

# Ispitivanje odziva membrana na bazi $\text{FePO}_4$ : $\text{Ag}_2\text{S}$ : PTFE = 1 : 1 : 2 pri pH vrijednostima 1 i 1,5 u otopinama $\text{FeCl}_3$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

---

**Bokšić, Klara**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*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:167:760687>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-31**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1:1:2 PRI pH VRIJEDNOSTIMA 1 I 1,5 U**  
**OTOPINAMA FeCl<sub>3</sub> I Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA BOKŠIĆ**

**Matični broj: 1209**

**Split, srpanj 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**

**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1:1:2 PRI pH VRIJEDNOSTIMA 1 I 1,5 U  
OTOPINAMA FeCl<sub>3</sub> I Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA BOKŠIĆ**

**Matični broj: 1209**

**Split, srpanj 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1:1:2 MEMBRANE RESPONSE TEST AT 1  
AND 1,5 pH VALUES IN FeCl<sub>3</sub> AND Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> SOLUTIONS**

**BACHELOR THESIS**

**KLARA BOKŠIĆ**

**Parent number: 1209**

**Split, July 2020**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijskog inženjerstva

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada:

Mentor: Izv. prof. dr. sc Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Andrea Paut mag. chem.

### ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $\text{FePO}_4$ : $\text{Ag}_2\text{S}$ : PTFE= 1:1:2 PRI pH VRIJEDNOSTIMA 1 I 1,5 U OTOPINAMA $\text{FeCl}_3$ I $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Klara Bokšić, 1209

**Sažetak:** Osnovni cilj ovoga rada je testiranje ionsko selektivnih membranskih elektroda kako bi pronašli membranu koja je selektivna na željezove (III) katione ( $\text{Fe}^{3+}$ ) te da se s odgovarajućom membranom može odrediti kolika je koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  kationa u nekoj otopini. Prethodno je obavljena priprava i dobivanje membrana a svaka od njih razlikuje se u svom sastavu odnosno u omjerima pripadajućih komponenata. Dakle, potrebno je ispitati učinkovitost membrane u procesu detekcije željezovih (III) kationa u otopini. Upravo to ispitivanje je područje ovoga rada koje se provodi u dvije osnovne otopine željezovog nitrata, odnosno željezovog klorida za njihov odziv na željezove katione. Temeljna provedba ovog ispitivanja je kontrola promjene potencijala s obzirom na promjenu koncentracije željezovih kationa. Pri tome testiranju također se mora voditi računa o pH otopine koji je kroz ispitivanja u oba slučaja imao vrijednost 1 i 1,50.

**Ključne riječi:** membranska elektroda, željezov klorid, željezov nitrat, potenciometrija

**Rad sadrži:** 49 stranica, 19 slika, 5 tablica, 0 priloga, 14 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. **Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović** – predsjednik
2. **Izv. Prof. dr. sc. Vesna Sokol** - član
3. **Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić** - član-mentor

**Datum obrane:** 17.07.2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Chemical engineering**

**Scientific area:** nature science

**Scientific field:** chemistry

**Thesis subject**

**Mentor:** PhD Ante Prkić,

**Assistant Professor Technical assistance:** mag. chem. Andrea Paut

**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1:1:2 MEMBRANE RESPONSE TEST AT 1 AND 1,5 Ph  
VALUES IN FeCl<sub>3</sub> AND Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> SOLUTIONS**

**Klara Bokšić, 1209**

**Abstract:** The main object of this work is to test ion-selective membrane electrodes to find a membrane that is selective for iron (III) cations (Fe<sup>3+</sup>), and to determine with a suitable membrane the concentration of Fe<sup>3+</sup> cations in a solution. The preparation and production of membranes has been done before, and each of them differs in its composition or in the proportions of its components. Therefore, it is necessary to investigate the efficiency of the membrane in the process of detecting ferric cations in solution. The basic implementation of this test is to control the change in potential with respect to the change in the concentration of iron cations. In this test, the pH of the solution, which in both cases had a value of 1 and 1,50, must also be taken into account.

**Keywords:** heterogenic membrane, silver chloride, silver nitrate, sodium chloride, potentiometry

**Thesis contains:** 49 pages, 19 figures, 5 tables, 0 supplements, 14 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** 17.07.2020.

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





Završni rad je izrađen na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu pod mentorstvom Izv.prof.dr.sc Ante Prkića, u razdoblju od siječnja do veljače 2020. godine.

Ovaj završni rad izrađen je u sklopu projekta UIP-2017-05-6282; Razvoj novih membrana za ionsko selektivne elektrode s dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida koji financira HRZZ.

*Zahvaljujem svom mentoru izv. prof . dr. sc Anti Prkiću, kojeg iznimno cijenim kao stručnjaka svoga zvanja, na vodstvu prilikom izrade ovoga rada.*

*Veliku zahvalnost od srca, također dugujem Andrei Paut mag. chem., hvala Vam što ste uvijek našli vremena i imali strpljenja za sva moja pitanja te poticali daljnji rad riječima podrške i ohrabrenja.*

## ***ZADATAK ZAVRŠNOG RADA***

- ❖ Ispitivanje membrana ion-selektivnih elektroda sastava  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 1 : 2$  na željezove(III) katione pri vrijednostima  $\text{pH}=1$  i  $\text{pH}=1,50$ , tijekom tri uzastopna mjerenja pri čemu se potenciometrijskom metodom prati promjena elektrodnog potencijala u ovisnosti o promjeni aktiviteta željezovih(III) kationa.

## SAŽETAK

Potenciometrijska metoda je metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između dviju elektroda, indikatorske i referentne, elektrokemijskog članka uz ravnotežne uvjete. Za provedbu potenciometrijske metode neophodni su potenciometrijski senzori koji daju signal razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode. Pri tome, razlika potencijala se definira kao posljedica kemijske reakcije analita s aktivnim centrima na površini indikatorske elektrode. Senzori temeljeni na potenciometrijskoj tehnici jesu ionsko-selektivne elektrode koje su korištene u ovom radu. Odlikuje ih brz odziv i široko koncentracijsko područje, prema tome predstavljaju najbolji primjer kemijskog senzora.

Željezo je velikim dijelom odgovorno za prijenos kisika iz pluća u krvotok i putem krvotoka do ostalih organa. Najvažnije je obratiti pozornost na količinu hemoglobina i udio crvenih krvnih stanica, u suprotnom nedovoljna količina željeza manifestira se kao umor i glavobolja ili pak teži oblici bolesti. S obzirom na veliku važnost željeza u organizmu, provedena istraživanja usmjerena su pronalasku takvih senzora koji bi mogli pomoći u kontroliranju adekvatne količine željeza u krvi.

Prilikom provedbe testiranja prethodno su izrađene ionsko-selektivne membrane čije je ispitivanje provedeno u dvije osnovne otopine željezovog(III) nitrata ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) i željezovog(III) klorida ( $\text{FeCl}_3$ ) u svrhu ispitivanja odziva na željezove (III) katione pri vrijednostima  $\text{pH}=1$  i  $\text{pH}=1,5$ .

Ispitivanje je provedeno u dvije različite željezove soli kako bi se dokazala selektivnost membrane prema isključivo željezovim(III) kationima, te uklonila mogućnost interferencije izazvane prisutnošću kloridnih iona.

Odziv i određena osjetljivost na željezove ione ispituje se kod membrane slijedećeg sastava:

- Membrana M1.:  $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}$  u omjeru 1:1:2

Svi dobiveni rezultati ispitivanja prikazani su tablično i grafički.

## SUMMARY

The potentiometric method is a method of measuring the difference of the potential of an electrochemical cell between two electrodes, indicator and reference, with equilibrium conditions. For the implementation of the potentiometric method are essential potentiometric sensors that give the signal potential difference between the indicator and reference electrodes. The potential difference is defined as the result of a chemical reaction of the analyte with active centres on the surface of the indicator electrode. Sensors based on the potentiometric technique are the ion-selective electrodes used in this research. They are characterized by fast response and a wide concentration range, thus representing the best example of a chemical sensor.

Iron is largely responsible for oxygen transport from the lungs into the bloodstream and through the bloodstream to other organs. The most important thing is to pay attention to the amount of hemoglobin and the proportion of red blood cells, otherwise insufficient amount of iron manifests itself as fatigue and headaches or severe forms of the disease. Considering the great importance of iron in the body, conducted research focused on the discovery of such sensors that could help in controlling adequate amounts of iron in the blood.

During the testing, ion-selective membranes were previously fabricated and tested in two basic solutions of ferric nitrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) and ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) for the purpose of testing the response to ferric cations at  $\text{pH} = 1$  and  $\text{pH} = 1,5$ .

Testing was performed in two different ferric salts to demonstrate the selectivity of the membrane to solely ferric cations, and to eliminate the possibility of interference induced by the presence of chloride ions.

The response and specific sensitivity to iron ions in the membrane were examined with the following composition:

- M1 membrane:  $\text{FePO}_4$ : $\text{Ag}_2\text{S}$ :PTFE in 1:1:2 ratio

All obtained test results are presented in tables and graphs.

## **Sadržaj**

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. POTENCIOMETRIJA .....	4
1.1.1. REFERENTNE ELEKTRODE .....	7
1.1.1.1. STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA (SVE).....	8
1.1.1.2. SREBRO/SREBROV KLOORID ELEKTRODA.....	9
1.1.1.3. KALOMELOVA ELEKTRODA.....	10
1.2.1. INDIKATORSKE ELEKTRODE .....	12
1.2.1.1. METALNE (KOVINSKE) ELEKTRODE.....	12
1.2.1.2. IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE (ISE) .....	18
1.2.1.2.1. ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM .....	20
1.2.1.2.2. ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM.....	22
1.2.1.4. SLOŽENE (VIŠESLOJNE) ELEKTRODE .....	24
1.2.1.5. ELEKTRODE S METALNIM KONTAKTOM ILI (SVE) ČVRSTE ELEKTRODE.....	25
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	27
2.1. OPREMA I REAGENSI.....	28
2.2. PRIPRAVA OTOPINA ZA RAD .....	29
2.3. POSTUPAK RADA .....	31
3. REZULTATI I RASPRAVA .....	34
4. ZAKLJUČAK .....	46
5. LITERATURA.....	48

## UVOD

Ionsko-selektivne elektrode klasificirane su kao potenciometrijski kemijski senzori budući da se na površini elektrode odvija selektivna kemijska reakcija koja stvara međufazni (interfacijalni) potencijal. Prepoznavanje vrsta postiže se potenciometrijskim kemijskim sensorom, reakcijom kemijske ravnoteže na površini senzora. Potenciometrijski kemijski senzori koriste razvoj električnog potencijala na površini čvrstog materijala kad se stave u otopinu koja sadrži ione koji se mogu razmjenjivati s površinom. Prema tome, površina mora sadržavati komponentu koja će kemijski i reverzibilno reagirati s analitom.<sup>1,2</sup>

Općenito, željezo je esencijalni mineral. "Glavni razlog zbog kojeg to trebamo je taj što pomaže u transportu kisika kroz cijelo tijelo", kaže *Paul Thomas*, EdD, RD, znanstveni savjetnik Nacionalnog instituta za zdravstvo, *Ured prehrambenih dodataka*. Željezo je važna komponenta hemoglobina, supstance u crvenim krvnim stanicama koja dovodi kisik iz pluća kako bi ga transportirala kroz ljudsko tijelo. Hemoglobin predstavlja otprilike dvije trećine željeza u tijelu. Velika važnost predaje se količini željeza koji se nalazi u tijelu čovjeka. Ubrzan rad srca tokom vježbi ili nekih aktivnosti, umor, osjećaj kratkog daha, nedostatak energije kod uobičajenih aktivnosti, upala kože ili zubnog mesa samo su neki od simptoma koji se mogu javiti uslijed smanjene količine hemoglobina u krvi. Ako ljudski organizam ne posjeduje dovoljnu količinu željeza, tako tijelo ne može ni stvoriti dovoljno zdravih crvenih krvnih stanica. Manjak crvenih krvnih zrnaca naziva se anemijom. Nekoliko zdravstvenih stanja je povezano s visokom razinom željeza u krvi. Jedno od njih je hemokromatoza. To je genetski poremećaj tijekom kojega se višak željeza nakuplja u jetri, srcu i drugim vitalnim organima. Sve to može uzrokovati ozbiljna oštećenja jer povišena razina željeza u krvi potiče stvaranje slobodnih radikala. Upravo zbog navedenih anomalija ljudskog organizma uzrokovanih prekomjernom ili preniskom koncentracijom željeza, potrebno je razviti senzore koji će moći detektirati istu na brz i jednostavan način.<sup>3</sup>

Općenito, potenciometrijska metoda određivanja predstavlja metodu kemijske analize zasnovane na mjerenju potencijala pogodne elektrode uronjene u ćeliju koja sadrži referentnu elektrodu, dvospojnu Ag/AgCl elektrodu, te radnu elektrodu koja u ovom slučaju stoji pod kutom od  $45^\circ$  i na svom kraju sadrži membranu koja se ispituje. Tako se instrumentom mjeri razlika potencijala između te dvije elektrode i na taj način dobije odziv. Većina metoda je skupa, zahtijevaju predtretman uzorka, stručno osoblje, što poskupljuje cijeli proces analize. S druge strane, poteciometrijske metode su jednostavne za rukovanje, relativno jeftine, imaju široko mjerno područje, osjetljivost i pogodne za kontinuirano praćenje kemijskih vrsta.<sup>2</sup>



## ***1. OPĆI DIO***

## 1.1. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija (potencijal + metrija) je elektroanalitička metoda u kojoj se, kao što se iz samog naziva može naslutiti, mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijskog članka uz ravnotežne uvijete. Ova metoda omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te aktiviteta, odnosno koncentracija i koeficijenta aktiviteta velikog broja ionskih otopina uz uvjet da su reakcije na elektrodama reverzibilne.<sup>4</sup> Potenciometrija se definira i kao metoda elektrokemijske analize koja se osniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene ionske vrste s kojom je ona u aktivnom, reverzibilnom kontaktu u ispitnoj otopini.<sup>5</sup> Elektrokemiji pripadaju i mnogobrojne elektroanalitičke tehnike kao što je elektroanaliza (elektro + analiza), skup vrlo točnih i osjetljivih analitičkih tehnika koje na temelju elektrokemijskih mjerenja daju analitički signal što omogućuje kvantitativnu kemijsku analizu, a daju i podatke o ionskoj aktivnosti i oksidacijskom stanju elemenata. To su tehnike koje se osnivaju na elektrodnim reakcijama (potenciometrija; kulometrija; elektrogravimetrija; polarografija; voltometrija), ali i druge neelektrodne tehnike kao što je konduktometrija.<sup>5</sup>

Nadalje, za potenciometrijska mjerenja potrebno je imati elektrokemijsku ćeliju koja sadrži referentnu elektrodu i radnu (indikatorsku) elektrodu te analit. Potencijal referentne elektrode je točno određen, jer ne ovisi o koncentraciji analita odnosno aktivnih molekulskih vrsta niti o koncentraciji drugih iona u otopini, zbog toga se ne mijenja tijekom mjerenja. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu (koncentraciji) analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji daje visoko selektivan odziv na ispitivane ione.<sup>4</sup>

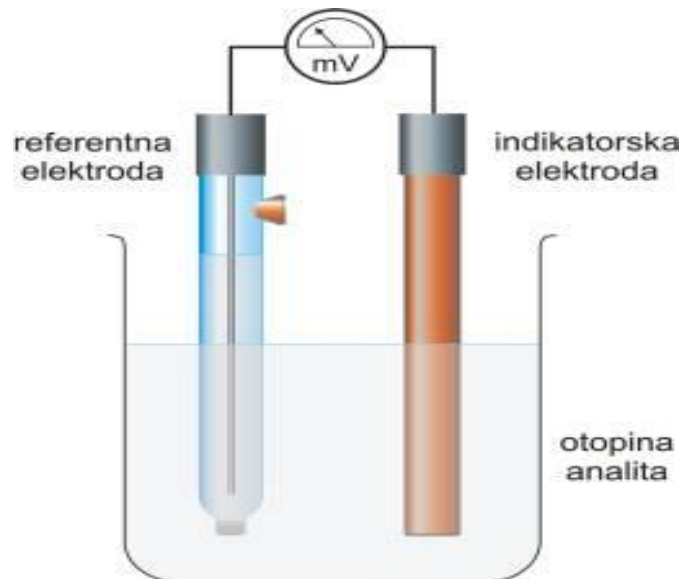
Za bilo kakvo elektrokemijsko mjerenje dogovoreno je da je potencijal referentne elektrode 0,000 V pri svim temperaturama, a uzrok tome je što se laboratorijskim eksperimentom mogu odrediti samo naponi članaka. Druga elektroda, indikatorska ili radna elektroda, na svom kraju sadrži ispitivanu membranu čija površina razvija potencijal u kontaktu s analitom. Dakle, razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu.

Napon članka može se prikazati jednačbom:

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

Kontaktni potencijal ( $E_{\text{kon}}$ ) nastaje na granici između dviju tekućina koje stvaraju elektrolitni most. Pri izvođenju potenciometrijske analize potrebno je izmjeriti napon članka, korigirati ga za potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal te iz potencijala indikatorske elektrode izračunati koncentraciju analita.<sup>6</sup> Navedene elektrode moraju biti uronjene u elektrokemijsku ćeliju s poznatim elektrolitom, što predstavlja elektrokemijski članak (*Slika 1.*) Jedan jednostavni članak se može opisati na sljedeći način:

*referentna elektroda / elektrolitni most / otopina analita / indikatorska elektroda*



*Slika 1. Ćelija sa elektrodnim parom<sup>6</sup>*

Općenito, elektroda u elektrokemiji, predstavlja višefazni sustav u kojem se uspostavlja oksido-redukcijska ravnoteža između faze s elektronskom vodljivošću i faze s ionskom vodljivošću (otopine elektrolita). Ravnotežni redoks sustav najčešće se koristi u obliku metala uronjenog u otopinu svoje soli. Metal je reducirani oblik, a metalni su ioni u otopini oksidirani oblik elektrode. Metalni ioni iz kristalne rešetke posjeduju tendenciju za prelazak u otopinu, a ioni iz otopine težiti će tomu da priđu u rešetku.<sup>7</sup>

Ako metal lakše prelazi u ionsko stanje, lakše otpušta elektrone, to će njegov elektrodni potencijal uspoređujući s otopinom, biti negativniji. Također su poznate i elektrode u kojima metal ne predstavlja reducirani oblik. Glavna podjela elektroda je na referentne i indikatorske. Pored te podjele postoji niz manjih podjela koje su opisane u nastavku ovoga rada.<sup>7</sup>

Nadalje, razliku potencijala između elektroda mjerimo sa osjetljivim mjernim uređajima potenciometara i voltmetara s velikom ulaznom impedancijom, a nazivaju se tzv. pH-metri odnosno pIon-metari. Navedeni mjerni uređaji omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju.<sup>4</sup>

Dodavanjem otopine, koja sadrži molekulsku vrstu koja s određivanom tvari kemijski reagira, u elektrokemijsku ćeliju govorimo o potenciometrijskoj titraciji. Temeljni princip ove metode je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom gdje nagla (skokovita) promjena potencijala indikatorske elektrode određuje završnu točku titracije. Instrumentalno određivanje završne točke ima prednosti u odnosu na korištenje indikatora. Titracijska krivulja ima karakterističan sigmoidalni oblik. Onaj dio krivulje pri čemu je promjena potencijala maksimalna predstavlja ekvivalentnu točku titracije. Zapisuje se promjena potencijala indikatorske elektrode u odnosu prema volumenu dodanoga titransa.<sup>4,6</sup>

### 1.1.1. REFERENTNE ELEKTRODE

Kod referentne elektrode kao što je prethodno navedeno, točno je poznat potencijal te isto tako da je ova vrsta elektrode neovisna o koncentraciji analita. Kako bi se referentna elektroda mogla nazvati idealnom mora poštivati sljedeće:

- imati pozitivan i stalan potencijal, neovisan o sastavu otopine,
- jednostavna izvedba,
- potencijal mora ostati isti pri prolazu malih struja.

Za univerzalnu referentnu elektrodu navodi se standardna vodikova elektroda (SVE). Budući da je izvedba standardne vodikove elektrode zahtjevna, a njena primjena u radu složena, češće se kao referentne elektrode koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda.

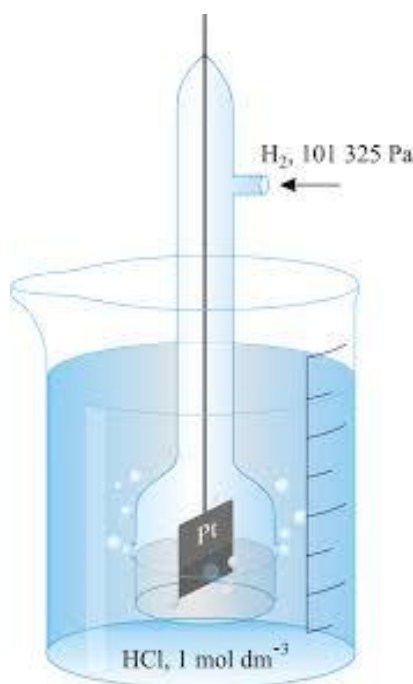
Danas se u modernijim se laboratorijima koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode (*Slika 2.*) pod nazivom dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode, DJRE). Budući da se ćelija sa srebrenom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida nalazi u unutrašnjem dijelu tijela elektrode, elektroda kao takva ima veće prednosti. Također tome doprinosi i činjenica da je ćelija s vanjskom otopinom povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit, a on je pak u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta koji se često naziva „frita“. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi „solni most“ između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Na taj način se osigurava nemogućnost onečišćenja unutrašnje otopine referentne elektrode s ionima iz ispitivane otopine.<sup>1</sup>



*Slika 2.* Dvospojna referentna elektroda<sup>7</sup>

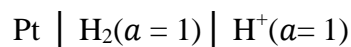
### 1.1.1.1. STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA (SVE)

SVE elektroda (Slika 3.) se definira kao elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali svih ostalih elektroda. Definira se i kao elektroda pomoću koje se kontrolira vanjski napon kojeg dovodimo na radnu elektrodu. Standardnu vodikovu elektrodu čini pločica platinirane platine (spužvaste platine) uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta 1, pri čemu se ukroz otopinu propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Ukoliko je jedna od elektroda stadardna vodikova elektroda, slijedi da je standardni potencijal neke elektrode definiran kao standardna elektromotorna sila članka. Elektrodni potencijal definiran je kao redukcijski potencijal, što bi značilo da se on definira kao električni potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao katoda (proces redukcije), a standardna vodikova elektroda ( $E = 0,000 \text{ V}$ ) kao anoda (proces oksidacije).

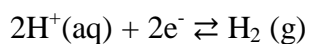


Slika 3. Standardna vodikova elektroda<sup>1</sup>

Standardna vodikova elektroda:



Reakcija na elektrodi u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati na sljedeći način:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}_2)}{a^2(\text{H}^+)}$$

U slučaju kada bi se vrijednosti  $R$  (opća plinska konstanta),  $T$  (temperatura) i  $F$  (Faraday-eva konstanta) smatrali kao vrijednosti uvijek istog iznosa, tj. konstantni, izraz se može zapisati na način:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \ln \frac{a(\text{H}_2)}{a^2(\text{H}^+)}$$

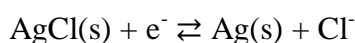
### 1.1.1.2. SREBRO/SREBROV KLORID ELEKTRODA

Srebro/srebrov klorid elektroda se sastoji od srebrene žice, prekrivene tankim slojem srebrova klorida, uronjena u otopinu kalijevog klorida (*Slika 4.*) čija je koncentracija poznata, zasićenu srebrovim kloridom. Spomenuta elektroda jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid iznosi 0,199 V u zasićenoj otopini srebrovog klorida i pri temperaturi od 25°C. Njen potencijal je također temperaturno i koncentracijski ovisan.

Elektroda srebro/srebrov klorid:



Elektrodna reakcija u polučlanku je:

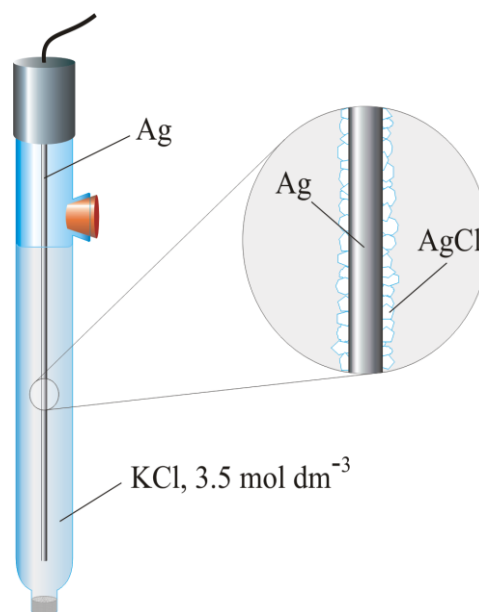


A potencijal se može prikazati:

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

Odnosno:

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

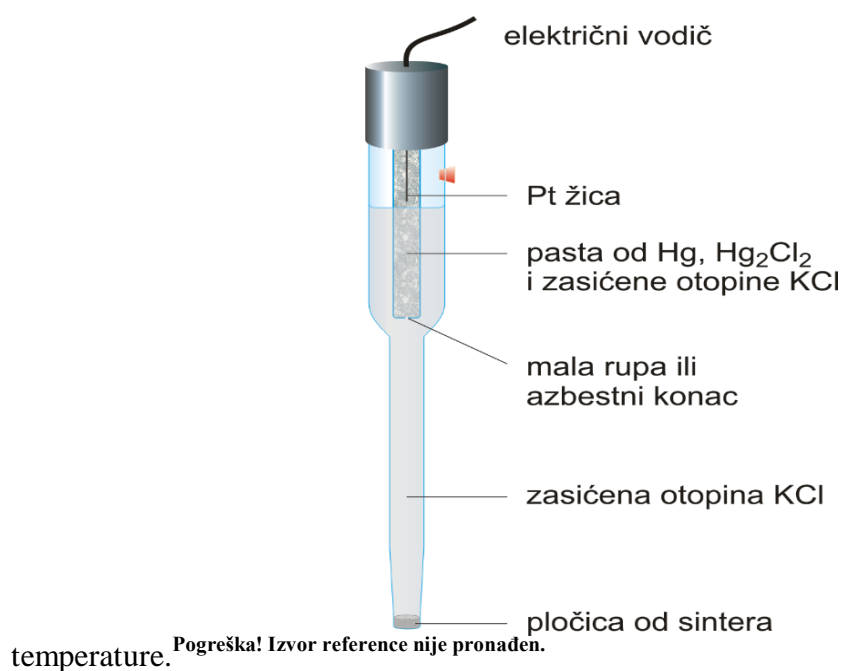


*Slika 4.* Srebro/Srebrov klorid elektroda<sup>6</sup>

### 1.1.1.3. KALOMELOVA ELEKTRODA

Kalomelova elektroda (zasićena kalomelova elektroda-SCE) je referentna elektroda u čijoj se unutrašnjoj cijevi nalazi pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalni naziv za živin (I) klorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) i otopine kalijevog klorida u koju je uronjena platinska žica (Slika 5.). Spomenuta pasta je pomoću malog otvora na dnu, spojena s otopinom kalijevog klorida u vanjskoj cijevi. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko pločice izrađene od sinteriranog stakla, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve.<sup>1</sup> Najčešće se koristi kao referentna elektroda zato što ju je lako pripremiti kako bi imala točno poznat potencijal.<sup>7</sup> Međutim, često se umjesto kalomelove elektrode koristi srebro/srebrov klorid elektroda.<sup>2</sup>

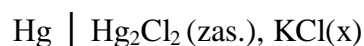
Zasićena kalomelova elektroda ima potencijal 0,244 V pri 25°C. Jedini nedostatak ove elektrode je veliki temperaturni koeficijent promjene potencijala. Isti nedostatak bitan je čimbenik ukoliko se prilikom mjerenja događaju veće promjene



Slika 5. Kalomelova elektroda<sup>6</sup>

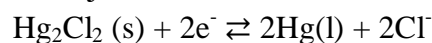


Kalomelova elektroda može se zapisati kao:



gdje vrijedi da x predstavlja koncentraciju KCl u otopini.

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati:

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

$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log a_{\text{Cl}^-}^2$$

SCE se koristi u mjerenju pH, cikličkoj voltametriji i općoj vodenoj elektrokemiji. Ova elektroda i referentna elektroda srebro/srebrov klorid djeluju na isti način. U obje elektrode se aktivnost metalnog iona fiksira topljivošću soli metala.<sup>1,2</sup>

Kalomel elektroda sadrži živu, što predstavlja mnogo veću opasnost po zdravlje s obzirom na srebro, metal koji se koristi u Ag/AgCl elektrodi.<sup>2</sup>

Zasićena kalomelova elektroda može se podijeliti:

- 1) komercijalna
- 2) elektroda veće površine, koja se može termostatirati

### 1.2.1. INDIKATORSKE ELEKTRODE

Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji razvrstavaju se prema razlici u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina, a ta razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Posljedica spomenute pojave je razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a sukladno tome i razlike potencijala između elektrode i otopine s kojom je u kontaktu. Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv (reproducibilan) odziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita.<sup>1</sup>

Razlikuju se dvije kategorije indikatorskih elektroda:

- a) kovinske(metalne) elektrode
- b) selektivne (membranske) elektrode

Kod kovinskih elektroda uslijed redoks-reakcije na elektrodi, dolazi do razlike potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina.<sup>1</sup>

Kod membranskih elektroda potencijal elektrode dolazi kao posljedica promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili nekim drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.<sup>1</sup>

#### 1.2.1.1. METALNE (KOVINSKE) ELEKTRODE

Kod kovinskih elektroda kao što je već spomenuto razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi.<sup>8</sup> Metalne (kovinske) elektrode se u potenciometriji koriste u različitim oblicima kao što su štapići, metalna žica, pločica, disk, te mogu biti utaljene ili zalijepljene u staklo ili plastiku. Učinkovitost elektrode ovisi o stanju metalne površine, zato prije svake upotrebe elektrodu treba očistiti. Čišćenje se vrši brzim i kratkim umakanjem u dušičnu kiselinu ili temeljitim ispiranjem pomoću destilirane vode, ali se također mogu čistiti i elektrolizom.<sup>4</sup>

Kovinske indikatorske elektrode se uglavnom razvrstavaju kao: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda i inertne redoks elektrode.

## 1) ELEKTRODE I. REDA

Elektrode I. reda pripadaju čistim kovinama koje su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Primjerice, ravnoteža između kovine M i njezina kationa  $M^{n+}$  je:



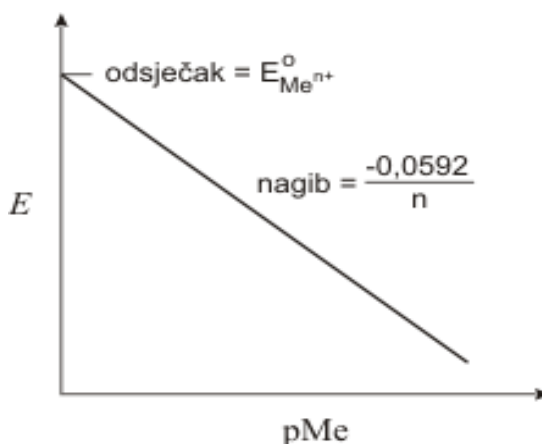
Potencijal reverzibilne metalne elektrode dat je Nernstovim izrazom kod 25°C:

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{n+}}^{\circ} + \frac{0,059V}{n} \log a_{M^{n+}}$$

Ako se u jednadžbi umjesto  $a_{M^{n+}}$  uvrsti koncentracija  $[M^{n+}]$  govori se o razrijeđenim otopinama pa će jednadžba glasiti:

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{n+}}^{\circ} - \frac{0,059 V}{n} pM$$

Promatrajući jednadžbu vidljivo je da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Ovisnost koncentracije o potencijalu prikazana je grafički (*Slika 6.*). Kod nekih kovina postoji mogućnost da nagib često odstupa od idealnog što se može pripisati deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.<sup>6</sup>

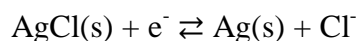


*Slika 6.* Graf ovisnosti koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda<sup>6</sup>

## 2) ELEKTRODE II. REDA

Metalne (kovinske) elektrode se ne upotrebljavaju samo kao indikatorske elektrode za svoje vlastite katione, već i za određivanje aniona koji s kationom kovine stvaraju teško topljive taloge, odnosno stabilne komplekse. Srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.<sup>6</sup> Elektrode koje se koriste za mjerenje aniona nazivaju se elektrodama II. reda i koriste se u taložnoj potencijometriji.

Tako se ravnotežna reakcija primjerice može prikazati kao:



A potencijal elektrode prema Nernstovoj jednadžbi glasi će:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059\text{V} \log a_{\text{Ag}^+}$$

Ako je srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu srebrovog klorida, tada je aktivitet kloridnog iona jednak jedan. Aktiviteti čistog srebra i srebrova klorida, prema definiciji, iznose jedan, dok se aktivitet srebrovih iona prikazuje:

( za uvjet  $E_{\text{AgCl}}^\circ = 0.222 \text{ V}$  )

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

Slijedi:

$$E_{\text{ind}} = E_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^\circ + 0,0592 \log \frac{K_{\text{sp}}^\circ}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{ind}} = E_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}}^\circ + 0,0592 \log K_{\text{sp}}^\circ - 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

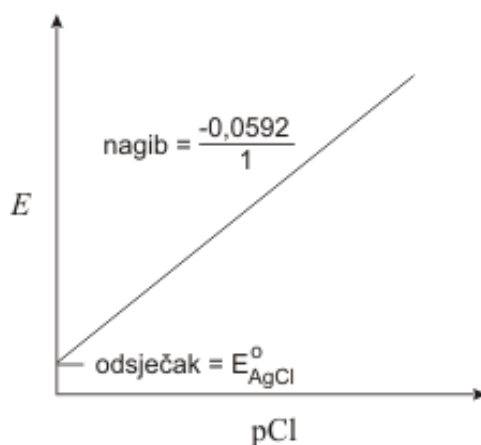
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag(s)}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{\text{ind}} = E_{\frac{\text{AgCl}}{\text{Ag}}}^\circ - 0,0592 \log [\text{Cl}^-]$$

Stoga krajnji oblik jednadžbe glasi:

$$E_{ind} = 0,222 + 0,0592 \times pCl$$

Ako se navedeno prikaže u grafu (Slika 7.) može se dobiti sljedeće:

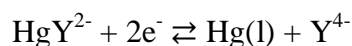


Slika 7. Ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda<sup>6</sup>

Tako dakle u otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrena elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.<sup>4</sup>

Primjenom elektroda II. reda nije nužno da otopina elektrokemijske ćelije bude potpuno zasićena teško topljivom soli. Veća važnost se predaje zasićenju otopine uz površinu indikatorske elektrode. To se postiže nanošenjem sloja teško topljive soli na aktivnu površinu elektrode.<sup>4</sup>

Kovinske se elektrode rabe za određivanje aktiviteta aniona s kojima metalni ion elektrode tvori stabilni, topljivi kompleks, tako za drugi primjer možemo uzeti živu. Živa služi kao indikatorska elektroda II. reda za anion (etilendiamintetraoctene kiseline) EDTA( $Y^{4-}$ ). Kada se  $HgY^{2-}$  u manjoj količini doda otopini koja sadrži anione  $Y^{4-}$ , polureakcija se može prikazati<sup>4,1</sup>:



Pri čemu je  $E^{\circ}(HgY^{2-}) = 0,21 \text{ V}$ . Potencijal elektrode može se izraziti:

$$E_{ind} = 0,21V - \frac{0,0592V}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

Budući da je konstanta stabilnosti  $\text{HgY}^{2-}$  kompleksa velika, koncentracija kompleksa ostaje konstantna u širokom području koncentracija  $\text{Y}^{4-}$  te se Nernstova jednadžba može napisati:

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2} \log[\text{Y}^{4-}] = K - \frac{0,0592}{2} \text{pY}$$

pri čemu vrijedi da je:

$$K = 0,21V - \frac{0,059V}{2} \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

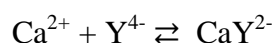
Uz navedene uvjete živina elektroda jest elektroda drugog reda za ione  $\text{Y}^{4-}$ .

### 3) ELEKTRODE III. REDA

Elektrode trećeg reda definiraju se kao metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, međutim taj kation ne može biti kation metala od kojeg je pripravljena elektroda. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona, dok je koncentracija zajedničkog aniona u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa.<sup>6</sup>

Živina elektroda služi također kao elektroda trećeg reda, za mjerenje aktiviteta  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  iona. To su kationi koji s  $\text{Y}^{4-}$  tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od  $\text{HgY}^{2-}$  kompleksa.<sup>4,1</sup>

Naime, dodamo li otopini koja sadrži  $\text{Ca}^{2+}$  malu količinu  $\text{Y}^{4-}$  iona i  $\text{HgY}^{2-}$  kompleksa, aktivitet  $\text{Y}^{4-}$  iona ovisit će o aktivitetu u otopini prisutnih  $\text{Ca}^{2+}$  iona i o konstanti ravnoteže reakcije nastajanja kompleksa<sup>1</sup>:



Tako zapisujemo standardnu konstantu ravnoteže:

$$K_{\text{CaY}^{2-}}^{\circ} = \frac{a_{\text{CaY}^{2-}}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Y}^{4-}}}$$

Kada je koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  mnogo veća od koncentracije dodanoga  $\text{Y}^{4-}$ , tada je koncentracija stabilnih kompleksnih specija  $\text{CaY}^{2-}$  i  $\text{HgY}^{2-}$  praktično konstantna. U tom slučaju potencijal živine elektrode ovisi samo o aktivitetu  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini prema relaciji:

$$E = K - \frac{0,059V}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Ca}^{2+}}}$$

Ove su elektrode vrlo tromе i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se uspostavi stabilan potencijal.<sup>6</sup>

U svim metalnim elektrodama do sada nabrojanih, njihov potencijal proizlazi iz redoks-reakcije koja se odvija na samoj elektrodi.<sup>1</sup>

#### 4) INERTNE ELEKTRODE

Inertna elektroda je ona elektroda koja služi samo kao izvor elektrona te ne sudjeluje u elektrodnoj reakciji. Međutim, inertna priroda elektrode ponekad se može dovesti u pitanje. Dok s jedne strane elektroda ne sudjeluje u reakciji kao reaktant ili produkt, ona može djelovati kao elektrokatalizator.<sup>9</sup> Najčešći metali koji se upotrebljavaju kod inertnih metalnih elektroda za redoks-sustav su platina, zlato i paladij te ugljik koji pokazuju odziv na potencijal redoks-sustava s kojim su u dodiru. Njihov standardni potencijal je jako pozitivan, te uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks-sustava u otopini.<sup>6</sup>

Primjerice, potencijal platinske elektrode uronjene u otopinu koja sadrži cerij (III) i cerij (IV) je:

$$E_{ind} = E_{\text{Ce(IV)}}^{\circ} - 0,059V \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Inertne metalne elektrode koriste se isključivo pri izvođenju redoks-potenciometrijske titracije. Takve elektrode su vodikova i kinhidronska elektroda koja se koristi za određivanje aktiviteta vodikovih iona u otopini.<sup>4</sup>

### 1.2.1.2. IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE (ISE)

Ionsko-selektivne elektrode se smatraju predstavnicima senzora temeljenih na potenciometrijskim, amperometrijskim i konduktometrijskim metodama. Budući da su indikatorske elektrode, reagiraju na aktivitet određenog iona u otopini, odnosno njihov potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji.<sup>5</sup>

Odlikuje ih potencijal elektrode koji proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.<sup>1</sup> Ako se pretpostavi granična površina između dviju elektrolitnih faza, a da kroz nju može prolaziti samo jedna ionska vrsta, tada se na samoj graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala ukoliko se uzme u obzir ovisnost o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne odnosno druge strane na samoj graničnoj površini. Pretpostavlja se k tome da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane. Kao posljedicu toga dobiti će se razlika potencijala na membrani ( $E_m$ ) pri kojoj će se uspostaviti dinamička ravnoteža na graničnoj površini.<sup>1</sup>

Ova pojava može se prikazati formulom:

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

Pri čemu je:  $a_j$  - aktivitet iona na jednoj strani membrane;  $a_{ir}$  – aktivitet iona na drugoj strani membran

Pretpostavi se da je  $a_{ir}$  konstantan pa formula glasi:

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

Ako vrijedi sljedeće:

$$K = -\frac{RT}{z_j F} \ln a_{ir}$$

Tako dakle, potencijal membrane prikazuje se istom relacijom kao i za redoks-sustav iako je način uspostavljenja potencijala različit, odnosno na membrani potencijal



nastaje zamjenom iona, dok na metalnoj elektrodi nastaje zbog redoks reakcije gdje sudjeluju i elektroni.<sup>4</sup>

Ionsko-selektivne elektrode jako su dobro i relativno brzo prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog jednostavnosti, ekonomičnosti i pouzdanosti, a okrunjene su primjenom i važnom ulogom smanjenja troškova i vremena analize. Također su dobile odliku brzog odziva i širokog koncentracijskog područja mjerenja. Ionsko-selektivne elektrode ne zahtijevaju predtretman uzorka, a k tome su inertne prema fizikalnim svojstvima uzorka.<sup>2</sup>

Upravo ISE posjeduje sve karakteristike koje jedan kemijski senzor mora imati, a one su sljedeće<sup>2</sup>:

- brz odziv,
- rad kroz duži vremenski period,
- pretvaranje kemijske veličine u električni signal,
- reakcija samo na jednu specifičnu kemijsku vrstu,
- mala veličina,
- niska cijena,
- visoka osjetljivost (što daje mogućnost određivanja niske koncentracije analita).

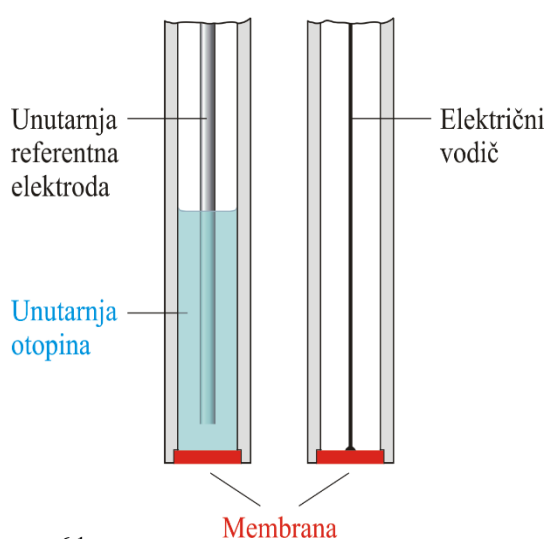
ISE se u osnovi mogu podijeliti u dvije osnovne grupe, ovisno o tome je li membrana u tekućem ili krutom agregatnom stanju. Međutim ipak ovakva podjela nije praktična, pa je IUPAC preporučio klasifikaciju ionsko-selektivnih elektroda s obzirom na tip, prirodu i sastav selektivne membrane, njenog elektroaktivnog materijala i načina izvedbe unutarnjeg kontakta.<sup>2</sup>

Primarne ionsko-selektivne elektrode mogu se podijeliti na:

- elektrode s kristalnom membranom (homogene i heterogene membrane)
- elektrode s nekristalnom membranom (staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenosiocem)

### 1.2.1.2.1. ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM

Navedena elektroda, prikazana na slici (*Slika 8.*), se sastoji od kristalne membrane koja sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost spomenute membrane ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koje čine membranu. Nastali potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode su selektivne na



ione sadržane u membrane.<sup>6,1</sup>

Elektrode s kristalnom membranom mogu biti elektrode s homogenom membranom i heterogenom membranom.

#### Homogene membrane

Kod homogenih membrana kristalna tvar je načinjena od jednog spoja ili pak iz homogene smjese spojeva (npr.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ) te se najčešće izrađuju kao pločice monokristala ili polikristalne prešane pločice debljine  $\approx 3$  mm. E. Pungor i K. Toth predložili su da se ovaj tip membrane stavi pod naziv kristalnih ionsko-selektivnih elektroda, zbog njihovog elektrokemijskog ponašanja koje se može objasniti pomoću ravnoteže na granici faza i konstante produkta topljivosti. Membrane se najviše izrađuju od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna. Upravo ovakav tip elektrode je korišten prilikom eksperimentalnog rada.<sup>2</sup>

Tako su primjenom homogenih čvrstih membrana izrađene ionsko-selektivne elektrode za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ .

Stanje ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane uzrok je pojavi potencijala kristalnih membranskih elektroda. Iz toga slijedi da su te elektrode selektivne na ione sadržane u kristalu membrane.<sup>1,2</sup>

Danas se najčešće koriste ionsko-selektivne elektrode u kombiniranoj izvedbi, odnosno u istoj elektrodi se nalaze indikatorska i referentna elektroda što olakšava eksperimentalni i praktični rad.<sup>2</sup>

### Heterogene membrane

Kod kristalnih elektroda sa heterogenom membranom, aktivna tvar, odnosno kristalna krutina je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosaču. Kao nosivi materijali upotrebljavaju se silikonske gume ili polimerni materijali na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana. Membrane se pripremaju miješanjem i prešanjem aktivne tvari i inaktivnog nosača u pločice debljine oko 5 mm. Nakon što se postigne određena tvdroća, membrane se dalje lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontak se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitske otopine i unutrašnje referentne elektrode.<sup>1</sup>

Elektrode se prije same upotrebe moraju kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne, odnosno moraju se postići zadovoljavajući određeni uvjeti prikladni za daljnju uporabu.

### 1.2.1.2.2. ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM

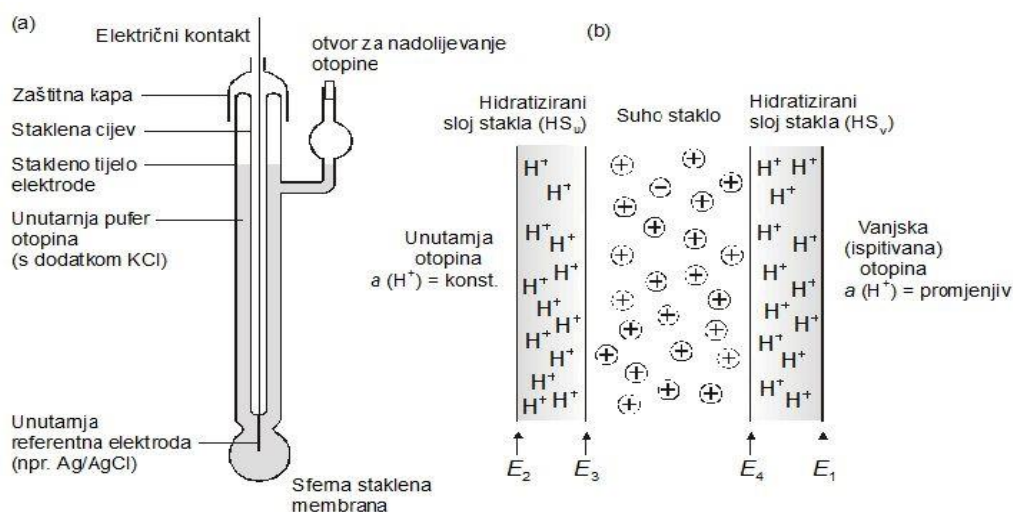
Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene kemijske vrste kao aktivne komponente membrana u inaktivnom nosaču. Inaktivni nosač membrane je matrica koja može biti makroporozna (npr. poli (propilen karbonat) filter) ili mikroporozan (primjerice staklo, PVC).<sup>2</sup> Za ovu elektrodu najpoznatiji primjer je staklena elektroda za mjerenje pH.

*Staklena elektroda* jedna je od prvih membranskih elektroda 20-og stoljeća. Čini ju elektroda Ag/AgCl u otopini klorovodične kiseline konstantne vrijednosti pH vrijednosti., a sve to zajedno nalazi se unutar posudice tankih staklenih stijenki (Slika 9.). Kako bi odredili pH potrebno je navedenu elektrodu spojiti sa nekom referentnom elektrodom zbog mjerenja elektromotorne sile članka. Budući da staklene elektrode imaju veliki otpor s njima je moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata – pH-metara.<sup>1</sup> Shematski prikaz ovog članka je:



Pri čemu vrijedi da je  $a_1$  = aktivitet vanjske otopine, koji je ujedno nepoznat, te  $a_2$  = aktivitet unutrašnje otopine koji je konstantan.

Vodljivost u hidratiziranoj staklenoj elektrodi posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona pri čemu vrijedi da natrijevi ioni nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane, dok se protoni gibaju u sloju gela.<sup>1</sup>



Slika 9. a) staklena elektroda i b) presjek kroz staklenu elektrodu<sup>3</sup>

Velika uloga u ovom slučaju se pripisuje koncentraciji vodikovih iona koji se nalaze s obje strane membrane te tako određuju položaj dviju ravnoteža. U slučaju da se položaji međusobno razlikuju, površina na kojoj je stupanj disocijacije veći, biti će negativna u odnosu prema drugoj površini. Kao posljedica toga na membrani se stvara granični potencijal ( $E_b$ ) koji ovisi o odnosu koncentracija vodikovih iona u otopinama. Ova informacija služi kao analitički parametar kod potenciometrijskog određivanja pH-vrijednosti.<sup>1</sup>

Granični potencijal ( $E_b$ ) sastoji se od dvije razlike potencijala koje nastaju na granici faza gel-otopina i predstavlja razliku tih potencijala što je vidljivo na slici 9. Razlika potencijala  $E_2$  određena je aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela, a  $E_1$  aktivitetom vodikovih iona u otopini analita  $a_1$ . Razlika potencijala  $E_1$  može se smatrati mjerom pokretačke sile za reakciju adsorpcije vodikovih iona na površini gela.<sup>1</sup>

Navedeno se može potkrijepiti sljedećom jednačinom:

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

Tako se iz jednačine može zaključiti da je granični potencijal ovisan samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. Kao produkt toga, granični potencijal zapravo definiramo kao mjeru za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini.<sup>1,10</sup>

Ako bi se s obje strane staklene membrane postavile jednake otopine, granični potencijal bi iznosio brojčano nula, međutim to se rijetko događa jer upravo to uzrokuje pojavu asimetričnog potencijala koji se mijenja s vremenom.<sup>1</sup>

Elektrode s mobilnim prenositeljem karakterizira razlika potencijala koja se uspostavlja na dodirnoj površini između ispitivane otopine i tekuće polimerne membrane. Membrana je hidrofobna, viskozna i sadrži mobilnu aktivnu komponentu. Najčešće je smještena između dvije vodene faze: uzorka i unutarne otopine.<sup>2</sup> Ove elektrode nazivaju se još i elektrodama s tekućom membranom. Dijele se na:

- membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac (npr. kvarterna amonijeva sol) kao aktivnu tvar membrane, otopljenu u prikladnom otapalu, osjetljive na promjenu aktiviteta aniona,

- membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac (npr.  $(RO)_2 PO^-$  ili tetra-p-klorfenilborat) otopljen u prikladnom organskom otapalu, kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa,
- membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane (npr. antibiotik valinomicin u difenil–eteru koji gradi kompleks s kalijevim ionom ili visoko selektivni ligand za  $Ca^{2+}$  otopljen u nitrofenil–oktil eteru). Membrane su osjetljive i na katione i na anione,
- membrane s otopljenim hidrofobnim ion-parom (poput tetraalkilamonijeva tetrafenilborata) u polimernoj matrici, kao aktivnom komponentom, koja je selektivna na ione prisutne u otopini.<sup>1,2</sup>

#### 1.2.1.4. SLOŽENE (VIŠESLOJNE) ELEKTRODE

Još se nazivaju i specijalnim ionsko-selektivnim elektrodama. Specijalne ionsko-selektivne elektrode sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine. Ovoj skupini elektroda pripadaju elektrode za plinove i biosenzori.

##### ○ *Elektrode za plinove*

Ova vrsta potenciometrijskih mjernih naprava koristi se za mjerenje koncentracije (ili parcijalnog tlaka)  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $HF$ ,  $H_2S$ , te  $HCN$ .

Elektrode za plinove sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena elektroda), nalazi se tanki film elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji direktno utječu na potencijal elektrode, koji je proporcionalan parcijalnom tlaku mjenjenog plina u uzorku.<sup>1,10</sup>

##### ○ *Biosenzori*

Drugim riječima su enzimске elektrode čiji je princip rada temeljen na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima (biološke tvari) za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je enzim nepokretan. Zbog katalitičkog djelovanja enzima na određenu molekulsku

vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivna.<sup>1,10</sup>

Prva korištena enzimaska elektroda, bila je elektroda za mjerenje mokraćevine (urea) pod djelovanjem enzima ureaze.<sup>2</sup>

#### 1.2.1.5. ELEKTRODE S METALNIM KONTAKTOM ILI (SVE) ČVRSTE ELEKTRODE

Kod navedenih elektroda električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektronskog ili miješanog vodiča (s elektronskom i ionskom vodljivošću), koji zamjenjuje unutarnju referentnu elektrodu. Budući da se težilo tome da se senzor pojednostavni i smanji, došlo je do razvoja senzora sa krutim kristalnim membranama<sup>11</sup>, senzori kod kojih je elektronski vodič presvučen membranskim koktelom<sup>12</sup> (coated wire electrodes - CWE) te elektrode od ugljikove paste (CPE).<sup>13,14</sup>

Elektrode s presvučenom žicom (elektrode presvučene membranskim koktelom) su elektrode gdje se elektroaktivna kemijska vrsta nalazi u tankoj polimernoj matrici kojom je obložen metal, međutim njihova izvedba ima značajne mane. Temeljni nedostatak predstavlja nepotpuno poznavanje tijeka procesa prelaska iz ionske u elektronsku vodljivost između ionski vodljive polimerne membrane i elektronskog vodiča (metala), što se očituje pomakom i nestabilnošću potencijala. Također je ustanovljeno uspostavljanje kisikovog polučlanka na površini metala, čime se objašnjava osjetljivost elektrode na prisutnost kisika u otopini.<sup>2</sup>

Elektrode od ugljikove paste (CPE) su privlačne ionsko-selektivne elektrode zbog svojstava obnovljivosti, stabilnosti odziva i malom omskom otporu. Pasta, koja se sastoji od grafitnog praha disperziranog u nevodljivom mineralnom ulju, miješa se sa elektroaktivnom tvari. Za nosač aktivne tvari uzima se hidrofobni grafitni prah koji je smješten u teflonskoj cijevi. Na otvorenu površinu spomenutog nosača, trljajući se nanosi aktivna tvar (npr. srebrov halogenid i dr.) te tako membranska elektroda postane selektivna za određenu ionsku vrstu. Iako mineralna ulja imaju neke prednosti poput lipofilnosti, elektrokemijske neaktivnosti u ispitivanom

području potencijala, malog tlaka pare, one mogu imati također spojeve koji negativno djeluju na samu detekciju i analizu.<sup>2</sup>

U zamjenu za tekuće matrice poput mineralnih ulja, mogu se koristiti i krute matrice kao što su polimeri. Prednosti ovakvih elektroda se očituju u povećanoj mehaničkoj stabilnosti što produžava radni vijek senzora. Međutim tako komplicira samu izvedbu.<sup>13</sup>

U današnje vrijeme za izradu elektroda od ugljikove paste (CPE) u zamjenu za grafit sve se više koriste ugljikove nanocijevi.<sup>2</sup>

Međutim kako oblik i dizajn elektroda nisu baš pogodni za minijaturizaciju i za uporabu u protočnim analizama ili prijenosnim uređajima došlo je do razvoja elektrokemijskih senzora na temelju sitotiska, koje su ujedno postale i moguće rješenje za komercijalni nedostatak CPE.<sup>2</sup>



## **2. *EKSPERIMENTALNI DIO***

## 2.1. OPREMA I REAGENSI

Oprema korištena prilikom eksperimentalnog rada:

- ✓ Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Excellence, SAD
- ✓ Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- ✓ Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- ✓ Analitička vaga, Mettler, AT 261 ( $\pm 0,1\text{mg}$ ), Švicarska
- ✓ Mikropipete, DragonMed, (100-1000)  $\mu\text{L}$ / (5) mL
- ✓ Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, stakleni štapići
- ✓ Ultrazvučna kupelj, Bandelin Sonorex, Njemačka

Kemikalije i otapala:

- ✓ Željezov nitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ); Kemika, Hrvatska
- ✓ Željezov klorid ( $\text{FeCl}_3$ ); Kemika, Hrvatska
- ✓ Sulfatna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); Kemika, Hrvatska
- ✓ Dušična kiselina ( $\text{HNO}_3$ ); Kemika, Hrvatska

## 2.2. PRIPRAVA OTOPINA ZA RAD

### 2.2.1. Priprava otopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Dakle, za pripravu ove otopine bilo je potrebno pripremiti 2 L otopine dušične kiseline u destiliranoj vodi pri  $\text{pH}=1$  i  $\text{pH}=1,5$ . Zatim je bilo potrebno izračunati masu željezovog nitrata ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) kako bi dobili 0,5 L 0,01 molarne otopine koju treba dalje izvagati na analitičkoj vagi. Nadalje, izvagani uzorak  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  potrebno je otopiti u prethodno pripremljenoj otopini pufera pri  $\text{pH}=1$ . Otapanje je provedeno pomoću ultrazvučne kupelji. Potrebna oprema za rad prikazana je na slici 10.

PRORAČUN:

$$c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 404,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = c \cdot V \cdot M = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 404 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 1,01 \text{ g na } 250 \text{ mL odgovarajućeg "pufera"}$$

Masa dobivena u proračunu otapa se u odgovarajućem puferu u određenom volumenu.



Slika 10. Oprema za pripravu otopine

### 2.2.2. Priprava otopine FeCl<sub>3</sub>

Za pripravu otopine FeCl<sub>3</sub> također je potrebno 2 L otopine ali u ovom slučaju sumporne kiseline (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u destiliranoj vodi pri pH=1 i pH=1,5. Sljedeće je potrebno izračunati koliko je potrebno izvagati FeCl<sub>3</sub> da bismo dobili 0,5 L 0,01M otopine. Zatim se izvagana količina FeCl<sub>3</sub> otopi u prethodno pripremljenoj otopini sumporne kiseline pri pH=1 i pH= 1,5. Prilikom otapanja također je korištena ultrazvučna kupelj.

PRORAČUN:

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

$$V = 500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$$

$$M = 55,845 + 3 \cdot 35,45 = 162,195 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{FeCl}_3) = c \cdot V \cdot M = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 162,195 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{FeCl}_3) = 0,81098 \text{ g}$$

Dakle, potrebno je 0,81098 g željezovog (III) klorida na 0,5 L određenog pufera.

### 2.3. POSTUPAK RADA

U ovom radu provedeno je ispitivanje membrane M1 načinjene od različitih sastojaka u odgovarajućim omjerima. Svaka membrana u svom sastavu ima željezov (III) fosfat ( $\text{FePO}_4$ ), srebrov sulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) i teflon (PTFE).  $\text{FePO}_4$  u ovoj membrani predstavlja aktivni centar. Zahvaljujući njemu, membrana uopće može biti selektivna na željezo iz otopine i na taj način se stvara odziv. Uloga  $\text{Ag}_2\text{S}$  je da provodi električnu energiju i k tome je u čvrstom stanju, dok PTFE, odnosno teflon služi za održavanje čvrstoće membrane te joj povećava otpornost na pucanje.

Dakle, spomenuta membrana je već prethodno bila pripravljena prema sljedećem sastavu:

$(\text{FePO}_4)$	$\text{Ag}_2\text{S}$	PTFE	TLAK PREŠANJA	VRIJEME
1	1	2	5t	2h

Tablica 1. Brojčani omjer sastojaka membrane M1

Ukratko, prethodna priprema membrane zahtijevala je taloženje željezovog(III) fosfata i srebrovog sulfida, nakon čega je slijedilo sušenje i usitnjavanje. Izvagane mase za traženi omjer se usitnjavaju u tarioniku s tučkom kako bi se smanjila veličina čestica i postigla homogenost svih komponenti u membrani. Zatim se usitnjeni prah pomoću kalupa za prešanje prevodi u tabletu. Prešanje traje 2 h pod pritiskom od 5 t, a nakon toga se obrađuje finim brusnim papirom. Kao takva, membrana je spremna za ispitivanje.

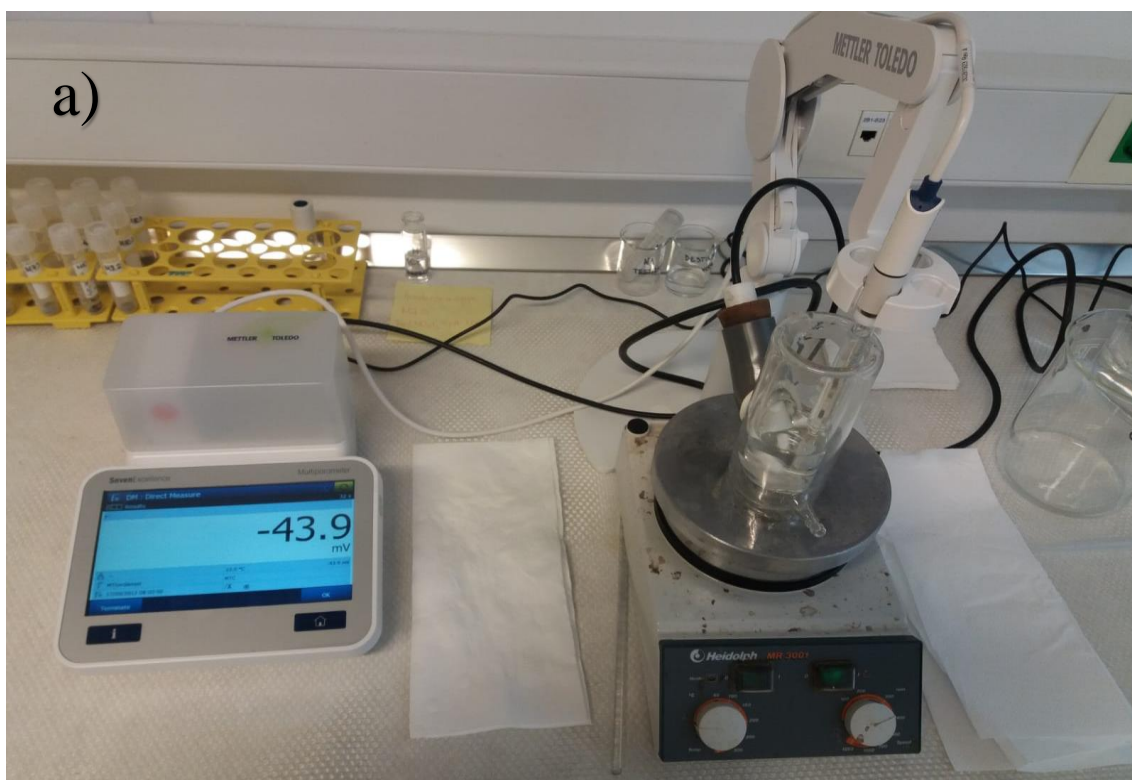
Testiranje je provedeno u otopini  $\text{FeCl}_3$  koja je otopljena u otopini sulfatne kiseline pri  $\text{pH}=1$ , te  $\text{pH}=1,50$  i u otopini  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  koji je pri tome bio otopljen u otopini dušične kiseline također  $\text{pH}=1$  i  $\text{pH}=1,50$ .

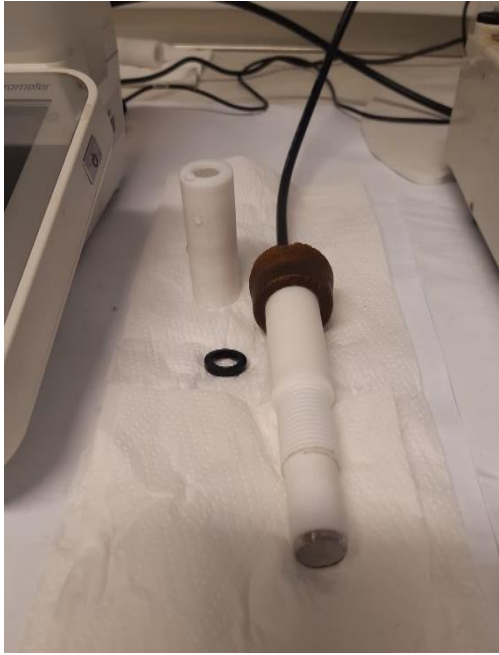
Potrebno je prvo pripremiti 50 mL 0,1M otopine  $\text{FeCl}_3$  ili 50 mL 0,1M otopine  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  koja predstavlja analit. Priređena otopina se postavlja u ćeliju koja se sastoji od referentne i indikatorske (radne) elektrode. Unutar radne elektrode postavljena je membrana koja se ispituje, te je elektroda pod kutom od  $45^\circ$  uronjena u analit. Jako bitno je nakon uranjanja provjeriti postoje li mjehurići na membrani i brtvi elektrode kako ne bi došlo do mogućnosti dobivanja pogrešnih rezultata. Nakon provjere, radna

otopina u reakcijskoj posudi je miješana elektromagnetskom miješalicom s magnetnim štapićem izoliranim teflonom. Naime, potencijali su mjereni pomoću milivoltmetra na kojem se ujedno očitava i vrijeme potrebno za očitavanje potencijala.

S obzirom da je početni volumen otopine analita u ćeliji 50 mL, u svrhu postizanja razrjeđenja početne koncentracije analita na upola manju, iz spomenute otopine je uklonjeno 25 mL te dodano 25 mL pufera u kojem je napravljena i osnovna otopina. Tako se dakle ispitivanje provodi metodom slijednog razrjeđenja gdje se pomoću mikropipete uklanja 25 mL otopine u kojoj se izvršilo početno mjerenje, odvaja u čašu za otpad te dodaje 25 mL odabranog pufera, upravo pripremljene otopine HNO<sub>3</sub> u slučaju testiranja otopine Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ili H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u slučaju testiranja otopine FeCl<sub>3</sub>. Tako se svakim narednim razrjeđenjem i mjerenjem smanjuje koncentracija c(Fe<sup>3+</sup>) za pola dok ukupni volumen analita ostaje nepromijenjen. Proces je promatran cijelo vrijeme mjerenja te je vrijednost potencijala zabilježena nakon svakog razrjeđenja. Razrjeđenja su provedena pri istim pH vrijednostima u kojima je pripravljena startna otopina.

Mjerenje je provedeno pri sobnoj temperaturi.





*Slika 11. a) Aparatura za potenciometriju b) Tijelo elektrode u koju se postavlja membrana za ispitivanje c) čaša za otpad i čaša za pufer kojim razrjeđujemo, mikropipeta*

### **3. *REZULTATI I RASPRAVA***

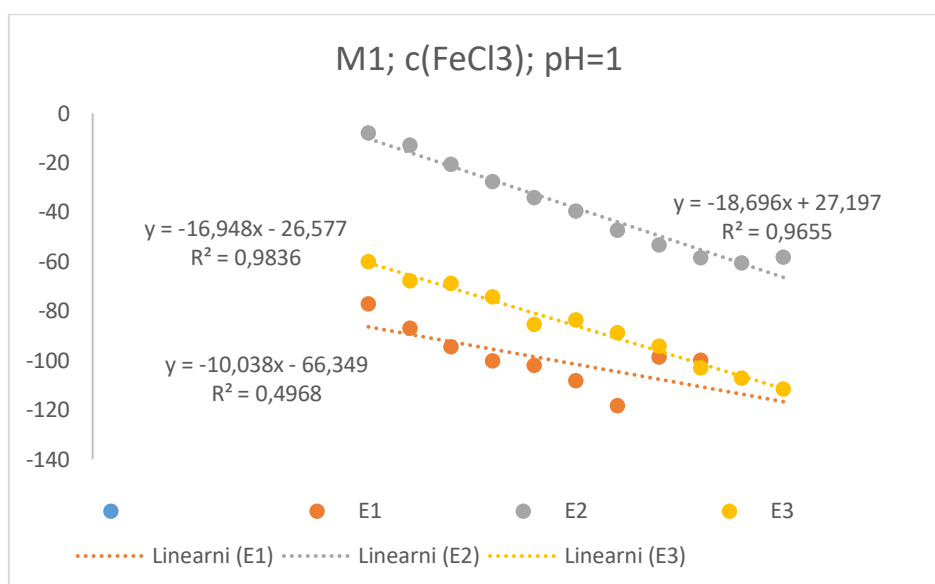


Rezultati potenciometrijskog mjerenja membrane M1 na odziv željezovih(III) kationa u otopini FeCl<sub>3</sub> pri pH=1 prikazani su tablično u tablici 2, te grafički na slikama 12. i 13.

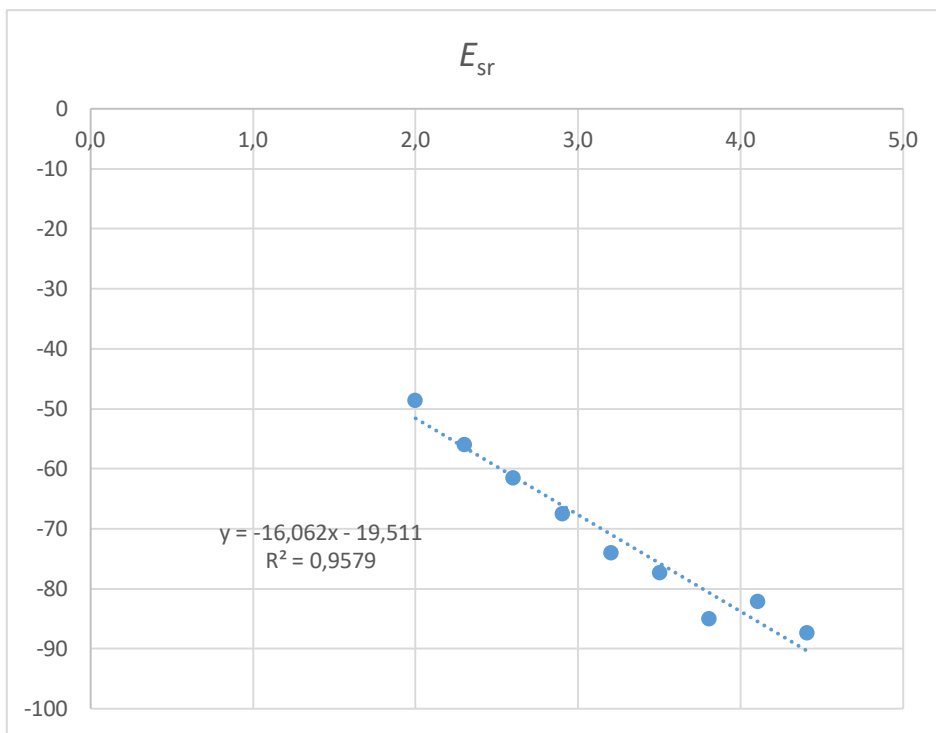
Tablica 2. Potenciometrijsko mjerenje homogene membrane M1 na odziv željezovih(III) kationa pri vrijednosti pH=1 (M1; c(FeCl<sub>3</sub>)=10<sup>-2</sup>)

Redni broj	c(Fe <sup>3+</sup> )	p(Fe)	E <sub>1</sub> /mV	t/s	E <sub>2</sub> /mV	t/s	E <sub>3</sub> /mV	t/s	E <sub>sr</sub>
1	0,01	2,0	-77,3	346	-8,1	74	-60,1	169	-48,5
2	0,005	2,3	-87,0	188	-12,9	154	-67,9	91	-55,93
3	0,0025	2,6	-94,7	228	-20,8	157	-69,0	87	-61,5
4	0,00125	2,9	-100,2	199	-27,7	66	-74,3	90	-67,4
5	0,000625	3,2	-102,1	106	-34,3	145	-85,4	225	-73,93
6	0,000313	3,5	-108,3	637	-39,7	169	-83,8	65	-77,27
7	0,000156	3,8	-118,3	83	-47,5	155	-88,9	114	-84,9
8	7,81E-05	4,1	-98,6	101	-53,3	39	-94,4	40	-82,1
9	3,91E-05	4,4	-100,1	116	-58,6	40	-103,0	233	-87,23
10	1,95E-05	4,7			-60,6	94	-107,4	484	
11	9,77E-06	5,0			-58,2	230	-111,6	42	
12							-104,8	216	
13							-110,3	102	

E<sub>sr</sub> → aritmetička sredina potencijala; (E<sub>1</sub>+E<sub>2</sub>+E<sub>3</sub>)/3



Slika 12. Grafički prikaz membrane M1; c(FeCl<sub>3</sub>); pH=1

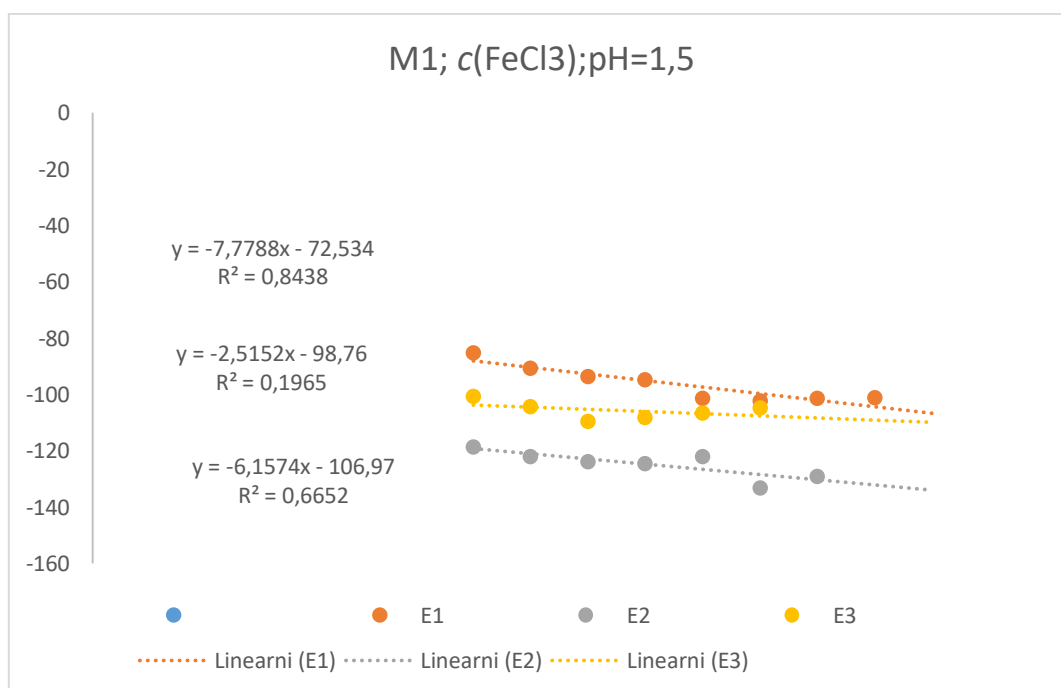


Slika 13. Grafički prikaz aritmetičke vrijednosti potencijala M1;  $c(\text{FeCl}_3)$ ;  $\text{pH}=1$

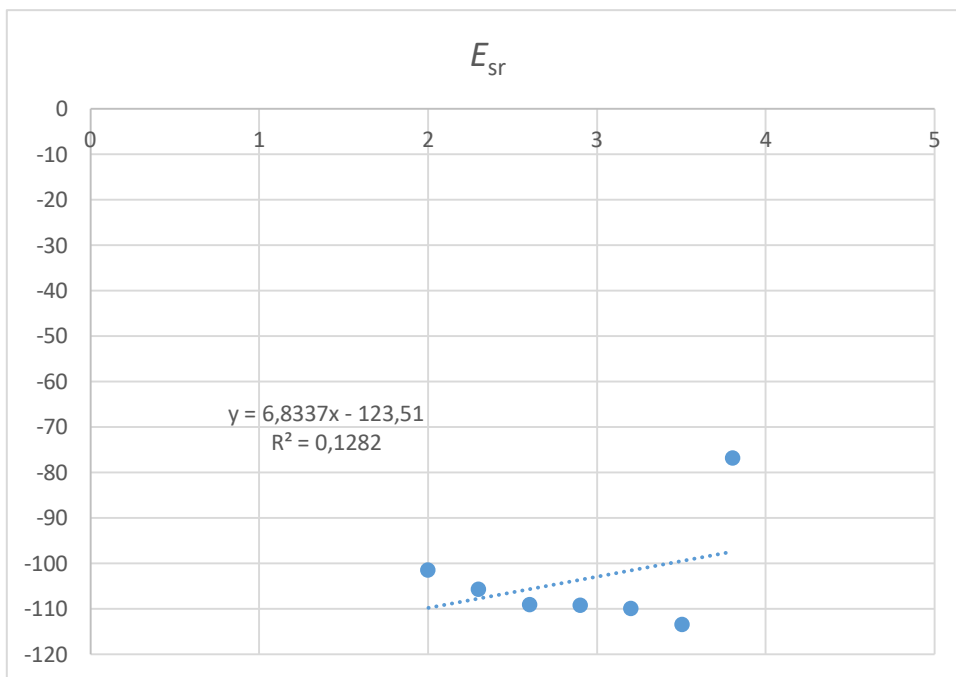
Rezultati potenciometrijskog mjerenja membrane M1 na odziv željezovih(III) kationa u otopini FeCl<sub>3</sub> pri pH=1,5 prikazani su tablično u tablici 3, te grafički na slikama 14. i 15.

Tablica 3. Potenciometrijsko mjerenje homogene membrane M1 na odziv željezovih(III) kationa pri pH=1,5 (M1; c(FeCl<sub>3</sub>)=10<sup>-2</sup>)

Redni broj	c(Fe <sup>3+</sup> )	p(Fe)	E <sub>1</sub> /mV	t/s	E <sub>2</sub> /mV	t/s	E <sub>3</sub> /mV	t/s	E <sub>sr</sub>
1.	0,01	2	-85,2	117	-118,7	635	-100,6	253	-101,5
2.	0,005	2,3	-90,7	49	-122,1	510	-124,3	11	-105,7
3.	0,0025	2,6	-93,7	109	-124,0	95	-109,6	50	-109,1
4.	0,00125	2,9	-94,7	128	-124,6	19	-108,2	169	-109,17
5.	0,000625	3,2	-101,3	492	-122	115	-106,6	87	-109,97
6.	0,000313	3,5	-102,3	88	-133,3	621	-104,8	19	-113,47
7.	0,000156	3,8	-101,3	15	-129,2	268			-76,83
8.	7,81E-05	4,1	-101,1	89					
9.	3,91E-05	4,4							



Slika 14. Grafički prikaz odziva M1; c(FeCl<sub>3</sub>); pH=1,5

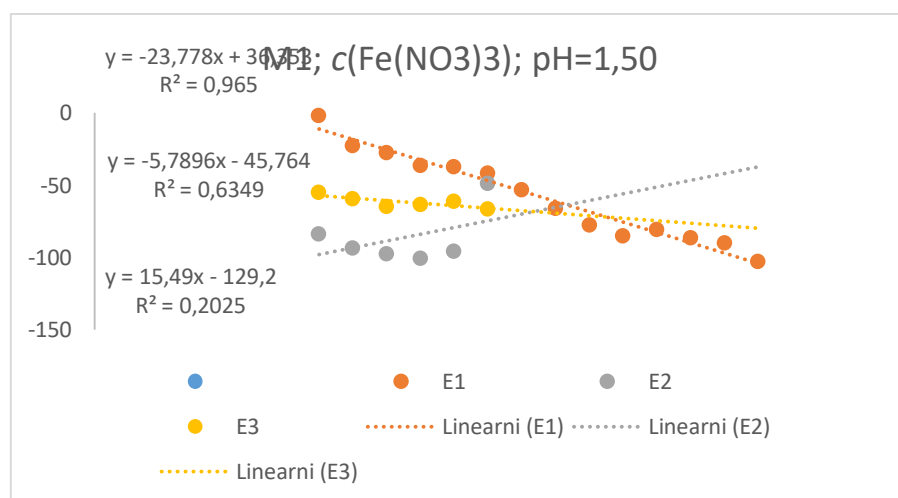


Slika 15. Grafički prikaz aritmetičke vrijednost potencijala M1;  $c(\text{FeCl}_3)$ ;  $\text{pH}=1,5$

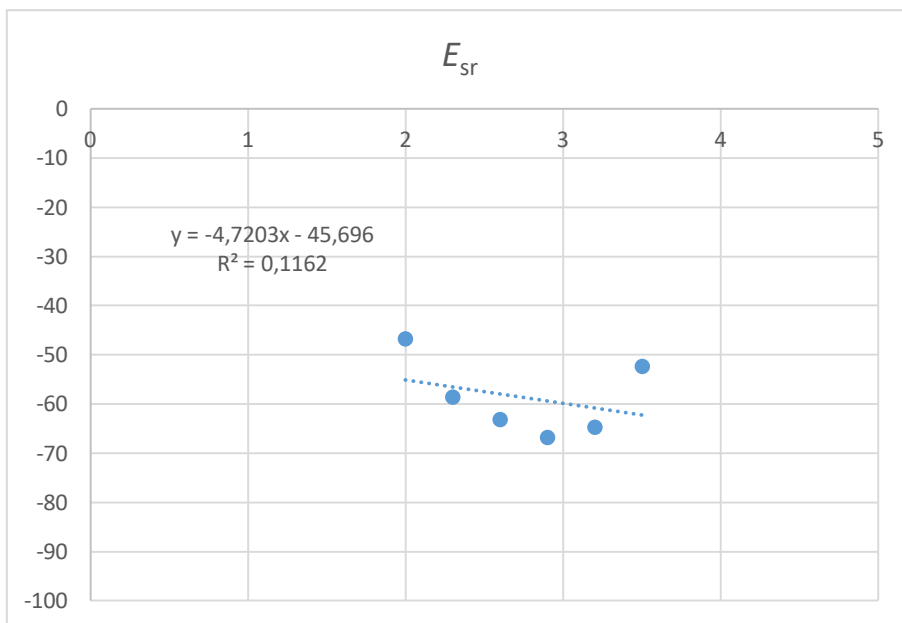
Rezultati potenciometrijskog mjerenja membrane M1 na odziv željezovih(III) kationa u otopini  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  pri  $\text{pH}=1,5$  prikazani su tablično u tablici 4, te grafički na slikama 16. i 17.

Tablica 4. Potenciometrijsko mjerenje homogene membrane M1 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH}=1,50$  ( $\text{M1}$ ;  $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)=10^{-2}$ )

Redni broj	$c(\text{Fe}^{3+})$	$\text{p}(\text{Fe})$	$E_1/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$E_{\text{sr}}$
1.	0,01	2,0	-1,8	434	-83,5	500	-55	527	-46,77
2.	0,005	2,3	-22,7	657	-93,4	212	-59,5	78	-58,53
3.	0,0025	2,6	-27,3	47	-97,4	208	-64,7	148	-63,1
4.	0,00125	2,9	-36,2	155	-100,5	295	-64,6	41	-66,73
5.	0,000625	3,2	-37,2	13	-95,8	70	-63,5	29	-64,73
6.	0,000313	3,5	-41,6	354	-48,8	284	-61,2	90	-52,27
7.	0,00156	3,8	-53,0	285			-66,4	146	
8.	7,81E-05	4,1	-65,9	274					
9.	3,91E-05	4,4	-77,7	303					
10.	1,95E-05	4,7	-84,9	137					
11.	9,77E-06	5,0	-80,6	130					
12.	4,88E-06	5,3	-86,5	227					
13.	2,44E-06	5,6	-89,9	187					
14.	1,22E-06	5,9	-102,9	248					



Slika 16. Grafički prikaz odziva M1;  $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ ;  $\text{pH}=1,5$

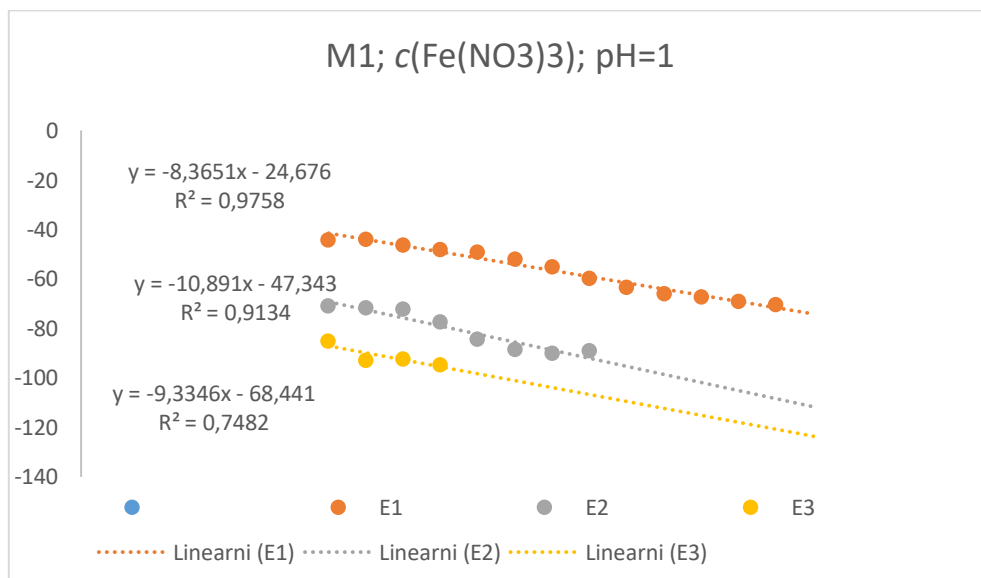


Slika 17. Grafički prikaz aritmetičke vrijednosti potencijala M1;  $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ ;  $\text{pH}=1,5$

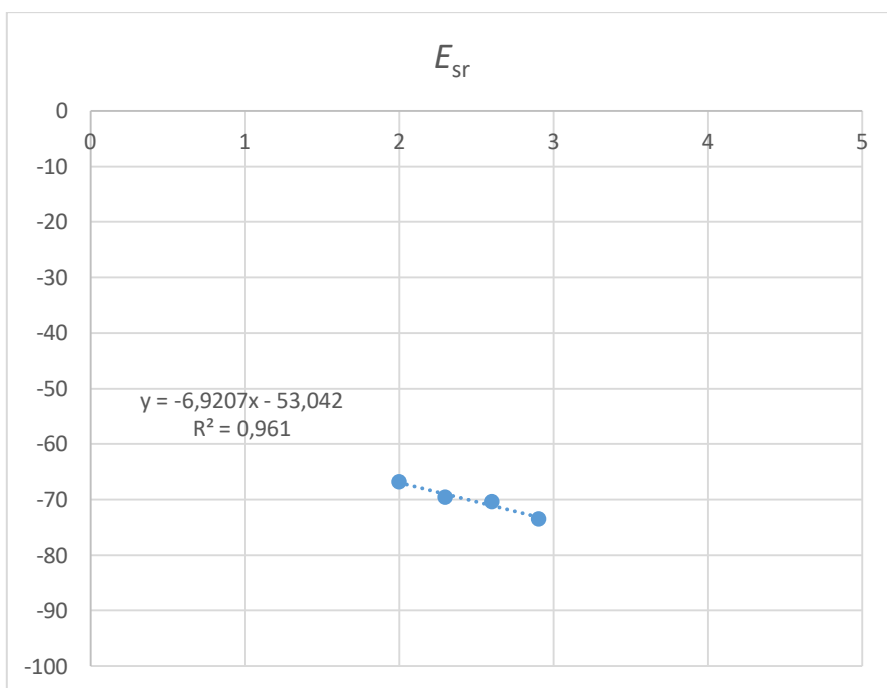
Rezultati potenciometrijskog mjerenja membrane M1 na odziv željezovih(III) kationa u otopini  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  pri  $\text{pH}=1$  prikazani su tablično u tablici 5, te grafički na slikama 18. i 19.

Tablica 5. Potenciometrijsko mjerenje homogene membrane M1 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH}=1$  ( $\text{M1.}; c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)=10^{-2}$ )

Redni broj	$c(\text{Fe}^{3+})$	$\text{p}(\text{Fe})$	$E_1/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t/\text{s}$	$E_{\text{sr}}$
1.	0,01	2,0	-44,1	95	-70,9	94	-85,2	189	-66,73
2.	0,005	2,3	-43,9	32	-71,8	254	-92,9	230	-69,53
3.	0,0025	2,6	-46,3	39	-72,3	83	-92,5	55	-70,37
4.	0,00125	2,9	-48,1	38	-77,4	56	-94,7	23	-73,4
5.	0,000625	3,2	-49,2	30	-84,5	108			-44,57
6.	0,000313	3,5	-51,9	13	-88,6	247			-46,83
7.	0,000156	3,8	-55,2	8	-90,2	97			-48,47
8.	7,81E-05	4,1	-59,7	53	-89,1	107			-49,6
9.	3,91E-05	4,4	-63,5	69					
10.	1,95E-05	4,7	-65,9	86					
11.	9,77E-06	5,0	-67,2	33					
12.	4,88E-06	5,3	-69,2	16					
13.	2,44E-06	5,6	-70,5	8,6					



Slika 18. Grafički prikaz odziva M1;  $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ ;  $\text{pH}=1$



Slika 19. Grafički prikaz aritmetičke vrijednosti potencijala M1;  $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ ; pH=1



Selektivnost je jedna od najvažnijih osobina ISE i ona određuje može li se senzor upotrijebiti u realnim uzorcima. Osnovna zadaća je naći membranu koja je selektivna na  $Fe^{3+}$  katione kako bi se mogla odrediti koncentraciju  $Fe^{3+}$  kationa u nekoj realnoj otopini.

U ovom radu opisano je testiranje ionsko-selektivne elektrode na odziv  $Fe^{3+}$  kationa. Tijekom cijelog rada prati se promjena potencijala s obzirom na promjenu koncentracije. Može se zaključiti, ako se tokom cijelog ispitivanja koncentracija mijenja da će se mijenjati i potencijal. Ako se potencijal ne bi mijenjao očekivano, tumači se da ispitivana membrana ne pokazuje odziv na  $Fe^{3+}$  katione. Postavlja se pitanje što se onda očekuje. Dakle, očekuje se da membrana bude podložna zahtjevima Nernstove jednadžbe, uz napomenu da je aktivitet željeza u direktnoj vezi sa koncentracijom s obzirom da elektroda ne mjeri koncentraciju nego aktivitet. U većini slučajeva se pretpostavlja da je aktivitet jednak koncentraciji, međutim to ne mora vrijediti uvijek, pa se zbog toga često računa i aktivitet. Nadalje, Nernstova jednažba dovodi se u odnos sa jednadžbom pravca. Iz te veze se saznaje pokazuje li membrana odziv ili ne. Potvrda odziva na  $Fe^{3+}$  katione bila bi promjena potencijala od 19,7 mV po dekadi, te faktor korelacije što bliži vrijednosti 1.

Općenito, kada se žele prikazati eksperimentalni podaci, bitno je ponašanje membrane razmatrati prema navedenom općem zakonu:

$$\text{Nernstova jednadžba: } E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a(Fe^{3+})$$

Pri čemu je  $E^\circ$  standardni potencijal koji uključuje sve konstantne potencijale kao što je npr. difuzijski. Teško ih je odrediti pa se pretpostavljaju kao konstantni.

Prvi dio drugog člana definira se kao konstantna vrijednost, osim što se u tom članu jedino mijenja  $z$ , koji predstavlja broj izmjenjenih iona. Dakle, taj konstantni član uključuje  $R$  (opća plinska konstanta),  $T$  (temperatura) i  $F$  (Faradayeva konstanta). Budući da su konstantni, njihova zajednička vrijednost je 0,0592 . Prema tome jednadžba glasi:

$$E = konst. + \frac{0,0592}{z} \ln a(Fe^{3+})$$

Kako se ovdje radi o željezovim(III) kationima,  $z$  će iznositi 3.

Tako će razlomak  $\frac{0,00592}{3}$  kada se podijeli biti jednak 0,0197. Ako bi se to prevelo u mV vrijednost bi iznosila 19,7 mV te se ta vrijednost definira kao dobiveni nagib koji je u skladu s Nernstovom jednadžbom za trovalentne katione.

Prema tome, Nernstovu opću jednadžbu potrebno je promatrati kao jednadžbu pravca:

$$y = ax + b$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a(Fe^{3+})$$

Veličina  $a$  predstavlja nagib pravca, a to u ovom slučaju iznosi 19,7 kao što je prethodno objašnjeno, dok  $b$  predstavlja odsječak na osi  $y$  koji je konstantan. Nagib pravca predstavlja promjenu potencijala u ovisnosti o promjeni aktiviteta ionske vrste po dekadi.

Iz svih navedenih stavki pronalazi se odgovor kako znati pokazuje li membrana odziv na trovalentne katione ili ne. Ako vrijednost uz  $x$  iznosi 19,7 pretpostavlja se da membrana pokazuje odziv na trovalentne željezove(III) katione, u suprotnom se pretpostavlja da membrana ne pokazuje odziv.

Kada se govori o odzivu, bitan čimbenik je i prethodno spomenuti faktor korelacije ( $R^2$ ) koji ujedno pokazuje koliko sukladno točke “leže” na pravcu. Ako dakle sve točke “leže” na pravcu, odnosno ako one pripadaju pravcu,  $R^2$  bit će jednak 1. U suprotnom on će smanjivati svoje vrijednosti.

Na temelju dobivenih rezultata mogu se donijeti slijedeći zaključci. Primjerice, membrana M1  $c(Fe(NO_3)_3)$  pri pH=1. U prvom mjerenju postignut je relativno prihvatljiv faktor korelacije u iznosu od 0,9758, premda je nagib bio izvan očekivane vrijednosti koja je u skladu sa Nernstovom jednadžbom za trovalentne katione. Kako bismo potvrdili da membrana ipak nije odgovarajući kandidat s obzirom na nagib, obrađena su još dva mjerenja koja su pokazala također nezadovoljavajuće rezultate. Sukladno Nernstovoj vrijednosti nagiba za trovalentne katione i dodatnom mjerenju, donosi se zaključak da spomenuta membrana ne pokazuje odziv.

Nešto poželjniji faktor korelacije i nagib pojavili su se kod M1;  $c(\text{FeCl}_3)$  pri  $\text{pH}=1$ , posebice pri trećem mjerenju. Faktor korelacije u iznosu od 0,9836 je relativno prihvatljiv, a k tome je također i nagib uspješniji. S obzirom na rezultate testiranja membrane koji su u skladu sa zahtjevima Nernstove jednadžbe, ista je izvrstan kandidat za daljnju modifikaciju u svrhu eventualne široke upotrebe.

S druge strane, pozornost se može usmjeriti i na  $\text{pH}$  vrijednosti pri kojima su provedena ispitivanja. Radilo se samo pri  $\text{pH}=1$  i  $\text{pH}=1,5$ . Uzrok tome je što kod željeza dolazi do taloženja željezovog (III) hidroksida u slučaju da  $\text{pH}$  iznosi 2 ili pak više, pri čemu nastaje talog.

Zbog ovoga se neprestano razvijaju nove analitičke metode koristeći dostupne tehnike, odnosno mijenjajući neke parametre već postojećih metoda. Najbolji način izbjegavanja problema tijekom uporabe metode je provođenje validacije analitičke metode, iako se samom validacijom ne mogu predvidjeti svi problemi samo se može dobiti uvid na one najčešće.

Ipak, temeljem eksperimentalnih podataka prikazanih u radu istraživanje bi trebalo nastaviti s usmjerenjem na homogenizaciju membrana, testiranje membrana u mnogim drugim uvjetima kao i na uklanjanje teflona koji je po svojoj prirodi izolator.

## **4. ZAKLJUČAK**

Na osnovu provedenog ispitivanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Pripravljena membrana nije pokazala očekivane odzivne karakteristike.
- Vidljivo je da pripravljena membrana slijedi linearnu promjenu potencijala koja se mijenja po dekadi.
- S obzirom na eksperimentalne podatke, uspoređujući ispitivanje membrane M1 u otopinama željezovog(III) klorida i željezovog(III) nitrata pri pH vrijednostima 1 i 1.5, opisana potenciometrijska metoda pokazuje zadovoljavajući odziv kod otopine klorida membrane M1;  $c(\text{FeCl}_3)$ ; ali samo pri  $\text{pH}=1$ . Budući da je ista pokazala prihvatljive rezultate prilikom drugog i trećeg mjerenja, potrebno je membranu poboljšati kako bi rezultati bili reproducibilniji. S druge strane, ispitivanje membrane M1 u otopini željezovog(III) nitrata pri istim vrijednostima pH, nije ukazalo rezultate koji su sukladni s Nernstovom jednadžbom prema tome ista nije kandidat za daljnja mjerenja.
- Bilo bi poželjno membranu testirati u drugim uvjetima sa drugim željezovim solima.
- Radni vijek elektrode može utjecati na pogoršanje odzivnih karakteristika.

## **5. *LITERATURA***

## LITERATURA

1. A. Prkić, *Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2013.
2. M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2010.
3. [https://www.akvarij.net/index.php/forum/?option=com\\_content&view=article&id=728:ph-metri&catid=43&Itemid=134&fontstyle=f-larger](https://www.akvarij.net/index.php/forum/?option=com_content&view=article&id=728:ph-metri&catid=43&Itemid=134&fontstyle=f-larger) (2002.-2019.)
4. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010. 80-100., 211-236
5. Hrvatska enciklopedija (LZMK), Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, (2003.) <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17598>
6. [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (18.03.2020)
7. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektroda> (20.03.2020)
8. <https://www.academia.edu/9645946/Potenciometrija> (18.03.2020)
9. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=inertna+elektroda> Kemijski riječnik, (20.03.2020.)
10. D. Skoog, D.M. West, J.F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.; 380-420.
11. Orion Research Inc., *"Analytical Methods Guide"*, Cambridge, (1972.- 1973.)
12. H. Freiser, *Ion-selective electrodes in Analytical Chemistry*, Plenum Press, New York, 1978.
13. K. Kalcher, I. Švancara, R. Metelka, K. Vytras, A. Walcarius, *Encyclopedia of Sensors* (2006)
14. T. Alizadeha, M. Rashedi, Y. Hanifehpourcr, S. Woo Joo, *Electrochimica Acta*