

Ispitivanje odziva membrane na bazi Ag₂S:AgCl:PTFE=1:1:2 s dodatkom nanočestica magnetita

Krolo, Teo

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:167:831227>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ S
DODATKOM NANOČESTICA MAGNETITA**

DIPLOMSKI RAD

TEO KROLO

Matični broj: 158

Split, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ ORGANSKE KEMIJE I BIOKEMIJE

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ S
DODATKOM NANOČESTICA MAGNETITA**

DIPLOMSKI RAD

TEO KROLO
Matični broj: 158

Split, listopad 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF ORGANIC CHEMISTRY AND
BIOCHEMISTRY

TESTING OF THE MEMBRANE RESPONSES BASED ON $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ WITH THE ADDITION OF MAGNETITE NANOPARTICLES

DIPLOMA THESIS

TEO KROLO

Parent number: 158

Split, October 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko - tehnološkog fakulteta održanoj 18. ožujka 2022.

Mentor: izv.prof.dr.sc. Ante Prkić

Neposredni voditelj: Lucija Guć, mag. chem

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ S DODATKOM NANOČESTICA MAGNETITA TEO KROLO

Sažetak: Potenciometrijska metoda se pokazala najučinkovitijom zbog jednostavnosti, praktičnosti te niske cijene, i upravo zbog toga je korištena u ovom radu. Korištene ion-selektivne elektrode pripremljene su od srebrovog sulfida, srebrovog klorida te politetrafluoretilen u omjeru 1:1:2 uz dodatak različitih omjera nanočestica magnetita. Metodom slijednog razrjeđivanja ispitan je odziv na srebrove ione u otopini srebrovog nitrata te odziv na kloridne ione u otopini natrijevog klorida. Selektivnost same metode je ispitana promjenom reakcijskih uvjeta kao što je pH otopine uzorka, te su se ispitivanja vršila pri tri različita pH=0, 1 i 2. Potenciometrijska mjerenja se vrše dok se ne postigne razlika potencijala manja od 1 mV između posljednja dva razrijeđena. Testiranje svake membrane se vrši tri puta a rezultati mjerenja su prikazani grafički.

Ključne riječi: ionsko-selektivne elektrode, potenciometrija, magnetit

Rad sadrži: 55 stranica, 38 slika, 26 tablica, 20 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof.dr.sc. Vesna Sokol - predsjednik
2. doc.dr.sc. Boris-Marko Kukovec - član
3. izv.prof.dr.sc. Ante Prkić – član-mentor

Datum obrane: 28. listopada, 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate study of Chemistry

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology 25th session held on March 18th 2022

Mentor: Associate Prof. PhD Ante Prkić

Immediate supervisor: Lucija Guć, mag. chem.

TESTING OF THE MEMBRANE RESPONSES MADE ON Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 WITH THE ADDITION OF MAGNETITE NANOPARTICLES

TEO KROLO

Abstract: The potentiometric method proved to be the most effective due to its simplicity, practicality and low cost, and that is the reason why it is used in this work. The used ion-selective electrodes were prepared from silver sulfide, silver chloride and polytetrafluoroethylene in a ratio of 1:1:2 with the addition of different percentages of magnetite nanoparticles. The response to silver ions was tested in a silver nitrate solution and the response to chloride ions in a sodium chloride solution using a serial dilution method. The selectivity of this method was tested by changing the reaction conditions such as the pH of the sample solution, and the tests were performed at three different pH=0, 1 and 2. Potentiometric measurements are performed until a potential difference between last two dilutions is less than 1 mV. Each membrane is tested three times, and the measurement results are presented graphically.

Keywords: ion-selective electrode, potentiometry, magnetite

Thesis contains: 55 pages, 38 figures, 26 tables, 20 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Vesna Sokol, PhD, full prof. – chair person
2. Boris-Marko Kukovec, PhD, assistant professor - member
3. Ante Prkić, PhD, associate prof. - supervisor

Defence date: 28th October 2022.

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 direktnim nadzorom Lucije Guć, mag.chem. i pod mentorstvom izv. prof.dr.sc.
Ante*

Prkića u razdoblju od travnja do lipnja 2022. godine.

ZAHVALA

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

Hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću što mi je omogućio izradu rada na ovom zavodu te na ponuđenoj temi.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Priprema ion-selektivnih membrana koje u svom sastavu sadrže srebrov sulfid, srebrov klorid i politetrafluoretilen u omjeru 1:1:2 uz dodatak nanočestica magnetita u sljedećim postotcima: 0,25%, 0,5% i 1%.
- Ispitivanje odziva izrađenih membrana na srebrove i kloridne ione u otopinama srebrovog nitrata i natrijevog klorida pri pH=0, 1 i 2.
- Analiza istaloženog srebrovog klorida pomoću rendgenske fluorescentne spektroskopije
- Analiza nanočestica magnetita pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, rendgenskom difrakcijom u prahu te pretražne elektronske mikroskopije

SAŽETAK

Potenciometrijska metoda se pokazala najučinkovitijom zbog jednostavnosti, praktičnosti te niske cijene, i upravo zbog toga je korištena u ovom radu. Korištene ion-selektivne elektrode pripremljene su od srebrovog sulfida, srebrovog klorida te politetrafluoretilen u omjeru 1:1:2 uz dodatak različitih omjera nanočestica magnetita. Metodom slijednog razrjeđivanja ispitan je odziv na srebrove ione u otopini srebrovog nitrata te odziv na kloridne ione u otopini natrijevog klorida. Selektivnost same metode je ispitana promjenom reakcijskih uvjeta kao što je pH otopine uzorka, te su se ispitivanja vršila pri tri različita pH=0, 1 i 2. Potenciometrijska mjerenja se vrše dok se ne postigne razlika potencijala manja od 1 mV između posljednja dva razrijeđena. Testiranje svake membrane se vrši tri puta a rezultati mjerenja su prikazani grafički.

SUMMARY

The potentiometric method proved to be the most effective due to its simplicity, practicality and low cost, and that is the reason why it is used in this work. The used ion-selective electrodes were prepared from silver sulfide, silver chloride and polytetrafluoroethylene in a ratio of 1:1:2 with the addition of different percentages of magnetite nanoparticles. The response to silver ions was tested in a silver nitrate solution and the response to chloride ions in a sodium chloride solution using a serial dilution method. The selectivity of this method was tested by changing the reaction conditions such as the pH of the sample solution, and the tests were performed at three different pH=0, 1 and 2. Potentiometric measurements are performed until a potential difference between last two dilutions is less than 1 mV. Each membrane is tested three times, and the measurement results are presented graphically.

Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. POTENCIOMETRIJA	3
1.1.1. Dvospojna referentna elektroda	3
1.1.2. Ion-selektivne elektrode	4
1.2. ŽELJEZOVI OKSIDI.....	6
1.2.1. Magnetit	7
1.3. NANOČESTICE ŽELJEZOVIH OKSIDA U POTENCIOMETRIJI	8
1.4. INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE ŽELJEZOVIH OKSIDA	9
1.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	9
1.4.2. Rendgenska difrakcija u prahu (XRD)	10
1.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	11
1.5. INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE PRAŠKASTIH MATERIJALA KORIŠTENIH ZA PRIPREMU MEMBRANA	11
1.5.1. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF)	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO	13
2.1. OPREMA I REGENSI.....	14
2.2. PRIPRAVA MEMBRANA.....	15
2.2.1. Taloženje srebrovog klorida, AgCl	15
2.2.2. Vaganje i homogenizacija membrana.....	15
2.3. ANALIZA UZORAKA KORIŠTENIH ZA PRIPRAVU MEMBRANA.....	16
2.3.1. XRF analiza srebrovog klorida	16
2.3.2. FTIR analiza magnetita	17
2.3.3. XRD analiza magnetita	18
2.3.4. SEM analiza magnetita	19
2.4. PRIPRAVA OTOPINA ZA TESTIRANJE.....	20
2.4.1. Otopina perklorne kiseline (pH = 0,1,2)	20
2.4.2. Otopina srebrovog nitrata.....	20
2.4.3. Otopina natrijevog klorida	20
2.5. ISPITIVANJE MEMBRANA	21
3. REZULTATI I RASPRAVA	22
3.1.1. Membrane testirane na Ag ⁺ ione pri pH=0	23
3.1.2. Membrane testirane na Ag ⁺ ione pri pH=1	28
3.1.3. Membrane testirane na Ag ⁺ ione pri pH=2	32
3.1.4. Membrane testirane na Cl ⁻ ione pri pH = 0	36

3.1.5.	Membrane testirane na Cl ⁻ ione pri pH = 1	42
3.1.6.	Membrane testirane na Cl ⁻ ione pri pH = 2.....	46
4.	ZAKLJUČAK	53
5.	LITERATURA.....	54

UVOD

Potenciometrijske metode su jednostavne za rukovanje, relativno jeftine, imaju široko mjerno područje, osjetljivost i pogodne su za kontinuirano praćenje kemijskih vrsta. Potencimetrija omogućava mjerenje razlike potencijala uz minimalan tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Unutar elektrokemijske ćelije nalaze se uronjene dvije elektrode od kojih je jedna indikatorska i jedna referenta elektroda. Analit se može mjeriti u širokom koncentracijskom području, iznositi i do sedam redova veličine ovisno o analitu. Selektivnost se može povećati promjenom reakcijskih uvjeta primjerice promjenom pH otopine uzorka, dodatkom kompleksirajućeg sredstva, dodatkom nanomaterijala i sl. S nekom od ovih kombinacija moguće je razviti potenciometrijsku metodu za određivanje željenih analita, odnosno u ovom radu srebrovih i kloridnih iona.

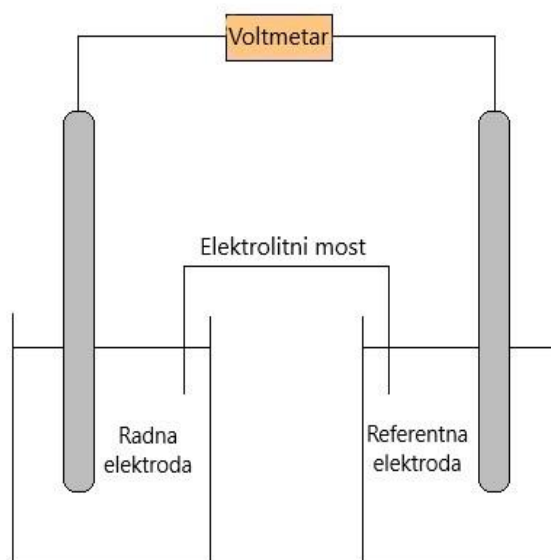
Nanotehnologija, odnosno sinteza i uporaba nanomaterijala kao što su: nanocijevi, nanožice, nanovlakna, nanoštapići, nanočestice, nanokompoziti i druge nanostrukture, nedavno se pojavila kao jedno od najzbudljivijih i najbrže razvijajućih područja analitičke i elektroanalitičke kemije. Razni nanomaterijali, posebice nanočestice s različitim svojstvima, našli su široku primjenu u mnogim vrstama elektrokemijskih senzora. Ion-selektivne elektrode često su modificirane različitim vrstama metalnih nanomaterijala, što je kombinacija jednostavnosti potenciometrijske tehnike s poboljšanjem svojstava senzora njihovom modernizacijom nanostrukturnim materijalima. Neki od korištenih nanomaterijala uključuju grafen u raznim oblicima te nanočestice metala (zlato, paladij itd.) i metalnih oksida.^{1,2}

1. OPĆI DIO

1.1. POTENCIOMETRIJA

Potencijometrija je jedna od tehnika elektrokemijske analize koja mjeri razliku potencijala dviju elektroda elektrokemijske ćelije pri ravnotežnim uvjetima. Najčešće se koristi u svrhu određivanja koncentracije iona u ispitivanoj otopini ili za određivanje završne točke titracije.

Najjednostavniji primjer potencijometrije su dvije elektrode uronjene u otopine koje povezuje solni most (Slika 1). Voltmetar je pričvršćen na elektrode kako bi mjerio razliku potencijala među njima. U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine kako bi se spriječilo njihovo miješanje, a električnost se iz jedne otopine u drugu provodi elektrolitnim mostom. Koncentracija elektrolita u mostu treba biti velika radi što bolje vodljivosti te mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji.³

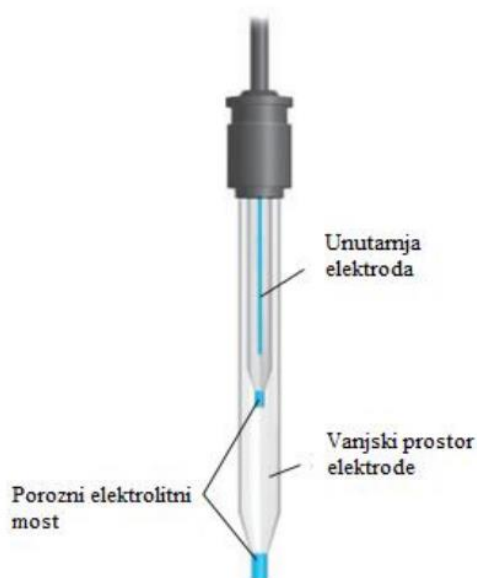


Slika 1. Prikaz elektrokemijskog članka ³

1.1.1. Dvospojna referentna elektroda

Referentna elektroda je polučlanak čiji je potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji analita te koncentraciji drugih ionskih vrsta prisutnih u ispitivanoj otopini. Idealna referentna elektroda treba biti jednostavne izvedbe, mora imati poznat i stalan potencijal neovisan o sastavu otopine, te pri prolazu malih struja potencijal mora ostati nepromijenjen. U potencijometrijskim mjerenjima dogovorom je uzeto da je referentna elektroda uvijek anoda. Izvedba standardne vodikove elektrode i njena primjena u svakodnevnom radu je složena,

stoga se često kao referentne elektrode koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid elektrode. U modernim laboratorijima često se koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektroda pod nazivom dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode) prikazana na Slici 2. Kod ovih se elektroda ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida nalazi u unutrašnjem dijelu tijela elektrode, a s vanjskom otopinom povezana je preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit koji je pak u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta. Elektrolitni most omogućava nesmetan prolaz struje između dvaju polučlanaka. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi solni most između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Ovime se onemogućava kontaminacija unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane otopine. ⁴



Slika 2. Dvospojna referentna elektroda ⁵

1.1.2. Ion-selektivne elektrode

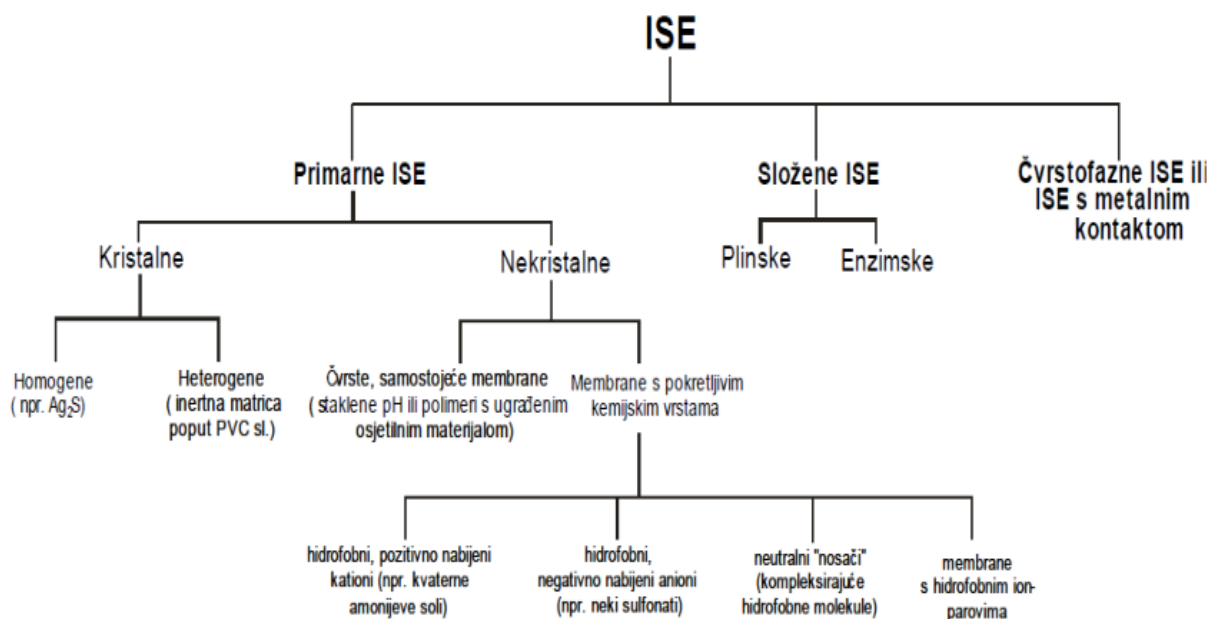
Ion-selektivne elektrode su vrsta kemijskih potenciometrijskih senzora koja služi za selektivno određivanje samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini. Kao element za prepoznavanje određivane vrste služi ionsko selektivna membrana, koja je najčešće izrađena od stakla ili polimernog materijala i uz referentnu elektrodu omogućuje pretvaranja kemijske reakcije u električni potencijal. Ove elektrode su dokazano vrlo dobre za mjerenje koncentracije hranjivih soli u tlu kao što su: NO_3^- , K, Na, Mg i Cl. ⁶

Danas spadaju u jedne od najšire upotrebljivanih kemijskih senzora u medicinskim, ekološkim i industrijskim analizama. Razlog tome su njihove brojne prednosti u odnosu na druge analitičke senzore, a to su: brz odziv, jednostavna upotreba u analitičkom postupku, niska nabavna cijena, mogućnost rada usprkos zamućenju i boji te vrlo široko koncentracijsko područje.⁷

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.⁸

Membranske elektrode (Slika 3.) 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.



Slika 3. Podjela ion-selektivnih elektroda ⁹

1.2. ŽELJEZOVI OKSIDI

U željezove okside ubrajaju se željezovi oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi. Do sada je ukupno okarakterizirano 16 različitih željezovih oksida. Najvažniji su hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), getit ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetit (Fe_3O_4) i maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Jedna od važnijih karakteristika im je polimorfija zbog koje se pojavljuju u više oblika istog kemijskog sastava, ali posjeduju različita fizikalna i kemijska svojstva te se razlikuju po kristalnoj strukturi. Primjenjuju se u različitim poljima poput pedologije, znanosti o tlu, biologije, industrije te u istraživanju korozije. U industriji najveću primjenu imaju getit, hematit i magnetit kao anorganski pigmenti, maghemit koji se koristi za izradu magnetskih traka, getit, hematit i ferihidrit u glinama i keramičkim materijalima te ferihidrit i hematit koji služe kao katalizatori.^{10,11}

Prema električnim svojstvima hematit, maghemit i magnetit su poluvodiči. Magnetit prikazuje gotovo metalna svojstva zbog vrlo malo razmaka između valentne i vodljive vrpce. Svi željezovi(III) oksidi se pojavljuju u obliku oktaedra. Svaki atom željeza okružen je s hidroksidnim ionima i ionima kisika ili sa šest iona kisika.

Gotovo svi željezovi oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi imaju kristalnu strukturu, a veličina kristala ovisi o uvjetima pri kojima su nastali. Rast kristala iz otopine odvija se u nekoliko

koraka, prvi korak je masovna difuzija otopljenih iona ili molekula na površini kristala, sljedeći

korak je difuzija preko i adsorpcija na površini kristala, zatim djelomična ili potpuna dehidracija, dehidroksilacija, popunjavanje ili premještanje iona na površini, predzadnji korak je integracija iona u strukturu te na kraju slijedi difuzija oslobođenog otapala iz kristala. ¹¹

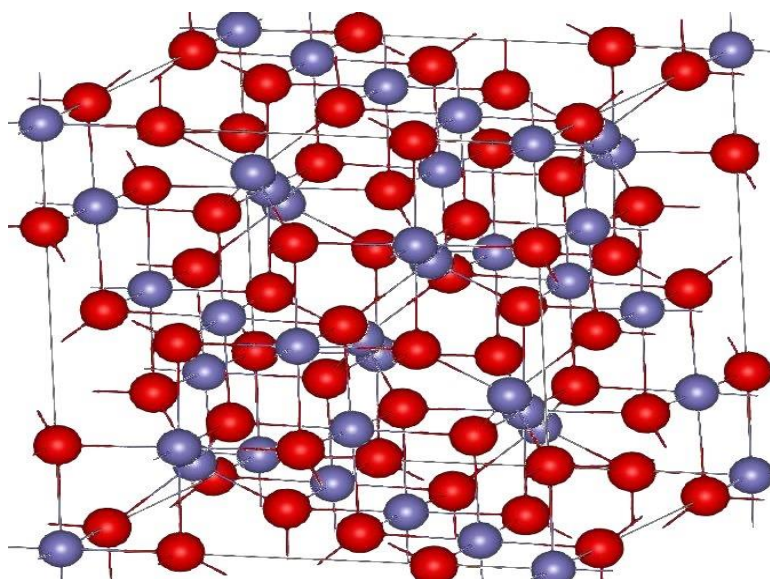
1.2.1. Magnetit

Magnetit (Fe_2O_3), je jedna od važnijih ruda u industriji željeza i čelika. U obliku kristala je crno sive boje kako je prikazano na Slici 4., a ime je dobio po svojim jakim magnetskim svojstvima. Razlikuje se od većine ostalih željezovih oksida jer sadrži željezove(II) i željezove(III) katione. Može se pronaći u magmatskim, metamorfnim i sedimentnim stijenama. U sastavu magnetita nalazi se čak 72,4 % željeza. Najčešće se nalazi u obliku izometrijskih kristala. Zajedno s titan- magnetitom zaslužan je za magnetska svojstva stijena. Kristali magnetita u stijenama sporije oksidiraju za razliku od magnetita koji se nalazi samostalno u prirodi koji pak lakše oksidira. ^{11,12}



Slika 4. Kristal magnetita ¹³

Magnetit ima strukturu inverznog spinela, prikazanu na Slici 5., 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 magneta. 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. ²⁰



Slika 5. Prikaz strukture magnetita ¹⁴

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). ¹⁵

1.3. NANOČESTICE ŽELJEZOVIH OKSIDA U POTENCIOMETRIJI

Nanočestice željezovih oksida upotrebljavaju se u potenciometrijskim sensorima zbog velike površine u odnosu na volumen, te zbog dobre vodljivosti i stabilnosti.

U potenciometrijskim sensorima nanočestice mogu biti:

- u obliku čvrstog kontakta
- direktno raspršene u ionsko-selektivnoj membrani
- podloga za imobilizaciju ionofora

- receptor u biosenzorima. ¹⁶

Oksidacijsko stanje u Fe_2O_3 je Fe^{3+} , dok se kod Fe_3O_4 željezo nalazi u dva oksidacijska stanja, Fe^{2+} i Fe^{3+} . Veća električna vodljivost Fe_3O_4 na sobnoj temperaturi je posljedica procesa skakanja elektrona između iona Fe^{2+} i Fe^{3+} . Nanočestice željezovog oksida se intenzivno koriste za modificiranje elektroda u detekciji mnogih analita poput H_2O_2 , glukoze, teških metala (Pb, Zn, Cd), nitrita i nitrata te mnogih organskih spojeva (urea, dopamin, bisfenol A). ¹¹

1.4. INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE ŽELJEZOVIH OKSIDA

Sintetizirani željezovi oksidi sastoje se od vrlo malih kristala veličine od 3 nm do nekoliko pm. Razne analitičke metode koriste se za karakterizaciju, a one najvažnije su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, difrakcija rendgenskog praha i elektronska mikroskopija.

Željezovi oksidi pojavljuju se u vrlo izraženim bojama poput ljubičaste, crvene, smeđe, narančaste, žute, zeleno-plave i crne boje. Vrstu minerala, kristalnu veličinu i oblik, a isto tako i nečistoće unutar kristalnih struktura razlikujemo po boji. Čak se i vrlo male razlike u boji mogu uočiti golim okom pomoću grafikona boja (npr. Munsellova knjiga boja), što ukazuje na to da je boja vrlo bitan alat kod sinteze minerala. Ipak, nešto pouzdanije metode su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakcijska analiza (XRD) te pretražna elektronska mikroskopija (SEM).^{10,11}

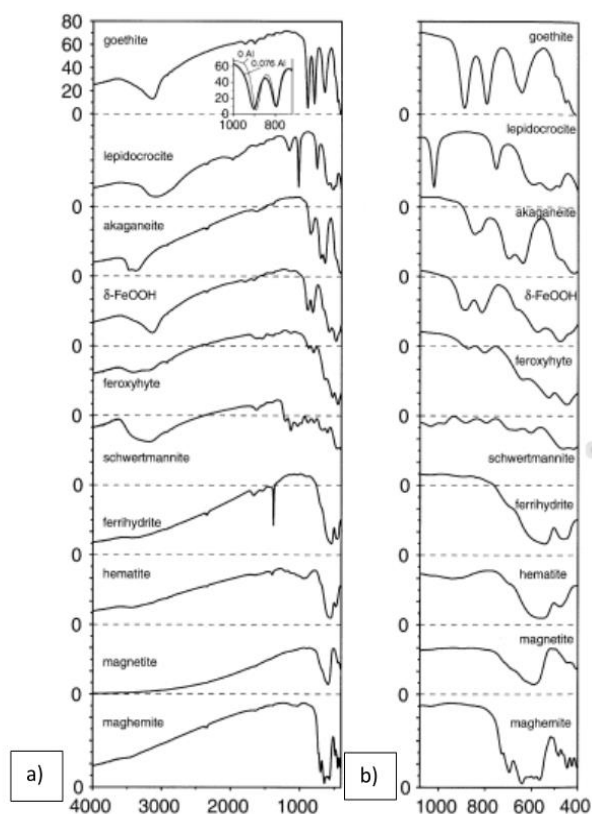
1.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ima široki spektar i pruža bolji odziv signala, a također i povećanu osjetljivost u odnosu na konvencionalnu IR spektroskopiju. FTIR također omogućuje brže prikupljanje podataka. Spektroskopija

refleksije je metoda koja može biti vanjska (DR FTIR), koja se koristi za uzorke s lošom propusnošću ili unutarnja (ATR FTIR), koja je pogodna za ispitivanje suspenzija oksida i korištena za proučavanje površine getita. ¹⁰

Pomoću FTIR spektroskopije željezovi oksidi se mogu vrlo brzo identificirati. Mogu se otkriti tragovi (1-2%) getita u uzorku hematita, kao i vrlo niske razine nečistoća. Frekvencija apsorbiranog zračenja ovisi o rotacijskim razinama energije i konstantama sile međuatomskih veza. FTIR metoda pruža informacije o morfologiji kristala, stupnju kristalnosti i opsegu supstitucije metala budući da ta svojstva izazivaju pomake apsorpcijskih vrpca. ¹⁰

Tipične IR vrpce različitih željezovih oksida prikazani su na Slici 6. ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).



Slika 6. Tipične IR vrpce različitih Fe oksida a) valni brojevi u području od $1000-4000 \text{ cm}^{-1}$,
b) valni brojevi u području od $400-1000 \text{ cm}^{-1}$ ¹¹

1.4.2. Rendgenska difrakcija u prahu (XRD)

Mineral je definiran svojom strukturom, odnosno rasporedom atoma u prostoru. Stoga samo metode koje odražavaju strukturu minerala mogu dati nedvosmisleni identifikaciju određenog oksida. Općenito, difrakcijske metode služe za identifikaciju, a rendgenska difrakcija uz to također za kontrolu čistoće proizvoda. Minimalna veličina kristala koji bi difraktirao rendgenske zrake je po 2 – 3 nm. Osim fazne identifikacije, XRD pruža informacije o veličini kristala (a time i površini), strukturnim parametrima kristala (duljine ruba stranice) i stupnju zamjene željeza drugim kationima. Izomorfna zamjena može biti utvrđena kemijskom analizom pod uvjetom da se uzorak sastoji od samo jedne faze.

XRD je nedestruktivna tehnika koja se koristi za određivanje kristalne faze i orijentacije kristala te određivanje strukturnih svojstava kao što su veličina kristala, naprezanje, fazni sastav, parametri rešetke i raspored atoma.¹⁰

1.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Metoda mikroskopije koristi se za promatranje veličine kristala i morfologiju. Elektronski mikroskopi stvaraju sliku na temelju pada snopa elektrona na uzorak koji promatramo, za razliku od svjetlosnih mikroskopa koji za stvaranje slike koriste snop svjetlosti. Svjetlosna mikroskopija se ne koristi ukoliko su čestice uzorka premalene. U tom slučaju bolja opcija je elektronska mikroskopija koja omogućuje uvećanja bolje rezolucije te može prikazati rubove rešetki zbog toga što je duljina vala elektrona čak do 100 000 puta manja od duljine vala svjetlosti.¹⁷

Prvi transmisijski elektronski mikroskop konstruiran je 1931. godine, a za to je zaslužan dr. Ernst Ruska. S vremenom su mikroskopi napredovali toliko da se od uvećanja od 17 puta prvog

mikroskopa došlo do uvećanja od čak milijun puta. Postoje 2 tipa elektronskog mikroskopa a to su transmisijski i pretražni. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) daje trodimenzionalnu sliku pri umjerenom uvećanju, dok transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) daje dvodimenzionalnu sliku kristala u rasponu od nekoliko nm do 1 ili 2 pm.^{10,17}

1.5. INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE PRAŠKASTIH MATERIJALA KORIŠTENIH ZA PRIPREMU MEMBRANA

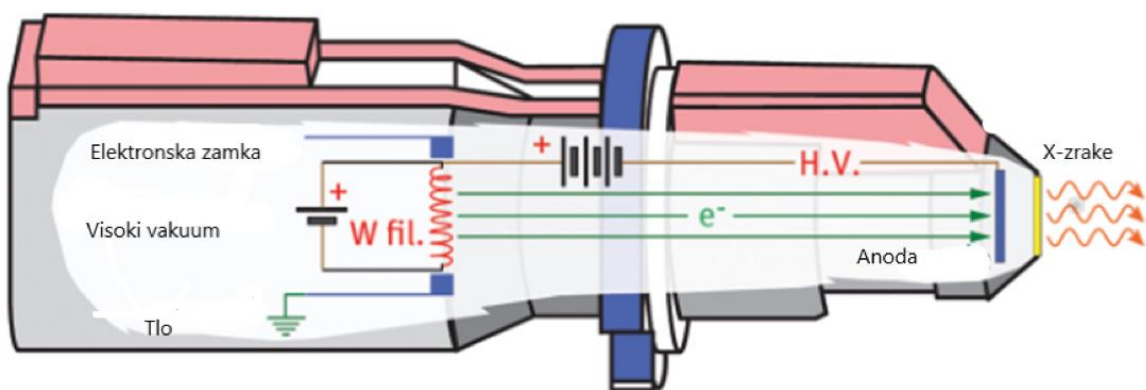
Praškasti se materijali ispituju metodama elementarne i strukturne analize. Neke od metoda koje se danas koriste su: energetska-disperzivna spektroskopija (EDS) i rendgenska fluorescencija (XRF).

1.5.1. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF)

Rendgenska fluorescencija (XRF) je analitička tehnika koja koristi interakciju X-zraka s materijalom za određivanje njegovog elementarnog sastava. XRF je prikladan za krutine, tekućine i prahove i u većini je slučajeva nedestruktivan. XRF spektroskopija je učinkovita metoda za kvalitativnu i kvantitativnu analizu sastava materijala.

U XRF spektrometrima X-zrake se generiraju u cijevi, u uvjetima visokog vakuuma. Rad rendgenske cijevi (Slika 7.) može se prikazati na sljedeći način:

1. Volframova nit zagrijava se prolaskom istosmjerne struje i stoga proizvodi oko sebe gusti oblak elektrona.
2. Dio ovih elektrona se ubrzava duž putanje pomoću velike razlike potencijala između žarne niti i metalne mete (anode). Dio elektrona koji nisu uključeni u proces ubrzavanja ostaju zarobljeni oko same niti.
3. Elektroni udaraju u anodu i njihova se kinetička energija transformira u toplinsku energiju koja je raspršena pomoću sustava za rashlađivanje.



Slika 7. Shematski prikaz rendgenske cijevi ¹⁸

Postoje dvije glavne vrste – energetska disperzivna (EDXRF) i valno disperzivna detekcija (WDXRF). Raspon detektibilnih elemenata varira ovisno o konfiguraciji instrumenta i postavljanju, ali obično EDXRF pokriva sve elemente od natrija (Na) do urana (U), dok WDXRF to može proširiti do berilija (Be). Koncentracije se mogu kretati od 100% do ppm, a

u nekim slučajevima ispod ppm razina. Granice detekcije ovise o specifičnom elementu i matrici uzorka, ali kao opće pravilo, teži elementi će imati bolje granice detekcije.

ED XRF analiza ne zahtijeva pripremu uzorka, nedestruktivna je i može se jednostavno izvesti pomoću vrlo jeftine i prijenosne opreme, osobito korisna za analize na licu mjesta. Tehnika WD XRF može podrazumijevati uništavanje dijela uzorka, ali daje pouzdane analize glavnih elemenata i elemenata u tragovima.

XRF se naširoko koristi kao alat za brzu karakterizaciju u mnogim analitičkim laboratorijima diljem svijeta, za različite primjene poput metalurgije, forenzike, polimera, elektronike, arheologije, analize okoliša, geologije i rudarstva.¹⁹

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 miješalica, 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
- Brus papir
- Ručna hidraulička preša, 25t
- Mlin za homogenizaciju - Retsch MM400, Germany
- Disperzivni rendgenski fluorescencijski spektrometar (XRF) – Bruker ARTAX, Bruker
micro-XRF, Ujedinjeno Kraljevstvo Velike Britanije i Sjeverne Irske
- Fourier transformirani infracrveni spektrometar (FTIR) – Shimadzu, IR Prestige-21, FTIR-8400S, Kyoto, Japan
- Difraktometar X-zraka (XRD), Empyrean X-ray diffractometer with Cu $K\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, Malvern Panalytical Ltd. Malvern, Worcestershire, UK
- Pretražni elektronski mikroskop (FE-SEM), JEOL JSM-7000F, Tokyo, Japan

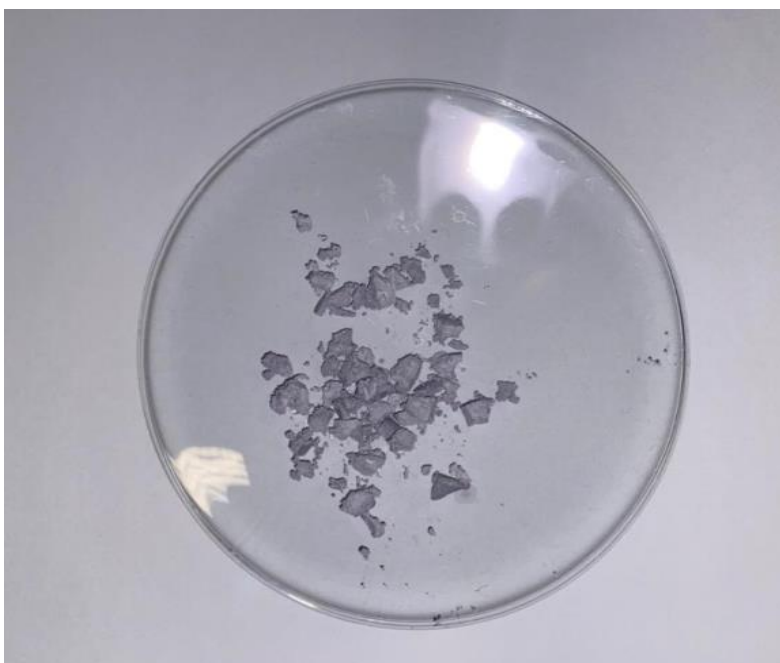
Kemikalije i otapala:

- natrijev klorid (NaCl) – Kemika, Republika Hrvatska
- dušična kiselina (HNO_3) – Kemika, Republika Hrvatska
- srebrov nitrat (AgNO_3) – Kemika, Republika Hrvatska
- srebrov sulfid (Ag_2S) – Alfa Aesar GmbH&Co KG, Njemačka
- politetrafluoretilen (PTFE) – Alfa Aesar GmbH&Co KG, Njemačka
- perklorna kiselina (HClO_4) – Kemika, Republika Hrvatska
- kalijev bromid (KBr) - Alfa Aesar GmbH&Co KG, Njemačka
- magnetit

2.2. PRIPRAVA MEMBRANA

2.2.1. Taloženje srebrovog klorida, AgCl

0,1 M otopini NaCl doda se 2 mL koncentrirane dušične kiseline, HNO_3 . Pomoću birete doda se taložni reagens, 0,1 M otopina srebrovog nitrata, AgNO_3 , te nastaje bijeli talog srebrovog klorida, AgCl. Talog stajanjem prelazi u svjetlo ljubičastu boju zbog utjecaja svjetla prilikom čega dolazi do izlučivanja elementarnog srebra (Slika 8.). Nakon filtracije, talog se ispere sa malom količinom koncentrirane HNO_3 i toplom vodom. Talog se sušio u sušioniku pri temperaturi od 100 °C.



Slika 8. Prikaz taloga srebrovog klorida

2.2.2. Vaganje i homogenizacija membrana

U eksperimentalnom radu korištene su membranske elektrode dobivene miješanjem prahova u omjerima prikazanim u Tablici 1. Praškasti materijali su izvagani na analitičkoj vagi, homogenizirani pomoću mlina za homogenizaciju te prešani pomoću hidrauličke preše pod pritiskom od 5 tona u trajanju od 2 sata. Potom su membrane polirane brusnim papirom

granulacije 1000, 1500, 2000, 3000 i 5000, zalijepljene na pločicu sa printanom bakrenom površinom te premazane zaštitnim slojem laka.

Tablica 1. Omjer sastojaka u membranama

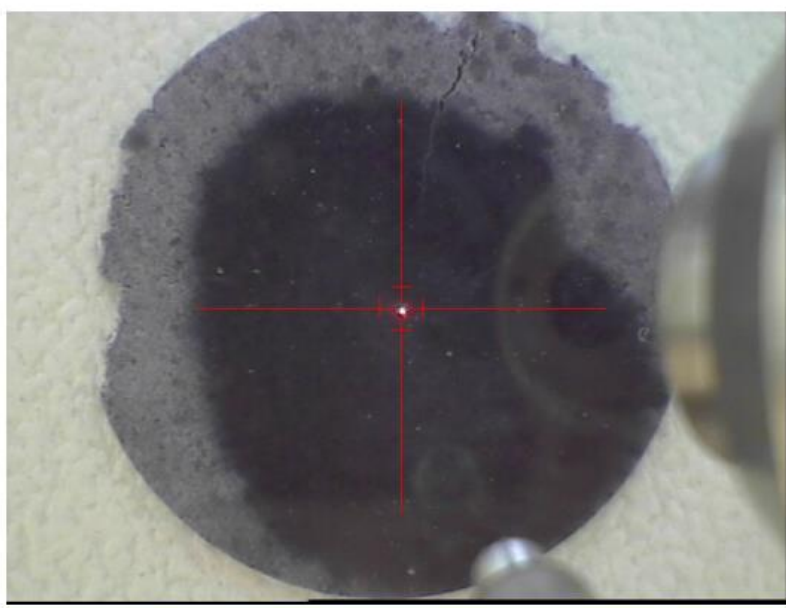
Naziv membrane	Udio Ag ₂ S	Udio AgCl	Udio PTFE	Mas.% magnetita
MC1	1	1	2	1 %
MC2	1	1	2	0,5 %
MC3	1	1	2	0,25 %
RC2	1	1	2	/

Ukupna masa za jednu membranu je iznosila 0,5g.

2.3. ANALIZA UZORAKA KORIŠTENIH ZA PRIPRAVU MEMBRANA

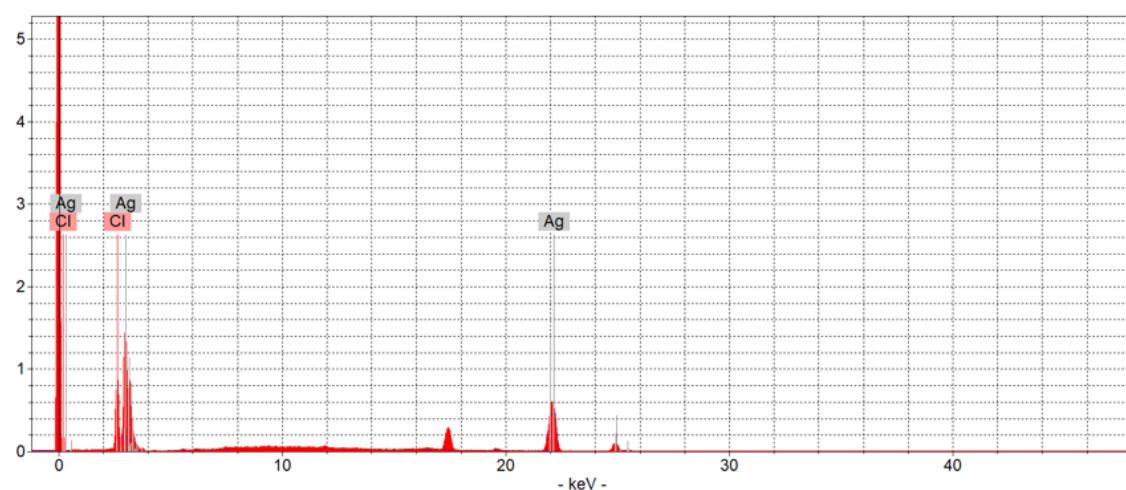
2.3.1. XRF analiza srebrovog klorida

Na Slici 9. je prikazana pastila dobivena usitnjavanjem taloga AgCl te prešanjem pomoću hidrauličke preše. Pastila je stavljena na uređaj, te su odrađena snimanja.



Slika 9. Pastila AgCl

Talog u svom sastavu ima isključivo elemente klora i srebra, što se može uočiti na Slici 10. koja prikazuje spektar snimanog taloga. Navedeno je potvrđeno Tablicom 2. gdje su prikazani maseni udjeli pojedinog elementa. Ovom metodom je potvrđeno da je uspješno istaložen AgCl.



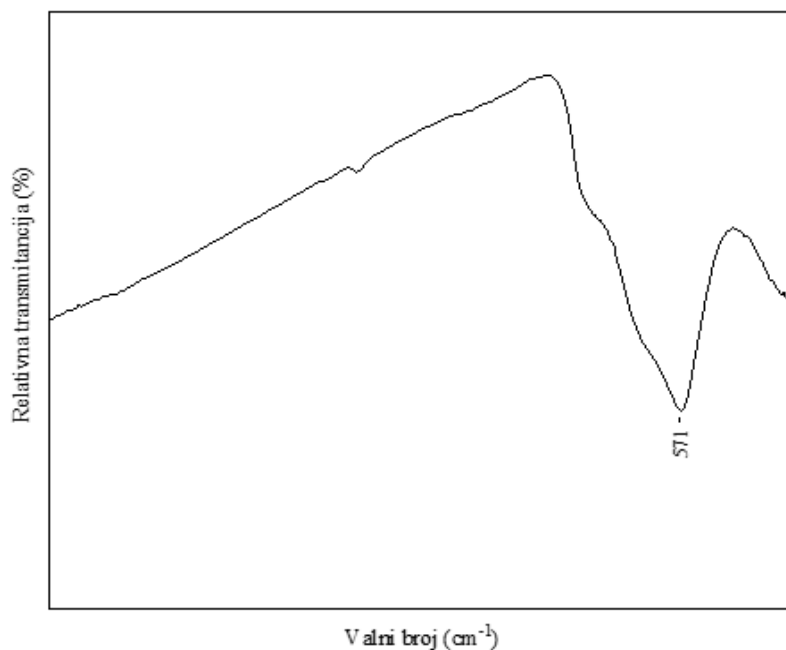
Slika 10. XRF spektar taloga AgCl

Tablica 2. Udjeli elemenata u talogu

Element	Maseni udio
Ag	74,48
Cl	25,52

2.3.2. FTIR analiza magnetita

Uzorak magnetita analiziran je FTIR metodom. Za snimanje pozadinskog spektra koristi se kalijev bromid (KBr). Približno 20 mg kalijevog bromida usitni se u tarioniku. Potom slijedi prešanje te se prah oblikuje u pastilu kako bi se mogao snimiti. Nakon toga se kalijev bromid miješa sa česticama magnetita te se dobivena pastila stavlja u nosač te se započinje sa snimanjem spektrofotometrom. Program korištenog uređaja snimio je spektar uzorka i automatski oduzeo pozadinski spektar, vlagu i ugljikov dioksid iz zraka.

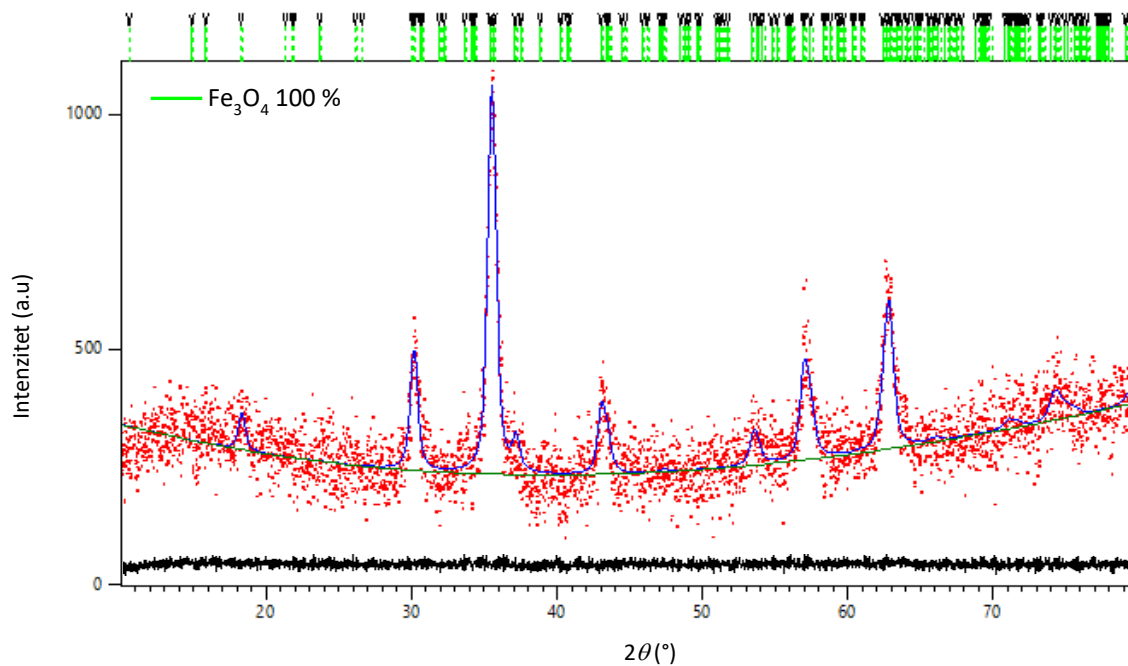


Slika 11. FTIR spektar magnetita

Karakteristične IR vrpce za magnetit su pri 580 cm^{-1} , odnosno kod uzorka prikazanog na Slici 11. na 571 cm^{-1} te su posljedica vibracija Fe-O veze.

2.3.3. XRD analiza magnetita

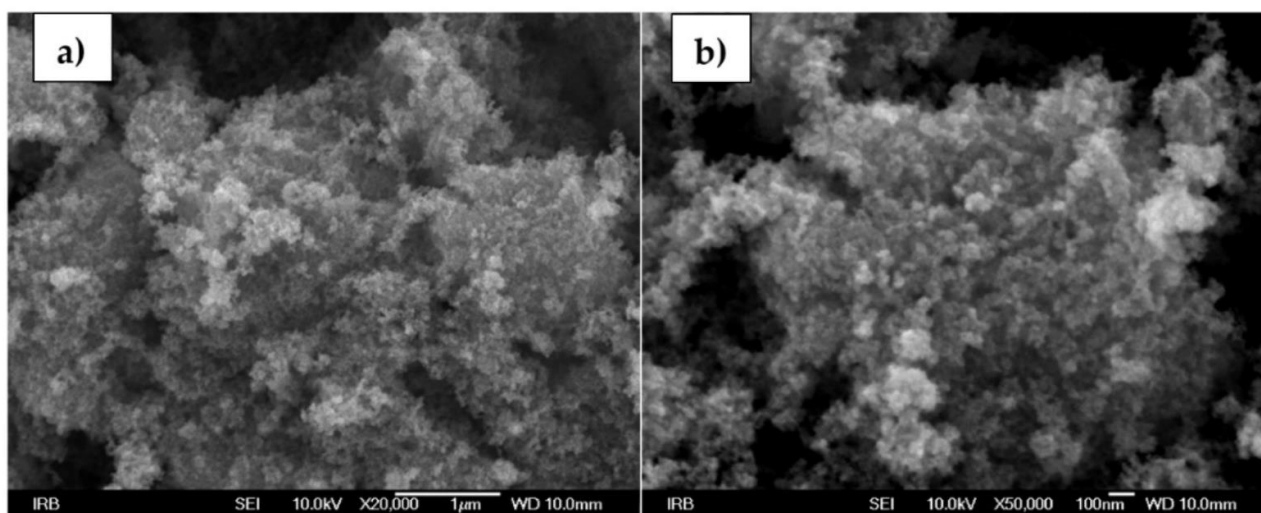
XRD uzorak prikazanog magnetita na Slici 12. potvrđuje formiranje čistog, odnosno jednofaznog magnetita. Konačni promatrani i izračunati profili difrakcije praha prikazani su crvenim točkama i plavom punom linijom. Doprinos prilagođene pozadine predstavljen je donjom zelenom punom linijom. Gornje istaknute zelene okomite oznake pokazuju položaje refleksije Fe_3O_4 .



Slika 12. Rezultati Rietveldovog usklađivanja prema laboratorijskim PXR D podacima za uzorak magnetita.

2.3.4. SEM analiza magnetita

Slike magnetita napravljene pomoću SEM-a prikazane su na Slici 13. Na slikama su vidljivi agregati čestica magnetita nepravilnog oblika, također pojedinačne nanočestice magnetita unutar agregata su manje od 20 nm.



Slika 13. SEM slika magnetita na uvećanju od a) 20 000 x i b) 50 000x

2.4. PRIPRAVA OTOPINA ZA TESTIRANJE

2.4.1. Otopina perklorne kiseline (pH = 0,1,2)

U čašu s 1 L ultračiste vode uronjen je pH metar koji je pratio točnu promjenu pH vrijednosti. Kapaljkom je dodavana perklorna kiselina, dok otopina ne dostigne odgovarajući pH otopine (0,1 i 2).

2.4.2. Otopina srebrovog nitrata

Otopina srebrovog nitrata, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pripravljena je u odmjernoj tikvici od 50 mL. Izračunata masa je izvagana na analitičkoj vagi te otopljena u otopini perklorne kiseline željenog pH, zatim je prebačena u odmjernu tikvicu te nadopunjena do oznake na tikvici tom istom otopinom perklorne kiseline.

Masa srebrovog nitrata, AgNO_3 , izračunata je prema izrazu :

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 169,87 \text{ g/mol}$$

$$m = 8,4935 \text{ g}$$

2.4.3. Otopina natrijevog klorida

Otopina natrijevog klorida, $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pripravljena je u odmjernoj tikvici od 50 mL. Izračunata masa je izvagana na analitičkoj vagi te otopljena u otopini perklorne kiseline željenog pH, zatim je prebačena u odmjernu tikvicu te nadopunjena do oznake na tikvici tom istom otopinom perklorne kiseline.

Masa natrijevog klorida (NaCl) izračunata je prema izrazu :

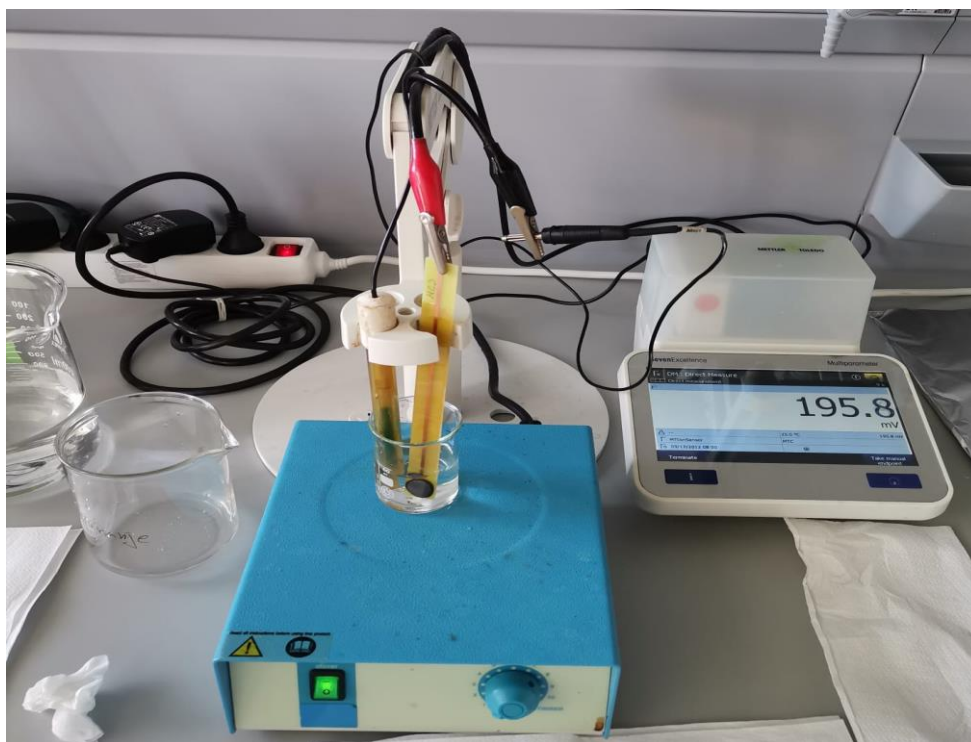
$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 58,44 \text{ g/mol}$$

$$m = 2,922 \text{ g}$$

2.5. ISPITIVANJE MEMBRANA

Prilikom mjerenja koristi se dvospojna elektroda konstantnog potencijala srebro/srebrov klorid koja služi kao referentna elektroda, dok su za indikatorske elektrode korištene pripremljene membrane. Testiranje se vrši na srebrove i kloridne ione. Započinje se s 30 mL 0,1 M otopine srebrovog nitrata (za Ag^+ ione) ili otopine natrijevog klorida (za Cl^- ione), u čašu s otopinom stavi se mali magnet te se urone indikatorska i referentna elektroda tako da membrana na indikatorskoj elektrodi u potpunosti bude u otopini. Upali se magnetska miješalica te se započne sa mjerenjem (Slika 14.). Nakon što se potencijal stabilizira, zabilježi se očitani potencijal elektrode. Zatim se metodom slijednog razrjeđivanja uzima 15 mL otopine u kojoj se vršilo mjerenje i dodaje se 15 mL otopine perklorne kiseline odgovarajućeg pH. Razrjeđenja i mjerenja provedena su sve dok se potencijali nisu ustalili, odnosno, dok se vrijednosti potencijala za posljednja dva razrijeđena nisu razlikovale za manje od 1 mV. Svako mjerenje ponavlja se tri puta. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.



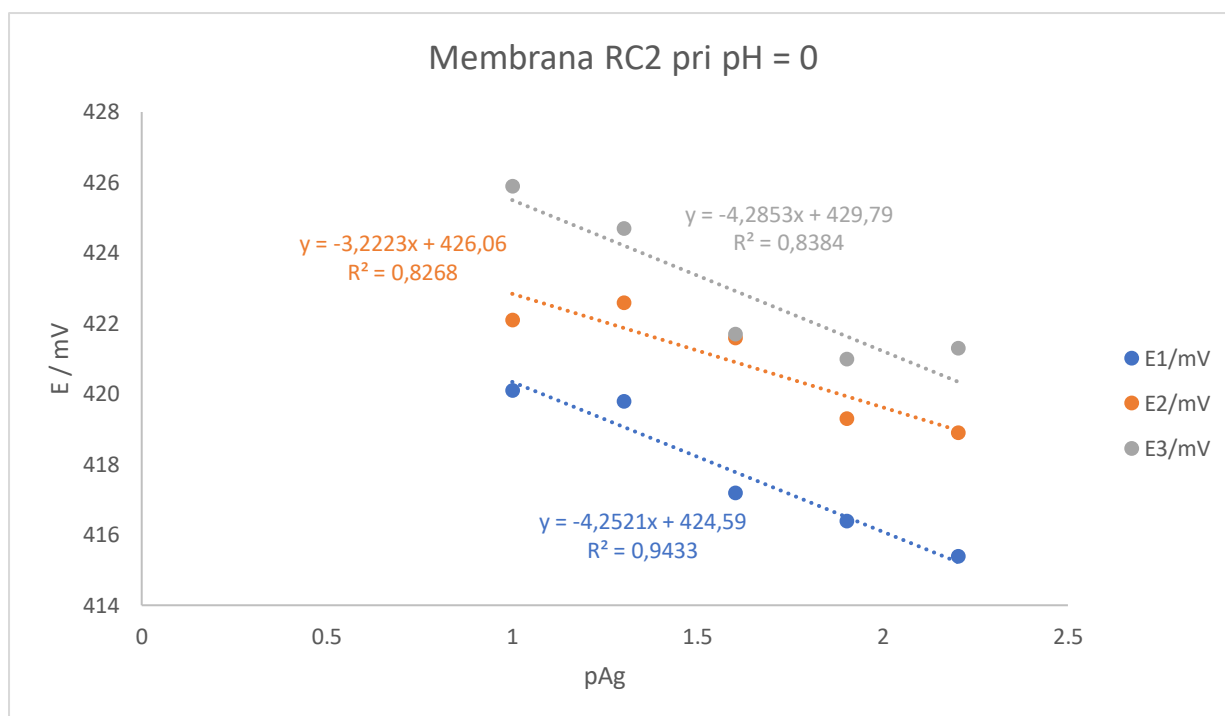
Slika 14. Prikaz potenciometrijskog mjerenja

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1.1. Membrane testirane na Ag⁺ ione pri pH=0

Tablica 3. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane RC2 pri pH=0

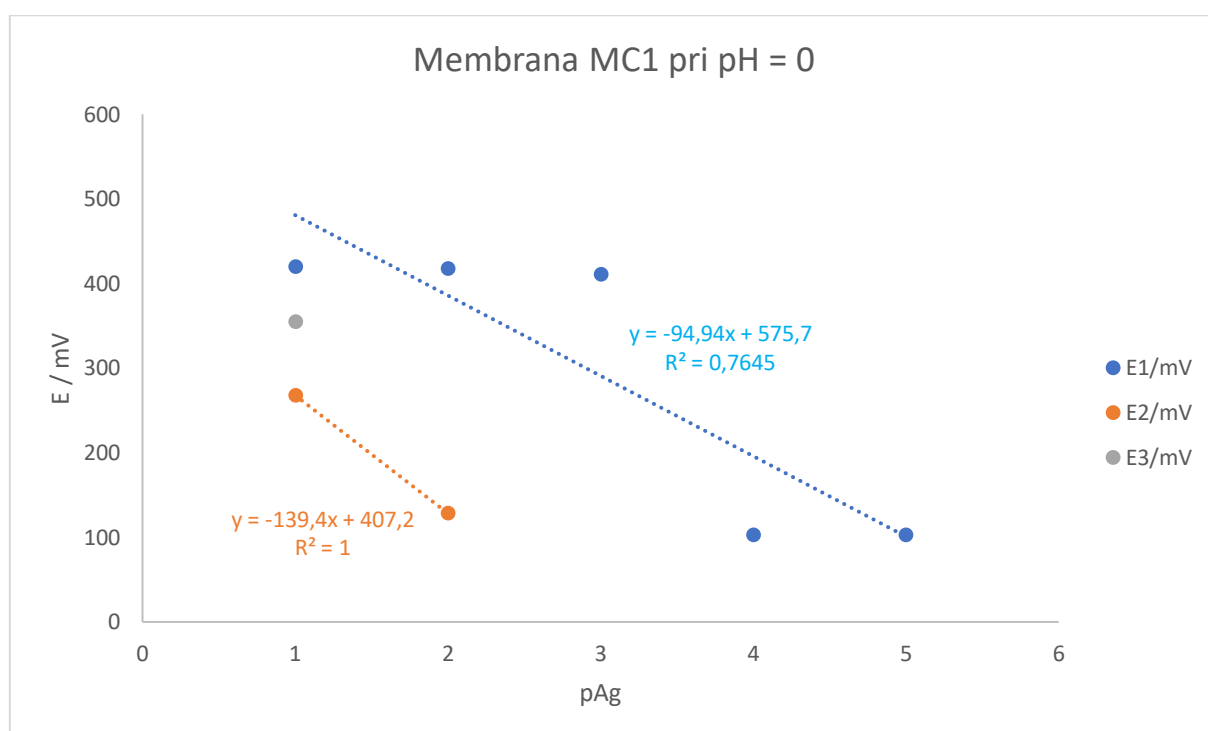
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	420,1	422,1	425,9
2	5·10 ⁻²	1,30103	419,8	422,6	424,7
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	417,2	421,6	421,7
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	416,4	419,3	421,0
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	415,4	418,9	421,3



Slika 15. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 4. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC1 pri pH=0

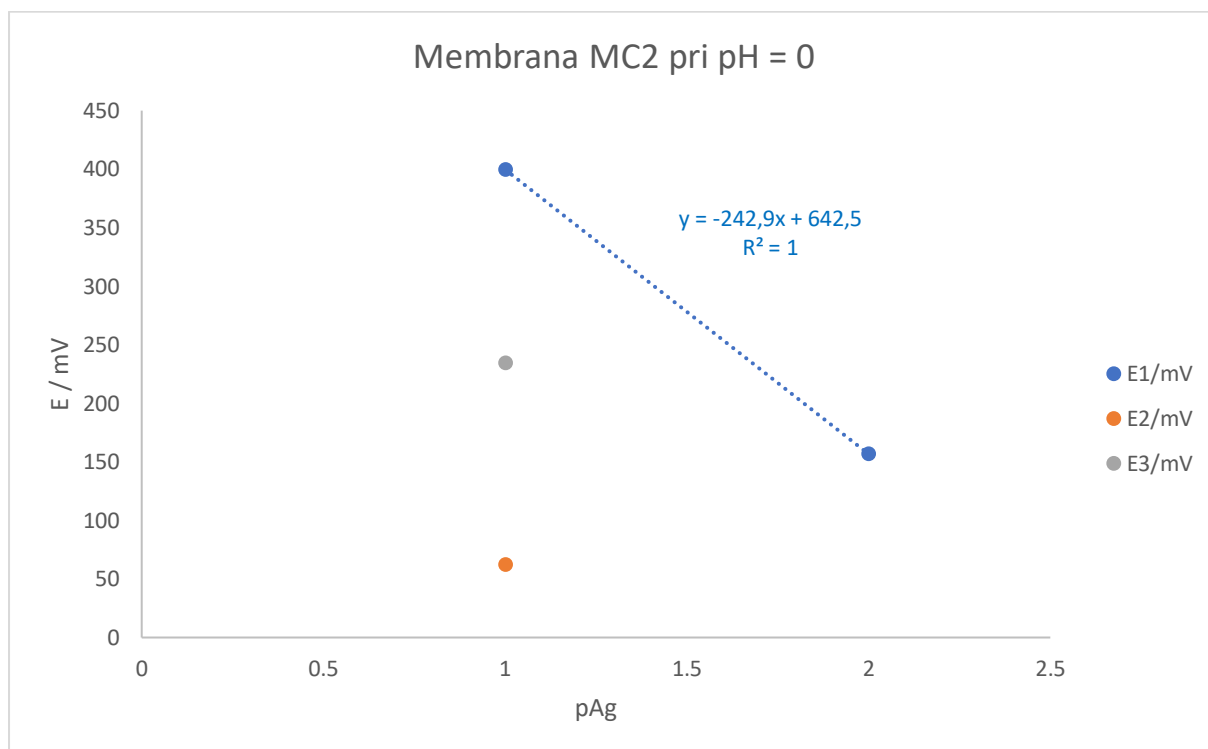
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	420,0	267,8	355,1
2	5·10 ⁻²	1,30103	418,0	128,4	
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	410,7		
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	102,8		
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	102,9		



Slika 16. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC1 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 5. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC2 pri pH=0

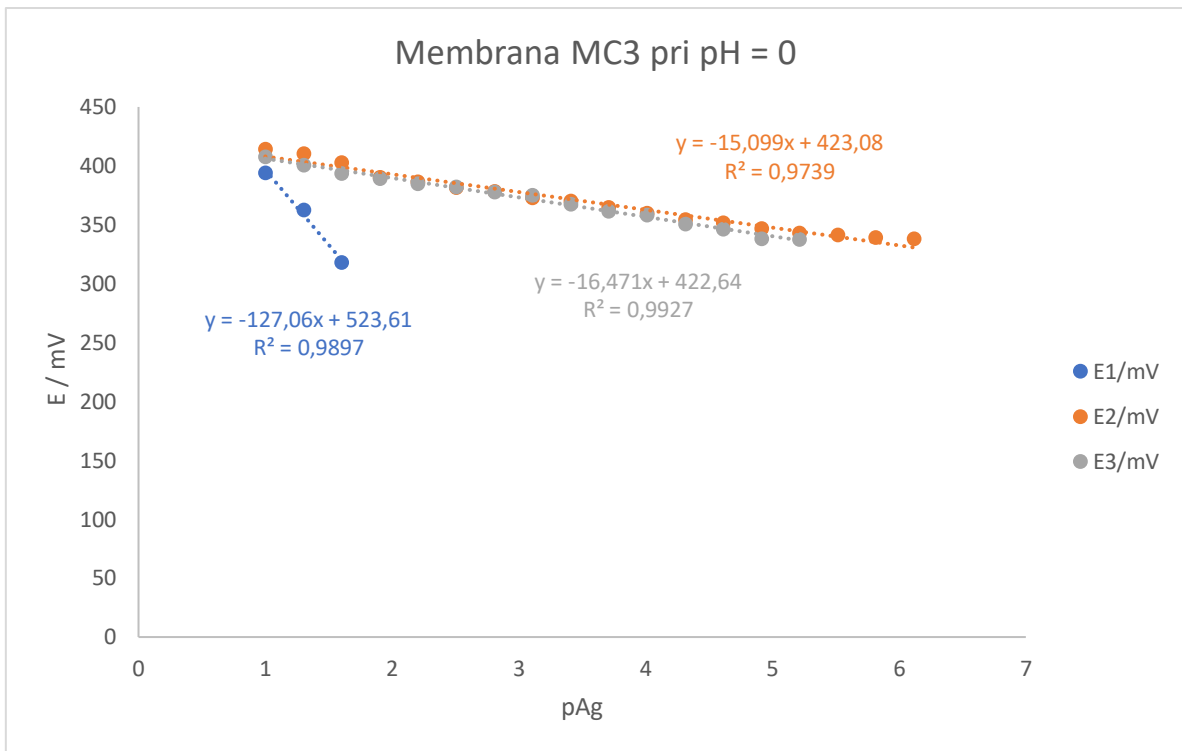
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	399,6	62,1	234,7
2	5·10 ⁻²	1,30103	156,7		



Slika 17. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 6. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC3 pri pH=0

Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	394,3	414,3	408,0
2	5·10 ⁻²	1,30103	362,8	410,3	400,5
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	317,8	403,0	393,6
4	1,25·10 ⁻²	1,90309		390,2	389,5
5	6,25·10 ⁻³	2,20412		386,7	384,8
6	3,125·10 ⁻³	2,50515		381,6	382,2
7	1,563·10 ⁻³	2,80618		378,6	377,8
8	7,81·10 ⁻⁴	3,10721		373,0	374,9
9	3,91·10 ⁻⁴	3,40824		370,1	367,5
10	1,95·10 ⁻⁴	3,70927		364,8	361,7
11	9,77·10 ⁻⁵	4,0103		360,1	358,5
12	4,88·10 ⁻⁵	4,31133		354,5	350,8
13	2,44·10 ⁻⁵	4,61236		351,6	346,5
14	1,22·10 ⁻⁵	4,91339		347,1	338,0
15	6,1·10 ⁻⁶	5,21442		343,2	337,6
16	3,05·10 ⁻⁶	5,51545		341,5	
17	1,53·10 ⁻⁶	5,81648		339,3	
18	7,63·10 ⁻⁷	6,11751		338,3	

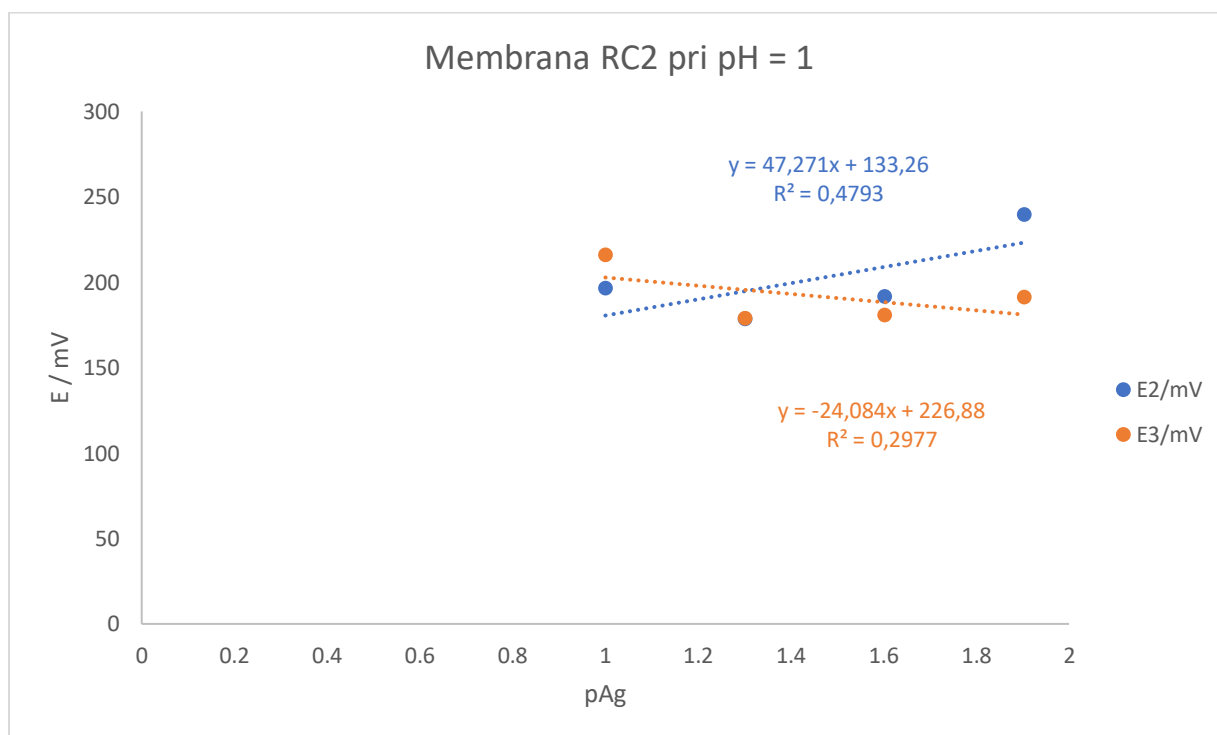


Slika 18. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC3 o koncentraciji Ag^+ iona

3.1.2. Membrane testirane na Ag⁺ ione pri pH=1

Tablica 7. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane RC2 pri pH=1

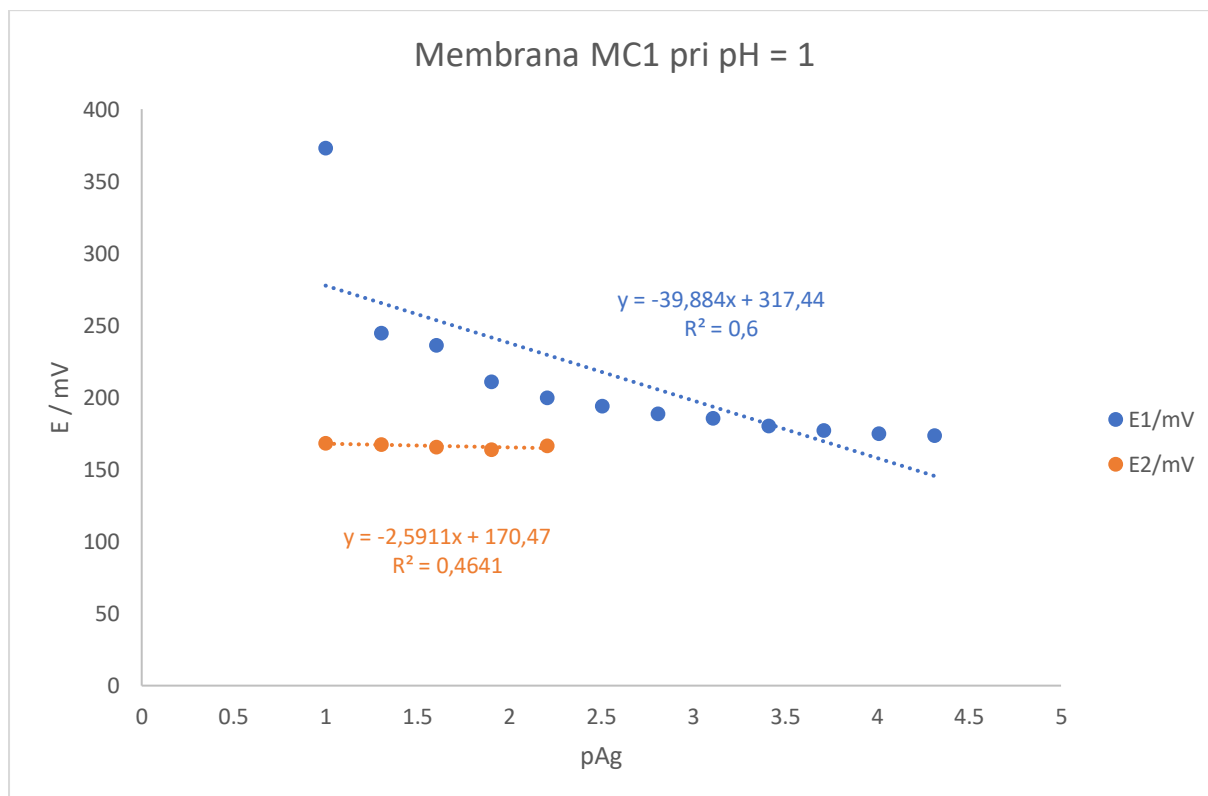
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	164,2	196,9	216,3
2	5·10 ⁻²	1,30103	228,4	178,8	179,0
3	2,5·10 ⁻²	1,60206		191,8	180,9
4	1,25·10 ⁻²	1,90309		240,0	191,5



Slika 19. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 8. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC1 pri pH=1

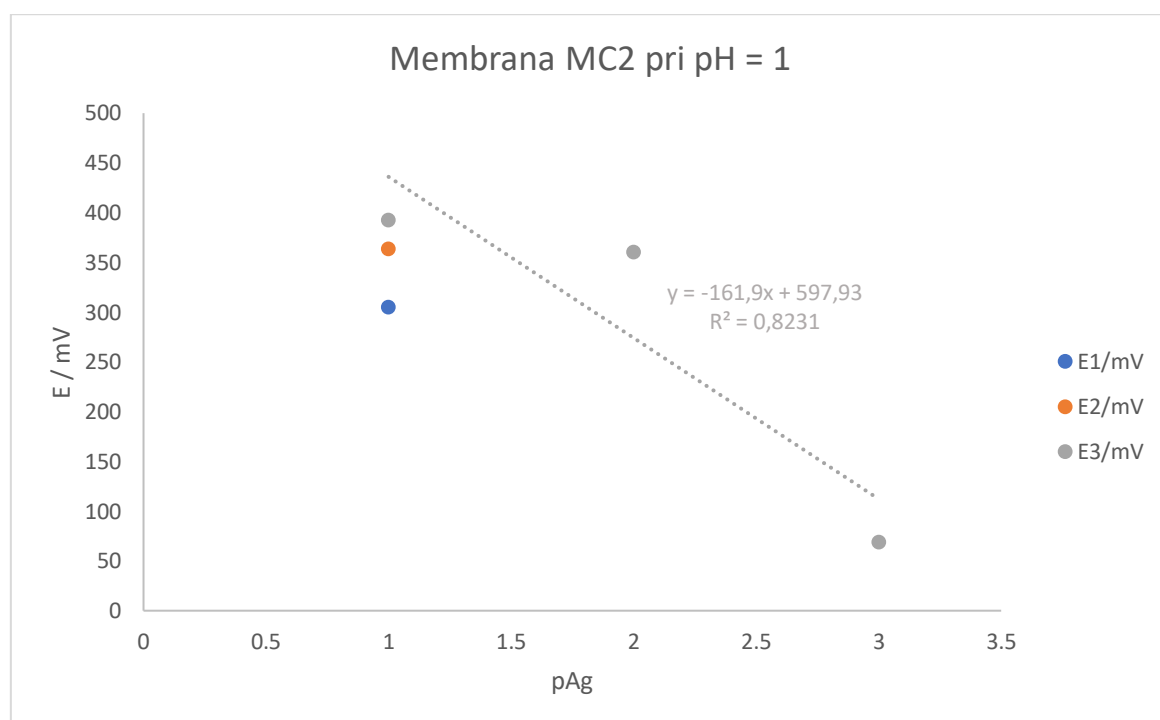
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	373,0	168,4	391,1
2	5·10 ⁻²	1,30103	244,6	167,5	
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	236,0	165,6	
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	210,9	163,7	
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	199,7	166,4	
6	3,125·10 ⁻³	2,50515	194,1		
7	1,563·10 ⁻³	2,80618	188,5		
8	7,81·10 ⁻⁴	3,10721	185,4		
9	3,91·10 ⁻⁴	3,40824	180,3		
10	1,95·10 ⁻⁴	3,70927	177,3		
11	9,77·10 ⁻⁵	4,0103	174,7		
12	4,88·10 ⁻⁵	4,31133	173,7		



Slika 20. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC1 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 9. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC2 pri pH=1

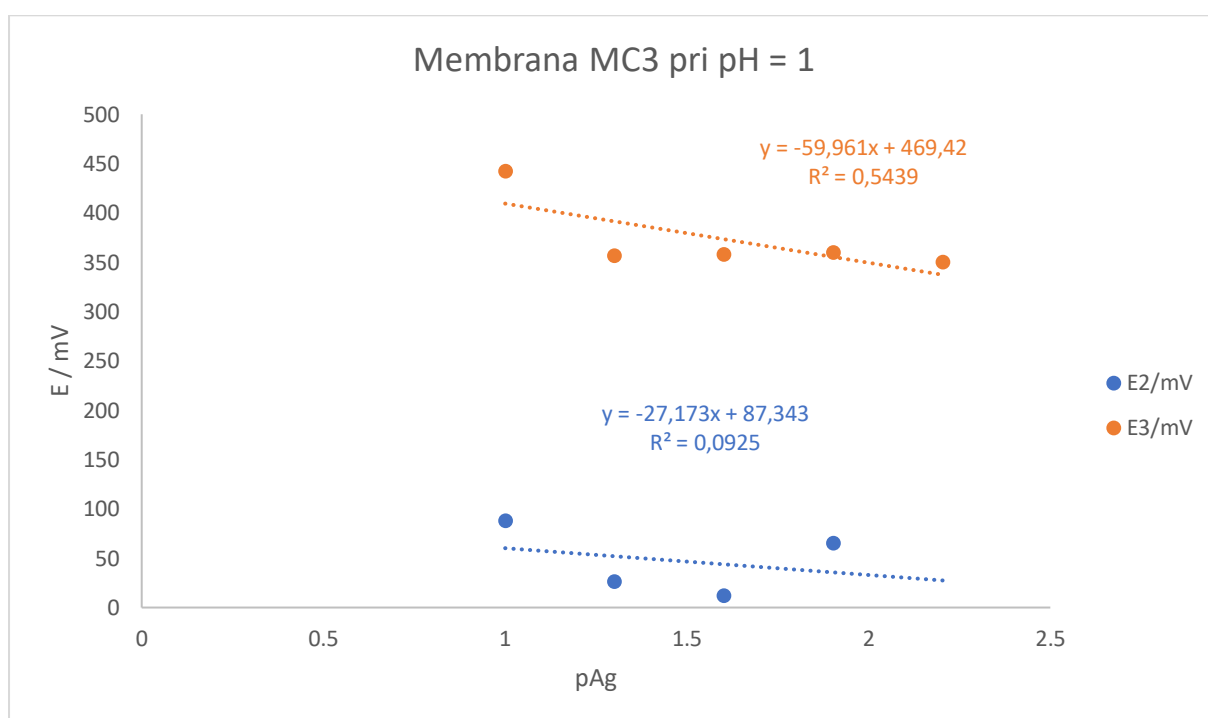
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	305,4	363,9	392,7
2	5·10 ⁻²	1,30103			360,8
3	2,5·10 ⁻²	1,60206			68,9



Slika 21. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 10. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC3 pri pH=1

Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	170,7	87,7	442,3
2	5·10 ⁻²	1,30103	89,4	26,5	356,5
3	2,5·10 ⁻²	1,60206		12,2	357,8
4	1,25·10 ⁻²	1,90309		65,2	359,8
5	6,25·10 ⁻³	2,20412			350,4

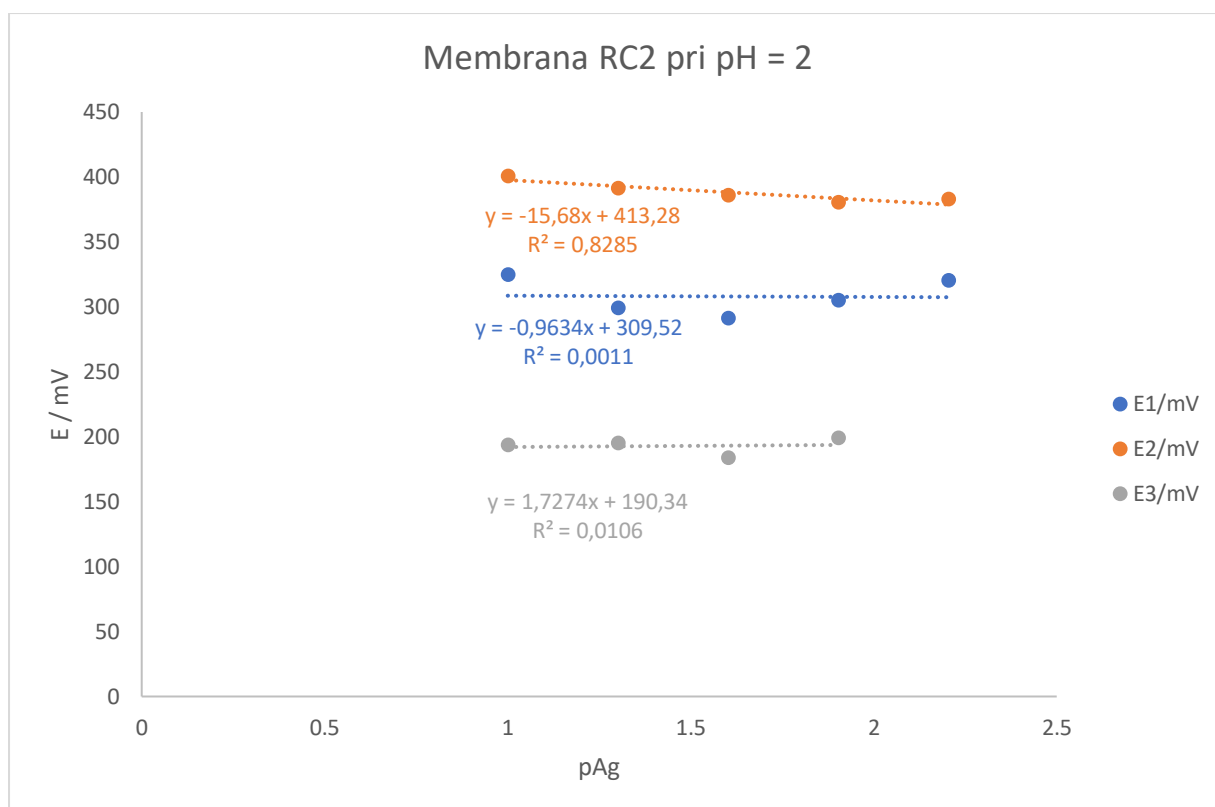


Slika 22. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC3 o koncentraciji Ag⁺ iona

3.1.3. Membrane testirane na Ag⁺ ione pri pH=2

Tablica 11. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane RC2 pri pH=2

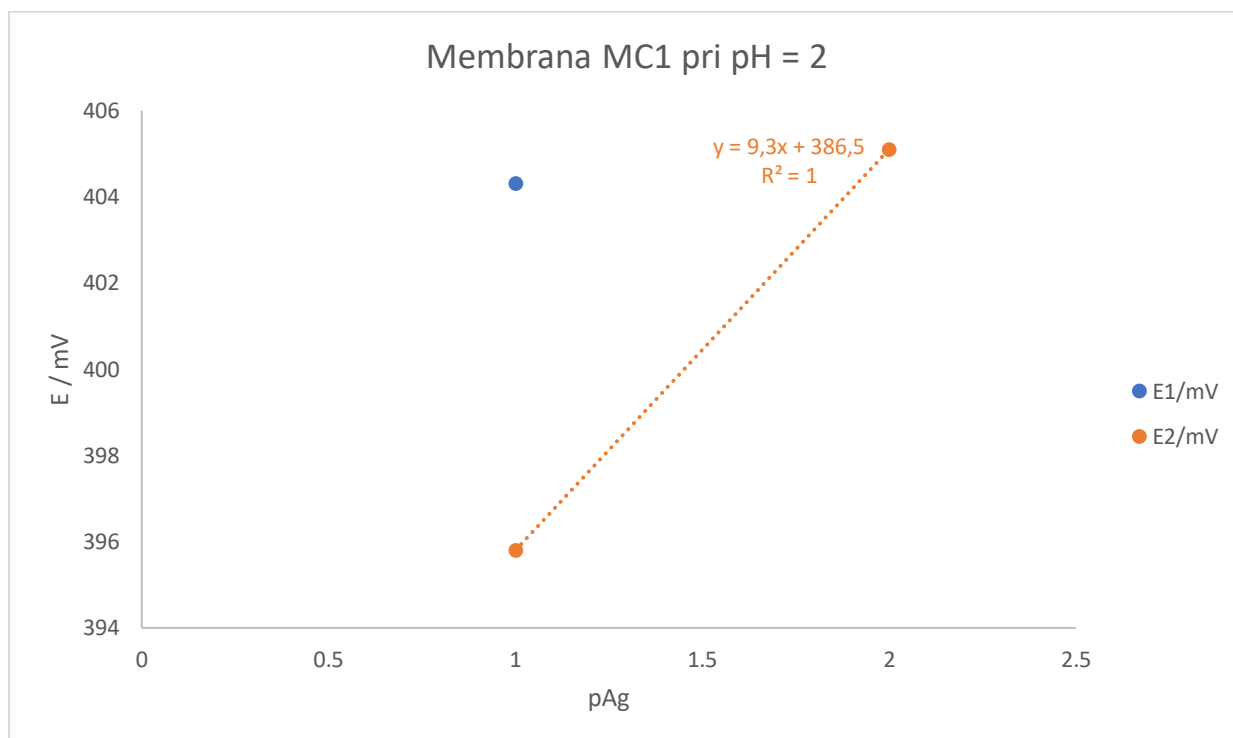
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	324,6	400,8	193,6
2	5·10 ⁻²	1,30103	298,9	391,4	195,0
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	291,3	385,6	183,7
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	305,0	380,2	199,1
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	320,1	382,8	



Slika 23. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 12. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC1 pri pH=2

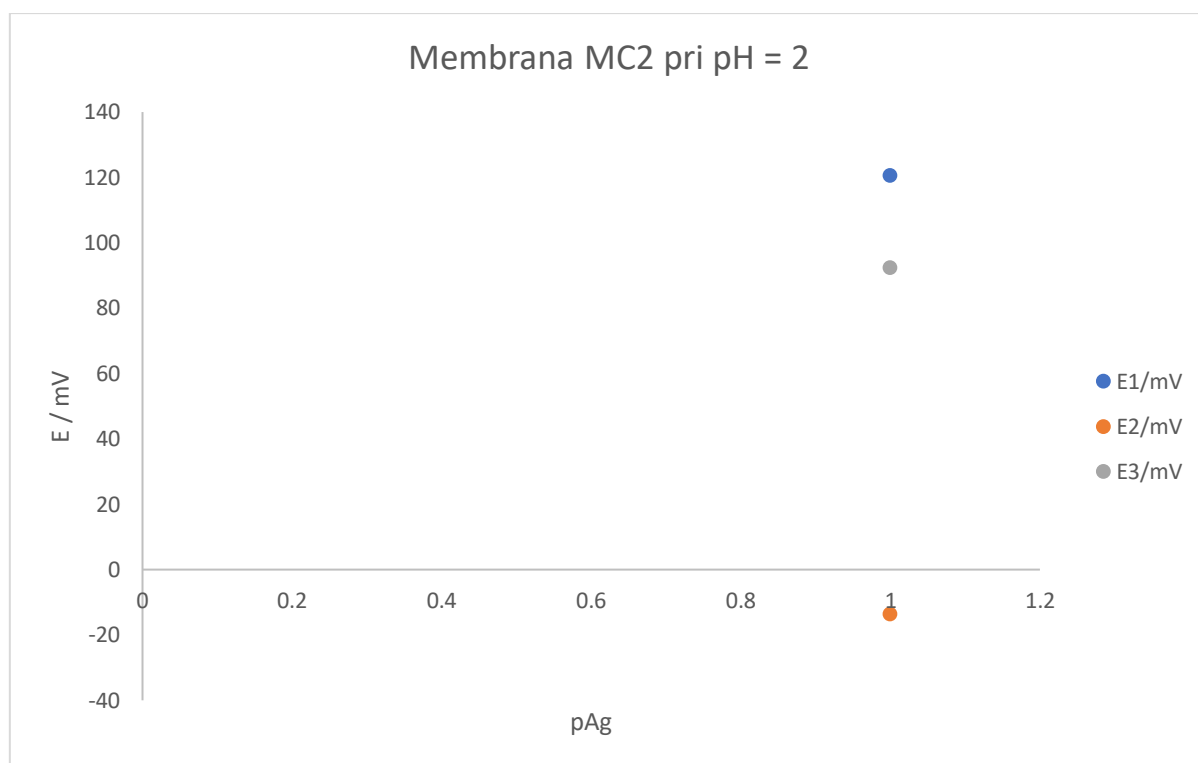
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	404,3	395,8	Nema rezultata
2	5·10 ⁻²			405,1	



Slika 24. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC1 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 13. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC2 pri pH=2

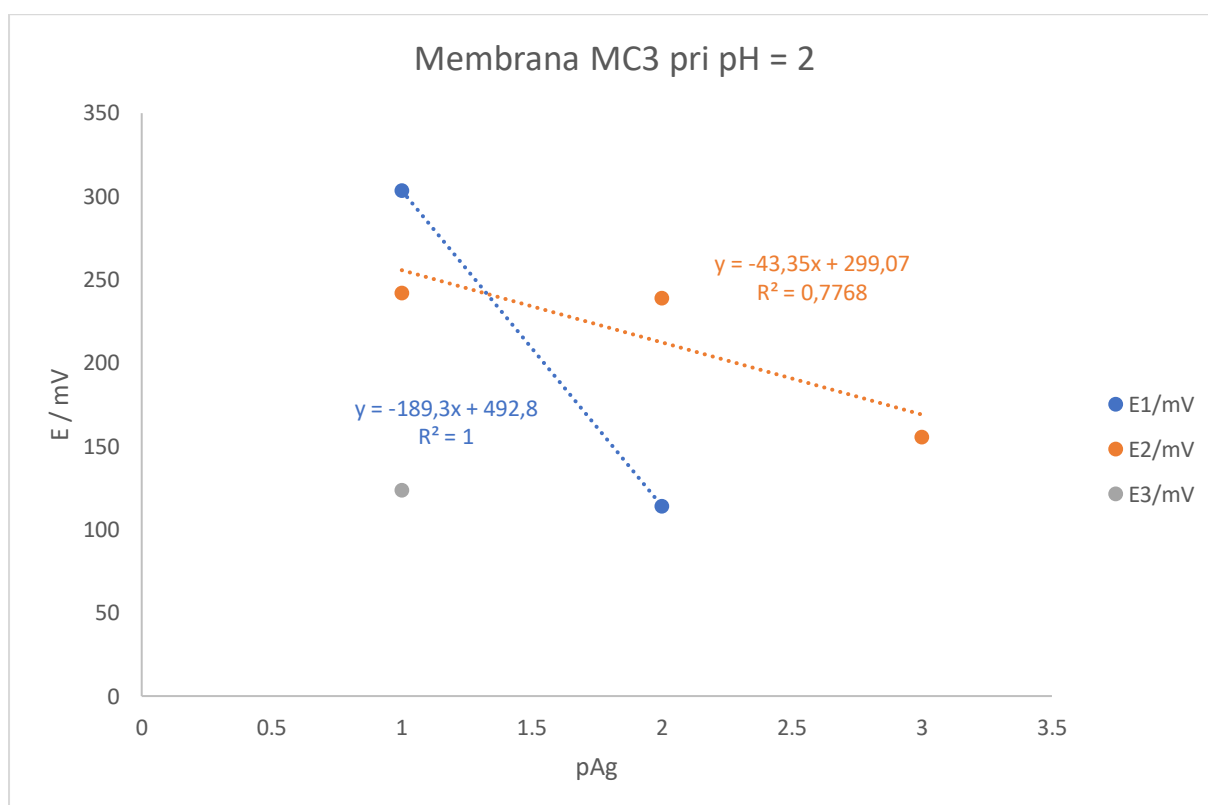
Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	120,5	-13,7	92,3



Slika 25. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 14. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC3 pri pH=2

Mjerenje	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	pAg	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	303,5	242,3	123,9
2	5·10 ⁻²	1,30103	114,2	239,2	
3	2,5·10 ⁻²	1,60206		155,6	

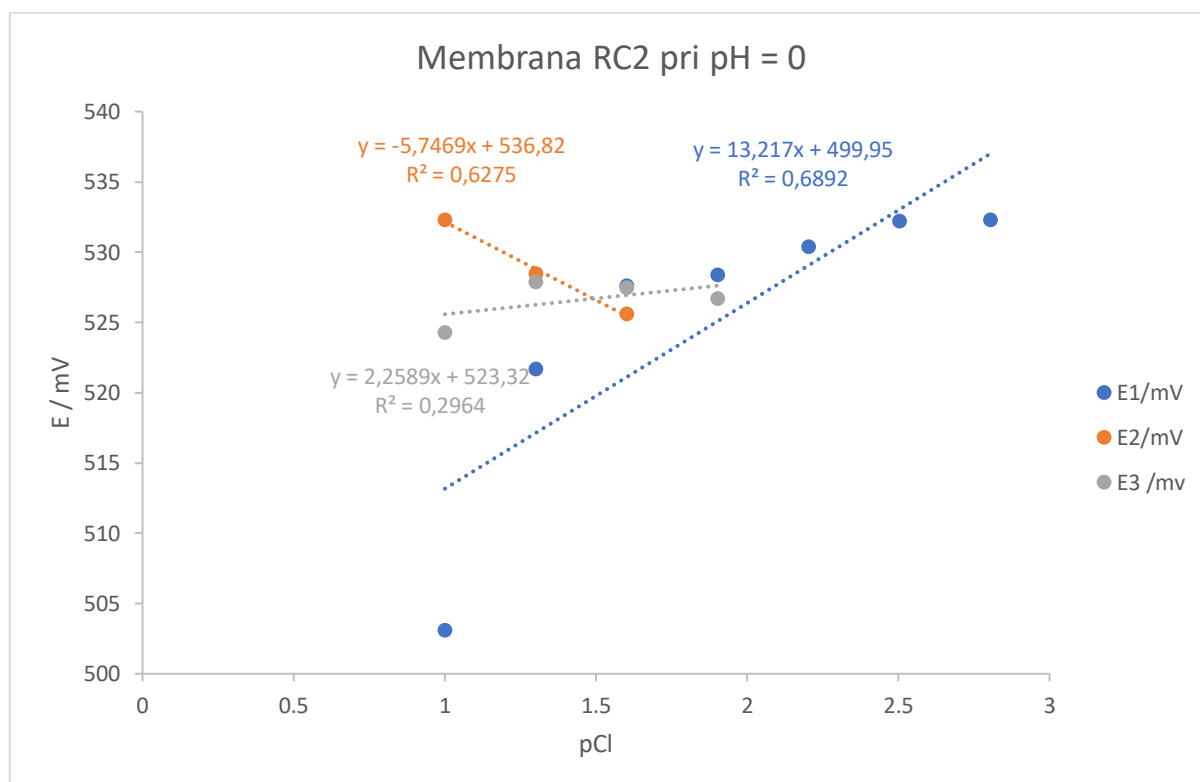


Slika 26. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC3 o koncentraciji Ag⁺ iona

3.1.4. Membrane testirane na Cl⁻ ione pri pH = 0

Tablica 15. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane RC2 pri pH=0

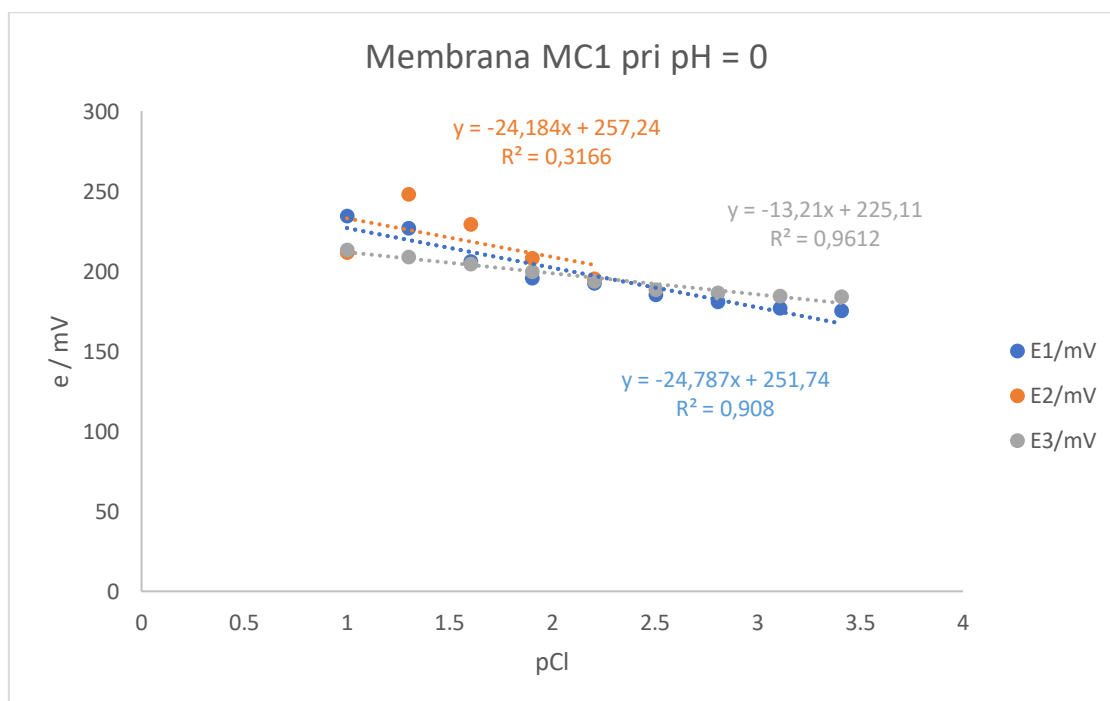
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	503,1	532,3	524,3
2	5·10 ⁻²	1,30103	521,7	528,5	527,9
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	527,6	525,6	527,5
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	528,4	527,5	526,7
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	530,4		
6	3,125·10 ⁻³	2,50515	532,2		
7	1,563·10 ⁻³	2,80618	532,3		



Slika 27. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 16. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC1 pri pH=0

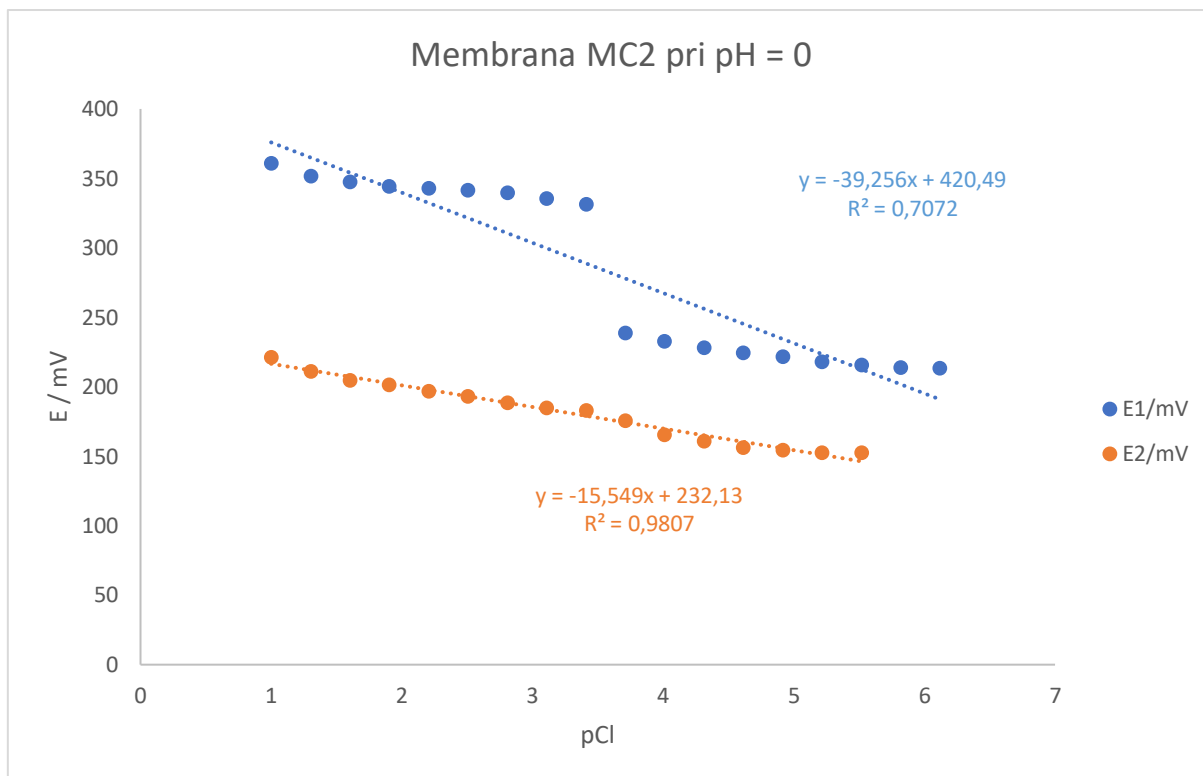
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	234,6	211,8	213,4
2	5·10 ⁻²	1,30103	226,8	248,0	208,8
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	206,2	229,2	204,6
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	195,6	208,2	199,9
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	192,4	195,3	193,9
6	3,125·10 ⁻³	2,50515	185,2	200,7	188,5
7	1,563·10 ⁻³	2,80618	180,9		186,4
8	7,81·10 ⁻⁴	3,10721	177,1		184,4
9	3,91·10 ⁻⁴	3,40824	175,2		184,0
10	1,95·10 ⁻⁴	3,70927	173,2		
11	9,77·10 ⁻⁵	4,0103	170,2		
12	4,88·10 ⁻⁵	4,31133	169,2		



Slika 28. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC1 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 17. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC2 pri pH=0

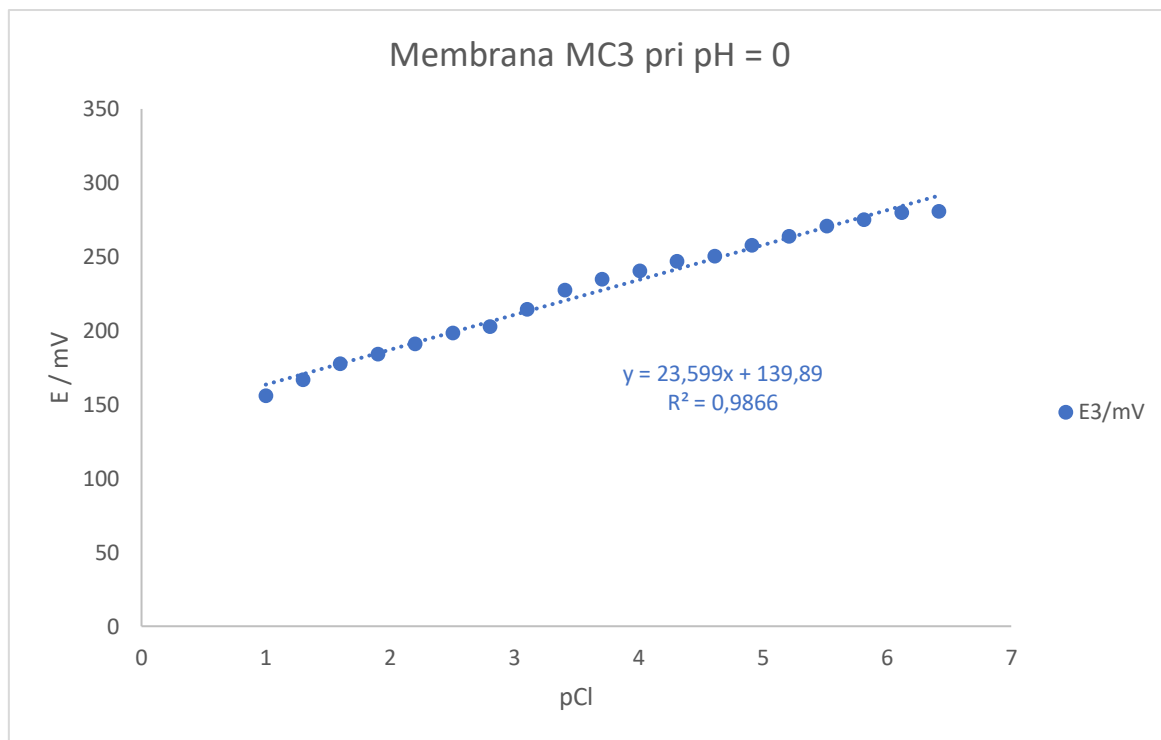
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	361,1	221,3	Nema rezultata
2	5·10 ⁻²	1,30103	351,5	211,1	
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	347,5	204,9	
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	344,2	201,5	
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	342,8	196,7	
6	3,125·10 ⁻³	2,50515	341,5	193,3	
7	1,563·10 ⁻³	2,80618	339,6	188,8	
8	7,81·10 ⁻⁴	3,10721	335,7	185,0	
9	3,91·10 ⁻⁴	3,40824	331,3	183,0	
10	1,95·10 ⁻⁴	3,70927	238,8	175,7	
11	9,77·10 ⁻⁵	4,0103	232,7	165,4	
12	4,88·10 ⁻⁵	4,31133	228,2	160,7	
13	2,44·10 ⁻⁵	4,61236	224,4	156,3	
14	1,22·10 ⁻⁵	4,91339	221,6	154,7	
15	6,1·10 ⁻⁶	5,21442	217,9	152,6	
16	3,05·10 ⁻⁶	5,51545	216,0	152,6	
17	1,53·10 ⁻⁶	5,81648	213,9		
18	7,63·10 ⁻⁷	6,11751	213,5		



Slika 29. Prikaz odvisnosti elektrodnog potencijala membrane MC2 o koncentraciji Cl^- iona

Tablica 18. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC3 pri pH=0

Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	131	128	156
2	5·10 ⁻²	1,30103	136,1	134,1	166,9
3	2,5·10 ⁻²	1,60206			177,9
4	1,25·10 ⁻²	1,90309			184,3
5	6,25·10 ⁻³	2,20412			191,2
6	3,125·10 ⁻³	2,50515			198,5
7	1,563·10 ⁻³	2,80618			203,0
8	7,81·10 ⁻⁴	3,10721			214,6
9	3,91·10 ⁻⁴	3,40824			227,5
10	1,95·10 ⁻⁴	3,70927			234,7
11	9,77·10 ⁻⁵	4,0103			240,7
12	4,88·10 ⁻⁵	4,31133			246,8
13	2,44·10 ⁻⁵	4,61236			250,5
14	1,22·10 ⁻⁵	4,91339			258,0
15	6,1·10 ⁻⁶	5,21442			263,7
16	3,05·10 ⁻⁶	5,51545			270,7
17	1,53·10 ⁻⁶	5,81648			275,1
18	7,63·10 ⁻⁷	6,11751			280,0
19	3,8147·10 ⁻⁷	6,41853			281,0

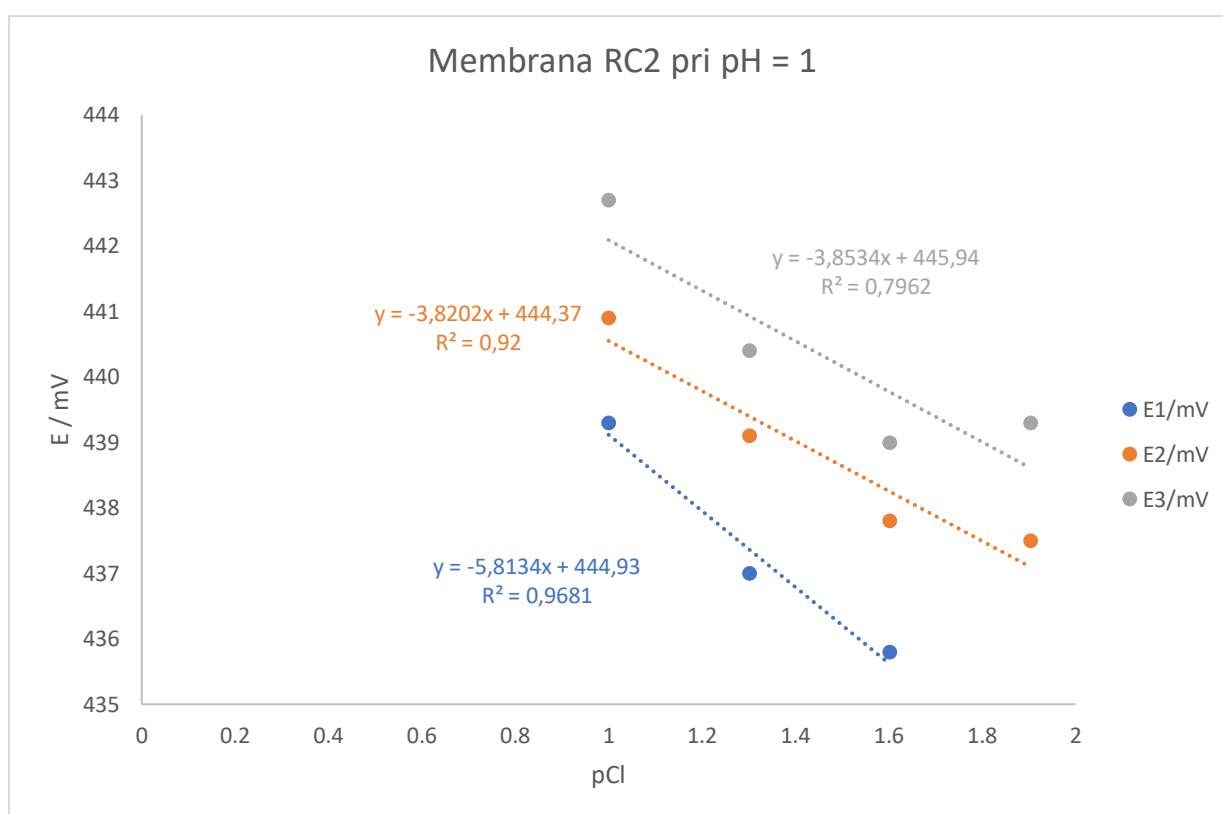


Slika 30. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC3 o koncentraciji Cl^- iona

3.1.5. Membrane testirane na Cl⁻ ione pri pH = 1

Tablica 19. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane RC2 pri pH=1

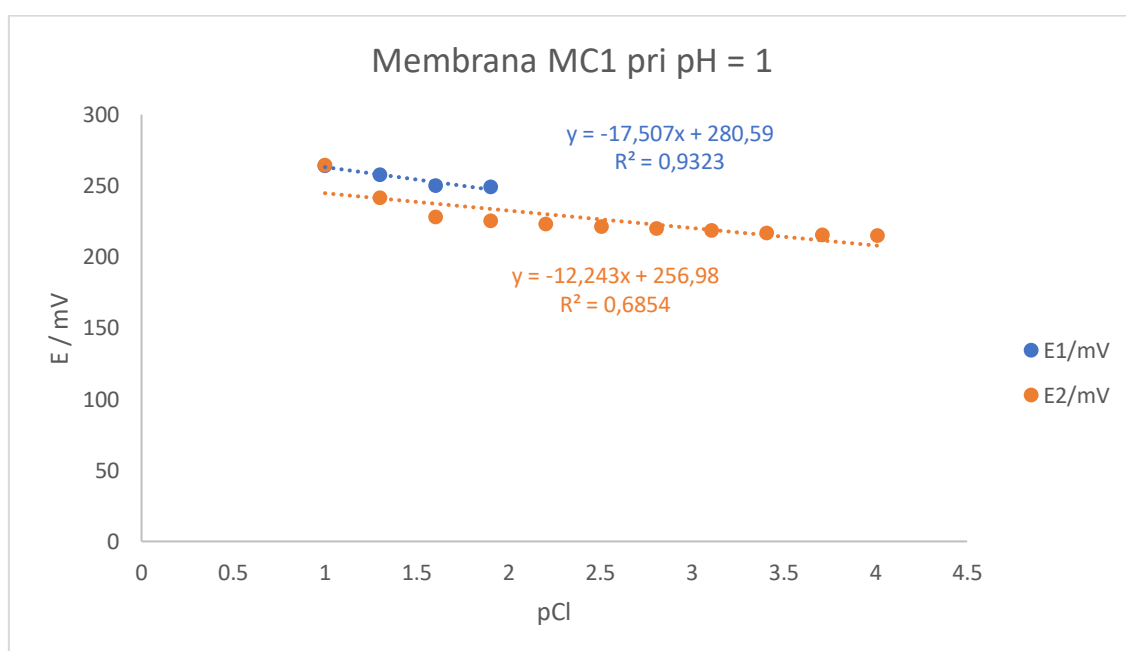
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	439,3	440,9	442,7
2	5·10 ⁻²	1,30103	437	439,1	440,4
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	435,8	437,8	439
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	436,5	437,5	439,3



Slika 31. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 20. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC1 pri pH=1

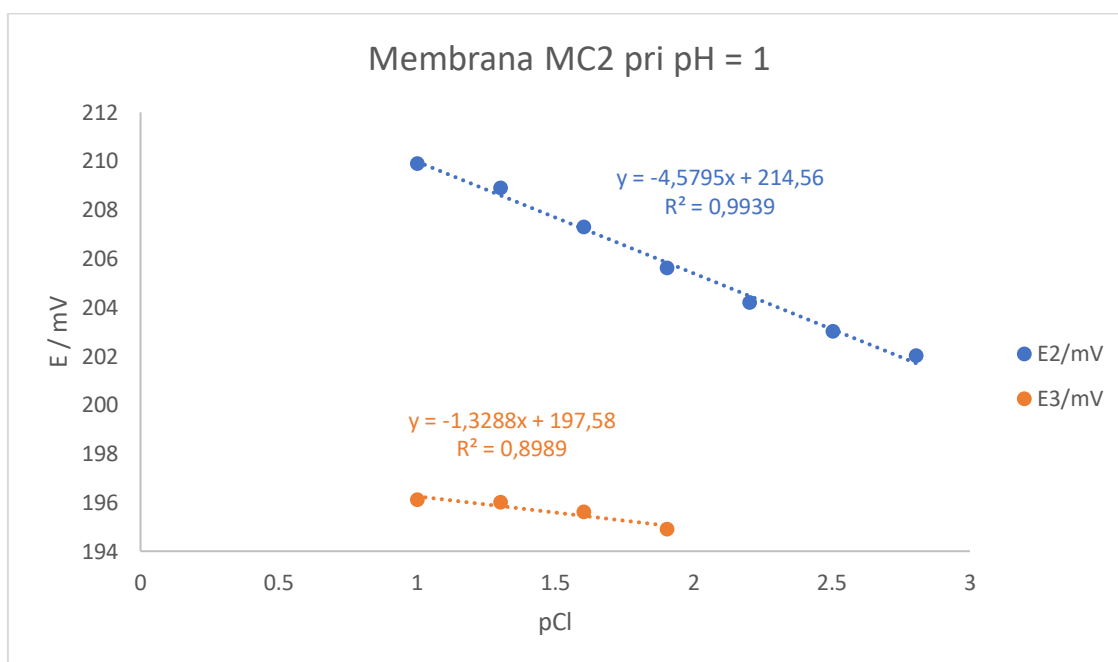
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	264,1	264,5	207,5
2	5·10 ⁻²	1,30103	257,5	241,6	207,5
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	250,1	228,2	207
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	249	225,5	
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	267	223,1	
6	3,125·10 ⁻³	2,50515		221,3	
7	1,563·10 ⁻³	2,80618		219,9	
8	7,81·10 ⁻⁴	3,10721		218,4	
9	3,91·10 ⁻⁴	3,40824		216,9	
10	1,95·10 ⁻⁴	3,70927		215,2	
11	9,77·10 ⁻⁵	4,0103		214,8	



Slika 32. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC1 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 21. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC2 pri pH=1

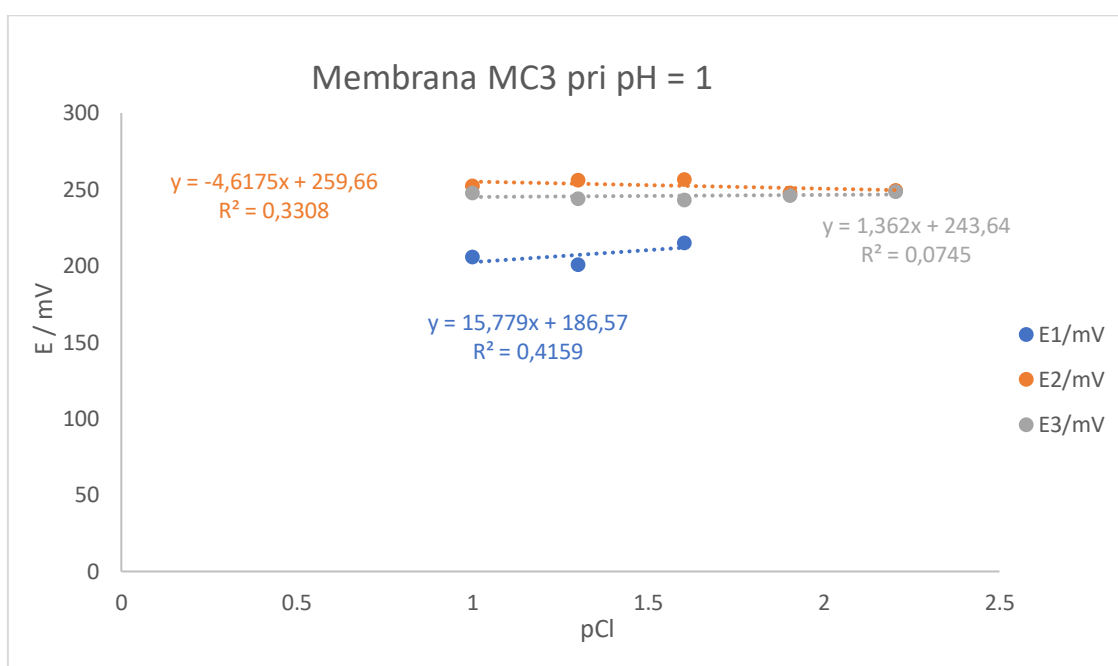
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	305,5	209,9	196,1
2	5·10 ⁻²	1,30103	314,4	208,9	196
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	228,3	207,3	195,6
4	1,25·10 ⁻²	1,90309		205,6	194,9
5	6,25·10 ⁻³	2,20412		204,2	
6	3,125·10 ⁻³	2,50515		203	
7	1,563·10 ⁻³	2,80618		202	



Slika 33. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC2 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 22. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC3 pri pH=1

Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	205,6	252,2	247,6
2	5·10 ⁻²	1,30103	200,6	255,8	243,9
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	215,1	256,3	243
4	1,25·10 ⁻²	1,90309		247,7	246
5	6,25·10 ⁻³	2,20412		249,3	248,6

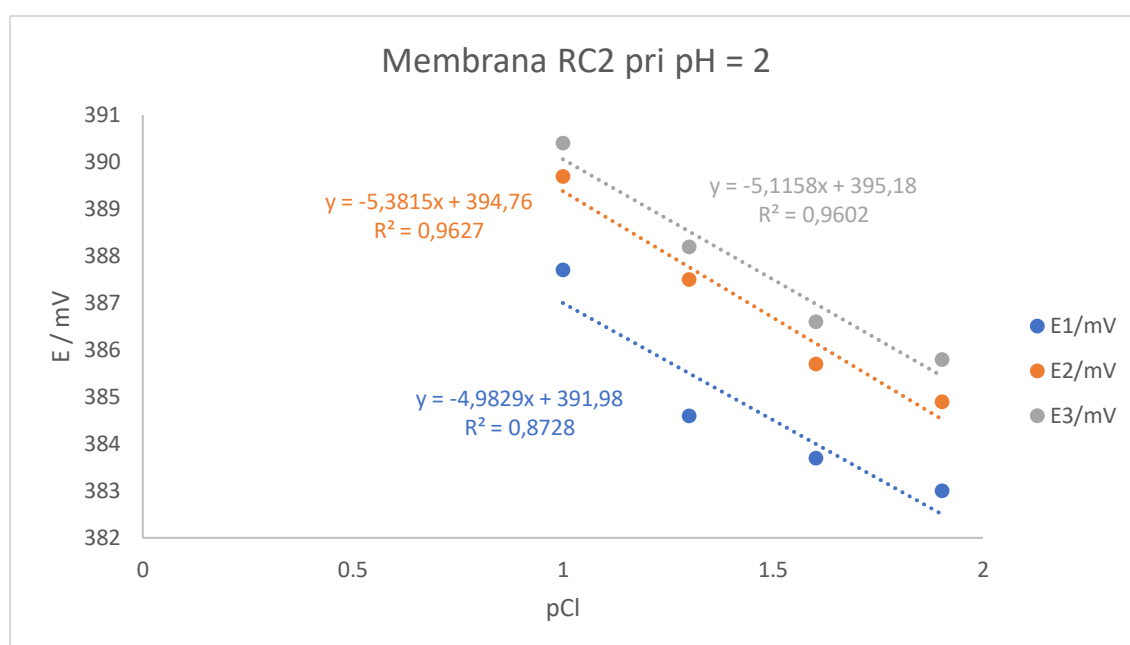


Slika 34. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC3 o koncentraciji Cl⁻ iona

3.1.6. Membrane testirane na Cl⁻ ione pri pH = 2

Tablica 23. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane RC2 pri pH=2

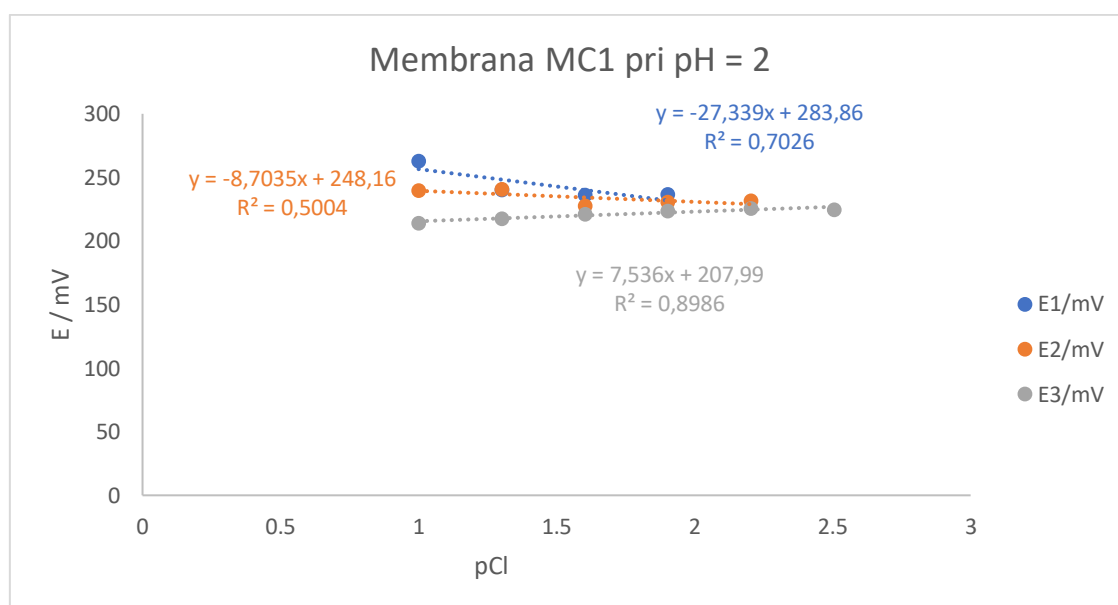
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	387,7	389,7	390,4
2	5·10 ⁻²	1,30103	384,6	387,5	388,2
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	383,7	385,7	386,6
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	383	384,9	385,8



Slika 35. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 24. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC1 pri pH=2

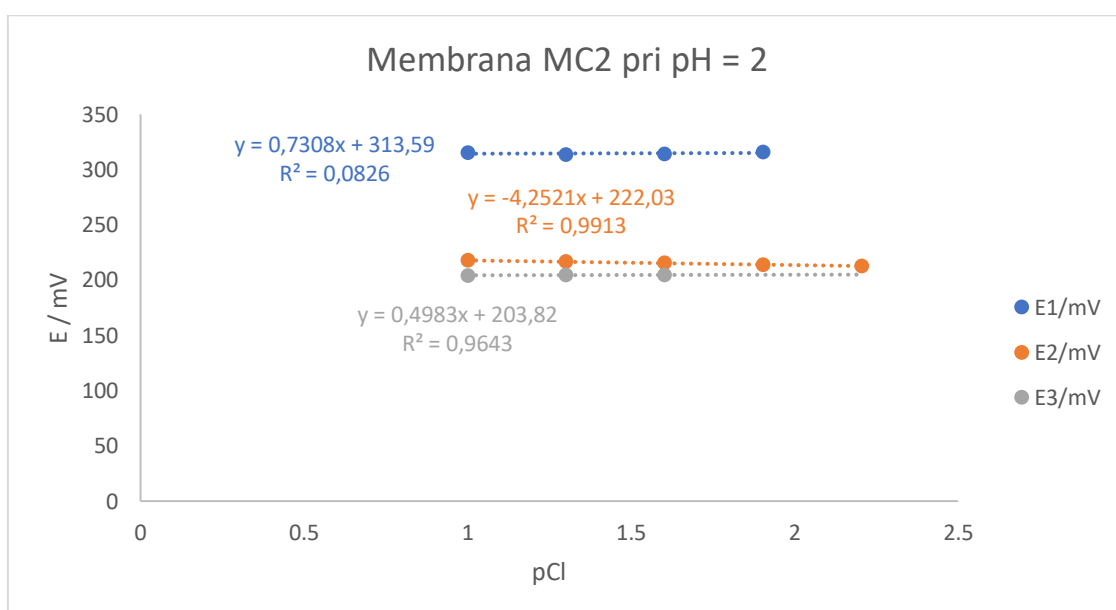
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	263	239,8	214,2
2	5·10 ⁻²	1,30103	240,4	241	217,7
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	236,4	227,7	221,2
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	236,9	230,8	223,6
5	6,25·10 ⁻³	2,20412		231,8	225,7
6	3,125·10 ⁻³	2,50515			224,8



Slika 36. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC1 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 25. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC2 pri pH=2

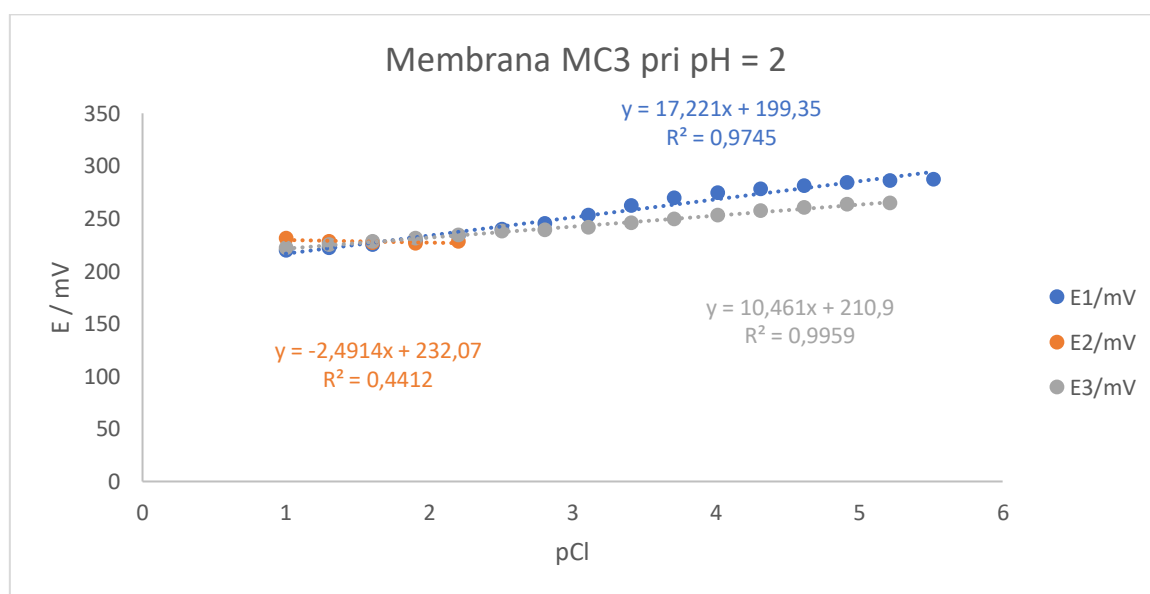
Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	315,2	217,7	204,3
2	5·10 ⁻²	1,30103	313,5	216,5	204,5
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	314,2	215,5	204,6
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	315,7	213,7	
5	6,25·10 ⁻³	2,20412		212,7	



Slika 37. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC2 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 26. Rezultati potenciometrijskog testiranja membrane MC3 pri pH=2

Mjerenje	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	pCl	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	219,5	230,8	221,8
2	5·10 ⁻²	1,30103	222,1	228,3	224,9
3	2,5·10 ⁻²	1,60206	225	227,1	227,8
4	1,25·10 ⁻²	1,90309	228,4	226	230,9
5	6,25·10 ⁻³	2,20412	233,7	228,2	234,2
6	3,125·10 ⁻³	2,50515	239,5		237,8
7	1,563·10 ⁻³	2,80618	244,8		239,2
8	7,81·10 ⁻⁴	3,10721	252,8		241,7
9	3,91·10 ⁻⁴	3,40824	262,4		245,4
10	1,95·10 ⁻⁴	3,70927	269,4		249,1
11	9,77·10 ⁻⁵	4,0103	274,1		253,1
12	4,88·10 ⁻⁵	4,31133	278		257,1
13	2,44·10 ⁻⁵	4,61236	281,1		260
14	1,22·10 ⁻⁵	4,91339	283,8		263,6
15	6,1·10 ⁻⁶	5,21442	285,8		264,4
16	3,05·10 ⁻⁶	5,51545	286,8		



Slika 38. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane MC3 o koncentraciji Cl⁻ iona

Ion-selektivne elektrode predstavljaju senzore koji se koriste u potenciometrijskim, konduktometrijskim i amperometrijskim metodama, premda se sam pojam odnosi na potenciometrijske senzore. Ionsko selektivne elektrode reagiraju na aktivitet određenog iona (analita ili primarnog iona) u otopini. Daju široko koncentracijsko područje mjerenja i brz odziv.

U ovom radu opisan je razvoj ion-selektivnih membrana s ciljem razvijanja jednostavnijih potenciometrijskih senzora za određivanje srebrovih i kloridnih iona. U tu svrhu korištene su tri membrane kojima su dodane nanočestice magnetita, te membrana bez dodataka nanočestica magnetita. Uz srebrov sulfid, membrane sadrže srebrov klorid te teflon (PTFE) koji se koristi kao neaktivni nosač (matrica).

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 (p Ag/Cl) 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.

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

odnosno

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

Članovi R (opća plinska konstanta), T (temperatura), F (Faradayeva konstanta) i E° (standardni potencijal) se smatraju konstantnim članom, jedino dolazi do promjene člana z, koji označava broj izmijenjenih iona. Budući da se radi o srebrovim odnosno kloridnim ionima z iznosi 1.

Prema tome njihova zajednička vrijednost iznosi 0,0592. Vrijednost -59,2 mV ili 59,2 mV definira se kao dobiveni nagib pravca koji je u skladu s Nernstovom jednadžbom za jednovalentne katione odnosno anione. Dakle, ako vrijednost uz x iznosi -59,2 pretpostavlja se da membrana pokazuje odziv na jednovalentne srebrove katione. Za jednovalentne kloridne anione ta vrijednost iznosi 59,2. U suprotnom se pretpostavlja da membrana ne pokazuje odziv. 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.

Mjerenjem je utvrđeno da pripremljene membrane pokazuju slab odziv prema promjeni koncentracije u slučaju kloridnih, ali i u slučaju srebrovih iona što je vidljivo u grafičkim prikazima rezultata (Slika 15.-Slika 38.)

Na odziv elektrode osim pH vrijednosti, može utjecati i količina prisutnog iona. Ako se pretpostavi da je prah za membranu dobro homogeniziran, na odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji mogu sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. Temeljem eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti da korištene membrane ipak nisu prikladne za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje kloridnih i srebrovih iona.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenoga ispitivanja može se donijeti sljedeći zaključak

- Opisana potenciometrijska metoda pokazuje vrlo slab odziv membrana na srebrove i kloridne ione pri $\text{pH} = 0, 1$ i 2 .
- Dodatak nanočestica magnetita nije značajno utjecao na odziv membrana.
- Prijedlog za daljnje ispitivanje su promjena sastava membrana i rad pri višem pH .

5. LITERATURA

1. Kakhki, R.M. Application of nanoparticles in the potentiometric ion selective electrodes. *Russ. J. Electrochem.* 2013, 49, 458–465.
2. Yin, T.; Qin, W. Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2013, 51, 79–86.
3. <https://www.chemicool.com/definition/potentiometry.html> (30.6.2020.)
4. A. Prkić, Doktorska disertacija, 2013.
5. D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis*, 8th Edition, New York, 2010.
6. S.V.Mapare, Pak-LamYu, A.Sarkar, S.C.Mukhopadhyay, *IEEE*, (2014) str. 415
7. S. Yu, F. Li, W.Qin, *Sensor.Actuat.B-Chem.* 155 (2011) str.919
8. B.G. Lipták: *Process measurement and analysis*, Butterworth-Heinemann Limited, Oxford, 1995
9. M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
10. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *Iron Oxides in Laboratory: Preparation and Characterization*, VCH, Weinheim, New York, 2000.
11. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*, VCH, Weinheim, New York, 2003.
12. <https://geology.com/minerals/magnetite.shtml> (27.9.2021.)
13. <https://mineralexpo.hr/magnetit> (20.07.2021.)
14. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Magnetite_structure.jpg (10.10.2022.)
15. N. R.Bury, D. Boyle, C. A.Cooper, 4 - Iron, U: *Fish Physiology*, 2011., str. 201- 251.
16. A. M. Ealias, M. P. Saravanakumar, *A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017.
17. G. Mršić, S. Žugaj, Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa, 2007.
18. Chemical Analysis in Cultural Heritage Pasquale Acquafredda De Gruyter 2020
19. [1] Acquafredda P, Muntoni IM, Pallara M. Reassessment of WD-XRF method for obsidian provenance shareable databases. *Quat Int.* 2018;468:169-78
20. P. Roonasi, Adsorption and Surface Reaction Properties of Synthesized Magnetite Nano-Particles, 2007.

