

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA SASTAVA Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 S RAZLIČITIM UDJELOM NANOČESTICA HEMATITA

Pirija, Lidija

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:167:901453>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-13**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA SASTAVA
Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 S RAZLIČITIM UDJELOM
NANOČESTICA HEMATITA

DIPLOMSKI RAD

LIDIJA PIRIJA

Matični broj: 143

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA SASTAVA
Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 S RAZLIČITIM UDJELOM
NANOČESTICA HEMATITA

DIPLOMSKI RAD

LIDIJA PIRIJA

Matični broj: 143

Split, rujan 2022.

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

TESTING MEMBRANE RESPONSE BASED ON
Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 WITH THE ADDITION OF
DIFFERENT HEMATITE RATIO

MASTER THESIS

LIDIJA PIRIJA

Parent number: 143

Split, september 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско - tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

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

Mentor: prof.dr.sc. Josipa Giljanović

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA SASTAVA $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ S RAZLIČITIM UDJELOM NANOČESTICA HEMATITA

Lidija Pirija, matični broj: 143

Sažetak: Zadnjih par godina ion-selektivne elektrode postale su predmet brojnih znanstvenih istraživanja. U ovom radu testirane su membrane sastava:

- RC2 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$
- HC1 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ uz dodatak 1% nanočestica $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- HC2 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ uz dodatak 0,5% nanočestica $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- HC3 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ uz dodatak 0,25% nanočestica $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Metodom slijednog razrjeđivanja ispitivan je odziv srebrovih i kloridnih iona u otopinama srebrovog nitrata i natrijevog klorida pri različitim pH vrijednostima. Razrjeđivanje se vršilo dok razlika između mjerenja nije bila manja od 1 mV. Svaka membrana je testirana minimalno tri puta. Dobiveni rezultati grafički su prikazani. Za ovakva ispitivanja najučinkovitija je potenciometrija zbog jednostavnosti, praktičnosti te niske cijene.

Ključne riječi: potenciometrija, srebrovi ioni, kloridni ioni, ion-selektivne elektrode, hematit

Rad sadrži: 53 stranice, 39 slika, 26 tablica, 0 priloga, 23 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof.dr.sc. Ante Prkić- predsjednik
2. izv. prof.dr.sc. Vesna Sokol - član
3. prof.dr.sc. Josipa Giljanović - član-mentor

Datum obrane: 30. rujna 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER 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: Josipa Giljanović, PhD, full prof.

TESTING MEMBRANE RESPONSE BASED ON $\text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ WITH THE ADDITION OF DIFFERENT HEMATITE RATIO

Lidija Pirija, parent number: 143

Abstract: Last few years ion-selective electrodes have become the subject of many scientific research. In this thesis tested membranes are based on:

- RC2 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$
- HC1 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ with 1% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles
- HC2 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ with 0,5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles
- HC3 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ with 0,25% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles

The response of silver and chloride ions in silver nitrate and sodium chloride solutions with different pH values was tested using serial dilution method. Dilution was made until difference between two potential measurements was smaller than 1 mV. Each membrane was tested minimum three times. The results are presented graphically. The potentiometric method is most suitable for this test due to its simplicity, practicality, and acceptable prices.

Keywords: potentiometry, silver ions, chloride ions, ion-selective membranes, hematite

Thesis contains: 53 pages, 39 figures, 26 tables, 0 supplements, 23 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ante Prkić, PhD, associate prof.- chair person
2. Vesna Sokol, PhD, associate prof.- member
3. Josipa Giljanović, PhD, full prof.- supervisor

Defence date: 30th September 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 izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijsko-tehnološkoga fakulteta u Splitu pod direktnim nadzorom Lucije Guć, mag.chem. i pod mentorstvom prof.dr.sc. Josipe Giljanović u razdoblju od travnja do lipnja 2022. godine.

If you can dream it, you can do it.

Walt Disney

Neizmjerne sam zahvalna mentorici prof. dr. sc. Josipi Giljanović i suradnici Luciji Guć, mag. chem., na vodstvu i korisnim savjetima te uloženom trudu i vremenu pri izradi i pisanju diplomskog rada.

Od srca hvala mojoj obitelji što je uvijek vjerovala u moj uspjeh. Hvala vam na bezuvjetnoj ljubavi, strpljenju i razumijevanju.

Hvala prijateljima na potpori tijekom ovih godina.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Istaložiti srebrov klorid
- Izraditi ion–selektivne membrane od srebrovog sulfida, srebrovog klorida i politetrafluoretilena u omjeru 1:1:2 uz dodatak različitog udjela nanočestica hematita
- Potenciometrijski ispitati odzive izrađenih membrana na srebrove i kloridne ione pri različitim pH vrijednostima u otopinama srebrovog nitrata i natrijevog klorida
- Izmjerene potencijale prikazati tablično i grafički
- Analizirati uzorak srebrovog klorida metodom rendgenske fluorescencijske spektrometrije
- Analizirati uzorak hematita metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom

SAŽETAK

Zadnjih par godina ion–selektivne elektrode postale su predmet brojnih znanstvenih istraživanja. U ovom radu testirane su membrane sastava:

- RC2 → Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2
- HC1 → Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 uz dodatak 1% nanočestica α–Fe₂O₃
- HC2 → Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 uz dodatak 0,5% nanočestica α–Fe₂O₃
- HC3 → Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 uz dodatak 0,25% nanočestica α–Fe₂O₃

Metodom slijednog razrjeđivanja ispitivan je odziv srebrvih i kloridnih iona u otopinama srebrovog nitrata i natrijevog klorida pri različitim pH vrijednostima. Razrjeđivanje se vršilo dok razlika između mjerenja nije bila manja od 1 mV. Svaka membrana je testirana minimalno tri puta. Dobiveni rezultati grafički su prikazani.

Za ovakva ispitivanja najučinkovitija je potenciometrija zbog jednostavnosti, praktičnosti te niske cijene.

Ključne riječi: potenciometrija, srebrovi ioni, kloridi ioni, ion–selektivne elektrode, hematit

ABSTRACT

Last few years ion-selective electrodes have become the subject of many scientific research. In this thesis tested membranes are based on:

- RC2 → Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2
- HC1 → Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 with 1% α-Fe₂O₃ nanoparticles
- HC2 → Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 with 0,5% α-Fe₂O₃ nanoparticles
- HC3 → Ag₂S:AgCl:PTFE = 1:1:2 with 0,25% α-Fe₂O₃ nanoparticles

The response of silver and chloride ions in silver nitrate and sodium chloride solutions with different pH values was tested using serial dilution method. Dilution was made until difference between two potential measurements was smaller than 1 mV. Each membrane was tested minimum three times. The results are presented graphically.

The potentiometric method is most suitable for this test due to its simplicity, practicality, and acceptable prices.

Key words: potentiometry, silver ions, chloride ions, ion-selective membranes, hematite

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. Potencimetrija.....	3
1.1.1. Elektroda srebro/srebrov klorid.....	4
1.1.2. Ion–selektivne elektrode.....	5
1.2. Željezovi oksidi.....	6
1.2.1. Hematit.....	7
1.3. Nanočestice željezovih oksida u potencimetriji.....	9
1.4. Instrumentne metode karakterizacije željezovih oksida.....	9
1.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	9
1.4.2. Rendgenska difrakcijska analiza.....	10
1.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija.....	12
1.5. Instrumentne metode karakterizacije praškastih materijala korištenih za pripremu membrana.....	13
1.5.1. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija.....	13
2.EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
2.1. Pribor.....	16
2.2. Kemikalije.....	16
2.3. Priprava membrana.....	17
2.3.1. Taloženje srebrovog klorida.....	17
2.3.2. Vaganje i homogenizacija membrana.....	17
2.4. Analiza uzoraka korištenih za pripremu membrana.....	18
2.4.1. FTIR hematita.....	18
2.4.2. XRF analiza srebrovog klorida.....	20
2.5. Priprava otopina za testiranje.....	21
2.5.1. Otopina perklorne kiseline (pH = 0,1,2).....	21
2.5.2. Otopina srebrovog nitrata.....	21
2.5.3. Otopina natrijevog klorida.....	21
2.6. Ispitivanje membrana.....	21

3. REZULTATI I RASPRAVA.....	23
3.1. Membrane testirane na odziv Ag^+ iona.....	24
3.1.1. Membrane testirane na Ag^+ ione pri $\text{pH} = 0$	25
3.1.2. Membrane testirane na Ag^+ ione pri $\text{pH} = 1$	29
3.1.3. Membrane testirane na Ag^+ ione pri $\text{pH} = 2$	33
3.2. Membrane testirane na odziv Cl^- iona	37
3.2.1 Membrane testirane na Cl^- ione pri $\text{pH} = 0$	37
3.2.2. Membrane testirane na Cl^- ione pri $\text{pH} = 1$	41
3.2.3. Membrane testirane na Cl^- ione pri $\text{pH} = 2$	45
4.ZAKLJUČAK.....	50
5.LITERATURA	52

UVOD

Potenciometrija je metoda kojom se mjeri razlika potencijala referentne i indikatorske elektrode. Referentna elektroda ima točno poznat elektrodni potencijal te služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal indikatorske elektrode. Indikatorska elektroda razvija potencijal koji ovisi o aktivitetima molekulskih vrsta u elektrokemijskom članku. Prednosti potenciometrijske metode, u odnosu na ostale elektroanalitičke metode, su jednostavnost izvođenja te mali financijski izdatci za izvedbu. Glavni nedostaci ove metode su visoka detekcijska granica te mala selektivnost.

U ovom radu referentna elektroda je dvospojna elektroda srebro/srebrov klorid, a indikatorska elektroda je ion-selektivna elektroda. Ion-selektivna elektroda potenciometrijski je senzor pogodan za kontinuirano praćenje kemijskih vrsta, u ovom slučaju za praćenje odziva na srebrove, odnosno kloridne ione. Nanočestice zbog velike površinske aktivnosti, dobre vodljivosti, elektrokatalitičke aktivnosti te visoke mehaničke tvrdoće daju potpuno nova svojstva radne elektrode. Promjenom pH otopine uzorka se može povećati selektivnost. U cilju poboljšanja osjetljivosti i granice detekcije ion–selektivnoj elektrodi dodane su nanočestice hematita, a pH otopine uzorka je bio 0, 1 i 2.

1. OPĆI DIO

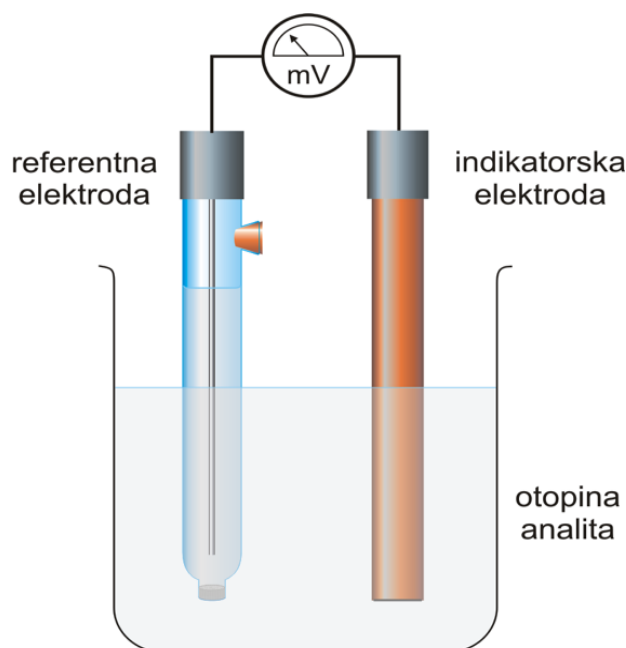
1.1. Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda zasnovana na reverzibilnosti sustava, a omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te koncentracija i koeficijenata aktiviteta velikog broja molekulskih vrsta u otopinama. Potencimetrijsko mjerenje temelji se na razlici potencijala referentne i indikatorske elektrode koje su uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom pri ravnotežnim uvjetima. Elektrode su uronjene u različite otopine, kako bi se spriječilo njihovo miješanje, a povezane su elektrolitnim mostom koji provodi elektricitet iz jedne otopine u drugu (*Slika 1.*).

Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu aktivnih molekulskih vrsta i mjeri se u odnosu na referentnu elektrodu koja ima konstantni potencijal. Eksperimentalno je nemoguće odrediti apsolutne vrijednosti pojedinačnih potencijala polučlanaka, pa se određuje napon članka. Potencijometar i voltmetar s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH – metar, su uređaji kojima se mjeri napon članka, a pri mjerenju teče slaba električna struja koja ne utječe na ravnotežno stanje.^{1,2}

Napon elektrokemijskog članka može se prikazati:

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



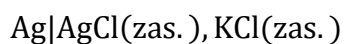
Slika 1. Prikaz elektrokemijskog članka ²

1.1.1. Elektroda srebro/srebrov klorid

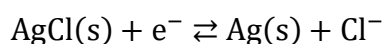
Elektroda srebro/srebrov klorid (Slika 2.) je jednostavna referentna elektroda lake izvedbe. Najkorištenija je u ne vodenim otopinama zbog svoje stabilnosti, neotrovnosti i relativno niske cijene. Elektrodu srebro/srebrov klorid čini srebrna žica kojoj je savijeni kraj uzvojnice presvučen tankim slojem srebrovog klorida. Takva žica uronjena je u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije, a otopina je zasićena srebrovim kloridom.

Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid ovisi o temperaturi i koncentraciji kloridnih iona. Pri 25 °C potencijal ove elektrode iznosi 0,199 V.^{1,3,4}

Shematski prikaz elektrode srebro/srebrov klorid:



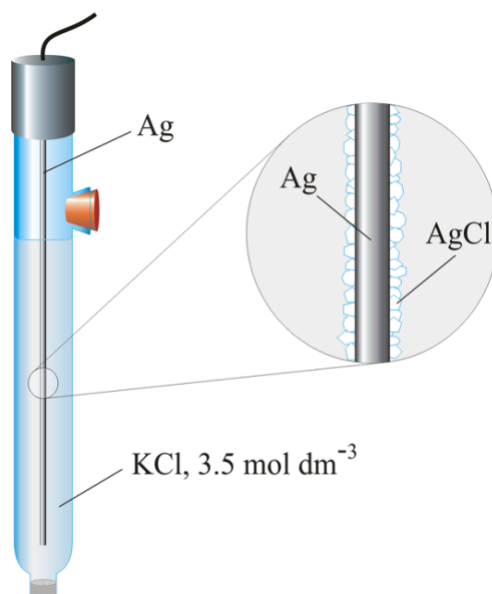
Reakcija redukcije u polučlanku je :



A potencijal se može prikazati:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{s})} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

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



Slika 2. Prikaz elektrode srebro/srebrov klorid ²

Dvospojna referentna elektroda (*Slika 3.*) je posebna izvedba elektrode srebro/srebrov klorid. U unutrašnjem dijelu elektrode nalazi se ćelija sa srebrenom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida, a sa vanjskom otopinom je povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit. Taj elektrolit je u kontaktu sa ispitivanom otopinom preko elektrolitnog mosta koji omogućuje nesmetani prolaz struje između dva poluvodiča. Solni most između unutrašnje otopine dvospojne referentne elektrode i ispitivane otopine čini otopina u vanjskom omotaču dvospojne referentne elektrode. Na taj način ne dolazi do miješanja unutrašnje otopine dvospojne referentne elektrode i iona iz ispitivane otopine. ⁴



Slika 3. Prikaz dvospojne referentne elektrode ⁵

1.1.2. Ion–selektivne elektrode

Ion–selektivne elektrode, ISE, potenciometrijski su senzori koji reagiraju na aktivnost određenog iona u otopini. Zbog jednostavne upotrebe, relativno niske cijene nabave, rada bez utjecaja boje i mutnoće te širokog koncentracijskog područja mjerenja, ion–selektivne elektrode imaju opsežnu primjenu u medicinskim, ekološkim i industrijskim analizama. Ion–selektivnu elektrodu čini unutarnja referentna elektroda uronjena u otopinu te selektivna membrana (*Slika 4.*).^{6,7} Kod ISE razlika potencijala kroz međusloj na površini membrane posljedica je zamjene iona iz otopine s ionom u materijalu membrane ili ionom na površini inertne membrane.¹

Ion–selektivne elektrode dijele se na:

1. elektrode s kristalnom membranom

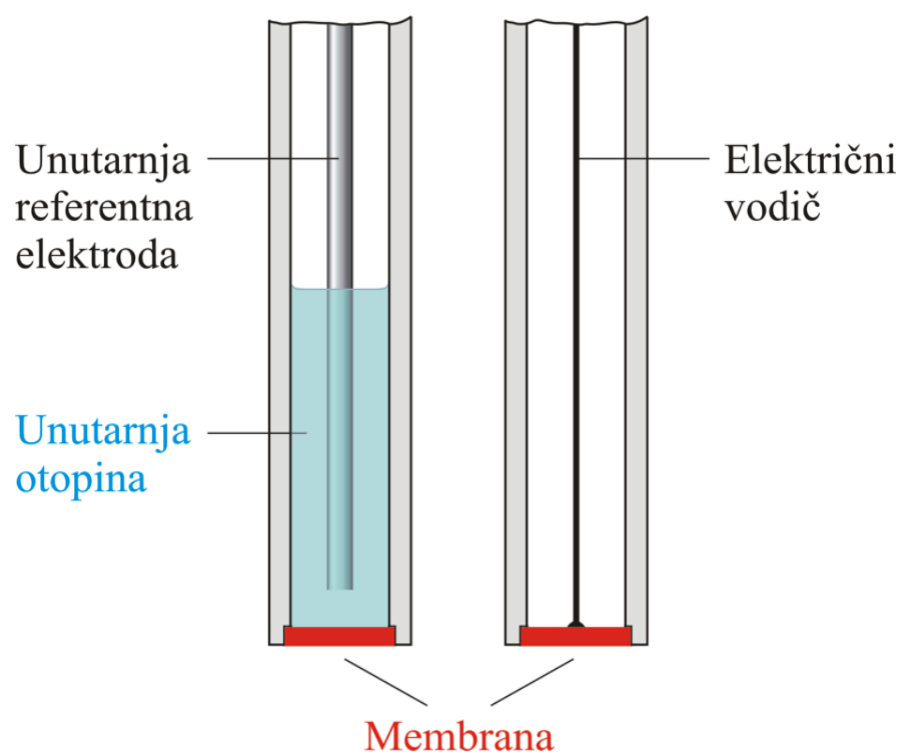
- homogene membrane
- heterogene membrane

2. elektrode s nekrystalnom membranom

- elektrode sa staklenom membranom
- elektrode s mobilnim prenosiocem

3. specijalne ion–selektivne elektrode

- elektrode za plinove
- enzimske elektrode ⁸



Slika 4. Prikaz ion–selektivne elektrode ²

1.2. Željezovi oksidi

Željezovi oksidi su kemijski spojevi koji obuhvaćaju željezove hidrokside, okside i oksihidrokside (Tablica 1.). Željezo može biti u dvovalentnom ili trovalentnom stanju. Spojevi u kojima je željezo u trovalentnom stanju pojavljuju se u obliku oktaedra. Svaki atom željeza okružen je sa 6 atoma kisika ili sa ionima kisika i hidroksida. Ti ioni stvaraju slojeve koji su heksagonski ili kubično pakirani. Željezov (III) kation u oktaedru može se djelomično zamijeniti drugim trovalentnim kationom slične veličine, npr. Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , bez mijenjanja strukture. ⁸

Do danas je otkriveno 16 različitih željezovih oksida rasprostranjenih u stijenama, zemljištima i sedimentima, a najvažniji su hematit, magnetit, getit i maghemit.¹⁰

Tablica 1. Podjela željezovih oksida

Željezovi oksihidroksidi i željezovi hidroksidi	Željezovi oksidi
Getit, α - FeOOH	Hematit, α - Fe ₂ O ₃
Akaganeit, β - FeOOH	Magnetit, Fe ₃ O ₄
Lepidokrokit, γ - FeOOH	Maghemit, γ - Fe ₂ O ₃
δ - FeOOH	β - Fe ₂ O ₃
Feroksihit, δ' - FeOOH	ϵ - Fe ₂ O ₃
Schwertmannit, Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z • nH ₂ O	Wustit, FeO
Visoko tlačni, FeOOH	
Ferihidrit, Fe ₅ HO ₈ • H ₂ O	
Bernalit, Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	

1.2.1. Hematit

Hematit, α -Fe₂O₃, je najstariji i najrasprostranjeniji željezov oksid, koji je u obliku finog praha krvavo crvene boje, dok je u obliku velikih kristala crne ili sjajno sive boje (Slika 5.). Riječ hematit izvedenica je grčke riječi *haima*, što znači krv. Hematit je biokompatibilan i netoksičan. Struktura hematita temelji se na heksagonskom pakiranju kisikovih aniona s oktaedarskim šupljinama koje su popunjene željezovim (III) kationima (Slika 6.).

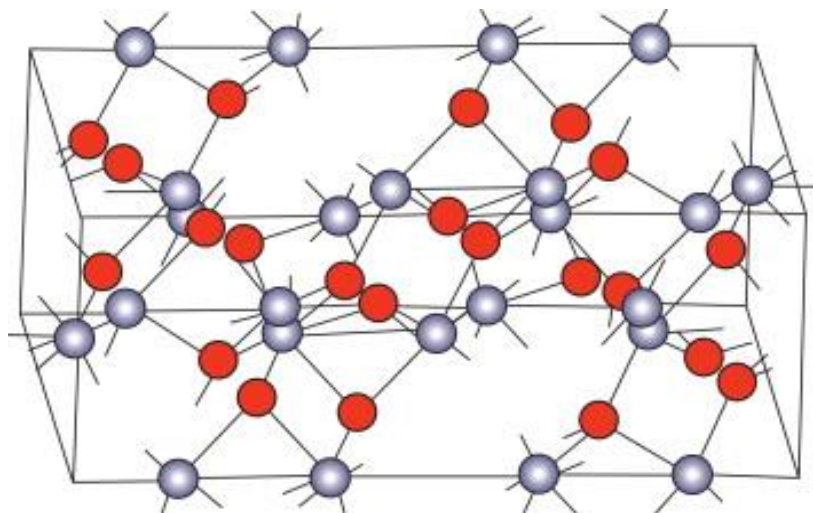
Laboratorijski se najčešće dobiva hidrolizom kiselih otopina iz Fe (III) soli ili transformacijom iz ferihidrata, Fe₅HO₈ • H₂O, u vodenom mediju.

Hematit se koristi kao sirovina u proizvodnji željeza, čelika i drugih legura. Također se koristi kao crveni pigment zbog svoje netoksičnosti, kemijske stabilnosti te otpornosti na toplinu i

UV-zračenje (na primjer: u kozmetici, u hrani, kao premaz za metalne konstrukcije, kao bojilo za beton). Danas se hematit koristi pri izradi nakita, a služi i kao kiselo–bazni katalizator u pojedinim sintezama.⁹



Slika 5. Kristal hematita¹¹



Slika 6. Prikaz kristalne strukture hematita¹²

1.3. Nanočestice željezovih oksida u potenciometriji

Nanočestice željezovih oksida posjeduju izvanredna fizikalno–kemijska svojstva te veliku površinsku aktivnost zbog čega imaju opsežnu primjenu u industriji i medicini, a obećavajuće područje istraživanja je i potenciometrija. U potenciometrijskim sensorima te nanočestice mogu biti:

- u obliku čvrstog kontakta,
- direktno raspršene u ion–selektivnoj membrani,
- podloga za imobilizaciju ionofora,
- receptor u biosenzorima.¹³

Nanočestice željezovih oksida odgovarajućeg oblika i veličine intenzivno se koriste za modifikaciju elektroda u detekciji različitih analita (na primjer: H₂O₂, Pb, Zn, Cd, glukoza, urea, dopamin). U kombinaciji s metalima kao što su zlato, cirkonij i srebro, nanočestice željezovih oksida pretvorene su u bimetalne strukture jezgra–ljuska kako bi se poboljšala osjetljivost i granica detekcije radne elektrode.¹⁴

1.4. Instrumentne metode karakterizacije željezovih oksida

Kristalnu veličinu i oblik te stabilnost nanočestica željezovih oksida moguće je okarakterizirati različitim analitičkim metodama, a najpouzdanije su: infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakcijska analiza (XRD) te pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

1.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

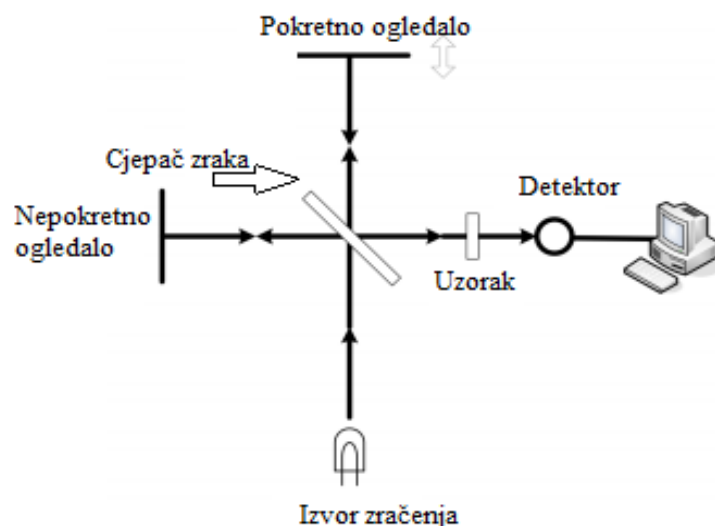
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je nedestruktivna metoda koja analizom apsorpcijskih ili emisijskih spektara infracrvenog zračenja daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama uzoraka.

Dijelovi FTIR spektrometra su (*Slika 7.*):

- izvor zračenja,
- interferometar,
- nosač uzorka,
- detektor,
- pojačalo,

-analogno-digitalni pretvarač,

-računalo.



Slika 7. Prikaz FTIR spektrometra ¹⁶

Interferometar je jednostavan optički uređaj koji se sastoji od koherentnog izvora svjetlosti, detektora dva zrcala i polupropusnog zrcala. Na početku koherentni izvor svjetlosti dolazi do polupropusnog zrcala, gdje se dio svjetlosti reflektira prema nepomičnom zrcalu, a dio prolazi kroz polupropusno zrcalo do pomičnog zrcala. Zatim zrcala reflektiraju svjetlost natrag prema polupropusnom zrcalu i nastaje konstruktivna ili destruktivna interferencija. Na kraju uzorak apsorbira dio zračenja, a dio prolazi i bude detektiran na detektoru. Rezultirajući signal je interferogram koji mora biti pretvoren iz analognog u digitalni oblik kako bi se provela Fourierova transformacija u odgovarajući spektar.¹⁵

Prednosti infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom u odnosu na druge metode su: brzina i jednostavnost, osjetljivost, kalibracija te relativno niska cijena.¹⁶

1.4.2. Rendgenska difrakcijska analiza

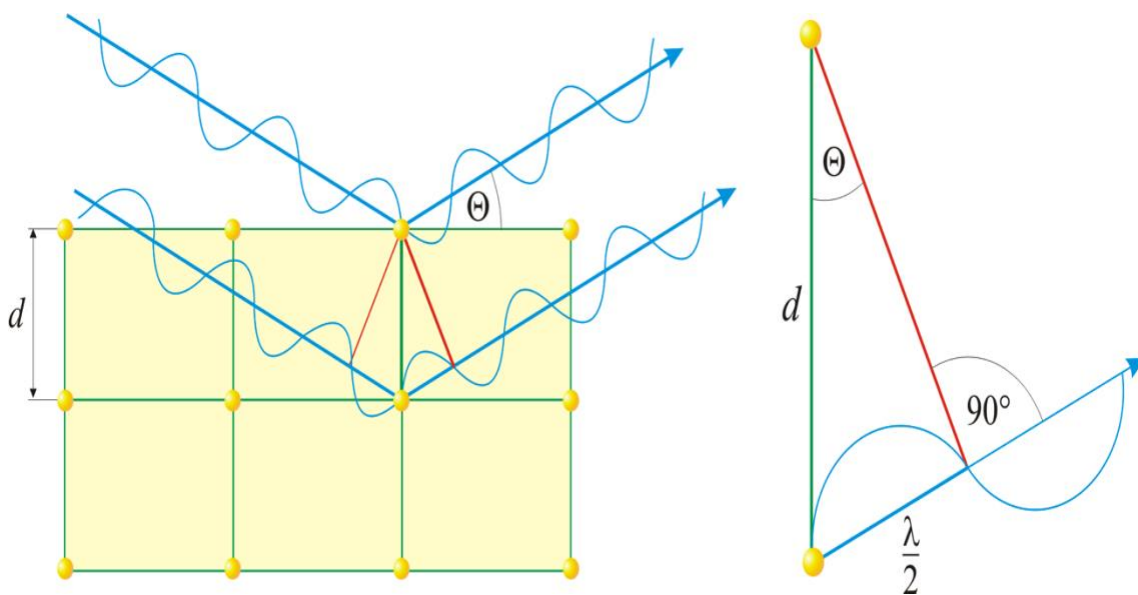
Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nedestruktivna metoda kojom se dobiva informacija o parametrima kristalne rešetke. Difrakcija rendgenskog zračenja posljedica je međudjelovanja elektronskog omotača atoma u uzorku i rendgenskih zraka. Rendgenske zrake predaju energiju elektronskom omotaču, pa atom zrači rendgensko zračenje u svim smjerovima iste valne duljine. Nakon što rendgenske zrake padnu na kristal, ioni ili atomi postanu sekundarni izvori

zračenja, a zatim se rendgenske zrake raspnu na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dođe do interakcije pri čemu se amplituda upadnog vala pojačava ako dolazi do preklapanja brijega jednog vala s brijegom drugog vala ili se smanjuje ako dolazi do preklapanja brijega jednog vala s dolom drugog vala (*Slika 8.*). Osnovni geometrijski uvjet koji treba biti ispunjen da bi došlo do raspršenja ili difrakcije je da dimenzije rešetke i valna duljina zračenja budu bliske. Ovaj uvjet postavili su engleski fizičari William i Lawrence Bragg. Izraz:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

predstavlja Bragovu jednadžbu koja povezuje difrakcijski kut, θ , valnu duljinu, λ te razmak između ravnina atoma, d .

Prije same analize uzorak se usitni u fini prah. Tijekom mjerenja uzorak se rotira pri čemu se mijenja kut upadnog zračenja. Detektorom se mjeri intenzitet difraktiranog zračenja, a kao rezultat bilježi se difraktogram, odnosno ovisnost intenziteta zračenja o difrakcijskom kutu.^{18,19}



Slika 8. Prikaz difrakcije rendgenskih zraka ¹⁹

1.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je nedestruktivna metoda za određivanje strukture i identifikaciju površine provodljivog materijala na bazi visokog vakuuma. Osnova rada SEM-a temelji se na pretraživanju površine preciznim prelaskom fokusiranog snopa elektrona preko ispitivanog uzorka.

Uzorak je smješten na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda u emisijskoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode čija je razlika potencijala od 1 do 20 kV. Magnetskim lećama elektroni se fokusiraju i usmjeravaju na površinu uzorka. Kada elektroni udru o površinu uzorka, nastanu različiti signali koji se koriste za dobivanje slike i provođenje analize, a mjere ih posebni detektori (*Slika 9.*).

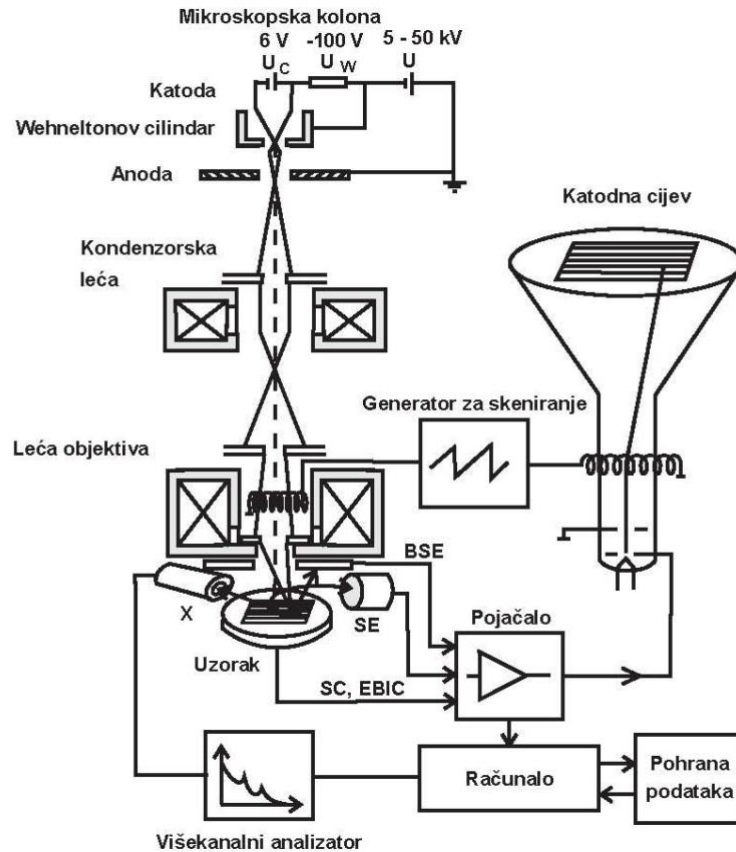
SEM može koristiti tri osnovna tipa detektora:

- SE – detektor sekundarnih elektrona,
- BSE – detektor povratnog raspršenja,
- EDS – energijsko disperzivni spektrometar.

SE detektor služi za proučavanje strukture jer prikazuje površinu uzorka u visokoj rezoluciji. Koristi se za snimanje uzoraka koji su električno vodljivi. Uzorci koji nisu vodljivi moraju se prethodno presvući tankim vodljivim filmom Au, Pt ili Pd.

BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka. Uzorak prikazuje u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji čine uzorak. BSE detektor koristi se za snimanje i uzoraka koji nisu električno vodljivi.

EDS detektor pogodan je za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju X-zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa.



Slika 9. Prikaz SEM – a ²¹

Prednosti pretražne elektronske mikroskopije u odnosu na druge metode su: jednostavnost, rezolucija te minimalna priprema uzorka. Ova metoda vrlo je skupa i potrebna je posebna obuka za upravljanje SEM-om. ²⁰

1.5. Instrumentne metode karakterizacije praškastih materijala korištenih za pripremu membrana

Prašasti materijali ispituju se metodama elementarne i strukturne analize. Dvije metode koje se danas često koriste su: energetska-disperzivna rendgenska spektrometrija (EDS) i rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF).

1.5.1. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija

Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF) je nedestruktivna metoda za određivanje prisutnosti ili odsutnosti pojedinih elemenata u uzorku uz minimalnu pripravu.

Spektar XRF analize sastoji se od dvije komponente, a to su karakteristično i zakočno zračenje. Naglim zaustavljanjem elektrona pri ulasku u elektronski oblak nastaje zakočno zračenje.

Elektroni koji su ubrzani razlikom potencijala između katode i anode nemaju jednaku energiju. Ako elektron ima dovoljno energije, može izbiti elektron iz neke unutarnje ljuske atoma mete. Tada nastalu prazninu popuni elektron višeg energijsko nivoa, pri čemu nastaje karakteristično zračenje. Fluorescentni atom može se pobuditi pomoću energetskih elektrona, iona ili fotona, a emitira karakteristične rendgenske zrake. To je princip na kojem se zasniva rendgenska fluorescencijska spektrometrija.²²

Postoje dva načina detekcije fluorescentnih zraka, a to su: valno disperzivna detekcija (WDXRF) i energetski disperzivna detekcija (EDXRF). WDXRF metoda pogodna je za detekciju svih elemenata, dok je EDXRF metoda pogodna za detekciju elemenata nižeg atomskog broja. EDXRF metoda je jeftinija, ali je WDXRF metoda pogodnija zbog visoke preciznosti, razlučivosti i osjetljivosti na lakše elemente.

Zbog svoje brzine i relativne jednostavnosti rendgenska fluorescencijska spektrometrija ima široku primjenu u industrijskim, farmaceutskim, forenzičkim i znanstvenim istraživanjima.²³

2.EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Pribor

Pribor korišten tijekom rada:

- milivoltmetar – Mettler-Toledo, Seven Excellence, Sjedinjene Američke Države
- analitička vaga – Mettler-Toledo, AT 261 ($\pm 0,1\text{mg}$), Švicarska
- magnetska mješalica - Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH metar - Metrohm, 827, Njemačka
- dvospojna referentna elektroda - Orion 90 - 02, Sjedinjene Američke Države
- uređaj za proizvodnju ultračiste vode - Milipore Simplicity, Sjedinjene Američke Države
- mikropipeta (100 - 1000) μL / (1 - 5) mL - DragonMed, Kina
- odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, lijevci, stakleni štapići, birete, tarionik, sito
- filter papir, brus papir
- ručna hidraulička preša, 25 tona
- 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

2.2. Kemikalije

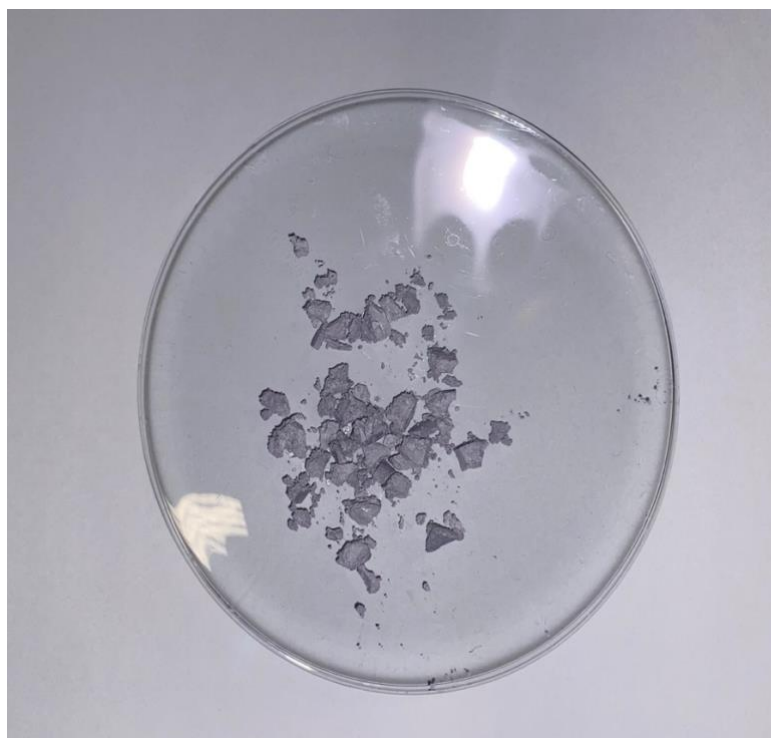
Kemikalije korištene tijekom rada:

- 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
- hematit

2.3. Priprava membrana

2.3.1. Taloženje srebrovog klorida

Otopini natrijevog klorida, $\{c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}\}$ doda se oko 2 mL koncentrirane dušične kiseline. Preko birete se doda, kap po kap, taložni reagens srebrovog nitrata $\{c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}\}$ pri čemu nastaje bijeli talog srebrovog klorida (AgCl). Zbog utjecaja svjetla talog prelazi u svjetlo ljubičastu boju kako je prikazano na *Slici 10*. Uslijedila je filtracija i ispiranje taloga malom količinom koncentrirane dušične kiseline te toplom vodom. Na kraju se talog sušio u sušioniku pri temperaturi od $100 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 10. Prikaz taloga srebrovog klorida

2.3.2. Vaganje i homogenizacija membrana

Koristeći analitičku vagu odvagani su svi sastojci membrana u različitim omjerima:

- RC2 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$
- HC1 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ uz dodatak 1% nanočestica hematita
- HC2 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ uz dodatak 0,5% nanočestica hematita
- HC3 $\rightarrow \text{Ag}_2\text{S}:\text{AgCl}:\text{PTFE} = 1:1:2$ uz dodatak 0,25% nanočestica hematita

Ukupna masa za jednu membranu iznosila je 0,5 g. Politetrafluoretilen (PTFE) koristio se kao neaktivni nosač (matica), a nanočestice hematita dodane su s ciljem povećanja selektivnosti membrana.

Izvagani sastojci homogenizirani su u vrtložnom miješalu te stavljani na prešanje pod pritiskom od 5 tona u trajanju od 2 sata. Nastale membrane zalijepljene su na pločicu sa printanom bakrenom površinom te su lakirane (Slika 11.). Na ovaj način osiguran je potpuni prijenos naboja bez gubitka. Prije testiranja membrane su ispolirane brusnim papirima granulacije 1000, 1500, 2000, 3000 i 5000.



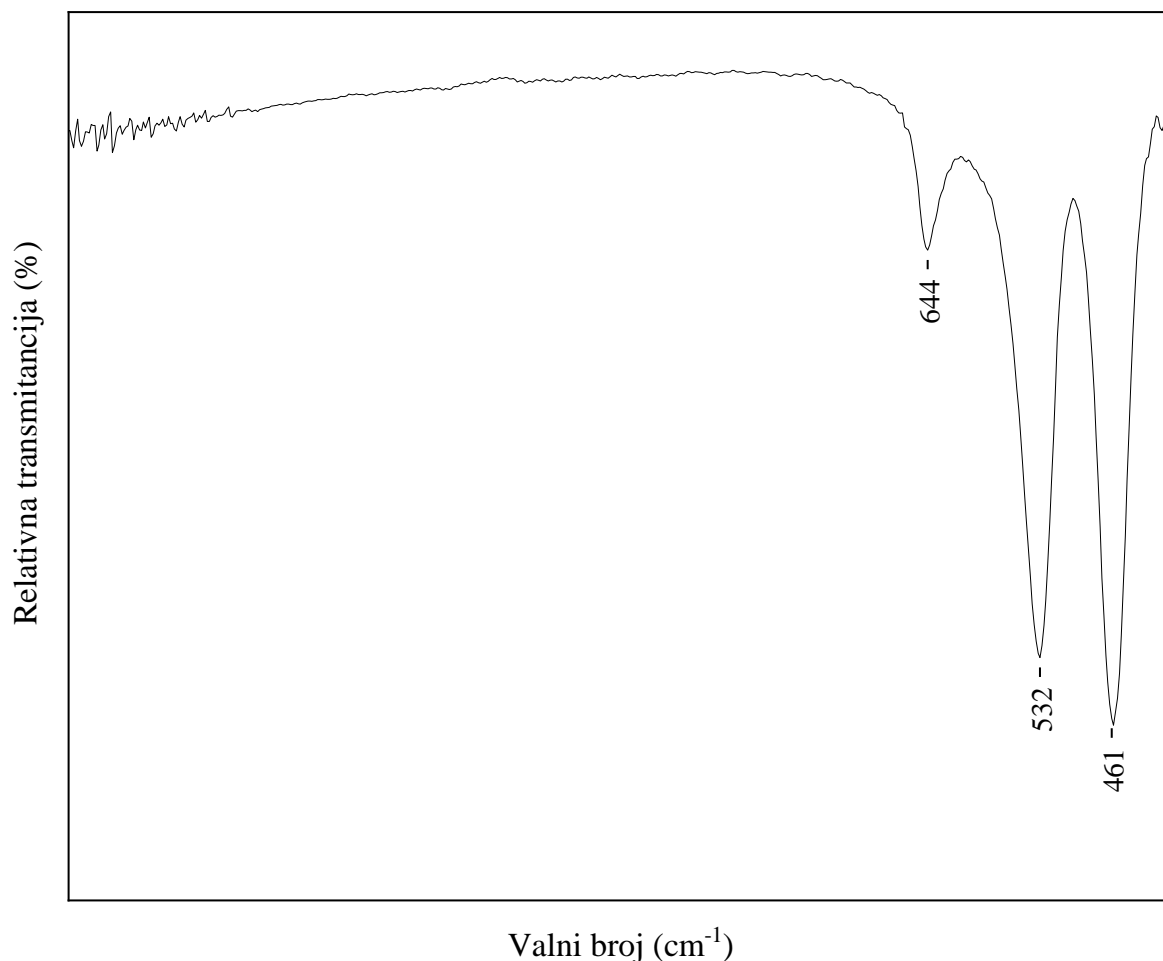
Slika 11. Prikaz pripremljenih membrana

2.4. Analiza uzoraka korištenih za pripremu membrana

2.4.1. FTIR hematita

Uzorak hematita analiziran je FTIR metodom. Za snimanje pozadinskog spektra koristi se kalijev bromid (KBr). Približno 20 mg kalijevog bromida usitni se u tarioniku. Pomoću hidrauličke preše, pod pritiskom od 6 tona u trajanju od 15 sekundi, prah se oblikuje u pastilu

te stavlja na nosač kako bi se snimio spektar. Zatim je ravnomjerno usitnjen te pomiješan u tarioniku kalijev bromid sa malom količinom uzorka, odnosno česticama hematita. Fini prah stavljen je u kalup za prešanje. Nastala pastila odgovarajućih dimenzija oprezno je postavljena u nosač koji je potom umetnut u spektrofotometer. Program korištenog uređaja snimio je spektar uzorka i automatski oduzeo pozadinski spektar, vlagu i ugljikov dioksid iz zraka.

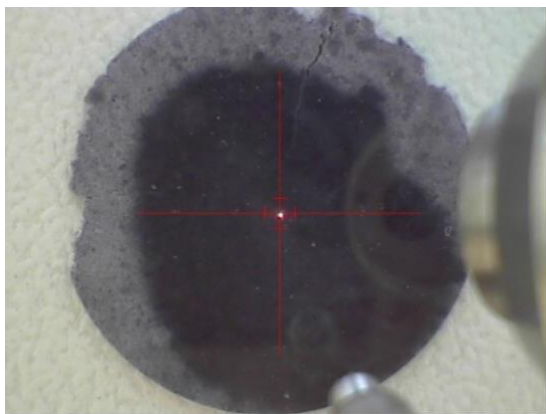


Slika 12 . FTIR spektar hematita

Karakteristične IR vrpce za hematit (α -Fe₂O₃) su pri 430 cm⁻¹ i 530 cm⁻¹, te su posljedica vibracije Fe-O veze. Obzirom da oblik i veličina čestica značajno utječu na intenzitet i odmak IR vrpca, kod uzorka prikazanog na *Slici 12.*, IR vrpce pri 461 cm⁻¹ i 532 cm⁻¹ mogu se pripisati istezanju Fe-O veze hematita. Istezanje pri 644 cm⁻¹ također se mogu pripisati istezanju Fe-O veze hematita.

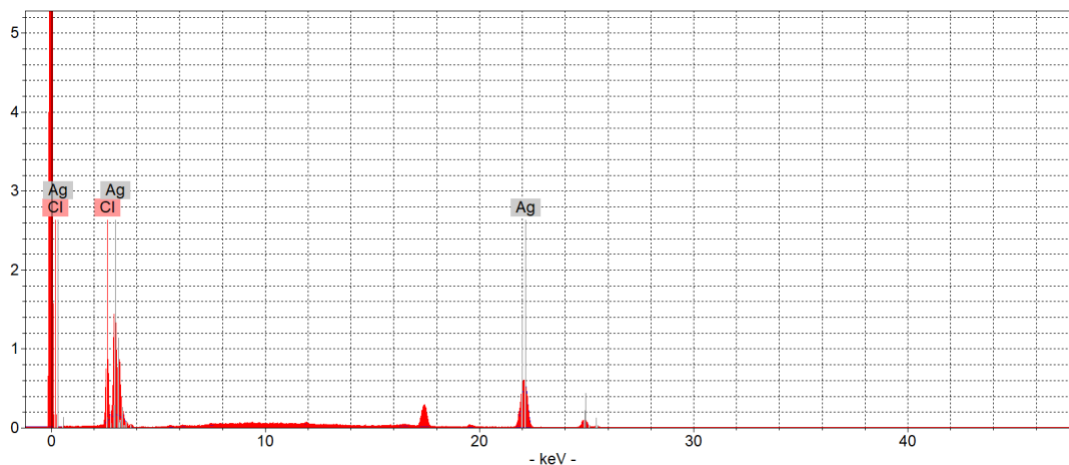
2.4.2. XRF analiza srebrovog klorida

Talog AgCl je pripremljen za analizu na način da se prethodno usitnjeni talog prešao pomoću hidrauličke preše u pastilu glatke površine prikazanu na *Slici 13*. Pastila je stavljena na uređaj, te su odrađena snimanja.



Slika 13. Pastila AgCl

Slika 14. prikazuje spektar snimanog taloga te se može uočiti kako talog u svom sastavu ima isključivo elemente srebra i klora. Navedeno je potvrđeno *Tablicom 2.* gdje su prikazani maseni udjeli pojedinog elementa. Ovom metodom je potvrđeno da je uspješno istaložen AgCl.



Slika 14. XRF spektar taloga AgCl

Tablica 2. Udjeli elemenata u talogu

Element	Maseni udio / %
Ag	74,48
Cl	25,52

2.5. Priprava otopina za testiranje

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

U čašu s 1 L ultračiste vode uronjen je pH metar koji je cijelo vrijeme pratio točnu promjenu pH. Kapaljkom je dodavana perklorna kiselina, dok otopina nije postigla $pH = 0, 1$ i 2 .

2.5.2. Otopina srebrovog nitrata

Za pripravu otopine srebrovog nitrata, $\{c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}\}$ otopljeno je 8,4935 g srebrovog nitrata (AgNO_3), u prethodno pripremljenoj otopini perklorne kiseline do konačnoga volumena od 0,5 L.

Masa srebrovog nitrata (AgNO_3) izračunata je prema izrazu:

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

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

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

2.5.3. Otopina natrijevog klorida

Za pripravu otopine natrijevog klorida, $\{c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}\}$ otopljeno je 2,922 g natrijevog klorida (NaCl), u prethodno pripremljenoj otopini perklorne kiseline do konačnoga volumena od 0,5 L.

Masa natrijevog klorida (NaCl) izračunata je prema izrazu:

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

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

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

2.6. Ispitivanje membrana

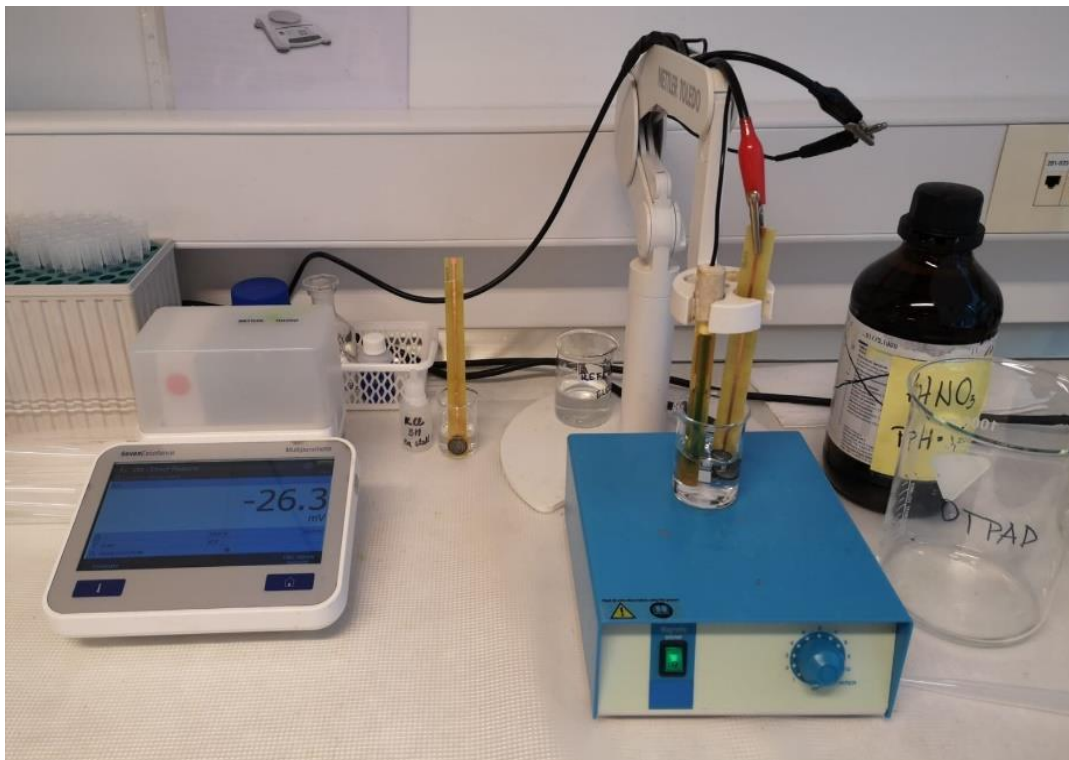
Prilikom mjerenja indikatorsku elektrodu predstavljale su prethodno pripremljene membrane, dok je referentna elektroda bila dvospojna elektroda konstantnog potencijala, srebro/srebrov klorid.

Membrane su testirane na kloridne i srebrove ione. Testiranja membrana na kloridne ione provedena su na način da je pomoću mikropipete otpipetirano 30 mL pripremljene otopine natrijevog klorida, $pH = 0,1,2$, u reakcijsku posudu te je uključena magnetska miješalica.

Metodom slijednog razrjeđivanja uziman je alikvot otopine od 15 mL, a dodavano je 15 mL pripremljenog pufera, pH = 0,1,2. Razrjeđenja i mjerenja provođena su dok razlika potencijala nije bila manja od 1 mV. Za svaku membranu mjerenje je ponovljeno minimalno 3 puta.

Na isti način provedena su testiranja na srebrove ione u pripremljenoj otopini srebrovog nitrata, pH = 0,1,2.

Pripremljene membrane su ispitivane u sustavu za potenciometrijsko mjerenje (*Slika 15.*).



Slika 15. Prikaz potenciometrijskog mjerenja

3. REZULTATI I RASPRAVA

Ponašanje membrana razmatra se prema jednadžbi:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha (Ag^{+})$$

$y = ax + b$

odnosno

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha (Cl^{-})$$

$y = ax + b$

gdje je E° standardni potencijal koji je konstantan. U drugom članu jedino se mijenja broj izmijenjenih iona, z . Ovdje se radi o srebrovim, odnosno kloridnim ionima, pa z iznosi 1. S obzirom da su R (opća plinska konstanta), T (temperatura) i F (Faradayeva konstanta) konstantni, njihova zajednička vrijednost je 0,0592. Razlomak $\frac{0,0592}{1}$ 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. Nagib pravca predstavlja promjenu potencijala u ovisnosti o promjeni aktiviteta iona po dekadi. Ako vrijednost uz x iznosi -59,2 pretpostavlja se da membrana pokazuje odziv na jednovalentne srebreve katione. Ako vrijednost uz x iznosi 59,2 pretpostavlja se da membrana pokazuje odziv na jednovalentne kloridne anione. U suprotnom se pretpostavlja da membrana ne pokazuje odziv.

Bitan čimbenik kod odziva je i faktor korelacije (R^2) koji iznosi 1 ako sve točke pripadaju pravcu. U suprotnom će faktor korelacije biti manji od 1.

3.1. Membrane testirane na odziv Ag^{+} iona

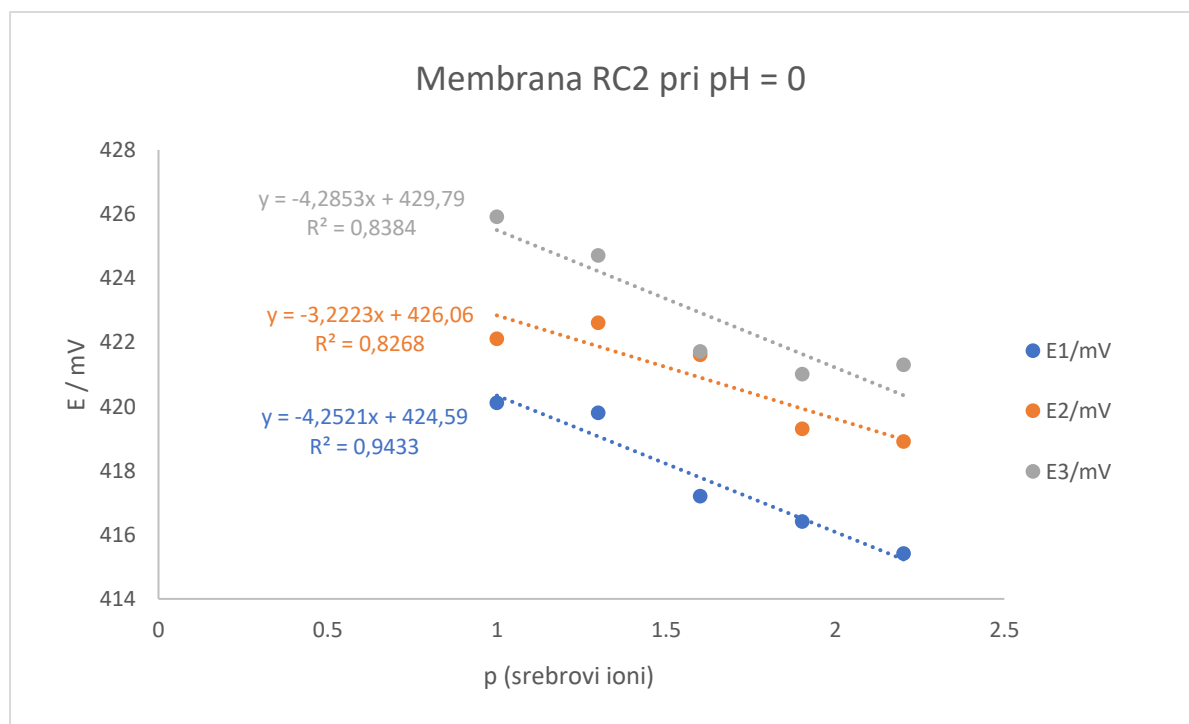
Potenciometrijskom metodom mjeren je odziv na srebreve ione u otopini srebrovog nitrata pri različitim pH vrijednostima (pH=0,1,2).

Rezultati su statistički obrađeni u Microsoft Office Excelu te prikazani tablično (*Tablica 3.- Tablica 14.*) i grafički (*Slika 16. – Slika 27.*). Iz svakog nagiba pravca i faktora korelacije je jasno vidljivo da su rezultati izvan očekivane vrijednosti.

3.1.1. Membrane testirane na Ag^+ ione pri $\text{pH} = 0$

Tablica 3. Rezultati testiranja membrane RC2 pri $\text{pH} = 0$

MJERENJE	$[\text{Ag}^+] / \text{mol L}^{-1}$	$\text{p}(\text{Ag}^+)$	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1	0,1	1	420,1	422,1	425,9
2	0,05	1,30103	419,8	422,6	424,7
3	0,025	1,60206	417,2	421,6	421,7
4	0,0125	1,90309	416,4	419,3	421
5	0,00625	2,20412	415,4	418,9	421,3

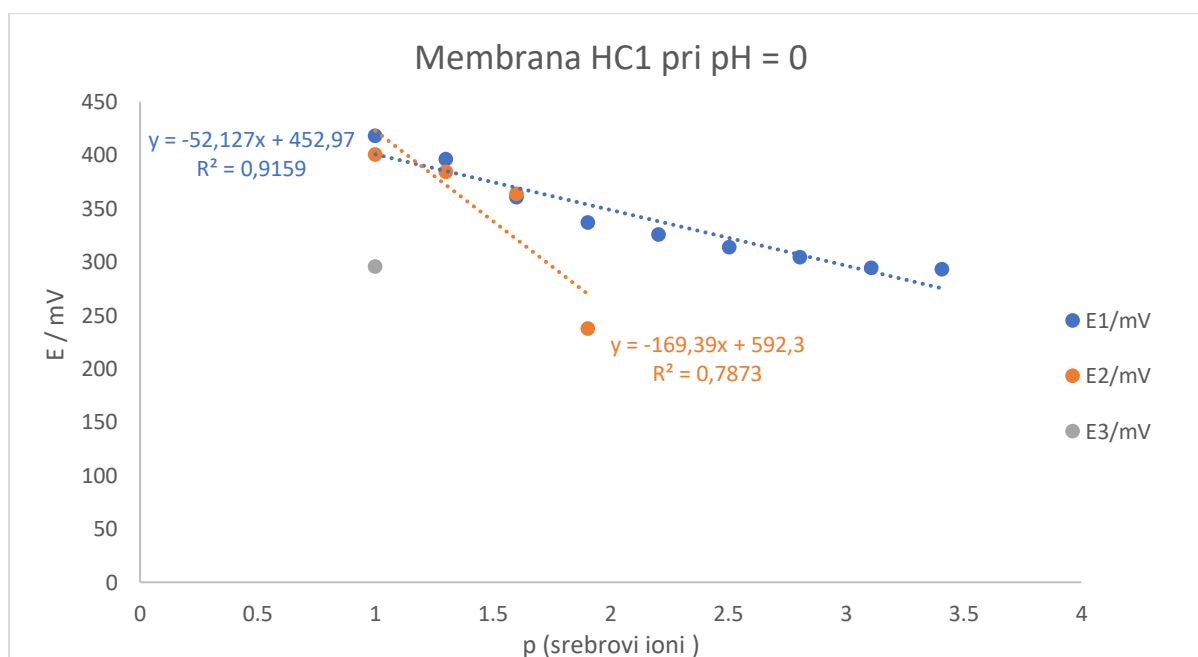


Slika 16. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Ag^+ iona

Tablica 4. Rezultati testiranja membrane HC1 pri pH = 0

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p (Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	418	400,5	295,7
2	0,05	1,30103	396,4	384,3	
3	0,025	1,60206	360,6	363,4	
4	0,0125	1,90309	336,9	237,5*	
5	0,00625	2,20412	325,5		
6	0,003125	2,50515	313,4		
7	0,001563	2,80618	304,4		
8	0,000781	3,10721	294,4		
9	0,000391	3,40824	293,1		
10	0,000195	3,70927	292,1		
11	0,000098	4,0103	291,3		

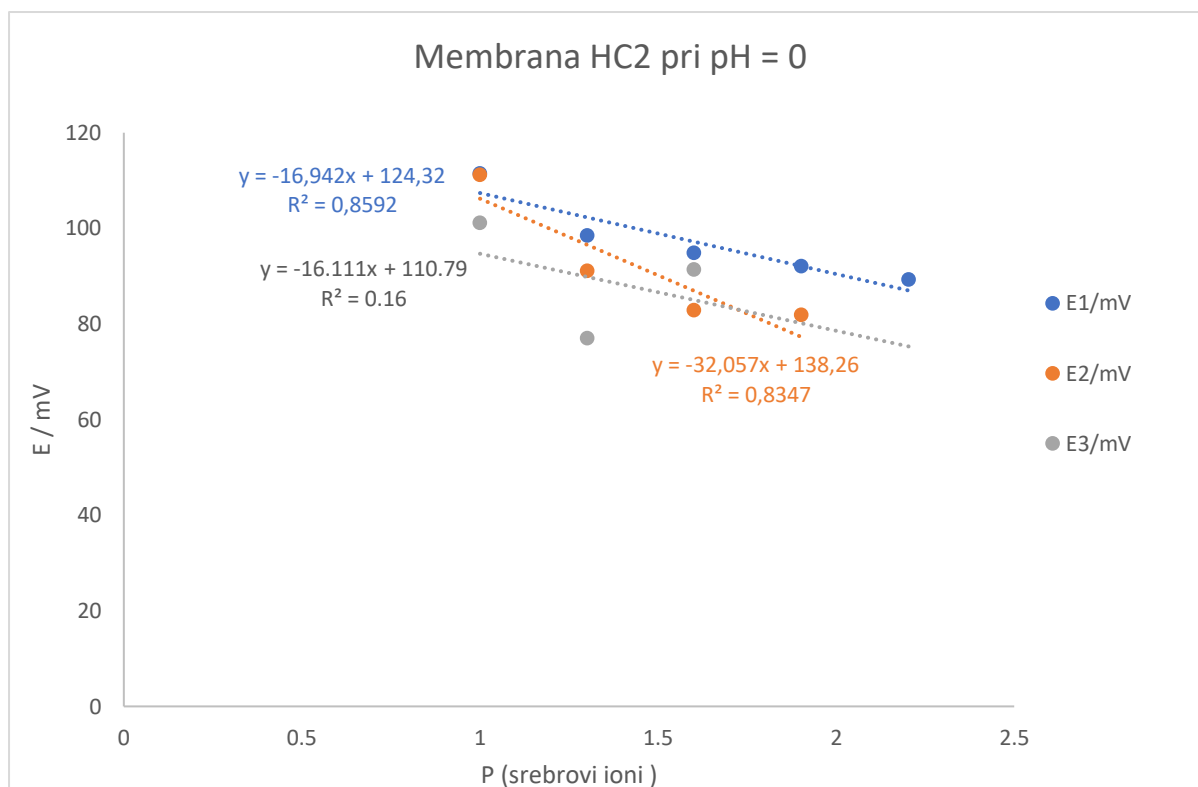
*-mjerenje zaustavljeno zbog vremenski dugog očitavanja potencijala



Slika 17. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC1 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 5. Rezultati testiranja membrane HC2 pri pH = 0

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p (Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	111,5	111,2	101,1
2	0,05	1,30103	98,4	91,1	77
3	0,025	1,60206	94,8	82,8	91,4
4	0,0125	1,90309	92	81,8	
5	0,00625	2,20412	89,2	80,8	
6	0,003125	2,50515	90,4		

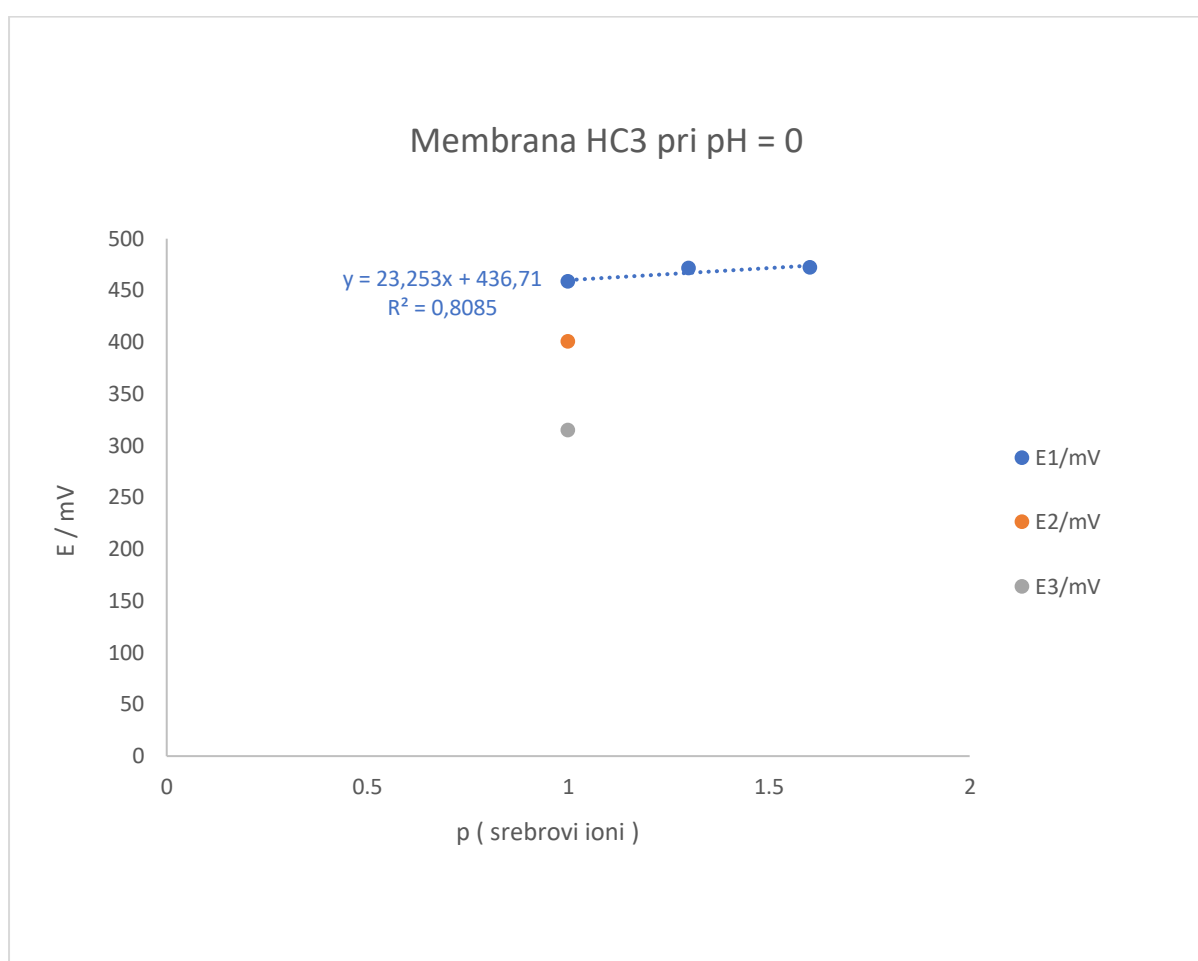


Slika 18. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 6. Rezultati testiranja membrane HC3 pri pH = 0

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p(Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	458	400*	314,3*
2	0,05	1,30103	470,9		
3	0,025	1,60206	472		
4	0,0125	1,90309	467,9		

*-mjerenje zaustavljeno zbog vremenski dugog očitavanja potencijala



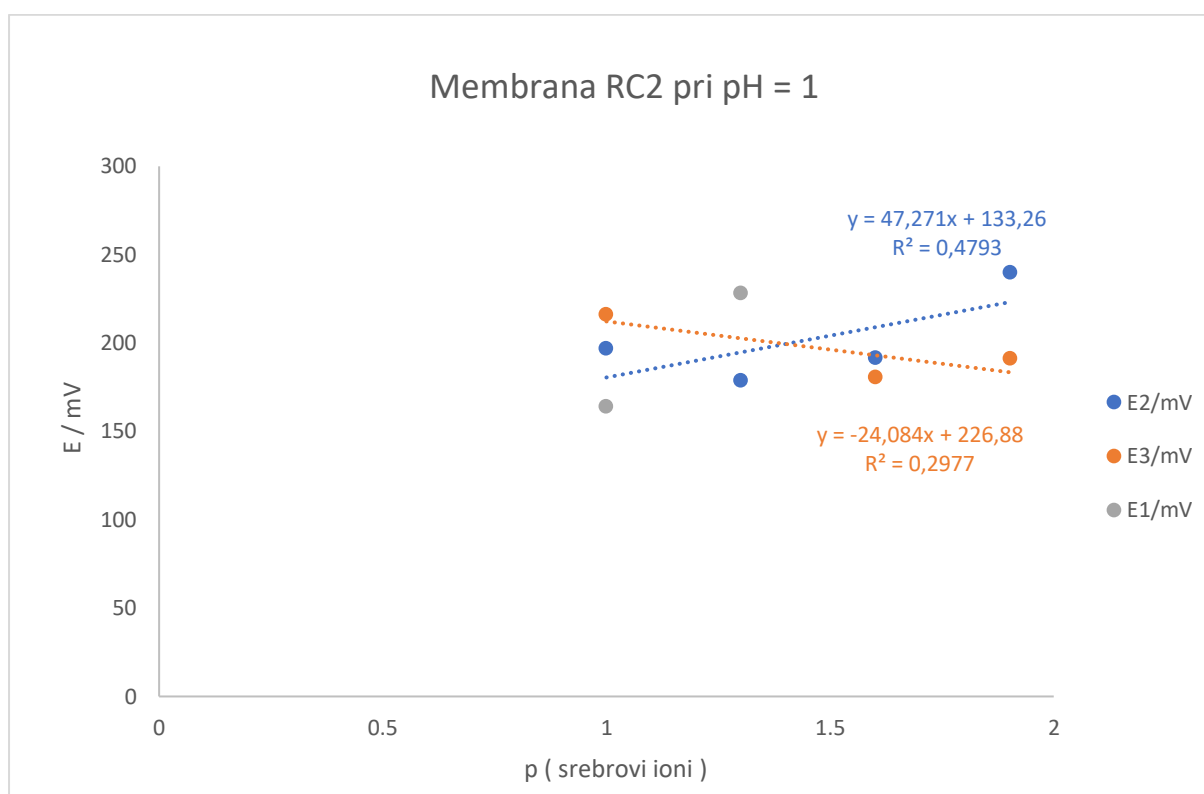
Slika 19. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC3 o koncentraciji Ag⁺ iona

3.1.2. Membrane testirane na Ag^+ ione pri $\text{pH} = 1$

Tablica 7. Rezultati testiranja membrane RC2 pri $\text{pH} = 1$

MJERENJE	$[\text{Ag}^+] / \text{mol L}^{-1}$	$\text{p}(\text{Ag}^+)$	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1	0,1	1	164,2	196,9	216,3
2	0,05	1,30103	228,4*	178,8	179
3	0,025	1,60206		191,8	180,9
4	0,0125	1,90309		240	191,5

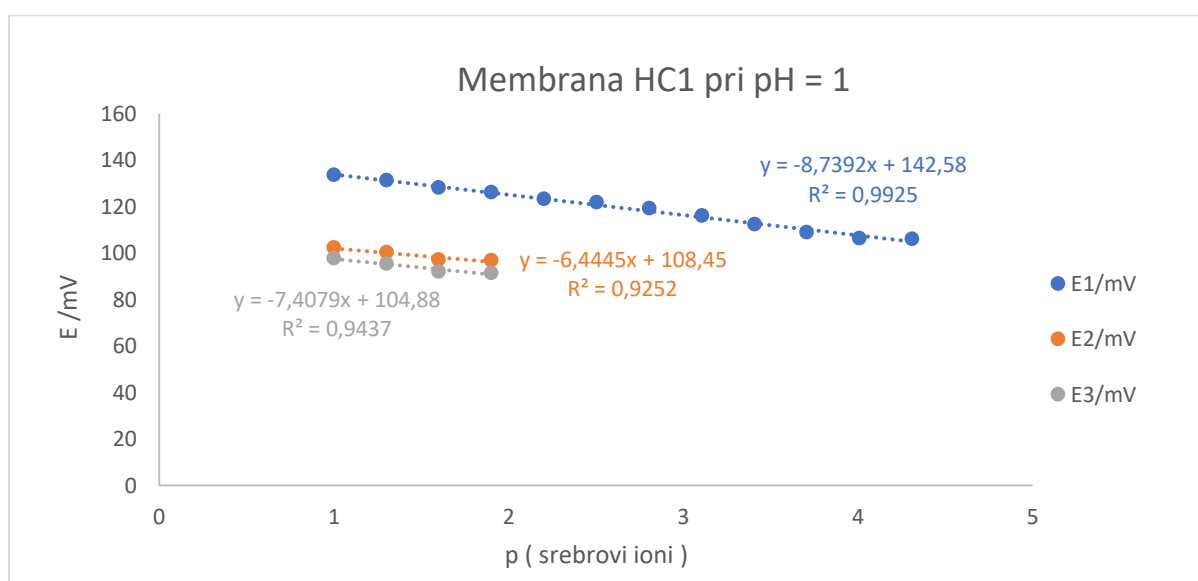
*-mjerenje zaustavljeno zbog vremenski dugog očitavanja potencijala



Slika 20. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Ag^+ iona

Tablica 8. Rezultati testiranja membrane HCl pri pH = 1

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p(Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	133,5	102,2	97,7
2	0,05	1,30103	131,2	100,3	95,4
3	0,025	1,60206	128	97,1	92
4	0,0125	1,90309	126,1	96,8	91,4
5	0,00625	2,20412	123,1		
6	0,003125	2,50515	121,8		
7	0,001563	2,80618	119,1		
8	0,000781	3,10721	116		
9	0,000391	3,40824	112,3		
10	0,000195	3,70927	108,9		
11	0,000098	4,0103	106,4		
12	0,000049	4,31133	106		

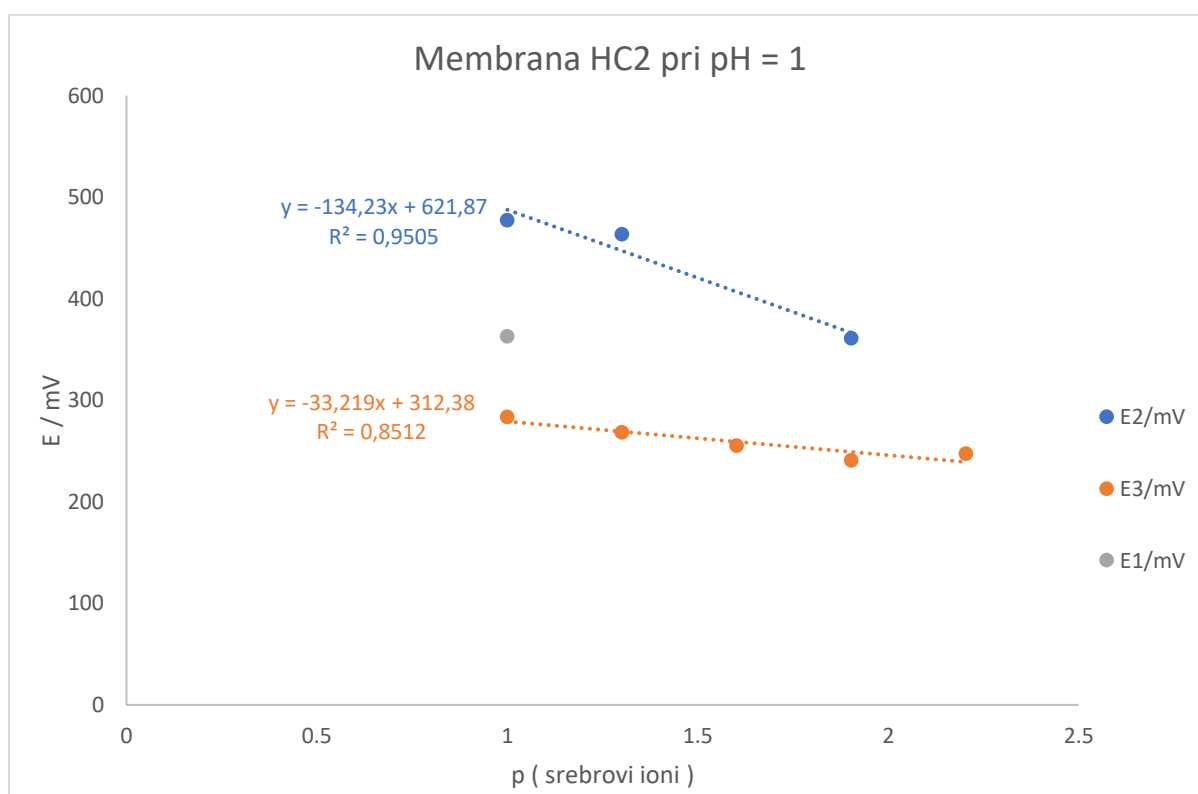


Slika 21. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HCl o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 9. Rezultati testiranja membrane HC2 pri pH = 1

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p(Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	363,2*	477	283,7
2	0,05	1,30103		463,2	268,4
3	0,025	1,60206		450,4	255,4
4	0,0125	1,90309		361,1*	240,8
5	0,00625	2,20412			247,5*

*-mjerenje zaustavljeno zbog vremenski dugog očitavanja potencijala

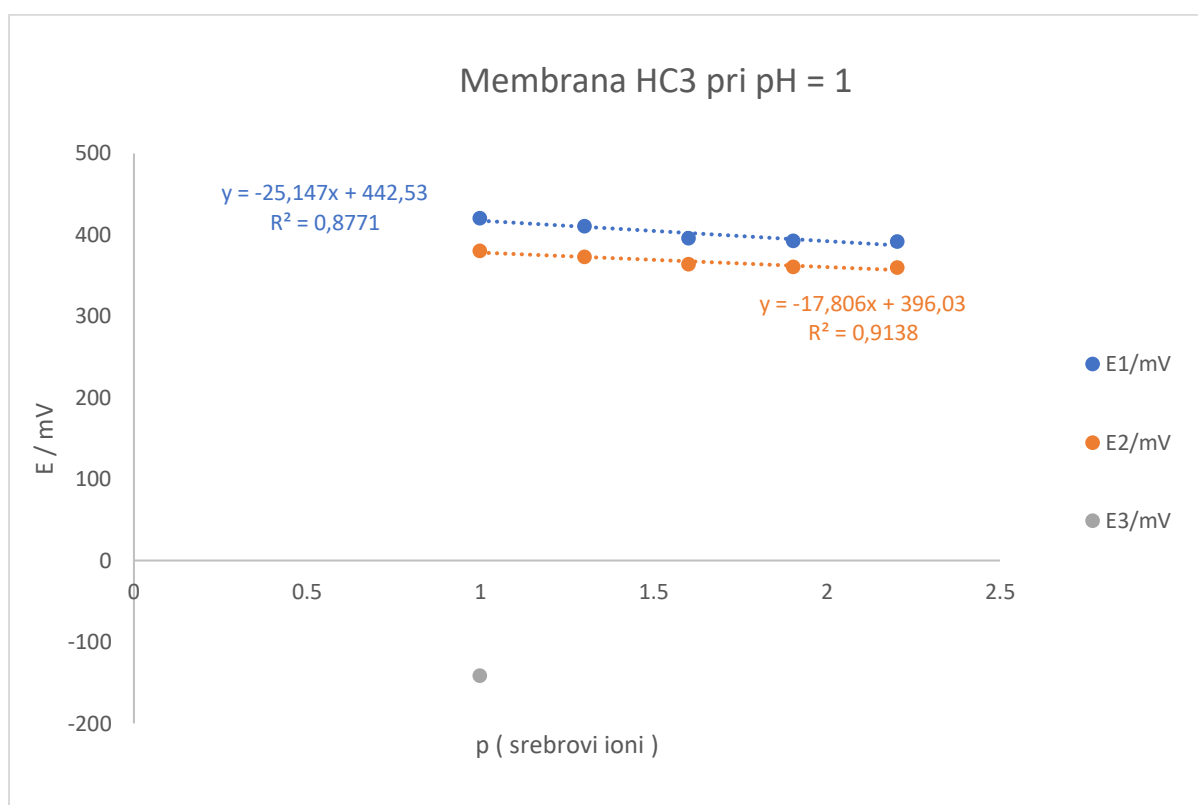


Slika 22. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 10. Rezultati testiranja membrane HC3 pri pH = 1

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p(Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	420,4	380,3	-141,4*
2	0,05	1,30103	410,9	372,9	
3	0,025	1,60206	395,7	364,1	
4	0,0125	1,90309	392,4	360,5	
5	0,00625	2,20412	391,8	359,7	

*-mjerenje zaustavljeno zbog vremenski dugog očitavanja potencijala

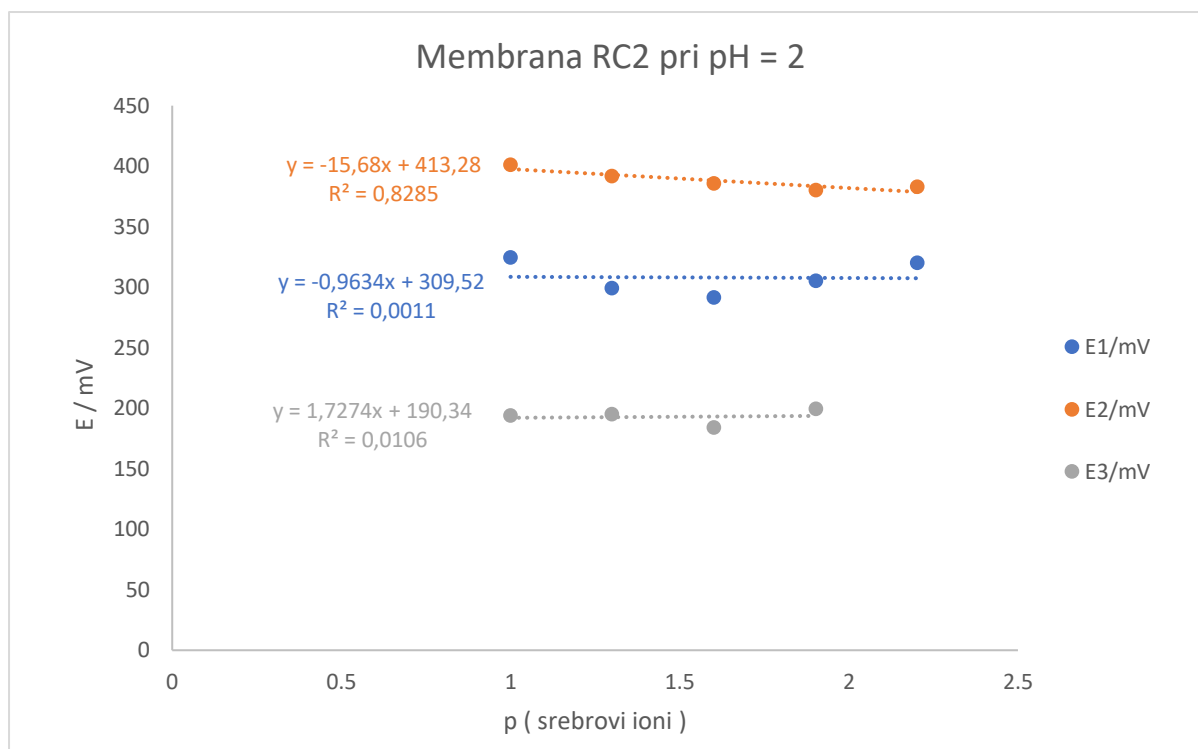


Slika 23. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC3 o koncentraciji Ag⁺ iona

3.1.3. Membrane testirane na Ag^+ ione pri $\text{pH} = 2$

Tablica 11. Rezultati testiranja membrane RC2 pri $\text{pH} = 2$

MJERENJE	$[\text{Ag}^+] / \text{mol L}^{-1}$	$\text{p}(\text{Ag}^+)$	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1	0,1	1	324,6	400,8	193,6
2	0,05	1,30103	298,9	391,4	195
3	0,025	1,60206	291,3	385,6	183,7
4	0,0125	1,90309	305	380,2	199,1
5	0,00625	2,20412	320,1	382,8	

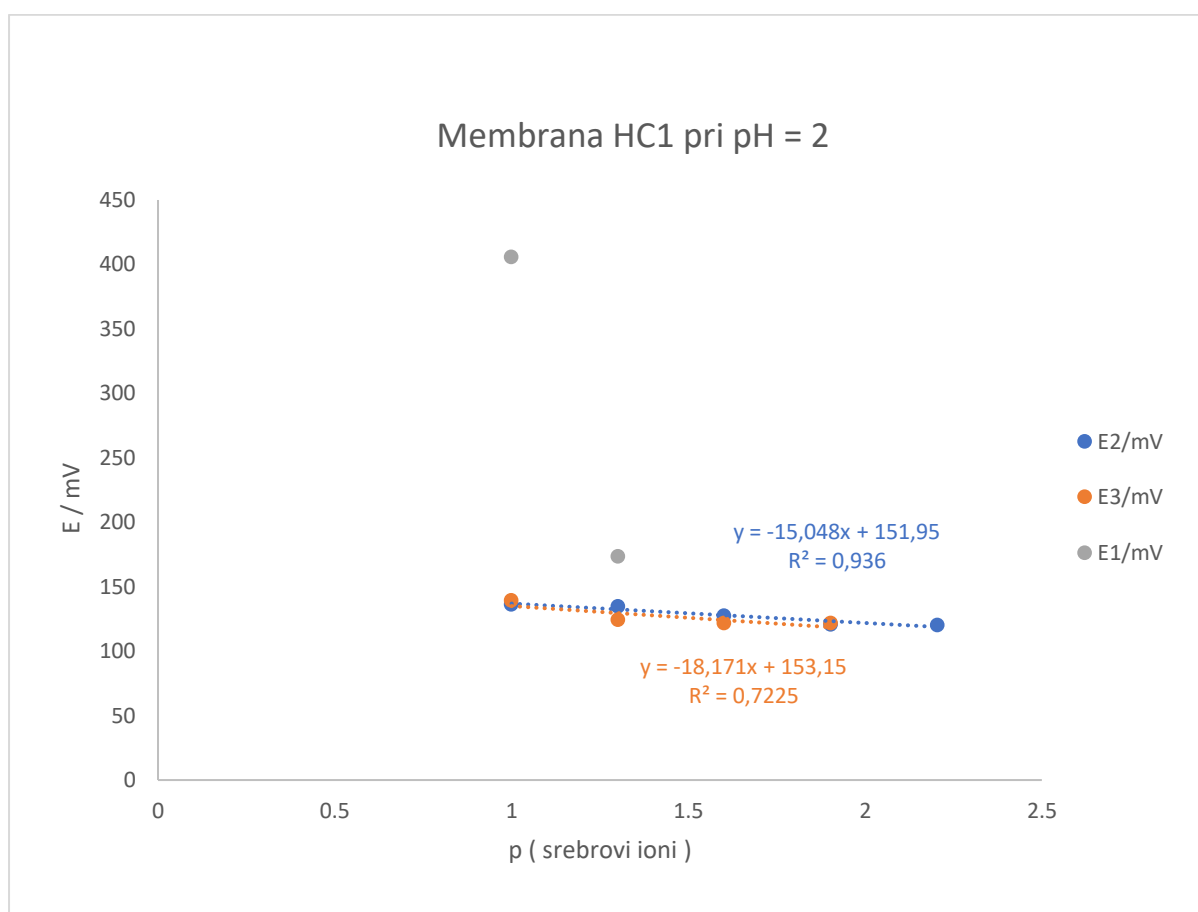


Slika 24. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Ag^+ iona

Tablica 12. Rezultati testiranja membrane HC1 pri pH = 2

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p(Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	405,9	136,1	139,1
2	0,05	1,30103	173,7*	134,6	124,4
3	0,025	1,60206		127,3	121,9
4	0,0125	1,90309		120,9	121,7
5	0,00625	2,20412		120,3	

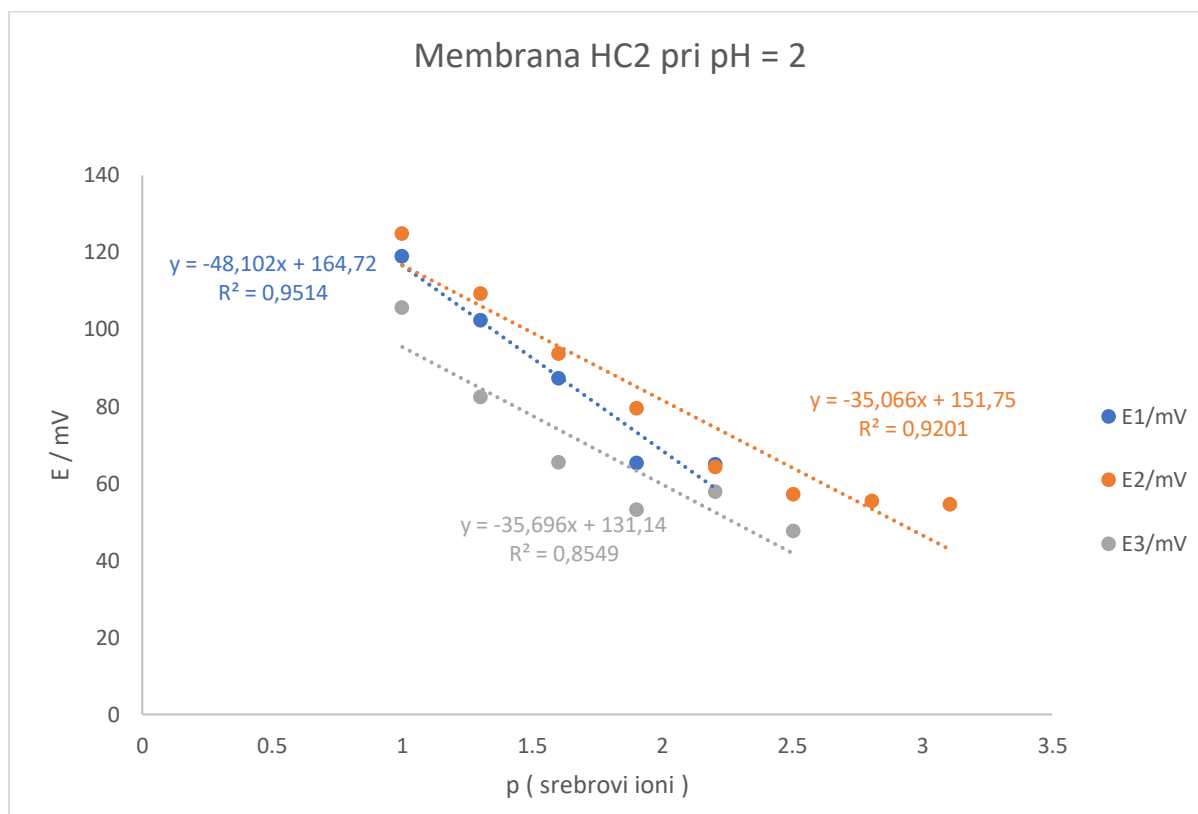
*-mjerenje zaustavljeno zbog vremenski dugog očitavanja potencijala



Slika 25. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC1 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 13. Rezultati testiranja membrane HC2 pri pH = 2

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p(Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	118,8	124,8	105,5
2	0,05	1,30103	102,2	109,2	82,3
3	0,025	1,60206	87,2	93,6	65,4
4	0,0125	1,90309	65,2	79,4	53,1
5	0,00625	2,20412	64,9	64,1	57,7
6	0,003125	2,50515		57	47,5
7	0,001563	2,80618		55,3	
8	0,000781	3,10721		54,5	

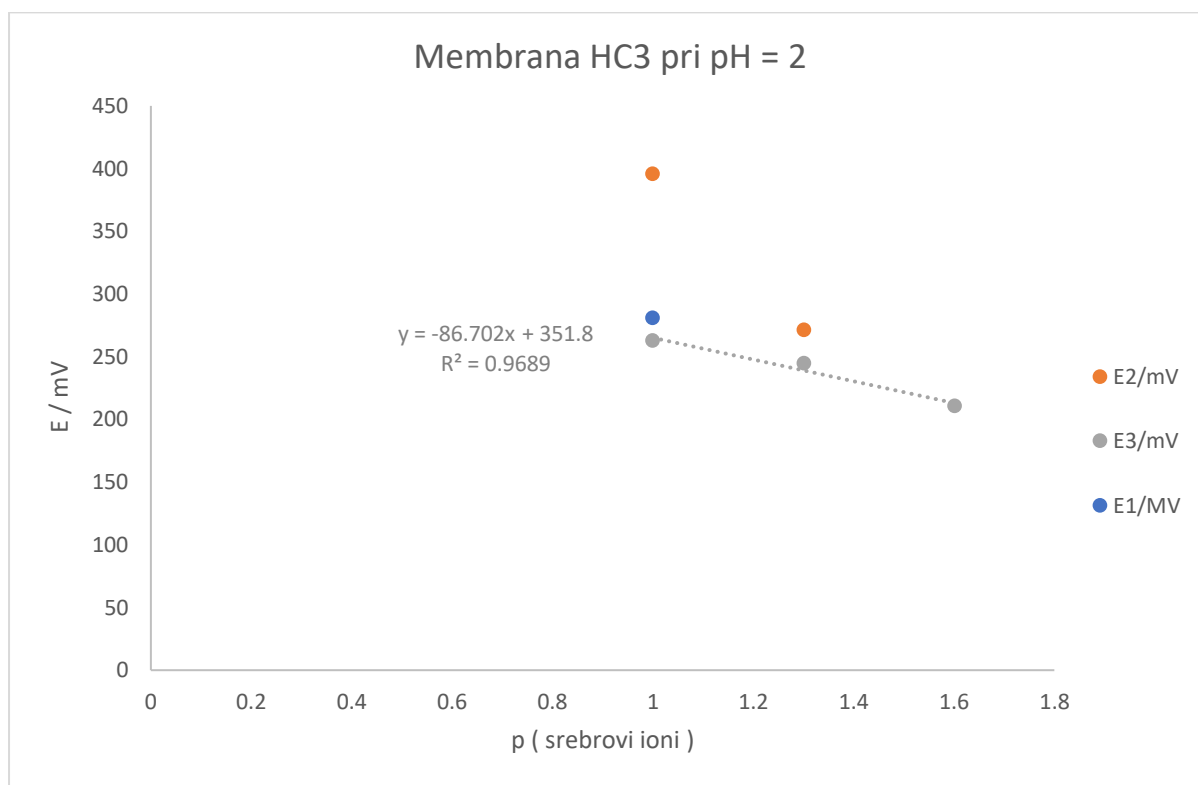


Slika 26. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC2 o koncentraciji Ag⁺ iona

Tablica 14. Rezultati testiranja membrane HC3 pri pH = 2

MJERENJE	[Ag ⁺] / mol L ⁻¹	p(Ag ⁺)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	280,6*	395,5	262,4
2	0,05	1,30103		271,3*	244,4
3	0,025	1,60206			210,2*

*-mjerenje zaustavljeno zbog vremenski dugog očitavanja potencijala



Slika 27. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC3 o koncentraciji Ag⁺ iona

3.2. Membrane testirane na odziv Cl^- iona

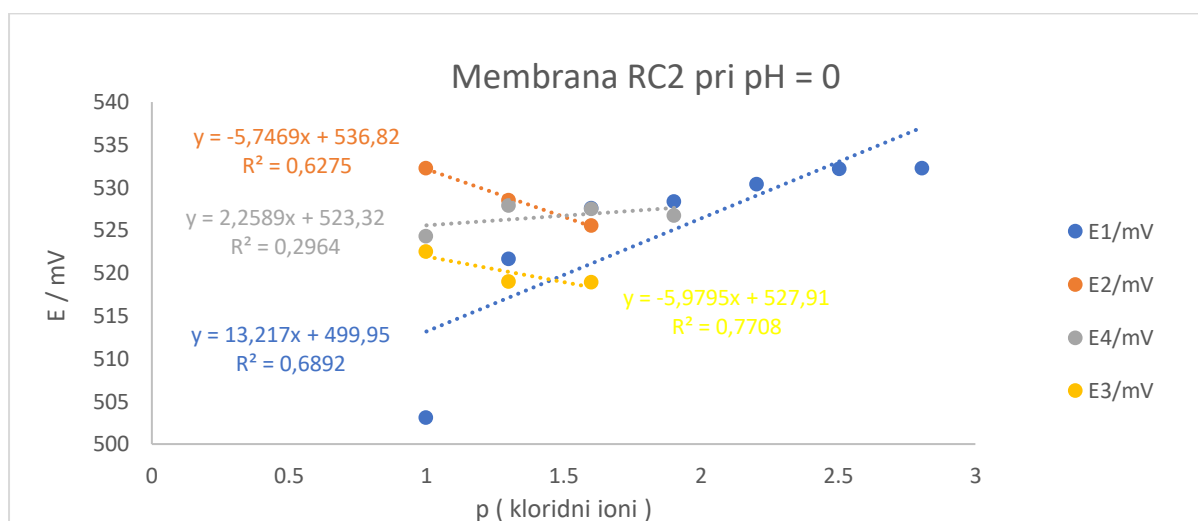
Potenciometrijskom metodom mjeren je odziv na kloridne ione u otopini natrijevog klorida pri različitim pH vrijednostima (pH=0,1,2).

Rezultati su statistički obrađeni u Microsoft Office Excelu te prikazani tablično (*Tablica 15.- Tablica 26.*) i grafički (*Slika 28. – Slika 39.*). Iz svakog nagiba pravca i faktora korelacije je jasno vidljivo da su rezultati izvan očekivane vrijednosti.

3.2.1 Membrane testirane na Cl^- ione pri pH = 0

Tablica 15. Rezultati testiranja membrane RC2 pri pH = 0

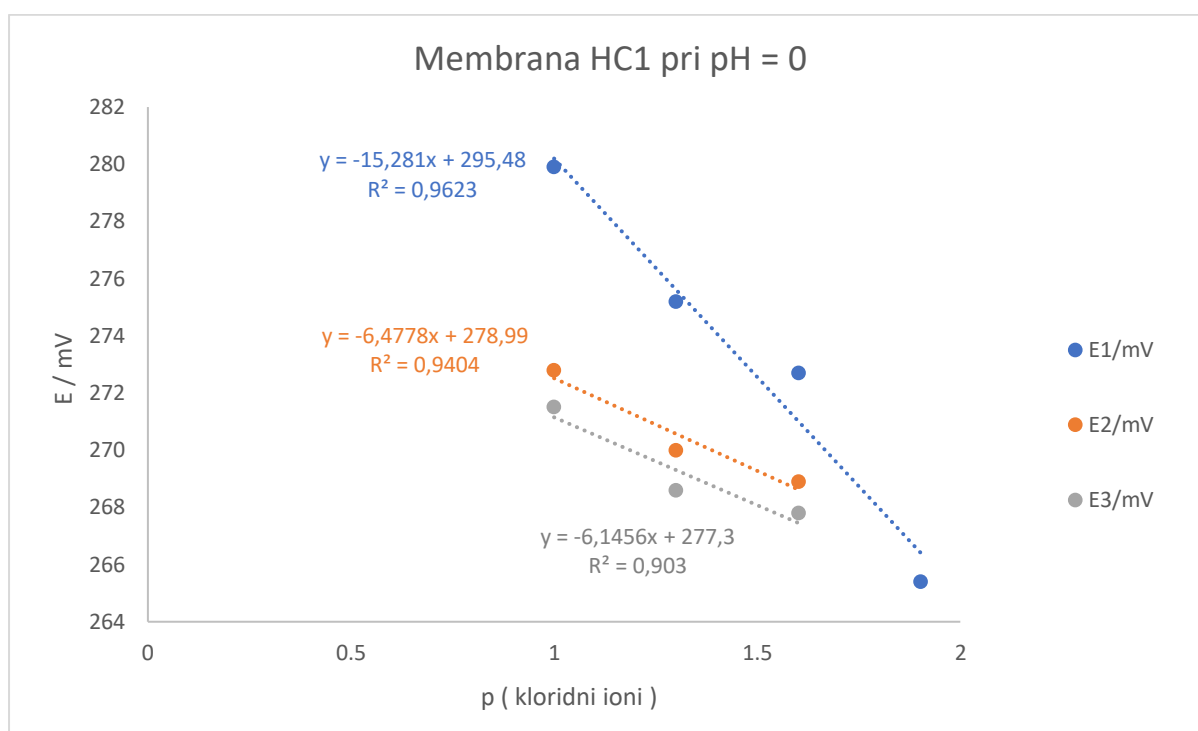
MJERENJE	$[\text{Cl}^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\text{p}(\text{Cl}^-)$	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV	E_4 / mV
1	0,1	1	503,1	532,3	522,5	524,3
2	0,05	1,30103	521,7	528,5	519	527,9
3	0,025	1,60206	527,6	525,6	518,9	527,5
4	0,0125	1,90309	528,4	527,5		526,7
5	0,00625	2,20412	530,4			
6	0,003125	2,50515	532,2			
7	0,001563	2,80618	532,3			



Slika 28. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Cl^- iona

Tablica 16. Rezultati testiranja membrane HC1 pri pH = 0

MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	279,9	272,8	271,5
2	0,05	1,30103	275,2	270	268,6
3	0,025	1,60206	272,7	268,9	267,8
4	0,0125	1,90309	265,4	268,1	
5	0,00625	2,20412	265,8		

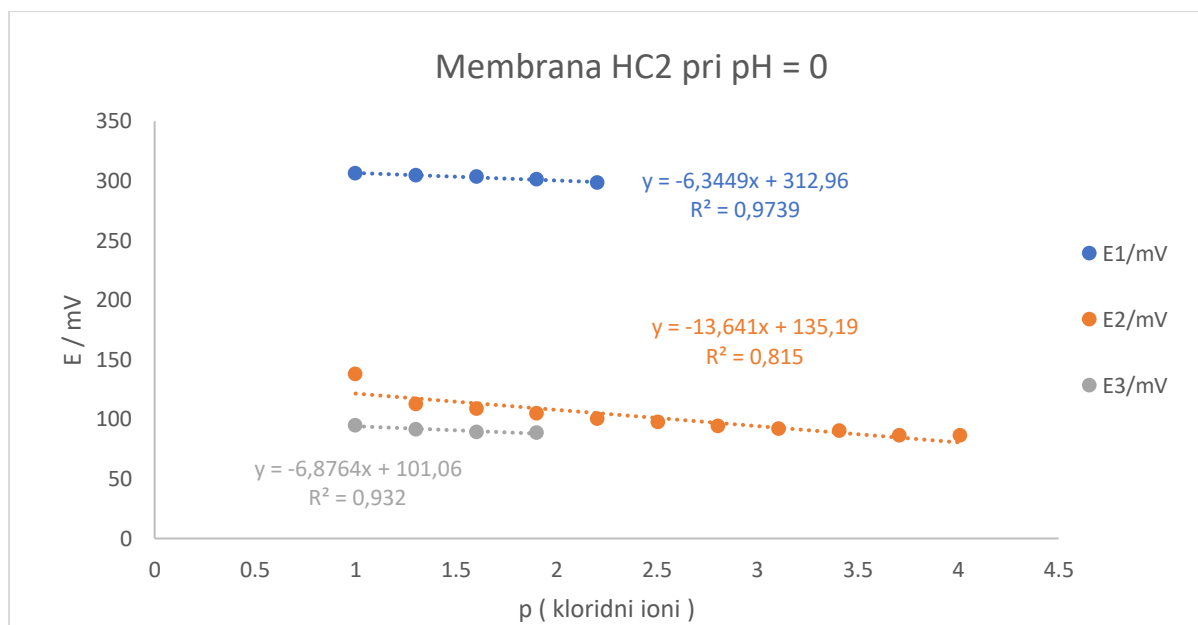


Slika 29. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC1 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 17. Rezultati testiranja membrane HC2 pri pH = 0

MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	306,3	138,1	94,8
2	0,05	1,30103	304,6	112,9	91,5
3	0,025	1,60206	303,4	108,5	89,4
4	0,0125	1,90309	301,3	104,8	88,6
5	0,00625	2,20412	298,4	100,5	
6	0,003125	2,50515	135,7*	97,4	
7	0,001563	2,80618		94,1	
8	0,000781	3,10721		91,8	
9	0,000391	3,40824		90,4	
10	0,000195	3,70927		86,4	
11	0,000098	4,0103		86,3	

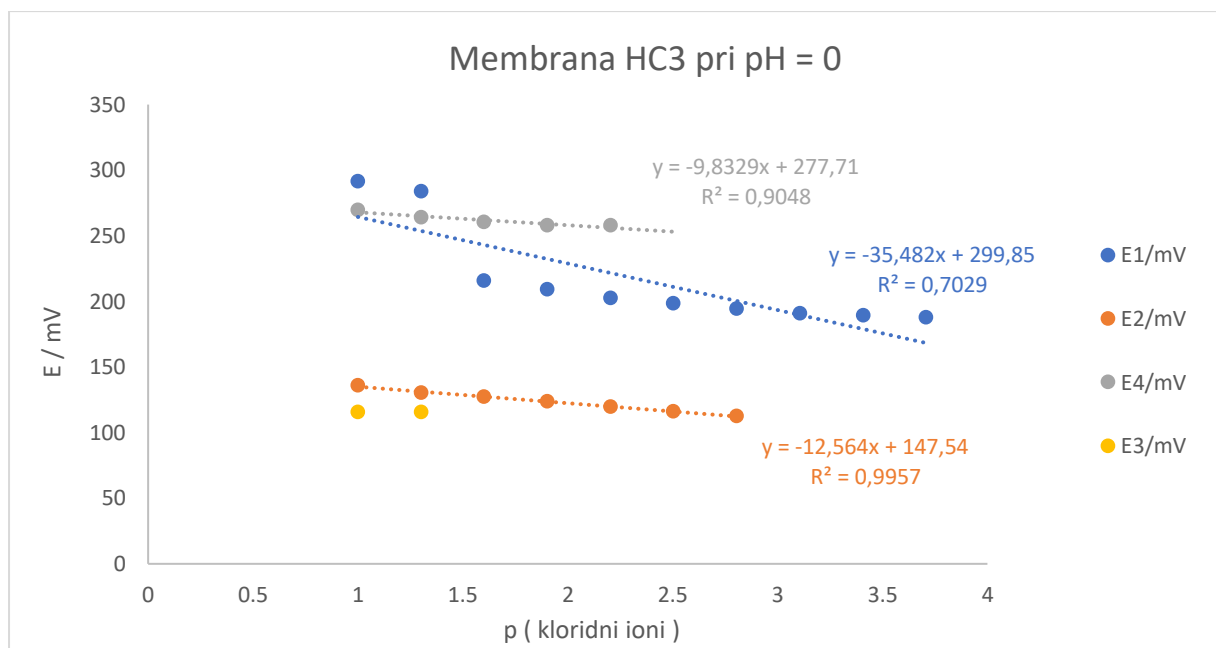
*-mjerenje zaustavljeno zbog vremenski dugog očitavanja potencijala



Slika 30. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC2 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 18. Rezultati testiranja membrane HC3 pri pH = 0

MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV	E ₄ / mV
1	0,1	1	291,2	135,8	115,8	269,4
2	0,05	1,30103	283,8	130,2	115,5	264,2
3	0,025	1,60206	215,6	127,4		260,6
4	0,0125	1,90309	208,9	123,7		257,8
5	0,00625	2,20412	202,6	119,7		257,8
6	0,003125	2,50515	198,6	116,2		
7	0,001563	2,80618	194,2	112,4		
8	0,000781	3,10721	190,7	113		
9	0,000391	3,40824	189,5			
10	0,000195	3,70927	187,9			
11	0,000098	4,0103	187			

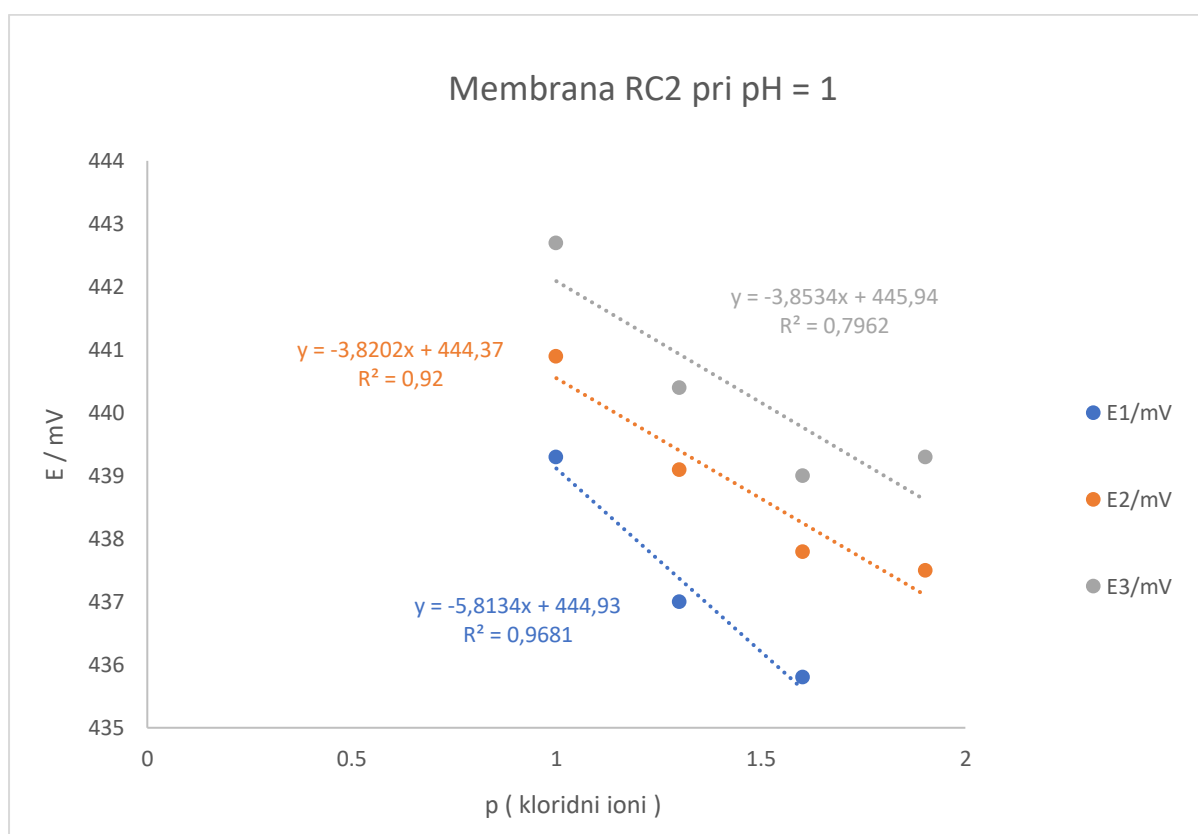


Slika 31. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC3 o koncentraciji Cl⁻ iona

3.2.2. Membrane testirane na Cl^- ione pri $\text{pH} = 1$

Tablica 19. Rezultati testiranja membrane RC2 pri $\text{pH} = 1$

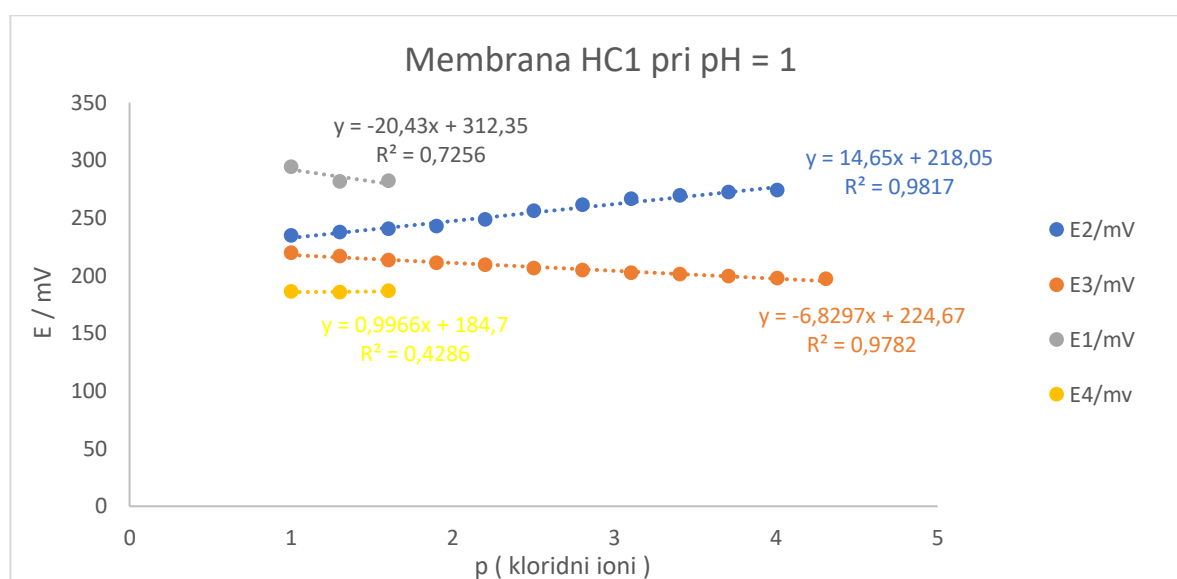
MJERENJE	$[\text{Cl}^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\text{p}(\text{Cl}^-)$	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1	0,1	1	439,3	440,9	442,7
2	0,05	1,30103	437	439,1	440,4
3	0,025	1,60206	435,8	437,8	439
4	0,0125	1,90309	436,5	437,5	439,3



Slika 32. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Cl^- iona

Tablica 20. Rezultati testiranja membrane HC1 pri pH = 1

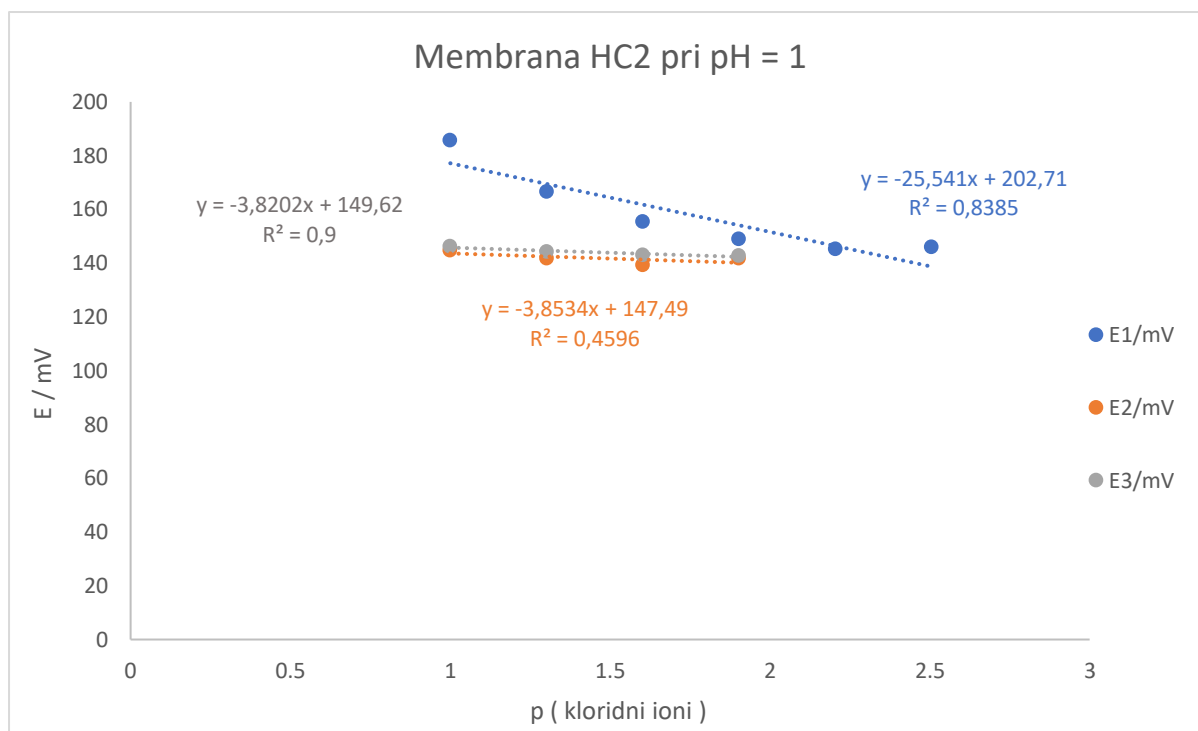
MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV	E ₄ / mV
1	0,1	1	294,1	234,4	219,7	185,9
2	0,05	1,30103	281,4	237,2	216,9	185,6
3	0,025	1,60206	281,8	240,3	213,3	186,5
4	0,0125	1,90309		242,7	210,7	
5	0,00625	2,20412		248,7	209,2	
6	0,003125	2,50515		255,8	206,2	
7	0,001563	2,80618		261,4	204,6	
8	0,000781	3,10721		266,2	202,3	
9	0,000391	3,40824		269,4	201,2	
10	0,000195	3,70927		272,1	199,5	
11	0,000098	4,0103		274,1	197,8	
12	0,000049	4,31133			197	



Slika 33. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC1 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 21. Rezultati testiranja membrane HC2 pri pH = 1

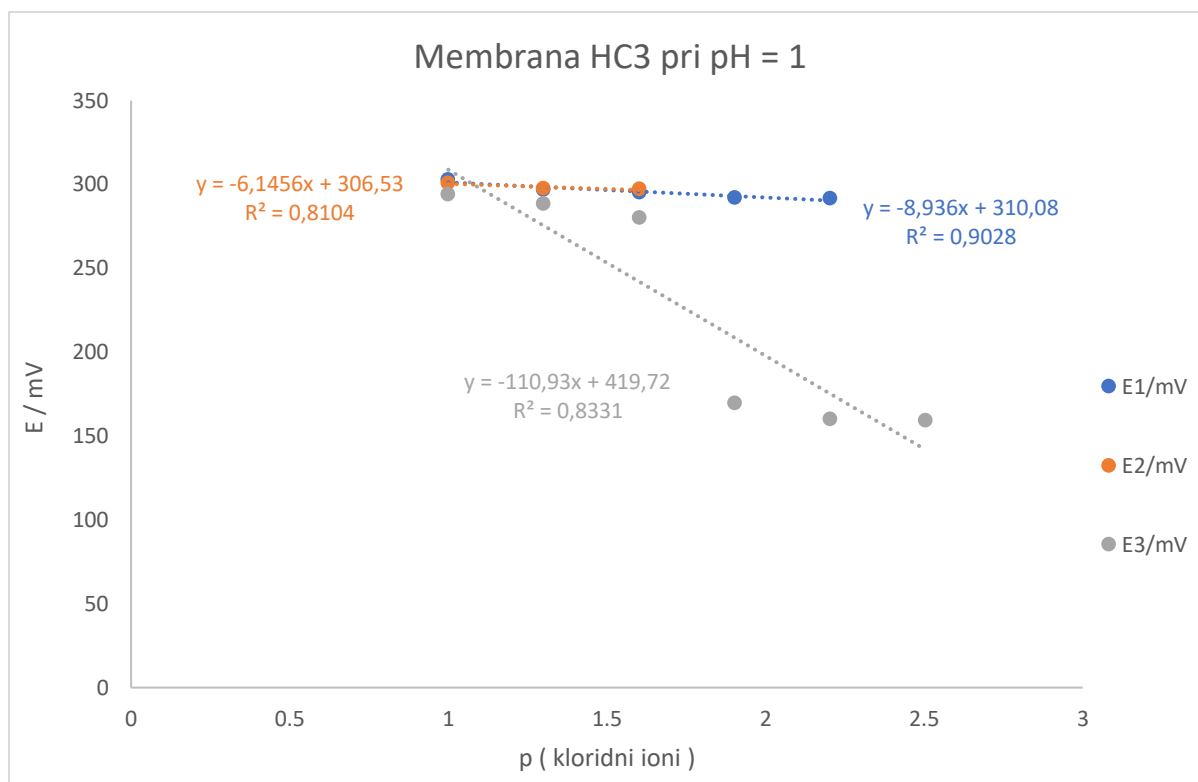
MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	185,6	144,7	146,2
2	0,05	1,30103	166,6	141,9	144,3
3	0,025	1,60206	155,4	139,3	143
4	0,0125	1,90309	149	141,7	142,8
5	0,00625	2,20412	145,2		
6	0,003125	2,50515	145,9		



Slika 34. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC2 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 22. Rezultati testiranja membrane HC3 pri pH = 1

MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	302,7	300,9	294,1
2	0,05	1,30103	296,9	297,5	288,4
3	0,025	1,60206	295,5	297,2	280,2
4	0,0125	1,90309	292		169,6
5	0,00625	2,20412	291,7		160
					159,5

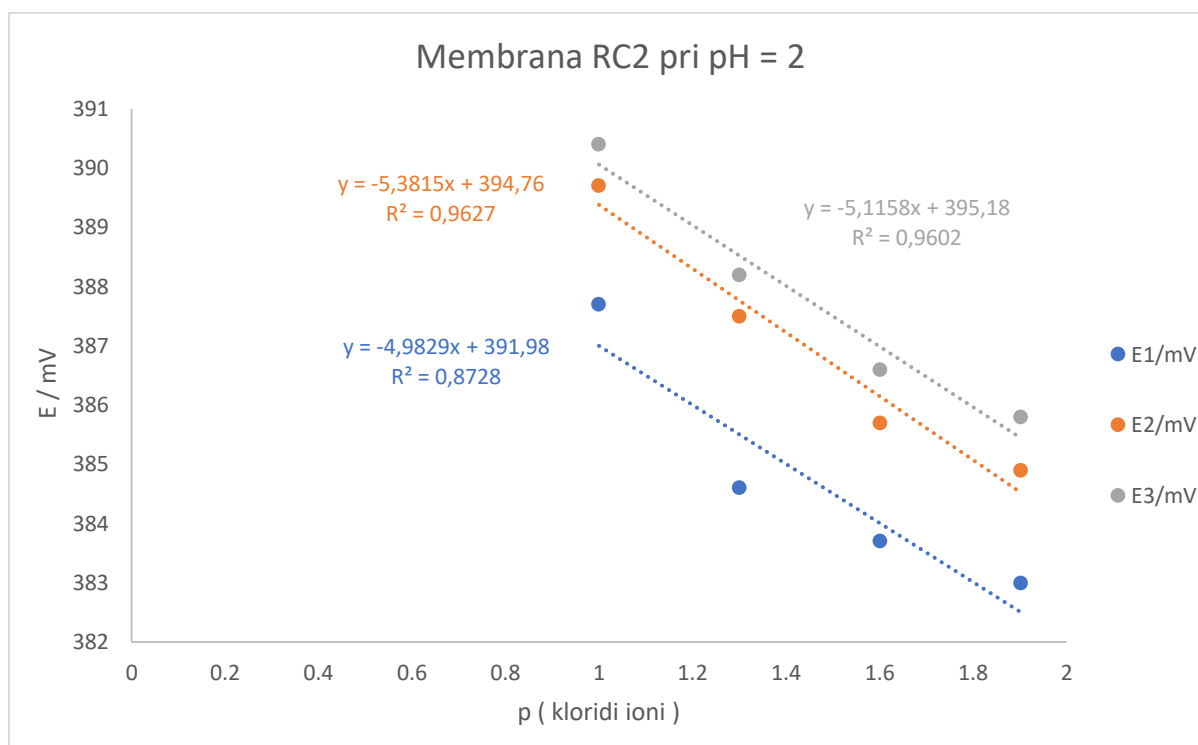


Slika 35. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC3 o koncentraciji Cl⁻ iona

3.2.3. Membrane testirane na Cl^- ione pri $\text{pH} = 2$

Tablica 23. Rezultati testiranja membrane RC2 pri $\text{pH} = 2$

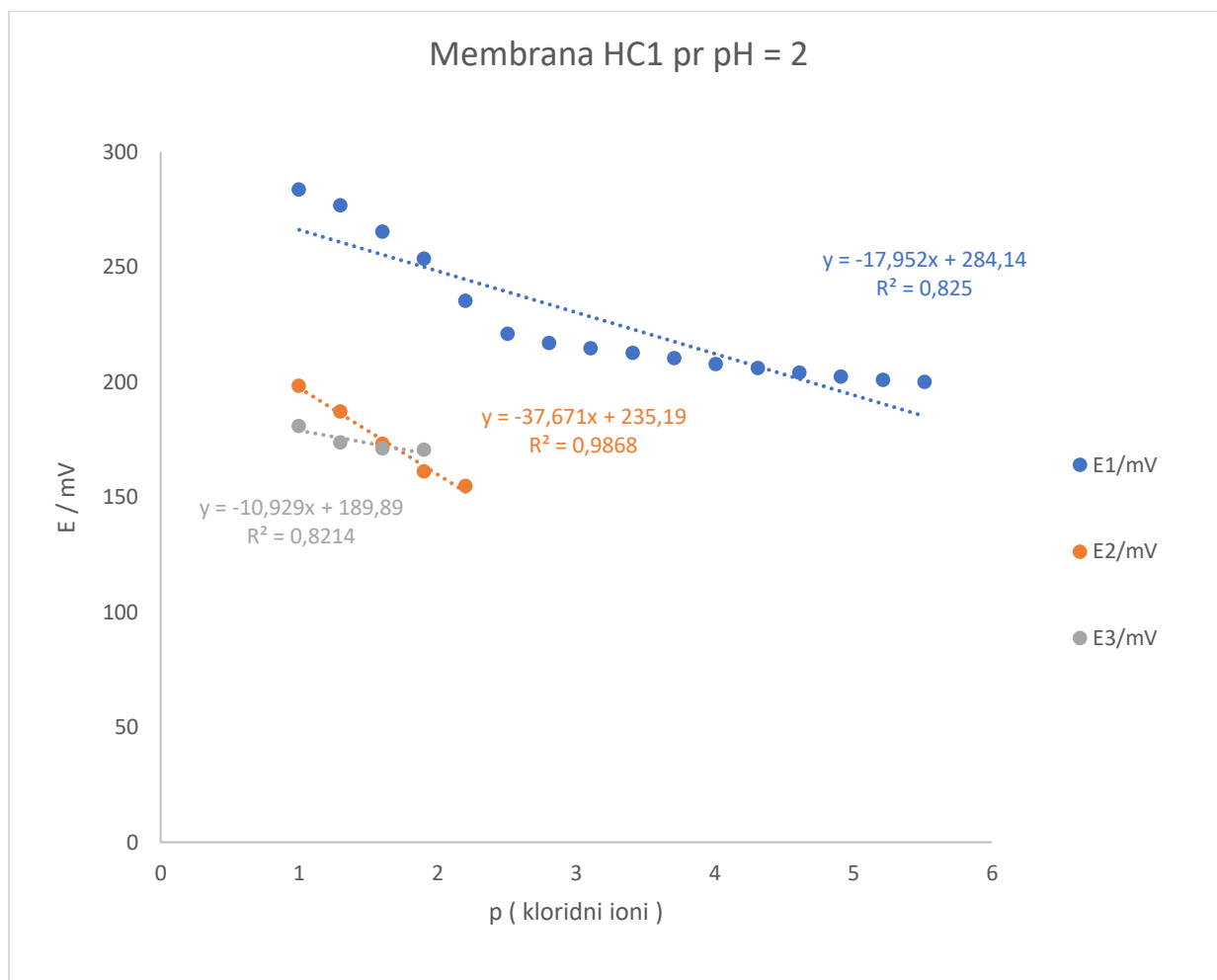
MJERENJE	$[\text{Cl}^-] / \text{mol L}^{-1}$	$\text{p}(\text{Cl}^-)$	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1	0,1	1	387,7	389,7	390,4
2	0,05	1,30103	384,6	387,5	388,2
3	0,025	1,60206	383,7	385,7	386,6
4	0,0125	1,90309	383	384,9	385,8



Slika 36. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane RC2 o koncentraciji Cl^- iona

Tablica 24. Rezultati testiranja membrane HC1 pri pH = 2

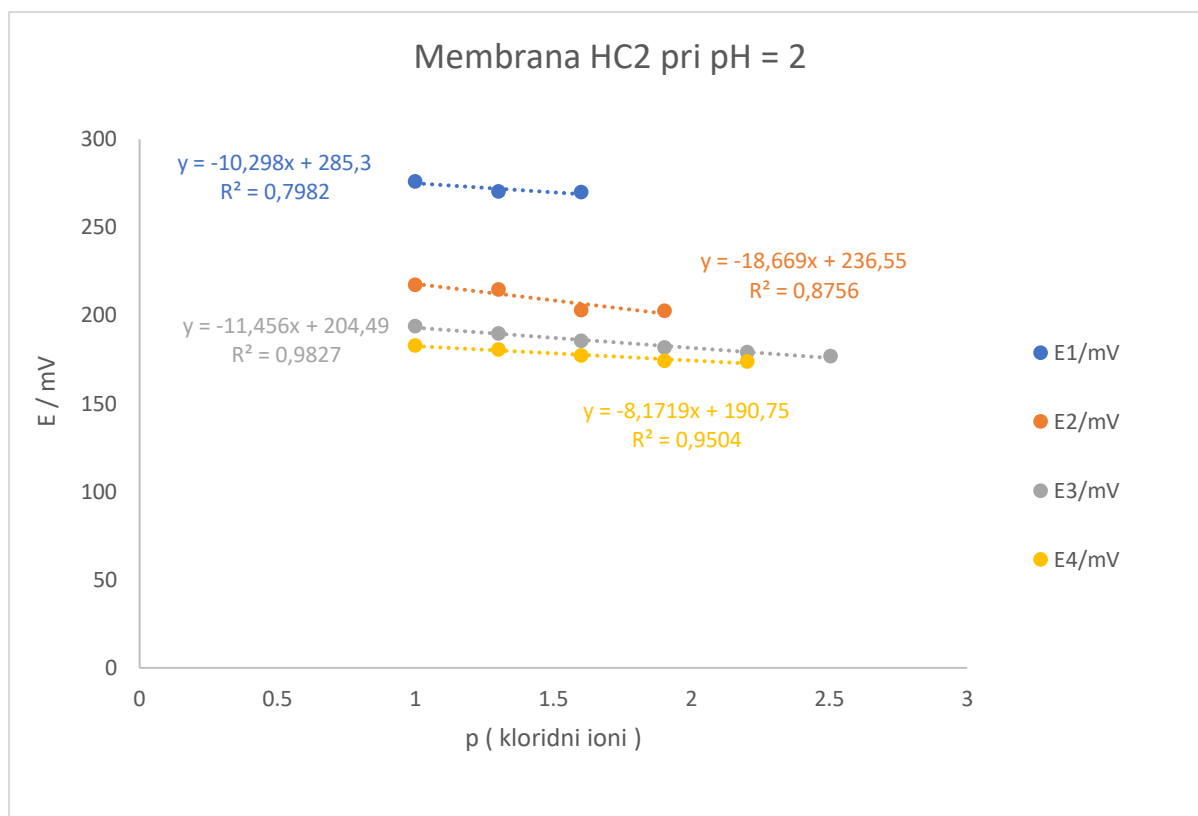
MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV
1	0,1	1	283,6	198,4	180,8
2	0,05	1,30103	276,7	187	173,5
3	0,025	1,60206	265,3	173,1	171,2
4	0,0125	1,90309	253,6	161	170,6
5	0,00625	2,20412	235,1	154,7	
6	0,003125	2,50515	220,8	153,9	
7	0,001563	2,80618	217		
8	0,000781	3,10721	214,7		
9	0,000391	3,40824	212,7		
10	0,000195	3,70927	210,4		
11	0,000098	4,0103	207,8		
12	0,000049	4,31133	206,1		
13	0,0000245	4,61236	203,9		
14	0,00001225	4,91339	202,2		
15	0,00000612	5,21442	200,7		
16	0,00000306	5,51545	199,9		



Slika 37. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC1 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 25. Rezultati testiranja membrane HC2 pri pH = 2

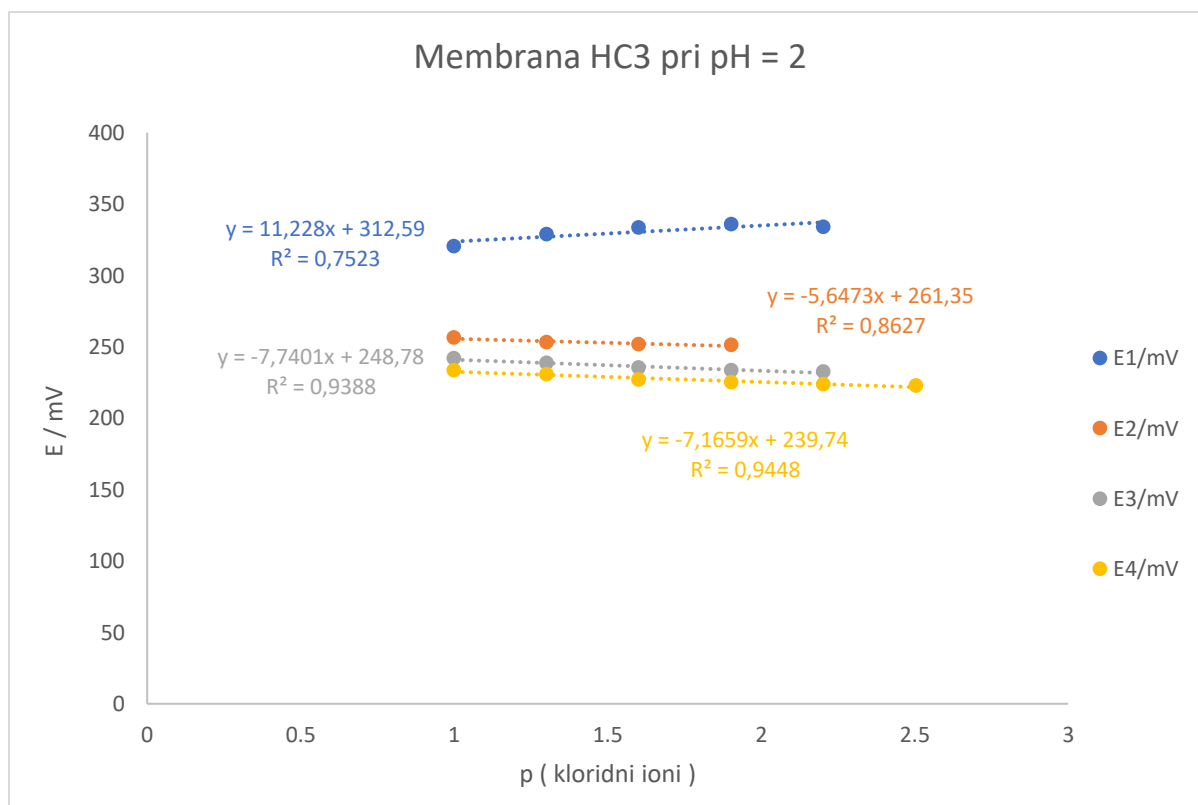
MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV	E ₄ / mV
1	0,1	1	275,9	217,4	193,9	182,8
2	0,05	1,30103	270,1	214,8	189,7	180,6
3	0,025	1,60206	269,7	203	185,3	177,1
4	0,0125	1,90309		202,6	181,6	174
5	0,00625	2,20412			179,2	173,8
6	0,003125	2,50515			176,8	



Slika 38. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC2 o koncentraciji Cl⁻ iona

Tablica 26. Rezultati testiranja membrane HC3 pri pH = 2

MJERENJE	[Cl ⁻] / mol L ⁻¹	p(Cl ⁻)	E ₁ / mV	E ₂ / mV	E ₃ / mV	E ₄ / mV
1	0,1	1	320,6	256,5	241,9	233,5
2	0,05	1,30103	328,9	253,1	238,5	230,7
3	0,025	1,60206	333,4	251,7	235,3	227
4	0,0125	1,90309	336,1	251,3	233,4	225,3
5	0,00625	2,20412	333,9		232,8	223,6
6	0,003125	2,50515				223



Slika 39. Prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HC3 o koncentraciji Cl⁻ iona

4.ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenog ispitivanja, može se zaključiti:

- Opisana potenciometrijska metoda određivanja srebrovih, odnosno kloridnih iona u otopinama pri $\text{pH} = 0,1,2$ ne pokazuje prihvatljiv odziv membrana.
- Nanočestice hematita nisu značajnije utjecale na odziv membrana.
- Smanjena vrijednost nagiba pravca može se obrazložiti kroz utjecaj interferenata ili mogućih kompleksa koji se tokom mjerenja mogu taložiti na membrani.
- Također može se pretpostaviti da homogenizacija praha prije prešanja nije ispravno provedena.
- Testiranje membrana trebalo bi se provoditi pri višim pH vrijednostima te mijenjajući sastav membrana.

5.LITERATURA

1. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, MediaPrint, Zagreb, 2010, str. 80-85, 211-236, 250-251, 272-283
2. https://www.periodni.com/enig/potencimetrijski_senzori.html (preuzeto 1.9.2022.)
3. *D. Skoog, D. M. West, J.F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 382-419
4. *A. Prkić*, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, 2013.
5. https://us.vwr.com/stibo/low_res/std.lang.all/29/74/23462974.jpg (preuzeto 17.9.2022.)
6. *Koryta, J.*, Theory of ion-selective electrodes, Prag, 1975.
7. *Buck, R.P., Lindner, E.*, Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes, Pure & Appl. Chem., 66 (1994) 2527-2536.
8. Instruction Manual for Fluoride Electrodes, Orion Research, (2005.)
9. *Schwertmann, U., Cornell, R.M.* (2000). Iron Oxides in the Laboratory - Preparation and Characterization. Wiley-VCH, Weinheim.
10. *Schmid, G.* (2004). Nanoparticles - From Theory to Application. Wiley-VCH, Weinheim.
11. <https://www.zemaljskimuzej.ba/bs/prirodne-nauke/geologija/hematit> (preuzeto 1.9.2022.)
12. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/hematite> (preuzeto 1.9.2022.)
13. *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.
14. *George, J.M., Antony, A. & Mathew, B.*, Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review: *Microchim Acta* **185**, 358 (2018).
15. *Diem M.*, Modern Vibrational Spectroscopy and Micro-Spectroscopy: Theory, Instrumentation and Biomedical Applications. Wiley; 2015.
16. *Griffiths P.R., De Haseth J.A.*, Fourier transform infrared spectrometry. Vol. 171. John Wiley & Sons, 2007.

17. *Oo Hlaing, W. M., Ph.D*, Infrared spectroscopy of zinc oxide and magnesium nanostructures, Washington State University, Washington, 2007.
18. *J. A. Newell*, Essentials of Modern Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008.
19. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Braggov+kut> (preuzeto 1.9.2022.)
20. *Mršić G., Tugaj S.*, Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Policija i sigurnost, 16 (2007) 179 – 200.
21. <https://inano.au.dk/industry/access-to-our-facilities/nanoanalysis/transmission-scanning-electron-microscopy> (preuzeto 1.9.2022.)
22. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, ur. B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Springer, Berlin, 2006, str. 36–38.
23. *E. Marguía, M. Resano, I. Queralt*, A sustainable and simple energy dispersive X-ray fluorescence method for sulfur determination at trace levels in biodiesel samples via formation of biodiesel spots on a suitable solid support, Spectrochimica Acta Part B 156 (2019) 7-12