

# Ispitivanje utjecaja udjela teflona na sastav ionsko-selektivnih membrana prilikom određivanja željezovih(III) kationa

---

Guć, Lucija

Master's thesis / Diplomski 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:167:483761>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**ISPITIVANJE UTJECAJA UDJELA TEFLONA NA SASTAV  
IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA PRILIKOM  
ODREĐIVANJA ŽELJEZOVIH(III) KATIONA**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIJA GUĆ**

**Matični broj: 111**

**Split, srpanj 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**ISPITIVANJE UTJECAJA UDJELA TEFLONA NA SASTAV  
IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA PRILIKOM  
ODREĐIVANJA ŽELJEZOVIH(III) KATIONA**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIJA GUĆ**

**Matični broj: 111**  
**Split, srpanj 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**

**TESTING OF THE TEFLON RATIO INFLUENCE ON THE  
COMPOSITION OF ION-SELECTIVE MEMBRANES IN THE  
DETERMINATION OF IRON(III) CATION**

**MASTER THESIS**

**LUCIJA GUĆ**

**Parent number: 111**

**Split, July 2020**



## 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** je prihvaćena na 28. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj 25.rujna 2019.

**Mentor:** **Izv.prof.dr.sc. Ante Prkić**

**Pomoć pri izradi:** **Andrea Paut, mag.chem.**

### ISPITIVANJE UTJECAJA UDJELA TEFLONA NA SASTAV IONSKO- SELEKTIVNIH MEMBRANA PRILIKOM ODREĐIVANJA ŽELJEZOVIH(III) KATIONA

Lucija Guć, 111

**Sažetak:** Ispitan je odziv ionsko–selektivnih membrana na željezove(III) ione pri pH = 1 i pH =1,5, te utjecaj udjela teflona, kao neaktivnog nosača, na odziv samih membrana. Svako mjerenje je ponovljeno minimalno tri puta. Ispitivanje odziva izvršeno je potenciometrijski zbog jednostavnosti i praktičnosti metode, ali i njene pristupačne cijene. Selektivnost metode povećana je promjenom reakcijskih uvjeta, odnosno promjenom pH otopine uzorka.

Membrane su se ispitivale u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu željezovog(III) klorida, pripremljenu u puferu sumporne kiseline, metodom slijednog razrjeđivanja. Za svako mjerenje zabilježena je vrijednost elektrodnog potencijala. Razrjeđivanje je trajalo dok razlika između dvaju mjerenja nije iznosila 1-2 mV.

**Ključne riječi:** potenciometrija, željezo(III) ioni, teflon, ion-selektivne membrane

**Rad sadrži:** 70 stranica, 23 slike, 11 tablica, 16 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 20.07.2020.

**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 in chemistry, orientation: Organic chemistry and biochemistry**

**Scientific area:** nature science

**Scientific field:** chemistry

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology 28<sup>th</sup> session held on September 25<sup>th</sup> 2019

**Mentor:** Ante Prkić, associate professor

**Technical assistance:** Andrea Paut, mag. chem

### **TESTING OF THE TEFLON RATIO INFLUENCE ON THE COMPOSITION OF ION-SELECTIVE MEMBRANES IN THE DETERMINATION OF IRON(III) CATION**

Lucija Guć, 111

**Abstract:** The main purpose of this thesis is testing the response of ion-selective membranes on iron (III) ions in pH = 1 and pH = 2, and Teflon part influence, as inactive carrier, on the composition of membranes. Each measurement was repeated minimum three times. The potentiometric method was used to test the response because of its simplicity and practicality, and also its affordable cost. The selectivity of the method is increased by changing the reaction conditions such as the pH of the sample solution.

Membrane electrodes are tested for in electrochemical cell by using iron (III) chloride, prepared in sulfuric acid buffer, using sequentially dilution method. The value of the electrode potential was recorded for each measurement. Dilution was made until the potential difference between two measurements reached about 1-2 mV.

**Keywords:** potentiometry, iron (III) ions, Teflon, ion-selective membranes

**Thesis contains:** 70 pages, 23 figures, 11 tables, 16 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** 20.07.2020.

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





*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko –  
tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante  
Prkića, te uz pomoć mag. chem. Andree Paut u razdoblju od siječnja do  
ožujka 2020. godine.*

## ZAHVALA

*Svima koji su mi na bilo koji način pomogli prilikom izrade ovog rada,  
od srca veliko hvala.*

*Posebno se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću i kolegici  
mag. chem. Andrei Paut na stručnim savjetima, pruženoj pomoći i  
podršci te velikom razumijevanju i uloženom trudu da ovaj rad poprimi  
svoj konačan oblik.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatci diplomskog rada su testiranje membrana za ionsko selektivne elektrode na željezove(III) ione te utvrđivanje moguće praktične primjene pri  $\text{pH} = 1$  i  $\text{pH} = 1,5$ , te ispitivanje utjecaja udjela teflona u sastavu membrane na odziv.

Mjereni su potencijali testiranja odziva četiri membrane (M6; M7; M8; M9) s željezovim(III) fosfatom, srebrovim sulfidom te teflonom, kao nosačem. Na temelju izmjerenih potencijala konstruirani su grafovi odziva pojedine membrane.

## SAŽETAK

Ispitan je odziv ionsko-selektivnih membrana na željezove(III) ione pri  $\text{pH} = 1$  i  $\text{pH} = 1,5$ , te utjecaj udjela teflona, kao neaktivnog nosača, na sastav samih membrana. Svako mjerenje je ponovljeno minimalno tri puta. Ispitivanje odziva izvršeno je potenciometrijski zbog jednostavnosti i praktičnosti metode, ali i njene pristupačne cijene. Selektivnost metode povećana je promjenom reakcijskih uvjeta, odnosno promjenom  $\text{pH}$  otopine uzorka.

Membrane su se ispitivale u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu željezovog(III) klorida, pripremljenu u puferu sumporne kiseline, metodom slijednog razrjeđivanja. Za svako mjerenje zabilježena je vrijednost elektrodnog potencijala. Razrjeđivanje je trajalo dok razlika između dvaju mjerenja nije iznosila 1-2 mV.

## SUMMARY

The main purpose of this thesis is testing the response of ion-selective membranes on iron (III) ions in pH = 1 and pH = 2, and Teflon part influence, as inactive carrier, on the composition of membranes. Each measurement was repeated minimum three times. The potentiometric method was used to test the response because of its simplicity and practicality, and also its affordable cost. The selectivity of the method is increased by changing the reaction conditions such as the pH of the sample solution.

Membrane electrodes are tested for in electrochemical cell by using iron-(III)chloride, prepared in sulfuric acid buffer, using sequentially dilution method. The value of the electrode potential was recorded for each measurement. Dilution was made until the potential difference between two measurements reached about 1-2 mV.

## Sadržaj

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. POTENCIOMETRIJA .....	4
1.1.1. Referentne elektrode.....	5
1.1.2. Kontrolni potencijali.....	10
1.1.3. Indikatorske elektrode .....	11
1.2. ŽELJEZO .....	23
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	26
2.1. OPREMA I REAGENSI .....	27
2.1. PRIPRAVA MEMBRANA .....	28
2.1.1 Priprema željezo(III) fosfata, $\text{FePO}_4$ .....	28
2.1.2. Priprema srebovog sulfida, $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	29
2.1.3. Vaganje i homogenizacija membrana .....	31
2.2. PRIPRAVA OTOPINA ZA TESTIRANJE.....	32
2.2.1. Otopina pufera sumporne kiseline.....	32
2.2.2. Otopina željezovog(III) klorida ( $\text{FeCl}_3$ ) .....	35
2.3. ISPITIVANJE MEMBRANA.....	36
2.4. REZULTATI.....	37
2.4.1. Membrane testirane pri $\text{pH}=1$ .....	37
2.4.2. Membrane testirane pri $\text{pH}=1,5$ .....	42
3. RASPRAVA .....	46
4. ZAKLJUČAK.....	53
5. LITERATURA .....	55

**UVOD**



Elektroanalitičke metode temeljene na mjerenju potencijala između elektroda elektrokemijskog članka u ravnotežnim uvjetima nazivaju se potenciometrijskim metodama. Potenciometrijska metoda određivanja predstavlja metodu kemijske analize zasnovanu na mjerenju potencijala indikatorske elektrode uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom koji sadrži ispitivanu ionsku vrstu. Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se pomoću potenciometara s velikom ulaznom impedancijom.

U ovom je radu korištena potenciometrijska metoda određivanja željezovih(III) iona. Analit je moguće mjeriti u širokom koncentracijskom području a selektivnost se može povećati promjenom reakcijskih uvjeta kao što su pH otopine uzorka, dodatak kompleksirajućeg sredstva, redoks reagensa i slično. Također, može se mijenjati udio pojedinih sastojaka membrane, kao i udio sredstva koji služi kao nosač, u ovom slučaju teflon. Kombinacijom je moguće razviti brzu, jednostavnu i selektivnu potenciometrijsku metodu za određivanje različitih analita, u ovom slučaju željezovih(III) kationa.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između elektroda elektrokemijskog članka u ravnotežnim uvjetima. Potenciometrijska mjerenja provode se uporabom dviju elektroda, referentne i indikatorske elektrode, uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom, koja predstavlja elektrokemijski članak. Potencijal referentne elektrode se tijekom mjerenja ne mijenja, upravo zbog toga što ne ovisi o koncentraciji analita niti o koncentraciji drugih ionskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu, odnosno koncentraciji analita.<sup>1,2</sup>

Senzori, odnosno elektrode koje se koriste u potenciometriji za određivanje ionske aktivnosti u uzorku u današnje vrijeme mnogo su razvijenije. Nova generacija potenciometrijskih senzora toliko je napredovala da može odrediti tragove ionske aktivnosti u vrlo razrijeđenim koncentracijama, odnosno imaju jako niski LOD (eng. *limit of detection*), koji u analitičkoj kemiji predstavlja najmanju koncentraciju tvari koju je moguće odrediti u uzorku s razinom pouzdanosti od 99%.<sup>3</sup>

Eksperimentalno je nemoguće odrediti apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka, zbog toga što se dvije faze ne mogu spojiti na elektrodu u ispitivanom sustavu, da se pritom ne stvara nova granična faza sa dodatnom razlikom potencijala, odnosno dodatnom elektrokemijskom ravnotežom. Obzirom da se laboratorijskim eksperimentom mogu odrediti samo naponi članaka, dogovoreno je da se za referentnu elektrodu uzima standardna vodikova elektroda koja pri svim temperaturnim uvjetima ima potencijal jednak 0,000 V.<sup>2,4</sup>

Elektrokemijski članci se dijele na galvanske i elektrolitičke članke, koji se mogu podijeliti na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne).

Galvanski ili voltini članci su baterije koje pohranjuju električnu energiju. U galvanskim člancima reakcije na elektrodi teku spontano, time tok elektrona ide od anode prema katodi preko vanjskog vodiča. Suprotno tome, elektrolitičkom članku potreban je vanjski izvor električne energije kako bi se odvila reakcija. U koliko se obrnu polovi elektroda dolazi do preokretanja elektrokemijske reakcije u galvanskom članku. Promjenom smjera struje u reakciji dolazi do promjene smjera toka

elektrona, upravo to se događa kod reverzibilnog članka. Kod ireverzibilnog članka promjena smjera struje uzrokuje potpuno različite polureakcije na jednoj elektrodi ili na objema. <sup>4</sup>

U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine kako ne bi došlo do njihovog miješanja, a povezane su elektrolitnim mostom koji prevodi elektrone iz jedne otopine u drugu.

Jednostavni elektrolitički članak može se prikazati na sljedeći način:

indikatorska elektroda | otopina 1 || elektrolitni most || otopina 2 | referentna elektroda  
2

### 1.1.1. Referentne elektrode

Idealna referentna elektroda ( $E_{ref}$ ) ima potencijal koji je stalan, poznat i potpuno neovisan o promjenama koncentracije analita. Referentna elektroda također mora biti jednostavne izvedbe, te pri prolazu malih struja mora zadržati konstantan potencijal. Prema dogovoru je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek anoda. <sup>4</sup>

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda. Budući da je njena izvedba i primjena u standardnom laboratorijskom radu složena, češće se kao referentne elektrode koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda. <sup>5,6</sup>

U današnje vrijeme, često se koristi dvospojna referentna elektroda (eng. *Double Junction Reference Electrode*) (Slika 1.), posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode. Kod ovakvih elektroda ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida nalazi se u unutrašnjem dijelu elektrode, a sa vanjskom otopinom povezana je preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit. Elektrolit koje je sadržan u toj vanjskoj cijevi je u kontaktu sa ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta koji omogućava neometan prolaz struje između dva polučlanka. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi tzv. solni most između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Upravo ovim načinom je onemogućena kontaminacija unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane otopine. <sup>2</sup>

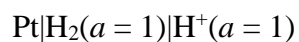


**Slika 1.** Dvospojna referentna elektroda

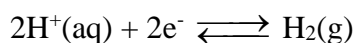
#### 1.1.1.1. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (SVE) (Slika 2.) sastoji se od elektrode koja je načinjena od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa.<sup>7</sup>

#### **Standardna vodikova elektroda**



Elektrodna reakcija na polučlanku:

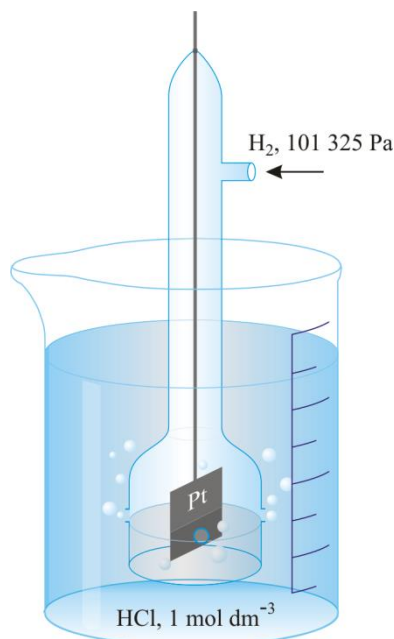


Potencijal se može prikazati:

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

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

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



**Slika 2.** Standardna vodikova Elektroda <sup>7</sup>

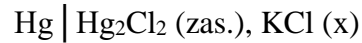
#### 1.1.1.2. Kalomelova elektroda

Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) (*Slika 3.*) se najčešće upotrebljava upravo zbog svoje jednostavne izradbe. Sastoji se od vanjske cijevi koja je ispunjena zasićenom otopinom kalijeva klorida, te unutrašnje cijevi koja sadrži smjesu žive i kalomela (kalomel je trivijalni naziv za živin(I) klorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) u zasićenoj otopini kalijeva klorida u koju je uronjena platinska žica. Pasta iz male cjevčice je malim otvorom na dnu povezana s otopinom u velikoj cijevi. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, porozne vlaknaste brtve ili komadića poroznog stakla koje je učvršćeno na dnu vanjske cijevi. Osim kalomelove elektrode sa zasićenom otopinom kalijeva klorida primjenjuju se i elektrode u kojima koncentracija elektrolita iznosi 0,1 M ili 1 M. <sup>2,4</sup>

Potencijal zasićene kalomelove elektrode iznosi 0,244 V pri temperaturi od 25 °C. Ovisno o jakosti struje koja teče kalomelovom elektrodom moguće je prirediti elektrode s manjom ili većom dodirnom površinom živa - kalomel - otopina. Što je veća površina manja je gustoća struje kroz dodirnu površinu, na taj način je povećana stabilnost potencijala referentne elektrode. <sup>1</sup>

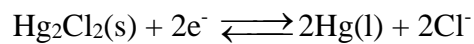
Glavni nedostatak ove elektrode je veliki temperaturni koeficijent promjene potencijala, koji je važan samo kada tijekom mjerenja nastaju bitne temperaturne promjene. <sup>4</sup>

### Kalomelova elektroda



Gdje je x koncentracija KCl-a u otopini.

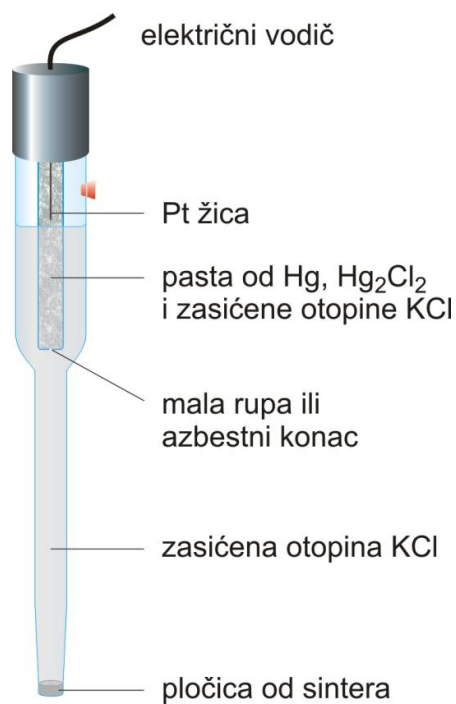
Elektrodna reakcija na polučlanku:



Potencijal se može prikazati:

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

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



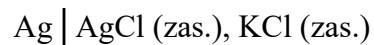
**Slika 3.** Zasićena kalomelova elektroda <sup>7</sup>

### 1.1.1.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

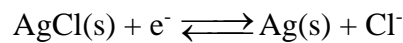
Elektroda srebro/srebrov klorid (*Slika 4.*) je jednostavna i lako izvediva elektroda koja zbog svoje stabilnosti, niske cijene i neotrovnosti ima široku uporabu. Sastoji se od srebrne žice kojoj je jedan kraj savijen u uzvojnici, a na površini je presvučena tankim slojem teško topljiva srebrovog klorida. Žica je uronjena u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije zasićenu sa srebrovim kloridom.<sup>1,2,4</sup>

Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid pri temperaturi od 25 °C u zasićenoj otopini srebrovog klorida iznosi 0,199 V. Ova elektroda ima manji temperaturni koeficijent od kalomelove elektrode i vrlo često se koristi kao referentna elektroda u nevodenim otopinama.<sup>1</sup>

#### **Elektroda srebro/srebrov klorid**



Elektrodna reakcija na polučlanku:

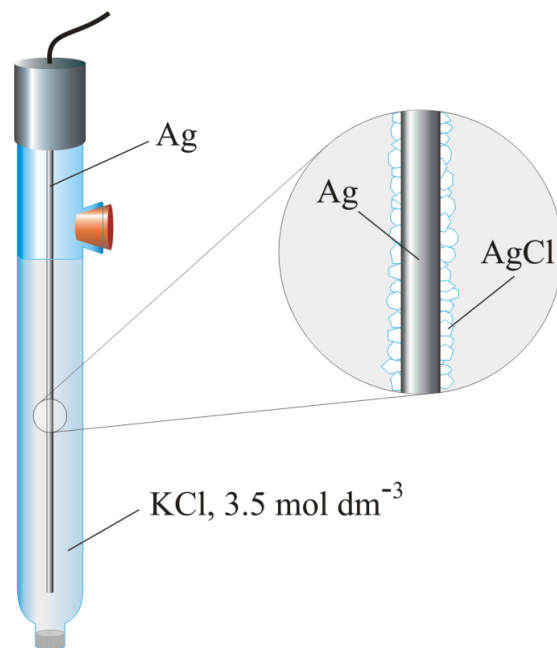


Potencijal se može prikazati:

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

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





**Slika 4.** Elektroda srebro/srebrov klorid <sup>7</sup>

### 1.1.2. Kontrolni potencijali

Kontaktni potencijal nastaje na granici između dva elektrolita koja su različitog sastava. Pokretačka sila pojedinog iona razmjerna je razlici njegove koncentracije u dvije otopine. Primjerice, manji ioni su pokretljiviji i brže difundiraju od većih iona što dovodi do odvajanja naboja. Zbog brže difuzije, razrijeđena strana na granici porozne membrane postaje pozitivno nabijena, a zbog manje pokretljivosti većih iona, strana s većom koncentracijom poprima negativan naboj. Ravnotežni uvjeti u sustavu postižu se relativno brzo upravo zbog toga što nastali naboj nastoji poništiti razliku u brzinama difuzije dvaju iona. Zbog odvajanja naboja nastaje razlika potencijala koju je moguće očitati pomoću senzora. <sup>4</sup>

Senzori koji daju signal razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode su potenciometrijski senzori. Elektrokemijski senzori su senzori koji imaju najširu primjenu zbog svoje osjetljivost, jednostavnosti i relativno niske cijene. Kod elektrokemijskih senzora dolazi do reakcije analita s aktivnom tvari senzora, to dovodi do promjene fizikalnih svojstava, koji se pretvaraju u korisnu analitičku informaciju pomoću pretvornika. <sup>2</sup>

Kontaktni potencijal moguće je smanjiti postavljanjem elektrolitnog mosta između dvije otopine. Elektrolitni most povezuje referentnu elektrodu s radnom elektrodom. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti što veća zbog bolje vodljivosti, a pokretljivost negativnih i pozitivnih iona približno jednaka kako bi kontakti potencijal bio što manji. Kontakti potencijal uz primjenu elektrolitnog mosta iznosi nekoliko milivolti.<sup>2,4</sup>

### **1.1.3. Indikatorske elektrode**

Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odaziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona nekog analita. Indikatorska elektroda koja je potpuno selektivna ne postoji, ali na tržištu je dostupno nekoliko vrlo selektivnih elektroda.<sup>4</sup>

Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji razlikuju se po načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Upravo ta razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije koja se odvija na površini elektrode. Pri tome dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a samim time i razlike potencijala između elektrode i otopine s kojom je u kontaktu.<sup>1,2,4,7</sup>

Dvije su osnovne vrste indikatorskih elektroda: metalne (kovinske) elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi, dok kod membranskih elektroda potencijal proizlazi iz slobodne entalpije koja je uzrokovana reakcijama prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili nekim drugim načinom kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.<sup>1,2</sup>

#### **1.1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode**

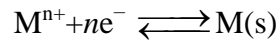
Metalne indikatorske elektrode uglavnom se razvrstavaju kao: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda i inertne redoks elektrode.<sup>1,2,4,7</sup>

##### *Elektrode I. reda*

Elektroda prvog reda je čista kovina koja je u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima u otopini. Metalne elektrode poput cinka, bakra, srebra, bizmuta, kadmija, kositra, olova talija i žive brzo uspostavljaju dinamičku ravnotežu između metala i

njegovih iona u otopini te upravo one čine elektrode prvog reda. Korištenje cinka ima ograničenu primjenu jer u kiselim otopinama dolazi do njegova otapanja.<sup>1,2,4,7</sup>

Na aktivnoj površini metalne elektrode uspostavlja se ravnoteža između metala i njegovih iona te se javlja potencijal koji se za redoks sustav prikazuje jednadžbom:



Potencijal elektrode se računa prema Nernstovom izrazu:

$$E = E_{M^{n+}/M(s)}^o - \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_M}{a_{M^{n+}}}$$

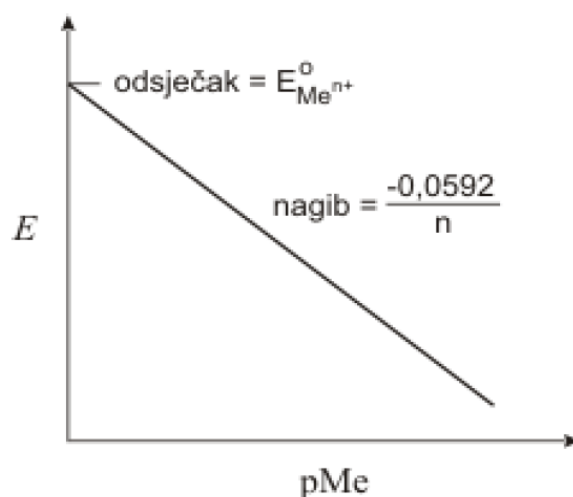
Potencijal metalne elektrode spomenutih metala ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini. Razlog toga je aktivitet koji je dogovorno jednak jedan kada je riječ o čistom metalu. Izraz za potencijal se zatim računa prema izrazu:

$$E = E_{M^{n+}/M(s)}^o - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E_{M^{n+}/M(s)}^o + \frac{0,0592}{n} \log a_{M^{n+}}$$

Umjesto aktiviteta iona,  $a_{M^{n+}}$ , u razrijeđenim otopinama može se uzeti njegova približna molarna koncentracija,  $[M^{n+}]$ , pa se potencijal elektrode prikazuje:

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

Povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Nagib nekih metala (*Slika 5.*), kao što su željezo, krom, volfram, kobalt ili nikal znatno se razlikuje od teorijskog ( $-0,0592/n$ ). Takvo ponašanje elektroda pripisuje se napetosti i deformacijama u kristalnoj strukturi kovine ili prisutnosti tankog sloja oksida na njezinoj površini.<sup>1,2,4,7</sup>



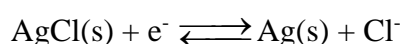
**Slika 5.** Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode prvog reda <sup>2</sup>

### *Elektrode II. reda*

Metalne elektrode drugog reda pokazuju odaziv na koncentraciju aniona koji sa kationom metala stvara teško topljivi talog ili stabilan kompleks, a ne samo za određivanje vlastitih kationa. Kod primjene takvih elektroda nije nužno da cijela otopina potenciometrijske ćelije bude zasićena teško topljivom soli, dovoljno je da samo površina indikatorske elektrode bude zasićena. Primjer toga je metalna elektroda od žive koja se koristi za određivanje aktiviteta aniona etilendiaminteraoctene kiseline (EDTA) s kojima metalni ion elektrode tvori stabilni kompleks  $HgY^{2-}$ .

Ranije opisane referentne elektrode srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda su metalne elektrode drugog reda. Srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini. <sup>1,2,4,7</sup>

Elektrodnu reakciju u tom slučaju možemo prikazati:



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

Aktivitet čistog srebra i srebrovih klorida iznosi jedan, dok se aktivitet srebrovih iona računa iz slijedeće formule:

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

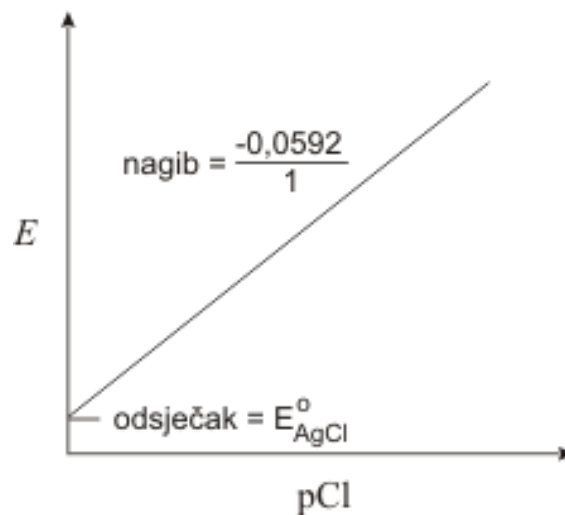
Potencijal elektrode prema Nernstovoj jednadžbi jednak je:

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag(s)}^o + 0,0592 \log \frac{K_{sp}^o}{a_{Cl^-}}$$

odnosno

$$E_{ind} = E_{Ag^+/Ag(s)}^o - 0,0592 \log [Cl^-] = 0,222 + 0,0592 pCl$$

Dakle, srebrna elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione u otopini zasićenoj srebrovim kloridom. Iz donjeg grafa (*Slika 6.*) možemo uočiti da je predznak logaritamskog izraza za ovaj tip elektrode suprotan onome za elektrodu prvog reda (*Slika 5.*).<sup>1,2,4,7</sup>



**Slika 6.** Linearna ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda<sup>2</sup>

### *Elektrode III. reda*

Metalne elektrode trećeg reda uspostavljaju dinamičku ravnotežu između metala i dvije teško topljive soli s njihovim zajedničkim ionom ili između metala i dva stabilna kompleksa sa zajedničkim ligandom. Elektrodni potencijal ovih elektroda je funkcija koncentracije nekog drugog kationa od kojeg elektroda nije načinjena. Potencijal ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini čija koncentracija je kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona koja pak ovisi o koncentraciji drugog kationa. Stabilni potencijal moguće je dobiti nakon uspostavljanja niza ravnoteža, upravo zbog toga ove elektrode su nestabilne i trome. Primjer elektrode trećeg reda je živina elektroda koja služi za mjerenje aktiviteta  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  iona koji s  $\text{Y}^{4-}$  kationom tvore stabilne komplekse, ali manje stabilne od  $\text{HgY}^{2-}$  kompleksa. <sup>1,2,4,7,8</sup>

### *Inertne metalne elektrode za redoks sustav*

Inertne kovine poput platine, zlata, paladija ili ugljika pokazuju odaziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru. Kod takvih inertnih metalnih elektroda sam metal od kojeg su načinjene ne sudjeluju u redoks reakciji već služi kao nositelji elektrona drugog redoks sustava. Njihov standardni elektrodni potencijal jako je pozitivan, te uronjene u otopinu koja sadrži reducirani oksidirani oblik redoks sustava poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini.

Platina i zlato su najčešće rabljene redoks elektrode u potenciometriji te se rabe isključivo pri izvođenju redoks potenciometrijske titracije. U tu skupinu elektroda spada vodikova elektroda koja se koristi za određivanje aktiviteta vodikovih iona u otopini. <sup>1,2,4,7</sup>

#### **1.1.3.2. Membranske elektrode**

Potencijal selektivnih membranskih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Kao posljedica izmjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane, nastaje razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina nastaje difuzijski potencijal kao posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Kroz dodirnu površinu

difundiraju aktivni ioni iz faze s većim aktivitetom, u fazu s manjim aktivitetom.  
1,2,4,7

Pretpostavimo li da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani ( $E_m$ ) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini iskazuje relacijom:

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

Gdje je  $a_j$  aktivitet iona na jednoj strani, a  $a_{ir}$  aktivitet iona na drugoj strani.

Pretpostavimo li da je  $E_{ir}$  konstantan,  $E_m$  možemo prikazati kao:

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

Obzirom da je ponašanje u realnim uzorcima dosta drugačije od teorijskog objašnjenja, i moguć je slučaj da je membranska elektroda osjetljivija na interferirajuće ione nego na ione koji se određuju. U tom slučaju generalni potencijal se prikazuje kao suma svih iona (interferencija) iz uzorka što se prikazuje Nikolsky-Eismanovom jednadžbom:

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

Dakle, potencijal membrane prikazuje se istom relacijom kao i redoks sustav iako nemaju isti način uspostavljanja potencijala. Na membrani potencijal nastaje zamjenom iona, dok na metalnoj elektrodi nastaje zbog redoks reakcije u kojoj sudjeluju u elektroni.<sup>1,2</sup>

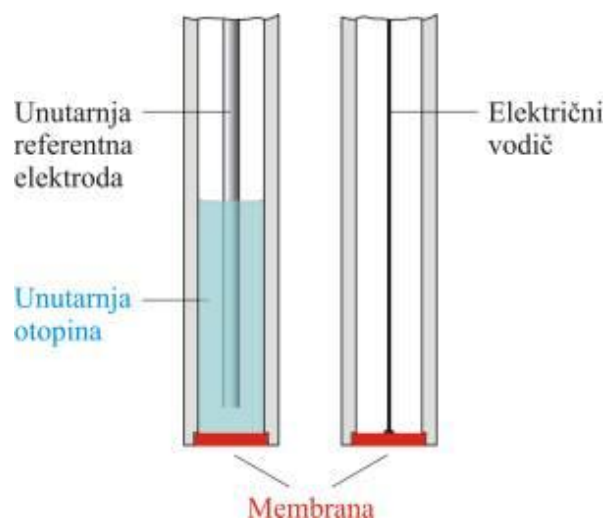
Membranske elektrode s obzirom na sastav membrane dijelimo na:<sup>2</sup>

- 1) Elektrode s kristalnom membranom koje mogu biti homogene ili heterogene membrane
- 2) Elektrode s nekristalnom membranom su staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem

3) Specijalne ionsko-selektivne elektrode koje se dijele na elektrode za plinove i enzimske elektrode, odnosno biosenzore

1) Elektrode s kristalnom membranom

Osnovna podjela elektroda sa kristalnom membranom (*Slika 7.*) je na homogene i nehomogene membrane. Ova vrsta membrane kao aktivnu komponentu sadrži teško topljivu sol metala. Selektivnost ovih membrana ovisna je o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Kod ovakvih elektroda, kao posljedica stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane, nastaje potencijal. Elektrode su selektivne na one ione koji su sadržani u membrani.<sup>1,2,4,7</sup>



**Slika 7.** Izgled elektrode s kristalnom membranom<sup>7</sup>

#### *Homogene membrane*

Kristalna tvar kod ovih membrana načinjena je od jednog spoja (npr.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), homogene smjese spojeva (npr.  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$  ili  $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ ) ili mogu biti monokristalne pločice (npr.  $\text{LaF}_3$ ). Najčešće se izrađuju membrane od smjese dviju ili više kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Primjerice, polikristalična membrana  $\text{Ag}_2\text{S}$  selektivna je za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  i druge ione koji tvore teško topljive spojeve bilo s ionima srebra ili sa sulfidnim ionima. Kod ove vrste membrana, srebrovi ioni su dovoljno pokretni da provode struju kroz čvrstu tvar, a



električni kontakt se ostvaruje izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.<sup>1,2,7</sup>

### *Heterogene membrane*

Aktivna tvar kod ovih elektroda dispergirana je u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koriste silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana). Heterogene membrane pripremaju se miješanjem i prešanjem aktivnog materijala sa silikonskom gumom ili nekim drugim nosivim materijalom. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor nosača koji može biti stakleni ili plastični. Električni kontakt ostvaruje se preko unutrašnje elektrolitske otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne. Membrana je mehanički osjetljivija od homogenih čvrstih membrana i zahtjeva pažljiviji rad.<sup>1,2,7</sup>

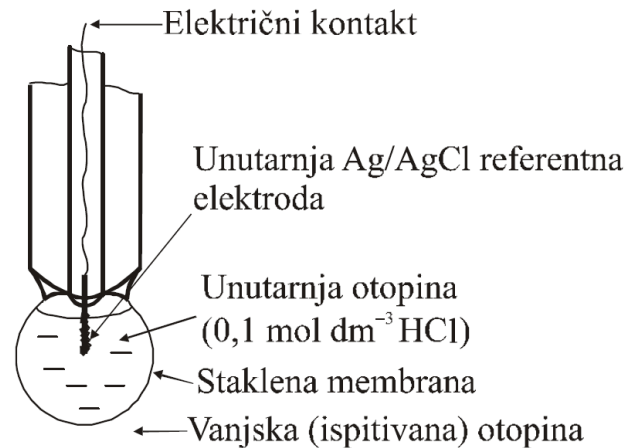
### 2) Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene čestice kao aktivne komponente membrana u inaktivnom nosaču koji može biti porozan (mikroporozni filtar) ili neporozan (staklo, PVC). Potencijal elektrode s nekristalnom membranom nastaje na dodirnoj površini između otopine koja sadrži analit i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ione analita. Elektrode takvog tipa služe za određivanje mnogih polivalentnih kationa kao i nekih aniona izravnim potenciometrijskim mjernjem.<sup>1,2,4,7</sup>

### *Staklena elektroda*

Najpoznatija i najviše korištena membranska elektroda je staklena elektroda (*Slika 8.*) za mjerenje pH. Selektivna je na H<sup>+</sup> ione, a zbog svojih električnih svojstava, staklena elektroda ima veliki električni otpor, zato je za mjerenje potencijala potreban uređaj koji omogućuje mjerenje razlike potencijala uz vrlo malu jakost električne struje kroz elektrodu, kao što je pH-metar. Danas se staklene elektrode rabe za mjerenje aktiviteta vodikovih iona, kao i za mjerenje aktiviteta drugih jednovalentnih kationa.

Sastoji se od unutrašnje membrane koja je ispunjena otopinom elektrolita, odnosno klorovodične kiseline stalnog pH u koju je uronjena referentna elektroda, najčešće je to srebro/srebrov klorid elektroda. Unutarnja referentna elektroda je preko žice spojena sa mjernom napravom radi mjerenja elektromotorne sile članka.<sup>1,2,7,9</sup>



**Slika 8.** Staklena elektroda<sup>1</sup>

Shematski prikaz članka:

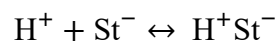


$a_1$  = aktivitet vanjske otopine (nepoznati),  $a_2$  = aktivitet unutrašnje otopine  
(konstantan)

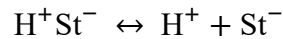
Membrane su građene od silikatnog stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH=12, a one koje u strukturi sadrže litij i iznad pH=12. Da bi djelovala kao pH elektroda mora biti hidratizirana zbog toga što pH nema utjecaja na suho staklo. Hidratacija staklene membrane uključuje reakciju ionske izmjene između kationa u staklenoj rešetki i protona iz otopine u koju je uronjena.

Vodljivost hidratizirane membrane posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi ioni nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane dok se protoni gibaju u sloju gela.

Vodljivost kroz dodirni sloj otopina/gel opisana je sljedećim reakcijama:

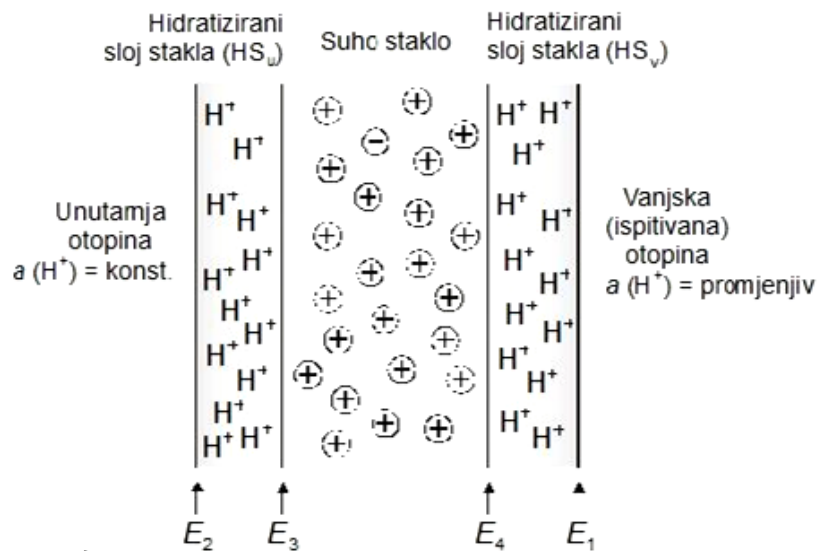


Odnosno:



(staklo2  $\leftrightarrow$  otopina 2 + staklo2)

Gdje se oznaka 1 odnosi na granicu faza stakla i otopine analita, a oznaka 2 na granicu faza unutrašnje otopine i stakla.<sup>1,2,4,7,9</sup>



**Slika 9.** Presjek staklene membrane<sup>2</sup>

Granični potencijal ( $E_b$ ) sastoji se od dva potencijala,  $E_1$  i  $E_2$ , koji predstavljaju potencijal za pojedinu granicu faza gel i otopina i predstavlja razliku tih potencijala:

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

$$\Delta E_1 = E_1 - E_4$$

$$\Delta E_2 = E_2 - E_3$$

Vizualni prikaz potencijala možemo predočiti iz presjeka staklene membrane (Slika 9.). Potencijal  $E_1$  određen je razlikom aktiviteta vodikovih iona u otopini analita ( $a_1$ ) te aktiviteta vodikovih iona na površini gela te se može smatrati mjerom pokretačke sile za reakciju adsorpcije vodikovih iona na površini gela. Potencijal  $E_2$  povezuje odnos aktiviteta vodikovih iona u unutrašnjoj referentnoj otopini i u odgovarajućoj površini gela.<sup>1,2</sup>

Odnos između graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona prikazujemo kao:

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

Možemo zaključiti da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. Aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini je konstantan pa je tako granični potencijal ustvari mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini. Kada bi se s obje strane staklene membrane postavile identične otopine i referentne elektrode, granični potencijal trebao bi biti nula, no to je rijetkost zbog graničnog potencijala koji se s vremenom postepeno mijenja.<sup>1,2,4,7</sup>

Potencijal staklene elektrode sastoji se od tri dijela: graničnog potencijala ( $E_b$ ), potencijala unutrašnje referentne elektrode Ag/AgCl i malog asimetričnog potencijala ( $E_{asi}$ ), te je prikazan jednadžnom:

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

Odnosno,

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

Staklena elektroda najčešće je izrađena kao kombinirana elektroda.<sup>1,2,4,7</sup>

#### *Elektrode s mobilnim prenositeljem*

Poznate su i kao elektrode s tekućom membranom. Potencijal elektrode nastaje na dodirnoj površini između otopine analita i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ione analita. Elektrode takvog tipa namijenjene su određivanju mnogih polivalentnih kationa kao i nekih aniona izravnim potenciometrijskim mjerenjem.

Možemo ih podijeliti u tri osnovne skupine:

1. Membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.

2. Membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.
3. Membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.<sup>2,4,7</sup>

### 3) Specijalne ionsko selektivne elektrode

Sastoje se od dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine i dijele se na elektrode za plinove i biosenzore.

#### *Elektrode za plinove*

Sastoji se od cijevi s referentnom elektrodom, elektrode osjetljive na određeni ion i otopine elektrolita u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Membrana propusna za plin smještena je na jedan kraj cijevi te služi kao pregrada između unutrašnje otopine i otopine analita. Budući da nijedna elektroda ne dolazi u dodir s otopinom analita pravilniji naziv je elektrokemijska sonda osjetljiva na plin. Mikroporozna membrana građena je od hidrofobičnog polimera koji omogućuje slobodan prolaz plinovima a istodobno sprječava ulaz vode i otopljenih iona u pore. Potencijal elektrode proporcionalan je parcijalnom tlaku mjenjenog plina u uzorku.<sup>1,2,4,7</sup>

#### *Biosenzori*

Biosenzor se prema IUPAC-u (International Union of Pure and Applied Chemistry) definira kao samostalan integrirani uređaj koji je sposoban davati specifične kvantitativne ili semikvantitativne informacije koristeći biološki element za prepoznavanje. Njegov zadatak je biokemijsku reakciju pretvoriti u električni analogni signal koji se zatim može obrađivati i analizirati. Princip rada ovih elektroda temelji se na specifičnom katalitičkom djelovanju biološke tvari za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste.<sup>2,10,11</sup>

Prema signalu, biosenzore možemo kategorizirati kao elektrokemijske, optičke i terminalne, dok se prema principu biološkog prepoznavanja dijele na enzimске, imunokemijske, cjelostanične i DNA senzore. U današnje vrijeme biosenzori imaju

jako široku primjenu zbog svoje jednostavnosti i praktičnosti. Jedan od najčešće korištenih biosenzora je glukometar, odnosno uređaj za mjerenje glukoze u krvi.<sup>10,11</sup>

## 1.2. ŽELJEZO

Ime Željezo potječe od latinske riječi *ferrum*, označavamo ga kemijskim simbolom *Fe*. Prijelazni je metal i element 8. skupine periodnog sustava elemenata. U prirodi je vrlo rasprostranjen, maseni udio u zemljinoj kori mu iznosi oko 5%, a prisutan je u sastavu Sunca, nekih zvijezda te u Mjesečevom kamenju u udjelu od čak 14,5%. Pojavljuje se uglavnom u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama.<sup>12-15</sup>

Željezo je kroz povijest imalo velikog utjecaja na razvoj svijeta kakvog danas poznajemo, cijelo jedno razdoblje dobilo je ime po njemu, Željezno doba. Poznati su arheološki nalazi u Egiptu, Indiji i Kini koji potvrđuju da se željezo upotrebljavalo još prije 4000 godina. Željezo koje je bilo poznato u to vrijeme potjecalo je od meteorita, kasnije, odnosno prije 3300 godina, čovjek je paljenjem vatre na tlu bogatom željeznom rudom slučajno otkrio uzorke željeza za koje je mnogo godina kasnije spoznao da ga je moguće kovati.<sup>13,14</sup>

Za dobivanje željeza danas se isključivo koriste oksidne i karbonatne rude. Glavne oksidne rude željeza su: *magnetit* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), *hematit* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i *limonit* ( $\alpha$ - i  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ), dok je *siderit* ( $\text{FeCO}_3$ ) karbonatna ruda. Iz oksidnih ruda željezo se dobiva redukcijom ruda koksom, odnosno ugljik(II) oksidom u visokim pećima, razlika je jedino kod limonita koji je siromašan željezom te se kod takvih ruda željezo dobiva kiselim taljenjem.<sup>12,14,15</sup>

### *Svojstva i uporaba željeza*

Čisto željezo je sjajno, srebrne boje i meko, odnosno može ga se lako obrađivati, može se magnetizirati, ali ne može zadržati magnetska svojstva.

Elementarno željezo javlja se u tri alotropske modifikacije:  $\alpha$ -Fe koje pri temperaturi od 770 °C gubi feromagnetska svojstva, ali ne mijenja strukturu pa se naziva  $\beta$ -Fe, zatim  $\gamma$ -Fe te  $\delta$ -Fe.

U prirodi se željezo nalazi kao smjesa 4 stabilna izotopa:  $^{54}\text{Fe}$  (5,9%),  $^{56}\text{Fe}$  (91,7%),  $^{57}\text{Fe}$  (2,1%) te  $^{58}\text{Fe}$  (0,28%), od koji je  $^{56}\text{Fe}$  nuklid s najstabilnijom jezgrom jer ima najveću energiju vezanja. <sup>12-15</sup>

Željezo je kemijski vrlo reaktivan metal te se kao neplemeniti metal, odnosno metal s negativnim elektrodnim potencijalom, otapa u neoksidirajućim kiselinama. Na vlažnom zraku je nestabilan i relativno brzo oksidira, tj. prekrije se slojem hrđe. Hrđa je hidratizirani željezo(III) oksid, koji nema uvijek istu količinu vode te se iskazuje formulom  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . <sup>12-15</sup>

Željezo se najčešće primjenjuje u obliku čelika, a vrlo rijetko kao lijevano ili sirovo željezo. Čelik je legura željeza s 0,05 – 1,7 % ugljika, karakteriziraju ga velika tvrdoća, čvrstoća, žilavost, elastičnost te mogućnost lijevanja i mehaničke obrade. Prema sastavu ga dijelimo na ugljični i legirani, a prema namjeni na konstrukcijski, alatni i specijalni čelik. <sup>12,14</sup>

### *Spojevi željeza*

Kod željeza su poznati stupnjevi oksidacije +2, +3 i +6, a najveći broj spojeva ima stupanj oksidacije +2 (fero) i +3 (feri). Spojevi sa oksidacijskim stanjem +2 imaju pretežito ionski karakter, dok su spojevi stupnja oksidacije +3 uglavnom kovalentnog karaktera. Šesterovalentno željezo je ferat ion ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ), koji je stabilan u lužnatom mediju dok se u kiselom mediju raspada na  $\text{Fe}^{3+}$  i kisik. <sup>12,14,15</sup>

Neki od najvažnijih spojeva željeza su željezovi(II) halogenidi koji su topljive soli, te željezovi(III) halogenidi koji su nešto manje topljive soli. Zatim oksidi željeza koji su uglavnom nestehiometrijskog sastava, kao što je željezo(II) oksid koji vrlo lako oksidira te se fino usitnjen i razjeljen može čak i spontano zapaliti na zraku. Najvažnija i najdulje poznata sol željeza je željezo(II) sulfat, koji iz vodene otopine kristalizira kao heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), poznatiji pod nazivom zelena galica. Stabilnija na zraku od zelene galice je Mohrova sol, odnosno amonijev željezov(II)sulfat heksahidrat ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). <sup>12,14</sup>

### *Željezo u ljudskom tijelu*

Željezo je esencijalni element za gotovo sve organizme, od mikroorganizama do ljudskog organizma. U ljudskom tijelu se nalazi ukupno oko 4 grama željeza, te je osnovni dio mnogih proteina koji ne mogu pravilno raditi bez njega, a to su najčešće oni proteini koji vežu kisik, kao što su hemoglobin i mioglobin. Ti proteini su glavni dijelovi crvenih krvnih stanica, odnosno eritrocita koji su sastavni dio krvi. Željezo kao sastavni dio hemoglobina na sebe veže kisik te ga prenosi iz pluća u tkiva gdje je potrebna energija, zatim, kada se snizi pH-vrijednost organizma zbog povećane količine ugljikovog dioksida, on ga veže, nosi u pluća odakle se izbacuje izdisajem i zamjenjuje čistim kisikom. <sup>13,16</sup>

Normalna razina željeza u krvi razlikuje se za žene i muškarce. Za žene ona iznosi od 8 do 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , dok je ta vrijednost za muškarce nešto viša i iznosi od 11 do 32  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Kod nedostataka željeza u krvi dolazi do pojave anemije. Nekoliko je vrsta anemije, a najučestalija je Sideropenijska anemija koja nastaje postupno. Željezo se u organizam unosi putem hrane, te njegova apsorpcija počinje već u želucu. U koliko se uzima kao dodatak prehrani uz njega se preporuča i vitamin C koji poboljšava njegovu apsorpciju u organizmu. Osim anemije, moguća je i pojava visoke razine željeza u krvi što dovodi do taloženja željeza u jetri i bubrezima te njihovog oštećenja. <sup>13,16</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-Toledo, AT 261 ( $\pm 0,1$  mg), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity, SAD
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000)  $\mu\text{L}$ / (1-5) mL
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, lijevci, stakleni štapići, birete, tarionik, sito
- Filter papir, brus papir
- Ručna hidraulička preša, 25 tona

Reagensi korišteni prilikom eksperimentalnog rada pri izradi membrana:

- Željezov(III) klorid ( $\text{FeCl}_3$ )
- Di-Natrijev hidrogen fosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )
- Srebrov nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ), Kemika, Hrvatska
- Natrijev sulfid nonahidrat ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- Triklormetan ( $\text{CHCl}_3$ )
- Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )
- Politetrafluoretilen (PTFE)

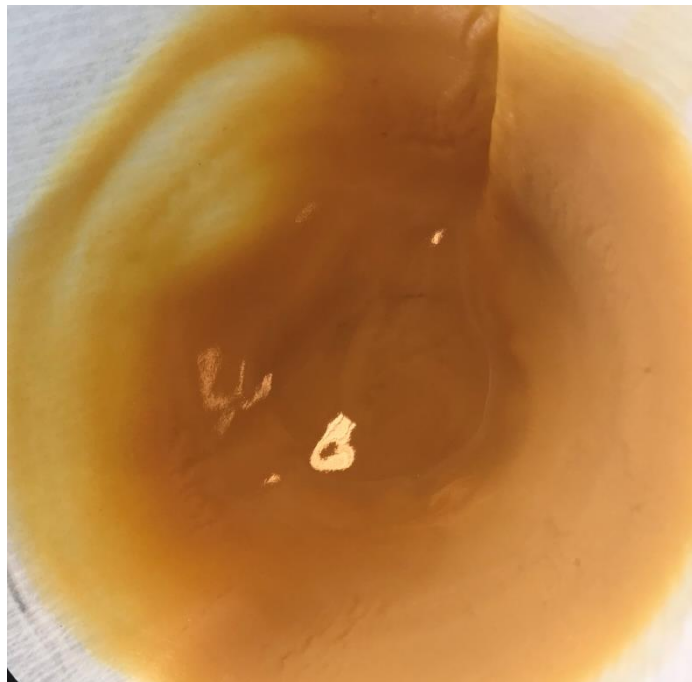
Reagensi korišteni prilikom eksperimentalnog rada pri testiranju membrana:

- Željezov(III) klorid ( $\text{FeCl}_3$ ), 0,1 M
- Željezov(III) nitrat nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),  $c=0,1$  M
- Sumporna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Dušična kiselina ( $\text{HNO}_3$ )

## 2.1. PRIPRAVA MEMBRANA

### 2.1.1 Priprema željezo(III) fosfata, $\text{FePO}_4$

Pripremljene su otopine željezo(III) klorida i di-natrij hidrogen fosfata koncentracije 0,5 mol/L. pH pripremljene smjese otopina iznosi 1,29 te je ostavljen na tu vrijednost. Prilikom miješanja smjese otopina formira se blijedo žuti talog željezova(III) fosfata (*Slika 10.*).



*Slika 10.* Talog željezova(III) fosfata

U sljedećem koraku, nastali talog je centrifugiran na 3000 okretaja u trajanju od 5 minuta. Centrifugirani talog je dekantiran te stavljen u vakuum sušionik na 150 °C, nakon čega je dobiveno 17 g suhog taloga.

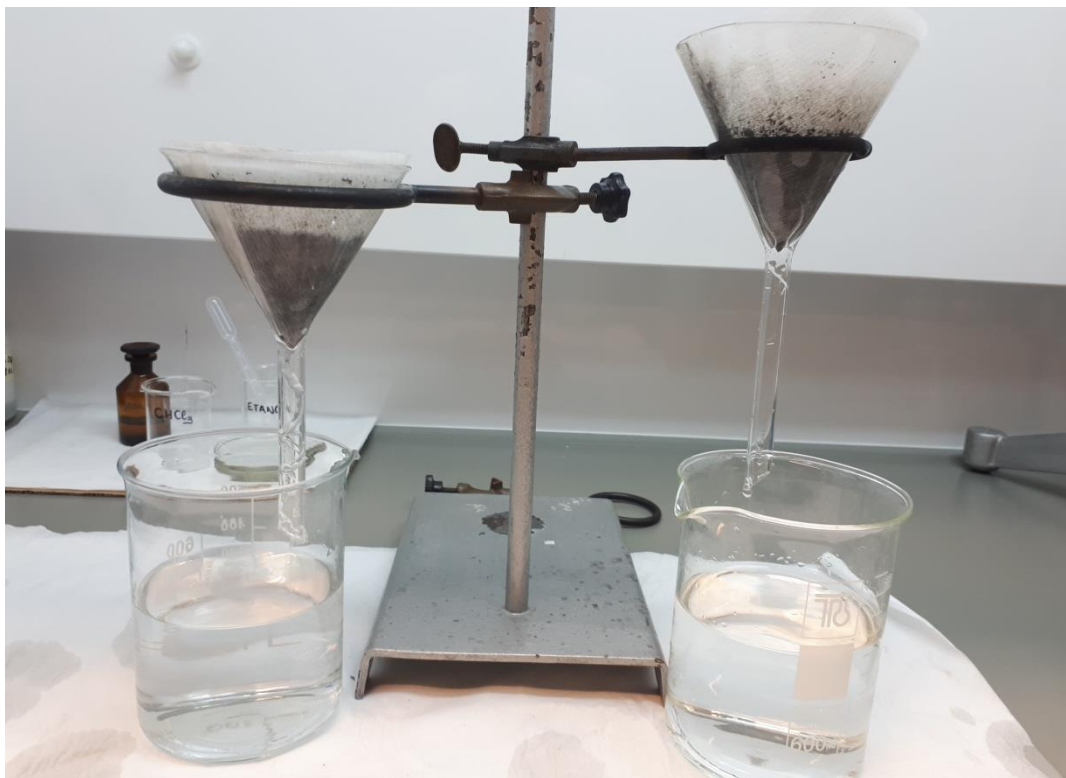
### 2.1.2. Priprema srebrovog sulfida, $\text{Ag}_2\text{S}$

Pripremljena je otopina srebrova nitrata koncentracije  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na način da se izvagana masa soli otopi u destiliranoj vodi. Taložnim reagensom natrijevim sulfid nonahidratom napunjene su birete, te se titraciju uzorka vršili kap po kap (*Slika 11.*). Za nastanak crnog taloga srebrovog sulfida potreban je duplo manji volumen otopine reagensa u odnosu na volumen otopine srebrovog nitrata.



*Slika 11.* Taloženje srebrovog sulfida ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) metodom titracije

Dobiveni crni talog filtriran je kroz običan filter papir (*Slika 12.*). Zaostali talog na filter papiru ispiran je triklormetanom i etanolom.



*Slika 12.* Filtracija nastalog taloga

Nakon ispiranja, talog je sušen u običajnom sušioniku na 60 °C, te usitnjen.

### 2.1.3. Vaganje i homogenizacija membrana

Za pripremu membrana kao neaktivni nosač korišten je politetrafluoretilen (PTFE). S obzirom da je PTFE po svojoj prirodi izolator, napravljena je serija membrana s postupno smanjenom masom teflona u membranama kako bi se proučio njegov utjecaj na odziv. Ukupna masa svih sastojaka za jednu membranu iznosi 0,5 g, te masa teflona u prvoj membrani iznosi 0,25 g. Sve membrane imaju omjer  $\text{FePO}_4$  i  $\text{Ag}_2\text{S}$  1:4, dok je masa teflona u svakoj sljedećoj membrani smanjivana za 0,05 g.

Koristeći analitičku vagu odvagani su svi sastojci,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  i PTFE, u različitim omjerima kao što je vidljivo u tablici 1. Smjese su homogenizirane koristeći vrtložno miješalo te stavljene na prešanje pod pritiskom od 5 tona u trajanju od 2 sata. Na taj način dobijemo membranu promjera 10 milimetara (*Slika 13.*).



*Slika 13.* Gotova membrana

Tablica 1. Omjer sastojaka u membrani

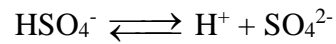
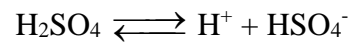
MAZIV MEMBRANE	UDIO $\text{FePO}_4$	UDIO $\text{Ag}_2\text{S}$	UDIO PTFE
M6	1	4	3,33
M7	1	4	2,14
M8	1	4	1,25
M9	1	4	0,56
M10	1	4	0

## 2.2. PRIPRAVA OTOPINA ZA TESTIRANJE

### 2.2.1. Otopina pufera sumporne kiseline

$$V = 1 \text{ L}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$$



$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx [\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_4^-]$$

$$[\text{H}^+]_{\text{uk}} = c(\text{H}_2\text{SO}_4) + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(c(\text{H}_2\text{SO}_4) + [\text{SO}_4^{2-}]) \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = c(\text{H}_2\text{SO}_4) - [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_a = \frac{(c(\text{H}_2\text{SO}_4) + [\text{SO}_4^{2-}]) \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{c(\text{H}_2\text{SO}_4) - [\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}^+] - c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{H}^+] - c(\text{H}_2\text{SO}_4))}{2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) - [\text{H}^+]}$$

a) Otopina pufera sumporne kiseline, pH = 1

$$K_a = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-1} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = \frac{0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot (0,1 \text{ mol L}^{-1} - c(\text{H}_2\text{SO}_4))}{2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) - 0,1 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$0,01 (\text{mol L}^{-1})^2 - 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$$

$$0,02 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) - 1,02 \cdot 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})^2$$

$$0,01 (\text{mol L}^{-1})^2 + 1,02 \cdot 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})^2 =$$

$$0,02 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$0,011 (\text{mol L}^{-1})^2 = 0,12 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,09153 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$V_2 = \frac{c_1 V_1}{c_2} = \frac{0,09153 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L}}{18 \text{ mol L}^{-1}} = 5 \text{ mL}$$

Odmjereni volumen je dodan u odmjernu tikvicu od 1 L, koja je napunjena ultračistom vodom do oznake. Na taj način je pripremljen pufer pH vrijednosti 1. pH vrijednost provjerena je pH metrom te po potrebi umjerena.



b) Otopina pufera sumporne kiseline, pH=1,5

$$K_a = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-1,5} = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$$

$$1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = \frac{0,03 \text{ mol L}^{-1} \cdot (0,03 \text{ mol L}^{-1} - c(\text{H}_2\text{SO}_4))}{2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) - 0,03 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$9 \cdot 10^{-4} (\text{mol L}^{-1})^2 - 0,03 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$$

$$0,02 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) - 3,06 \cdot 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})^2$$

$$9 \cdot 10^{-4} (\text{mol L}^{-1})^2 + 3,06 \cdot 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})^2 =$$

$$0,02 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) + 0,03 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$3,96 \cdot 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})^2 = 0,05 \text{ mol L}^{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0792 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$V_2 = \frac{c_1 V_1}{c_2} = \frac{0,0792 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1\text{L}}{18 \text{ mol L}^{-1}} = 4,4 \text{ mL}$$

Odmjereni volumen dodan je u odmjernu tikvicu od 1 L te pripremljen na isti način kao pufer pH vrijednosti 1.

### 2.2.2. Otopina željezovog(III) klorida (FeCl<sub>3</sub>)

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

$$V(\text{otopine}) = 1 \text{ L}$$

$$M(\text{FeCl}_3) = 162,2 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{FeCl}_3) = c(\text{FeCl}_3) \cdot V(\text{otopine}) \cdot M(\text{FeCl}_3) =$$

$$0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 162,2 \text{ g mol}^{-1} = 1,62 \text{ g}$$

Izvagane sastojke otopimo u puferu sumporne kiseline, odlijemo u odmjernu tikvicu te nadopunimo do oznake.

### 2.3. ISPITIVANJE MEMBRANA

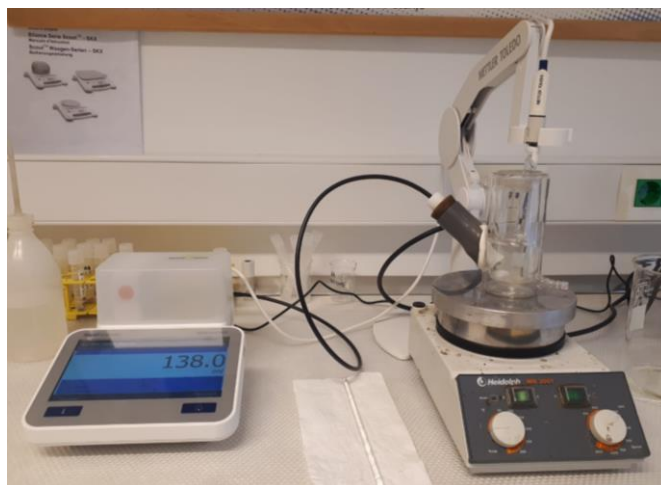
U ovom radu ispitivanje se vršilo na 4 membrane, sve membrane su prešane pod pritiskom od 5 tona u trajanju od 2 sata. Prije testiranja membrane su ispolirane brusnim papirom do granulacije od 5000.

Mjerimo razliku potencijala između referentne elektrode, koja je Ag/AgCl elektroda sa dvostrukom stjenkom, te radne elektrode. Radna elektroda se sastoji od membrane koja je smještena u tijelo indikatorske elektrode.

Testiranja membrana na željezove(III) ione provedena su na način da se pomoću mikropipete doda 50 mL osnovne otopine željezovoga(III) klorida u reakcijsku posudu i uključi magnetska miješalica. Nakon što se stabilizira potencijal očita se, te se metodom slijednog razrjeđenja iz reakcijske otopine otpipetira 25 mL otopine i doda 25 mL otopine pufera sumporne kiseline. Razrjeđenja i mjerenja se provode do trenutka kada se potencijali ustale, odnosno dok se vrijednosti potencijala ne razlikuju za 1 – 2 mV. Nakon zabilježenih potencijala napravi se krivulja umjeravanja za svaku membranu.

Svaka membrana ispitivana je minimalno 3 puta pri različitim pH vrijednostima. Ispitivanje se vršilo pri pH vrijednostima 1 te 1,5.

Pripremljene homogene membrane su ispitivane u sustavu za potenciometrijsko mjerenje (*Slika 14.*).



*Slika 14.* Sustav za potenciometrijsko mjerenje

## 2.4. REZULTATI

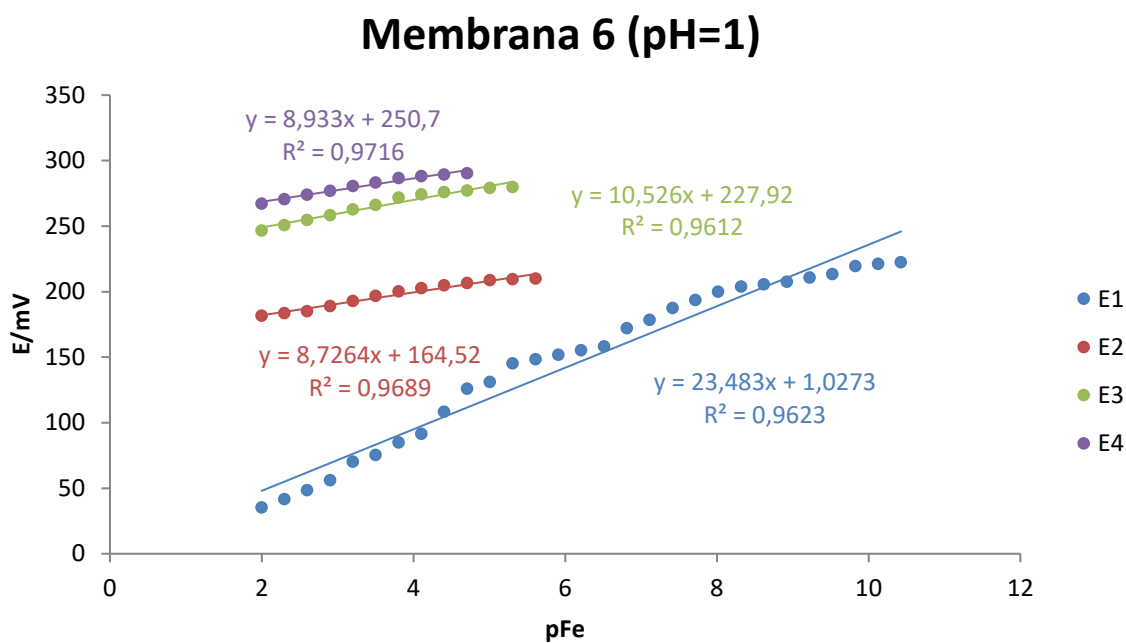
### 2.4.1. Membrane testirane pri pH=1

a) Membrana 6 (M6)

Tablica 2. Rezultati testiranja membrane 6 pri pH=1

[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV	E4/mV
0,01	2	35,2	181,5	246,6	267,1
$0,5 \cdot 10^{-2}$	2,30	41,6	183,5	250,7	270,4
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60	48,4	184,9	254,6	274,0
$1,25 \cdot 10^{-3}$	2,90	55,9	188,9	258,2	276,9
$6,25 \cdot 10^{-4}$	3,20	70,2	192,8	262,6	280,6
$3,13 \cdot 10^{-4}$	3,51	75,4	196,8	266,2	283,3
$1,56 \cdot 10^{-4}$	3,81	84,8	200,1	271,8	286,7
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,11	91,4	202,6	274,3	288,1
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,41	108,3	204,9	275,9	289,3
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,71	126	206,5	277,2	290,3
$9,77 \cdot 10^{-6}$	5,01	131,0	208,6	279,0	
$4,88 \cdot 10^{-6}$	5,31	145,3	209,4	279,7	
$2,44 \cdot 10^{-6}$	5,61	148,4	210,0		
$1,22 \cdot 10^{-6}$	5,91	151,8			
$6,10 \cdot 10^{-7}$	6,21	155,1			
$3,05 \cdot 10^{-7}$	6,52	158,1			
$1,53 \cdot 10^{-7}$	6,82	172,0			
$7,63 \cdot 10^{-8}$	7,12	178,3			
$3,81 \cdot 10^{-8}$	7,42	187,4			
$1,91 \cdot 10^{-8}$	7,72	193,6			
$9,54 \cdot 10^{-9}$	8,02	200,0			
$4,77 \cdot 10^{-9}$	8,32	203,9			
$2,38 \cdot 10^{-9}$	8,62	205,5			
$1,19 \cdot 10^{-9}$	8,92	207,4			

$5,96 \cdot 10^{-10}$	9,22	210,6			
$2,98 \cdot 10^{-10}$	9,53	213,3			
$1,49 \cdot 10^{-10}$	9,83	219,4			
$7,45 \cdot 10^{-11}$	10,13	221,2			
$3,73 \cdot 10^{-11}$	10,43	222,4			

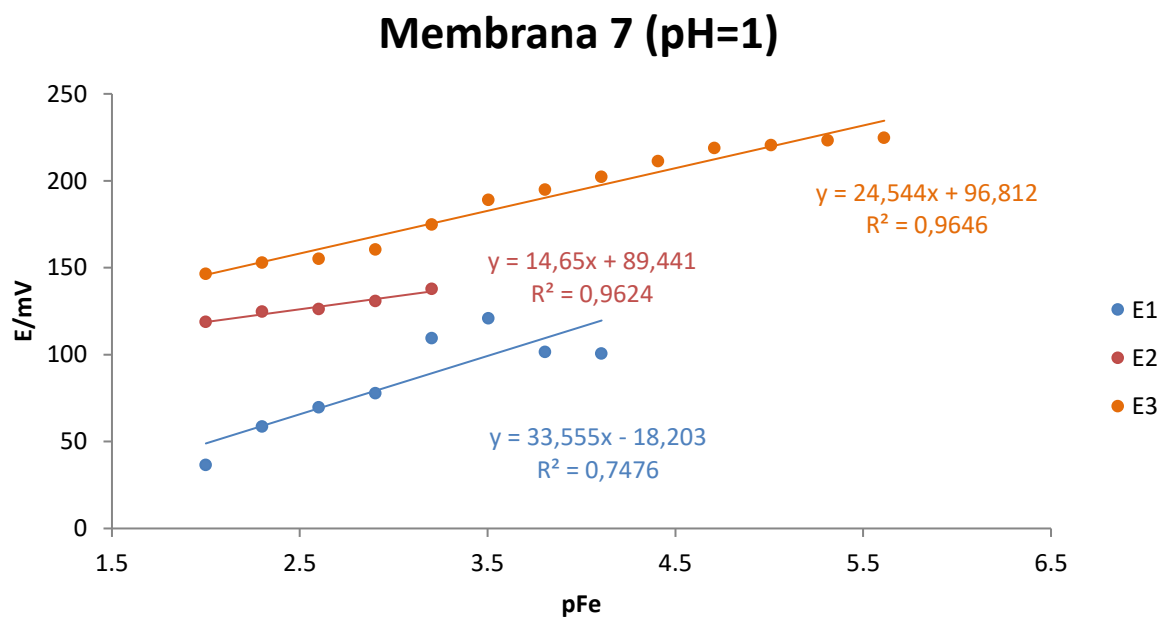


**Slika 15.** Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 6 o koncentraciji  $Fe^{3+}$  iona

b) Membrana 7 (M7)

Tablica 3. Rezultati testiranja membrane 7 pri pH=1

$[\text{Fe}^{3+}]/\text{mol L}^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,01	2	36,4	118,7	146,3
$0,5 \cdot 10^{-2}$	2,30	58,5	124,6	152,8
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60	69,5	126,1	155,0
$1,25 \cdot 10^{-3}$	2,90	77,7	130,7	160,3
$6,25 \cdot 10^{-4}$	3,20	109,4	137,7	174,8
$3,13 \cdot 10^{-4}$	3,51	120,7		188,8
$1,56 \cdot 10^{-4}$	3,81	101,4		194,7
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,11	100,5		202,2
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,41			211,2
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,71			218,8
$9,77 \cdot 10^{-6}$	5,01			220,3
$4,88 \cdot 10^{-6}$	5,31			223,2
$2,44 \cdot 10^{-6}$	5,61			224,6

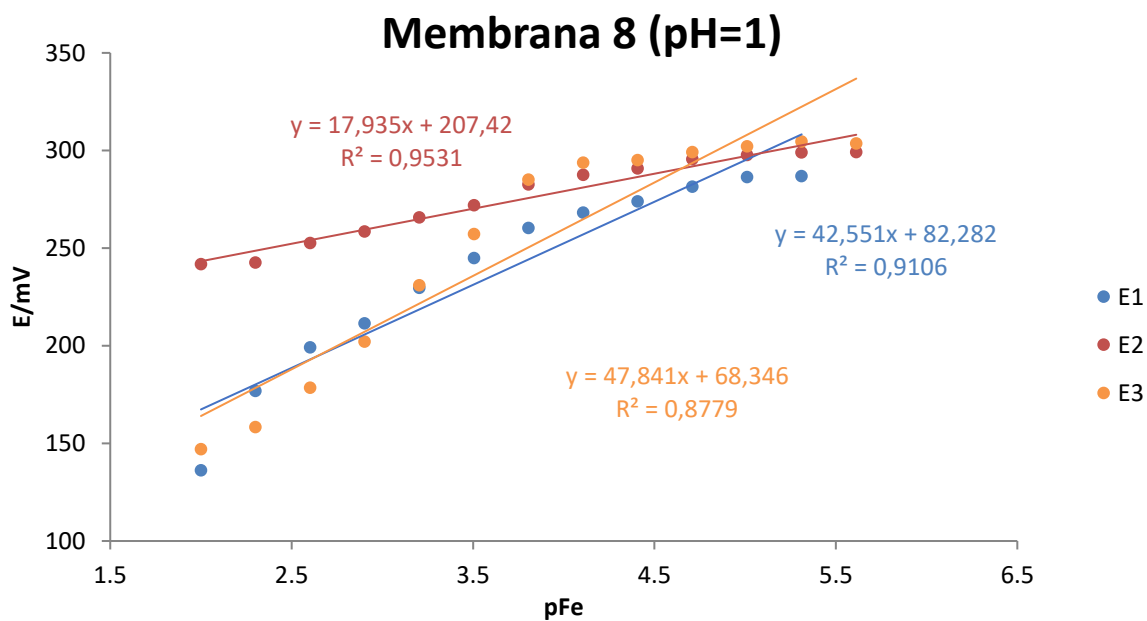


Slika 15. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 7 o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona

c) Membrana 8 (M8)

Tablica 4. Rezultati testiranja membrane 8 pri pH=1

[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,01	2,00	136	241,7	146,8
0,5 · 10 <sup>-2</sup>	2,30	176,7	242,5	158,2
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,60	199,1	252,5	178,4
1,25 · 10 <sup>-3</sup>	2,90	211,4	258,4	202,0
6,25 · 10 <sup>-4</sup>	3,20	229,6	265,6	230,8
3,13 · 10 <sup>-4</sup>	3,51	244,7	271,8	257,0
1,56 · 10 <sup>-4</sup>	3,81	260,2	282,5	285,0
7,81 · 10 <sup>-5</sup>	4,11	268,1	287,4	293,7
3,91 · 10 <sup>-5</sup>	4,41	273,8	290,6	295,0
1,95 · 10 <sup>-5</sup>	4,71	281,4	295,5	299,0
9,77 · 10 <sup>-6</sup>	5,01	286,2	297,6	302,0
4,88 · 10 <sup>-6</sup>	5,31	286,8	298,8	304,4
2,44 · 10 <sup>-6</sup>	5,61		299,0	303,4

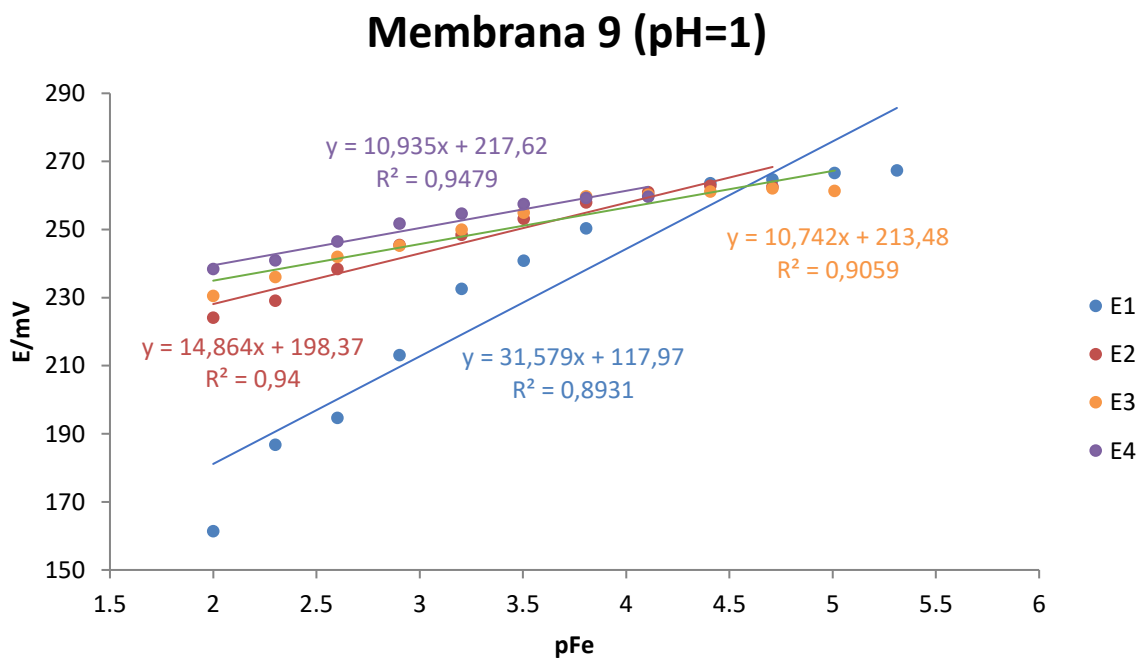


Slika 16. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 8 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

d) Membrana 9 (M9)

Tablica 5. Rezultati testiranja membrane 9 pri pH=1

[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV	E4/mV
0,01	2,00	161,3	224,0	230,4	238,3
0,5 · 10 <sup>-2</sup>	2,30	186,7	229,0	236,0	240,9
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,60	194,6	238,3	241,9	246,4
1,25 · 10 <sup>-3</sup>	2,90	213,0	245,4	245,2	251,7
6,25 · 10 <sup>-4</sup>	3,20	232,5	248,4	249,9	254,6
3,13 · 10 <sup>-4</sup>	3,51	240,8	253,1	254,9	257,4
1,56 · 10 <sup>-4</sup>	3,81	250,3	257,9	259,7	259,2
7,81 · 10 <sup>-5</sup>	4,11	259,8	260,9	260,1	259,6
3,91 · 10 <sup>-5</sup>	4,41	263,5	262,8	261,1	
1,95 · 10 <sup>-5</sup>	4,71	264,7	262,5	262,0	
9,77 · 10 <sup>-6</sup>	5,01	266,5		261,3	
4,88 · 10 <sup>-6</sup>	5,31	267,3			



Slika 17. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 9 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

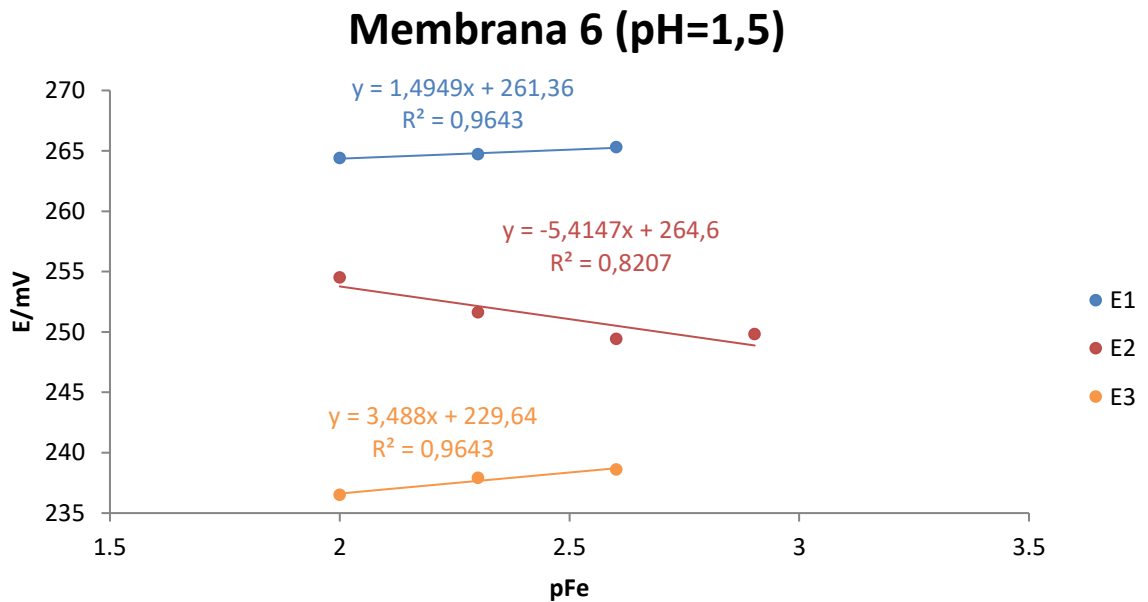


## 2.4.2. Membrane testirane pri pH=1,5

a) Membrana 6 (M6)

Tablica 6. Rezultati testiranja membrane 6 pri pH=1,5

[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,01	2,00	264,4	254,5	236,5
0,5 · 10 <sup>-2</sup>	2,30	264,7	251,6	237,9
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,60	265,3	249,4	238,6
1,25 · 10 <sup>-3</sup>	2,90		249,8	

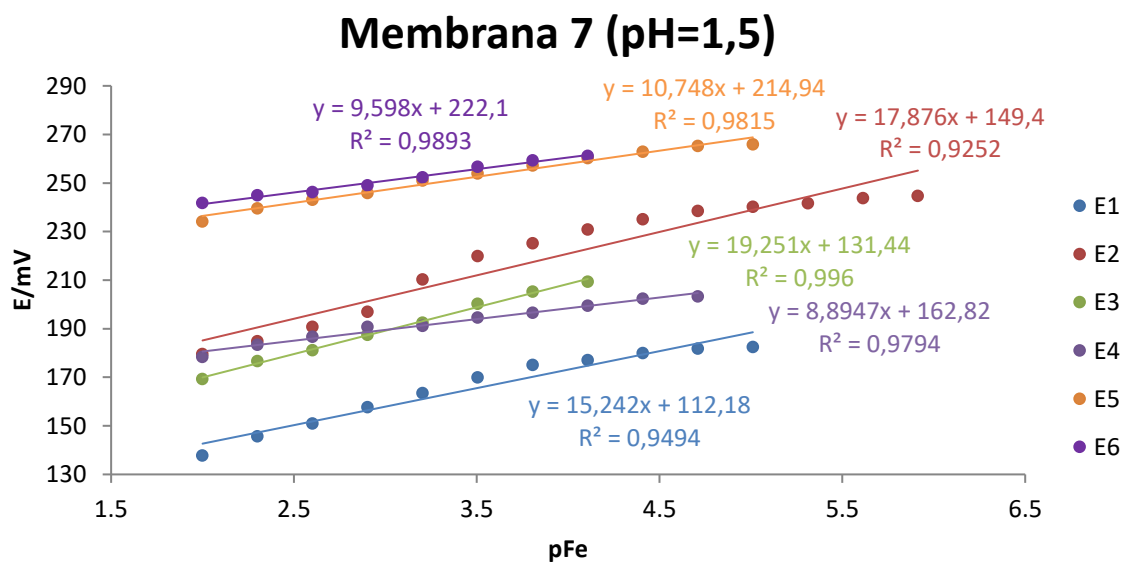


**Slika 18.** Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 6 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

b) Membrana 7 (M7)

Tablica 7. Rezultati testiranja membrane 7 pri pH=1,5

[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV	E4/mV	E5/mV	E6/mV
0,01	2	137,8	179,5	169,2	178,4	234,1	241,7
0,5 · 10 <sup>-2</sup>	2,30	145,7	184,8	176,6	183,4	239,5	244,9
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,60	151,0	190,8	181,1	186,6	243,1	246,3
1,25 · 10 <sup>-3</sup>	2,90	157,6	196,9	187,5	190,8	245,8	249,0
6,25 · 10 <sup>-4</sup>	3,20	163,4	210,2	192,5	191,1	251,0	252,3
3,13 · 10 <sup>-4</sup>	3,51	169,9	219,9	200,3	194,6	253,9	256,6
1,56 · 10 <sup>-4</sup>	3,81	175,0	225,1	205,3	196,6	257,2	259,3
7,81 · 10 <sup>-5</sup>	4,11	177,1	230,8	209,3	199,5	260,2	261,2
3,91 · 10 <sup>-5</sup>	4,41	179,9	235,1		202,3	262,8	
1,95 · 10 <sup>-5</sup>	4,71	181,8	238,5		203,3	265,2	
9,77 · 10 <sup>-6</sup>	5,01	182,4	240,2			265,9	
4,88 · 10 <sup>-6</sup>	5,31		241,6				
2,44 · 10 <sup>-6</sup>	5,61		243,8				
1,22 · 10 <sup>-6</sup>	5,91		244,6				

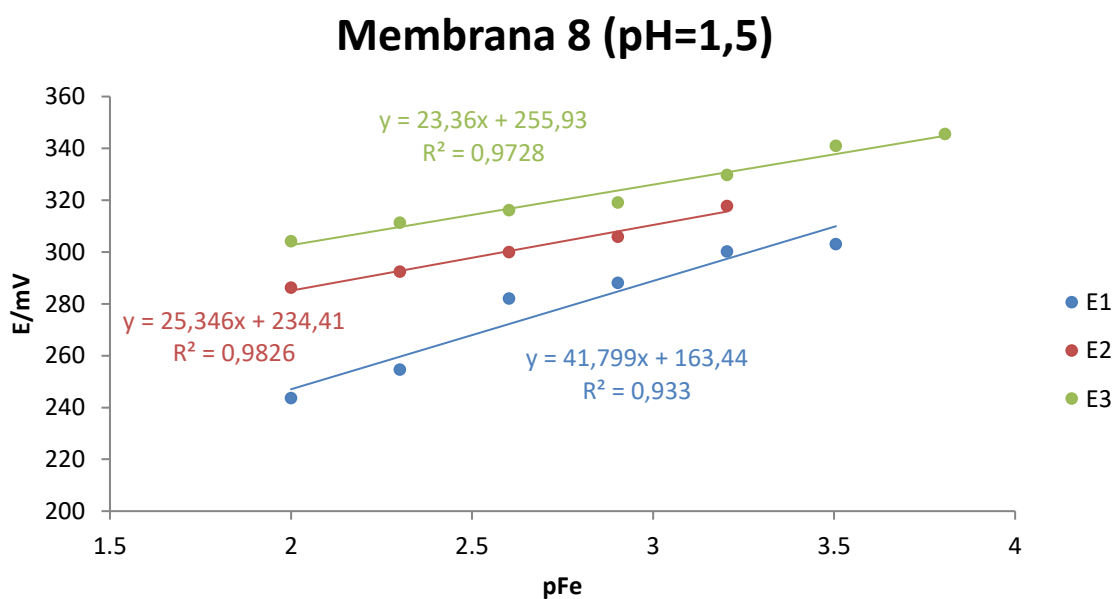


Slika 19. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 7 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

c) Membrana 8 (M8)

Tablica 8. Rezultati testiranja membrane 8 pri pH=1,5

$[\text{Fe}^{3+}]/\text{mol L}^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,01	2,00	243,5	286,2	304,1
$0,5 \cdot 10^{-2}$	2,30	254,5	292,3	311,2
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60	281,9	299,9	316,0
$1,25 \cdot 10^{-3}$	2,90	288,0	305,8	319,0
$6,25 \cdot 10^{-4}$	3,20	300,1	317,6	329,6
$3,13 \cdot 10^{-4}$	3,51	303,0		340,9
$1,56 \cdot 10^{-4}$	3,81			345,4

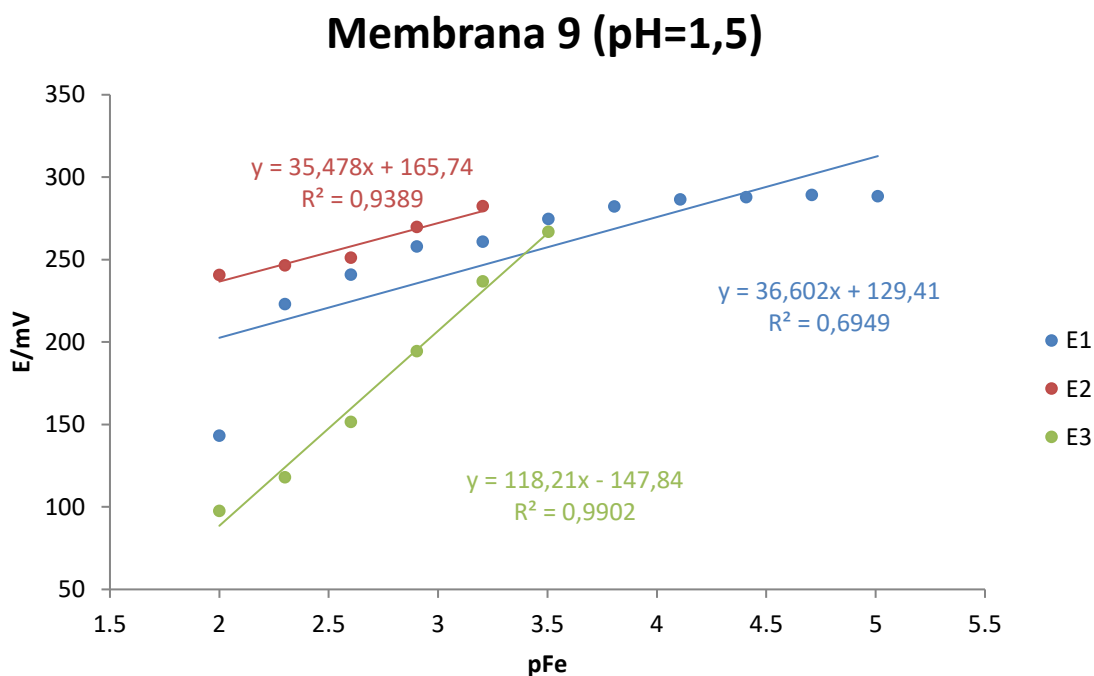


**Slika 20.** Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 8 o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona

d) Membrana 9 (M9)

Tablica 9. Rezultati testiranja membrane 9 pri pH=1,5

[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,01	2,00	143,1	240,6	97,6
0,5 · 10 <sup>-2</sup>	2,30	222,9	246,5	118,0
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,60	240,8	251,1	151,6
1,25 · 10 <sup>-3</sup>	2,90	258,0	269,7	194,5
6,25 · 10 <sup>-4</sup>	3,20	260,8	282,4	236,7
3,13 · 10 <sup>-4</sup>	3,51	274,7		266,9
1,56 · 10 <sup>-4</sup>	3,81	282,3		
7,81 · 10 <sup>-5</sup>	4,11	286,5		
3,91 · 10 <sup>-5</sup>	4,41	287,9		
1,95 · 10 <sup>-5</sup>	4,71	289,2		
9,77 · 10 <sup>-6</sup>	5,01	288,5		



Slika 21. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 9 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

### **3. RASPRAVA**

Razvojem novih analitičkih metoda uporabom dostupne tehnologije, odnosno mijenjanjem nekih parametara težimo brzim, točnim i vjerodostojnim rezultatima analize. Da bi analitičkom metodom dobili točne i pouzdane analitičke podatke, metodu je potrebno validirati. Iako se postupkom validacije analitičke metode ne mogu predvidjeti svi problemi koji se mogu javiti tijekom primjene metode, njome je moguće dokazati one najčešće. Validacijom, također potvrđujemo primjenjivost metode za namijenjenu svrhu. Sljedeći korak je utvrđivanje postupka, odnosno planiranje i provođenje eksperimenata čiji rezultati se prikupljanju, obrađuju te prikazuju kao dokaz validnosti metode. Svakoj metodi pristupa se individualno, procjenjuje se što treba napraviti za dokaz svrhovitosti, pa je prihvaćeno osam osnovnih parametara tj. izvedbenih značajki analitičke metode:

- specifičnost/selektivnost
- linearnost
- radno područje
- preciznost (ponovljivost, međupreciznost, obnovljivost)
- istinitost
- granica određivanja ili kvantifikacije
- granica dokazivanja ili detekcije
- postojanost

Kombinacijom ovih osam parametara oblikuje se plan validacije za svaku metodu.

U ovom radu se koristimo potencijometrijom, elektroanalitičkom metodom koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između elektroda elektrokemijskog članka u ravnotežnim uvjetima. Korištene ionsko-selektivne elektrode predstavljaju senzore temeljene na potenciometrijskim, amperometrijskim, konduktometrijskim tehnikama, te daju brz odaziv i široko koncentracijsko područje mjerenja. Ionsko-selektivne elektrode imaju široku primjenu zbog svoje jednostavnosti, pouzdanosti i ekonomičnosti, što omogućava kontinuirano praćenje analita u nekom sustavu, dobivanje informacije u realnom vremenu te skraćeno vrijeme analize kao i smanjenje troškova analize.

Opisan je razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode koje su testirane na odaziv željezovih(III) iona pri pH 1 i 1,5. Analizom dobivenih rezultata određeno je da membrana 7 pokazuje slab odaziv na željezove(III) ione pri pH=1, te nešto bolji odaziv pri pH=1,5. Također, linearno dinamičko područje mjerenja produženo je do  $1,22 \cdot 10^{-6}$  što je zapravo jedan red veličine.

Membrana 10, koja u svom sastavu nema teflona, je prilikom mjerenja pukla, te mjerenje nije bilo moguće odraditi do kraja. Možemo zaključiti kako teflon, koji služi kao nosač, membranu čini kompaktnom, ali nema utjecaja na odaziv iona.

Interferencije prilikom mjerenja mogu uzrokovati i ioni iz otopine koji potencijalno sudjeluju u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrana. Također, može se pretpostaviti da negativan utjecaj na odaziv može imati neispravna i nepravilna homogenizacija membrane ili suvišak pojedine vrste u sastavu same membrane.

Kako bi se dobio detaljniji odgovor što bi mogao biti uzrok slabom odzivu potrebno je koristiti spektroskopske tehnike kao što su transmisijski elektronski mikroskop (TEM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomskih sila (AFM), rendgenska difrakcija ili pak provesti voltametrijske pokuse sa svrhom pojašnjenja reakcije koja se odvija na površini membrane. Na osnovu ovih podataka dobivenih različitim spektroskopskim tehnikama moglo bi se utvrditi jesu li na površini membrane prisutne sve očekivane vrste, te u kolikoj količini.

Granica dokazivanja ili detekcije (GD) predstavlja najnižu koncentraciju analita u uzorku koja može biti dokazana, ali ne i određena, pri zadanim uvjetima metode. Izračunava se iz omjera standardne devijacije odziva i nagiba krivulje prema izrazu:

$$GD = \frac{3 \cdot \sigma}{S}$$

gdje je  $\sigma$  devijacija odziva, a S nagib krivulje.

Granica određivanja ili kvantifikacije (GO) predstavlja najnižu koncentraciju analita koja kvantitativno može biti određena u nekom uzorku. Granica određivanja se može izraziti kao:

$$GO = \frac{10 \cdot \sigma}{S}$$

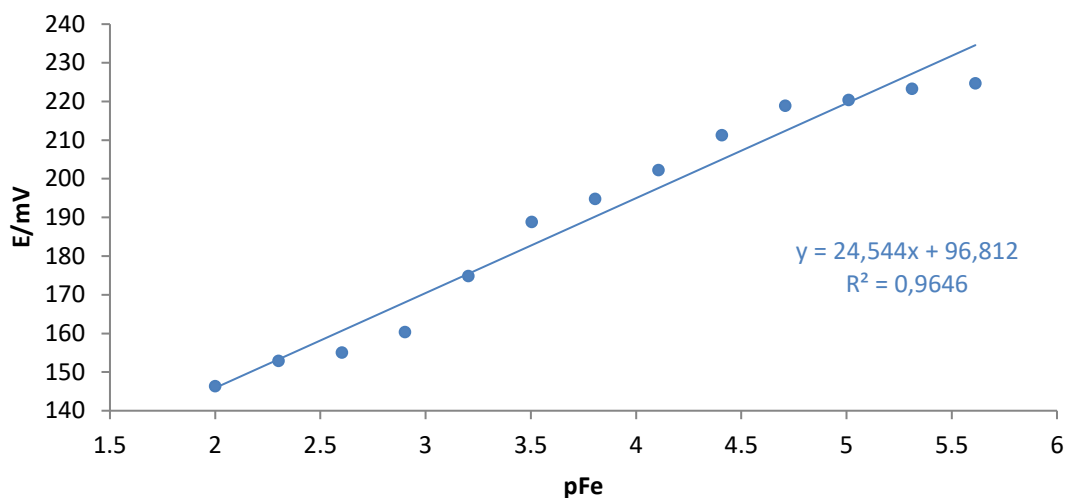
Vrijednost nagiba krivulje i standardna devijacija dobiveni su izračunom u programu Excel korištenjem funkcije LINEST. Iz dobivenih vrijednosti izračunate su granice dokazivanja i granice određivanja za željezove(III) ione pri pH=1 i pH=1,5. Izračunate vrijednosti se odnose na membranu sedam (M7), za mjerenja E3, zbog toga što jedino ta mjerenja možemo smatrati relevantnim.

Tablica 10. Odaziv potencijala pri pH=1 za membranu 7 za mjerenje E3

[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E3/mV
0,01	2	146,3
0,5 · 10 <sup>-2</sup>	2,30	152,8
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	2,60	155,0
1,25 · 10 <sup>-3</sup>	2,90	160,3
6,25 · 10 <sup>-4</sup>	3,20	174,8
3,13 · 10 <sup>-4</sup>	3,51	188,8
1,56 · 10 <sup>-4</sup>	3,81	194,7
7,81 · 10 <sup>-5</sup>	4,11	202,2
3,91 · 10 <sup>-5</sup>	4,41	211,2
1,95 · 10 <sup>-5</sup>	4,71	218,8
9,77 · 10 <sup>-6</sup>	5,01	220,3
4,88 · 10 <sup>-6</sup>	5,31	223,2
2,44 · 10 <sup>-6</sup>	5,61	224,6



## Mjerenje E3 pri pH=1



**Slika 22.** Linearni prikaz odaziva potencijala trećeg mjerenja pri pH=1 za membranu 7

$$GD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} = \frac{3 \cdot 1,42}{24,54} = 0,17$$

$$GO = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 1,42}{24,54} = 0,57$$

$$GD = 5,61 + 0,17 = 5,78$$

$$GO = 5,61 - 0,57 = 5,04$$

$$[Fe^{3+}] = 10^{-5,78} = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

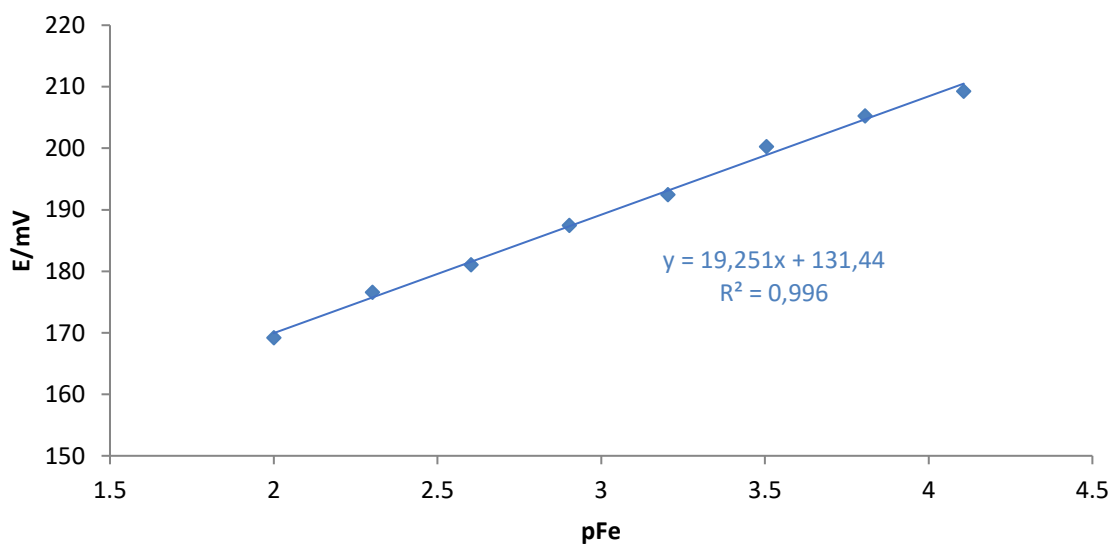
$$[Fe^{3+}] = 10^{-5,04} = 9,12 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Granica dokazivanja za željezove(III) ione pri pH=1 iznosi  $1,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , a granica određivanja pri istom pH iznosi  $9,12 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Tablica 11. Odaziv potencijala pri pH=1,5 za membranu 7 za mjerenje E3

$[\text{Fe}^{3+}]/\text{mol L}^{-1}$	pFe	E3/mV
0,01	2	169,2
$0,5 \cdot 10^{-2}$	2,30	176,6
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60	181,1
$1,25 \cdot 10^{-3}$	2,90	187,5
$6,25 \cdot 10^{-4}$	3,20	192,5
$3,13 \cdot 10^{-4}$	3,51	200,3
$1,56 \cdot 10^{-4}$	3,81	205,3
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,11	209,3

### Mjerenje E3 pri pH=1,5



Slika 23. Linearni prikaz odziva potencijala trećeg mjerenja pri pH=1,5 za membranu 7

$$GD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} = \frac{3 \cdot 0,50}{19,25} = 0,08$$

$$GD = 4,11 + 0,08 = 4,19$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4,19} = 6,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$GO = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 0,50}{19,25} = 0,26$$

$$GO = 4,11 - 0,26 = 3,85$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3,85} = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Granica dokazivanja za željezove(III) ione pri pH=1,5 iznosi  $6,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , a granica određivanja pri istom pH iznosi  $1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata testiranja odaziva membrana na željezove(III) ione, te moguće i dostupne potenciometrijske karakterizacije može se zaključiti da je membrana sedam (M7) pri pH= 1 i pH=1,5 pogodna za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje željezovih(III) iona.

Također, važno je napomenuti kako udio teflona ima utjecaja na stabilnost i kompaktnost same membrane što možemo zaključiti iz membrane 10 koja u svom sastavu nema teflona te je prilikom mjerenja popucala, za razliku od ostalih membrana koje su ostale postojane prilikom mjerenja.

## **5. LITERATURA**

1. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, MediaPrint, Zagreb, 2010.
2. *A. Prkić*, Doktorska disertacija, 2013.
3. *Bakker, E., & Pretsch, E.*, Potentiometric sensors for trace-level analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002.
4. *D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
5. *D. Harvey*, Modern analytical chemistry, London, 2000.
6. *D. C. Harris*, Quantitative Chemical Analysis, 8th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
7. URL: [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (5. rujna 2019.)
8. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektroda+trećeg+reda> (6. rujna 2019.)
9. *D. Wencel, T. Abel, and C. McDonagh*, Optical Chemical pH Sensors, Optical Sensors Laboratory, School of Physical Sciences, Biomedical Diagnostics Institute, Dublin City University, Dublin, 2012.
10. *F. Faridbod, V. K. Gupta and H. A. Zamani*, Electrochemical Sensors and Biosensors, International Journal of Electrochemistry, Volume 2011, Article ID 352546
11. *Eggins B.R.* (2002). „Chemical sensors and biosensors“, U: Analytical Techniques in the Sciences (AnTS) (ur. Anto D.J.), John Wiley & sons, LTD.
12. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, II DIO, Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi, Školska knjiga, VI izdanje, Zagreb, 1987.
13. *J. Emsley*, Vodič kroz elemente, IZVORI, Zagreb, 2005.
14. *Lj. Kovačević, I. Žugaj*, Kemijski elementi, Leksikonski priručnik, MEDIA SCI, Zagreb, 1996.
15. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html> (11. rujna 2019.)
16. *J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer*, Biokemija, Školska knjiga, 1. hrvatsko izdanje, Zagreb 2013.