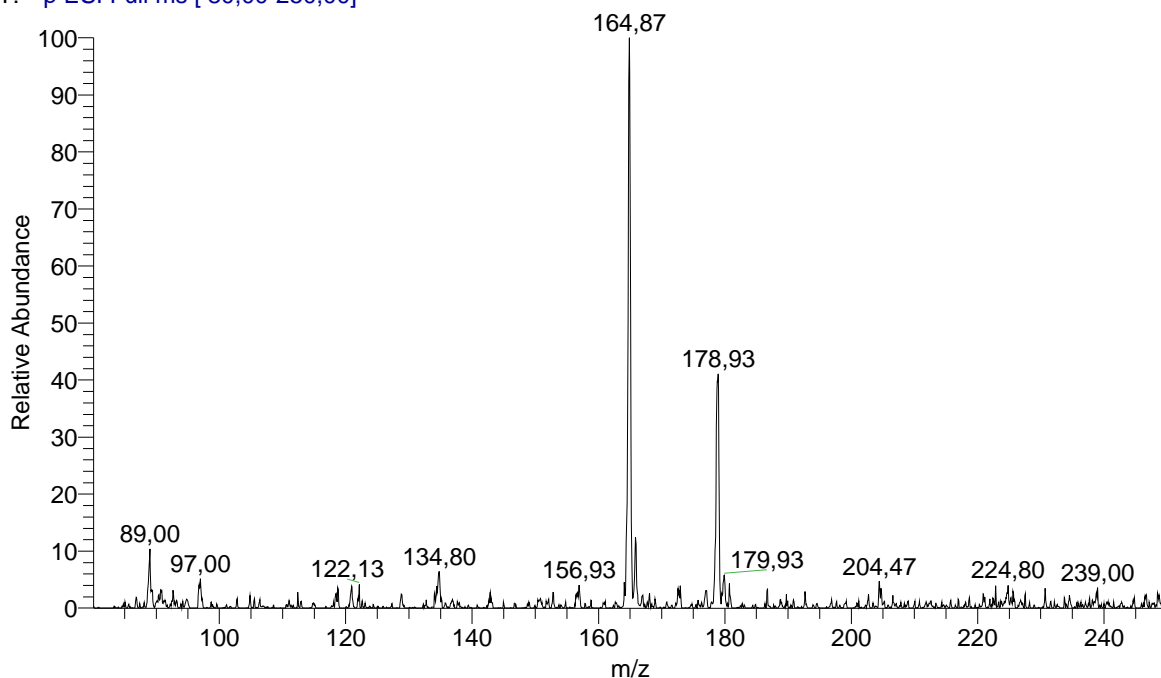
4.3.3. Rezultati ispitivanja interakcija M(II) – ftalna kiselina

Spektri ftalne kiseline dobijeni su snimanjem u negativnom modu instrumenta. Ovaj mod je odabran na osnovu strukture kiseline, odnosno na osnovu prisustva dve karboksilne grupe. Podešavanje parametara izvršeno je prema signalu hidrogenftalata, $[M-H]^- m/z$ 165 (rel. int. 100%).

Snimanje je vršeno pri protoku (Flow rate) od $5 \mu\text{L min}^{-1}$, naponu izvora (Source Voltage) od 4.0 kV, jačini izvora struje (Source current): $0.05 \mu\text{A}$, naponu kapilare (Capillary Voltage) -10.0 V , temperaturi kapilare (Capillary Temperature) od 200.0°C i naponu optičkog dela (Tube Lens Voltage): 15 V .

Podešavanja jonske optike: (ION OPTICS) – Multipole 1 Offset: 2.75 V ; Lens Voltage: -26.0 V ; Multipole 2 Offset: 8.0 V ; Multipole RF Amplitude: 400.00 .

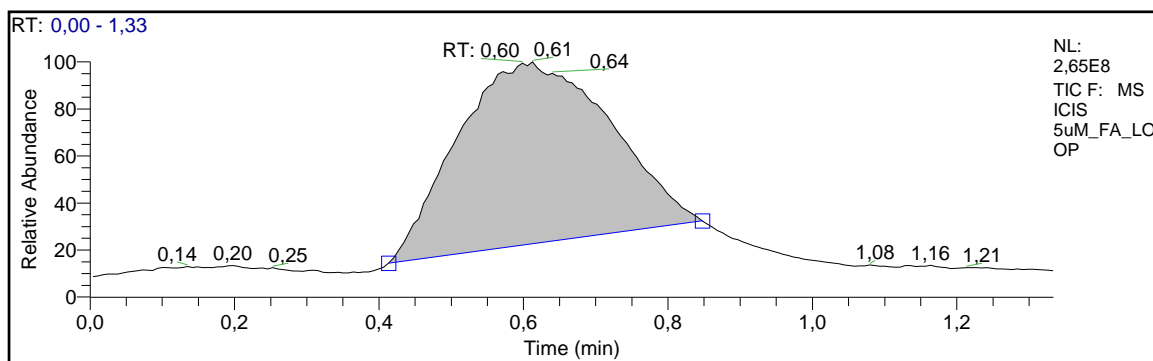
5uM_FA_LOOP #158 RT: 1,09 AV: 1 NL: 1,49E6
T: -p ESI Full ms [80,00-250,00]



Slika 4.3-25. ESI-MS spektar ftalne kiseline; $c = 5.00 \mu\text{M}$, rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod.

Ftalna kiselina pod datim uslovima jonizacije nije pokazala dekarboksilaciju (gubitak CO_2), niti tendenciju za građenje anjonskih adukta s prisutnim jonskim i neutralnim vrstama matriksa.

MS/MS spektar osnovnog-jona $[M-H]^- m/z$ 165 na $E_{\text{coll}} = 30\%$ pokazuje da u ESI izvoru u negativnom modu dolazi do dekarboksilacije hidrogenftalata do benzoata i usled čega se javlja osnovni *daughter*-jon m/z 121, a daljim gubitkom CO_2 nastaje daleko manje zastupljen karbanjon $[\text{C}_6\text{H}_5]^- m/z$ 77, energetski stabilizovan delokalizacijom π -elektrona.



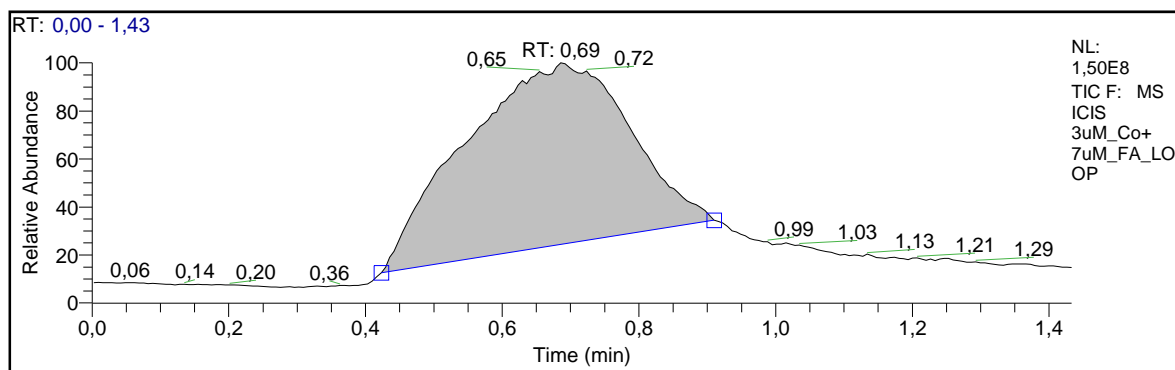
Slika 4.3-26. ESI-MS LOOP-hromatogram ftalne kiseline (bez prisustva metala); $c = 5.00 \mu\text{M}$, rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizicioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-13. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 164 – 166, u zavisnosti od koncentracije ftalne kiseline. Vreme LOOP-hromatogam analize 90 sekundi.

Koncentracija benzoeve kiseline (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	I merenje	18.73	20.70
	II merenje	19.63	
	III merenje	23.74	
3	I merenje	61.21	59.93
	II merenje	58.09	
	III merenje	60.49	
5	I merenje	89.51	85.27
	II merenje	84.81	
	III merenje	81.49	
7	I merenje	115.47	119.27
	II merenje	111.29	
	III merenje	131.05	
9	I merenje	175.88	178.39
	II merenje	170.11	
	III merenje	189.18	

A. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Co(II) – ftalna kiselina

Snimanje LOOP-hromatograma sistema M(II) – ftalna kiselina nastavljeno je pri istim uslovima kao i kod LOOP-hromatograma monokomponentnog sistema ftalne kiseline u metanol/vodenom rastvoru.

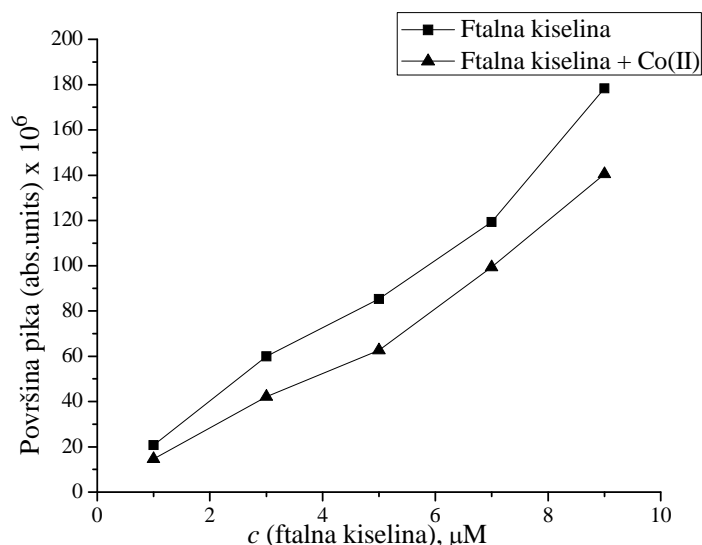


Slika 4.3-27. ESI-MS LOOP-hromatogram ftalne kiseline ($c = 7.00 \mu\text{M}$) i kobalta ($c = 3.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-14. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 164 – 166, u zavisnosti od koncentracije ftalne kiseline i Co(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija ftalne kiseline (μM)	Koncentracija Co(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	15.97	14.66
		II merenje	13.22	
		III merenje	14.79	
3	7	I merenje	42.76	42.19
		II merenje	43.03	
		III merenje	40.78	
5	5	I merenje	55.34	62.63
		II merenje	79.88	
		III merenje	52.67	
7	3	I merenje	98.39	99.35
		II merenje	102.21	
		III merenje	97.45	
9	1	I merenje	137.21	140.50
		II merenje	141.19	
		III merenje	143.10	

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{FK}} = 741.69$. Dobijena prava $y = -0.968 + 18.736x$ pokazuje relativno dobru linearnost sa koeficijetnom korelacije $R^2 = 0.98879$ u primenjenom opsegu koncentracija ftalne kiseline od 1 do $9 \mu\text{M}$.



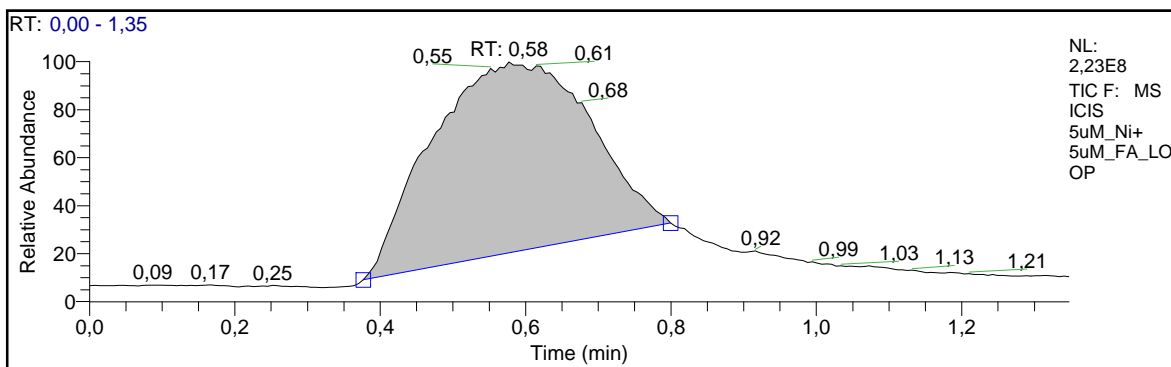
Slika 4.3-28. Odnos koncentracije ftalne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma ftalne kiseline (■) i ftalne kiseline u prisustvu kobalta (▲) za opseg m/z 164 – 166; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod eksperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Co-FK}} = 574.93$. Dobijena prava $y = -5.344 + 15.442x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija ftalne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.90140$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 15.42 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Co(II) je 15.42% manja od analogne površine za ftalnu kiselinu bez prisustva kobalta, što ukazuje na relativno dobru koordinacionu interakciju ftalne kiseline i Co(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

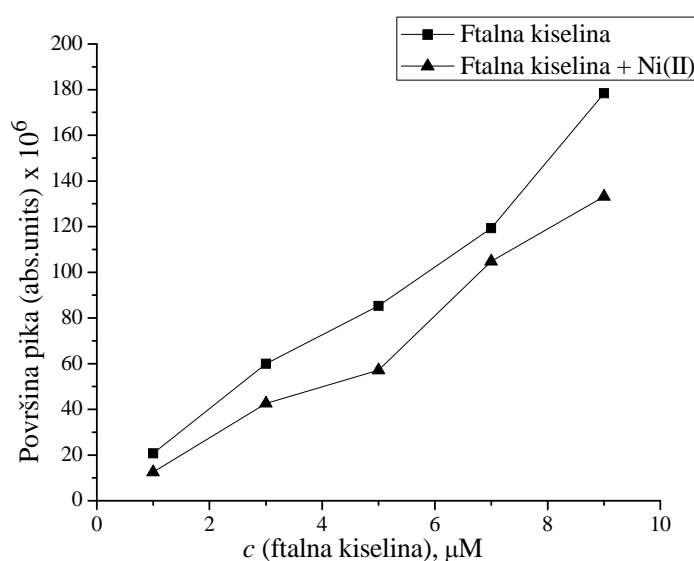
B. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Ni(II) – ftalna kiselina



Slika 4.3-29. ESI-MS LOOP-hromatogram ftalne kiseline ($c = 5.00 \mu\text{M}$) i nikla ($c = 5.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-15. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 164 – 166, u zavisnosti od koncentracije ftalne kiseline i Ni(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogam analize 90 sekundi.

Koncentracija ftalne kiseline (μM)	Koncentracija Ni(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	14.29	12.46
		II merenje	14.04	
		III merenje	9.05	
3	7	I merenje	48.13	42.55
		II merenje	38.00	
		III merenje	41.52	
5	5	I merenje	60.48	57.08
		II merenje	63.83	
		III merenje	46.93	
7	3	I merenje	128.68	104.83
		II merenje	97.99	
		III merenje	87.82	
9	1	I merenje	124.93	133.13
		II merenje	148.32	
		III merenje	126.14	



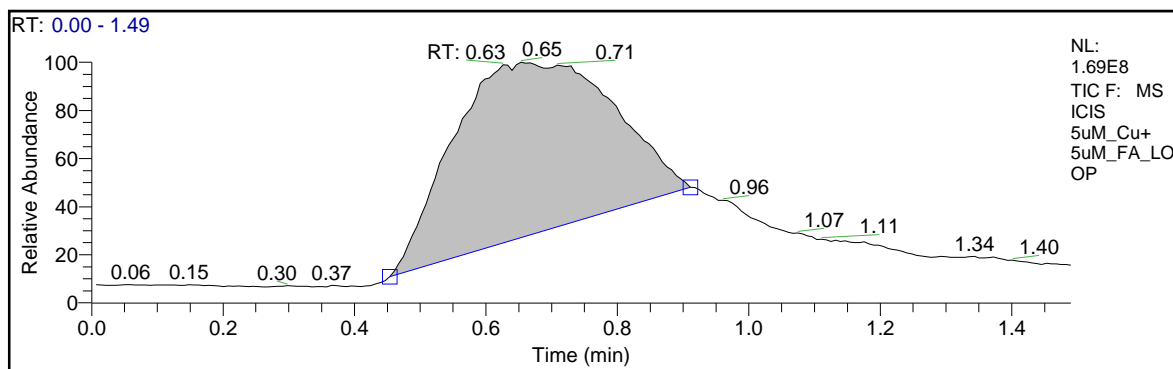
Slika 4.3-30. Odnos koncentracije ftalne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma ftalne kiseline (■) i ftalne kiseline u prisustvu nikla (▲) za opseg m/z 164 – 166; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Ni-FK}} = 560.08$. Dobijena prava $y = -5.895 + 15.181x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija ftalne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.98873$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 24.49 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Ni(II) je 24.49% manja od analogne površine za ftalnu kiselinu bez prisustva nikla, što ukazuje na relativno dobru koordinacionu interakciju ftalne kiseline i Ni(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

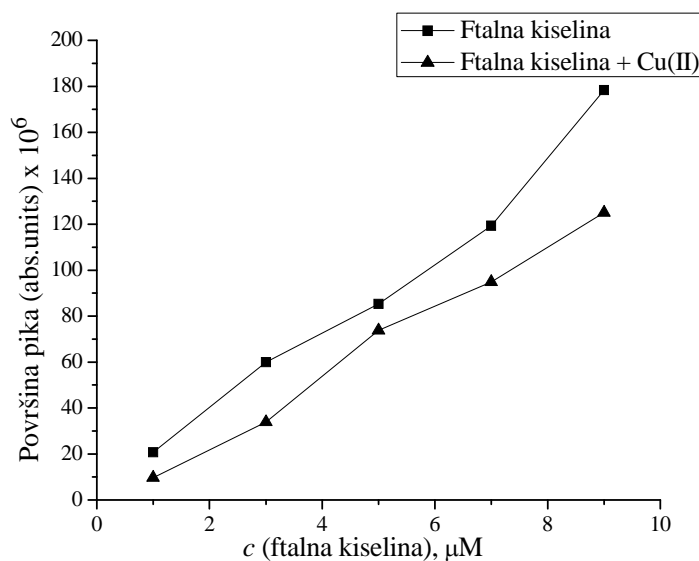
C. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Cu(II) – ftalna kiselina



Slika 4.3-31. ESI-MS LOOP-hromatogram ftalne kiseline ($c = 5.00 \mu\text{M}$) i bakra ($c = 5.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-16. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 164 – 166, u zavisnosti od koncentracije ftalne kiseline i Cu(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija ftalne kiseline (μM)	Koncentracija Cu(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	11.31	9.68
		II merenje	10.50	
		III merenje	7.23	
3	7	I merenje	31.79	33.86
		II merenje	38.50	
		III merenje	31.29	
5	5	I merenje	71.47	73.82
		II merenje	85.38	
		III merenje	64.61	
7	3	I merenje	94.70	94.92
		II merenje	98.43	
		III merenje	91.63	
9	1	I merenje	129.62	125.05
		II merenje	103.84	
		III merenje	141.69	



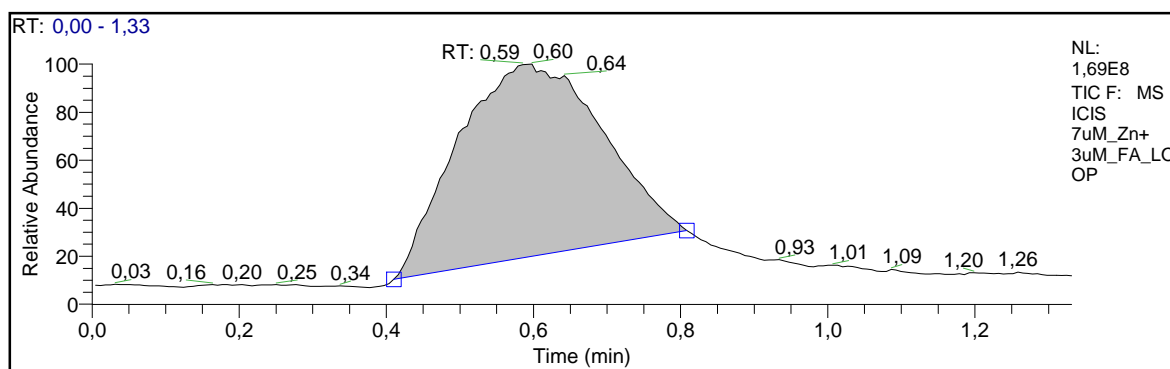
Slika 4.3-32. Odnos koncentracije ftalne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma ftalne kiseline (■) i ftalne kiseline u prisustvu bakra (▲) za opseg m/z 164 – 166; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Cu-FK}} = 468.40$. Dobijena prava $y = -17.277 + 14.590x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija ftalne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.97539$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 36.85 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Cu(II) je 36.85 % manja od analogne površine za ftalnu kiselinu bez prisustva bakra, što ukazuje na relativno dobru koordinacionu interakciju ftalne kiseline i Cu(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

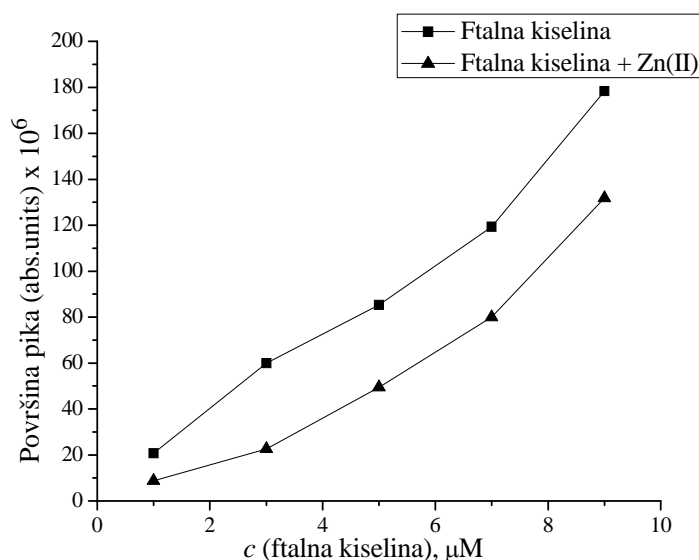
D. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Zn(II) – ftalna kiselina



Slika 4.3-33. ESI-MS LOOP-hromatogram ftalne kiseline ($c = 3.00 \mu\text{M}$) i cinka ($c = 7.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-17. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 164 – 166, u zavisnosti od koncentracije ftalne kiseline i Zn(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija ftalne kiseline (μM)	Koncentracija Zn(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	7.69	8.81
		II merenje	8.91	
		III merenje	9.83	
3	7	I merenje	27.75	22.65
		II merenje	21.44	
		III merenje	18.76	
5	5	I merenje	50.37	49.58
		II merenje	50.79	
		III merenje	47.58	
7	3	I merenje	74.11	79.96
		II merenje	80.23	
		III merenje	85.54	
9	1	I merenje	126.22	131.81
		II merenje	130.57	
		III merenje	138.64	



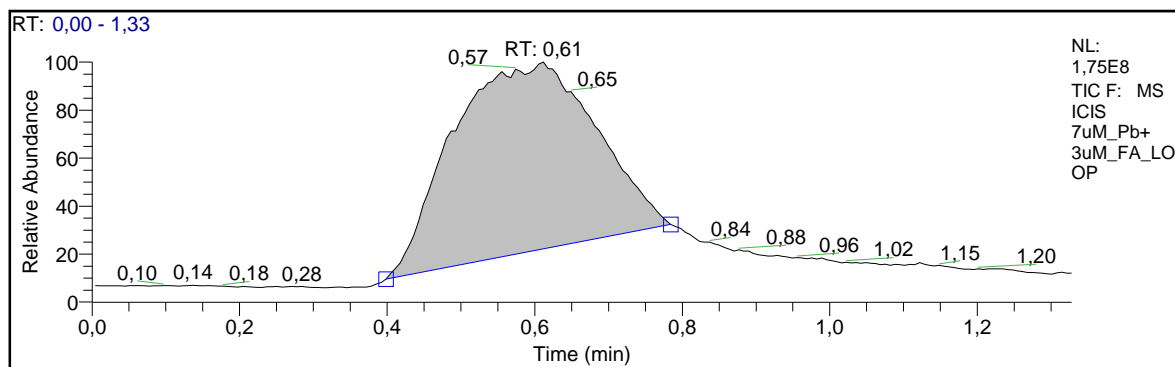
Slika 4.3-34. Odnos koncentracije ftalne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma ftalne kiseline (■) i ftalne kiseline u prisustvu cinka (▲) za opseg m/z 164 – 166; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod eksperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Zn-FK}} = 539.73$. Dobijena prava $y = -5.484 + 15.165x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija ftalne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.99627$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 27.23 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Zn(II) je 15.42% manja od analogne površine za ftalnu kiselinu bez prisustva cinka, što ukazuje na relativno dobru koordinacionu interakciju ftalne kiseline i Zn(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

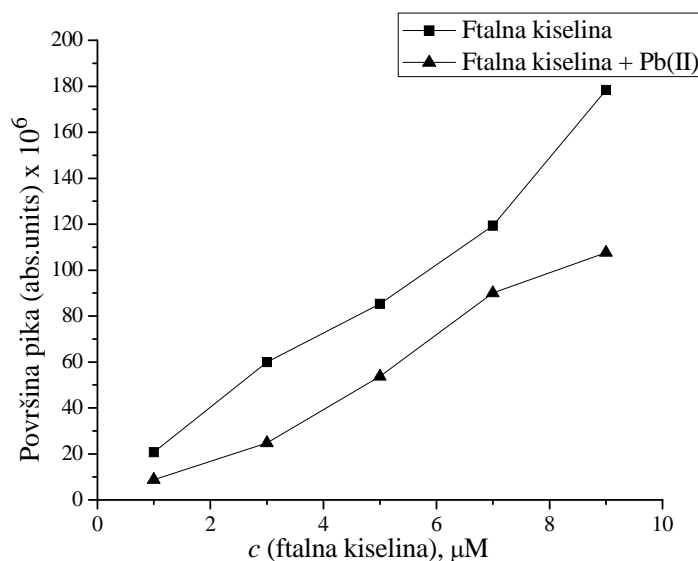
E. Rezultati ESI-MS ispitivanja interakcije Pb(II) – ftalna kiselina



Slika 4.3-35. ESI-MS LOOP-hromatogram ftalne kiseline ($c = 3.00 \mu\text{M}$) i olova ($c = 7.0 \mu\text{M}$), rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod, $\text{flow rate} = 20 \mu\text{L min}^{-1}$.

Tabela 4.3-18. Površine ESI-MS LOOP-hromatogramskih pikova za opseg m/z 164 – 166, u zavisnosti od koncentracije ftalne kiseline i Pb(II). Površine su date u apsolutnim jedinicama ($\times 10^6$) Xcalibur software-a. Vreme LOOP-hromatogram analize 90 sekundi.

Koncentracija ftalne kiseline (μM)	Koncentracija Pb(II) (μM)	Broj merenja	Površina pika (abs. units), $\times 10^6$	Srednja vrednost
1	9	I merenje	7.65	8.79
		II merenje	8.88	
		III merenje	9.85	
3	7	I merenje	25.46	24.84
		II merenje	21.41	
		III merenje	27.65	
5	5	I merenje	51.55	53.75
		II merenje	59.59	
		III merenje	50.11	
7	3	I merenje	85.13	89.98
		II merenje	99.97	
		III merenje	84.84	
9	1	I merenje	112.26	107.60
		II merenje	105.64	
		III merenje	104.90	



Slika 4.3-36. Odnos koncentracije ftalne kiseline i površine pika ESI-MS LOOP-hromatograma ftalne kiseline (■) i ftalne kiseline u prisustvu olova (▲) za opseg m/z 164 – 166; rastvarač $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$, negativan jonizacioni mod

Integral ispod ekperimentalno dobijenih tačaka ima površinu $P_{\text{Pb-FK}} = 455.93$. Dobijena prava $y = -8.698 + 13.138x$ pokazuje, za uslove ESI-MS, dobru linearnost u primenjenom opsegu koncentracija ftalne kiseline od 1 do 9 μM , sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0.99139$. Relativna razlika površina izražena je kao:

$$\Delta P_{\%} = 38.53 \%$$

Površina očitana sa dijagrama u prisustvu Pb(II) je 38.53% manja od analogne površine za ftalnu kiselinu bez prisustva olova, što ukazuje na značajnu koordinacionu interakciju ftalne kiseline i Pb(II) u intervalu ispitivanih koncentracija.

4.3.4. Uporedni pregled eksperimentalnih rezultata ESI-MS ispitivanja

Preliminarna ESI-MS ispitivanja rastvora liganda u *flow injection* unosu uzorka su pokazala da je potrebno odabrati negativan polaritet ESI izvora zbog jonizacionih karakteristika molekula, odnosno zbog prisustva O-donor atoma u –OH i –COOH grupama koji imaju tendenciju deprotonizacije. Dobijeni ESI-MS spektri ispitivanih liganda pokazuju dobru saglasnost sa njihovom molekulskom strukturom i mogu se dovesti u korelaciju sa njihovim karakteristikama.

Poređenjem izračunatih površina ESI-MS LOOP-hromatograma dobijenih analizom monokomponentnih serija i odgovarajućih serija binarnih sistema, utvrđeno je postojanje interakcije između ispitivanog metalnog jona i liganda. Treba naglasiti da se, iz različitih fundamentalnih i metodoloških razloga, promene površine LOOP pikova mogu tretirati kao validne samo u relativnom odnosu, to jest u okviru ispitivanja jednog sistema M(II) – ligand, pri identičnim uslovima ESI izvora, jonske optike i MS analizatora, kao i pri ekvivalentnim uslovima pH, jonske sile, rastvarača itd.

U tabeli 4.3-19. prikazana je serija ispitivanih liganada sa vrednostima površina ispod eksperimentalno dobijenih tačaka, prilikom određivanja površina LOOP-hromatograma, kako za monokomponentne sisteme liganda, tako i za binarne sisteme M(II) – ligand, kao i vrednosti razlike površina. Površine su date u apsolutnim bezdimenzionalnim jedinicama *Xcalibur* programa (*count-second units*).

Tabela 4.3-19. Površine ispod kriva dobijenih pomoću eksperimentalno dobijenih tačaka vrednosti površina LOOP-hromatograma za čiste ligande i sisteme M(II) – ligand, P; razlika površina, $P_L - P_{M(II)-L}$; razlika površina izražena u %, ΔP (%).

	Bez metala	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Benzoeva kiselina						
Površina (P_{BK})	105.12					
Površina ($P_{M(II)-BK}$)		99.25	98.51	84.40	98.88	82.26
$P_{BK} - P_{M(II)-BK}$		5.87	6.61	20.72	6.24	22.86
ΔP (%)		5.58	6.29	19.71	5.94	21.75
Salicilna kiselina						
Površina (P_{SK})	126.30					
Površina ($P_{M(II)-SK}$)		108.46	102.90	76.13	99.23	77.14
$P_{SK} - P_{M(II)-SK}$		17.84	23.40	50.17	27.07	49.16
ΔP (%)		14.12	18.53	39.72	21.43	38.92
Ftalna kiselina						
Površina (P_{FK})	741.69					
Površina ($P_{M(II)-FK}$)		574.93	560.08	468.4	539.73	455.93
$P_{FK} - P_{M(II)-FK}$		166.76	181.61	273.29	201.96	285.76
ΔP (%)		22.48	24.49	36.85	27.23	38.53

Parametar razlike, $\Delta P\%$, predstavlja relativnu meru interakcije M(II) jona i ispitivanih liganada. Smatra se da sistem sa najmanjom $\Delta P\%$ vrednošću ima najmanju interakciju, a najveća $\Delta P\%$ vrednost ukazuje da je u binarnom sistemu interakcija najjača.

Linearno fitovanje vršeno za monokomponentne i binarne sisteme je prema koeficijentu determinacije R^2 pokazalo zadovoljavajuću linearnost u okvirima tačnosti i preciznosti koje se mogu očekivati u praktičnoj primeni ESI-MS tehnike. Najmanju

linearnost je pokazala kvantifikacija sistema Zn(II) – ftalna kiselina sa $R^2 = 0.97539$, dok je većina ostalih sistema pokazala bolju determinaciju, do $R^2 = 0.99$.

Tabela 4.3-20. Redosledi M(II) jona, odnosno ispitivanih sistema M(II) – ligand, prema rastućoj vrednosti $\Delta P_{\%}$

Benzoeva kiselina		Salicilna kiselina		Ftalna kiselina	
M(II)	$\Delta P_{\%}$	M(II)	$\Delta P_{\%}$	M(II)	$\Delta P_{\%}$
Co(II)	5.58	Co(II)	14.12	Co(II)	22.48
Zn(II)	5.94	Ni(II)	18.53	Ni(II)	24.49
Ni(II)	6.29	Zn(II)	21.43	Zn(II)	27.23
Cu(II)	19.71	Cu(II)	29.72	Cu(II)	36.85
Pb(II)	21.75	Pb(II)	38.92	Pb(II)	38.53

Najmanja vrednost $\Delta P_{\%} = 5.58\%$ za sistem Co(II) – benzoeva kiselina se može objasniti činjenicom da jonizovana benzoeva kiselina, sa jednom karboksilnom grupom u molekulu, nema sposobnost građenja kompleksa velike stabilnosti sa M(II) jonima. Benzoeva kiselina je u odnosu na salicilnu i ftalnu kiselinu slabija kiselina ($pK_a = 4.21$), što znači da u metanol/vodenom matriksu ima najizraženiju tendenciju vezivanja H_3O^+ jona na konjugovani anjon (benzoat) koji ima ligandna svojstva. Kako ligandi igraju ulogu baze, a joni metala kiseline, u rastvoru koji sadrži vodu može doći do konkurencije između protona i jona M(II) u odnosu na ligand. Ukoliko je uzajamno dejstvo između protona i liganda jako, dolazi do protonovanja liganda, što smanjuje koordinacionu interakciju sa M(II).

Salicilna kiselina $pK_{a1} = 2.97$ i ftalna kiselina $pK_{a1} = 2.98$ imaju nešto veće vrednosti konstante kiselosti (DEAN, 1992) što im omogućava jaču interakciju sa M(II) jonima u ispitivanim M(II) – ligand sistemima. Kako je u ispitivanim sistemima rastvarač bila smeša metanola i vode u odnosu 80:20, navedene konstante kiselosti su oko 6 – 10 puta manje, usled manje baznosti metanola u odnosu na vodu. Međutim, i pored smanjenja, relativni odnos nije poremećen.

Hidroksilna grupa u *orto*-položaju kod salicilne kiseline svojim *+R* efektom slabi aciditet susedne $-COOH$ grupe, dok svojim jakim *-I* efektom smanjuje elektronsku gustinu karboksilne grupe i tako favorizuje deprotonizaciju. Prisustvo intramolekulskih vodoničnih veza utiče na stabilizaciju anjona i to kako kod salicilne, tako i kod ftalne kiseline.

Usled prisustva karboksilatnog anjona benzoatni anjon se smatra bidentatnim ligandom. Međutim, kako ispitivani metalni joni imaju veći efektivni jonski radijus ovakve četvoroatomske ciklične strukture nisu značajnije zastupljene, tako da se u ispitivanim sistemima benzoeva kiselina može smatrati monodentatnim ligandom.

Salicilatni, ftalatni i hidrogenftalatni jon predstavljaju izraženije bidentatne ligande i imaju mogućnost stvaranja petočlanih i šestočlanih prstenova sa M(II), što dalje utiče na stabilizaciju oktaedarskog ligandnog polja u koordinacionoj sferi jona metala. Prisustvo

–OH grupe kod salicilne kiseline u *orto*-položaju utiče na povećanje jačine interakcije sa M(II) jonima u odnosu na benzoevu kiselinu. Međutim, dalja deprotonizacija –OH grupe je prisutna u manjoj meri ($pK_{a2} \approx 13,80$), pa je stoga malo verovatno da se može nagraditi takva struktura. Uticaj –OH grupe se najviše ogleda u stabilizaciji strukture, što potvrđuje i veća $\Delta P\%$ kod sistema M(II) – salicilna kiselina u odnosu na sistem M(II) – benzoeva kiselina.

Ftalna kiselina sa dve –COOH grupe u *orto*-položaju podleže dvostepenoj deprotonizaciji, tako da se u zavisnosti od pH rastvora može javiti i kao monodentatni i kao bidentatni ligand. U odnosu na ispitivane sisteme sa benzoevom i salicilnom kiselinom, najveća vrednost $\Delta P\%$ se javlja u sistemima sa ftalnom kiselinom, što ukazuje na veću jačinu interakcije M(II) jona sa ftalnom kiselinom.

4.4. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama

Rezultati određivanja jačine interakcije između ispitivanih M(II) jona i huminske kiseline, kao i njenih model supstanci, izračunati na osnovu jednačina (2.3-9.) i (2.3-10.) dati su tabelama 4.4-1. do 4.4-25. Na osnovu količine jona metala koji je ostao u rastvoru i količine metala koji se vezao za smolu, izračunati su distribicioni koeficijenti svakog ispitivanog metala na osnovu jednačina 2.3-1 i 2.3-2. Izvršeno je izračunavanje distribucionog koeficijenta za ispitivane rastvore metala bez prisustva organskog liganda, D_0 , i u prisustvu organskog liganda, D . Sva ispitivanja su vršena na istoj pH vrednosti od 4.0 i pri konstantnoj jonskoj jačini $I = 0.01$.

4.4.1. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom

Na osnovu distribucionih koeficijenata izračunata je jačina vezivanja metalnog jona i huminske kiseline u rastvorima pod određenim eksperimentalnim uslovima. U tabelama 4.4-1. do 4.4-5. dati su pored izračunatih distribucionih koeficijenata i vrednosti nagiba i isečka, dobijenih linearnim fitovanjem prave grafika zavisnosti logaritma odnosa distribucionih koeficijenata D i D_0 od $\log c_L$. Takođe, u tabelama je dat i pretpostavljen molaski odnos između metala i liganda na osnovu vrednosti nagiba dobijenih prava.

Tabela 4.4-1. Jačina vezivanja Co(II) jona sa huminskom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Co(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{HK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	61.14	786.67						
	5	50.36	507.25	-0.26	0.80	1.11	0.98948	2.04	1:1
	10	46.46	433.88	-0.09				1.91	
	15	41.78	358.81	0.08				1.90	
0	66.58	996.11							
10	5	59.04	720.70	-0.42	0.81	1.33	0.99921	1.88	1:1
	10	54.81	606.44	-0.19				1.81	
	15	51.00	520.41	-0.04				1.78	
	0	71.55	1257.68						
15	5	63.13	856.24	-0.33	0.98	1.93	0.99872	1.97	1:1
	10	57.11	665.68	-0.05				1.95	
	15	51.21	524.73	0.15				1.97	
	0	72.51	1318.51						
20	5	64.55	910.24	-0.35	1.10	2.23	0.99210	1.95	1:1
	10	57.63	679.94	-0.03				1.97	
	15	48.04	462.19	0.27				2.09	
	0								

Tabela 4.4-2. Jačina vezivanja Ni(II) jona sa huminskom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Ni(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{HK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	12.48	71.30						
	5	6.94	37.29	-0.04	0.96	2.15	0.99456	2.26	1:1
	10	4.84	25.43	0.26				2.26	
	15	4.10	21.38	0.37				2.19	
0	16.09	95.88							
10	5	9.75	54.02	-0.11	1.04	2.39	0.99974	2.19	1:1
	10	6.89	37.00	0.20				2.20	
	15	5.17	27.26	0.40				2.22	
15	0	14.86	87.27						
	5	8.91	48.89	-0.11	0.75	2.25	0.98699	2.20	1:1
	10	7.08	38.10	0.11				2.11	
	15	5.23	27.57	0.34				2.16	
0	14.25	83.09							
20	5	8.58	46.90	-0.11	0.80	2.36	0.98655	2.19	1:1
	10	6.75	36.16	0.11				2.11	
	15	4.88	25.65	0.35				2.17	

Tabela 4.4-3. Jačina vezivanja Cu(II) jona sa huminskom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Cu(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{HK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	58.52	705.40						
	5	49.28	485.80	-0.35	0.85	2.13	0.98168	1.96	1:1
	10	27.00	184.93	0.45				2.45	
	15	20.84	131.63	0.64				2.46	
0	59.50	734.57							
10	5	41.16	349.76	0.04	1.21	2.75	0.99444	2.34	1:1
	10	27.98	194.25	0.44				2.44	
	15	20.56	129.41	0.67				2.49	
15	0	57.21	668.41						
	5	40.12	335.00	0.00	1.09	2.50	0.99982	2.30	1:1
	10	30.25	216.85	0.32				2.32	
	15	23.67	155.05	0.52				2.34	
0	58.45	703.37							
20	5	39.90	331.95	0.05	0.92	2.30	0.99944	2.35	1:1
	10	30.38	218.18	0.35				2.35	
	15	25.25	168.90	0.50				2.32	

Tabela 4.4-4. Jačina vezivanja Zn(II) jona sa huminskom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Zn(II)}$ ($mg\ dm^{-3}$)	$C_{HK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	31.04	225.06						
	5	18.74	115.31	-0.02	0.83	2.24	0.99920	2.28	1:1
	10	14.46	84.52	0.22				2.22	
	15	11.02	61.92	0.42				2.24	
10	0	35.63	276.76						
	5	23.01	149.43	-0.07	1.15	2.68	0.99979	2.23	1:1
	10	16.13	96.16	0.27				2.27	
	15	11.91	67.60	0.49				2.31	
15	0	40.95	346.79						
	5	26.57	180.89	-0.04	1.04	2.65	0.99781	2.26	1:1
	10	19.53	121.38	0.27				2.27	
	15	14.34	83.70	0.50				2.32	
20	0	45.65	419.96						
	5	31.69	231.90	-0.09	0.89	2.63	0.96971	2.21	1:1
	10	25.67	172.68	0.16				2.16	
	15	16.73	100.42	0.50				2.33	

Tabela 4.4-5. Jačina vezivanja Pb(II) jona sa huminskom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Pb(II)}$ ($mg\ dm^{-3}$)	$C_{HK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	52.56	553.96						
	5	29.40	208.22	0.22	1.07	3.46	0.93662	2.52	1:1
	10	24.20	159.63	0.39				2.39	
	15	14.00	81.40	0.76				2.59	
10	0	50.24	504.82						
	5	24.68	163.83	0.32	0.83	2.40	0.99557	2.62	1:1
	10	18.40	112.75	0.54				2.54	
	15	13.80	80.05	0.72				2.55	
15	0	53.04	564.74						
	5	23.48	153.42	0.43	0.82	2.55	0.98954	2.73	1:1
	10	17.61	106.89	0.63				2.63	
	15	12.67	72.54	0.83				2.66	
20	0	53.72	580.38						
	5	25.59	171.95	0.38	1.20	3.07	0.98046	2.68	1:1
	10	18.82	115.92	0.60				2.60	
	15	12.10	68.83	0.87				2.70	

U svakom od ispitivanih sistema uočeno je smanjenje procenta metala vezanog za smolu sa povećanjem koncentracije huminske kiseline. Ovo se može objasniti time da sa povećanjem koncentracije huminske kiseline, raste i broj vezivnih mesta, pa samim tim se i više metalnih jona veže za huminsku kiselinu u rastvoru. Najveća razlika u procentu vezanog metala za smolu sa i bez prisustva liganda uočena je kod ispitivanog sistema Pb(II) – huminska kiselina. Na osnovu izračunatih vrednosti za $\log \beta_{mn}$, izvodi se zaključak da je i shodno najvećoj razlici vezivanja za smolu u prisustvu i odsustvu liganda, u procentima, najveća vrednost $\log \beta_{mn}$ dobijena za sistem Pb(II) – huminska kiselina. Vrednosti nagiba ~ 1 , koji prema Šubertovoj metodi pokazuju sastav nagrađenog

kompleksa, pokazuju da svi ispitivani metali sa huminskom kiselinom pri datim eksperimentalnim uslovima grade mononuklearne komplekse.

4.4.2. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa benzoevom kiselinom

U tabelama 4.4-6. do 4.4-10. koje prikazuju rezultate ispitivanja jačine interakcije ispitivanih M(II) jona sa benzoevom kiselinom, pored procenta metala vezanog za smolu i distribucionih koeficijenata prikazane su i vrednosti nagiba i isečka dobijenih linearnim fitovanjem prava sa grafika zavisnosti $\log(D_0/D-1)$ i $\log c_{BA}$.

U svim ispitivanim sistemima uočava se smanjenje procenta metala vezanog za smolu sa povećanjem koncentracije kiseline, što je kao i kod huminske kiseline, očekivano usled povećanja broja vezivnih mesta, odnosno u slučaju benzoeve kiseline, povećanjem broja karboksilnih grupa.

Uočavajući da je vrednost nagiba za sistem Co(II) – benzoeva kiselina kada je koncentracija Co(II) jona u rastvoru 5 mg dm^{-3} jednaka jedinici, a da za ostale ispitivane sisteme sa povećanom koncentracijom Co(II) jona vrednost nagiba opada na blizu 0.5, može se pretpostaviti da Co(II) pri nižim koncentracijama sa benzoevom kiselinom gradi mononuklearne komplekse u odnosu 1:1, ali da pri višim koncentracijama, takođe gradi mononuklearne komplekse, ali u odnosu 1:0.5.

Tabela 4.4-6. Jačina vezivanja Co(II) jona sa benzoevom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Co(II)}$ (mg dm^{-3})	$C_{BK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	61.14	786.67						
	5	60.72	772.91	-1.75	1.00	0.56	0.99945	0.55	1:1
	10	60.28	758.81	-1.44				0.56	
	15	59.90	746.88	-1.27				0.55	
0	66.58	996.11							
10	5	61.10	785.35	-0.57	0.47	0.51	0.99364	0.58	1:0.5
	10	59.51	734.87	-0.45				0.55	
	15	57.79	684.55	-0.34				0.57	
15	0	71.55	1257.68						
	5	66.55	994.62	-0.58	0.73	0.57	0.99868	0.57	1:0.5
	10	64.53	909.51	-0.42				0.58	
	15	62.69	840.00	-0.30				0.61	
0	72.51	1318.51							
20	5	68.38	1081.03	-0.66	0.60	0.71	0.98370	0.49	1:0.5
	10	66.93	1012.13	-0.52				0.48	
	15	64.80	920.45	-0.36				0.55	

Tabela 4.4-7. Jačina vezivanja Ni(II) jona sa benzoovom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Ni(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{BK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	12.48	71.30						
	5	8.00	43.48	-0.19	0.56	1.01	0.99401	0.96	1:0.5
	10	6.96	37.40	-0.04				0.96	
	15	6.02	32.03	0.09				1.00	
0	16.09	95.88							
10	5	11.04	62.05	-0.26	0.53	0.98	0.99691	0.89	1:0.5
	10	9.41	51.94	-0.07				0.93	
	15	8.67	47.47	0.01				0.92	
15	0	14.86	87.27						
	5	9.93	55.10	-0.23	0.48	0.86	0.97704	0.92	1:0.5
	10	9.09	50.01	-0.13				0.87	
	15	7.99	43.40	0.00				0.92	
0	14.25	83.09							
20	5	9.45	52.15	-0.23	0.46	0.84	0.96425	0.92	1:0.5
	10	8.51	46.51	-0.10				0.90	
	15	8.02	43.57	-0.04				0.87	

Imajući u vidu da benzoeva kiselina u svojoj strukturi sadrži jednu karboksilnu grupu, i da je pri pH vrednosti 4.0 na kojoj je vršeno ispitivanje delimično suzbijena deprotonizacija, benzoeva kiselina se može smatrati monodentatnim ligandom, pa je zbog toga prilikom izračunavanja jačine interakcije primenjena klasična Šubertova metoda, a samim tim i vrednost nagiba ~ 0.5 protumačena u smislu stehiometrijskog sastava kompleksa kao 1:0.5, a ne 2:1.

Vrednosti nagiba za ispitivane sisteme Ni(II) – benzoeva kiselina se kreću ~ 0.5 , pa se kao i kod sistema sa Co(II) jonom, vrednost nagiba tumači u smislu stehiometrijskog odnosa 1:0.5.

Tabela 4.4-8. Jačina vezivanja Cu(II) jona sa benzoovom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Cu(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{BK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	58.52	705.40						
	5	53.70	579.91	-0.66	1.02	1.67	0.99060	1.64	1:1
	10	50.40	508.06	-0.41				1.59	
	15	45.65	419.96	-0.17				1.66	
0	59.50	734.57							
10	5	54.63	602.05	-0.66	0.97	1.57	0.99605	1.64	1:1
	10	51.19	524.38	-0.40				1.60	
	15	47.09	445.00	-0.19				1.64	
15	0	57.21	668.41						
	5	51.67	534.55	-0.60	0.86	1.37	0.99418	1.70	1:1
	10	48.50	470.87	-0.38				1.62	
	15	44.68	403.83	-0.18				1.64	
0	58.45	703.37							
20	5	53.72	580.38	-0.67	1.03	1.38	0.99504	1.63	1:1
	10	47.90	459.69	-0.28				1.72	
	15	42.35	367.30	-0.04				1.79	

Tabela 4.4-9. Jačina vezivanja Zn(II) jona sa benzoovom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Zn(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{BK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	31.04	225.06						
	5	29.96	213.88	-1.28	1.01	1.05	0.99955	1.02	1:1
	10	28.88	203.04	-0.96				1.04	
	15	27.98	194.25	-0.80				1.02	
0	35.63	276.76							
10	5	34.48	263.13	-1.29	1.31	1.72	0.98767	1.02	1:1
	10	33.32	249.85	-0.97				1.03	
	15	31.07	225.37	-0.64				1.18	
	0	40.95	346.79						
15	5	39.90	331.95	-1.35	1.38	1.83	0.99984	0.95	1:1
	10	38.37	311.25	-0.94				1.06	
	15	36.53	287.73	-0.69				1.14	
	0	45.65	419.96						
20	5	44.59	402.28	-1.36	1.18	1.37	0.99993	0.94	1:1
	10	43.33	382.22	-1.01				0.99	
	15	41.96	361.40	-0.79				1.03	
	0								

Tabela 4.4-10. Jačina vezivanja Pb(II) jona sa benzoovom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Pb(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{BK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	52.56	553.96						
	5	42.80	374.13	-0.32	1.05	2.08	0.97868	1.98	1:1
	10	37.80	303.86	-0.08				1.92	
	15	30.00	214.29	0.20				2.02	
0	50.24	504.82							
10	5	40.30	337.52	-0.30	0.78	1.48	0.98177	2.00	1:1
	10	36.60	288.64	-0.13				1.87	
	15	31.40	228.86	0.08				1.91	
	0	53.04	564.74						
15	5	42.80	374.13	-0.29	0.99	1.99	0.99868	2.01	1:1
	10	35.44	274.47	0.02				2.02	
	15	31.13	226.01	0.18				2.00	
	0	53.72	580.38						
20	5	44.42	399.60	-0.34	1.09	2.15	0.96562	1.96	1:1
	10	39.90	331.95	-0.13				1.87	
	15	31.00	224.64	0.20				2.02	
	0								

U ostalim ispitivanim sistemima vrednost nagiba je blizu 1, što po Šubertovoj metodi ukazuje na interakciju metalnih jona i benzoove kiseline u stehiometrijskom odnosu 1:1. Takođe, vrednosti isečka koje prema istoj metodi, odnosno jednačini 2.3-10., odgovaraju vrednostima konstante stabilnosti, pokazuju vrednosti vrlo približne vrednostima $\log \beta_{mn}$, izračunatim korišćenjem iste jednačine na osnovu stehiometrijskog odnosa primenom klasične Šubertove metode.

4.4.3. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa salicilnom kiselinom

Rezultati ispitivanja jačine interakcije između M(II) jona i salicilne kiseline dati su u tabelama 4.4-11. do 4.4-15. u vidu procenta metala vezanog za smolu (α_0), distribucionih koeficijenta (D_0 i D), nagiba, isečka i konstante stabilnosti ($\log \beta_{mn}$).

Imajući u vidu strukturu salicilne kiseline, odnosno uticaj –OH grupe u *orto*-položaju na kiselost karboksilne grupe, u vidu povećanja kiselosti i građenja stabilnijeg adukta sa ispitivanim M(II) jonima u odnosu na benzoovu kiselinu, vrednosti nagiba su u smislu stehiometrije kompleksa tumačene u skladu sa modifikovanom Šubertovom metodom koja se primenjuje za određivanje jačine interakcije kod polinuklearnih kompleksa. Vrednosti isečka ~ 0.5 su sada tumačene u smislu stehiometrije kompleksa kao 2:1, a vrednosti ~ 1.5 kao 2:3.

Vrednosti $\log \beta_{mn}$, koje odlikavaju jačinu interakcije M(II) – ligand pokazuju više vrednosti od onih dobijenih za sisteme sa benzoovom kiselinom, što znači da je interakcije između ispitivanih M(II) jona i salicilne kiseline veća u odnosu na jačinu njihove interakcije sa benzoovom kiselinom, što je u skladu sa strukturom kiselina i konstantama kiselosti (pK_a benzoeve kiseline $6.03 \cdot 10^{-5}$, pK_a salicilne kiseline $10.1 \cdot 10^{-5}$).

Tabela 4.4-11. Jačina vezivanja Co(II) jona sa salicilnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Co(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{SK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	61.14	786.67						
	5	57.06	664.42	-0.74	3.00	6.26	0.96724	6.17	1:3
	10	44.30	397.67	-0.01				6.37	
	15	39.50	326.45	0.15				6.15	
0	66.58	996.11							
10	5	32.13	236.70	0.51	0.64	1.98	0.99339	5.94	2:1
	10	28.53	199.59	0.60				5.74	
	15	24.83	165.16	0.70				5.59	
15	0	71.55	1257.68						
	5	43.49	384.75	0.36	0.42	1.32	0.99227	5.84	2:1
	10	41.05	348.22	0.42				5.65	
	15	38.33	310.72	0.48				5.50	
0	72.51	1318.51							
20	5	45.83	423.02	0.33	0.38	1.20	0.97171	5.74	2:1
	10	44.09	394.21	0.37				5.55	
	15	41.13	349.26	0.44				5.40	

Tabela 4.4-12. Jačina vezivanja Ni(II) jona sa salicilnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Ni(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{SK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	12.48	71.30						
	5	0.50	2.51	1.44	0.57	2.74	0.98860	6.07	2:1
	10	0.42	2.11	1.52				5.90	
	15	0.34	1.71	1.61				5.77	
10	0	16.09	95.88						
	5	0.49	2.46	1.58	0.5	2.74	0.99430	5.77	2:1
	10	0.39	1.96	1.68				5.59	
	15	0.35	1.76	1.73				5.47	
15	0	14.86	87.27						
	5	0.33	1.64	1.72	0.62	3.12	0.99230	5.59	2:1
	10	0.27	1.34	1.81				5.42	
	15	0.21	1.07	1.91				5.29	
20	0	14.25	83.09						
	5	0.31	1.58	1.71	0.52	0.92	0.99840	5.47	2:1
	10	0.26	1.30	1.80				5.29	
	15	0.22	1.10	1.87				5.17	

Tabela 4.4-13. Jačina vezivanja Cu(II) jona sa salicilnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Cu(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{SK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	58.52	705.40						
	5	54.76	605.22	-0.78	1.60	-0.20	0.99878	11.05	2:3
	10	51.52	531.35	-0.48				10.49	
	15	46.56	435.63	-0.21				10.08	
10	0	59.50	734.57						
	5	33.9	256.43	0.27	1.50	-0.28	0.99997	10.58	2:3
	10	26.75	182.59	0.48				10.01	
	15	21.46	136.62	0.64				9.61	
15	0	57.21	668.41						
	5	26.83	183.31	0.42	1.34	-0.12	0.99021	10.23	2:3
	10	23.31	151.95	0.53				9.71	
	15	14.37	83.88	0.84				9.34	
20	0	58.45	703.37						
	5	51.90	539.50	-0.52	1.81	-0.15	0.99364	10.42	2:3
	10	46.30	431.10	-0.20				9.85	
	15	42.75	373.36	-0.05				9.44	

Tabela 4.4-14. Jačina vezivanja Zn(II) jona sa salicilnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Zn(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{SK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	31.04	225.06						
	5	1.34	6.79	1.51	2.67	7.65	0.99920	6.11	1:2
	10	0.44	2.21	2.00				6.25	
	15	0.22	1.10	2.31				6.31	
10	0	35.63	276.76						
	5	1.12	5.66	1.68	2.14	6.61	0.99999	6.28	1:2
	10	0.48	2.41	2.06				6.31	
	15	0.26	1.30	2.32				6.32	
15	0	40.95	346.79						
	5	1.00	5.05	1.83	2.69	7.98	0.98459	6.43	1:2
	10	0.45	2.24	2.19				6.44	
	15	0.15	0.77	2.65				6.65	
20	0	45.65	419.96						
	5	1.15	5.82	1.85	2.69	8.00	0.97726	6.45	1:2
	10	0.55	2.74	2.18				6.43	
	15	0.18	0.88	2.68				6.68	

Tabela 4.4-15. Jačina vezivanja Pb(II) jona sa salicilnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Pb(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{SK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	52.56	553.96						
	5	34.96	268.76	0.03	1.24	-1.93	0.99026	11.41	2:3
	10	30.76	222.13	0.17				10.85	
	15	25.60	172.04	0.35				10.44	
10	0	50.24	504.82						
	5	35.00	269.23	-0.06	1.52	-1.31	0.99644	11.11	2:3
	10	30.00	214.29	0.13				10.55	
	15	24.80	164.89	0.31				10.14	
15	0	53.04	564.74						
	5	37.28	297.19	-0.05	1.82	-0.17	0.99970	10.18	2:3
	10	33.07	247.05	0.11				10.10	
	15	28.13	195.70	0.28				9.80	
20	0	53.72	580.38						
	5	38.44	312.22	-0.07	1.62	-0.56	0.99924	10.83	2:3
	10	37.10	294.91	-0.01				10.26	
	15	36.30	284.93	0.02				9.85	

Vrednosti isečka u slučaju polinuklearnih kompleksa ne pokazuju vrednosti približne vrednostima $\log \beta_{mn}$ izračunatim na osnovu jednačine primenom modifikovane Šubertove metode.

4.4.4. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa ftalnom kiselinom

Rezultati ispitivanja jačine interakcije ispitivanih M(II) jona sa ftalnom kiselinom, dati su u tabelama 4.4-16. do 4.4-20. U tabelama su date vrednosti procenta metala vezanog za smolu (α_0), vrednosti distribucionih koeficijenata (D_0 i D), nagiba, isečka, koeficijenta korelacije i konstante stabilnosti $\log \beta_{mn}$.

Kod svih ispitivanih sistema uočava se pad procenta količine metala vezanog za smolu sa povećanjem koncentracije ftalne kiseline.

Kod ispitivanih sistema kod kojih je vrednosti nagiba ~ 1 smatra se da ispitivani M(II) joni i ftalna kiselina reaguju pri datim koncentracijama i eksperimentalnim uslovima u odnosu 1:1, dok je u slučaju vrednosti nagiba ~ 0.5 pretpostavljena stehiometrija interakcije 1:0.5, kao i kod benzojeve kiseline.

Vrednosti isečka kod svih ispitivanih sistema imaju približne vrednosti izračunatim vrednostima $\log \beta_{mn}$ primenom jednačine za izračunavanje $\log \beta_{mn}$ pomoću klasične Šubertove metode.

Tabela 4.4-16. Jačina vezivanja Co(II) jona sa ftalnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Co(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{FK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	61.14	786.67						
	5	53.10	566.10	-0.41	0.96	1.79	0.98616	1.89	1:1
	10	48.66	473.90	-0.18				1.82	
	15	42.22	365.35	0.06				1.89	
10	0	66.58	996.11						
	5	58.87	715.66	-0.41	0.93	1.75	0.99780	1.89	1:1
	10	53.06	565.19	-0.12				1.88	
	15	49.56	491.28	0.01				1.84	
15	0	71.55	1257.68						
	5	64.53	909.51	-0.42	1.05	2.01	0.99977	1.88	1:1
	10	58.67	709.87	-0.11				1.89	
	15	53.30	570.66	0.08				1.90	
20	0	72.51	1318.51						
	5	65.73	958.79	-0.43	0.92	1.70	0.99989	1.88	1:1
	10	60.51	766.14	-0.14				1.86	
	15	56.45	647.97	0.01				1.84	

Tabela 4.4-17. Jačina vezivanja Ni(II) jona sa ftalnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Ni(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{FK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	71.30		0.91				71.30	
	5	43.95	-0.21	-0.41	2.02	0.99704	2.09	43.95	1:1
	10	33.96	0.04	-0.18			2.04	33.96	
	15	26.32	0.23	0.06			2.06	26.32	
0	95.88		0.98					95.88	
10	5	58.28	-0.19	-0.41	2.07	0.99936	2.11	58.28	1:1
	10	42.83	0.09	-0.12			2.09	42.83	
	15	32.88	0.28	0.01			2.11	32.88	
15	0	87.27		0.90				87.27	
	5	52.36	-0.18	-0.42	2.41	0.99222	2.12	52.36	1:1
	10	39.53	0.08	-0.11			2.08	39.53	
	15	28.32	0.32	0.08			2.14	28.32	
0	83.09		0.99					83.09	
20	5	52.03	-0.22	-0.43	2.07	0.99930	2.08	52.03	1:1
	10	37.26	0.09	-0.14			2.09	37.26	
	15	29.97	0.25	0.01			2.07	29.97	

Tabela 4.4-18. Jačina vezivanja Cu(II) jona sa ftalnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Cu(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{FK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	58.52	705.40						
	5	9.12	50.18	1.12	1.05	3.45	0.93985	3.42	1:1
	10	7.08	38.10	1.24				3.24	
	15	4.08	21.27	1.51				3.33	
0	59.50	734.57							
10	5	13.90	80.72	0.91	1.22	3.72	0.99951	3.21	1:1
	10	7.07	38.04	1.26				3.26	
	15	4.35	22.74	1.50				3.32	
15	0	57.21	668.41						
	5	8.73	47.85	1.11	0.88	3.15	0.99911	3.41	1:1
	10	4.93	25.95	1.39				3.39	
	15	3.67	19.03	1.53				3.36	
0	58.45	703.37							
20	5	15.05	88.58	0.84	0.98	3.55	0.99489	3.14	1:1
	10	8.89	48.76	1.13				3.13	
	15	5.44	28.79	1.37				3.19	

Tabela 4.4-19. Jačina vezivanja Zn(II) jona sa ftalnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Zn(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{FK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	31.04	225.06						
	5	3.54	18.35	1.05	0.58	2.37	0.97426	2.20	1:0.5
	10	2.74	14.09	1.18				2.18	
	15	1.94	9.89	1.34				2.25	
10	0	35.63	276.76						
	5	3.81	19.80	1.11	0.50	2.26	0.98874	2.26	1:0.5
	10	2.95	15.20	1.24				2.24	
	15	2.27	11.61	1.36				2.27	
15	0	40.95	346.79						
	5	4.87	25.61	1.10	0.37	1.94	0.99852	2.25	1:0.5
	10	3.83	19.89	1.22				2.22	
	15	3.41	17.63	1.27				2.18	
20	0	45.65	419.96						
	5	5.58	29.55	1.12	0.63	2.61	0.99999	2.27	1:0.5
	10	3.72	19.32	1.32				2.32	
	15	2.93	15.07	1.43				2.34	

Tabela 4.4-20. Jačina vezivanja Pb(II) jona sa ftalnom kiselinom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Pb(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_{FK} \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	52.56	553.96						
	5	9.80	54.32	0.96	1.11	3.62	0.99126	3.26	1:1
	10	5.60	29.66	1.25				3.25	
	15	3.20	16.53	1.51				3.34	
10	0	50.24	504.82						
	5	8.19	44.60	1.01	0.86	3.06	0.99999	3.31	1:1
	10	4.86	25.54	1.27				3.27	
	15	3.52	18.24	1.43				3.25	
15	0	53.04	564.74						
	5	8.74	47.89	1.03	1.00	3.27	0.95928	3.33	1:1
	10	6.01	31.95	1.22				3.22	
	15	3.14	16.21	1.53				3.35	
20	0	53.72	580.38						
	5	6.55	35.05	1.19	0.90	3.27	0.92977	3.49	1:1
	10	4.95	26.04	1.33				3.33	
	15	2.50	12.82	1.65				3.47	

4.4.5. Rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa rezorcinolom

U tabelama 4.4-21. do 4.4-25. prikazani su rezultati ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa rezorcinolom. Prikazane su vrednosti procenta metala vezanog za smolu (α_0), vrednosti distribucionih koeficijenata (D_0 i D), nagiba, isečka, koeficijenta korelacije i konstante stabilnosti $\log \beta_{mn}$.

Tabela 4.4-21. Jačina vezivanja Co(II) jona sa rezorcinolom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Co(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_R \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	61.14	786.67						
	5	58.82	714.18	-0.99	2.75	5.33	0.99973	5.91	1:3
	10	47.78	457.49	-0.14				5.86	
	15	34.02	257.81	0.31				5.78	
0	66.58	996.11							
10	5	64.77	919.24	-1.08	2.92	5.63	0.99897	5.83	1:3
	10	56.02	636.88	-0.25				5.75	
	15	39.01	319.81	0.33				5.80	
	0	71.55	1257.68						
15	5	70.01	1167.04	-1.11	2.85	5.45	0.99998	5.79	1:3
	10	61.58	801.41	-0.24				5.76	
	15	47.55	453.23	0.25				5.72	
	0	72.51	1318.51						
20	5	71.05	1226.82	-1.13	2.91	5.58	0.99931	5.78	1:3
	10	61.99	815.44	-0.21				5.79	
	15	48.55	471.82	0.25				5.73	

Tabela 4.4-22. Jačina vezivanja Ni(II) jona sa rezorcinolom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Ni(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_R \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	12.48	71.30						
	5	12.22	69.61	-1.61	2.98	5.24	0.99986	5.29	1:3
	10	10.62	59.41	-0.70				5.30	
	15	8.02	43.60	-0.20				5.27	
0	16.09	95.88							
10	5	15.75	93.47	-1.59	2.86	4.98	0.99977	5.31	1:3
	10	14.01	81.46	-0.75				5.25	
	15	10.70	59.91	-0.22				5.25	
	0	14.86	87.27						
15	5	14.59	85.43	-1.67	3.30	5.93	0.99990	5.23	1:3
	10	12.57	71.91	-0.67				5.33	
	15	8.82	48.37	-0.09				5.38	
	0	14.25	83.09						
20	5	13.96	81.09	-1.61	2.96	5.22	0.99914	5.29	1:3
	10	12.05	68.47	-0.67				5.33	
	15	9.28	51.15	-0.20				5.27	

Tabela 4.4-23. Jačina vezivanja Cu(II) jona sa rezorcinolom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Cu(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_R \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	58.52	705.40						
	5	21.30	135.32	0.62	3.16	7.51	0.99574	7.53	1:3
	10	3.48	18.03	1.58				7.58	
	15	1.38	7.00	2.00				7.47	
0	59.50	734.57							
10	5	20.21	126.64	0.68	3.25	7.69	0.99668	7.58	1:3
	10	4.70	24.66	1.46				7.46	
	15	1.05	5.31	2.14				7.61	
15	0	57.21	668.41						
	5	19.59	121.84	0.65	2.78	7.45	0.99058	7.55	1:3
	10	6.27	33.43	1.28				7.28	
	15	1.54	7.82	1.93				7.40	
0	58.45	703.37							
20	5	18.10	110.50	0.73	2.87	6.85	0.99534	7.63	1:3
	10	5.62	29.75	1.36				7.36	
	15	1.66	8.41	1.92				7.39	

Tabela 4.4-24. Jačina vezivanja Zn(II) jona sa rezorcinolom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{Zn(II)}$ (mg dm ⁻³)	$C_R \cdot 10^{-3}$ (M)	α_0	D_0 (D)	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{mn}$	m:n
5	0	31.04	225.06						
	5	29.34	207.61	-1.08	2.22	4.35	0.99705	3.53	1:2
	10	25.18	168.27	-0.47				3.53	
	15	18.44	113.05	0.00				3.64	
0	35.63	276.76							
10	5	33.92	256.66	-1.11	1.18	1.65	0.97760	3.50	1:1
	10	31.16	226.32	-0.65				3.35	
	15	30.24	216.74	-0.56				3.09	
15	0	40.95	346.79						
	5	37.13	295.33	-0.76	1.21	2.23	0.99507	3.84	1:1
	10	32.40	239.64	-0.35				3.65	
	15	29.67	210.90	-0.19				3.46	
0	45.65	419.96							
20	5	43.15	379.51	-0.97	1.56	2.61	0.99739	3.63	1:1
	10	39.52	326.72	-0.54				3.46	
	15	34.36	261.73	-0.22				3.43	

Tabela 4.4-25. Jačina vezivanja Pb(II) jona sa rezorcinolom, pH 4.0, $I = 0.01$.

$C_{\text{Pb(II)}} \text{ (mg dm}^{-3}\text{)}$	$C_{\text{R}} \cdot 10^{-3} \text{ (M)}$	α_0	$D_0 \text{ (D)}$	$\log(D_0/D-1)$	Nagib	Isečak	R^2	$\log \beta_{\text{mn}}$	m:n
5	0	52.56	553.96						
	5	32.96	245.82	0.10	1.53	3.60	0.99055	11.39	2:3
	10	16.74	100.53	0.65				10.40	
	15	12.62	72.21	0.82				9.85	
0	50.24	504.82							
10	5	32.49	240.63	0.04	1.73	3.98	0.98432	11.09	2:3
	10	21.17	134.28	0.44				10.12	
	15	10.29	57.35	0.89				9.53	
	0	53.04	564.74						
15	5	33.60	253.01	0.09	1.37	3.21	0.97411	10.92	2:3
	10	24.87	165.48	0.38				9.96	
	15	14.20	82.75	0.77				9.38	
	0	53.72	580.38						
20	5	31.30	227.80	0.19	1.05	2.58	0.99402	2.49	1:1
	10	23.00	149.35	0.46				2.46	
	15	16.25	97.01	0.70				2.52	
	0								

Vrednosti nagiba kod ispitivanih sistema sa Co(II), Ni(II) i Cu(II) prema Šubertovoj metodi pokazuju da rezorcinol sa ovim metalima interaguje u odnosu 1:3, dok vrednost nagiba za interakciju sa Zn(II) jonima pokazuje da je pri nižim koncentracijama metala interakcija 1:2, a sa povećanjem koncentracije metala odnos prelazi u 1:1. Vrednosti isečka u slučaju ispitivanja interakcije rezorcinola i olova pokazuju prilično različite vrednosti sa porastom koncentracije metala.

Imajući u vidu strukturu rezorcinola i praktično nemoguću deprotonizaciju fenolnih grupa u kiseloj sredini koje se nalaze u *meta*-položaju, kao i prilično malo smanjenje procenta metala vezanog za smolu sa porastom koncentracije rezorcinola, u odnosu na druge ispitivane sisteme sa huminskom, benzoevom, salicilnom i ftalnom kiselinom, može se izvesti zaključak da se pri datim eksperimentalnim uslovima pH 4.0 i $I = 0.01$, Šubertova metoda ne može primeniti za određivanje jačine interakcije ispitivanih M(II) jona sa rezorcinolom.

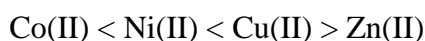
4.4.6. Upporedni pregled ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i huminskim model supstancama

Upporedna analiza ispitivanja jačine interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom i njihovim model supstancama obuhvata rezultate dobijene ispitivanjem sistema sa huminskom, benzoovom, salicilnom i ftalnom kiselinom. Rezultati dobijeni ispitivanjem jačine interakcije sa rezorcinolom nisu obuhvaćeni, jer su pokazali da se pri datim eksperimentalnim uslovima primenjena jonoizmenjivačka metoda ne može koristiti za ispitivanje sistema M(II) – rezorcinol.

Upporednom analizom ispitivanih sistema uočava se da se procenat količine metala vezanog za jonoizmenjivačku smolu smanjuje sa povećanjem koncentracije liganda u rastvoru. Vrednost ovog parametra je različita za različite sisteme u zavisnosti od metala i strukture liganda. Kod huminske kiseline razlika između količine metala vezanog za jonoizmenjivačku smolu bez prisustva liganda i količine vezane za smolu u prisustvu liganda je najveća, što je i očekivano usled povećanja broja O-donor vezivnih mesta huminskih kiselina. Najmanja razlika se uočava kod benzoeve, a zatim kod ftalne, i na kraju kod salicilne kiseline.

Razlike u dobijenim procentima se uočavaju i u pogledu vrste metala. Kod svih ispitivanih sistema najveća razlika je uočena kod sistema sa Pb(II) jonima.

Uppoređenjem vrednosti $\log\beta_{mn}$, u okviru ispitivanih sistema, M(II) jona sa huminskom, benzoovom, salicilnom i ftalnom kiselinom, izvodi se zaključak da jačina interakcije između metala I prelazne serije elemenata sledi redosled:



Ovaj redosled korelira sa redosledom koji prikazuje Irving-Williamsova serija stabilnosti tipskih kompleksa prelaznih metala i liganda sa N-donor vezivnim mestima.

Dobijene vrednosti jačine interakcije kod svih ispitivanih sistema pokazuju da je interakcija Pb(II) jona sa ligandima najača interakcija. U tabeli 4.4-26. dato je poređenje vrednosti $\log\beta_{mn}$ svakog metalnog jona, sa različitim vrstama liganada.

Tabela 4.4-26. Redosled jačine interakcije M(II) jona sa huminskom, benzoovom, salicilnom i ftalnom kiselinom

Co(II)	Benzoeva kiselina < Ftalna kiselina < Huminska kiselina < Salicilna kiselina
Ni(II)	Benzoeva kiselina < Ftalna kiselina < Huminska kiselina < Salicilna kiselina
Cu(II)	Benzoeva kiselina < Huminska kiselina < Ftalna kiselina < Salicilna kiselina
Zn(II)	Benzoeva kiselina < Ftalna kiselina ~ Huminska kiselina < Salicilna kiselina
Pb(II)	Benzoeva kiselina < Huminska kiselina < Ftalna kiselina < Salicilna kiselina

Na osnovu podataka iz tabele 4.4-26. uočava se da je najslabija interakcija između ispitivanih M(II) jona metala i benzoeve kiseline. Takođe, uočava se da je najača

interakcija ostvarena između M(II) jona i salicilne kiseline, što se može protumačiti većom mogućnošću interakcije usled prisustva i karboksilne i hidroksilne grupe. Joni Co(II) i Ni(II) pokazuju nešto veću jačinu interakcije sa huminskom u odnosu na ftalnu kiselinu, dok je kod Zn(II) vrednost $\log \beta_{mn}$ za oba ispitivana sistema skoro jednaka. Vrednosti $\log \beta_{mn}$ za Pb(II) i Cu(II) jone pokazuju da ova dva jona ostvaruju jaču interakciju sa ftalnom u odnosu na huminsku kiselinu.

U razmatranje dobijenih vrednosti konstante stabilnosti M(II) jona sa huminskom kiselinom mora se uzeti i pretpostavka da se reakcije između jona metala i huminskih kiselina odvijaju na dva načina. Glavni ili dominantni način predstavlja način po kome karboksilne i fenolne grupe u kompleksiranju učestvuju simultano. Sporedni način predstavlja način po kome samo karboksilne grupe učestvuju u kompleksiranju (BUFFLE i STUMM, 1994; BUFFLE, 1984). Ispitivanjem uticaja kiseoničnih funkcionalnih grupa huminskih kiselina na njihove kiselinko-bazne i kompleksirajuće osobine, utvrđena je korelacija između kompleksirajućeg kapaciteta i karboksilne kiselosti (ANĐELKOVIĆ, 2006).

KERNDORFF i SCHNITZER (1980) su na osnovu empirijskih izračunavanja prema relativnoj jačini veza koje ostvaruju sa huminskim supstancama svrstali pojedine metale u tri grupe (tabela 4.4-27.):

Tabela 4.4-27. Relativna jačina veza M(II) jona sa huminskom kiselinom po KERNDORFF-u i SCHNITZER-u (1980)

Slaba veza	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺
Srednje jaka veza	Al ³⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺
Jaka veza	Fe ³⁺ , Hg ²⁺

Rezultati ispitivanja prikazani u ovom radu su u saglasnosti sa empirijskim izračunavanjima do kojih su došli KERNDORFF i SCHNITZER (1980). U tabeli 4.4-27. bold stilom su označeni joni metala koji su ispitivani i u ovoj doktorskoj disertaciji, i rezultati koji su dobijeni su u saglasnosti sa podelom koju su dali KERNDORFF i SCHNITZER.

Objašnjenje za utvrđeni redosled jačine interakcije između ispitivanih M(II) jona i huminske kiseline, kao i korišćenih model supstanci, može se dati i u okviru koncepta tvrdih/mekih kiselina i baza. Ispitivane kiseonične grupe, zbog izraženih tvrdih svojstva kiseonika kao donor atoma, ostvaruju jaku vezu sa tvrdim metalnim kiselinama. Ispitivani joni pripadaju prelaznoj grupi metala, odnosno na granici između tipičnih tvrdih i tipičnih mekih metala. Korišćenom metodom izvršeno je njihovo rangiranje po tvrdo/mekim svojstvima unutar granične grupe kojoj pripadaju.

Dobijeni rezultati jačine interakcije za sve ispitivane sisteme primenom jonoizmenjivačke metode su u skladu sa literaturnim podacima i rezultatima dobijenim na osnovu drugih metoda. YASUDA *et al.* (1960) su ispitivanjem konstante stabilnosti kompleksa formiranih između dvovalentnih metala i karboksilnih kiselina, za rezultate ispitivanja sistema Ni(II), Zn(II), Cu(II) i Pb(II) jona sa benzoecom i ftalnom kiselinom, dobili isti redosled jačine vezivanja Ni(II) < Zn(II) < Cu(II) < Pb(II), kao i u ovom radu. BUTNIGH i THONG (1969) su prilikom ispitivanja konstanti stabilnosti 1:1 kompleksa između M(II) jona i karboksilnih kiselina, između ostalih i benzoeve kiseline, takođe utvrdili da redosled

stabilnosti kompleksa sa benzoevom kiselinom sledi redosled dat u Irving-Williams-ovoj seriji.

DU *et al.* (1999) su u svojim ispitivanjima konstante stabilnosti kompleksa između Co(II) jona sa huminskom i fulvo kiselinom primenom Šubertove metode ustanovili da je stehiometrijski odnos između metala i liganda 1:1. BAKER i KHALILI (2003, 2005, 2007) su primenom iste metode odredili konstante stabilnosti kompleksa Ni(II), Zn(II), Cu(II) i Pb(II) jona sa huminskom kiselinom, i ustanovili da najjaču interakciju sa huminskom kiselinom ostvaruje Pb(II), nešto slabiju Cu(II), a zatim Ni(II) i Zn(II). Do istog zaključka došli su i GAO *et al.*, 1998 i SAIED *et al.*, 1997. KINNIBURGH *et al.* (1996) su u svojim istraživanjima utvrdili da Pb(II) jon ostvaruje jaču interakciju od Cu(II) sa karboksilnim grupama, dok je kod fenolnih grupa jačina interakcije suprotna, odnosno Cu(II) jon ostvaruje jaču interakciju od Pb(II) jona. Do rezultata sličnih redosleda u jačini interakcije između ispitivanih metalnih jona došli su i ABATE i MASINI (2001), PANDAY *et al.* (2000), BROWN *et al.* (1999).

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu predstavljenih rezultata i diskusije, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Joni Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II) ostvaruju interakciju sa huminskim kiselinama i njihovim model supstancama.
- Proučavanje mogućnosti interakcije M(II) jona sa ispitivanim model supstancama huminskih kiselina: benzoeva, salicilna, ftalna kiselina irezorcinol, koje sadrže u svojoj strukturi važnija i zastupljenija O-donor vezivna mesta huminskih supstanci, predstavlja dobru aproksimirajuću metodu za definisanje interakcije M(II) jona sa huminskom kiselinom.
- Na osnovu razlike u dobijenim UV spektrima liganda i binarnih sistema liganda i jona metala, kao i prisutnih hipohromnih, hipsohromnih, batohromnih ili hiperhromnih pomeranja, može se reći da postoji interakcija između ispitivanih liganda i metalnih jona.
- Relativna razlika površina ($\Delta P\%$), suma apsolutnih vrednosti razlika apsorbanse ($S_{\Delta A}$) i suma kvadrata razlike apsorbanse ($S^2_{\Delta A}$), kao izračunati parametri u okviru dobijenih UV spektrofotometrijskih rezultata, mogu se koristiti samo kao pokazatelji postojanja interakcije, ali ne i u kvantitativnom smislu, jer se ne mogu dovesti u prostu vezu sa interakcijom metal-ligand.
- U FT-IC spektrima binarnih sistema M(II)-ligand prisutni su pikovi karakteristični za $\nu(C=O)$ i $\nu(C-OH)$ iz karboksilatnog anjona, što ukazuje na deprotonizaciju karboksilne grupe, i verovatno prisustvo interakcije M(II) jona sa ispitivanim ligandima.
- ESI-MS LOOP tehnika se može koristiti za kvantitativnu analizu sistema M(II)-ligand, jer dobijani ESI-MS LOOP-hromatogrami pokazuju zadovoljavajući oblik i integritet signala, i za TIC (*Total Ion Current*) i za traženi opseg m/z vrednosti.
- Šubertova jonoizmenjivačka metoda se može upotrebiti za ispitivanje jačine interakcije M(II) jona sa huminskom, benzoevom, salicilnom i ftalnom kiselinom, pri datim eksperimentalnim uslovima pH 4.0 i jonskoj jačini, $I = 0.01$, dok se za rezorcinol pomenuta metoda ne može primeniti pri datim eksperimentalnim uslovima.
- Kod mononuklearnih kompleksa za izračunavanje jačine interakcije primenjuje se Šubertova metoda, dok se kod polinuklearnih kompleksa primenjuje njen modifikovani oblik.
- Vrednosti nagiba prave dobijene linearnim fitovanjem eksperimentalno određenih tačaka na grafiku zavisnosti koncentracije liganda i odnosa distribucionih koeficijenata ($\log c_L$ vs. $\log (D_0/D-1)$) može ukazati na stehiometriju interakcije.
- Vrednosti isečaka prave na y-osi, dobijene linearnim fitovanjem eksperimentalno određenih tačaka na grafiku zavisnosti koncentracije liganda i odnosa distribucionih koeficijenata ($\log c_L$ vs. $\log (D_0/D-1)$), približno su jednake vrednosti jačine interakcije primenom klasičnog oblika jednačine. Kod

polinuklearnih kompleksa ove izračunate vrednosti nisu u korelaciji sa vrednostima konstanti stabilnosti kompleksa dobijenim drugim metodama ispitivanja jačine interakcije.

- Redosled jačine interakcije između M(II) jona i huminske kiseline, kao i korišćenih model supstanci kiselina odgovara redosledu $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ koji korelira se rasporedom u Irving-Williamsvoj seriji.
- Pb(II) jon, kao manje tvrda metalna kiselina, ostvaruje jaču interakciju sa svim ispitivanim ligandima u odnosu na druge ispitivane M(II) jone.
- Ispitivani M(II) joni ostvaruju najjaču interakciju sa salicilnom kiselinom, a najslabiju sa benzoovom kiselinom.
- Utvrđeno je da je jačina interakcije koju ostvaruje huminska kiselina sa ispitivanim metalnim jonima, približnija vrednosti jačine interakcija tih M(II) jona sa benzoovom i ftalnom kiselinom, nego vrednosti jačine koju ostvaruju sa salicilnom kiselinom.
- Utvrđena je korelacija rezultata između jačine vezivanja jona metala za model supstance huminskih kiselina koja je dobijena jonoizmenjivačkom metodom i mogućnosti nastanka interakcije jona metala sa model supstancama huminskih kiselina koja je dobijena ESI-MS metodom.
- Upoređujući vrednost karboksilne kiselosti ispitivane huminske kiseline sa jačinom interakcije koju ostvaruju M(II) joni sa huminskom kiselinom i ispitivanim model supstancama, može se zaključiti da pri datim eksperimentalnim uslovima, O-donor vezivna mesta karboksilne kiseline dominantno učestvuju u ostvarivanju interakcije sa ispitivanim M(II) jonima, i da mogu predstavljati okvirni pokazatelj mogućeg stepena interakcije huminske kiseline sa ispitivanim jonima metala, odnosno pokazatelj procene dalje distribucije jona metala u životnoj sredini.
- Imajući u vidu da Pb(II) jon ostvaruje najjaču interakciju sa svim ispitivanim ligandima u odnosu na druge ispitivane M(II) jone, može se doći do zaključka da bi u uslovima povećane koncentracije olova u životnoj sredini došlo do istiskivanja ostalih ispitivanih M(II) jona iz O-donor vezivnih mesta huminskih kiselina, što bi dalje dovelo do povećanja mobilnosti istisnutih M(II) jona i njihovog prodiranja u podzemne i površinske vode.
- Sagledavanjem mogućih ispitivanih interakcija jona metala huminske kiseline kao liganda u životnoj sredini, a na osnovu prikazanih rezultata i izvedenih zaključaka u ovoj disertaciji, moguće je predvideti migraciju ispitivanih metala, a samim tim i preduzeti određene mere za njeno sprečavanje.

6. LITERATURA

- ABATE G., MASINI J. (2001) *J. Braz. Chem. Soc.* **12**, 109-116.
- AIKEN G.R. (1985) Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. U: *Humic Substances in Soil, Sediments and Water*, (G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy, ed.), str. 363-385, Wiley, New York.
- AIKEN G.R., MCKNIGHT D.M., WERSHAW R.L., MACCARTHY P. (1985) An introduction to humic substances in soil, sediment and water. U: *Humic Substances in Soil, Sediments and Water*, (G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy, ed.), str. 1-9, Wiley, New York.
- ANĐELKOVIĆ T. (2000) Karakterizacija terestrične huminske kiseline izolovane modifikovanim postupkom. *Magistarska teza*, Univerzitet u Nišu, Prirodno-natematički fakultet, Niš.
- ANĐELKOVIĆ D.H., NIKOLIĆ R.S., MARKOVIĆ D.Z., ANĐELKOVIĆ T.D., KOCIĆ G.M., TODOROVIĆ Z.B., BOJIĆ A.Lj. (2012) *J. Serb. Chem. Soc.* **78** (1) 137-154.
- ANĐELKOVIĆ D.H. (2012) Interakcija i specijacija hromau model sistemima zemljišta i O-, N- i S-donorskih liganada prirodnog i antropogenog porekla. *PhD Dissertation*, Univerzitet u Nišu, Prirodno-natematički fakultet, Niš.
- BAKER H., KHALILI F. (2003) *Anal. Chim. Acta* **497**, 235-248.
- BAKER H., KHALILI F. (2005) *Anal. Chim. Acta* **542**, 240-248
- BAKER H., KHALILI F. (2007) *Ann. Environ. Sci.* **1**, 35-44
- BAVER L.D. (1963) The effect of soil organic matter on soil structure. *Pontif. Acad. Sci. Scr. Varia* **32**, 383-413.
- BECK K. C., REUTER J. H., PURDUE E. M. (1974) Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 341-364.
- BELLAR T. A., LICHTENBERG J. J., KRONER R. C. (1974) The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *J. Am. Waterworks Assoc.* **66**, 703-706.
- BLACK, A. P., AND R. F. CHRISTMAN. (1963) Characteristics of colored surface waters. *J. Am. Water Works Assoc.* **55**, 753-770.
- BORGES F., GUIMARAES C., LIMA J. L. F. C., PINTO I., REIS S. (2005) *Talanta* **66**, 670-673.
- BREMNER J. M. (1950) Some observations on the oxidation of soil organic matter in the presence of alkali. *J. Soil Sci.* **1**, 198-204.
- BREMNER J. M. (1954) A review of recent work on soil organic matter II. *J. Soil Sci.* **5**, 214-232.
- BROWN G. K., MACCARTHY P., LEENHEER J. A. (1999) *Anal. Chim. Acta* **402**, 169-181.

- BUFFLE J. (1984) Natural organic matter and metal-organic interactions in aquatic systems. U: *Metal Ions in Biological Systems. Vol 18. Circulation of Metals in the Environment*, (H. Sigel ed.), str. 165-221, Marcel Dekker, New York.
- BUFFLE J. (1988) *Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach*. John Wiley & Sons, New York.
- BUFFLE J., STUMM W. (1994) General chemistry of aquatic systems. U: *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*, (J. Buffle, R.R. DeVitre, ed.), str. 1-42. CRC Press, Boca Raton, FL.
- BURGES A., LATTER P. (1960) Decomposition of humic acid by fungi. *Nature*, London **186**, 404-405.
- BUTLER J.H.A. (1966) Functional Groups of Soil Humic Acids. *PhD Dissertation*, University of Illinois, University microfilms, Inc., Ann Arbor.
- CALDERONI G., SCHNITZER M. (1984) Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2045-2051.
- CHAMINADE, R. (1946) Sur une methode de dosage de la fraction humifique de la matihe organique des sols. *C. R. Acad. Agric.* **32**, 131-134.
- COLES C. A., YONG R. (2006) *Eng. Geol.* **85**, 26-32.
- COLTON R., D'AGOSTINO A., TRAEGER J.C. (1995) Electrospray mass spectrometry applied to inorganic and organometallic chemistry. *Mass Spectrom. Rev.* **14**, 79-106
- COLTON R., D'AGOSTINO A., TRAEGER J.C., KLAUI W. (1995c) A negative ion electrospray mass spectrometric study of complexes in solution formed between uninegative tripodal oxygen or nitrogen ligands and alkali metal ions and alkali metal halides. *Inorg. Chim. Acta* **233**, 51-57
- COLTON R., HARRISON K.L., MAH Y.A., TRAEGER J.C. (1995a) Cationic phosphine complexes of gold(I): An electrospray mass spectrometric study. *Inorg. Chim. Acta* **231**, 65-71
- COLTON R., JAMES B.D., POTTER I.D., TRAEGER J.C. (1993) Copper(I) tetrahydroborate derivatives containing phosphine and phenanthroline ligands: An electrospray mass spectrometric study of species in solution. *Inorg. Chem.* **32**, 2626-2629
- COLTON R., MITCHELL S., TRAEGER J.C. (1995b) Interactions of some crown ethers, cyclam and its tetrathia analogue with alkali, alkali earth and other metal ions: An electrospray mass spectrometric study. *Inorg. Chim. Acta* **231**, 87-93
- COTTON A.F., WILKINSON G., MURILLO C.A., BOCHMANN M. (1999) *Advanced inorganic chemistry*, New York: John Wiley & Sons. 1356 p.
- ČEKOVIĆ Ž. (2001) *Hemijska čitanka*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- ČEKOVIĆ Ž. (2012) *Upotreba molekula – hemijski eseji o molekulima i njihovim primenama*, Zavod za udžbenike, Beograd.
- DENG B., STONE A. (1996) Surface-catalyzed chromium (VI) reduction: Reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Envir. Sci. Tech.*, **30**, 2484-2494.
- DREISBACH R.H., ROBERTSON W.O. (1989) *Trovanje, preventiva, dijagnoza i lečenje*, Savremena administracija, Beograd.

- DU J. Z., LI W. J., ZHANG H. Q., WANG X. D., YOU Z. J., ZHOU C. Y., DONG W. M., TAO Z. Y. (1999) *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **241**, 651-654.
- DUBACH P., MEHTA N.C., DEUEL.H. (1963) Schonende Extraktion von Huminstoffen und Isolierung der Fulvosäure-Fraktion aus verschiedenen Bodentypen. *Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenk.* **102**, 1-7.
- FILIPOVIĆ I., SABIONCELLO P. (1978) Ionski izmenjivači u analitičkoj kemiji. U: *Laboratory ski priručnik, Idio - knjiga druga*, str. 602-648, Tehnička knjiga, Zagreb.
- FLAIG W. (1975) An introductory review on humic substances: aspects of research on their genesis, their physical and chemical properties, and their effect on organisms. U: *Humic Substances. Their Structure and Function in the Biosphere*, (D. Povoledo and H. L. Golterman, ed.). str.19-42. Proc. Intern. Meeting, Nieuwersluis, The Netherlands, May 29-31, 1972. Centre for Agric. Publishing and Documentation, Wageningen, The Netherlands.
- FLAIG W., BEUTELSPACHER H., RIETZ E. (1975) Chemical composition and physical properties of humic substances. U: *Soil Components*, Vol. 1. Inorganic Components, (J. E. Gieseking, ed.) str. 1-211. Springer-Verlag, New York, NY.
- FUKUSHIMA M., TANAKA S., NAKAMURA H., ITO S. (1996) *Talanta* **43**, 383-390.
- GAFFNEY J. S., MARLEY N. A., ORLANDINI K. A. (1996a) The use of hollow-fiber ultrafilters for the isolation of natural humic and fulvic acids. U: *Humic and Fulvic Acids. Isolation, Structure, and Environmental Role*, (J. S. Gaffney, N. A. Marley, and S. B. Clark, ed.) str. 26-40. ACS Symposium Series 651. American Chemical Society, Washington, DC.
- GATLIN C.L., TURECEK F. (1997) Electrospray ionization of inorganic and organometallic complexes. *Electrospray Ion Mass Spectrom* 527-570
- GAMBLE D. (1970) Titration curves of fulvic acid: the analytical chemistry of a weak acid polyelectrolyte. *Can. J. Chem.* **48**, 2662-2669.
- GAO K., PEARCE J., JONES J., TAYLOR C. (1999) *Environ. Geochem. Health* **21**, 13-26.
- GRIFFITH S. M., SCHNITZER.M. (1989) Oxidative degradation of soil humic substances. In: *Humic Substances II. In Search of Structure*, (M. H. B. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, and R. S. Swift, ed.) str. 69-98, Wiley-Interscience, New York, NY.
- GU Z., WANG X., GU X., CHENG J., WANG L., DAI L., CAO M. (2001) *Talanta* **53**, 1163-1170.
- HAYES M., SWIFT R. (1978) The chemistry of soil organic colloids. U: *The Chemistry of Soil Constituents*, (D.J. Greenland, M.H.B. Hayes, ed.), str. 179-230, Wiley, New York.
- HENDERSON W., NICHOLSON B.K., MCCAFFREY L.J. (1998) Applications of electrospray mass spectrometry in organometallic chemistry. *Polyhedron* **17**, 4291-4313.
- HENDERSON W., TAYLOR M.J. (1998) An electrospray mass spectrometric investigation of gallium trihalide and indium trihalide solutions. *Inorg. Chim. Acta* **277**, 26-30
- IRVING H., WILLIAMS J.P. (1953) The stability of transition metal complexes. *J. Chem. Soc.* 3192-3210.
- JACKSON T. A. (1975) Humic matter in natural waters and sediments. *Soil Sci.* **119**, 56-64.

- JANKOVIĆ V. (2002) *Hemijski elementi – globalni parametri*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- JERZYKIEWICZ M. (2013) *Chemosphere* **92**, 445-450.
- KASATOCHKIN V.I., KONONOVA M.M., LARINA N.K., EGOROVA O.I. (1964) *Trans. 8th Intl. Congr. Soil Sci.*, Bucharest, III, 81.
- KEBARLE P., TANG L. (1993) From ions in solution to ions in the gas phase – The mechanism of electrospray mass spectrometry. *Anal. Chem.* **65**, 972A–986A
- KERNDORFF H., SCHNITZER M. (1980) Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1701-1708.
- KINNIBURGH D.G., MILNE C.J., BENEDETTI M.F., PINHEIRO J.P., FILIUS J., KOOPAL L.K., VAN RIEMSDIJK W.H. (1996) *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1687-1698.
- KLUCAKOVA M. (2012) *The Open Colloid Sci. J.* **5**, 5-12.
- KONONOVA M.M. (1966) *Soil Organic Matter*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford.
- LAMAR W. L. (1968) Evaluation of organic color and iron in natural surface waters. *US. Geol. survey Prof. Paper* 600D, D24-D29.
- LOGAN E. M., PULFORD I. D., COOK G. T., MACKENZIE A. B. (1997) *Eur. J. Soil Sci.* **48**, 685-696.
- MALCOLM R. L. (1985) Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization* (G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, ed.) str.181-209. Wiley-Interscience, New York, NY.
- MARMODEE B., KLERK J., ARIESE F., GOOIJER C., KUMKE M. (1980) *Environ. Sci. Technol.* **14**, 187-190.
- MARTIN B.B., MARTIN D.F. (1989) *J. Environ. Sci. Health* **A24**, 167-174.
- MAYER L. M. 1985. Geochemistry of humic substances in estuarine environments. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*, (G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, ed.) str. 211-232. Wiley-Interscience, New York, NY.
- MILIĆ N.B. (1998) *Neorganska kompleksna i klasterna jedinjenja*, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac.
- NEŠIĆ S., VUČETIĆ J. (1996) *Neorganska preparativna hemija*, Građevinska knjiga, Beograd.
- NIKOLIĆ R.S., NIKOLIĆ G.M, ĐORĐEVIĆ D.M., KRSTIĆ N.S.(2010) *Koordinaciona hemija*, Prirodno-matematički fakultet, Niš.
- NIKOLIĆ R.S., *Hemija prelaznih metala*, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2002.
- ODEN S. (1914) Zuer Kolloidchemie der Humusstoff. *Kolloid Zeitschr.* **14**, 123-130.
- ODEN S. (1919) Die Huminsauereren. *Kolloidchemie Beih.* **11**, 75-260.
- ONG H. L., SWANSON V.E., BISQUE R. E. (1970) *IV. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **700-C**, 130-137.

- ORLOV D. S. (1985) *Humus Acids of Soils*. Moscow University Press. Translated from Russian (K.H. Tan, ed.) Amerind Publ. New Delhi, India
- PEARSON R. G. (1963) Hard and soft acids and basis. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533-3539.
- POSNER A.M. (1964) Titration curves of humic acid. U: *Proceedings of the 8th International Congress of Soil Science Part II*. Bucharest, Romania.
- RANČIĆ S., ANĐELKOVIĆ T. (2010) *Analitička hemija životne sredine*, Priridno-matematički fakultet Niš, Niš
- SATO O., KUMADA K. (1967) The chemical nature of the green, fraction of P type humic acid. *Soil Sci. Plant. Nutr.* **13**, 121-122.
- SCHNITZER M., SHEARER D. A., WRIGHT J. R. (1959) A study in the infrared of high-molecular, weight organic matter extracted by various reagents from a podzolic B horizon. *Soil Sci.* **87**, 252-257.
- SCHNITZER M., GUPTA U. (1965) Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Proc.* **27**, 274-277.
- SCHNITZER M., HANSEN E.H. (1970) Organo-metallic interactions in soils: stability constants of metal fulvic acid complexes. *Soil Sci.* **109**, 333-340.
- SCHNITZER M., KHAN S.U. (1972) *Humic Substances in the Environment*, str. 327, Dekker, New York.
- SCHNITZER M., GHOSH K. (1982) Characterization of water-soluble fulvic acid-copper and fulvic acid-iron complexes. *Soil Sci.* **124**, 354-363.
- SCHNITZER M., SKINNER S.I.M. (1968) U: *Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies*, str. 41, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- SCHNITZER M. (1991) Soil organic matter - the next 75 years. *Soil Sci.* **151**, 41-58.
- SCHUBERT J. (1947) *Theoret. J.Phys. Colloid Chem.* **52**, 340
- SCHUBERT J., RICHTER J. W. (1947) *Theoret. J.Phys. Colloid Chem.* **52**, 350
- SHAPIRO, J. (1957) Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water. *Limnol. Oceanogr.* **2**, 161-179.
- SPARKS D.L. (1995) *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- STEINBERG C., MUENSTER U. (1985) Geochemistry and ecological role of humic substances. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization* (G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, ed.). str.105-145. Wiley-Interscience, New York, NY.
- STEVENSON F. J. (1982) *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.
- STEVENSON F.J. (1994) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd edn. Wiley, New York.
- STEVENSON F.J., BUTLER J.H.A (1969) Chemistry of humic acids and related pigments. U: *Organic Geochemistry* (G. Eglinton, M.T.J. Murphy, ed.), str. 534-557, Springer-Verlag, New York.

- STEVENSON F.J. (1985) Geochemistry of soil humic substances. U: *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, (G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy, ed.), str. 13-52, Wiley, New York.
- TAIZ, ZEIGER: *Plant Physiology*, Third Edition, 2002, page 306.
- TAN K. H. (1965) The andosols in Indonesia. *Soil Sci.* **99**, 375-378.
- TAN K. H. (1978) Variations in soil humic compounds as related to regional and analytical differences. *Soil Sci.* **125**, 351-358.
- TAN K. H. (1986) Degradation of soil minerals by organic acids. In: *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes* (P. M. Huang and M. Schnitzer, ed.) str.1-27. SSSA Special Publ. No.17. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
- TAN K. H., LEONARD R. A., ASMUSSEN L. E., LOBARTINI J. C., GINGLE A. R. (1990) The geochemistry of black water in selected coastal streams of the Southeastern United States. *Comm. Soil Sci. Plant Nutr.* **21**, 1999-2016.
- TAN K. H., LOBARTINI J. C., HIMMELSBACH D. S., ASMUSSEN J. E. (1991) Composition of humic acids extracted under air and nitrogen atmosphere. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **22**, 867-877.
- TAN K. H. (1996) *Soil Sampling, Preparation, and Analysis*. Marcel Dekker, Inc., New York, NY.
- TAN K. H. (1998) *Andosols* (In Indonesian). Syllabus of lectures. Grad.School, University of North Sumatra, Medan, Indonesia.
- TAN K. H. (2000) *Environmental Soil Science*. Second Edition. Marcel Dekker, New York, NY.
- THENG B.K.G., WAKE J.R.H., POSNER A.M. (1967) The humic acids extracted by various reagents from a soil. Part II. Infrared, visible, and ultraviolet absorption spectra. *J. Soil Sci.* **18**, 349-363.
- THURMAN E. M., MALCOLM R. L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 463-466.
- TIPPING E. (2002) *Cation binding of humic substances*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge.
- TRPINAC P. (1992) *Repetitorijum neorganske hemije*, Naučna knjiga, Beograd.
- TURNER D., WHITFIELD M, DICKSON A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 855-881.
- VAN DIJK H. (1971) Cation binding of humic acids. *Geoderma* **5**, 53-67.
- WAKSMAN S. A. (1932) *Humus*. Williams and Wilkins, Baltimore, MD.
- WRIGHT J.R., SCHNITZER M. (1959) Oxygen-Containing Functional Groups in the Organic Matter of a Podzol Soil. *Nature* **184**, 1462-1463.
- YAMASHITA M., FENN J.B. (1984) Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *J. Phys. Chem.*, **88**:4451
- YAMASHITA M., FENN J.B. (1984) Negative ion production with the electrospray ion source. *J. Phys. Chem.*, **88**:4671

- YAMASHITA M., FENN J.B. (1984a) Electrospray ion source. Another variation on the free jet theme. *J. Phys. Chem.* **88**, 4451–4459.
- YAMASHITA M., FENN J.B. (1984b) Negative ion production with the electrospray ion source. *J. Phys. Chem.* **88**, 4671–4675.
- YASUDA M., YAMASAKI K., OHTAKI H. (1960) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **33**, 1067-1070.
- ZIECHMANN W. (1964) Spectroscopic investigations of lignin, humic substances and peat. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **28**, 1555-1566.
- ZIECHMANN W. (1994) *Humic Substances*. George August Universitat Gottingen, Bibliographischer Institut, Wissenschaftsverlag, Mannheim, Germany.

Bibliografija

IVANA S. KOSTIĆ

Radovi objavljeni u časopisu međunarodnog značaja (M₂₃)

Ivana Kostić, Tatjana Anđelković, Ružica Nikolić, Aleksandar Bojić, Milovan Purenović, Srđan Blagojević, Darko Anđelković, *Copper(II) and lead(II) complexation by humic acid and humic-like ligands*, J. Serb. Chem. Soc. 76 (9), 2011, 1325–1336 (IF 0.725) <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51391100115K>

Ivana Kostić, Tatjana Anđelković, Ružica Nikolić, Tatjana Cvetković, Dušica Pavlović, Aleksandar Bojić, *Comparative study of binding strengths of heavy metals with humic acid*, Hem. Ind. doi:10.2298/HEMIND121107002K (in press) 2012, (IF 0.205) <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2013%20OnLine-First/0367-598X1300002K.pdf>

Radovi saopšteni na međunarodnom skupu štampani u celini (M₃₃)

Ivana Kostić, Tatjana Anđelković, Danica Milojković, Tatjana Cvetković, Dušica Pavlović, Darko Anđelković, *Analysis of copper-salicylic acid complexes by ESI-MS*, Physical Chemistry 2012, Beograd, 2012. Proceedings p. 698-700.

Danica Milojkovic, Tatjana Andjelkovic, Ruzica Nikolic, **Ivana Kostić**, Tatjana Cvetkovic, Dušica Pavlović, Darko Andjelkovic, *ESI-MS and UV/VIS characterization of chromium(III)-2,2'-bipyridine interaction*, Physical Chemistry 2012, Beograd, 2012. Proceedings p. 701-703.

M. Radović, J. Mitrović, **I. Kostić**, D. Bojić, B. Kocić, A. Bojić (2011) *Decolorization of textile dye Reactive blue 19 by the UV/H₂O₂ process*, 49th meeting of Serbian Chemical Society, Kragujevac, 13–14 May, Serbia, 2011, book of abstracts p 61, Proceedings p. 115-117.

I. Kostić, T. Anđelković, M. Purenović, R. Nikolić and A. Bojić, *Interaction of Pb(II) with humic acid and humic-model ligands studied by Schubert method*, Physical Chemistry 2010, Beograd, 2010. Proceedings p. 641-643.

Kostić Ivana, Perović Jelica, Anđelković Tatjana, *Korelacija HPK i BPK5 parametara organskih supstanci poznate strukture u vodi*, VIII Symposium „Novel technologies and economic development“, 20-21. October 2009, Leskovac, Book of Paper br. 19, str. 215-219, 2009.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu (M₃₄)

T. Andjelković, R. Nikolić, A. Bojić, M. Purenović, **I. Kostić**, *Improvement of the standard humic acid isolation procedure by deoxygenated extraction solution*, International Conference, Extraction of the organic compounds, ICEOC-2010, Voronezh, Book of abstracts, **234** (2010).

Ivana Kostic, Tatjana Andjelkovic, Ruzica Nikolic, Milovan Purenovic, Aleksandar Bojic, Darko Andjelkovic, Jelena Mitrovic, *Cu(II) complexation with humic acid and humic-like ligands studied by Schubert's method*, 25th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2011), 18 – 23 September, Interlaken, Switzerland, Book of Abstracts p. 291

Ivana Kostic, Tatjana Andjelkovic, Ruzica Nikolic, Milovan Purenovic, Aleksandar Bojic, Darko Andjelkovic, Miljana Radovic, *Stability of Cu(II) and Pb(II) salicylate complexes determined by modified Schubert's method*, 25th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2011), 18 – 23 September, Interlaken, Switzerland, Book of Abstracts p. 292

Ivana Kostić, Tatjana Anđelković, Ružica Nikolić, Milovan Purnović, Aleksandar Bojić, Darko Anđelković, *Stability of Cu(II) and Pb(II) humate complexes determined by Schubert's method*, IX Symposium „Novel technologies and economic development“, 21-22. October 2011, Leskovac, Book of Paper br. 21, str. 46-49, 2011.