

Ispitivanje ionsko-selektivnih membrana na bazi željezovog(II) sulfida uz dodatak nanočestica magnetita na odziv prema kationima željeza

Živalj, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:443425>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ISPITIVANJE IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI
ŽELJEZOVOG(II) SULFIDA UZ DODATAK NANOČESTICA MAGNETITA
NA ODZIV PREMA KATIONIMA ŽELJEZA**

DIPLOMSKI RAD

MATEA ŽIVALJ

Matični broj: 25

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**ISPITIVANJE IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI
ŽELJEZOVOG(II) SULFIDA UZ DODATAK NANOČESTICA MAGNETITA
NA ODZIV PREMA KATIONIMA ŽELJEZA**

DIPLOMSKI RAD

MATEA ŽIVALJ

Matični broj: 25

Split, listopad 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

**TESTING OF ION-SELECTIVE MEMBRANES BASED ON IRON(II)
SULPHIDE WITH THE ADDITION OF NANOPARTICLES OF MAGNETITE
TO THE RESPONSE TO IRON CATIONS**

DIPLOMA THESIS

MATEA ŽIVALJ

Parent number: 25

Split, October 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Prof. dr. sc. Josipa Giljanović

Pomoć pri izradi: Andrea Paut, mag.chem.

ISPITIVANJE IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI ŽELJEZOVOG(II) SULFIDA UZ DODATAK NANOČESTICA MAGNETITA NA ODZIV PREMA KATIONIMA ŽELJEZA

Matea Živalj, 25

Sažetak: Provedeno je ispitivanje odziva ionsko-selektivnih membrana na željezove(II) i željezove(III) ione u otopinama željezovih soli pripremljenih u acetatnom ili dušičnom puferu u svrhu namještanja pH vrijednosti otopine. Osnovni cilj bilo je testirati membranske elektrode te ispitati mogućnost praktične primjene istih. S obzirom da su ionsko-selektivne membrane predstavljene u ovom radu modificirane nanočesticama magnetita, ispitan je i njihov utjecaj na karakteristike senzora kao što su linearno dinamičko područje odziva te osjetljivost metode. Testiranje svake membrane je ponovljeno minimalno tri puta. Potenciometrijska metoda se jako često koristi u laboratorijima zbog svoje jednostavnosti, niske cijene i praktičnosti. Selektivnost metode može se povećati promjenom reakcijskih uvjeta, odnosno s promjenom pH otopine uzorka.

Ispitivanje membrana se vršilo u elektrokemijskoj ćeliji metodom slijednog razrjeđivanja koristeći otopinu željezova(II) sulfata heptahidrata pripremljenu u acetatnom puferu, odnosno otopinu željezova(III) nitrata nonahidrata pripremljenu u dušičnom puferu. Razrjeđivanje se provodilo sve dok razlika potencijala između dva mjerenja nije iznosila 0-1 mV. Dobivene vrijednosti odziva grafički su obrađene.

Ključne riječi: potenciometrija, željezo(II) ioni, željezo(III) ioni, ion-selektivne elektrode

Rad sadrži: 91 stranicu, 31 sliku, 24 tablice, 37 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić - predsjednik
2. red. prof. dr. sc. Marija Bralić - član
3. red. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - član-mentor

Datum obrane: 21. listopada 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate Study of Food Technology

Scientific area: Nature science

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.6

Mentor: Josipa Giljanović, full professor

Technical assistance: Andrea Paut, mag. chem.

TESTING OF ION-SELECTIVE MEMBRANES BASED ON IRON(II) SULPHIDE WITH THE ADDITION OF NANOPARTICLES OF MAGNETITE TO THE RESPONSE TO IRON CATIONS

Matea Živalj, 25

Abstract: The response of ion-selective membranes to iron(II) and iron(III) ions in solutions of iron salts prepared in acetate or nitrogen buffer was performed in order to adjust the pH value of the solution. The main goal was to test membrane electrodes and examine the possibility of their practical application. Since the ion-selective membranes presented in this paper were modified with magnetite nanoparticles, their influence on the sensor characteristics such as the linear dynamic response range and the sensitivity of the method was also examined. Testing of each membrane was repeated at least three times. The potentiometric method is very often used in laboratories due to its simplicity, low cost and practicality. The selectivity of the method can be increased by changing the reaction conditions such as by changing the pH of the sample solution.

Membrane testing was performed in an electrochemical cell by sequential dilution using a solution of iron(II) sulfate heptahydrate prepared in acetate buffer, or a solution of iron(III) nitrate nonahydrate prepared in nitrogen buffer. Dilution was performed until the potential difference between the two measurements was 0-1 mV. The obtained response values were graphically processed.

Keywords: potentiometry, iron(II) ions, iron(III) ions, ion-selective electrodes

Thesis contains: 91 pages, 31 figures, 24 tables, 37 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ante Prkić – PhD, associate prof., chair person
2. Marija Bralić - PhD, full prof., member
3. Josipa Giljanović – PhD, full prof. supervisor

Defence date: October 21, 2021.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom Prof. dr. sc. Josipe Giljanović, te uz pomoć Andree Paut, mag.chem., u razdoblju od kolovoza do rujna 2021. godine.

ZAHVALA

Veliku zahvalnost za razumijevanje, strpljenje, preneseno znanje i uloženi trud tijekom izrade diplomskog rada dugujem Andrei Paut, mag. chem.

Hvala mentorici Prof. dr. sc. Josipi Giljanović što mi je omogućila izradu rada na ovom zavodu te na ponuđenoj temi.

Osobitu zahvalnost dugujem svojoj obitelji i prijateljima koji su uvijek bili tu i podržavali me tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je testiranje membrane za ionsko selektivne elektrode na željezove(II) i željezove(III) katione te utvrđivanje mogućnosti praktične primjene pri različitim pH vrijednostima.

Mjereni su potencijali testiranja odziva od četiriju membrana koje su u svom sastavu sadržavale različite omjere željezovog(II) sulfida, srebrovog sulfida te politetrafluoroetilena, uz dodatak nanočestica magnetita. Na temelju izmjerenih potencijala, konstruirani su grafovi odziva za pojedinu membranu te uspostavljeni zaključci o eventualnoj mogućnosti praktične primjene ovakvih senzora.

SAŽETAK

Provedeno je ispitivanje odziva ionsko-selektivnih membrana na željezove(II) i željezove(III) ione u otopinama željezovih soli pripremljenih u acetatnom ili dušičnom puferu u svrhu namještanja pH vrijednosti otopine. Osnovni cilj bilo je testirati membranske elektrode te ispitati mogućnost praktične primjene istih. S obzirom da su ionsko-selektivne membrane predstavljene u ovom radu modificirane nanočesticama magnetita, ispitan je i njihov utjecaj na karakteristike senzora kao što su linearno dinamičko područje odziva te osjetljivost metode. Testiranje svake membrane je ponovljeno minimalno tri puta. Potenciometrijska metoda se jako često koristi u laboratorijima zbog svoje jednostavnosti, niske cijene i praktičnosti. Selektivnost metode može se povećati promjenom reakcijskih uvjeta, odnosno s promjenom pH otopine uzorka.

Ispitivanje membrana se vršilo u elektrokemijskoj ćeliji metodom slijednog razrjeđivanja koristeći otopinu željezova(II) sulfata heptahidrata pripremljenu u acetatnom puferu, odnosno otopinu željezova(III) nitrata nonahidrata pripremljenu u dušičnom puferu. Razrjeđivanje se provodilo sve dok razlika potencijala između dva mjerenja nije iznosila 0-1 mV. Dobivene vrijednosti odziva grafički su obrađene.

Ključne riječi: potenciometrija, željezo(II) ioni, željezo(III) ioni, ion-selektivne elektrode

SUMMARY

The response of ion-selective membranes to iron(II) and iron(III) ions in solutions of iron salts prepared in acetate or nitrogen buffer was performed in order to adjust the pH value of the solution. The main goal was to test membrane electrodes and examine the possibility of their practical application. Since the ion-selective membranes presented in this paper were modified with magnetite nanoparticles, their influence on the sensor characteristics such as the linear dynamic response range and the sensitivity of the method was also examined. Testing of each membrane was repeated at least three times. The potentiometric method is very often used in laboratories due to its simplicity, low cost and practicality. The selectivity of the method can be increased by changing the reaction conditions such as by changing the pH of the sample solution.

Membrane testing was performed in an electrochemical cell by sequential dilution using a solution of iron(II) sulfate heptahydrate prepared in acetate buffer, or a solution of iron(III) nitrate nonahydrate prepared in nitrogen buffer. Dilution was performed until the potential difference between the two measurements was 0-1 mV. The obtained response values were graphically processed.

Keywords: potentiometry, iron (II) ions, iron (III) ions, ion-selective electrodes

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Potencijometrija	2
1.1.1. Kemijski senzori	5
1.1.2. Referentne elektrode	6
1.1.3. Indikatorske elektrode	13
1.2. Nanočestice	29
1.2.1. Nanočestice željezova oksida	34
1.3. Željezo	37
1.3.1. Svojstva željeza	38
1.3.2. Spojevi željeza	38
1.3.3. Željezo u ljudskom tijelu	39
2. EKSPERIMENTALNI DIO	41
2.1. Oprema i reagensi	41
2.1. Priprava membrana	42
2.2. Priprava otopina za testiranje	43
2.2.1. Otopina acetatnog pufera	43
2.2.2. Otopina dušičnog pufera	47
2.3. Ispitivanje membrana	48
3. REZULTATI	49
3.1. Membrane testirane na odziv prema Fe^{2+} kationima	49
3.1.1. Membrane testirane pri pH=3	49
3.1.2. Membrane testirane pri pH=4	54
3.1.3. Membrane testirane pri pH=4,75	60
3.2. Membrane testirane na odziv prema Fe^{3+} kationima	64

3.2.1. Membrane testirane pri pH=1	64
4. RASPRAVA	69
5. ZAKLJUČAK	75
6. LITERATURA	76

UVOD

Potenciometrijska metoda je elektroanalitička metoda čiji se rad temelji na mjerenju razlike potencijala između dviju elektroda (referentne i indikatorske) uz minimalno protjecanje električne energije. Metoda je zasnovana na mjerenju potencijala određene indikatorske elektrode koja je uronjena u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom koji posjeduje ionsku vrstu koja se ispituje. Razlika potencijala mjeri se uz pomoć potenciometra s velikom ulaznom impedancijom. Metoda je prihvaćena zbog toga što je jednostavna, relativno jeftina, što posjeduje široko mjerno područje te je pogodna za kontinuirano praćenje. ^[1]

U ovom radu opisano je testiranje membrana izrađenih od željezovog(II) sulfida, srebrovog sulfida, politetrafluoroetilena i nanočestica magnetita, na odziv prema željezovim(II) i željezovim(III) kationima u različitim puferima pri širokom spektru pH vrijednosti. Promjena potencijala indikatorske elektrode predstavlja odgovor na promjenu aktiviteta željezovih(II), odnosno željezovih(III) kationa. Kao indikatorska elektroda korištena je pripravljena ionsko-selektivna elektroda, a kao referentna korištena je dvospojna srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl). Membrane koje su testirane, u svom su sastavu imale različite udjele osnovnih komponenti, željezovog(II) sulfida i srebrovog sulfida uz konstantni udio nanočestica magnetita.

1. OPĆI DIO

1.1. Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda smještenih u elektrokemijskoj ćeliji u ravnotežnim uvjetima. Ukoliko se zadovoljava uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, ovom metodom može se odrediti promjena slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija i aktiviteta te koeficijent aktiviteta molekulskih vrsta u otopinama. Razlika potencijala između elektroda mjeri se pomoću osjetljivih uređaja - potenciometra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom. Tijekom mjerenja napona između dvije elektrode, kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče malena količina koja ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. ^[1,2]

Određivanja se provode uz uporabu dviju elektroda, indikatorske i referentne (radne), koje su uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom. Otopine su povezane s elektrolitnim mostom, a elektrode s vanjskim metalnim vodičem. Takva izvedba naziva se elektrokemijski članak. Metalna elektroda uronjena u otopinu vlastitih iona čini polučlanak. Elektroda na kojoj se obavlja redukcija je katoda, a elektroda na kojoj se obavlja oksidacija je anoda. Elektroni prolaze kroz vanjski strujni krug zbog fizičke odvojenosti dviju elektroda. Svrha elektrolitnog mosta je prijenos elektriciteta iz otopine u otopinu uz njihovo minimalno miješanje. Elektrolitni most predstavlja cjevčica od stakla u obliku obrnutog slova U ispunjena neutralnim elektrolitom (KNO_3 , KCl , NH_4NO_3). Koncentracija elektrolita mora biti što veća zbog bolje vodljivosti te je potrebno da ima ione koji su približno jednake pokretljivosti da bi difuzijski potencijal bio manji. Potencijal indikatorske elektrode varira ovisno o koncentraciji jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji, a potencijal koji proizlazi iz referentne elektrode idealno je konstantan i ne ovisi o koncentraciji analita u otopini koja se ispituje. ^[1,2,3,4,5]

Signal pobude predstavlja kemijsku reakciju, a signal odziva je električna veličina - razlika potencijala između elektroda. Uzrok odzivu predstavlja elektrokemijska reakcija izmjene iona i elektrona na površini između indikatorske elektrode i otopine te izmjene iona na površini same indikatorske elektrode. ^[1,2]

Elektrokemijski potencijal metala u otopini ili elektrodni potencijal se ne može apsolutno utvrditi. Određivanje apsolutnih vrijednosti pojedinih članaka nije moguće provesti eksperimentalno jer se ne mogu spojiti dvije faze na elektrodu u ispitivanom sustavu, a da ne dođe do stvaranja granične faze s dodatnom elektrokemijskom ravnotežom i razlikom potencijala. Laboratorijskim eksperimentom mogu se odrediti samo naponi članaka. ^[2]

Potencijal indikatorske elektrode se navodi kao potencijal u odnosu na fiksni i poznati potencijal referentne. To zapravo predstavlja elektromotornu silu galvanskog članka gdje je jedna polućelija elektroda mjenog redoks-sustava, a druga polućelija standardna vodikova elektroda. Standardna vodikova elektroda (SVE) univerzalno je prihvaćena kao primarna standardna referentna elektroda s kojom se uspoređuju sve ostale elektrode. Po definiciji, SVE potencijal iznosi 0,000 V pri svim temperaturnim uvjetima. Na predznak elektrodnog potencijala utječe predznak polučlanka koji je spojen sa standardnom vodikovom elektrodom. Ukoliko se polučlanak ponaša spontano kao katoda, onda on predstavlja pozitivnu elektrodu te ima pozitivan potencijal. Ukoliko se polučlanak ponaša kao anoda, onda je negativna elektroda te ima negativan potencijal. ^[2,3]

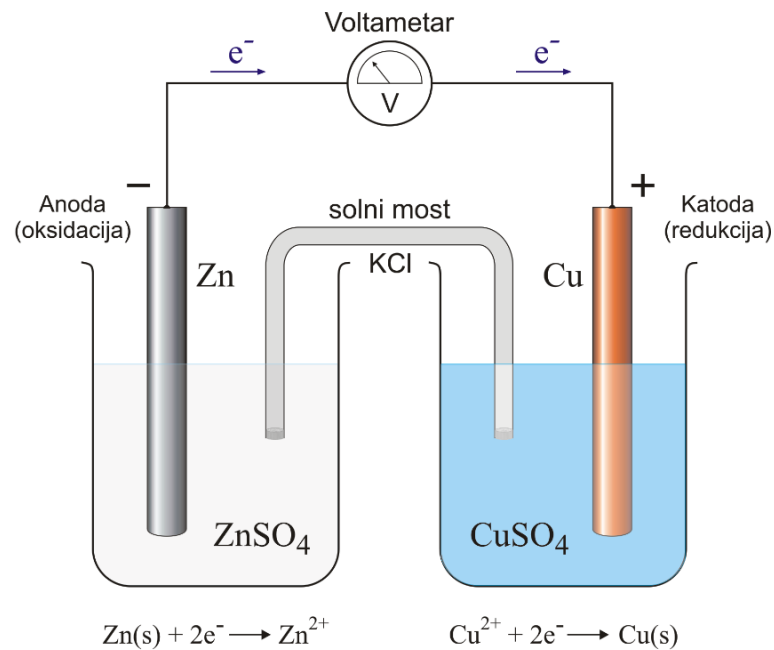
Elektrokemijski članci dijele se na galvanske (voltne) i elektrolitičke (elektrolizne) koji dalje mogu biti reverzibilni (povratni) ili ireverzibilni (nepovratni). U galvanskim člancima reakcije na elektrodama se odvijaju spontano te dolazi do gibanja elektrona s anode na katodu preko vanjskog vodiča. On predstavlja bateriju koja pohranjuje električnu energiju. Elektrolitički članak posjeduje vanjski izvor električne energije te tako troši električnu energiju. Kod reverzibilnih članaka moguće je obrnuti smjer reakcije ukoliko se promjeni smjer struje dok kod ireverzibilnog članka promjenom smjera struje dolazi do različitih polureakcija na jednoj ili obe elektrode. ^[2,5,6]

Elektrokemijski članak može se prikazati pomoću linijskih dijagrama gdje je dogovoreno da se granica faza označuje s okomitom crtom: |, a elektrolitni most s dvostrukom okomitom crtom: ||.

Primjer elektrokemijskog članka:

indikatorska elektroda | otopina 1 || elektrolitni most || otopina 2 | referentna elektroda.
^[2,3,5]

Primjer galvanskog članka je Daniellov članak (*Slika 1.*). On sadrži bakrovu i cinkovu elektrodu te otopine bakrova(II) sulfata i cinkova sulfata kao elektrolit, razdvojene polupropusnom membranom od porozne gline. Spajanjem elektroda s električnim vodičem kroz strujni krug dolazi do protjecanja električne struje. Na cinkovoj elektrodi (negativnom polu) dolazi do procesa oksidacije, a na bakrenoj elektrodi (pozitivnom polu) dolazi do procesa redukcije uz elektromotornu silu od 1100 V. [7]



Slika 1. Prikaz Daniellovog članka [7]

Napon članka određuje se izrazom:

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{kon.}}$$

gdje je:

E_{ind} – elektrodni potencijal indikatorske elektrode

E_{ref} – elektrodni potencijal referentne elektrode

E_{kon} – kontaktni potencijal između dviju tekućina koje tvore elektrolitni most

Razlika potencijala koja nastane između katode i anode pokazuje mjeru sklonosti da od neravnotežnog stanja reakcija prijeđe u ravnotežno stanje. [3,6]

1.1.1. Kemijski senzori

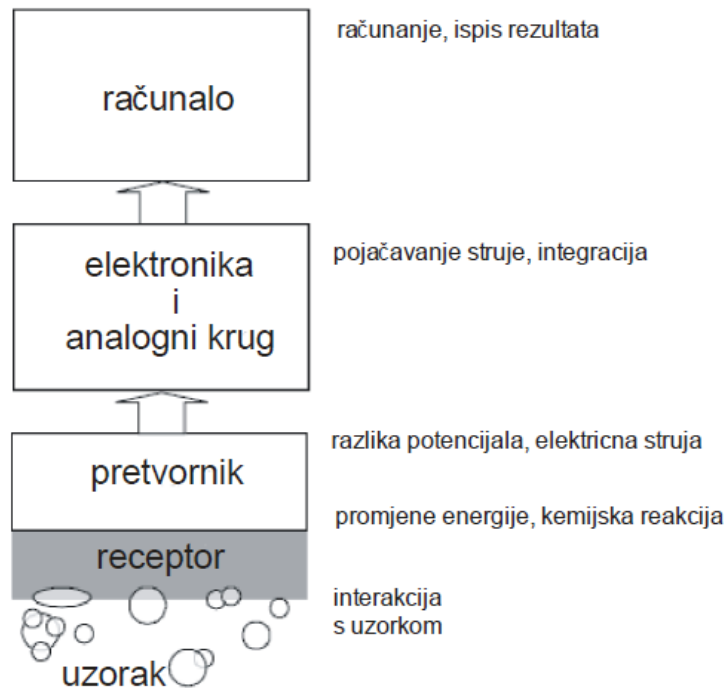
Kemijski senzori analiziraju našu okolinu, odnosno otkrivaju koje su tvari prisutne te u kojoj količini. Općenito, to predstavlja zadatak analitičke kemije čiji je cilj riješiti takva pitanja pomoću preciznih instrumenata u dobro opremljenim laboratorijima. Prema IUPAC-u, kemijski senzor može kemijsku informaciju o koncentraciji jednog ili više uzoraka pretvoriti u analitički signal. Podjela senzora temelji se na kombinaciji principa osjetljivosti i samoj izvedbi senzora u fizičkom smislu. Pregled razvoja analitičke kemije ukazuje na to da najveći razvoj postoji među elektrokemijskim sensorima. Svoju primjenu su pronašli u kliničkoj, poljoprivrednoj, industrijskoj analizi te analizi okoliša.

Parametri koje bi kemijski senzor morao zadovoljavati:

- pretvorba kemijske informacije u analitički signal
- odgovarajuća brzina
- održavanje aktivnosti tijekom dužeg vremenskog perioda
- pristupačna cijena
- selektivnost, odnosno sposobnost određivanja skupine sličnih sastojaka uzorka.

Kemijski senzori obično sadrže dvije osnovne komponente povezane u nizu: kemijski (molekularni) sustav prepoznavanja (receptor) i fizikalno-kemijski pretvarač (*Slika 2.*). Receptorski dio je osjetljiv i selektivan na određenu vrstu i pretvara kemijsku informaciju u određeni oblik energije koju pretvornik senzora prepoznaje. Pretvornik nastalu energiju dalje pretvara u signal koji je pogodan za mjerenje, najčešće je to električni signal. ^[8,9]

Senzori koji daju signal razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode nazivaju se potencimetrijski senzori. Do razlike potencijala dolazi zbog kemijske reakcije analita s aktivnim centrima na površini indikatorske elektrode. ^[2,8]



Slika 2. Shema senzorskog sustava ^[8]

1.1.2. Referentne elektrode

Referentna elektroda je polučlanak čiji se potencijal ne mijenja tijekom provođenja elektroanalitičkoga postupka. Ona služi kao standard za mjerenje potencijala druge elektrode (indikatorske) ili se prema njoj može regulirati vanjski napon koji se dovodi. ^[1] Prema dogovoru, određeno je da referentna elektroda uvijek bude anoda.

Idealna referentna elektroda treba imati sljedeća svojstva:

- stabilan i točno poznat elektrodni potencijal tako da se svaka promjena u ćeliji pripisuje indikatorskoj elektrodi, i prema tome, koncentraciji analita

- jednostavna izvedba

- bez promjene potencijala s prolaskom malih struja.

Iako standardna vodikova elektroda predstavlja univerzalnu referentnu elektrodu za iskazivanje potencijala ostalih elektroda, zbog svoje složenosti (posebna struja plina) i zahtjevnijeg održavanja, češće se poseže za uporabom kalomelove i srebro/srebrov klorid elektrode. ^[2,5]

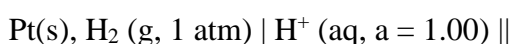
1.1.2.1. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (SVE) (*Slika 3.*) rijetko se koristi za rutinski analitički rad, ali je važna jer predstavlja referentnu elektrodu koja se koristi za određivanje potencijala ostalih elektroda. Određeno je da potencijal SVE iznosi 0,000 volta pri svim temperaturama, odnosno iznos standardne promjene slobodne entalpije ($\Delta_r G^\circ$) redoks-sustava $2\text{H}^+/\text{H}_2$ iznosi nula.

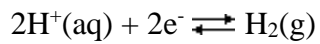
SVE se sastoji od elektrode napravljene od spužvaste platine koja je uronjena u otopinu u kojoj je aktivitet vodikovih iona 1 mol L^{-1} te kroz koju se propušta plinoviti vodik (očišćen od kisika i ugljikovog monoksida) pri standardnom tlaku od 1 atm (101 325 Pa). Konvencionalni solni most povezuje SVE s indikatorskim polučlankom. Površina se oblaže s fino razdijeljenom platinom što čini aktivnu površinu (koja je u kontaktu s otopinom) stotinu puta većom od geometrijske površine elektrode. Prilikom pripreve platinirane površine provodi se elektrodepozicija (elektrotaloženje) platine iz otopine heksakloroplatinata, H_2PtCl_6 . Potrebna je disocijacija molekula vodika na atome vodika prije same elektrokemijske reakcije što omogućuje površina platinske elektrode na koju se atomi vodika adsorbiraju. Platinska elektroda tako postaje nosilac slobodnih elektrona koji nastaju uspostavljanjem ravnoteže redoks-sustava vodika. Ravnotežu disocijacije moguće je ostvariti samo uz utjecaj katalizatora zbog velike energije aktivacije za disocijaciju molekula vodika. Da bi se dobila elektroda koja posjeduje reverzibilni potencijal vodikove elektrode, metal se uvodi u vodenu otopinu klorovodične kiseline. Dolazi do postupnog istiskivanja otopljenog zraka iz otopine vodikom te se potencijal približava reverzibilnoj vrijednosti. Brzina postizanja reverzibilnog stanja u vrlo čistim uvjetima može se dogoditi u nekoliko minuta, ili čak sekundi. ^[1,2,5,6,10,11]

Standardna elektromotorna sila članka (napon) gdje jedna od elektroda predstavlja standardnu vodikovu elektrodu naziva se standardni elektrodni potencijal neke elektrode.^[2]

Standardna vodikova elektroda



Elektrodni potencijal SVE, pri bilo kojim uvjetima tlaka plinovitog vodika i koncentracije iona, moguće je izračunati uz Nernstovu jednadžbu za elektrodnu ravnotežu:



A potencijal se može prikazati:

$$E_H = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \ln \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

Gdje je:

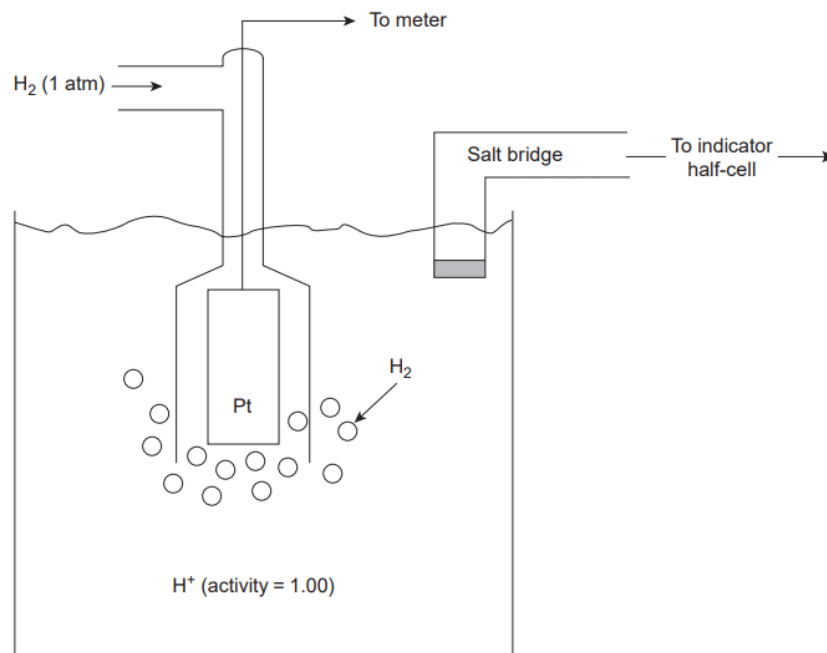
E^0 - standardni potencijal vodikove elektrode

R – opća plinska konstanta, $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T – temperatura (K)

n – broj elektrona koji sudjeluju u polureakciji

F – Faradayeva konstanta, $96485,33 \text{ C mol}^{-1}$ [2]



Slika 3. Standardna vodikova elektroda^[5]

1.1.2.2. Kalomelova elektroda

Kalomel je trivijalni naziv za živin(I) klorid (Hg_2Cl_2). Temelji se na redoks paru $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$. Kalomelova elektroda (*Slika 4.*) koristi se najčešće kao referentna elektroda u mjerenjima u laboratoriju zbog povezivanja jednostavnosti i pouzdanosti. Priređuje se tako da se živa u posudici elektrode prekrije sa slojem paste izrađene od živinog(I) klorida s 1-2 kapi žive (Hg) te s otopinom kalijeva klorida (KCl). Otopina kalijeva klorida u smjesi djeluje kao elektrolit. Kroz stijenku elektrodne posudice nalazi se utaljena platinska žica kojom se osigurava električni kontakt.

Na potencijal elektrode ne ovisi samo temperatura već i koncentracija kalijeva klorida. Najčešće se upotrebljavaju koncentracije 0,1 M; 1,0 M; 3,5 M te zasićena otopina (oko 5 M pri 25 °C). Prednost se daje koncentraciji 0,1 M jer ima najmanji temperaturni koeficijent i najbrže uspostavlja novu ravnotežu pri promjeni elektrode. Vrijednost standardnog potencijala zasićene kalomelove elektrode (ZKE) iznosi +0,244 V pri 25 °C. Ona je jednostavna za pripremu te ima prednosti ukoliko je potrebno da difuzijski potencijali budu niski. Također, prednost ZKE je što koncentracija Cl^- iona, a time i potencijal elektrode, ostaje konstantna čak i ako KCl djelomično ispari. S druge strane,

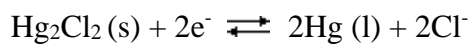
nedostatak je što je topljivost KCl osjetljiva na promjenu temperature, na višim temperaturama dolazi do rasta koncentracije Cl^- , a pada potencijala elektroda.^[1,2,5,6,11]

Kalomelova elektroda

$\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{zas.}), \text{KCl}(x)$

gdje x predstavlja koncentraciju KCl u otopini.^[2]

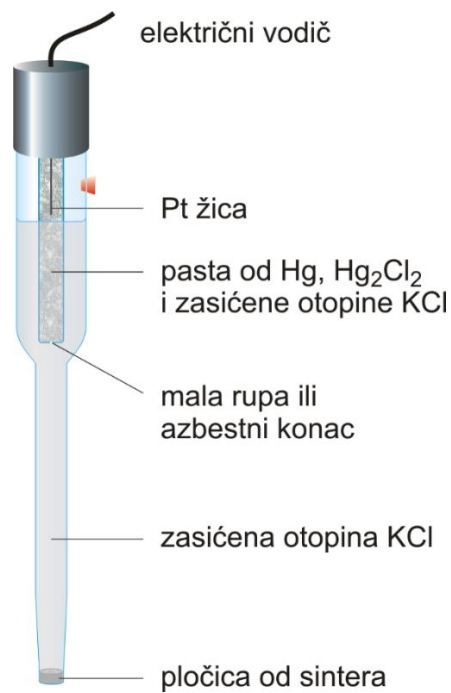
Elektrodna reakcija na polučlanku:^[2]



Potencijal se može prikazati:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}(\text{l})}^2 \times a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$



Slika 4. Zasićena kalomelova elektroda^[10]

1.1.2.3. Srebro/srebrov klorid elektroda

Elektroda srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) (*Slika 5.*) je jedna od najčešće korištenih elektroda u području elektrokemije. Temelji se na redoks paru AgCl/Ag. Obično se koristi kao referentna elektroda zbog jednostavnosti svoje izvedbe, stabilnog elektrodnog potencijala te odsutnosti opasnih materijala. ^[12]

Priređuje se tako da se srebrenu žicu kojoj je jedan dio savijen u uzvojnici uroni u kloridnu otopinu koja je zasićena sa srebrovim kloridom (AgCl). Na površini elektrode nalazi se sloj teško topljivog AgCl-a koji je stvoren anodnom okidacijom. Koncentracija kloridnih iona u otopini uvjetuje aktivitet Ag^+ iona odnosno potencijal elektrode. Elektrodni potencijal elektrode srebro/srebrov klorid pripremljen sa zasićenom otopinom kalijeva klorida iznosi +0,199 V pri temperaturi od 25 °C, a potencijal pripremljen s otopinom kalijevog klorida koji ima koncentraciju 3,5 mol L⁻¹ iznosi 0,205 V (*Tablica 1.*). Elektroda koja je pripremljena sa zasićenom otopinom temperaturno je osjetljivija od elektrode s nezasićenom otopinom kalijeva klorida. Srebro/srebrov klorid elektroda se može koristiti pri višim temperaturama za razliku od zasićene kalomelove. Nedostatak elektrode je reakcija s otopinom pri čemu mogu nastati slabo topivi srebrovi halogenidi koji dovesti do začepjenja solnog mosta, odnosno veze između otopine i elektrode. ^[1,2,5]

t/ °C	Potencijal prema SVE / V	
	3,5 mol L ⁻¹	zasićena otopina
15	0,2120	0,2090
20	0,2080	0,2040
25	0,2050	0,1990
30	0,2010	0,1940
35	0,1970	0,1890

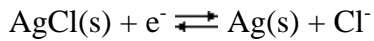
Tablica 1. Ovisnost potencijala elektrode srebro/srebrov klorid o temperaturi i koncentraciji^[6]

Elektroda srebro/srebrov klorid: ^[2]

Ag/AgCl(zas.), KCl(x)

Gdje je x koncentracija kalijevog klorida.

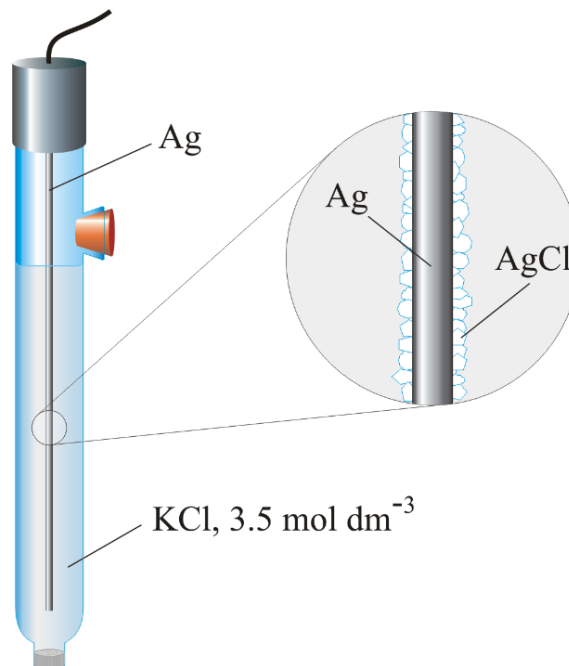
Elektrodna reakcija na polučlanku:



Potencijal se može prikazati:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag(s)}} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

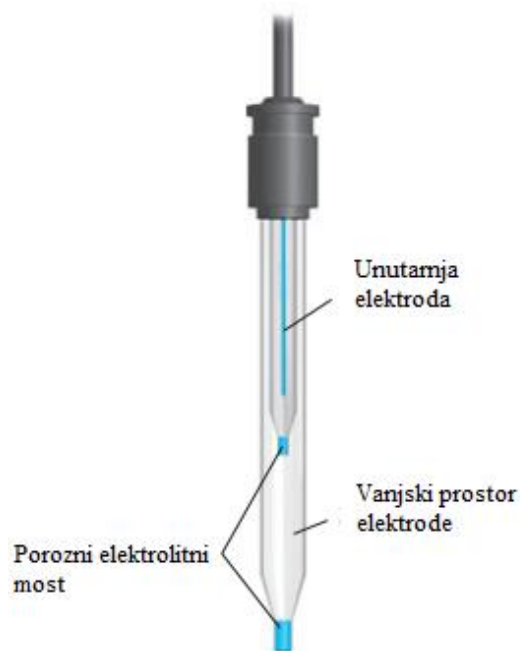
$$E = E^0 - 0,0592 \ln a_{\text{Cl}^-}$$



Slika 5. Srebro/srebrov klorid elektroda^[10]

U novije vrijeme sve češće se koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode, dvospojna referentna elektroda (eng. *Double Junction Reference Electrode*, DJRE) (Slika 6.). Takva izvedba osigurava minimalan kontakt između otopine analita i kalijevo klorida iz same elektrode. Elektrode su osmišljene tako da se u unutrašnjem dijelu elektrode nalazi ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrov klorida. U vanjskoj cijevi smješten je elektrolit koji odgovara otopini analita s kojom je kontakt

osiguran preko poroznog elektrolitskog mosta. Tim načinom onemogućuje se kontaminacija unutrašnje otopine referentne elektrode. [2,13]



Slika 6. Dvospojna referentna elektroda [13]

1.1.3. Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda je elektroda koja daje brz i ponovljiv odziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona određenog analita. Potpuno selektivna indikatorska elektroda ne postoji. Indikatorske elektrode u potenciometriji razvrstavaju se prema načinu kojim nastaje razlika potencijala na dodirnim površinama elektroda-otopina. Do razlike potencijala dolazi zbog elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje proces razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i stvaranja razlike potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu.

Postoje dvije temeljne vrste indikatorskih elektroda:

- kovinske (metalne) elektrode
- selektivne (membranske) elektrode.

Kod kovinskih elektroda do razlike potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina dolazi zbog redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal proizlazi iz promjene entalpije reakcije prijelaza iona, adsorpcijom, ionskom izmjenom, ekstrakcijom ili nekim drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina. [1,2,5,6,10,13]

1.1.3.1. Metalne elektrode

Svi metali pokazuju elektrokemijski aktivitet, odnosno tendenciju izmjenjivanja elektrona s pripadajućim ionima kada se nalaze u otopini elektrolita. Pri tome dolazi do uspostavljanja određenog elektrodnog potencijala. [11]

Metalne (kovinske) elektrode dijele se na:

-elektrode I. reda

-elektrode II. reda

-elektrode III. reda

-inertne metalne elektrode za redoks sustave. [1,2,5,6,10,11]

Naziv	Simbol	Elektrodna reakcija
Elektroda prvog reda: metal – metalni ion	$Zn Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$
Elektroda drugog reda: metal – teško topljiva sol Ili metal – stabilni kompleks	$Ag AgCl Cl^-$ $Hg HgY^{2-}$	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$
Elektroda trećeg reda: metal – teško topljiva sol (1)-teško topljiva sol (2) sa zajedničkim ionom ili metal – stabilni kompleks (1)-stabilni kompleks (2) sa zajedničkim ligandom	$Ag Ag_2S CuS$ $Hg HgY^{2-}, CaY^{2-}$	$Ag_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$ $S^{2-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuS$ $HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$ $Y^{4-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-}$
Redoks-elektroda: inertni metal – redoks par	$Pt Fe^{3+}, Fe^{2+}$ $Pt H_2 2H^+$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

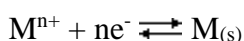
Tablica 2. Pregled metalnih (kovinskih) elektroda^[1]

Elektrode I. reda

U skupinu elektroda I. reda spadaju čisti metali koji su u neposrednoj ravnoteži s kationima tog metala u otopini. Takvo ponašanje imaju sljedeći metali: bakar, bizmut, cink, kositar, kadmij, olovo, talij, srebro i živa. Uporaba cinka kao elektrode I. reda je ograničena jer dolazi do otapanja cinka u kiselom mediju.

Vrijednost potencijala elektrode I. reda proporcionalna je logaritmu koncentracije (aktiviteta) vlastitih iona u kontaktnoj otopini.

Ravnoteža između metala M i njegovih kationa M^{n+} može se prikazati sljedećom reakcijom:



a potencijal se računa prema jednadžbi:

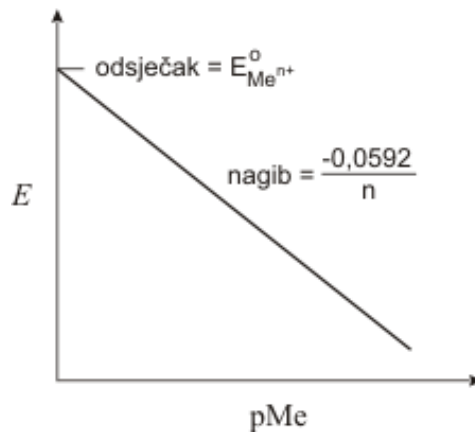
$$E_{ind} = E_{M^{n+}/M_{(s)}}^{\circ} - \frac{0,0592 V}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E_{M^{n+}/M_{(s)}}^{\circ} + \frac{0,0592 V}{n} \log a_{M^{n+}}$$

Umjesto aktiviteta iona ($a_{M^{n+}}$) u razrijeđenim otopinama može se koristiti molarna koncentracija ($[M^{n+}]$), jednadžba za elektrodni potencijal može se napisati:

$$E_{ind} = E_{M^{n+}/M_{(s)}}^{\circ} - \frac{0,0592 V}{n} pM$$

Iz jednadžbe proizlazi da potencijal elektrode postaje pozitivniji ukoliko se povećava koncentracija metalnih iona u otopini, a sa smanjenjem negativniji. Kod nekih metala dolazi do odstupanja nagiba od idealnog zbog deformacija u kristalnoj strukturi ili zbog prisutnosti tankog sloja oksida na samoj površini (*Slika 7.*). ^[1,2,3,5,6,10]

Primjer elektrode I. reda je srebrova elektroda. Elektroda se sastoji od srebrove žice uronjene u otopinu koja sadrži ione srebra te se na taj način može koristiti za praćenje svih reakcija u kojima dolazi do izmjene aktiviteta srebrenih iona. Općenito, elektrode se mogu primjenjivati za praćenje reakcija s taloženjem i u kompleksometrijskim titracijama. ^[14]

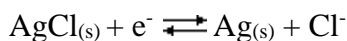


Slika 7. Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda^[10]

Elektrode II. reda

Elektrode II. reda ne koriste se samo za određivanje vlastitih kationa već i za određivanje aniona koji s kationom kovine stvaraju slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Vrijednost potencijala takve elektrode proporcionalna je logaritmu koncentracije (aktiviteta) aniona koji s ionima metala tvore slabo topljiv talog ili stabilan kompleks. Primjeri dviju elektroda II. vrste su kalomelova elektroda i srebro/srebrov klorid referentna elektroda. Srebrna elektroda u zasićenoj otopini srebrovog klorida ukazuje na reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnih iona u otopini.

Elektrodna reakcija u tom slučaju:



Gdje je $E_{\text{AgCl}}^{\circ} = 0,222 \text{ V}$

Aktivitet Ag^+ može se izračunati prema formuli:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{sp}^{\circ}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

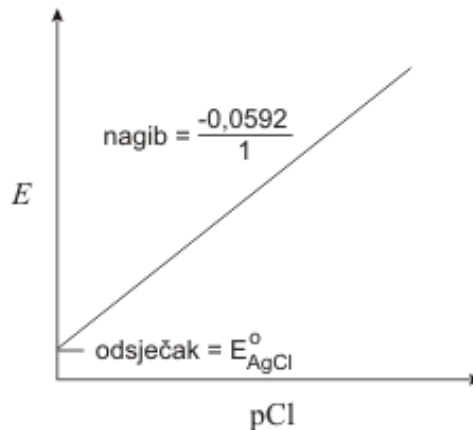
Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode jednak je:

$$E_{ind} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,05921 \log \frac{K_{sp}^{\circ}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Odnosno:

$$E_{ind} = E_{AgCl/Ag(s)}^{\circ} - 0,0592 \log [Cl^{-}] = 0,0222 + 0,0592 pCl$$

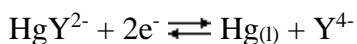
Dakle, u otopini koja je zasićena sa srebrovim kloridom srebrena elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda II. reda za kloridne ione (Slika 8.).



Slika 8. Linearna ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda^[10]

Živa se koristi kao indikatorska elektroda II. reda za anion etilendiamintetraoctene kiseline, (EDTA), Y^{4-} .

Dodavanjem male količine HgY^{2-} otopini koja sadrži Y^{4-} , nastala polureakcija može se prikazati:



Gdje je $E^{\circ} (HgY^{2-}/Y^{4-}) = 0,210 \text{ V}$

Potencijal elektrode može se prikazati prema jednadžbi:

$$E_{ind} = 0,210 - \frac{0,0592V}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

Koncentracija kompleksa HgY^{2-} ostaje konstantna u širom području koncentracija Y^{4-} zbog svoje visoke konstante stabilnosti ($6,3 \cdot 10^{21}$) te Nernstova jednadžba dobiva sljedeći oblik:

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592V}{2} \log [Y^-] = K + \frac{0,0592V}{2} pY$$

Gdje je:

$$K = 0,21 - \frac{0,0592V}{2} \log \frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

Iz toga slijedi da se živina elektroda može koristiti za praćenje titracije s EDTA kao elektroda II. reda. [1,2,3,5,6,10]

Elektrode III. reda

Kod elektroda III. reda elektrodni potencijal predstavlja funkciju koncentracije nekog drugog kationa od kojeg elektroda nije sačinjena. Potencijal elektrode ovisan je o koncentraciji njenog kationa u otopini te je njegova koncentracija uvjetovana koncentracijom aniona preko produkta topljivosti. Kod ovih elektroda metal ulazi u kontakt s dvije teško topljive soli (gdje jedna ima kation metala elektrode, a druga kation kojemu treba odrediti koncentraciju, a zajednički im je anion) uronjene u otopinu od soli drugog metala. Na koncentraciju zajedničkog aniona utječe koncentracija kationa druge teško topljive soli. Prije dobivanja stabilnog potencijala potrebno je uspostaviti niz ravnoteža te su zbog toga ove elektrode vrlo nestabilne i trome. Kao elektroda III. reda može se koristiti i živina elektroda. Koristi se za mjerenje koncentracije kationa (Ca^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) koji s Y^{4-} tvore stabilne komplekse, ali ipak manje stabilnosti od kompleksa HgY^{2-} . [1,2,10,15]

Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Inertne kovine kao što su platina, zlato ili paladij te ugljik pokazuju odziv na potencijal određenog redoks sustava s kojim su u kontaktu. Primjer kako se može pokazati potencijal platinske elektrode uronjene u otopinu koja sadrži cerij(III) i cerij(IV) ione:

$$E_{ind} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} - 0,05921 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Redoks elektrode predstavljaju kovinske elektrode u kojima metal elektrode ne sudjeluje sam u redoks reakciji već služi samo kao nosač elektrona drugog redoks para. Standardni elektrodni potencijal takvih elektroda je jako pozitivan. Uronjene u otopinu primaju potencijal koji je ovisan samo o svojstvima redoks sustava u otopini. [1,2,5,6,10]

1.1.3.2. Membranske elektrode

Potencijal membranske (selektivne) elektrode ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste koja je prisutna u potenciometrijskoj ćeliji. To su ion-selektivne elektrode. Takve elektrode su vrlo brzo prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog svoje jednostavnosti, pouzdanosti i ekonomičnosti. Pozitivne karakteristike su im te što pokazuju brzi odgovor i široko koncentracijsko područje mjerenja, ne utječu na boju ili zamućenost te ne zahtijevaju nikakav dodatni predtretman. Također, imaju nisku granicu detekcije, odnosno imaju mogućnost određivanja niskih koncentracija analita. S druge strane, nedostaci se odnose na specifičnost, odnosno selektivnost senzora. Interferencije od drugih kemijskih vrsta mogu biti manje ili veće te je to potrebno naglasiti u dokumentaciji svake elektrode. Još jedan nedostatak je da elektrode ne mjere ukupnu koncentraciju analita u svim njegovim oblicima, što se često zahtjeva od njih. Sastav membrane je oblikovan tako da daje potencijal koji je prvenstveno posljedica iona od interesa (putem procesa selektivnog vezanja, npr. ionske izmjene). Do razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina dolazi zbog izmjene iona iz otopine i iona koji su na površini membrane. Na dodirnoj površini elektrolitnih otopina dolazi do stvaranja difuzijskog potencijala kao posljedica razlike u brzini difundiranja iona elektrolita kroz graničnu površinu između dvije otopine. [1,2,8,10,16]

Ukoliko je selektivno ponašanje granične površine ostvareno s pomoću idealne membrane, može se pretpostaviti da se razlika potencijala (E_m) koja dovodi do uspostavljanja dinamičke ravnoteže na graničnoj površini iskazuje relacijom:

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_i}{a_{ir}}$$

gdje je a_i aktivitet iona na jednoj strani, a a_{ir} aktivitet iona na drugoj strani.

Pretpostavkom da je a_{ir} konstantan, E_m pišemo:

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

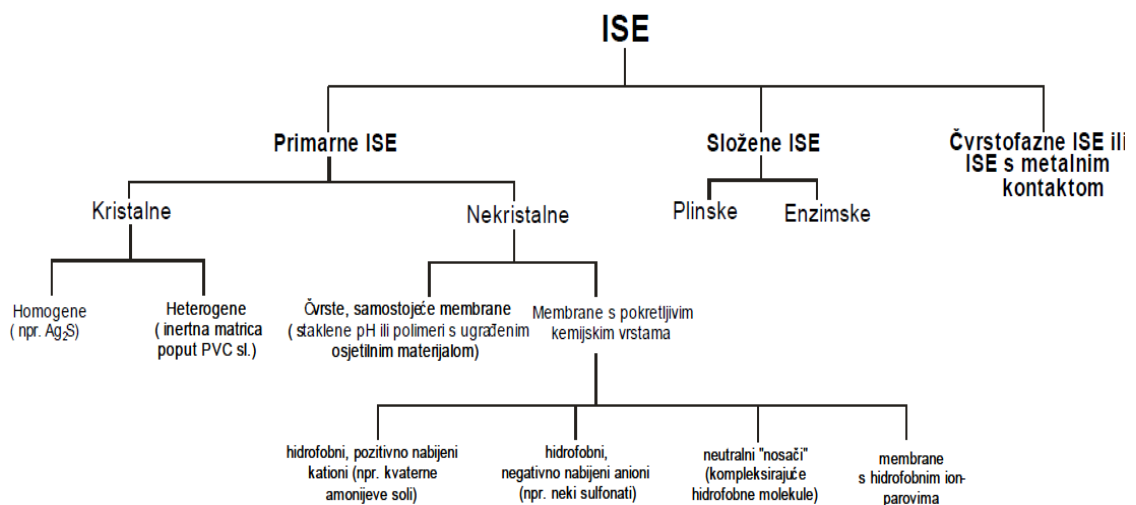
Generirani potencijal će biti zapravo suma reakcije svih iona iz uzorka jer je situacija u realnim uzorcima značajno različita od teorije. To je prikazano Nikolsky-Eismanovom jednažbom:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_j F} \ln \left[a_j + \sum_j (k_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}) \right]$$

Dakle, iskazuje se istim načinom kao i za redoks sustav iako imaju različit način uspostavljanja potencijala. Razlika je što na membrani potencijal nastaje izmjenom iona, a na metalu redoks reakcijom.

Membranske elektrode (*Slika 9.*) s obzirom na sastav membrane mogu se podijeliti na:

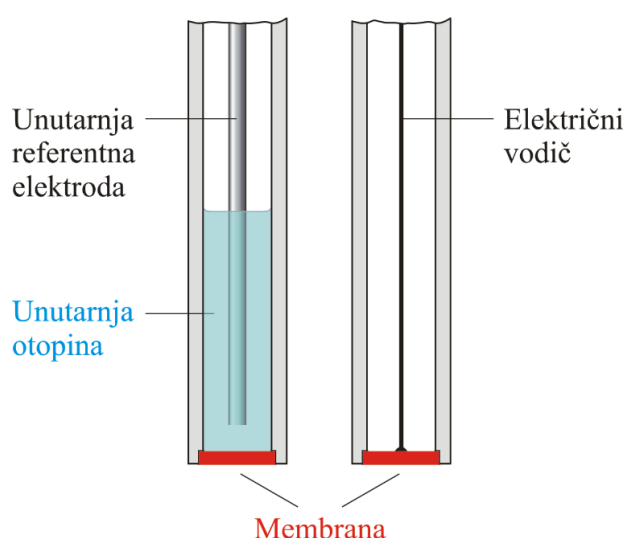
- 1) elektrode s kristalnom membranom
 - homogene membrane
 - heterogene membrane
- 2) elektrode s nekristalnom membranom
 - staklene elektrode
 - elektrode s mobilnim prenositeljem
- 3) specijalne ionsko-selektivne elektrode
 - elektrode za plinove
 - enzimske elektrode (biosenzori)
- 4) elektrode s metalnim kontaktom. ^[1,2,5,6,10]



Slika 9. Podjela ionsko-selektivnih elektroda^[8]

1) Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom (*Slika 10.*) mogu biti homogene i heterogene. Kao aktivnu komponentu, membrana sadrži slabo topljivu sol. Selektivnost membrana ovisna je o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Potencijal elektroda nastaje kao posljedica stanja ravnoteže reakcije izmjene između iona smještenih u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode su selektivne na ione koji su zadržani u kristalu membrane. Ovisno o namjeni, elektrode mogu imati različite oblike, npr. plosnati koji se koristi za mjerenje na površinama, zatim mikroelektroda koja je namijenjena za mjerenje pri malim volumenima. [1,2,8,10,11]



Slika 10. Izgled elektrode s kristalnom membranom^[10]

Homogene membrane

Homogene membrane sadrže kristalnu supstancu jednog spoja (Ag_2S), homogene smjese spojeva ($\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ili $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$) ili mogu biti monokristalne pločice (LaF_3). Uglavnom se izrađuju membrane od smjese dviju ili više kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Membrane se pripremaju kao prešane pločice monokristala ili polikristala debljine ≈ 3 mm. Pločica homogene membrane postavlja se u plastični (npr. PVC, PP, PTFE) ili stakleni nosač elektrode. Uspostava električnog kontakta s unutrašnjom stranom membrane provodi se putem elektrolitne otopine. Iz toga proizlazi da su elektrode selektivne na ione koji su sadržani u kristalu membrane. Površina membrane pokazuje selektivnost i za druge molekulske vrste koji s ionima membrane grade teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Membrana izrađena od Ag_2S je selektivna za ione Ag^+ , Cl^- , Hg_2^{2+} i ostale ione koji tvore teško topljive sulfide.

Električni kontakt u vodljivim membranama (s Ag soli) može se dobiti direktno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane. Uporabom homogenih čvrstih membrana izrađene su ionsko-selektivne elektrode za sljedeće ione: Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , S^{2-} , F^- , Cl^- , I^- , SCN^- , CN^- . Prije uporabe elektroda nije ih potrebno kondicionirati uranjanjem o otopinu iona za koje su te elektrode selektivne. ^[1,2,8,10,11]

Heterogene membrane

U heterogenim membranama aktivna tvar dispergirana je u čvrstom nosivom materijalu koji je elektrokemijski inaktivan. Kao nosivi materijal uglavnom se koristi silikonska guma ili polimerni materijal na bazi polietilena, poli(vinil-klorida) i poli(dimetil-siloksana). Membrane se pripremaju miješanjem i prešanjem aktivnog materijala koji je pomiješan sa silikonskom gumom (ili nekim drugim nosivim materijalom) u pločice debljine $\approx 0,5$ mm. Nakon stvrdnjavanja slijedi lijepljenje na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt ostvaruje se preko unutrašnje referentne elektrode i unutrašnje elektrolitne otopine. Elektrode se koriste za određivanje sljedećih iona: Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- . Prije upotrebe potrebno je elektrode kondicionirati u otopini iona ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) za koju su selektivne. ^[1,2,8,10,11]

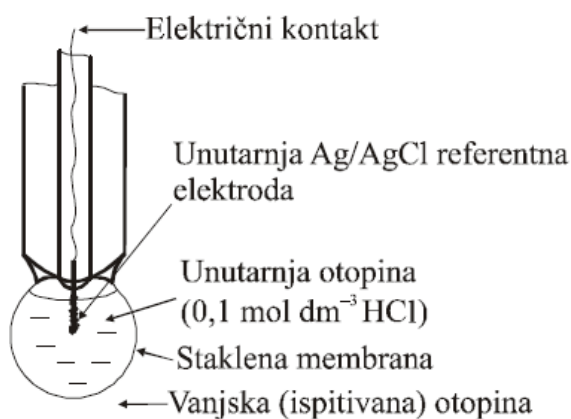
2) Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene kemijske tvari kao aktivne komponente membrana u inaktivnom nosaču (matrici). Inaktivni nosač može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. PVC, staklo). ^[2,8,10]

Staklena elektroda

Staklena elektroda (*Slika 11.*) je najpoznatija i najčešće upotrebljavana elektroda za mjerenje pH. Između dviju otopina koje su odvojene tankom staklenom elektrodom dolazi do pojavljivanja razlike potencijala, koja ovisi o razlici aktiviteta vodikovih iona u razdvojenim otopinama. Takvo zapažanje je uveliko utjecalo na razvoj stakla s dobrom selektivnošću, odnosno odzivom na vodikove ione. Staklena elektroda ima visok električni otpor zbog električnih svojstava membrane. Zbog toga je potreban mjerni uređaj koji omogućuje mjerenje razlike potencijala uz malu jakost električne struje. U uobičajenom obliku sastoji se od ion-selektivne membrane koja je ispuhana na kraju staklene cijevi. Debljina staklene membrane je $30\text{-}100 \mu\text{m}$ s električnim otporom od 10^6 do $10^9 \Omega$ što ovisi o vrsti stakla i debljini stijenke membrane. Unutrašnjost membrane

sadrži pufer otopinu elektrolita (s dodatkom KCl) u koju je uronjena unutarnja referentna elektroda. Kao referentna elektroda uglavnom se koristi srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl) čiji je potencijal određen koncentracijom kloridnih iona (najčešće je to $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ u unutarnjoj otopini). Putem oklopljene žice unutarnja referentna elektroda se spaja s voltmetrom, odnosno s pH-metrom. Elektroda srebro/srebrov klorid nije osjetljiva na pH, odziv zapravo daje staklena membrana. Staklena elektroda primjenjuje se u paru sa zasićenom kalomelovom elektrodom. ^[1,2,6,10,11]



Slika 11. Staklena elektroda^[1]

Shematski prikaz članka:

ZKE || $[\text{H}_3\text{O}^+] = a_1$ | staklena membrana | $[\text{H}_3\text{O}^+] = a_2$, $[\text{Cl}^-] = 1,0 \text{ M}$, AgCl(zas.) | Ag

Gdje je: a_1 = aktivitet vanjske otopine (nepoznat), a_2 = aktivitet unutrašnje otopine (konstantan).

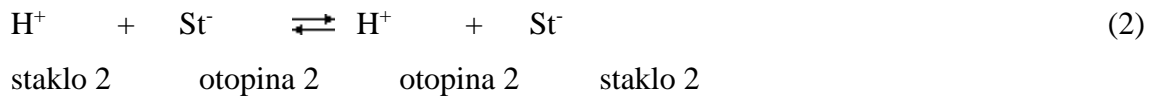
Membrane se izrađuju od stakla specijalnog kemijskog sastava. Staklo koje u svom sastavu ima Na_2O pokazuje dobra svojstva za vodikove ione do vrijednosti $\text{pH} = 9$. Iznad $\text{pH} = 9$ membrana pokazuje odziv na natrij i ostale jednovalentne katione. Ukoliko staklo sadrži Li_2O , raspon pH se proširuje iznad 12. Prije mjerenja potrebno je elektrodu uroniti u vodu jer pH ne utječe na suha stakla. Uranjanjem u vodu dolazi do hidratizacije površine staklene membrane. Na površini se stvara tanki hidratizirani sloj čija debljina ovisi o kemijskom sastavu stakla koje je upotrebljeno. Zbog velikog otpora staklenih elektroda potrebno je raditi samo uz vrlo osjetljive instrumente, pH-metre.

Vodljivost u staklenoj hidratiziranoj elektrodi nastaje zbog gibanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi ioni prenose naboj u suhoj unutrašnjosti dok se protoni gibaju u sloju gela.

Proces se može prikazati sljedećim reakcijama:



odnosno:



gdje je: oznaka 1- granica faza stakla i otopine analita, oznaka 2- granica faza unutrašnje otopine i stakla.

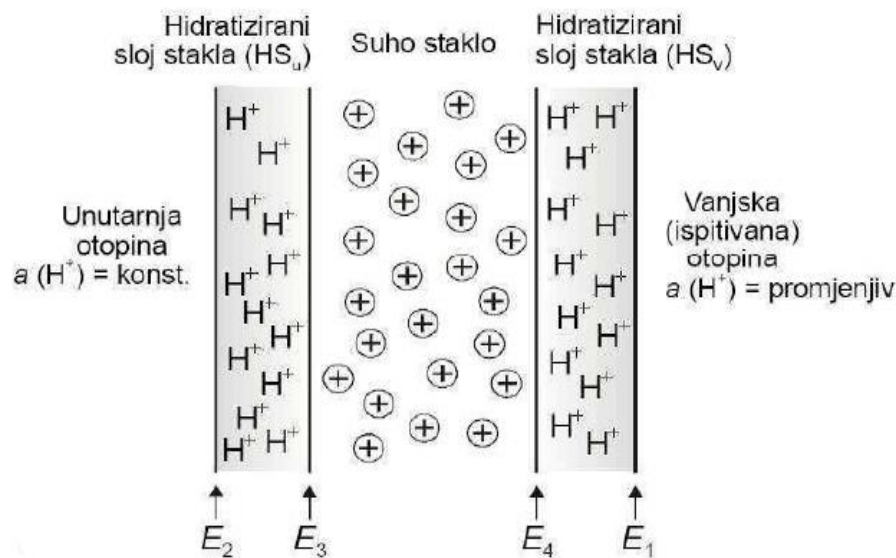
Položaje dviju ravnoteža uvjetuje koncentracija vodikovih iona smještenih s obje strane membrane. Ukoliko se ti položaji međusobno razlikuju, površina gdje je stupanj disocijacije veći, negativna je u odnosu na drugu površinu. Tako dolazi do stvaranja graničnog potencijala (E_b) koji je ovisan o odnosu koncentracija vodikovih iona u otopinama. [1,2,5,6,10]

Granični potencijal (E_b) sastoji se od dva potencijala (E_1 i E_2) koji se stvaraju na granici faza gel-otopina te on predstavlja razliku tih potencijala:

$$E_b = \Delta E_1 - \Delta E_2$$

$$\Delta E_1 = E_1 - E_4$$

$$\Delta E_2 = E_2 - E_3$$



Slika 12. Presjek staklene membrane ^[2]

Vizualni prikaz potencijala može se predočiti iz presjeka staklene membrane (*Slika 12.*). Razlika potencijala E_1 određena je s aktivitetom vodikovih iona u otopini analita i s aktivitetom vodikovih iona na površini gela. Takva razlika potencijala može se smatrati pokretačkom silom za reakciju adsorpcije vodikovih iona na površini gela. Razlika potencijala E_2 uvjetovana je aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u površini gela.

Odnos između graničnog potencijala i aktiviteta vodikovih iona može se prikazati na sljedeći način:

$$E_b = \Delta E_1 - \Delta E_2 = 0,0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

Iz jednadžbe se može zaključiti da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane.

Budući da je aktivitet vodikovih iona konstantan u unutrašnjoj otopini, dobije se sljedeća jednadžba:

$$E_b = L' + 0,0592 \log a_1$$

$$L' = -0,0592 \log a_2$$

Na kraju svega iznesenog, dobiva se zaključak da je granični potencijal zapravo mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini. Postavljanjem identičnih otopina s obje strane

staklene membrane, granični potencijal bi trebao biti nula, no to se rijetko događa jer dolazi do stvaranja asimetričnog potencijala koji se mijenja s vremenom.

Potencijal staklene elektrode može se prikazati sljedećom jednačinom:

$$E_{ind} = E_b + E_{Ag/AgCl} + E_{asi}$$

Odnosno:

$$E = L + 0,0592 \log a_1 = L - 0,0592 \text{ pH}$$

Najčešće se koriste kombinirane staklene elektrode koje uključuju indikatorsku i referentnu elektrodu. [1,2,5,6,10]

Elektrode s mobilnim prenositeljem

Elektrode s mobilnim prenositeljem nazivaju se još i elektrode s tekućom membranom. Kod ovih elektroda razlika potencijala se stvara na dodirnoj površini između membrane s aktivnom tvari otopljenom u hidrofobnom otapalu te ispitivane otopine analita. Kako bi se spriječilo miješanje otopina, hidrofobna tekućina membrane odvojena je od otopine keramičkom ili staklenom pločicom. Kao aktivna tvari koriste se stvaraoči kompleksa i oni mogu biti neutralne makromolekule ili ionski spojevi. Aktivna tvar stvara kompleks samo selektivno s određenim ionima koji prolazeći kroz membranu stvaraju kompleks. Ovisno o aktivnoj tvari membrane, elektrode s mobilnom prenositeljem možemo podijeliti na:

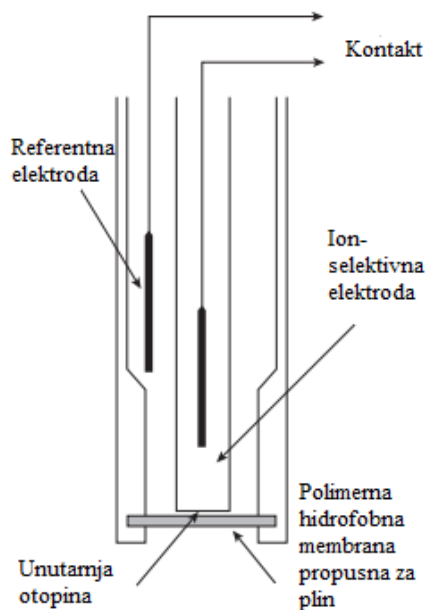
- a) membrane koje sadrže pozitivno nabijeni prenosilac kao aktivnu komponentu membrane otopljen u odgovarajućem otapalu, osjetljive su na promjene aktiviteta aniona
- b) membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu komponentu membrane otopljen u odgovarajućem organskom otapalu, osjetljive su na promjene aktiviteta kationa
- c) membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu komponentu membrane otopljen u prikladnom otapalu, osjetljive na promjenu aktiviteta kationa i aniona
- d) membrane s otopljenim hidrofobnim ion-parom u polimernoj matrici koja predstavlja aktivnu komponentu, selektivna na ione koji se nalaze u otopini. [2,10,11]

3) Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Specijalno ionsko-selektivne elektrode sadrže dvije membrane koje su odvojene tankim slojem elektrolitne otopine. Mogu se podijeliti na elektrode za plinove i enzimske elektrode (biosenzori).

Elektrode za plinove

Elektrode za plinove se koriste za mjerenje koncentracije (ili parcijalnog tlaka) sljedećih plinova: NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_2 , HCN i H_2S . Elektroda sadrži dvije membrane (Slika 13.). Između hidrofobne membrane koja je propusna za plin i membrane koja je selektivna za ione (obično staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanak sloj elektrolitne otopine. U elektrolitnoj otopini interakcijom s određenim plinom dolazi do stvaranja iona koji utječu na potencijal elektrode čija je vrijednost proporcionalna parcijalnom tlaku mjenjenog plina u uzorku. [1,5,6]



Slika 13. Elektroda za plinove [5]

Enzimske elektrode (biosenzori)

Biosenzori su okarakterizirani s receptorskom funkcijom koju provode biološki aktivne tvari koje su sposobne selektivno prepoznati druge tvari po biološkom mehanizmu. Takvo biološko prepoznavanje temelji se na načelu "ključ-brava", odnosno na prepoznavanju

oblika. Potenciometrijske enzimске електроде били су први биосензори. Раd електрода се темелји на специфичном каталитичком дјеловању биолошке компоненте за одређивање концентрације одговарајуће молекуске врсте. Простор између дијафраме и ион-селеktivне електроде испуњен је с материјалом који садржи имобилизирани ензим. Каталитичким утјецajem ензима на одговарајућу молекуску врсту из анализита која дифундира у тај простор, настаје продукт према којем је индикаторска електрода селективно осјетљива. Прва употребљена ензимска електрода је била електрода за мјерење уреје (мokraćевине) под утјецajem ензима уреазе. ^[1,2,8,9]

4) Електроде с металним контактом

Код ових се електрода електрични контакт с унутарњом страном мембране остварује уз помоћ електронског или мijeшаног водича (с ионском и електронском водљивошћу) који је у директном контакту с мембраном. Водич представља замјену за унутарњу референтну електроду. ^[1,8]

1.2. Nanočestice

Nanotehnologija je tehnologija koja je s vremenom privukla ogromnu pozornost. Temeljnu komponentu nanotehnologije predstavljaju nanočestice, čestice čija dimenzija iznosi 1-100 nm. ^[17]

Nanomaterijali imaju primjenu u velikom broju sektora kao što su: građevinarstvo, automobilska industrija, kozmetika, elektronika, energija, inženjering, okoliš, prehrambena industrija, medicina, farmacija, tekstilna industrija, sport... Primjer korištenja nanočestica u automobilskoj industriji je prilikom izrade guma. Naime, istaloženi amorfni silicijev dioksid i čađa s veličinom čestica između 70 i 500 nm koriste se kao punila za smjesu guma. Novija istraživanja pokazuju utjecaj nanočestica gume, ugljikovih nanocjevčica i nanogline na poboljšanje otpora (trenja) kotrljanja i izdržljivosti. Nanotehnologija je također pronašla primjenu u bojama i završnim premazima. Posebno, keramičke nanočestice koriste se u bojama za povećanje otpornosti na ogrebotine te održavanja izvornog sjaja za dulja vremenska razdoblja. Primjena nanotehnologije je razvijena i u građevinskom sektoru. Nanočestice se mogu pronaći gotovo u svakom dijelu kuće ili zgrade povezane s tri glavne vrste proizvoda: beton, premazi i boje te izolacija. Dodavanje titanijevog i silicijevog dioksida betonu omogućuje bolju pravilnost poroznosti te materijal postaje otporniji i izdržljiviji. ^[18]

U prehrambenoj industriji, nanotehnologija je utjecala na različite segmente hrane i poljoprivredne industrije uključujući proizvodnju, preradu, skladištenje, sigurnost, autentičnost i smanjenje otpada. Promjene se provode s određenim ciljevima: poboljšanje kvalitete, sigurnosti i zaštite prehrambenih proizvoda (npr. nanosenzori za otkrivanje patogena i kontaminanata), povećanja raspona teksture, boje i okusa hrane, smanjivanje upotrebe masti, poboljšavanje učinkovitosti dodataka hranjivih tvari i proizvoda za prirodnu zdravstvenu zaštitu, poboljšanje roka valjanosti. Potrebe potrošača naročito traže inovacije u ambalaži. Najvažniji čimbenici koji imaju ulogu na samu ambalažu su okolišni faktori kao što su vlaga, kisik, toplina, svjetlost, neugodni mirisi te plinovi. Primjena nanotehnologije kod ambalažnog materijala može uvesti mnoge novitete kod mehaničkih svojstava, detekcije patogena te aktivno pakiranje. Nanočestice srebra predstavljaju najrašireniji materijal za antimikrobnu primjenu. Inhibicija rasta mikroorganizama i senzorski parametri (okus, izgled, aroma, ukupno prihvaćanje) značajno su se povećali kada se dodalo 1 do 2% srebrenih čestica. Dokazano je da je rok

trajanja rajčice povećan s bionanokapsuliranim kvercetinom. Materijal za pakiranje izrađen od premaza škrobnih koloida ispunjen antimikrobnim sredstvom djeluje kao prepreka za mikrobe kroz kontrolirano otpuštanje antimikrobnih sredstava iz pakiranog materijala. ^[19]

U novije vrijeme sve više se nanotehnologija uvodi u kozmetičke proizvode. Prednosti proizvoda s nanočesticama su sljedeći: dublje prodiranje u kožu, transparentnost, bolja UV zaštita, dugotrajni učinci, povećana kvaliteta boje. Nanoemulzije ulje/voda su mnogo učinkovitije jer dopuštaju aktivnim spojevima koji se ne miješaju s vodom (antioksidansi, lipidi, retinol) da duboko prodru u vanjski sloj kože i kose. Osim toga, struktura im je prozirna i nemasna. Antibakterijska moć nanosrebra koristi se u dezodoransima, a od nanozlata u pastama za zube. Također, nanočestice se mogu koristiti u šamponima i regenerativima, ruževima, sjenilima, proizvodima nakon brijanja te parfemima. ^[20,21]

Nanočestice su različitog oblika, veličine i strukture. Mogu biti sfernog oblika, cilindrična ili cjevasta, stožaste, šuplje jezgre, spiralne, ravne ili nepravilne. Površina im može biti jednolika ili nepravilna s površinskim varijacijama. Općenito su podijeljene u različite kategorije ovisno o morfologiji, kemijskim svojstvima i veličini. Nanomaterijali igraju važnu ulogu u proizvodnji kemijskih senzora i biosenzora zbog svojih jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava, poput velikog omjera površina/volumen, dobre vodljivosti, izvrsne elektrokatalitičke aktivnosti i visoke mehaničke čvrstoće.

U potenciometrijskim sensorima, nanočestice mogu biti ukomponirane na sljedeće načine:

- u obliku čvrstog kontakta
- direktno raspršene u ISE membrani
- podloga koja služi za imobilizaciju ionofora
- receptori u biosenzorima. ^[17,22]

Prema tehničkoj normi ISO/TS 27687:2008 nanomaterijali se mogu podijeliti na:

- nanopločice, jednodimenzijske nanočestice

-nanovlakna, dvodimenzijske nanočestice

-nanočestice, trodimenzijske nanočestice. [23]

Nanočestice nisu jednostavne molekule te se sastoje od tri sloja:

a) površinskog sloja koji može biti s raznim malim molekulama, metalnim ionima, tenzidima i polimerima

b) sloja ljuske koji je kemijski različit materijal od površine u svim aspektima

c) jezgre, koja je zapravo središnji dio nanočestice. [24]

Gledajući iz drugog ugla nanočestice možemo podijeliti u tri skupine:

-organske nanočestice

-anorganske nanočestice

-ugljkove nanočestice

Organske nanočestice

U organske nanočestice spadaju dendrimeri, micelle, liposomi i feritin. Ove nanočestice su netoksične i biorazgradive, a neke čestice kao što su micelle i liposomi imaju šuplju jezgru poznatu kao nanokapsula. Jedinstvene karakteristike čine ih pogodnim izborom za dostavu lijeka, odnosno prijenos aktivnih tvari. [17]

Anorganske nanočestice

U anorganske nanočestice spadaju čestice na bazi metala i metalnih oksida. Nanočestice na bazi metala su one koje se sintetiziraju od metala do nanometrijskih veličina destruktivnim ili konstruktivnim metodama. Gotovo svi metali mogu biti sintetizirani u svoje nanočestice. Metali koji se primjenjuju za sintezu nanočestica su kadmij (Cd), bakar (Cu), aluminij (Al), kobalt (Co), olovo (Pb), željezo (Fe), srebro (Ag), zlato (Au) i cink (Zn). Nanočestice na bazi metalnih oksida sintetiziraju se za modifikaciju svojstava odgovarajućih nanočestica na bazi metala. Najčešće su među njima željezov oksid (Fe_2O_3), aluminijev oksid (Al_2O_3), titanov oksid (TiO_2), cerijev oksid (CeO_2), magnetit

(Fe₃O₄), silicijev dioksid (SiO₂), cinkov oksid (ZnO). Nanočestice metalnih oksida imaju izuzetna svojstva u usporedbi sa svojim nanočesticama na bazi metala. ^[17]

Ugljikove nanočestice

U ugljikove nanočestice spadaju čestice koje su u potpunosti izgrađene od ugljika. Mogu se podijeliti na: fullerene, grafen, nano cijevi, nano vlakna i čađu. Fullereni sadrže nanomaterijal izgrađen od kuglastog šupljeg kaveza poput alotropnih oblika ugljika. Stvorili su velik komercijalni interes zbog električne vodljivosti, velike čvrstoće, strukture, afiniteta prema elektronu te svestranosti. ^[17,24]

Nanočestice se sintetiziraju različitim metodama koje se mogu podijeliti u dvije skupine:

-bottom-up metoda

-top-down metoda

Bottom-up metoda

Bottom-up metoda (od dna prema vrhu) konstruktivna je metoda kod koje se provodi nakupljanje materijala od atoma do nanočestica. Pripadaju joj:

-sol-gel metoda predstavlja proces koji sadrži otopinu (metalne okside ili kloride) koja djeluje kao prekursor. Prekursor se dispergira u tekućinu miješanjem što rezultira nastajanjem tekuće i čvrste faze koje se odvajaju različitim metodama (taloženje, centrifugiranje, filtriranje) kako bi se izdvojile nanočestice.

-kemijska depozicija iz parne faze (*eng. Chemical Vapor Deposition, CVD*) predstavlja depoziciju tankog filma plinovitih reaktanata u reakcijskoj komori na sobnoj temperaturi. Prednosti CVD-a je dobivanje čistih, jednoličnih, tvrdih i jakih nanočestica. Nedostaci su zahtjevi za posebnom opremom te vrlo otrovni nusproizvodi u plinovitom stanju.

-piroliza podrazumijeva spaljivanje prekursora laserom, plamenom ili plazmom. Prekursor je para ili tekućina koja se dovodi u peć pod visokim tlakom kroz mali otvor. Prednost pirolize je učinkovit, jednostavan, isplativ i kontinuiran proces s visokim prinosom.

-biosinteza je ekološki prihvatljiva za sintezu nanočestica jer su biorazgradive i netoksične. Biosinteza koristi gljive, bakterije, biljne ekstrakte umjesto konvencionalnih kemikalija zajedno s prekursorima za proizvodnju nanočestica. ^[17]

Top-down metoda

Top-down metoda (od vrha prema dnu) destruktivna je metoda redukcije glavnog dijela materijala na nanočestice. Pripadaju joj:

-mehaničko mljevenje koje se koristi za sintezu nanočestica smanjenjem dimenzija mljevenjem i žarenjem u inertnoj atmosferi. Faktori koji utječu na mehaničko mljevenje su plastične deformacije koje dovode do oblika čestice, lom koji dovodi do smanjenja veličine, a hladno zavarivanje dovodi do povećanja veličine čestice.

-nanolitografija predstavlja postupak ispisivanja željenog oblika na određenu površinu materijala u nanodimenzijama. Postoje različiti procesi nanolitografije, npr. optički, elektronski, višefotonski, Glavna prednost nanolitografije je proizvodnja skupine nanočestica željenog oblika i veličine od jedne nanočestice. Nedostatak je složenost opreme i visoka cijena.

-laserska ablacija je uobičajena metoda za sintezu nanočestica iz različitih otapala. Provodi se zračenje metala potopljenog u otopini s laserskim snopom te dolazi do kondenzacije plazme koja proizvodi nanočestice. Laserska ablacija predstavlja "zeleni proces" jer osigurava stabilnu sintezu u organskom otapalu i vodi gdje nije potrebno neko stabilizacijsko sredstvo.

-raspršivanje čestica pri čemu dolazi do sudara čestica s ionima koji se nalaze na površini supstrata i stvaranja tankog sloja nanočestica. Nakon toga provodi se žarenje. Veličina čestica ovisi o debljini sloja, temperaturi i vremenu žarenja te vrsti supstrata.

-termalno raspadanje je proces sinteze nanočestica razlaganjem metala pri određenim temperaturama. ^[17]

Neka kemijska i fizikalna svojstva nanočestica metala nalaze se prikazana u Tablici 3.

Nanočestica metala	Svojstva
Aluminij (Al)	Velika reaktivnost, osjetljivost na toplinu, vlagu i sunčevu svjetlost

željezo (Fe)	Reaktivnost i nestabilnost, osjetljivost na oksidaciju i vodu
Srebro (Ag)	Dezinfekcijska i antibakterijska svojstva, stabilnost, apsorbira i raspršuje svjetlo
Zlato (Au)	Reaktivnost
Bakar (Cu)	Visoka toplinska i električna vodljivost, jako zapaljiva kruta tvar
Cink (Zn)	Antibakterijska, antikorozivna i antifugalna svojstva, UV filtriranje

Tablica 3. Svojstva nanočestica metala ^[17]

1.2.1. Nanočestice željezova oksida

Željezovi oksidi uglavnom su prirodni spojevi te se lako mogu sintetizirati u laboratoriju. Postoji 16 željeznih oksida, uključujući okside, hidrokside i oksid/hidrokside. Osnovni sastav im je Fe, O i/ili OH, a razlikuju se po valentnosti željeza i ukupnoj kristalnoj strukturi. ^[25]

Oksidi:

-željezov(II) oksid, FeO

-željezov(II,III) oksid, magnetit, Fe₃O₄

-željezov(III) oksid, Fe₂O₃

-hematit, α-Fe₂O₃

-β-Fe₂O₃

-maghemit, γ-Fe₂O₃

-ε-Fe₂O₃

Nanočestice s željezovim oksidom sastoje se od čestica maghemita (γ-Fe₂O₃) i/ili magnetita (Fe₃O₄) promjera od 1 do 100 nanometara. Nanočestice koje se sastoje od feromagnetskih materijala i čestica veličine < 10-20 nm pokazuju neopoziv oblik magnetizma, tj. superparamagnetizma. Naziv superparamagnetizam dolazi od velike

količine magnetskog momenta kojeg čestice imaju primjenom vanjskog magnetskog polja. Ukupni moment tih nanočestica može doseći vrijednost do 100000 puta veću od atomskog imajući na umu da su elementarni magnetski momenti postavljeni u istom smjeru. Feromagnetski materijali uključuju elementarne metale, okside, legure i druge kemijske spojeve koje magnetizira vanjsko magnetsko polje. Zbog niske toksičnosti, superparamagnetskih svojstava, omjera površine i volumena, jednostavne separacijske metode, nanočestice magnetskog željezovog oksida privukle su veliku pozornost i posebno su interesantne u biomedicinskim aplikacijama za imobilizaciju proteina, kao što je magnetska rezonancija (MRI) te toplinska terapija. Također, nanočestice služe i kao nosioci lijekova. MRI predstavlja važnu tehniku u medicinskoj dijagnostici. Upotrebljava se pri otkrivanju tumora, tkiva te identificiranju specifičnih vrsta stanica prisutnih u tijelu. Kod MRI nanočestice željezova oksida se presvlače s polisaharidima da bi dulje vrijeme cirkulirali u krvi što dovodi do povećanja efikasnosti pri otkrivanju stanica raka. MRI predstavlja najefikasniju metodu za istraživanje određenih stanica zbog sposobnosti adicije aktivnih funkcionalnih grupa na samu površinu nanočestice. Polimeri koji posjeduju najširu primjenu su galaktoza, citozan, guma arabika, dekstran, agaroz i hparin. [25,26,27,28]

1.2.1.1 Magnetit

Magnetit, Fe_3O_4 , može se pronaći na dnu oceana, stijenama, tlu, atmosferskoj prašini, u bakterijama i drugim živim organizmima. Također, predstavlja uobičajen produkt korozije željeza i čelika. Magnetit ima strukturu inverznog spinela koja se sastoji od 32 kisikova atoma unutar kubične strukture zajedno sa željezovim kationima oksidacijskog stanja +2 i +3. Ioni Fe^{2+} i polovica iona Fe^{3+} zauzima oktaedarska mjesta, a druga polovica Fe^{3+} zauzima tetraedarska mjesta. Struktura je odgovorna za magnetska svojstva i boju magnetita. Nastanak crne boje posljedica je intervalnog prijenosa naboja između Fe^{2+} i Fe^{3+} . Magnetsko svojstvo također proizlazi iz atoma koji se nalaze u tetraedarskom i oktaedarskom mjestu. Razvijeno je nekoliko načina za sintezu magnetita s obzirom na specifične karakteristike (veličina, oblik, magnetsko svojstvo). Neke od uobičajenih metoda su sutaloženje, oksidacija željezovog hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), redukcija hematita pri 400 °C i u H_2/Ar kao redukcijskoj atmosferi, alkalna hidroliza željezovog sulfata

praćena sa kalcinacijom na 500 °C, i oksidacija željezovog sulfata u alkalnom stanju uz kalijev nitrat. [29]

Nanočestice magnetita su mnogo doprinijele medicinskim aplikacijama uz svoja izražena magnetska svojstva i sposobnost željezovih iona da sudjeluju u metaboličkim procesima u tijelu kao što je održavanje sinteze endogenog mioglobina i hemoglobina. Zbog tih svojstava nanočestice magnetita su jedne od rijetkih koje se koriste kao biokompatibilna komponenta s potvrđenom netoksičnošću za stanice u širokom rasponu koncentracija. Magnetit već posjeduje potencijal u dijagnostici, kao što je ultrazvučno skeniranje, hipertermija za liječenje raka i isporuka lijekova. Upotrebu superparamagnetskih nanočestica željezovog oksida odobrena je od strane Agencije za hranu i lijekove (*Food and Drug Administration*). [30]

1.3. Željezo

Razdoblje u ljudskoj povijesti koje traje tijekom I. tisućljeća prije Krista naziva se željezno doba. Otprilike su tada ljudi naučili koristiti željezo kao metal. Na neki način bi se i današnje doba moglo nazvati željeznim dobom jer željezo vjerojatno predstavlja najvažniji i najrašireniji metal današnjice. Nema nekog drugog metala koji bi sa svojim svojstvima i primjenom odgovarao željezu ili ga mogao zamijeniti. Zanimljiva je činjenica da se 98% ekstrahiranog željeza koristi u proizvodnji čelika, ključne komponente za prerađivačku, transportnu i građevinsku industriju. ^[31,32]

Simbol željeza potječe od latinskog naziva – *ferrum*, označava se kemijskim simbolom Fe. Željezo je prijelazni metal te element 8. skupine i 4. periode periodnog sustava elemenata s atomskim brojem 26. Rasprostranjenost željeza u prirodi je velika. U Zemljinoj kori maseni udio željeza 5%. Također, nalazi se u Suncu, asteroidima i zvijezdama. Najveći svjetski izvori željeza nalaze se u Kini, Rusiji, Kanadi, Brazilu, Indiji i Australiji.

Željezo se pojavljuje uglavnom u silikatnim, sulfidnim, karbonatnim i oksidnim rudama. Za dobivanje željeza isključivo se upotrebljavaju karbonatne i oksidne rude. Karbonatna ruda željeza je siderit, FeCO_3 , dok su glavne oksidne rude hematit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, magnetit, Fe_3O_4 , te limonit, α - i $\gamma\text{-FeOOH}$. Sirovo željezo koje sadrži do 4,5% masenog udjela ugljika dobiva se redukcijom željezova oksida s koksom odnosno ugljik(II) oksidom u visokim pećima. Iz limonita (rude koja je siromašnija željezom) željezo se dobiva Kruppovim postupkom i kiselim taljenjem. Osim ugljika, u sirovom željezu mogu se pronaći i male količine drugih primjesa kao što su silicij, mangan, fosfor i sumpor. Uklanjanjem primjesa (uz izgaranje) i smanjivanjem količine ugljika na maseni udio manji od 1,7% dobiva se čelik. Čelik predstavlja najvažniji konstrukcijski i tehnološki materijal te razlikujemo više od tisuću različitih vrsta čelika. Odlikuje ga velika izotropna čvrstoća, tvrdoća, žilavost, mogućnost lijevanja i mehaničke obrade te velika elastičnost. Prema namjeni razlikuju se konstrukcijski, alatni i specijalni čelik, a prema sastavu ugljični i legirani. ^[31,33,34,35]

1.3.1. Svojstva željeza

Željezo je srebrni, sjajni metal koji se lako može variti i kovati u vrućem stanju. Zajedno s nikom i kobaltom tvori trijadu željeza. Elementarno željezo pojavljuje se u tri alotropske modifikacije: α - Fe koji pri temperaturi od 770 °C gubi svoja feromagnetska svojstva, ali ne dolazi do promjene u strukturi, pa se naziva β - Fe, zatim γ – Fe i δ - Fe. Željezo se nalazi u prirodi kao smjesa 4 stabilna izotopa: ^{54}Fe (5,9%), ^{56}Fe (91,72%), ^{57}Fe (2,1%) te ^{58}Fe (0,28%). Izotop ^{56}Fe ima najstabilniju jezgru zbog najveće energije vezanja.

Željezo, kao neplemeniti metal (s negativnim elektrodnim potencijalom) se otapa u neoksidirajućim kiselinama. Na zraku je nestabilan te dolazi do prekrivanja sa slojem hrđe, naročito u uvjetima vlažnog zraka i povišene temperature. Hrđa je zapravo hidratizirani željezov(III) oksid, koji uvijek nema istu količinu vode, pa se iskazuje formulom $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pri kontaktu s oksidirajućim kiselinama (koncentriranom dušičnom i sumpornom) ne dolazi do otapanja površine željeza već se pasivizira uz stvaranje zaštitnog sloja. [33,34,35]

1.3.2. Spojevi željeza

Stupnjevi oksidacije koji su poznati kod željeza su +2, +3 te +6. Najveći broj spojeva željeza ima stupanj oksidacije +2 (fero spojevi) i +3 (feri spojevi). Spojevi sa stupnjem oksidacije +2 imaju uglavnom ionski, a oni sa stupnjem oksidacije +3 kovalentni karakter. Spojevi sa stupnjem oksidacije +2 su najstabilniji. Ferat ion (FeO_4^{2-}) predstavlja šesterovalentno željezo koje je postojano u lužnatom mediju dok u kiselom mediju dolazi do raspada na Fe^{3+} ione i kisik uz malu količinu ozona.

Neki od karakterističnih spojeva željeza su:

-željezovi(II) halogenidi (FeBr_2 , Fe_2 , FeF_2 i FeCl_2) koji su topljive soli i željezovi(III) halogenidi (FeF_3 , FeBr_3 , FeCl_3) koji su slabo topljivije soli

-željezovi oksidi čiji je sastav uglavnom nestehiometrijski, npr. željezov(II) oksid gdje odnosi željeza i kisika variraju u vrijednostima od 0,87:1 do 0,95:1

-željezov(II) sulfat, FeSO_4 , predstavlja najvažniju poznatu sol željeza. FeSO_4 kristalizira iz vodene otopine kao heptahidrat pod nazivom zelena galica. Zelena galica ima primjenu kao insekticid te za proizvodnju boje i tinte. Amonijev željezov(II) sulfat heksahidrat $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je zapravo poznat kao Mohrova sol. ^[33,35]

1.3.3. Željezo u ljudskom tijelu

Željezo predstavlja esencijalni element gotovo za sve organizme. U ljudskom tijelu ukupna masa za prosječnu zdravu osobu iznosi 4,2 g. Vrlo je bitno za organizam zbog svoje svestranosti kao biološki katalizator. Uključen je u širok spektar bitnih bioloških funkcija kao što su prijenos elektrona, transport kisika te sinteza DNA. Željezo u namirnicama može doći u dva oblika, kao hemsko i kao nehemsko. Osnovna razlika je u apsorpciji. Hemsko željezo prisutno u namirnicama životinjskog podrijetla bolje se apsorbira za razliku od nehenskog željeza iz namirnica biljnog podrijetla. ^[35,36]

Željezo u ljudskom tijelu predstavlja osnovni dio veće skupine proteina koji ne bi mogli raditi pravilno bez njega. Opće kategorije proteina koji sadrže željezo:

-mononuklearni proteini željeza (npr. superoksid dizmutaza)

-proteini željezova(II) karboksilata (npr. feritin)

-željezo-sumporni protein (npr. akonitaza)

-proteini hema (npr. hemoglobin)

Hemoglobin je najzastupljeniji od svih proteina u ljudskom tijelu. Hemoglobin i mioglobin predstavljaju glavne dijelove crvenih krvnih stanica, eritrocita, koji čine sastavni dio krvi. Eritrociti zahtijevaju velike količine željeza za proizvodnju hemoglobina. Najdirektniji izvor željeza za eritroblaste predstavljaju transferini, proteini koji se nalaze u krvnoj plazmi. Željezo, kao dio hemoglobina, veže kisik u plućima i prenosi ga iz pluća do stanica. U stanicama se kisik koristi za proizvodnju energije koja je tijelu prijeko potrebna za rast, opstanak i održavanje zdravlja.

Tijelo odraslog muškarca i žene sadrže 45 mg željeza po kilogramu tjelesne težine. Ljudsko tijelo ima sposobnost recikliranja željeza; kada dolazi do propadanja crvenih

krvnih stanica, željezo se vraća u koštanu srž za ponovnu upotrebu za stvaranje novih krvnih stanica. Prilikom nedostatka željeza u krvi, dolazi do stvaranja anemije. Postoje različite vrste anemije, a ona uzrokovana nedostatkom željeza naziva se sideropenična anemija. Anemiju uzrokuje oslabljena opskrba željeza za sintezu hema što dovodi do nedostatka hemoglobina u razvoju eritrocita. Time dolazi do proizvodnje crvenih krvnih stanica koje su manje te sadrže manje količine hemoglobina. Kod dojenčadi i male djece najčešći uzrok nedostatka željeza je prehrana dok je kod starije djece i odraslih uglavnom uzrok gubitak krvi (1 mL krvi sadrži oko 0,5 mg željeza).^[35,37]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Oprema i reagensi

Korištena oprema prilikom eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler-Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler-Toledo, AT 261 ($\pm 0,1$ mg), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity, SAD
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000) μL / (1-5) mL
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, lijevci, stakleni štapići, birete, tarionik, sito
- Filter papir, brus papir
- Ručna hidraulička preša, 25t

Reagensi korišteni prilikom eksperimentalnog rada kod izrade membrana:

- Željezov(II) sulfid (FeS)
- Srebrov sulfid (Ag_2S)
- Politetrafluoretilen (PTFE)
- Magnetit (Fe_3O_4)

Reagensi korišteni prilikom eksperimentalnog rada kod testiranja membrana:

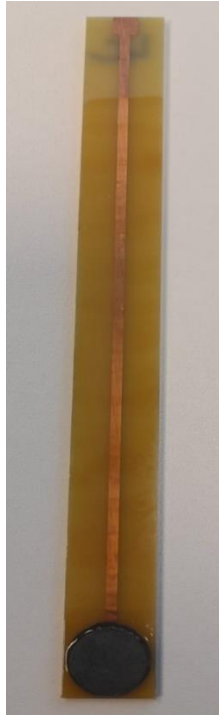
- Željezov(II) sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- Natrijev acetat trihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Hidroksilamin hidroklorid ($\text{H}_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$)
- Octena kiselina (CH_3COOH)
- Željezov(III) nitrat nanohidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- Dušična kiselina (HNO_3)

2.1. Priprava membrana

Za pripremu membrane kao inertni nosač upotrijebljen je politetrafluoretilen (PTFE). Ukupna masa sastojaka za jednu membranu iznosi 0,5 g. Koristeći se analitičkom vagom, izvagani su svi sastojci, FeS (aktivni centar) i Ag₂S (omogućuje prijenos naboja) u različitim omjerima, što je prikazano u Tablici 4. Masa politetrafluoroetilena kod sve četiri membrane ostaje ista te iznosi 0,25 g što znači da je ukupna masa FeS i Ag₂S 0,25 g, ali u različitim omjerima za svaku membranu. Zatim se smjesi sastojaka dodaje 0,25% nanočestica magnetita u odnosu na ukupnu masu smjese (0,5g). Smjese su homogenizirane uz vrtložno miješalo te se stavljaju na prešanje uz pritisak od 5 tona u trajanju 2 sata. Na taj način dobije se membrana promjera 10 milimetara. Kroz tijelo elektrode prolazi Cu (bakar) koji predstavlja vodič. On je premazan s lakom koji ga štiti od dodira s otopinom. Membrana se na tijelo zalijepi pomoću posebnog grafitnog lijepila koje je vodljivo. Zatim se membrana ispolira pomoću brusnog papira do granulacije od 5000. (Slika 13.)

Naziv membrane	Udio FeS	Udio Ag ₂ S	PTFE	Udio magnetita
2C	1	1	2	0,25
3C	1	2	3	0,25
4C	1	3	4	0,25
5C	1	4	5	0,25

Tablica 4. Omjer sastojaka u membrani



Slika 14. Membrana

2.2. Priprava otopina za testiranje

2.2.1. Otopina acetatnog pufera

Priprema osnovne otopine za rad $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

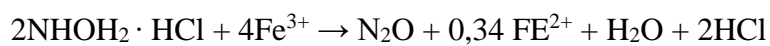
$$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,01 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 250 \text{ mL} = 0,25 \text{ L}$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = cVM = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 278,01 \text{ g mol}^{-1} = 6,9503 \text{ g}$$

Zatim je potrebno dodati OHNH_3Cl koji ima sposobnost redukcije Fe^{3+} iona u Fe^{2+} ione.



$$c(\text{OHNH}_3\text{Cl}) = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{2} \approx 0,055 \text{ mol L}^{-1}$$

$$M(\text{OHNH}_3\text{Cl}) = 69,49 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = cVM = 0,055 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 69,49 \text{ g mol}^{-1} = 0,9555 \text{ g}$$

Za pripremu standardne otopine $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, koncentracije $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, potrebno je u acetatnom puferu određene pH vrijednosti otopiti $6,9503 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $0,9555 \text{ g OHNH}_3\text{Cl}$.

Otopina acetatnog pufera

$$c_2(\text{HAc}) = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_2 = 2 \text{ L}$$

$$\rho(\text{HAc}) = 1,05 \text{ kg L}^{-1}$$

$$M = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\varphi = 100 \%$$

$$c_1(\text{HAc}) = \frac{\rho \cdot \varphi}{M} = \frac{1050 \text{ g L}^{-1} \cdot 1}{60,05 \text{ g L}^{-1}} = 17,4854 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_1V_1 = c_2V_2$$

$$V_1(\text{HAc}) = \frac{c_2V_2}{c_1} = \frac{10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot 2 \text{ L}}{17,854 \text{ mol L}^{-1}} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,14 \text{ mL}$$

a) otopina acetatnog pufera, pH=3

$$M(\text{NaAc}) = 136,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 2 \text{ L}$$

$$c(\text{HAc}) = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$3 = 4,75 + \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$3 - 4,75 = \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$-1,75 = \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$10^{-1,75} = \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$0,0177 = \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$[Ac^-] = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = cVM = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 2 \text{ L} \cdot 136,08 \text{ g mol}^{-1} = 0,048 \text{ g}$$

Za pripravu acetatnog pufera pH vrijednosti 3, potrebno je dodati mikropipetom 1,14 mL octene kiseline te 0,0484 g natrijeva acetata u odmjernu tikvicu od 2 L te nadopuniti s destiliranom vodom do oznake. Potrebno je provjeriti pH vrijednost uz pomoć pH metra te po potrebi umjeriti.

b) otopina acetatnog pufera, pH=4

$$M(\text{NaAc}) = 136,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 2 \text{ L}$$

$$c(\text{HAc}) = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$4 = 4,75 + \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$4 - 4,75 = \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$-0,75 = \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$10^{-0,75} = \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$0,1778 = \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$[Ac^-] = 1,778 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = cVM = 1,778 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot 2 \text{ L} \cdot 136,08 \text{ g mol}^{-1} = 0,4840 \text{ g}$$

Priprava acetatnog pufera pH vrijednosti 4 provodi se analogno kao i acetatni pufer pH vrijednosti 3.

c) otopina acetatnog pufera, pH=4,75

$$M(\text{NaAc}) = 136,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 2 \text{ L}$$

$$c(\text{HAc}) = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$4,75 = 4,75 + \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$4,75 - 4,75 = \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$0 = \log \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$10^0 = \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$1 = \frac{[Ac^-]}{10^{-2}}$$

$$[Ac^-] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = cVM = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot 2 \text{ L} \cdot 136,08 \text{ g mol}^{-1} = 2,7216 \text{ g}$$

Priprava acetatnog pufera pH vrijednosti 4,75 provodi se analogno kao i acetatni pufer pH vrijednosti 3.

2.2.2. Otopina dušičnog pufera

Priprava osnovne otopine za rad $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

$$c(Fe(NO_3)_3) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V = 250 \text{ mL} = 0,25 \text{ L}$$

$$M(Fe(NO_3)_3) = 404,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(Fe(NO_3)_3) = cVM = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 404,0 \text{ g mol}^{-1} = 1,01 \text{ g}$$

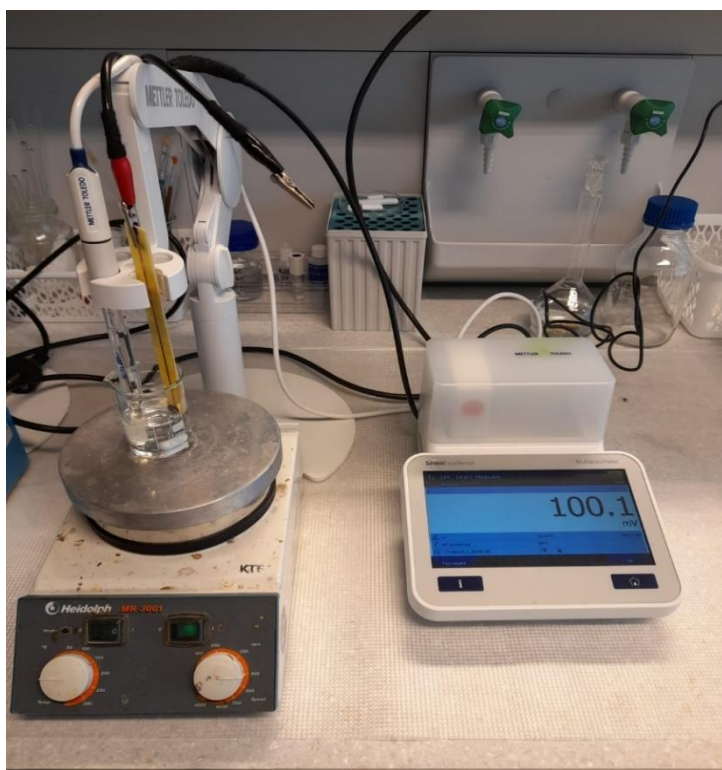
a) otopina dušičnog pufera, pH=1

Dušični pufer se priređuje tako da se odmjerne tikvici od 2 L napunjenu destiliranom vodom do oznake, dodaje koncentrirana dušična kiselina do postizanja određenog pH. Masa željezovog(III) nitrata nanohidrata otopi se u pripremljenom puferu dušične kiseline u odmjerne tikvici od 250 mL.

2.3. Ispitivanje membrana

Ispitivanje se provelo na 4 membrane. Mjeri se razlika potencijala koja se stvara između referentne elektrode, u ovom slučaju Ag/AgCl elektrode s dvostrukom stjenkom te indikatorske pripravljene elektrode.

Postupak testiranja membrana na željezove(II) i željezove(III) ione proveden je na način da se uz pomoć mikropipete doda 30 mL osnovne otopine željezova(II) sulfat heptahidrata odnosno željezova(III) nitrat nanohidrata u reakcijsku posudicu te uključi magnetska miješalica. Nakon određenog vremena i stabilizacije potencijala, potencijal se očita. Zatim se metodom slijednog razrjeđenja otpipetira 15 mL iz reakcijske otopine te doda 15 mL otopine acetatnog odnosno dušičnog pufera. Mjerenja i razrjeđenja se provode sve dok se potencijali ne ustale, odnosno kad im nema razlike u vrijednostima za 0-1 mV. Sljedeći korak je napraviti krivulju usmjeravanja za membrane. Potrebno je ispitati svaku membranu minimalno 3 puta pri određenim pH vrijednostima. Ispitivanje je provedeno pri pH vrijednostima 1, 3, 4, te 4,75. Pripremljene homogene membranske elektrode ispitivane su u sustavu za potenciometrijsko mjerenje (Slika 15.).



Slika 15. Sustav za potenciometrijsko mjerenje

3. REZULTATI

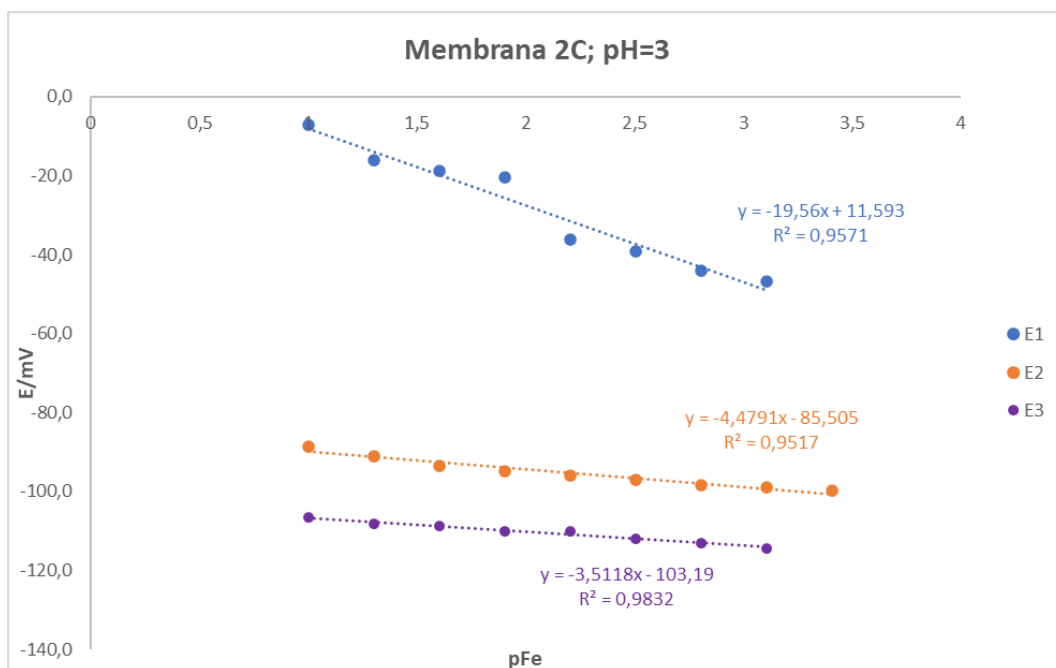
3.1. Membrane testirane na odziv prema Fe²⁺ kationima

3.1.1. Membrane testirane pri pH=3

a) Membrana 2C

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-7,0	-88,5	-106,6
0,05	1,30103	-16,0	-91,1	-108,1
0,025	1,60206	-18,9	-93,5	-108,8
0,0125	1,90309	-20,5	-95,0	-110,1
0,00625	2,20412	-36,3	-96,0	-110,2
0,003125	2,50515	-39,2	-97,1	-112,0
0,001563	2,80618	-44,0	-98,4	-113,0
0,000781	3,10721	-46,7	-98,9	-114,4
0,000391	3,40824	-51,0	-99,9	
0,000195	3,70927	-54,4		
$9,77 \cdot 10^{-5}$	4,0103	-56,2		
$4,88 \cdot 10^{-5}$	4,31133	-59,8		
$2,44 \cdot 10^{-5}$	4,61236	-62,3		
$1,22 \cdot 10^{-5}$	4,91339	-64,5		
$6,1 \cdot 10^{-6}$	5,21442	-66,9		
$3,05 \cdot 10^{-6}$	5,51545	-69,2		
$1,53 \cdot 10^{-6}$	5,81648	-73,0		
$7,63 \cdot 10^{-7}$	6,11751	-75,0		
$3,81 \cdot 10^{-7}$	6,41854	-77,7		
$1,91 \cdot 10^{-7}$	6,71957	-79,2		

Tablica 5. Rezultati testiranja membrane 2C; pH=3



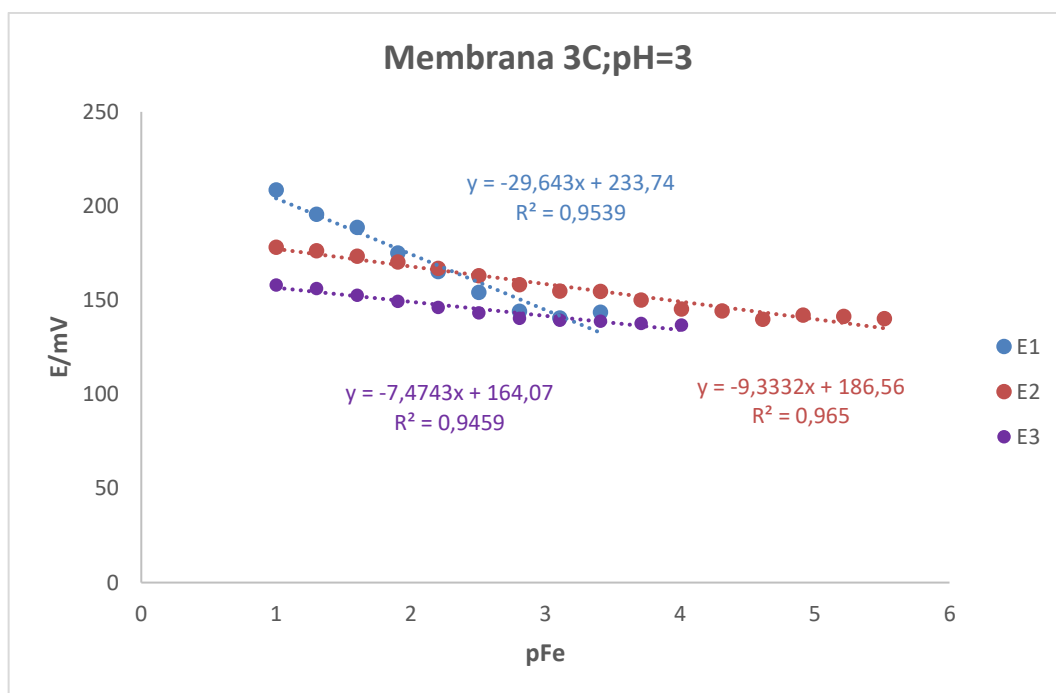
Slika 16. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2C o koncentraciji Fe^{2+} iona

b) Membrana 3C

$[Fe^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	225	178,1	158,1
0,05	1,30103	208,6	176,2	156,2
0,025	1,60206	195,6	173,4	152,6
0,0125	1,90309	188,7	170,3	149,4
0,00625	2,20412	175,1	166,8	146,2
0,003125	2,50515	165,2	162,9	143,2
0,001563	2,80618	154,2	158,2	140,3
0,000781	3,10721	144,1	154,8	139,4
0,000391	3,40824	140,5	154,7	138,9
0,000195	3,70927	143,6	150,0	137,7
$9,77 \cdot 10^{-5}$	4,0103	144,3	145,3	136,8
$4,88 \cdot 10^{-5}$	4,31133	144,7	144,3	

$2,44 \cdot 10^{-5}$	4,61236	145,1	139,9	
$1,22 \cdot 10^{-5}$	4,91339		142,1	
$6,1 \cdot 10^{-6}$	5,21442		141,4	
$3,05 \cdot 10^{-6}$	5,51545		140,1	

Tablica 6. Rezultati mjerenja membrane 3C; pH=3

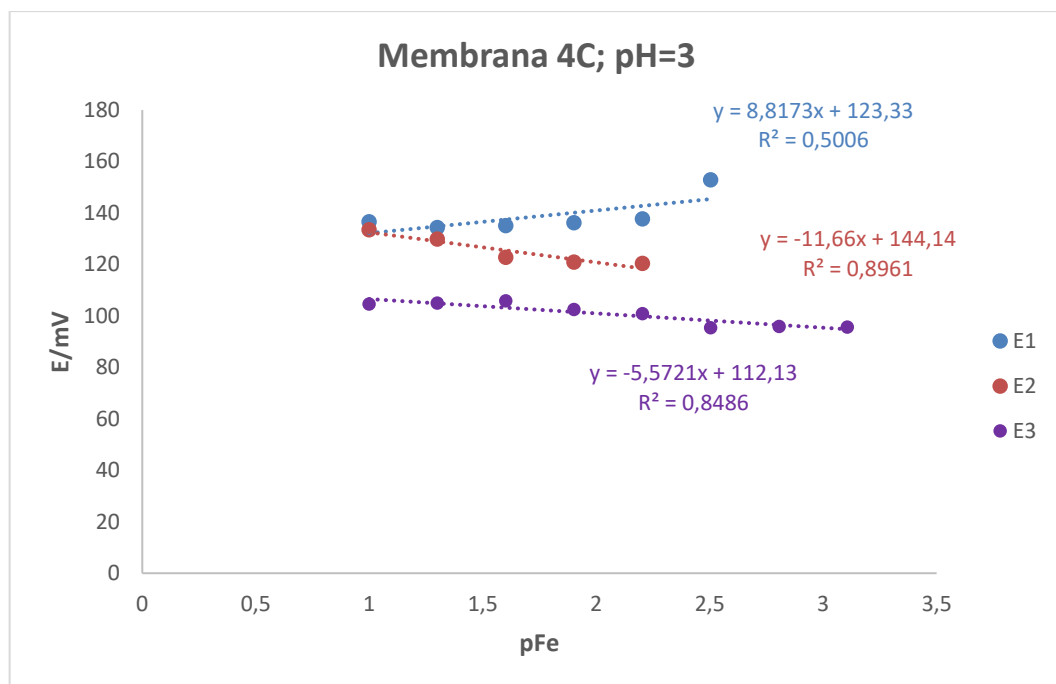


Slika 17. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3C o koncentraciji Fe^{2+} iona

c) Membrana 4C

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	136,6	133,5	104,6
0,05	1,30103	134,3	129,8	104,9
0,025	1,60206	135,0	122,7	105,8
0,0125	1,90309	136,2	120,9	102,5
0,00625	2,20412	137,7	120,4	100,8
0,003125	2,50515	152,9		95,4
0,001563	2,80618			95,9
0,000781	3,10721			95,6

Tablica 7. Rezultati testiranja membrane 4C; pH=3

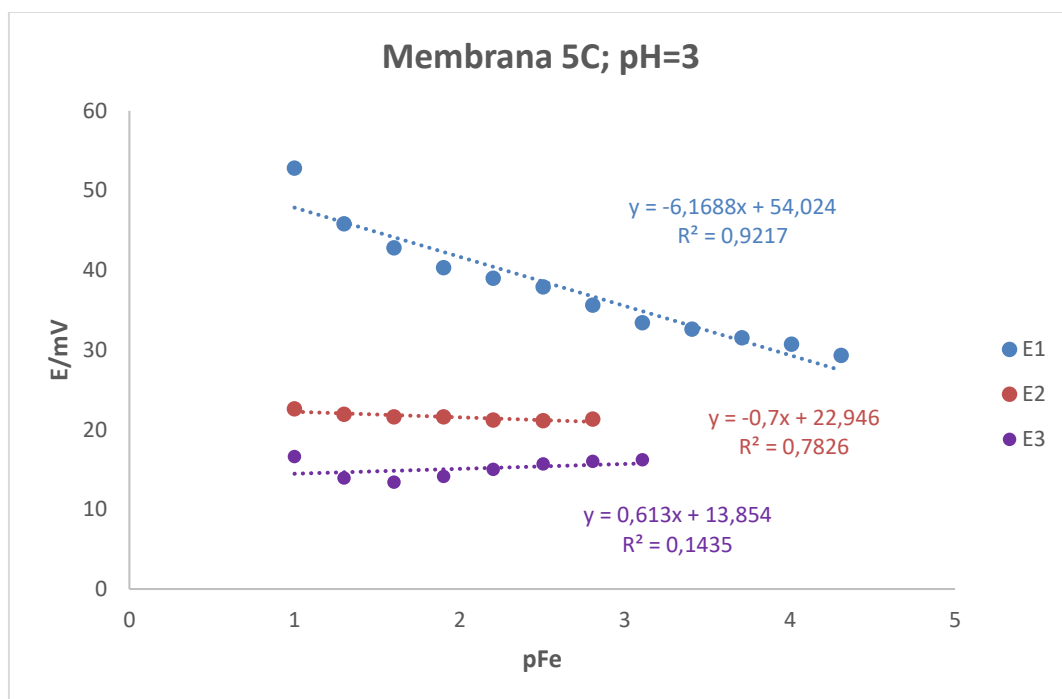


Slika 18. Ovisnost elektrodnog potencijala o membrane 4C o koncentraciji Fe²⁺ iona

d) Membrana 5C; pH=3

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	52,8	22,6	16,6
0,05	1,30103	45,8	21,9	13,9
0,025	1,60206	42,8	21,6	13,4
0,0125	1,90309	40,3	21,6	14,1
0,00625	2,20412	39,0	21,2	15,0
0,003125	2,50515	37,9	21,1	15,7
0,001563	2,80618	35,6	21,3	16,0
0,000781	3,10721	33,4		16,2
0,000391	3,40824	32,6		
0,000195	3,70927	31,5		
$9,77 \cdot 10^{-5}$	4,0103	30,7		
$4,88 \cdot 10^{-5}$	4,31133	29,3		

Tablica 8. Rezultati testiranja membrane 5C; pH=3



Slika 19. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 5C o koncentraciji Fe²⁺ iona

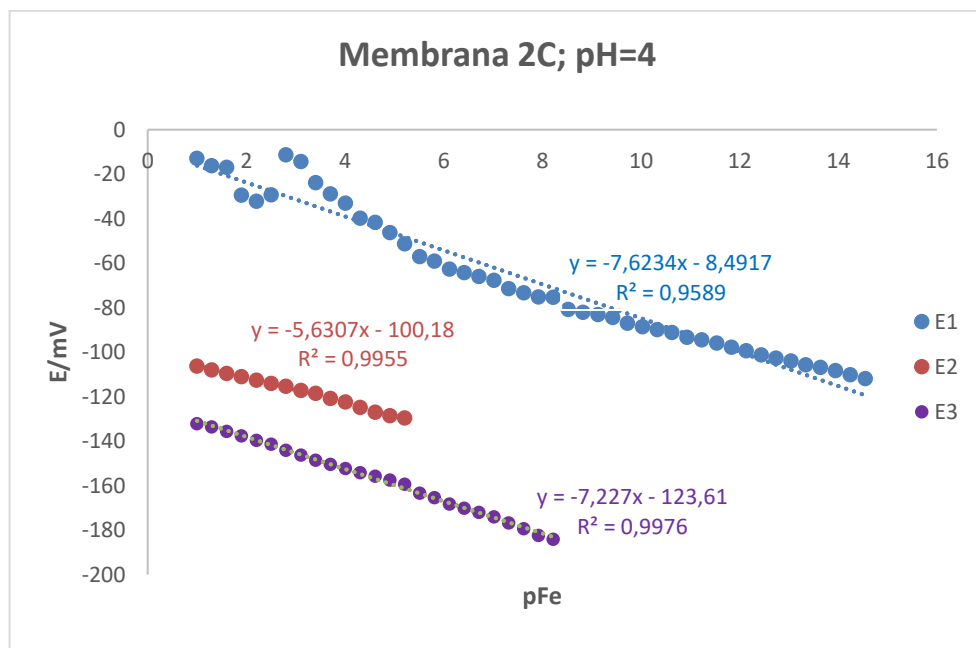
3.1.2. Membrane testirane pri pH=4

a) Membrana 2C; pH=4

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-12,8	-106,3	-132,1
0,05	1,30103	-16,2	-107,9	-133,6
0,025	1,60206	-16,9	-109,6	-135,6
0,0125	1,90309	-29,4	-111,0	-137,6
0,00625	2,20412	-32,1	-112,5	-139,6
0,003125	2,50515	-29,2	-114,0	-141,4
0,001563	2,80618	-11,3	-115,3	-144,1
0,000781	3,10721	-14,3	-117,1	-146,2
0,000391	3,40824	-23,8	-118,5	-148,5
0,000195	3,70927	-28,8	-120,8	-150,4
$9,77 \cdot 10^{-5}$	4,0103	-33,0	-122,3	-152,3
$4,88 \cdot 10^{-5}$	4,31133	-39,8	-124,8	-154,1
$2,44 \cdot 10^{-5}$	4,61236	-41,7	-126,9	-155,7
$1,22 \cdot 10^{-5}$	4,91339	-46,3	-128,5	-157,5
$6,1 \cdot 10^{-6}$	5,21442	-51,3	-129,6	-159,3
$3,05 \cdot 10^{-6}$	5,51545	-57,0		-163,4
$1,53 \cdot 10^{-6}$	5,81648	-59,0		-165,4
$7,63 \cdot 10^{-7}$	6,11751	-62,7		-168,3
$3,81 \cdot 10^{-7}$	6,41854	-64,2		-170,1
$1,91 \cdot 10^{-7}$	6,71957	-66,0		-172,0
$9,54 \cdot 10^{-8}$	7,0206	-67,7		-174,0
$4,77 \cdot 10^{-8}$	7,32163	-71,4		-176,8
$2,38 \cdot 10^{-8}$	7,62266	-73,3		-179,3
$1,19 \cdot 10^{-8}$	7,92369	-75,1		-182,3
$5,96 \cdot 10^{-9}$	8,22472	-75,3		-184,0
$2,98 \cdot 10^{-9}$	8,52575	-80,8		
$1,49 \cdot 10^{-9}$	8,82678	-82,1		
$7,45 \cdot 10^{-10}$	9,12781	-83,1		

$3,73 \cdot 10^{-10}$	9,42884	-84,3		
$1,86 \cdot 10^{-10}$	9,72987	-86,9		
$9,31 \cdot 10^{-11}$	10,0309	-88,6		
$4,66 \cdot 10^{-11}$	10,33193	-89,9		
$2,33 \cdot 10^{-11}$	10,63296	-91,1		
$1,16 \cdot 10^{-11}$	10,93399	-93,3		
$5,82 \cdot 10^{-12}$	11,23502	-94,4		
$2,91 \cdot 10^{-12}$	11,53605	-95,9		
$1,46 \cdot 10^{-12}$	11,83708	-97,7		
$7,28 \cdot 10^{-13}$	12,13811	-99,3		
$3,64 \cdot 10^{-13}$	12,43914	-101,2		
$1,82 \cdot 10^{-13}$	12,74017	-102,7		
$9,09 \cdot 10^{-14}$	13,0412	-104,0		
$4,55 \cdot 10^{-14}$	13,34223	-105,6		
$2,27 \cdot 10^{-14}$	13,64326	-106,8		
$1,14 \cdot 10^{-14}$	13,94429	-108,3		
$5,68 \cdot 10^{-15}$	14,24532	-110,1		
$2,84 \cdot 10^{-15}$	14,54635	-111,8		

Tablica 9. Rezultati testiranja membrane 2C; pH=4



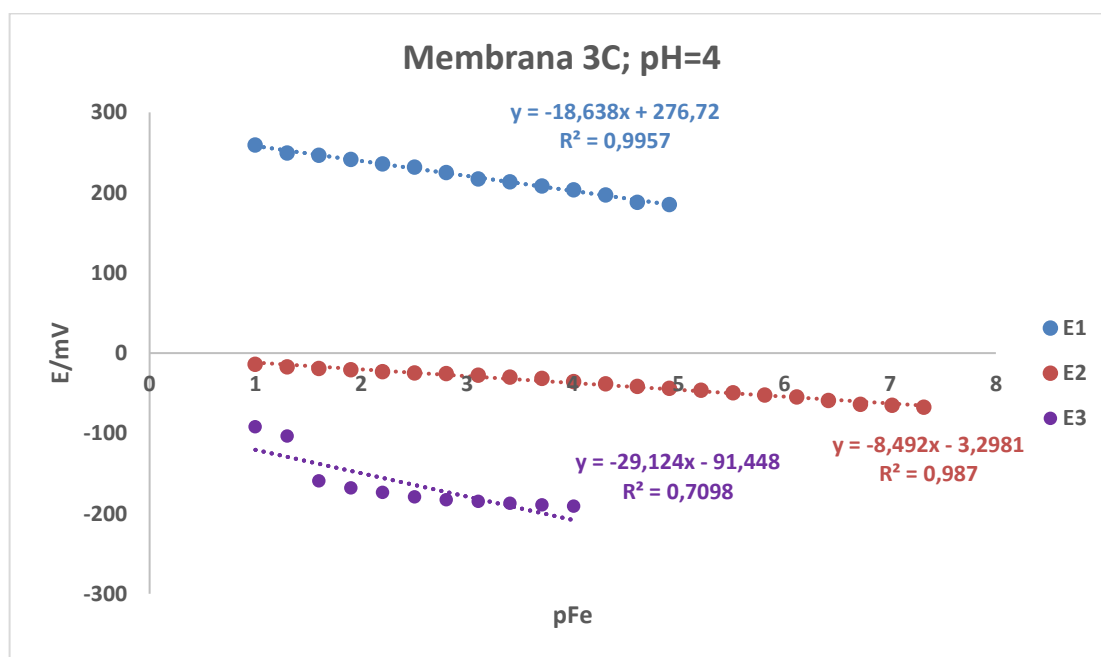
Slika 20. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2C o koncentraciji Fe^{2+} iona

b) Membrana 3C; pH=4

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	259,5	-14,1	-91,6
0,05	1,30103	249,3	-17,1	-103,4
0,025	1,60206	246,5	-19,0	-159,0
0,0125	1,90309	241,5	-20,8	-167,9
0,00625	2,20412	236,0	-23,0	-173,4
0,003125	2,50515	231,9	-24,8	-179,2
0,001563	2,80618	225,0	-25,4	-182,5
0,000781	3,10721	217,2	-27,5	-184,8
0,000391	3,40824	213,6	-29,9	-187,2
0,000195	3,70927	208,2	-31,6	-189,0
$9,77 \cdot 10^{-5}$	4,0103	203,7	-35,4	-190,5
$4,88 \cdot 10^{-5}$	4,31133	197,2	-38,1	
$2,44 \cdot 10^{-5}$	4,61236	188,0	-41,3	
$1,22 \cdot 10^{-5}$	4,91339	185,0	-44,0	
$6,1 \cdot 10^{-6}$	5,21442	180,6	-46,4	
$3,05 \cdot 10^{-6}$	5,51545	178,1	-49,5	
$1,53 \cdot 10^{-6}$	5,81648	175,4	-52,4	
$7,63 \cdot 10^{-7}$	6,11751	173,6	-54,6	
$3,81 \cdot 10^{-7}$	6,41854	170,2	-58,8	
$1,91 \cdot 10^{-7}$	6,71957	166,0	-63,7	
$9,54 \cdot 10^{-8}$	7,0206	154,2	-65,0	
$4,77 \cdot 10^{-8}$	7,32163	147,6	-67,5	
$2,38 \cdot 10^{-8}$	7,62266	145,3		
$1,19 \cdot 10^{-8}$	7,92369	140,9		
$5,96 \cdot 10^{-9}$	8,22472	137,8		
$2,98 \cdot 10^{-9}$	8,52575	132,2		
$1,49 \cdot 10^{-9}$	8,82678	111,4		
$7,45 \cdot 10^{-10}$	9,12781	110,0		
$3,73 \cdot 10^{-10}$	9,42884	35,4		
$1,86 \cdot 10^{-10}$	9,72987	25,3		

$9,31 \cdot 10^{-11}$	10,0309	21,9		
$4,66 \cdot 10^{-11}$	10,33193	18,3		
$2,33 \cdot 10^{-11}$	10,63296	16,4		
$1,16 \cdot 10^{-11}$	10,93399	13,1		
$5,82 \cdot 10^{-12}$	11,23502	10,9		
$2,91 \cdot 10^{-12}$	11,53605	8,5		
$1,46 \cdot 10^{-12}$	11,83708	5,8		
$7,28 \cdot 10^{-13}$	12,13811	3,2		
$3,64 \cdot 10^{-13}$	12,43914	0,8		
$1,82 \cdot 10^{-13}$	12,74017	-1,4		
$9,09 \cdot 10^{-14}$	13,0412	-3,8		
$4,55 \cdot 10^{-14}$	13,34223	-5,9		

Tablica 10. Rezultati testiranja membrane 3C; pH=4



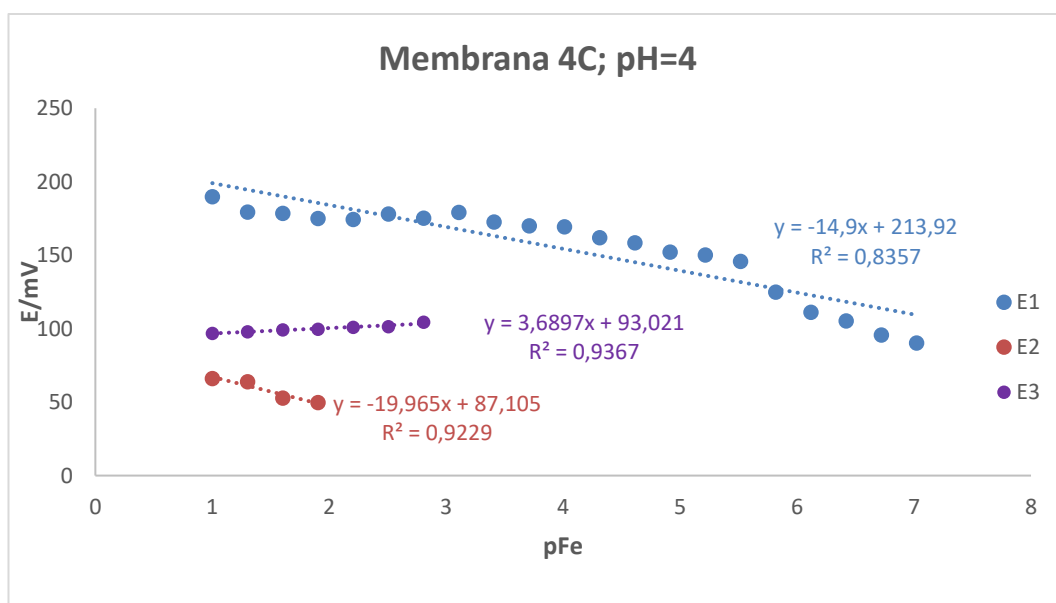
Slika 21. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{2+} iona

c) Membrana 4C; pH=4

$[Fe^{2+}] / mol L^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	189,8	68,7	96,9

0,05	1,30103	179,3	66,1	97,8
0,025	1,60206	178,4	63,9	99,3
0,0125	1,90309	175,0	52,7	99,7
0,00625	2,20412	174,4	49,8	100,9
0,003125	2,50515	178,1	46,2	101,3
0,001563	2,80618	175,3	43,7	104,4
0,000781	3,10721	179,1	41,3	
0,000391	3,40824	172,6	39,4	
0,000195	3,70927	170,1	38,1	
$9,77 \cdot 10^{-5}$	4,0103	169,3	37,9	
$4,88 \cdot 10^{-5}$	4,31133	162,0	35,5	
$2,44 \cdot 10^{-5}$	4,61236	158,4	34,3	
$1,22 \cdot 10^{-5}$	4,91339	152,2		
$6,1 \cdot 10^{-6}$	5,21442	150,1		
$3,05 \cdot 10^{-6}$	5,51545	145,9		
$1,53 \cdot 10^{-6}$	5,81648	124,8		
$7,63 \cdot 10^{-7}$	6,11751	111,2		
$3,81 \cdot 10^{-7}$	6,41854	105,4		
$1,91 \cdot 10^{-7}$	6,71957	95,8		
$9,54 \cdot 10^{-8}$	7,0206	90,3		

Tablica 11. Rezultati testiranja membrane 4C; pH=4

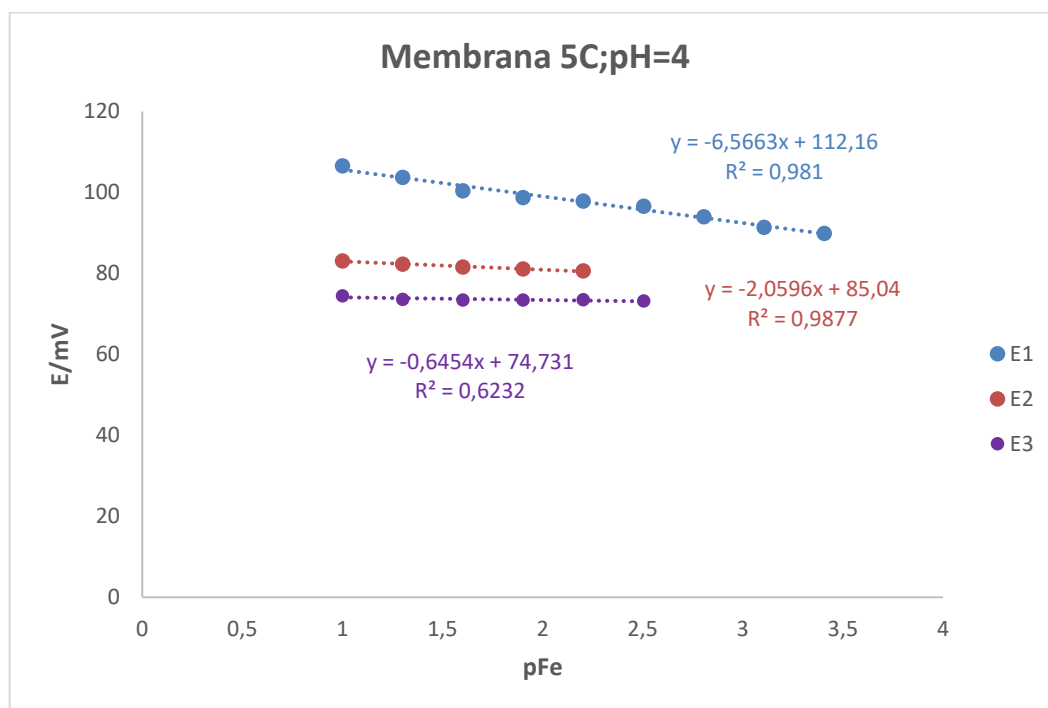


Slika 22. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 4C o koncentraciji Fe^{2+} iona

d) Membrana 5C; pH=4

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1	E2	E3
0,1	1	106,6	83,1	74,5
0,05	1,30103	103,7	82,3	73,6
0,025	1,60206	100,4	81,6	73,4
0,0125	1,90309	98,7	81,1	73,4
0,00625	2,20412	97,9	80,6	73,5
0,003125	2,50515	96,6	80,5	73,2
0,001563	2,80618	94,00	79,8	
0,000781	3,10721	91,4	79,4	
0,000391	3,40824	89,9		
0,000195	3,70927	89,3		
$9,77 \cdot 10^{-5}$	4,0103	88,2		
$4,88 \cdot 10^{-5}$	4,31133	87,6		
$2,44 \cdot 10^{-5}$	4,61236	87,2		

Tablica 12. Rezultati testiranja membrane 5C; pH=4



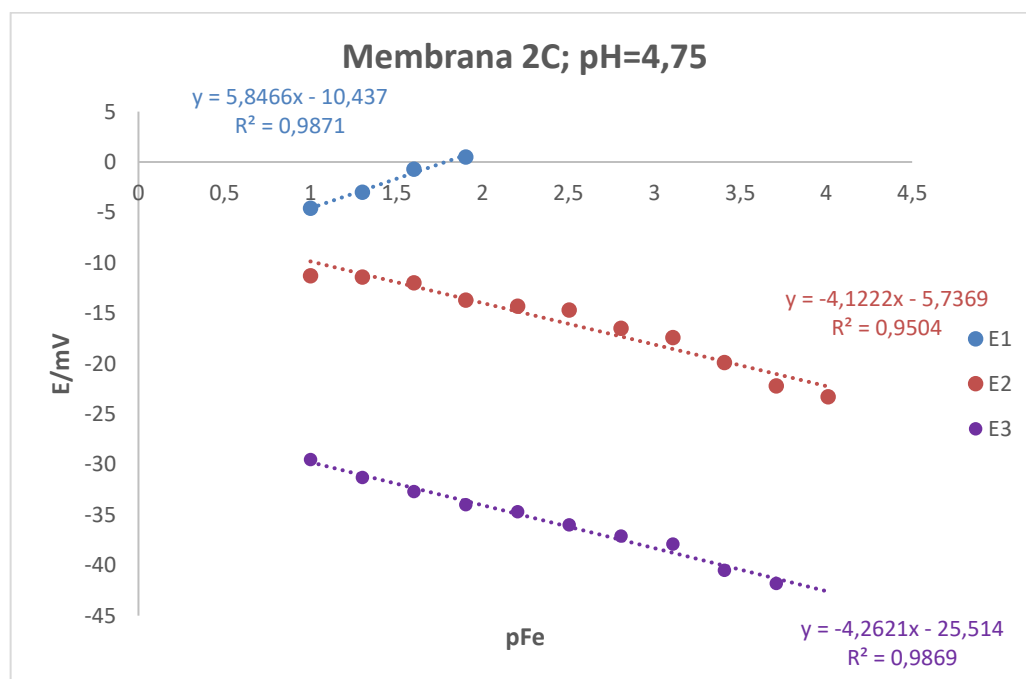
Slika 23. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 5C o koncentraciji Fe²⁺ iona

3.1.3. Membrane testirane pri pH=4,75

a) Membrana 2C

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1	E2	E3
0,1	1	-4,6	-11,3	-29,5
0,05	1,30103	-3,0	-11,4	-31,3
0,025	1,60206	-0,7	-12,0	-32,7
0,0125	1,90309	0,5	-13,7	-34,0
0,00625	2,20412		-14,3	-34,7
0,003125	2,50515		-14,7	-36,0
0,001563	2,80618		-16,5	-37,1
0,000781	3,10721		-17,4	-37,9
0,000391	3,40824		-19,9	-40,5
0,000195	3,70927		-22,2	-41,8
9,77 · 10 ⁻⁵	4,0103		-23,3	

Tablica 13. Rezultati mjerenja membrane 2C; pH=4,75

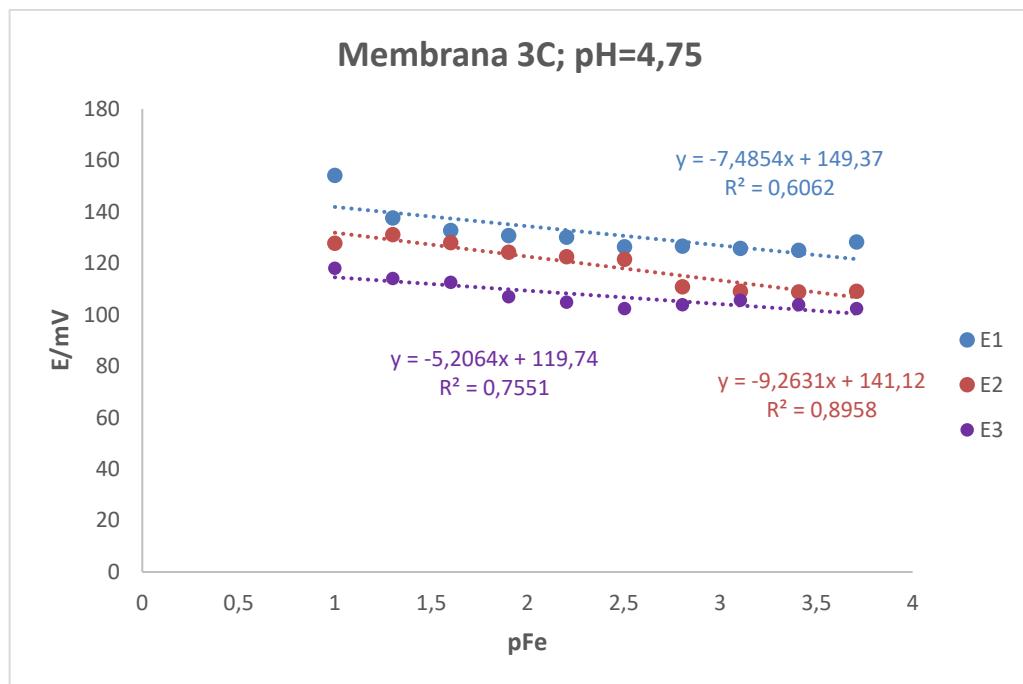


Slika 24. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2C o koncentraciji Fe²⁺ iona

b) Membrana 3C

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1	E2	E3
0,1	1	154,2	127,8	118,0
0,05	1,30103	137,6	131,1	114,1
0,025	1,60206	132,7	128,0	112,6
0,0125	1,90309	130,7	124,3	107,0
0,00625	2,20412	130,1	122,5	104,9
0,003125	2,50515	126,4	121,5	102,4
0,001563	2,80618	126,6	110,9	103,9
0,000781	3,10721	125,8	109,1	105,6
0,000391	3,40824	125,0	108,8	103,9
0,000195	3,70927	128,3	109,1	102,4

Tablica 14. Rezultati testiranja membrane 3C; pH=4,75

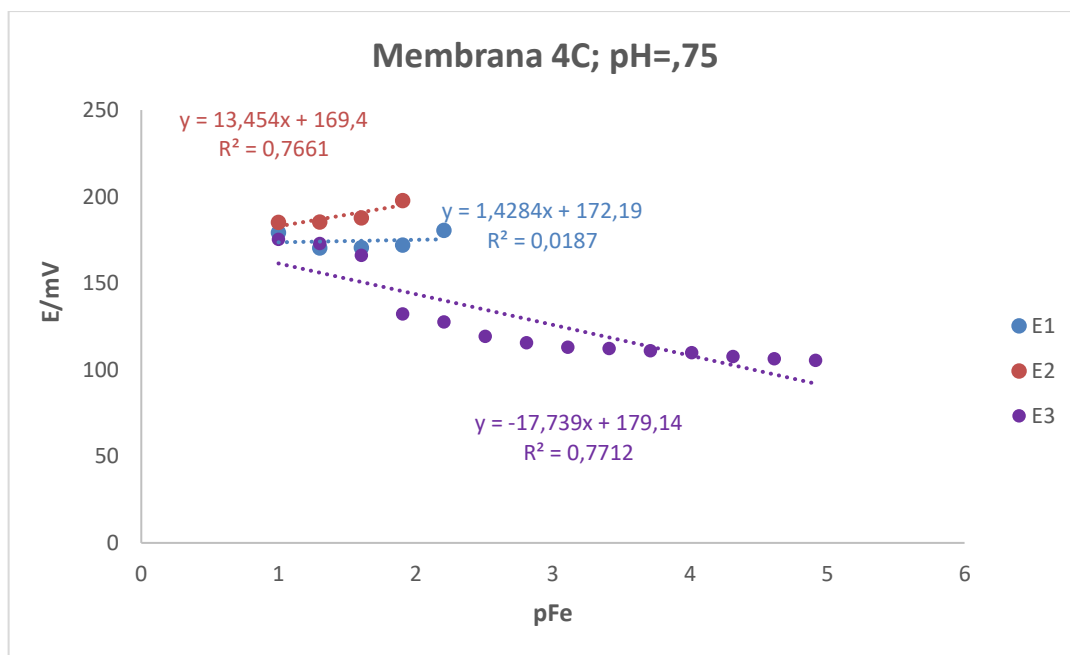


Slika 25. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3C o koncentraciji Fe²⁺ iona

c) Membrana 4C; pH=4,75

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1	E2	E3
0,1	1	179,2	185,0	175,2
0,05	1,30103	170,3	185,3	172,8
0,025	1,60206	170,4	187,7	166,1
0,0125	1,90309	172,0	197,7	132,2
0,00625	2,20412	180,5		127,5
0,003125	2,50515			119,2
0,001563	2,80618			115,6
0,000781	3,10721			112,9
0,000391	3,40824			112,2
0,000195	3,70927			111,0
$9,77 \cdot 10^{-5}$	4,0103			109,8
$4,88 \cdot 10^{-5}$	4,31133			107,6
$2,44 \cdot 10^{-5}$	4,61236			106,3
$1,22 \cdot 10^{-5}$	4,91339			105,3

Tablica 15. Rezultati testiranja membrane 4C; pH=4,75

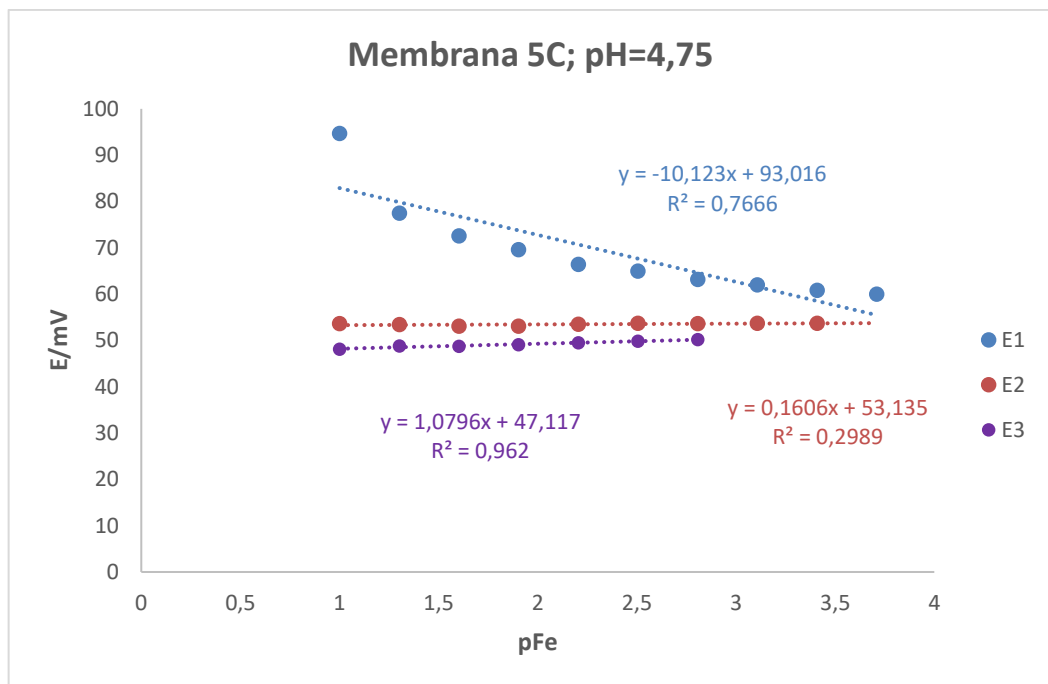


Slika 26. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 4C o koncentraciji Fe²⁺ iona

d) Membrana 5C; pH=4,75

[Fe ²⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1	E2	E3
0,1	1	94,7	53,6	48,1
0,05	1,30103	77,5	53,4	48,8
0,025	1,60206	72,6	53,1	48,7
0,0125	1,90309	69,6	53,1	49,1
0,00625	2,20412	66,4	53,5	49,5
0,003125	2,50515	65,0	53,7	49,8
0,001563	2,80618	63,2	53,6	50,2
0,000781	3,10721	62,0	53,7	
0,000391	3,40824	60,8	53,7	
0,000195	3,70927	60,0		

Tablica 16. Rezultati testiranja membrane 5C; pH=4,75



Slika 27. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 5C o koncentraciji Fe²⁺ iona

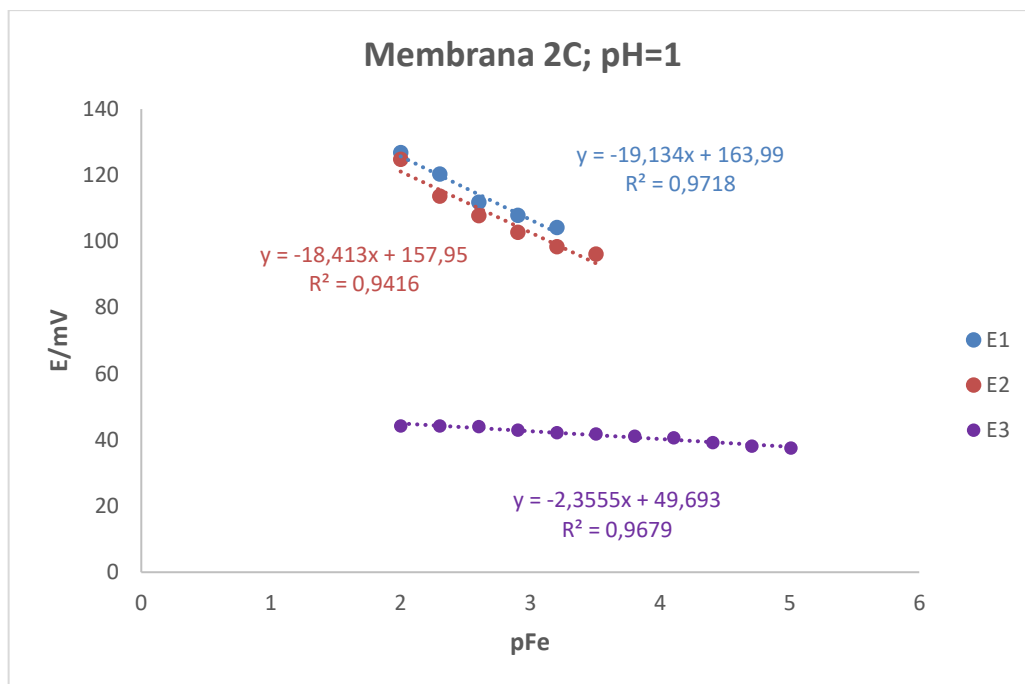
3.2. Membrane testirane na odziv prema Fe³⁺ kationima

3.2.1. Membrane testirane pri pH=1

a) Membrana 2C

[Fe ³⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1	E2	E3
0,01	2	144,3	144,9	44,2
0,005	2,30103	126,8	124,8	44,2
0,0025	2,60206	120,3	113,7	44,0
0,00125	2,90309	111,8	107,8	42,9
0,000625	3,20412	107,9	102,7	42,2
0,000313	3,50515	104,2	98,4	41,8
0,000156	3,80618	100,8	96,2	41,1
7,81 · 10 ⁻⁵	4,10721	96,7	94,5	40,6
3,91 · 10 ⁻⁵	4,40824	95,0	92,7	39,2
1,95 · 10 ⁻⁵	4,70927	90,5	89,7	38,1
9,77 · 10 ⁻⁶	5,0103	85,5	88,3	37,5
4,88 · 10 ⁻⁶	5,31133	79,7	87,0	
2,44 · 10 ⁻⁶	5,61236	77,5	82,7	
1,22 · 10 ⁻⁶	5,91339	75,7	81,5	
6,1 · 10 ⁻⁷	6,21442	71,7	79,7	
3,05 · 10 ⁻⁷	6,51545	69,5	78,1	
1,53 · 10 ⁻⁷	6,81648	68,4	76,0	
7,63 · 10 ⁻⁸	7,11751	66,0	71,5	
3,81 · 10 ⁻⁸	7,41854	64,0	67,1	
1,91 · 10 ⁻⁸	7,71957	63,0	63,3	
9,54 · 10 ⁻⁹	8,0206		61,4	
4,77 · 10 ⁻⁹	8,32163		59,0	
2,38 · 10 ⁻⁹	8,62266		57,1	
1,19 · 10 ⁻⁹	8,92369		54,7	
5,96 · 10 ⁻¹⁰	9,22472		52,9	
2,98 · 10 ⁻¹⁰	9,52575		52,0	

Tablica 17. Rezultati testiranja membrane 2C; pH=1



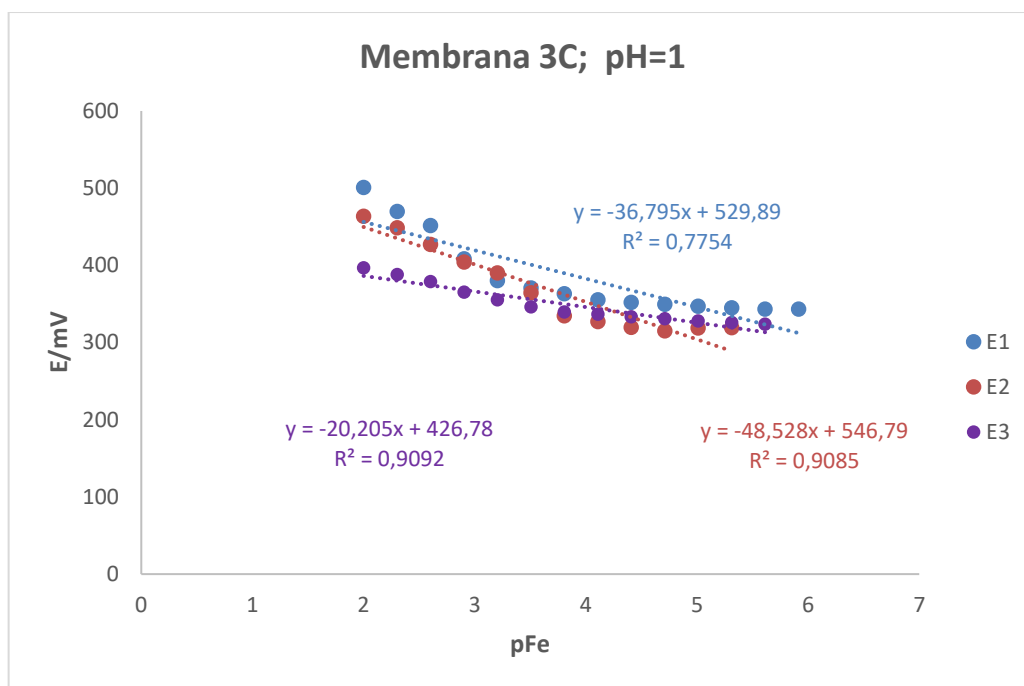
Slika 28. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2C o koncentraciji Fe^{3+} iona

b) Membrana 3C

$[Fe^{3+}] / mol L^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,01	2	500,8	463,6	396,6
0,005	2,30103	469,8	448,5	387,9
0,0025	2,60206	451,6	426,9	378,9
0,00125	2,90309	408,2	404,4	365,4
0,000625	3,20412	380,3	390,1	355,5
0,000313	3,50515	370,5	364,4	346,0
0,000156	3,80618	363,1	334,5	339,5
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	355,3	327,1	336,5
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	352,1	319,6	333,4
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	349,6	315,3	330,9
$9,77 \cdot 10^{-6}$	5,0103	347,1	319,0	328,0
$4,88 \cdot 10^{-6}$	5,31133	344,9	319,2	325,9
$2,44 \cdot 10^{-6}$	5,61236	343,4		323,9
$1,22 \cdot 10^{-6}$	5,91339	343,5		322,0

$6,1 \cdot 10^{-7}$	6,21442			319,2
$3,05 \cdot 10^{-7}$	6,51545			315,9
$1,53 \cdot 10^{-7}$	6,81648			314,3
$7,63 \cdot 10^{-8}$	7,11751			312,6

Tablica 18. Rezultati testiranja membrane 3C; pH=1

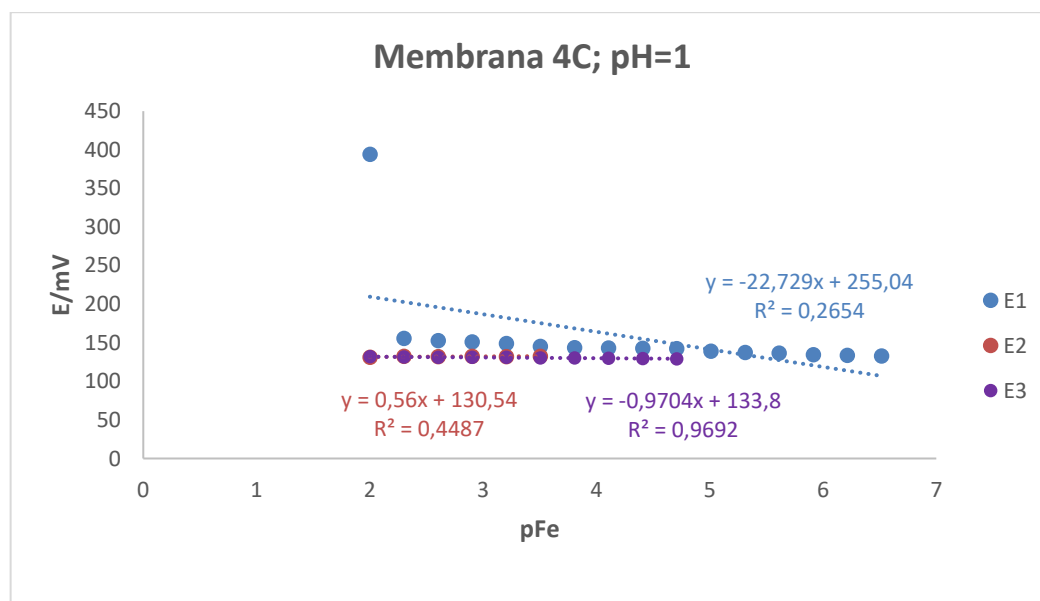


Slika 29. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3C o koncentraciji Fe^{3+} iona

c) Membrana 4C

[Fe ³⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,01	2	394	131,2	131,8
0,005	2,30103	155,5	132,4	131,7
0,0025	2,60206	152,7	132,0	131,0
0,00125	2,90309	150,9	132,3	130,9
0,000625	3,20412	148,8	132,1	131,0
0,000313	3,50515	145,3	132,5	130,4
0,000156	3,80618	143,7		130,2
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	143,0		129,8
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	142,9		129,4
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	142,1		129,2
$9,77 \cdot 10^{-6}$	5,0103	139,0		
$4,88 \cdot 10^{-6}$	5,31133	137,3		
$2,44 \cdot 10^{-6}$	5,61236	136,5		
$1,22 \cdot 10^{-6}$	5,91339	134,3		
$6,1 \cdot 10^{-7}$	6,21442	133,4		
$3,05 \cdot 10^{-7}$	6,51545	132,9		

Tablica 19. Rezultati testiranja membrane 4C; pH=1

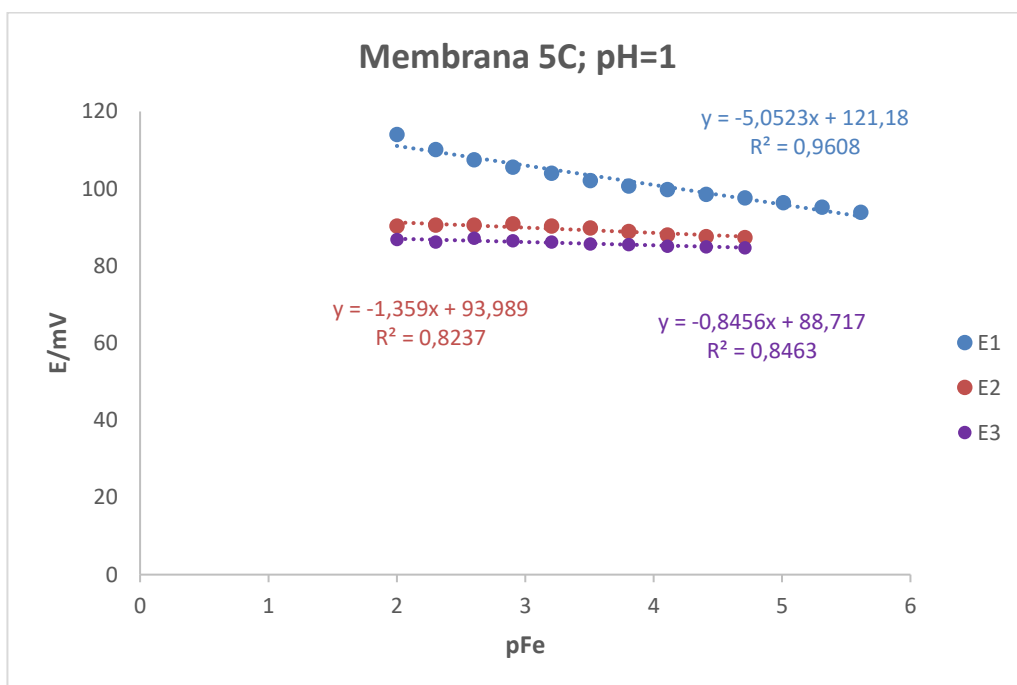


Slika 30. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 4C o koncentraciji Fe³⁺ iona

d) Membrana 5C

[Fe ³⁺]/mol L ⁻¹	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,01	2	114	90,3	86,8
0,005	2,30103	110,1	90,6	86,2
0,0025	2,60206	107,5	90,6	87,2
0,00125	2,90309	105,6	90,9	86,5
0,000625	3,20412	104,0	90,3	86,2
0,000313	3,50515	102,1	89,8	85,7
0,000156	3,80618	100,7	88,9	85,5
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	99,8	88,0	85,1
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	98,5	87,6	84,9
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	97,6	87,3	84,7
$9,77 \cdot 10^{-6}$	5,0103	96,4		
$4,88 \cdot 10^{-6}$	5,31133	95,2		
$2,44 \cdot 10^{-6}$	5,61236	93,9		

Tablica 20. Rezultati testiranja membrane 5C; pH=1



Slika 31. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 5C o koncentraciji Fe³⁺ iona

4. RASPRAVA

Osnovni zadatak svakog analitičkog laboratorija je dobivanje točnih, brzih te vjerodostojnih rezultata analize. Upravo zbog toga se stalno razvijaju nove analitičke metode mijenjajući određene parametre već postojećih metoda, širi se znanje i dolazi do stalnih promjena i noviteta. Potrebno je da analitičke metode budu validirane u svrhu dobivanja točnih i pouzdanih rezultata. Postupkom validacije moguće je dokazati najčešće probleme koji se mogu pojaviti tijekom primjene određene metode. Također, s validacijom se potvrđuje primjenjivost metode za odabranu svrhu. Sljedeći korak predstavlja planiranje te provođenje eksperimenta čiji se rezultati prikupljaju, obrađuju i koriste kao dokaz validnosti metode. Vrlo je bitan individualni pristup svakoj metodi te procjena što se treba napraviti za dokazati svrhovitost.

U ovom radu, koristimo se potenciometrijom kao elektroanalitičkom metodom. Korištene ionsko-selektivne elektrode imaju široku primjenu u analitičkoj kemiji te su posebno zanimljive znanstvenim istraživačima zbog jednostavnosti, ekonomičnosti i pouzdanosti, osjetljivosti te širokog mjernog područja. Upotreba ove vrste elektroda uvelike smanjuje troškove i vrijeme potrebno za analizu te omogućava kontinuirano praćenje analita u sustavu.

Opisan je razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode koje su testirane na odziv prema željezovim(II) i željezovim(III) ionima pri pH vrijednostima 1, 3, 4 te 4,75. Ispitivane su membrane različitog sastava, odnosno različitog omjera pojedinih komponenti.

Grafičkom obradom podataka o promjeni potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije analita moguće je dobiti podatak o učinkovitosti određene membrane, u nastojanju za formiranjem selektivnog senzora. Naime, formiranjem jednadžbe pravca ovisnosti promjene osi ordinata (E/mV) o osi apcisa (pFe) te usporedbom s zahtjevima Nernstove jednadžbe, moguće je puno saznati o senzoru. U idealnom slučaju, nagib tog pravca trebao bi predstavljati nagib pravca koji odgovara Nernstovoj jednadžbi. S obzirom na navedeno, potvrda odziva membrane na Fe^{2+} , odnosno Fe^{3+} ione je promjena potencijala u vrijednosti od ≈ 29 mV po dekadi, odnosno ≈ 19 mV po dekadi. Osim nagiba pravca, drugi važan podatak koji je moguće dobiti iz grafičke obrade rezultata jest

korelacijski faktor, R^2 , čija vrijednost označava osjetljivost metode. Idealna vrijednost korelacijskog faktora je 1, a za niske koncentracije je prihvatljivo i 0,98.

Općenito, ukoliko se žele prikazati eksperimentalni podaci, vrlo je bitno ponašanje membrane promatrati prema navedenom općem zakonu uz pomoć Nernstove jednadžbe:

$$E = E^\circ \pm \frac{RT}{zF} \log a(Fe)$$

Članovi R (opća plinska konstanta), T (temperatura) i F (Faradayeva konstanta) se smatraju konstantnim članom, jedino dolazi do promjene člana z, koji označava broj izmijenjenih iona .

Prema tome jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$E = E^\circ \pm \frac{59,2}{z} \log a(Fe)$$

Kako se u ovom slučaju radi o željezovim kationima, z će iznositi 2 odnosno 3.

Tako će razlomak $\frac{59,2}{2}$ imati vrijednost ≈ 29 , a razlomak $\frac{59,2}{3}$ vrijednost ≈ 19 . Te vrijednosti se definiraju kao dobiveni nagib u skladu s Nernstovom jednadžbom za dvovalentne odnosno trovalentne katione.

Nernstovu jednadžbu je potrebno promatrati kao jednadžbu pravca:

$$E = E^\circ \pm \frac{RT}{zF} \log a(Fe)$$

Gdje je:

-veličina a nagib pravca

-veličina b odsječak na y osi, konstantna veličina

Na temelju dobivenih rezultata mogu se donijeti sljedeći zaključci. Prvo se provodilo testiranje membrana na odziv Fe^{2+} iona pri različitim pH vrijednostima. Ispitivanjem odziva membrana pri pH=3, odziv je primijećen u membrani 3C, i to kod prvog mjerenja. Dobiveni nagib iznosi -29,643 mV po dekadi s linearnim dinamičkim područjem od $5 \cdot 10^{-2}$ do $1,95 \cdot 10^{-4}$. Ostala dva mjerenja imaju dobre korelacijske faktore, ali lošiji nagib pravca koji ne zadovoljava vrijednost nagiba pravca za dvovalentne ione. Kod membrane 2C, u prvom mjerenju se primjećuje odziv na Fe^{3+} ione gdje je nagib pravca -19,56 mV po dekadi u linearnom dinamičkom području od 10^{-1} do $7,81 \cdot 10^{-4}$. Takav rezultat ukazuje na to da je tijekom rada Fe^{2+} oksidirao u Fe^{3+} ione, te time dolazimo do nezadovoljavajućih rezultata. Membrana 4C i 5C ne pokazuju očekivani odziv.

Ispitivanjem odziva membrane pri pH=4, membrana 3C u prvom mjerenju pokazuje odziv prema promjeni koncentracije Fe^{3+} iona s dobivenim nagibom od -18,638 mV po dekadi u linearnom području od 10^{-1} do $1,22 \cdot 10^{-5}$. U ovom slučaju to se nije trebalo dogoditi već je trebala pokazati odziv na Fe^{2+} ione. Također, membrana 3C u jednom mjerenju pokazuje dobar nagib, koji zadovoljava vrijednost nagiba pravca za dvovalentne ione, -29,125 mV po dekadi, ali je korelacijski faktor dosta nizak, s vrijednošću od 0,7098. Kod membrane 4C primjećuje se odziv na Fe^{3+} ione s nagibom od -19,965 mV po dekadi u linearnom dinamičkom području od $5 \cdot 10^{-2}$ do $6,25 \cdot 10^{-3}$ što ukazuje na oksidaciju. Membrana 2C i 5C ne pokazuju odziv.

Ispitivanjem odziva membrane pri pH=4,75 nijedna membrana se nije pokazala zadovoljavajućom. Došlo je do stvaranja narančastog taloga koji ukazuje na mogućnost oksidacije Fe^{2+} iona u Fe^{3+} ione.

Drugo testiranje je bilo testiranje membrana na odziv Fe^{3+} iona pri pH=1. Primijećen je odziv u membrani 2C, i to kod prvog i drugog mjerenja. U prvom mjerenju dobiven je odziv u vrijednosti od -19,134 mV po dekadi u linearnom području od $5 \cdot 10^{-3}$ do $3,13 \cdot 10^{-4}$. U drugom mjerenju javlja se odziv u vrijednosti od -18,413 mV po dekadi u linearnom području od $5 \cdot 10^{-3}$ do $1,56 \cdot 10^{-4}$. U oba mjerenja stvara se mali LPD odziva, čemu uzrok mogu biti interferencije ostalih iona u otopini ili niske koncentracije analita.

U trećem mjerenju dobije se dobar korelacijski faktor, u iznosu od 0,9679, ali loš nagib pravca, -2,3555. U membranama 3C, 4C i 5C ne pokazuje se odziv.

Razlog slabih odziva membrane može biti i reakcije iona iz otopine s ionskim vrstama iz membrane. Na to mogu imati utjecaj i uvjeti u kojima je eksperiment proveden (temperatura). Također, može se pretpostaviti da prije prešanja membrana homogenizacija praha nije ispravno provedena ili pak postoji suvišak određene vrste koji utječe na loš odziv. Da bi se dobio konkretniji odgovor što je uzrok ovakvom ponašanju, zahtijevala bi se upotreba različitih spektroskopskih tehnika kao što su: skenirajući elektronski mikroskop (SEM), transmisijski elektronski mikroskop (TEM), rendgenska difrakcija ili provođenje voltametrijskih pokusa koji imaju svrhu pojasniti reakciju koja se događa na površini membrane.

U sljedećim tablicama prikazane su vrijednosti za nagib, LDP (linearno dinamično područje mjerenja) te R^2 za svaku membranu pri određenim pH vrijednostima.

Membrana	Analit	Nagib	LDP	R^2
2C; pH=3	Fe^{2+}	-19,56	$10^{-1} - 7,81 \cdot 10^{-4}$	0,9571
2C; pH=3	Fe^{2+}	-4,4791	$10^{-1} - 3,91 \cdot 10^{-4}$	0,9517
2C; pH=3	Fe^{2+}	-3,5118	$10^{-1} - 7,81 \cdot 10^{-4}$	0,9832
2C; pH=4	Fe^{2+}	-7,6234	$10^{-1} - 2,84 \cdot 10^{-15}$	0,9589
2C; pH=4	Fe^{2+}	-5,6307	$10^{-1} - 6,1 \cdot 10^{-6}$	0,9955
2C; pH=4	Fe^{2+}	-7,227	$10^{-1} - 5,96 \cdot 10^{-9}$	0,9976
2C; pH=4,75	Fe^{2+}	5,8466	$10^{-1} - 1,25 \cdot 10^{-2}$	0,9871
2C; pH=4,75	Fe^{2+}	-4,1222	$10^{-1} - 9,77 \cdot 10^{-5}$	0,9504
2C; pH=4,75	Fe^{2+}	-4,2621	$10^{-1} - 1,95 \cdot 10^{-4}$	0,9869
2C; pH=1	Fe^{3+}	-19,134	$5 \cdot 10^{-3} - 3,13 \cdot 10^{-4}$	0,9718
2C; pH=1	Fe^{3+}	-18,413	$5 \cdot 10^{-3} - 1,56 \cdot 10^{-4}$	0,9416
2C; pH=1	Fe^{3+}	-2,3555	$10^{-2} - 9,77 \cdot 10^{-6}$	0,9679

Tablica 21. Membrana 2C

Membrana	Analit	Nagib	LPD	R ²
3C; pH=3	Fe ²⁺	-29,643	$5 \cdot 10^{-2} - 1,95 \cdot 10^{-4}$	0,9539
3C; pH=3	Fe ²⁺	-9,3332	$10^{-1} - 3,05 \cdot 10^{-6}$	0,965
3C; pH=3	Fe ²⁺	-7,4743	$10^{-1} - 9,77 \cdot 10^{-5}$	0,9459
3C; pH=4	Fe ²⁺	-18,638	$10^{-1} - 1,22 \cdot 10^{-5}$	0,9957
3C; pH=4	Fe ²⁺	-8,492	$10^{-1} - 4,77 \cdot 10^{-8}$	0,987
3C; pH=4	Fe ²⁺	-29,124	$10^{-1} - 9,77 \cdot 10^{-5}$	0,708
3C; pH=4,75	Fe ²⁺	-7,4854	$10^{-1} - 1,95 \cdot 10^{-4}$	0,6062
3C; pH=4,75	Fe ²⁺	-9,2631	$10^{-1} - 1,95 \cdot 10^{-4}$	0,8958
3C; pH=4,75	Fe ²⁺	-5,2064	$10^{-1} - 1,95 \cdot 10^{-4}$	0,7551
3C; pH=1	Fe ³⁺	-36,795	$10^{-2} - 1,22 \cdot 10^{-6}$	0,7754
3C; pH=1	Fe ³⁺	-48,528	$10^{-2} - 4,88 \cdot 10^{-6}$	0,9085
3C; pH=1	Fe ³⁺	-20,205	$10^{-2} - 2,44 \cdot 10^{-6}$	0,9092

Tablica 22. Membrana 3C

Membrana	Analit	Nagib	LDP	R ²
4C; pH=3	Fe ²⁺	8,8137	$10^{-1} - 3,125 \cdot 10^{-3}$	0,5006
4C; pH=3	Fe ²⁺	-11,66	$10^{-1} - 6,25 \cdot 10^{-3}$	0,8961
4C; pH=3	Fe ²⁺	-5,5721	$10^{-1} - 7,81 \cdot 10^{-4}$	0,8486
4C; pH=4	Fe ²⁺	-14,9	$10^{-1} - 9,54 \cdot 10^{-8}$	0,8357
4C; pH=4	Fe ²⁺	3,6897	$10^{-1} - 1,563 \cdot 10^{-3}$	0,9367
4C; pH=4	Fe ²⁺	-19,965	$5 \cdot 10^{-2} - 6,25 \cdot 10^{-3}$	0,9229
4C; pH=4,75	Fe ²⁺	13,454	$10^{-1} - 1,25 \cdot 10^{-2}$	0,7761
4C; pH=4,75	Fe ²⁺	1,4284	$10^{-1} - 6,25 \cdot 10^{-3}$	0,0187
4C; pH=4,75	Fe ²⁺	-17,739	$10^{-1} - 1,22 \cdot 10^{-5}$	0,7712
4C; pH=1	Fe ³⁺	-22,729	$10^{-2} - 3,05 \cdot 10^{-7}$	0,2654
4C; pH=1	Fe ³⁺	0,56	$10^{-2} - 3,13 \cdot 10^{-4}$	0,4487
4C; pH=1	Fe ³⁺	-0,9704	$10^{-2} - 1,95 \cdot 10^{-5}$	0,9692

Tablica 23. Membrana 4C

Membrana	Analit	Nagib	LDP	R ²
5C; pH=3	Fe ²⁺	-6,1688	$10^{-1} - 4,88 \cdot 10^{-5}$	0,9217
5C; pH=3	Fe ²⁺	-0,7	$10^{-1} - 1,563 \cdot 10^{-3}$	0,7826
5C; pH=3	Fe ²⁺	0,613	$10^{-1} - 7,81 \cdot 10^{-4}$	0,1435
5C; pH=4	Fe ²⁺	-6,5663	$10^{-1} - 3,91 \cdot 10^{-4}$	0,981
5C; pH=4	Fe ²⁺	-2,0596	$10^{-1} - 6,25 \cdot 10^{-3}$	0,9877
5C; pH=4	Fe ²⁺	-0,6454	$10^{-1} - 3,125 \cdot 10^{-3}$	0,6236
5C; pH=4,75	Fe ²⁺	-10,123	$10^{-1} - 1,95 \cdot 10^{-4}$	0,7666
5C; pH=4,75	Fe ²⁺	0,1606	$10^{-1} - 3,91 \cdot 10^{-4}$	0,2989
5C; pH=4,75	Fe ²⁺	1,0796	$10^{-1} - 1,563 \cdot 10^{-3}$	0,962
5C; pH=1	Fe ³⁺	-5,0523	$10^{-2} - 2,44 \cdot 10^{-6}$	0,9608
5C; pH=1	Fe ³⁺	-1,359	$10^{-2} - 1,95 \cdot 10^{-5}$	0,8237
5C; pH=1	Fe ³⁺	-0,8456	$10^{-2} - 1,95 \cdot 10^{-5}$	0,8463

Tablica 24. Membrana 5C

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata testiranja odziva membrana na željezove(II) i željezove(III) ione, te moguće i dostupne potenciometrijske karakterizacije može se zaključiti da je 3C pri pH=3 pogodna za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje željezovih(II) iona, a membrana 2C pri pH=1 pogodna za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje željezovih(III) iona.

6. LITERATURA

- [1] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media Print, Zagreb, 2010.
- [2] A. Prkić, *Doktorska disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [3] L. K. Modun, N. Radić, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2016.
- [4] M. Telting-Diaz, Y. Qin, Chapter 18a Potentiometry, U: *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2006., str. 625-659.
- [5] D. Harvey, *Modern analytical chemistry*, London, 2000.
- [6] D. A. Skoog, F. J. H. Donald M. West, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [7] URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Daniellov+%C4%8Dlanak>
(pristup 10. srpnja 2021.)
- [8] M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, *Doktorska disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [9] P. Grundler, *Chemical sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*, 2007.
- [10] URL: https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (pristup 24. srpnja 2021.)
- [11] M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Zagreb, 2000.
- [12] K. C. E. Tjon, J. Yuan: Impedance characterization of silver/silver chloride micro-electrodes for bio-sensing applications, *Electrochimica Acta*, 2019.
- [13] D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis*, 8th Edition, New York, 2010.
- [14] F. Scholtz, *Electroanalytical Methods*, 2nd Edition, Springer, Berlin, 2010.

- [15] URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektroda+tre%C4%87eg+reda> (pristup 26. srpnja 2021.)
- [16] J. Wang, Analytical Electrochemistry, Second Edition, Wiley-VCH, New York, 2011.
- [17] A. M. Ealias, S. M: A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Prosinac 2017.
- [18] P. I. Dolez, Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications, U: *Nanoengineering*, Elsevier BV, 2015, str. 3-40.
- [19] C. M. Lopes, J. R. Fernandes, P. Martins-Lopes, Application of Nanotechnology in the Agro-Food Sector, U: *Food Technology and Biotechnology*, 2013., str. 183-197.
- [20] S. Raj, S. Jose, S. U. S. i S. M.: Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges, *Journal of Pharmacy and Bioallied Science*, 2012.
- [21] A. C. M. G. Rosita Saraceno, S. Chimenti: Emerging applications of nanomedicine in dermatology, *Skin Research and Technology*, 2011
- [22] T. Yin, W. Qin, Applications of nanomaterials in potentiometric sensors, U: *Trends in Analytical Chemistry*, 2013., str. 79-86,
- [23] URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:27687:ed-1:v2:en> (pristup 1. kolovoza 2021.)
- [24] I. Khana, K. Saeedb, I. Khanc: Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, 2019., str. 908-931
- [25] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/iron-oxide-nanoparticles-characteristics-and-applications> (pristup 11. kolovoza 2021.)
- [26] A. Attarad, Z. Hira, Z. Muhammad, H. I. ul, P. A. Rehman, A. J. Sarfraz, A. Hussain: Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnol Sci Appl*, Kolovoz 2016., str. 49-67

- [27] I. Opačak, Ovisnost nano/mikrostrukturnih svojstava željezovih oksida o uvjetima kemijske sinteze; *Doktorska disertacija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [28] A. Dias, A. Hussain, A. Marcos i A. Roque: A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides, *Biotechnology Advances*, 2011., str. 142-155.
- [29] P. Roonasi, Adsorption and Surface Reaction Properties of Synthesized Magnetite Nano-Particles, 2007.
- [30] N. R. Bury, D. Boyle, C. A. Cooper, 4 - Iron, U: *Fish Physiology*, 2011., str. 201-251.
- [31] URL: <http://www.chemistryexplained.com/elements/C-K/Iron.html> (pristup 24. kolovoza 2021.)
- [32] N. R. Bury, D. Boyle i C. A. Cooper, Iron, U: *Fish Physiology*, 2012.
- [33] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [34] URL: <https://www.periodni.com/hr/fe.html> (pristup 29. kolovoza 2021.)
- [35] URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html#SPOJEVI> (pristup 30. kolovoza 2021.)
- [36] P. Ponka, M. Tenenbein, J. W. Eaton, Iron, U: *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier B.V., 2015., str. 879-902.
- [37] J. L. Miller: Iron Deficiency Anemia: A Common and Curable Disease, *Cold Spring Harb Perspect Med*, 23. travnja 2013.