

# Ispitivanje odziva membrane na bazi $\text{FePO}_4$ : $\text{Ag}_2\text{S}$ : $\text{PTFE} = 1:1:2$ s dodatkom nanočestica $\text{Al}_2\text{O}_3$ pri $\text{pH} = 1$ i $\text{pH} = 1,5$

---

Mazalin, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:516008>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-01**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1 : 1 : 2 S DODATKOM NANOČESTICA**  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**PRI pH=1 I pH=1,5**

**ZAVRŠNI RAD**

**MIA MAZALIN**

**Matični broj: 1297**

**Split, rujan 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE = 1 : 1 : 2 S DODATKOM NANOČESTICA**  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**PRI pH=1 I pH=1,5**

**ZAVRŠNI RAD**

**MIA MAZALIN**

**Matični broj: 1297**

**Split, rujan 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMICAL TECHNOLOGY**

**STUDY OF THE RESPONSES OF THE MEMBRANE BASED  
ON  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 1 : 2 WITH THE ADDITION OF  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  NANOPARTICLES AT pH=1 AND pH=1,5**

**BACHELOR THESIS**

**MIA MAZALIN**

**Parent number: 1297**

**Split, September 2021.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA LISTA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

**Tema rada:** prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 15. i 16. prosinca 2020.

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

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

### ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI

$\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 1 : 2$  S DODATKOM NANOČESTICA  $\text{Al}_2\text{O}_3$

PRI pH=1 i pH=1,5

Mia Mazalin, 1297

**Sažetak:** Potenciometrijskom metodom izvršeno je ispitivanje novoizrađenih senzora, tj. membranskih elektroda na bazi željezovog(III) fosfata, srebrovog sulfida uz dodatak politetrafluoretilena koji je bitan za kompaktnost smjese i otpornost prema jakim kemijskim utjecajima. Smjese su dodane nanočestice aluminijevog oksida u različitim udjelima za svaku membranu, a proces testiranja obavljen je u kiselom mediju pri pH 1 i pH 1,5. U ispitivanju su korištene tri membrane za koje je praćen odziv prema željezovim(III) kationima u otopini željezovog(III) nitrata nonahidrata. Osnovni cilj je bio da se na temelju provedenih ispitivanja donese zaključak o mogućnosti primjene takvih membrana u praksi. Sastav membrana korištenih pri ispitivanju bio je:

- Membrana 1 (PNA1) :  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 1 : 2$  s dodatkom nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,25%)
- Membrana 2 (PNA2) :  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 1 : 2$  s dodatkom nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5%)
- Membrana 3 (PNA3) :  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 1 : 2$  s dodatkom nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1%)

Membrane su testirane na odziv prema željezovim(III) kationima u otopini željezovog(III) nitrata nonahidrata. Slijednim mijenjanjem koncentracije sa pufer otopinom dušične kiseline pH vrijednosti 1 i 1,5 praćena je promjena potencijala. Na kraju su dobiveni rezultati prikazani grafički.

**Ključne riječi:** membranske elektrode, željezovi(III) kationi, potenciometrija

**Rad sadrži:** 39 stranica, 14 slika, 5 tablica, 0 priloga, 13 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 17. rujna 2021.

**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 Technology**

**Scientific area: Natural sciences**

**Scientific field: Chemistry**

**Thesis subject:** was approved by the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology University of Split session no. 6 held on December 15<sup>th</sup> and 16<sup>th</sup> 2020

**Mentor:** PhD Ante Prkić, Associate Professor

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

### **STUDY OF THE RESPONSES OF THE MEMBRANE BASED ON FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1 : 1 : 2 WITH THE ADDITION OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOPARTICLES AT pH=1 AND pH=1,5**

Mia Mazalin, 1297

**ABSTRACT:** The potentiometric method was used to test newly developed sensors, ie membrane electrodes based on iron(III) phosphate, silver sulfide with the addition of polytetrafluoroethylene, which is important for the compactness of the mixture and resistance to strong chemical influences. Aluminum oxide nanoparticles were added to the mixture in different proportions for each membrane, and the testing process was performed in an acidic medium at pH 1 and pH 1.5. Three membranes were used in the study, for which the response to iron(III) cations in a solution of iron(III) nitrate nonahydrate was monitored. The main goal was to draw a conclusion based on the conducted tests on the possibility of applying such membranes in practice. The composition of the membranes used in the test was:

- Membrane 1 (PNA1): FePO<sub>4</sub>: Ag<sub>2</sub>S: PTFE = 1: 1: 2 with the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles (0.25%)
- Membrane 2 (PNA2): FePO<sub>4</sub>: Ag<sub>2</sub>S: PTFE = 1: 1: 2 with the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles (0.5%)
- Membrane 3 (PNA3): FePO<sub>4</sub>: Ag<sub>2</sub>S: PTFE = 1: 1: 2 with the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles (1%)

Membranes were tested for response to iron(III) cations in a solution of iron(III) nitrate nonahydrate. Subsequent changes in concentration with nitric acid buffer solution pH values of 1 and 1.5 followed the change in potential. In the end, the obtained results are presented graphically.

**Keywords:** membrane electrodes, iron(III) cations, potentiometry

**Thesis contains:** 39 pages, 14 figures, 5 tables, 0 supplements, 13 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** 17<sup>th</sup> September 2021

**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 u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkoga fakulteta pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića, uz pomoć Andree Paut, mag. chem., tijekom mjeseca veljače 2021. 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.



## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću na prihvaćenom mentorstvu, predloženoj temi i susretljivosti prilikom izrade završnog rada. Također se zahvaljujem, Andrei Paut, mag. chem. na pomoći, uloženom trudu i znanju tijekom pisanja ovog rada i provedbi eksperimentalnog dijela.*

*Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na podršci i ohrabrenju.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Potenciometrijsko testiranje membrana na bazi željezovog(III) fosfata ( $\text{FePO}_4$ ), srebrovog sulfida ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) i politetrafluoretilena (PTFE) u omjeru (1 : 1 : 2) s dodatkom nanočestica aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u različitim postotcima na odziv prema  $\text{Fe}^{3+}$  kationima. Ispitivanja su provedena pri pH vrijednosti 1 i 1,5 dodatkom pufera dušične kiseline. Na temelju izmjerenih potencijala, rezultati su prikazani grafički te je donesen zaključak o praktičnoj primjeni korištenih senzora.

## SAŽETAK:

Potenciometrijskom metodom izvršeno je ispitivanje novoizrađenih senzora, tj. membranskih elektroda na bazi željezovog(III) fosfata, srebrovog sulfida uz dodatak politetrafluoretilena koji je bitan za kompaktnost smjese i otpornost prema jakim kemijskim utjecajima. Smjese su dodane nanočestice aluminijevog oksida u svrhu povećanja linearnog dinamičkog područja. Nanočestice su dodane u različitim udjelima za svaku membranu, a proces testiranja obavljen je u kiselom mediju pri pH 1 i pH 1,5. Provedeno je ispitivanje tri prethodno izrađene membrane za koje je praćen odziv prema željezovim(III) kationima u otopini željezovog(III) nitrata nonahidrata. Osnovni cilj bio je testirati zadane membrane i na temelju testiranja donijeti zaključak o njihovoj primjeni u praksi.

Sastav membrana korištenih pri ispitivanju bio je:

- Membrana 1 (PNA1) :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,25%)
- Membrana 2 (PNA2) :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,5%)
- Membrana 3 (PNA3) :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1%)

Membrane su testirane na odziv prema željezovim(III) kationima u otopini željezovog(III) nitrata nonahidrata. Slijedim mijenjanjem koncentracije s pufer otopinom dušične kiseline pH vrijednosti 1 i 1,5 praćena promjena potencijala. Na kraju su dobiveni rezultati prikazani grafički.

## SUMMARY

The potentiometric method was used to test newly developed sensors, ie membrane electrodes based on iron (III) phosphate, silver sulfide with the addition of polytetrafluoroethylene, which is important for the compactness of the mixture and resistance to strong chemical influences. Aluminum oxide nanoparticles were added to the mixture to increase the linear dynamic range. Nanoparticles were added in different proportions for each membrane, and the testing process was performed in an acidic medium at pH 1 and pH 1.5. A test of three previously prepared membranes for which the response to iron(III) cations in a solution of iron(III) nitrate nonahydrate was monitored. The main goal was to test the given membranes and on the basis of testing to draw a conclusion about their application in practice.

The composition of the membranes used in the test was:

- Membrane 1 (PNA1):  $\text{FePO}_4$ :  $\text{Ag}_2\text{S}$ : PTFE = 1: 1: 2 with the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles (0.25%)
- Membrane 2 (PNA2):  $\text{FePO}_4$ :  $\text{Ag}_2\text{S}$ : PTFE = 1: 1: 2 with the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles (0.5%)
- Membrane 3 (PNA3):  $\text{FePO}_4$ :  $\text{Ag}_2\text{S}$ : PTFE = 1: 1: 2 with the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles (1%)

Membranes were tested for response to iron(III) cations in a solution of iron(III) nitrate nonahydrate. Followed by changing the concentration with a buffer solution of nitric acid pH values of 1 and 1.5 followed by a change in potential. In the end, the obtained results are presented graphically.

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>3</b>
1.1. POTENCIOMETRIJA .....	3
1.2. REFERENTNE ELEKTRODE .....	4
1.2.1. Standardna vodikova elektroda .....	5
1.2.2. Kalomelova elektroda.....	7
1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid .....	8
1.3. INDIKATORSKE ELEKTRODE.....	10
1.3.1. Kovinske elektrode.....	10
1.3.1.1. Elektrode I. reda .....	11
1.3.1.2. Elektrode II. reda.....	12
1.3.1.3. Elektrode III. reda.....	13
1.3.1.4. Inertne metalne elektrode za redoks sustav .....	13
1.3.2. Membranske elektrode.....	14
1.3.2.1. Elektrode s kristalnom membranom.....	15
1.3.2.1.1. Homogene membrane.....	16
1.3.2.1.2. Heterogene elektrode.....	17
1.3.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom .....	17
1.3.2.2.1. Staklena elektroda .....	17
1.3.2.2.2. Elektrode s mobilnim prenosiocem .....	19
1.3.2.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode .....	20
1.3.2.3.1. Elektrode za plinove .....	20
1.3.2.3.2. Biosenzori .....	21
1.4. ŽELJEZO .....	21
1.4.1. Spojevi željeza .....	22
1.5. NANOČESTICE I NANOTEHNOLOGIJA.....	22
1.6. TEHNIKA RADA S IONSKO-SELEKTIVNIM ELEKTRODAMA.....	23
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>24</b>
2.1. PRIBOR I KEMIKALIJE.....	25
2.2. PRIPREMA OTOPINA.....	26
2.2.1. Priprema otopine $Fe(NO_3)_3$ u $pH=1$ i $pH=1,5$ .....	26

2.3.	POSTUPAK RADA.....	27
2.4.	REZULTATI.....	28
2.4.1.	<i>Odzivi membrana na željezove(III) katione pri pH=1</i> .....	28
2.4.1.1.	PNA1 (FePO <sub>4</sub> : Ag <sub>2</sub> S : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0,25%).....	28
2.4.1.2.	PNA2 (FePO <sub>4</sub> : Ag <sub>2</sub> S : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0,5%).....	30
2.4.1.3.	PNA3 (FePO <sub>4</sub> : Ag <sub>2</sub> S : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1%).....	31
2.4.2.	<i>Odzivi membrana na željezove(III) katione pri pH=1,5</i> .....	32
2.4.2.1.	PNA1 (FePO <sub>4</sub> : Ag <sub>2</sub> S : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0,25%).....	32
2.4.2.2.	PNA2 (FePO <sub>4</sub> : Ag <sub>2</sub> S : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 0,5%).....	32
2.4.2.3.	PNA3 (FePO <sub>4</sub> : Ag <sub>2</sub> S : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1%).....	33
3.	<b>RASPRAVA.....</b>	<b>34</b>
4.	<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>36</b>
	<b>LITERATURA .....</b>	<b>37</b>

## UVOD

Kroz ovaj završni rad, glavni zadatak je bio testiranje novo izrađenih senzora koje u sebi imaju aktivnu tvar koja je osjetljiva na željezove(III) katione te pretvornik signala koji oblikuje signal u mjerljivi, a u ovom eksperimentu on se očitavao na instrumentu u obliku potencijala.<sup>1</sup> Izrađeni senzori, tj. membrane napravljene su na bazi željezovog(III) fosfata, srebrovog sulfida i politetrafluoretilena u omjeru 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica aluminijevog oksida na odziv prema željezovim(III) kationima pri pH = 1 i pH = 1,5.

Ispitivanja su provedena elektroanalitičkom metodom koja se naziva potenciometrija. Tom metodom mjeri se razlika potencijala između dviju elektroda, referentne i indikatorske, uz ravnotežne uvjete.<sup>2</sup> Indikatorska elektroda je bila ionsko-selektivna elektroda, a referentna elektroda dvospojna Ag/AgCl.

Velika prednost ionsko-selektivnih elektroda je jednostavnost njihove primjene, u odnosu na prijašnja ispitivanja, elektrode su manje te lake za rukovanje. Također, imaju veliku osjetljivost, jeftine su i imaju široko mjerno područje.<sup>1</sup> Jedan od uzoraka za ispitivanje može biti i ljudska krv zbog toga je vrlo važno imati senzore koji će istovremeno biti jeftini, a i dalje će davati precizne rezultate.

Željezo je sveprisutni element te je izuzetno važan, kako za okoliš, tako i za ljudsko zdravlje. U ljudskom organizmu prisutan je u svim stanicama i ima jako važnu funkciju za ljudsko zdravlje, sudjeluje u transportu elektrona unutar stanica te u prijenosu kisika. Prisutan je u hemoglobinu, proteinu koji se nalazi u eritrocitima te u koliko dođe do njegovog nedostatka dolazi do pojave bolesti, najčešće anemije.<sup>3</sup> S obzirom da ljudsko tijelo ne može apsorbirati željezo u trovalentnom obliku, već samo u dvovalentnom, ispitivani senzor može pomoći u narednim istraživanjima i eksperimentima.

U cilju poboljšanja svojstava ovih senzora dodane su nanočestice aluminijevog oksida. Upravo zbog njihove jako male veličine, promjera čestica manjeg od 100 nm, velik broj atoma je izražen na površini te se svojstva nekog materijala jako mijenjaju, tj. poboljšavaju mu se tvrdoća, čvrstoća te toplinska i električna vodljivost. S obzirom da aluminijev oksid ima veću toplinsku vodljivost naspram drugih krutina ili tekućina nemetalnih spojeva, dodatkom njegovih nanočestica, poboljšava se vodljivost lošim toplinskim vodičima. Zbog svoje trajnosti, nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koriste se u medicini za intravensko davanje lijekova u dijelove tijela sa

niskim pH. Također, ove nanočestice se koriste u izradi materijala, u mehaničkoj industriji, kod materijala za poliranje te pakiranje.<sup>4</sup>



# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između indikatorske i referentne elektrode elektrokemijskog članka uz ravnotežne uvjete. Kako se ravnotežni uvjeti ne bi promijenili, mjerenja napona ćelije izvode se uz malu jakost struje. Razlike potencijala među ovim dvjema elektrodama u ćeliji, mjere se osjetljivim uređajima potencijetrom i voltmetrom. Ovom metodom, uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, može se odrediti promjena slobodne entalpije, konstanta ravnoteže kemijske reakcije te aktivitet.<sup>2</sup>

Potencijal referentnih elektroda se tijekom mjerenja ne mijenja jer on ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekularnih vrsta u potencimetrijskoj ćeliji. Najpoznatija referentna elektroda je vodikova elektroda (*SHE*) za koju je, Međunarodnom konvencijom, dogovorno uzeta vrijednost standardnog redukcijskog potencijala,  $E^\circ = 0,000 \text{ V}$ .<sup>5</sup> Za razliku od referentnih, potencijal indikatorskih elektroda ovisi o aktivitetu molekularnih vrsta u ćeliji. One se međusobno razlikuju prema nastajanju razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Navedena razlika potencijala nastaje kao posljedica elektrokemijske reakcije na površini elektrode, dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i do same razlike potencijala između otopine koja je u kontaktu s elektrodom.<sup>6</sup>

Elektrokemijske članci podijeljeni su na elektrolitičke ili galvanske koji se dalje dijele na povratne (reverzibilne) i nepovratne (ireverzibilne). Reakcije u galvanskim člancima odvijaju se spontano pri čemu elektroni kreću od anode prema katodi preko vanjskog vodiča. Galvanski članci su zapravo baterije koje služe za pohranu električne energije. Naspram galvanskih članaka, kod elektrokemijskih članaka reakcije na elektrodama se ne odvijaju spontano jer je potrebno dovesti vanjski izvor električne energije da bi se reakcija dogodila. Jednostavni elektrokemijski članak može se prikazati na sljedeći način:

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

S druge strane, ako se promijeni smjer elektrokemijske reakcije, kod reverzibilnih članaka doći će do promjene toka elektrona. Kod ireverzibilnih članaka promjenom struje do različitih reakcija ne jednoj ili obje elektrode.

Elektrode su međusobno povezane elektrolitskim mostom kroz koji se provodi elektricitet iz otopina u koje su uronjene elektrode. Otopine su različite kako bi se spriječilo njihovo miješanje.<sup>7</sup>

## 1.2. Referentne elektrode

Referentne elektrode su polučlanci s točno određenim elektrodnim potencijalom ( $E_{\text{ref}}$ ) koji je konstantan i ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u otopini. Potencijal elektrokemijske ćelije dan je izrazom:  $E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{kon}}$  u kojem  $E_{\text{ref}}$  označava potencijal referentne elektrode koji ne ovisi o koncentraciji analita ili drugih iona prisutnih u otopini, dok  $E_{\text{kon}}$  predstavlja kontaktni potencijal koji nastaje na granici između dvije tekućine.

Dogovorno je uzeto da je u mjerenjima metodom potenciometrije referentna elektroda anoda. Postoji više vrsta referentnih elektroda te svaka od njih trebala bi imati određene karakteristike. Svaka referentna elektroda mora imati stalan i točno poznat potencijal koji je neovisan o sastavu otopine. Elektrode moraju biti jednostavne izvedbe te praktične za rukovanje. Potencijal uvijek mora biti konstantan bez obzira na protjecanje struje.

Najpoznatija referentna elektroda je standardna vodikova elektroda, međutim zbog složenosti njezine izvedbe zamjenjuje se drugim elektrodama poput kalomelove i srebro/srebrov klorid elektrode.

Za referentnu elektrodu srebro/srebrov klorid postoji posebna izvedba koje se zove dvospojna referentna elektroda. Ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida u unutrašnjosti elektrode povezana je s vanjskom otopinom preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit. Taj elektrolit je sa ispitivanom otopinom povezan preko elektrolitskog mosta. Dakle, otopina u vanjskom omotaču služi kao most između otopine u unutrašnjem dijelu referentne elektrode i ispitivane otopine. Cilj takvog načina izvedbe je spriječiti kontaminaciju unutrašnje otopine referentne elektrode s ionima ispitivane otopine.<sup>7</sup>

Prikaz dvospojne referentne elektrode dan je na slici 1.



*Slika 1. Dvospojna referentna elektroda<sup>7</sup>*

Gledajući ovisnost potencijala o temperaturi, iz Tablice 1. vidi se kako je potencijal kalomel elektrode više ovisan o temperaturi u odnosu na potencijal Ag/AgCl. Potencijal elektroda koje koriste nezasićeni KCl manje je ovisan o temperaturi, a do njegove promjene će doći kada se promijeni koncentracija KCl-a prilikom isparavanja. Ag/AgCl elektrode mogu se koristiti pri višim temperaturama dok se kalomel elektroda koristi samo pri temperaturama nižim od 80 °C.

*Tablica 1. Vrijednosti potencijala standardnih elektroda<sup>5</sup>*

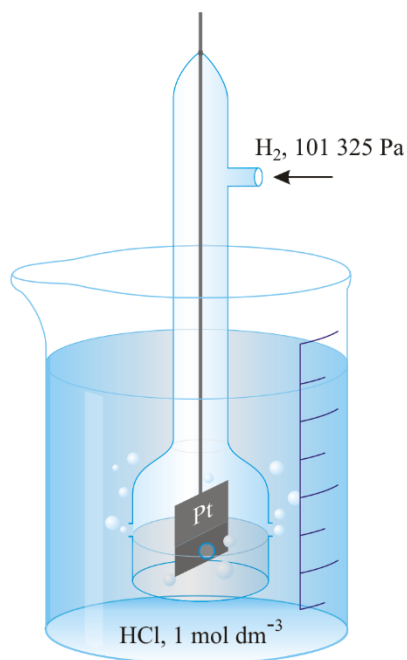
	<i>E/V, kalomel</i>	<i>E/V, Ag/AgCl</i>
Zasićena, 25°C	+0.2444	+0.199
Zasićena, 35°C	+0.2376	+0.189
3M, 25°C	+0.2578	+0.2119

### **1.2.1. Standardna vodikova elektroda**

Standardna vodikova elektroda (SHE) je univerzalna elektroda za koju je dogovorno uzeta vrijednost standardnog redukcijskog potencijala  $E^\circ = 0,000 \text{ V}$  te se prema njoj iskazuju potencijali svih ostalih elektroda.<sup>5</sup>

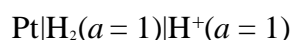
Standardni elektrodni potencijal neke elektrode definira se relativno u odnosu na SHE te mjerenjem standardne elektromotorne sile članka jedna od elektroda je standardna vodikova elektroda.

Vodikova elektroda je prikazana na *Slici 2.*

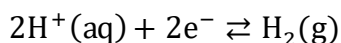


Slika 2. Standardna vodikova elektroda (SHE)<sup>8</sup>

Shematski prikaz standardne vodikove elektrode je:



Elektrodna reakcija koja se odvija u polučlanku je:



Elektrodni potencijal standardne vodikove elektrode računa prema Nernstovom izrazu za bilo koje uvjete tlaka plinovitog vodika i koncentracije vodikovih iona:<sup>7</sup>

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

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

U prethodnim izrazima  $a$  predstavlja aktivitet vrsta koje sudjeluju u elektrodnoj ravnoteži,  $E^\circ$  je standardni potencijal vodikove elektrode, odnosno potencijal platinske žice uronjene u otopinu vodikovih iona.

Platinska žica se koristi kao izvor elektrona za izbijanje vodikovih iona i kao adsorbens za vodikove atome. Kako bi se dobili što bolji rezultati, površinu platine prvo je potrebno pripremiti za rad. Priprema se vrši na način da se površina platine prekrije s finom razdjeljenom platinom u cilju povećanja aktivne površine koja djeluje kao katalizator u reakciji disocijacije.

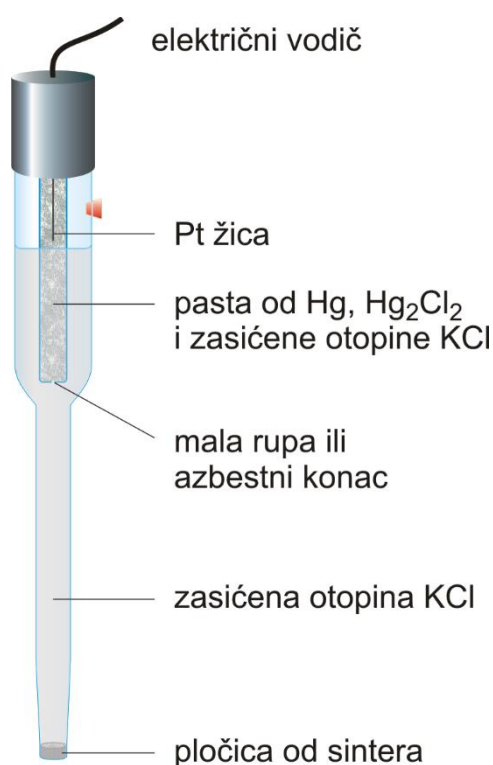
Kako bi se gore navedene suprotne reakcije odvijale istim brzinama i uz reverzibilne uvjete potrebno je da pripremljena površina bude dovoljno velika i da ne bude otrovana nekim katalitičkim otrovom.<sup>9</sup>

### 1.2.2. Kalomelova elektroda

Elektroda živa-živin(I) klorid ili poznatija kao kalomel elektroda zbog mogućnosti mjerenja u širokom rasponu pH vrijednosti i svoje jednostavnosti, najčešće se upotrebljava kao referentna elektroda u laboratorijima.

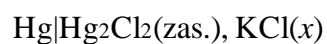
Elektroda se sastoji od unutrašnje cijevi u kojoj se nalazi masa žive prekrivena slojem živinog(I) klorida u kontaktu sa elektrolitnom otopinom kalijevog klorida. U elektrodi, za postizanje električnog kontakta sa živom, nalazi se i platinska žica. Unutrašnja cijev sa navedenom smjesom preko malog otvora na dnu povezana je s vanjskom cijevi.<sup>7,9</sup>

Kalomel elektroda prikazana je na *Slici 3*.



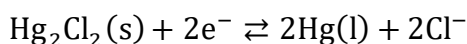
*Slika 3.* Zasićena kalomel elektroda<sup>8</sup>

Shematski prikaz kalomel elektrode je:



, gdje  $x$  predstavlja koncentraciju KCl – a u otopini.

Elektrodnim reakcijama u polučlanku postignute su dvije ravnoteže. Slabo topljiv živin(I) klorid nalazi se u ravnoteži sa svojim ionima u elektrolitu, a metalna živa je istovremeno u ravnoteži sa živinim(I) ionima. Sumarna ravnoteža je:



Potencijal se može prikazati Nernstovim izrazom:<sup>7</sup>

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

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

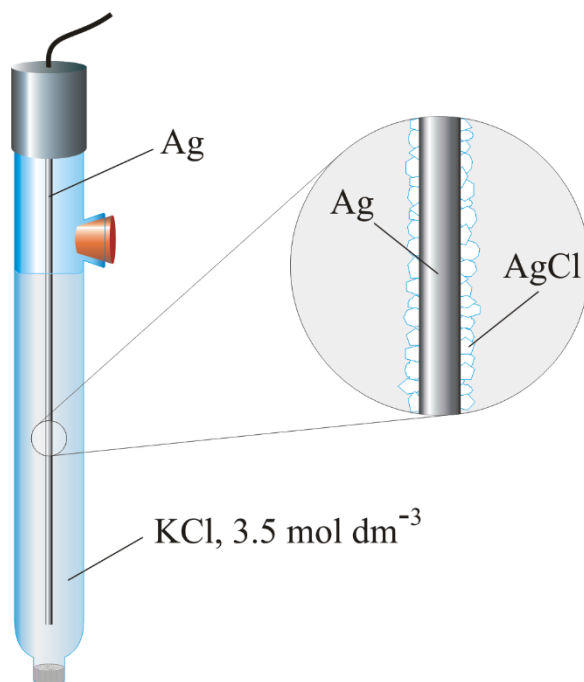
S obzirom da potencijal elektrode na vodikovoj skali ovisi o temperaturi i koncentraciji kalijeveg klorida, najtočnije rezultate će davati 0,1 M živa-živin(I) klorid elektroda. Njena najveća prednost je što ima najmanji temperaturni koeficijent te pri promjeni temperature elektrode najbrže uspostavlja novu ravnotežu. Za razliku od nje, zasićena živa-živin(I) klorid elektroda ima jako velik temperaturni koeficijent te je pogodna samo ako su potrebni niski difuzijski potencijali.

Pri izradi ovih elektroda potrebno je da živa bude savršeno čista te da je prisutna za čitavo vrijeme trajanja elektrode kako bi se izbjeglo nastajanje živinog(II) klorida. Posudice za elektrodu živa-živin(I) klorid najčešće se razlikuju po načinu nadopunjavanja elektrolita.<sup>9</sup>

### 1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

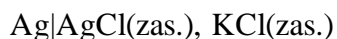
Ova elektroda korištena je u ovom radu kao referentna te je zbog svoje jednostavnosti, stabilnosti i netoksičnosti jedna od najčešće korištenih elektroda. Elektroda je sastavljena od srebrne žice koja je djelomično svinuta u spiralu i presvučena slojem teško topljivog srebrovog(I) klorida. Žica se nalazi u elektrolitnoj otopini kalijeva klorida ili klorovodične kiseline poznate koncentracije.

Elektroda srebro/srebrov klorid prikazana je na *Slici 4*.

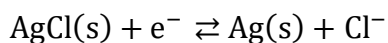


Slika 4. Elektroda srebro/srebrov klorid<sup>8</sup>

Shematski prikaz elektrode je:



Elektrodnim reakcijama u polučlanku postignute su dvije ravnoteže. Slabo topljiva prevlaka AgCl u ravnoteži je sa svojim ionima dok je druga ravnoteža između srebra i iona Ag<sup>+</sup>. Sumarna ravnoteža je:



Potencijal se može prikazati Nernstovim izrazom:

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

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

Potencijal srebro/srebrov klorid elektrode je ovisan o koncentraciji i temperaturi, a pri 25 °C i u zasićenoj otopini iznosi 0,199 V.<sup>7</sup>

### **1.3. Indikatorske elektrode**

Postoje razne indikatorske elektrode, a razvrstavamo ih prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina. Ta razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije pri čemu dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a samim time i do razlike potencijala između elektrode i otopine koja se s njom u kontaktu.

Postoje dvije temeljne vrste indikatorskih elektroda, a to su kovinske elektrode i selektivne (membranske) elektrode koje se razlikuju prema nastajanju potencijala. Kod kovinskih elektroda, razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina je posljedica redoks-reakcije na elektrodi, dok kod membranskih elektroda potencijal nastaje zbog promjene slobodne entalpije pri prijelazu iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom ili nekom drugom metodom kroz međusloj membrana – ispitivana otopina.<sup>2</sup>

Kako bi ispitivanja bila uspješna i točna, potrebno je da mjerne elektrode zadovolje određene uvjete. Površina elektrode tijekom mjerenja trebala bi biti nepromijenjena, elektrode ne bi smjele biti reaktivne s drugim prisutnim tvarima, a odziv elektroda na promjenu aktiviteta analita trebao bi pratiti zahtjeve Nernstovog izraza. Najveći problem tijekom mjerenja je održavati selektivnost elektrode, tj. njen odziv na analit u prisutnosti interferirajućih vrsta.<sup>5</sup>

#### **1.3.1. Kovinske elektrode**

Metali koji su uronjeni u otopinu elektrolita izmjenjuju elektrone s ionima u otopini i uspostavljaju elektrodni potencijal. Ako se na aktivnoj površini kovinske elektrode uspostavi dinamička ravnoteža, njen potencijal može se izraziti Nernstovim izrazom.<sup>2, 9</sup>

Kovinske elektrode pri mjerenjima mogu biti korištene u različitim oblicima poput metalne žice, pločice ili štapića te su najčešće utaljene ili zalijepljene u staklo ili plastiku. Za dobivanje dobrih rezultata vrlo je važno imati čistu površinu elektrode. Čišćenje elektrode se vrši kratkotrajnim umakanjem u nitratnu kiselinu te temeljitim ispiranjem destiliranom vodom.

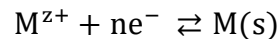
Ove elektrode općenito su podijeljene kao elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda te kao inertne redoks elektrode.<sup>7</sup>



### 1.3.1.1. Elektrode I. reda

U elektrode I. reda spadaju čisti metali koji uspostavljaju dinamičku ravnotežu sa svojim ionima u otopini, a to su: bakar, bizmut, cink, kadmij, kositar, olovo srebro, talij i živa. Cink se rijetko koristi kao elektroda I. reda jer je nestabilan u kiselim otopinama, tj. dolazi do njegovog otapanja.<sup>2</sup>

Redoks-sustav metala se može općenito prikazati:



Potencijal elektrode može se izračunati prema Nernstovom izrazu:

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

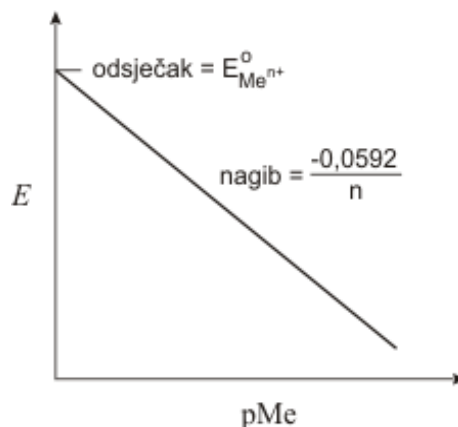
Za razrijeđene otopine se umjesto  $a_{M^{z+}}$  može uzeti  $[M^{z+}]$  pa prethodna jednadžba izgleda:

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

U jednadžbama  $E^{\circ}$  je standardni elektrodni potencijal redoks-sustava, a  $a_{M^{z+}}$  je aktivitet oksidiranog oblika redoks-sustava metala.

Iz jednadžbi se može vidjeti da ukoliko se povećava koncentracija metalnih iona u otopini, povećavat će se i potencijal elektrode, tj. postat će pozitivniji, a smanjenjem koncentracije bit će negativniji.<sup>7</sup>

Grafički prikaz jednadžbe za elektrode I. reda dan je na Slici 5.



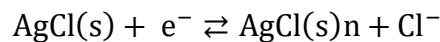
Slika 5. Nagib pravca I. reda<sup>8</sup>

Potencijali kovinskih elektroda nekih metala mogu odstupati od Nernstove jednadžbe jer se na površini tih metala ne uspostavlja dovoljno brzo dinamička ravnoteža između metala i njegovih iona u otopini. Razlog tomu mogu biti naprezanja u kristalnoj strukturi metala, različita onečišćenja površine te prisutnost oksidnog sloja na površini metala. U tu grupu metala spadaju: željezo, nikal, kobalt, volfram i krom. <sup>2</sup>

### 1.3.1.2. **Elektrode II. reda**

Kovinske elektrode nisu samo indikatorske te ukoliko neki metalni ion u otopini stvara s drugom molekulskom vrstom teško topljivu sol ili stabilan kompleks, tada će potencijal te elektrode ovisiti o dosegu kemijske reakcije i o aktivitetu molekulske vrste koja reagira s metalnim ionom.<sup>2</sup>

Ukoliko promatramo srebrnu žicu kao elektrodu koja je uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida, njen potencijal će ovisiti samo aktivitetu kloridnih iona u otopini. Elektrodna reakcija može se prikazati jednadžbom:



Aktivitet srebrnih iona izražen je omjerom produkta topljivosti i aktiviteta kloridnih iona u otopini:

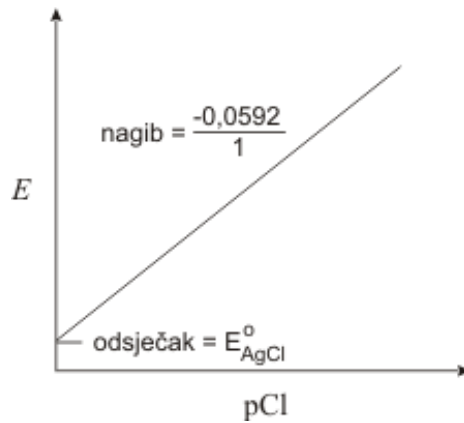
$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}^\circ}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Potencijal srebrne elektrode uronjene u zasićenu otopinu srebro klorida može se izračunati iz Nernstova izraza:

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

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

Grafički prikaz ovisnosti koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda dan je na slici 6.



Slika 6. Nagib pravca II. reda<sup>8</sup>

Srebrne elektrode koriste se za mjerenje aktiviteta bromida, jodida i sulfida koji s  $\text{Ag}^+$  ionom stvaraju teško topljivu sol. One se koriste kao potenciometrijski senzori te je tijekom mjerenja dovoljno da uz površinu indikatorske elektrode otopina bude zasićena.

U skupinu elektroda II. reda osim srebro/srebrov klorid elektrode spada i kalomelova elektroda, a njihov opis je dan u poglavljima 1.2.2. i 1.2.3.<sup>2</sup>

#### 1.3.1.3. **Elektrode III. reda**

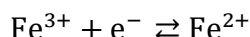
U ovu skupinu metalnih elektroda spadaju elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, a ne kationa metala od kojeg je elektroda izrađena. Elektrodni potencijal elektroda III. reda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, čija je koncentracija pak uvjetovana koncentracijom zajedničkog aniona. Koncentracija zajedničkog aniona dalje je u ovisna o koncentraciji nekog drugog kationa. Glavni nedostaci ovih elektroda je njihova tromost i nestabilnost koja nastaje kao posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego se dobije stabilni potencijal.<sup>7</sup>

Kao elektroda III. reda pojavljuje se živina elektroda koja služi za mjerenje aktiviteta  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  iona. Ovi kationi s  $\text{Y}^{4-}$  anionom tvore stabilne komplekse, ali ipak manje stabilne nego  $\text{HgY}^{2-}$  kompleks.<sup>2</sup>

#### 1.3.1.4. **Inertne metalne elektrode za redoks sustav**

Inertni metali poput platine, zlata, paladija i ugljika u svojim elektrodama ne sudjeluju u redoks reakciji, već samo služe kao nosač elektrona drugog redoks-sustava. Sve inertne metalne elektrode imaju jako pozitivan standardni elektrodni potencijal, a platina i zlato su najčešće korištene u potenciometriji.<sup>2</sup>

Npr. platinska žica koja je uronjena u otopinu  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  iona poprimit će potencijal prema otopini koji odražava stanje ravnoteže redoks-sustava:



Potencijal se može izračunati prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Čišćenje ovih elektroda provodi se elektrolizom pri čemu se kroz metalnu elektrodu provodi katodna struja male jakosti.

Za sve kovinske elektrode je važno imati dovoljno veliku površinu same elektrode jer se na taj način osigurava brže uspostavljanje ravnoteže, a samim tim i brži ravnotežni odziv.<sup>2</sup>

### 1.3.2. Membranske elektrode

Selektivne membranske elektrode uvedene su zbog svoje široke primjene u potenciometriji jer korištenjem samo metalnih elektroda kao indikatorskih, potenciometrija bi bila vrlo ograničena.<sup>7, 11</sup>

Membranu čini tanka pločica čvrstog, polutekućeg ili tekućeg materijala koja razdvaja dvije tekuće faze. S obzirom na veličinu pora i na djelovanje pri prijelazu iona, mogu se podijeliti na:

- Neselektivne membrane velikih pora koje sprječavaju miješanje otopina dviju faza, ali ne i prolaz iona
- Semipermeabilne membrane koje djeluju kao molekulska sita i omogućavaju prolaz ionima manjih dimenzija, ali ne i makromolekularnim ionima
- Perm-selektivne membrane kod kojih razlika električnog potencijala kroz međusloj na površini membrane nastaje zbog kemijske interakcije jedne molekulske vrste iz otopine sa drugom molekulskom vrstom iz materijala membrane
- Membrane većih debljina kod kojih razlika potencijala nastaje zbog interakcije materijala membrane s određenom vrstom u otopini<sup>2</sup>

Potencijal membranskih elektroda ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Razlika potencijala na graničnoj površini između dviju elektrolitnih faza pojavljuje se zbog razlike aktivnih iona koji prelaze s jedne strane faze na drugu i obratno.

Granična površina ponaša se selektivno, a nakon što se na njoj uspostavi dinamička ravnoteža, razliku potencijala na membrani ( $E_m$ ) moguće je izračunati pomoću relacije:

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

U izrazu  $a_i$  predstavlja aktivitet iona na jednoj strani, a  $a_{ir}$  aktivitet iona na drugoj strani. Ukoliko je  $a_{ir}$  konstantan, izraz poprima novi oblik:

$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Stvarni postupci razlikuju se od teorijskih pa se prema tome generirani potencijal računa kao suma reakcije svih iona iz uzorka. Potencijal se kod membranskih elektroda stvara zbog izmjene iona na membrani, dok kod metalnih elektroda nastaje zbog redoks reakcije na metalu.<sup>7</sup>

Membrane imaju određenu debljinu te nisu dvodimenzionalna sita koja propuštaju samo određenu vrstu iona, već do izmjene iona i razlike potencijala dolazi na obje strane membrane između dva elektrolita.<sup>6</sup>

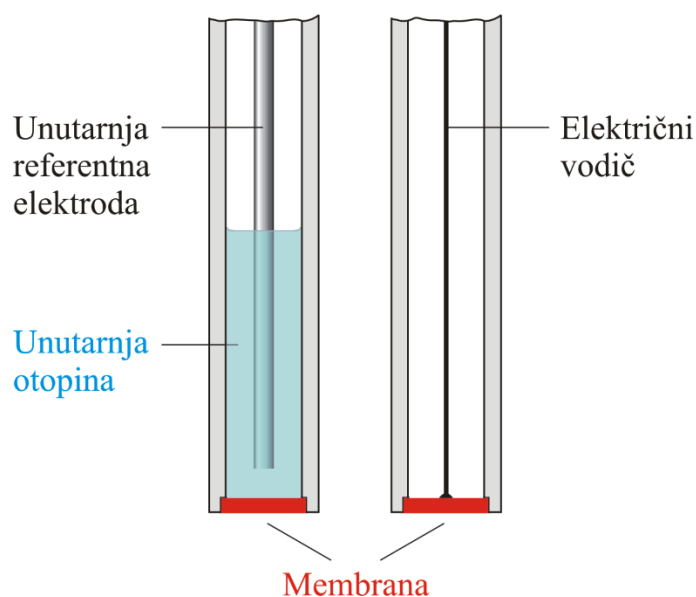
Prema sastavu, membranske elektrode se mogu podijeliti na:

- Elektrode s kristalnom membranom: homogene i heterogene membrane
- Elektrode s nekristalnom membranom: staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem

#### 1.3.2.1. *Elektrode s kristalnom membranom*

Membrana ovih elektroda kao aktivnu komponentu sadrži teško topljivu sol metala, a njihov potencijal nastaje iz stanja ravnoteže reakcije izmjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Prema tome, ove membrane su selektivne na ione sadržane u kristalu membrane.<sup>1, 7</sup>

Elektrode s kristalnom membranom mogu se podijeliti na homogene i heterogene membrane, a na *Slici 7.* prikazan je izgled jedne takve elektrode.



Slika 7. Elektroda s kristalnom membranom<sup>8</sup>

#### 1.3.2.1.1. Homogene membrane

Ovu vrstu membrana čini kristalna tvar jednog spoja ili homogene smjese spojeva kao što su:  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ . Znanstvenici Kolthoff i Sanders pokazali su da se čvrsta pločica od rastaljenog srebrova klorida može koristiti kao membranska elektroda koja je selektivna na  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  ione.

Osim od jednog spoja, membrane mogu biti izrađene i kao smjesa dviju kristalnih tvari, ali je pri tom samo jedna elektrokemijski aktivna. Površine ovih elektroda selektivne su na sve molekulske vrste koje s ionima membrane stvaraju teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Prema tome je membrana od  $\text{Ag}_2\text{S}$  selektivna za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  i  $\text{Hg}_2^{2+}$  i ostale ionima koji stvaraju teško topljive soli sa ionom srebra ili sa sulfidnim ionom.<sup>1, 7</sup>

Ove membrane izrađene su kao monokristalne ili polikristalne pločice koje se cementiraju u stakleni ili plastični nosač elektrode pri čemu se dobije tijelo elektrode. Mokrim spojem, odnosno elektrolitnom otopinom se ostvaruje kontakt s unutrašnjom stranom elektrode ili pak direktno preko metalnog vodiča ako su u pitanju elektrode izrađene od srebrovih soli.<sup>1</sup>

Upotrebom homogenih membrana, izrađene su ionsko-selektivne elektrode za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ . One se najčešće koriste u kombiniranoj izvedbi pri čemu se u istoj elektrodi nalaze indikatorska i referentna elektroda.<sup>1,7</sup>

#### 1.3.2.1.2. Heterogene elektrode

Izrađene su tako da je aktivna tvar, u obliku kristalne krutine, dispergirana u elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Taj nosivi materijal ili nosač može biti od silikonske gume ili polimernog materijala na bazi polietilena. Priprema ovih membrana svodi se na miješanje i prešanje aktivne tvari i inaktivnog nosača u pločice debljine oko 5 mm. Nakon što otvrdnu, lijepe se na otvor plastičnog ili staklenog nosača.

Električni kontakt ovih elektroda može se, kao i kod homogenih, ostvariti direktno preko metalnog vodiča tzv. suhim spojem ili unutrašnjom referentnom elektrolitnom otopinom.

Za njihovo korištenje potrebno je izvršiti kondicioniranje u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> otopini iona za koje su selektivne, a potom se njima mogu određivati ioni poput: Ag<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> i S<sup>2-</sup>.<sup>1</sup>

#### 1.3.2.2. *Elektrode s nekristalnom membranom*

Ove elektrode u svom sastavu imaju ionske ili nenabijene vrste kao aktivne komponente membrana u inaktivnoj matrici. Ta inaktivna matrica tj. nosač membrane može biti makroporozna (poli(propilen karbonat) filter) ili mikroporozna (staklo, PVC).

Njihova podjela može biti na:

- Elektrode sa čvrstom membranom gdje membranu najčešće čini tanki polimerni film ili staklo, a najpoznatiji predstavnik je staklena elektroda
- Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem) kod kojih je razlika potencijala stvara na dodirnoj površini između ispitivane otopine i tekuće polimerne membrane<sup>1</sup>

##### 1.3.2.2.1. Staklena elektroda

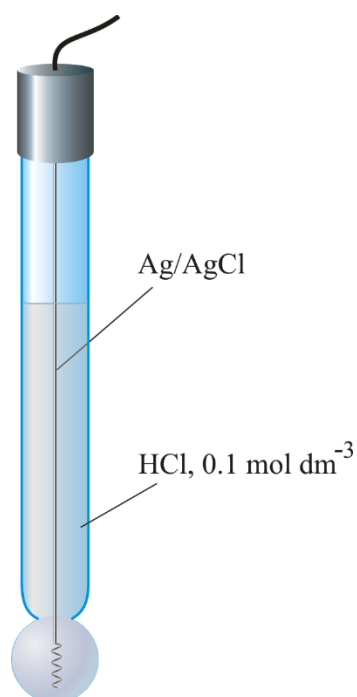
Selektivni učinak stakla zabilježen je još u 20. stoljeću kad su proizvedene prve komercijalne staklene elektrode iz staklene čaše sa sastavom od približno 22% Na<sub>2</sub>O, 6% CaO i 72% SiO<sub>2</sub>.<sup>11</sup>

Utvrđena je selektivnost staklene elektrode na H<sup>+</sup> ione koja zbog svojih električnih svojstava ima veliki električni otpor. Upravo zbog toga, njen potencijal se može mjeriti samo mjernim uređajem koji mjeri razliku potencijala uz malu jakost električne struje kroz elektrodu.<sup>2</sup>

Za proizvodnju membrana koristi se specijalno kemijsko staklo, a njihova preciznost mjerenja je dobra do pH = 12, dok je kod elektroda od litijevog stakla dobra i iznad pH = 12. Kako bi

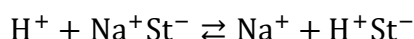
pH utjecao na elektrodu ona mora biti mokra, a pri radu s njom koriste se osjetljivi mjerni instrumenti poput pH-metara.<sup>7</sup>

Izgled staklene elektrode prikazan je na *Slici 8*. Unutrašnjost membrane ispunjena je otopinom klorovodične kiseline kao elektrolita sa konstantom pH vrijednosti. U otopinu elektrolita uronjena je unutrašnja referentna elektroda za koju se najčešće koristi srebro/srebrov klorid elektroda. Za određivanje pH staklena elektroda se mora spojiti sa referentnom elektrodom zbog mjerenja elektromotorne sile članka.<sup>2</sup>



*Slika 8.* Staklena elektroda<sup>10</sup>

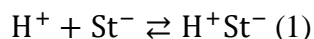
Prilikom uranjanja staklene membrane u vodenu otopinu, dolazi do hidratiziranja njezine površine pri čemu debljina hidratiziranog sloja ovisi o kemijskom sastavu upotrijebljenog stakla. U takvoj hidratiziranoj elektrodi, dolazi do pojave vodljivosti kao posljedice gibanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi ioni prenose naboj u unutrašnjem dijelu membrane koji je suh dok se protoni gibaju u sloju gela. Reakcija izmjene kationa stakla s protonima iz vodene otopine odvija se prema reakciji:



Konstanta ravnoteže ove ionske izmjene je jako velika, a sama ravnoteža pomaknuta je sasvim nadesno pa su gotovi svi jednovalentni kationi iz hidratiziranog sloja ( $-\text{Na}^+$ ) zamijenjeni  $\text{H}^+$  ionima. Za razliku od potpune zamijene na površini, u unutrašnjosti membrane raste broj nezamijenjenih jednovalentnih kationa stakla.<sup>2,7</sup>



Vanjski dio hidratiziranog sloja stakla sastoji se od gela silicijske kiseline, a električna provodnost kroz sloj otopina/gel prikazana je reakcijama:



Izraz 1 se odnosi na granicu faza stakla i otopine analita, a izraz 2 predstavlja granicu faza između unutrašnje otopine i stakla.

Ravnoteže su određene koncentracijom vodikovih iona s obje strane membrane, a zbog razlike u pokretljivosti natrijevih i vodikovih iona kroz hidratizirani sloj membrane, dolazi do uspostavljanja difuzijskog (graničnog) potencijala ( $E_b$ ). Granični potencijal ovisi o odnosu koncentracija vodikovih iona u otopinama te se koristi kod potenciometrijskog određivanja pH-vrijednosti. Granični potencijal može se prikazati jednadžbom:

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

Gdje je  $\Delta E_1$  razlika potencijala određena aktivitetom vodikovih iona u otopini analita,  $a_1$ , i aktivitetom vodikovih iona na površini gela.  $\Delta E_2$  je razlika potencijala određena aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela. Odnos graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona može se prikazati:

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

Prema navedenoj jednadžbi može se zaključiti da je granični potencijal mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini jer samo o njima ovisi.

Kad bi se s obje strane staklene membrane stavile otopine istog aktiviteta, granični potencijal iznosio bi nula, međutim to se ne događa često jer se pojavljuje asimetrični potencijal koji je promjenjiv s vremenom. Upravo zbog pogrešaka koje nastaju uslijed njegovog pojavljivanja, pH-metri se moraju baždariti s različitim otopinama pufera.<sup>7</sup>

#### 1.3.2.2.2. Elektrode s mobilnim prenosiocem

Ove elektrode spadaju pod selektivne elektrode s tekućom membranom kod kojih se razlika potencijala uspostavlja na dodirnoj površini između ispitivane otopine i membrane sa aktivnom komponentom otopljenom u hidrofobnom otapalu. Kako bi se omogućio prijelaz iona između faza, a s druge strane kako bi se spriječilo miješanje hidrofobne i vodene otopine, postavlja se porozna staklena ili keramička dijafragma. Kao aktivne tvari u ovim elektrodama

upotrebljavaju se ionski spojevi ili neutralne molekule koje mogu stvarati komplekse. Prema tome će kroz granicu faza membrana – otopina prolaziti samo oni ioni koji s aktivnom tvari tvore kompleks.

Elektroda selektivna na  $\text{Ca}^{2+}$  ione je najpoznatija selektivna elektroda s tekućom membranom. S obzirom da se mjerenja najčešće izvode u vodenim otopinama, svi sastojci membrane su hidrofobni pa se tako za ovu elektrodu koristi dioktil-fenilfosfonat kao hidrofobno otapalo aktivne tvari. Selektivnost membrane najveća je za  $\text{Zn}^{2+}$  ione, potom za  $\text{Ca}^{2+}$  ione, a znatno manje je selektivna za ione  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ . Ova elektroda se koristi za mjerenje tvrdoće vode zbog svoje jednake osjetljivosti za ione  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ .

Kao aktivne tvari mogu se koristiti tzv. neutralni prenosioci. To su neutralne makromolekule koje reagiraju selektivno i tvore komplekse s kationima alkalijskih metala te s amonijevim ionom. Na taj način dolazi do prijenosa iona kroz graničnu površinu membrane zbog čega se stvara razlika potencijala na dodirnoj površini membrana – otopina.

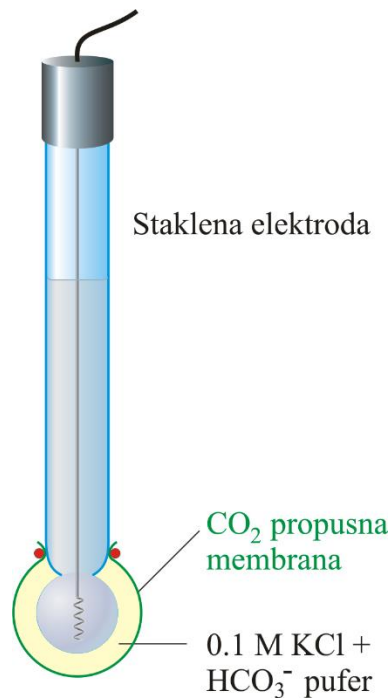
Tekuće membrane pokazuju osjetljivost na onečišćenja tvari iz ispitivane otopine.<sup>2,9</sup>

#### 1.3.2.3. ***Specijalne ionsko-selektivne elektrode***

Ove elektrode mogu se podijeliti na elektrode za plinove i biosenzore, a najčešće sadrže dvije membrane koje su odvojene tankim slojem elektrolitske otopine. Biosenzor predstavlja osjetilni dio izrađen od enzima, stanica, tkiva...

##### 1.3.2.3.1. Elektrode za plinove

Ova vrsta elektrodi koristi se za mjerenje koncentracije ili parcijalnog tlaka  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$ . Sastavljene su od dvije membrane, hidrofobne i ionsko-selektivne. Prikaz takve membrane dan je na slici 9. Hidrofobna membrana je propusna za plin, a ionsko-selektivna je najčešće staklena elektroda. Između njih se nalazi tanki film elektrolitne otopine u kojoj nastaju ioni kao posljedica interakcije otopine s određenim plinom, a ti ioni direktno utječu na potencijal elektrode. Taj potencijal je proporcionalan parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku.<sup>1,7</sup>



Slika 9. Elektroda za plinove<sup>12</sup>

#### 1.3.2.3.2. Biosenzori

Ove elektrode se još nazivaju i enzimске elektrode zbog toga što se za selektivno određivanje koncentracije molekularnih vrsta koristi katalitičko djelovanje enzima. Enzimi su imobilizirani u materijalu koji se nalazi u prostoru između osjetljive površine selektivne membrane i dijafragme. Oni svojim katalitičkim djelovanjem na ionsku vrstu daju produkte za koje indikatorska elektroda pokazuje selektivnu osjetljivost. Elektroda za mjerenje mokraćevine bila je prva korištena enzimska elektroda, a enzim koji je katalitički djelovao naziva se ureaza.<sup>1</sup>

### 1.4. Željezo

Željezo (Fe) je sveprisutni kemijski element, ima ga na Mjesecu i na Zemlji, a u građi Zemljine kore javlja se kao najzastupljeniji metal. Željezo se kao kemijski vezano u spojevima, može pronaći u velikom broju minerala od kojih su najpoznatiji hematit, magnetit, pirotin, pirit...

Iako različite boje zemlje potječu upravo od željeznih spojeva, elementarno željezo je u čistom stanju bijel, mekan metal koji se može kovati. Može se pojaviti u tri kristalne modifikacije:  $\alpha$ -željezo,  $\gamma$ -željezo i  $\delta$ -željezo.  $\alpha$ -modifikacija je najstabilnija pri sobnoj temperaturi dok su ostale modifikacije stabilnije pri višim temperaturama. Željezo je topljivo u neoksidirajućim kiselinama kao što je solna kiselina te u razrijeđenim kiselinama i vrućoj koncentriranoj natrijevoj lužini.

Za željezo se može reći da je jedan od najvažnijih tehničkih materijala te je jednako bitan za industriju, čovjeka te cijeli biljni i životinjski svijet. Ima jako dobra mehanička i uporabna svojstva te se lako dobiva i prerađuje. Koristi se u proizvodnji strojeva, vozila, plovila te za čitav niz proizvoda koji su korišteni u svakodnevnom životu. Također je prisutan u hrani toplokrvnih životinja te u zemlji za rast biljaka. Željezo je za čovjeka jako važan element koji se nalazi u svim živim stanicama, sudjeluje u procesu disanja kao sastojak hemoglobina, oksidans je u enzimima i sudjeluje u vezanju atmosferskog dušika. Željezo se u organizmu može brzo imobilizirati te se njegovi topljivi spojevi najčešće primjenjuju za liječenje anemije.<sup>12</sup>

#### **1.4.1. Spojevi željeza**

Najpoznatiji željezovi spojevi su svakako oni sa oksidacijskim brojem II i III. Kao najvažniji rudni mineral pojavljuje se željezov(III) oksid koji se koristi za pročišćavanje plinova i kao katalizator. Željezov(II) hidroksid kao bijeli talog oksidira na zraku i pretvara se u smeđi željezov(III) hidroksid. Postoje još i razni drugi spojevi poput FeS koji se koristi za dobivanje sumporovodika,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i drugi. Željezo također gradi i mnoge kompleksne spojeve koji se najčešće koriste kao bojila, za proizvodnju pigmenta, kao katalizatori...<sup>12</sup>

#### **1.5. Nanočestice i nanotehnologija**

Nanotehnologija je znanost koja se bavi materijalnim strukturama gdje je bar jedna od dimenzija reda veličine manje od 100 nm. Fizikalno-kemijska svojstva površine nanočestice imaju veću važnost od njezine unutrašnje strukture. Njihova zanimljiva fizikalna svojstva su: mehanička čvrstoća, optička aktivnost te magnetska i električna svojstva. Dok za kemijska svojstva treba spomenuti njihovu stabilnost i reaktivnost te antikorozivna i antibakterijska svojstva.

Specifična optička svojstva nanočestica ovise o veličini čestice te se za izradu optičkih nanosenzora koriste uglavnom nanočestice plemenitih metala i poluvodiča.<sup>2, 13</sup>

Nanočestice se mogu podijeliti na organske, anorganske i na one na bazi ugljika. Nanočestice metala i metalnih oksida koje su korištene pri izradi ovog završnog rada, ubrajaju se u anorgansku skupinu. Gotovo svi metali se mogu sintetizirati u svoje nanočestice, a neki od njih su: srebro (Ag), aluminij (Al), željezo (Fe), kobalt (Co), kadmij (Cd), bakar (Cu) i cink (Zn). Takve nanočestice imaju visoki površinski naboj, veličinu pora, gustoću, reaktivnost te veliku osjetljivost na vlagu, toplinu, zrak i Sunčevu svjetlost.

Nanočestice na bazi metalnih oksida sintetiziraju se kako bi se modificirala svojstva njihovih nanočestica na bazi metala. Za postizanje boljih svojstava najčešće se sintetiziraju alumijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ), željezovi oksidi ( $\text{FeO}$  i/ili  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) itd. Nanočestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koje su korištene u eksperimentalnom radu odlikuju velikom reaktivnošću i površinom te osjetljivošću na vlagu, toplinu i svjetlost. Postoji čitav niz metoda kojima se nanočestice mogu sintetizirati, a općenito se mogu podijeliti na metode odozdo prema gore (biosinteza, sol-gel metoda, kemijska depozicija iz parne faze te piroliza) i odozgo prema dolje (raspršivanje, mehaničko mljevenje, termalno raspadanje...).

Nanočestice se primjenjuju u različitim industrijama kao što su medicina, farmacija, građevina, kemijska i automobilska industrija. Zbog svoje velike površine imaju jako dobro katalitičko djelovanje, kako u kemijskim reakcijama, tako u proizvodnji kemikalija te u automobilskoj industriji. Također, nanočestice poboljšavaju mehanička svojstva u građevini, preradu i proizvodnju hrane u prehrambenoj industriji te smanjuju potrošnju i nuspojave lijekova.

U potenciometrijskim sensorima koriste se zbog svoje velike površine u odnosu na volumen, dobre stabilnosti i provodnosti. Mogu biti prisutne u obliku čvrstog kontakta, kao receptor u biosenzorima, direktno raspršene u ionsko-selektivnoj membrani ili kao podloga za imobilizaciju.<sup>13</sup>

## **1.6. Tehnika rada s ionsko-selektivnim elektrodama**

Ionsko-selektivne elektrode su one koje pokazuju odziv, preko svoje membrane, samo na određenu vrstu iona prisutnih u otopini. Izmjereni potencijal logaritamski ovisi o aktivnosti tih iona te se prikazuje Nernstovom jednačbom. S obzirom da je to teorijska jednačba, u praksi postoje odstupanja od nje, ali sve dok je to odstupanje u granicama, ionsko-selektivna elektroda se može koristiti u analitičke svrhe.

Postoje dvije metode potenciometrijskog određivanja koncentracije, a to su: direktna potenciometrija i potenciometrijska titracija. U ovom završnom radu korištena je metoda dirketne potenciometrije.

Direktna potenciometrija koristi se kad je potrebno izvršiti brza mjerenja na velikoj količini uzoraka. Ionsko-selektivna elektroda i referentna elektroda koja je najčešće  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  urone se u niz otopina poznatih koncentracija. Vrše se mjerenja potencijala u određenom vremenskom periodu te se crtaju u koordinatnom sustavu u ovisnosti o koncentraciji. Spajanjem pripadajućih točaka dobije se baždarna krivulja.<sup>5</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Pribor i kemikalije

Korišteni pribor tijekom eksperimenta:

- Milivoltmetar, Mettler – Toledo Seven Excellence, SAD
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 30001, Njemačka
- Mikropipete, DragonMed (100-1000)  $\mu\text{L}$ /(1-5) mL, Kina
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Milipore Simplicity, SAD
- pH-metar, Metrohm 827, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler AT 261 ( $\pm 0,1\text{mg}$ ), Švicarska
- Papir za brušenje
- Laboratorijsko stakleno posuđe: lijevak, čaše, odmjerne tikvice

Korištene kemikalije i otapala tijekom eksperimenta:

- Željezo(III) nitrat nonahidrat NORMAPUR, 99+% ; a 250g ; BDH Prolabo
- Dušična kiselina 65% ; Suprapur®
- Ultračista voda

## 2.2. Priprema otopina

### 2.2.1. Priprema otopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u $\text{pH}=1$ i $\text{pH}=1,5$

Masa  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  računa se prema sljedećem:

$$c[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,01 \text{ molL}^{-1}$$

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

$$M = 404,0 \text{ gmol}^{-1}$$

$$m = ?$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

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

$$m = 0,01 \text{ molL}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 404,0 \text{ gmol}^{-1}$$

$$m = 1,01 \text{ g}$$

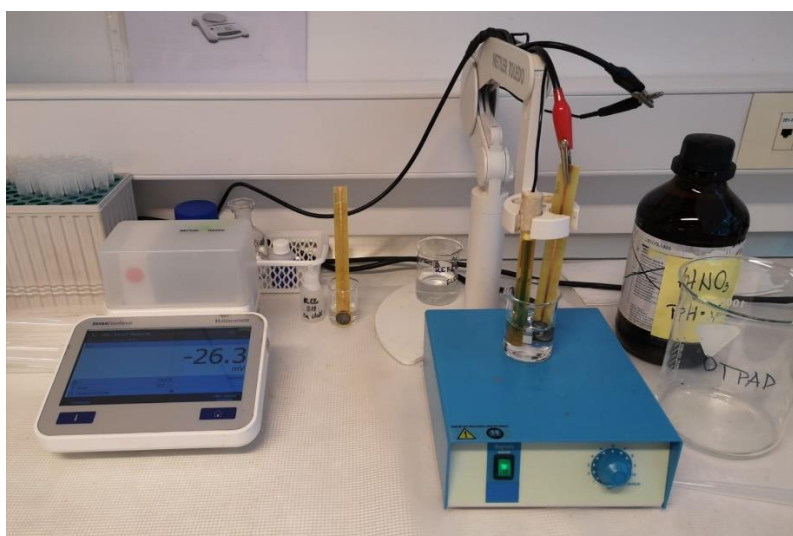
U tikvici od 250 ml sa sadržajem pufera  $\text{pH}=1$  i  $\text{pH}=1,5$ , potrebno je otopiti 1,01g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .



### 2.3. Postupak rada

Pri eksperimentalnom radu korištene su tri membrane istog sastava, ali sa različitim udjelom nanočestica. Kao što je prethodno rečeno, izrađene su od  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  i politetrafluoretilena u omjeru 1 : 1 : 2 sa dodatkom nanočestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u različitim postotcima. Prije samog rada ovu smjesu je bilo potrebno pripremiti pa su membrane prešane 2 h pod pritiskom od 5 t, a potom su ispolirane s odgovarajućim papirom za brušenje. Kao takve, membrane su stavljene u dizajnirano tijelo elektrode koja pri mjerenju predstavlja indikatorsku elektrodu. Referentna elektroda koja je korištena prilikom mjerenja bila je dvospojna Ag/AgCl elektroda te je njezin potencijal bio konstantan. Za rad su pripremljene otopine željezova(III) nitrata nonahidrata te puferi dušične kiseline pH vrijednosti 1 i 1,5. Pripremljene elektrode se uranjaju u čašicu, kao elektrokemijsku ćeliju u kojoj se nalazi 30 mL otopine  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  poznate koncentracije. Elektrokemijska ćelija se postavlja na magnetsku miješalicu te nakon što se elektrode spoje na milivoltmetar, ona se uključuje. Potom se metodom slijednog razrjeđivanja mijenja, odnosno smanjuje koncentracija otopine na upola manju vrijednost. Razrjeđivanje se izvodi na način da se uz pomoć mikropipete uzima 15 ml ispitivane otopine i baca u otpad, a ista količina koja se oduzela nadoknađuje se dodatkom pufera dušične kiseline pH=1 ili pH=1,5. Promjenom koncentracije željeza, očitavala se razlika potencijala na milivoltmetru. Postupak se provodio sve dok razlika potencijala između dva mjerenja nije bila oko 1 mV. Dobiveni podatci grafički su obrađeni.

Korištena aparatura tijekom potenciometrijskog mjerenja prikazana je na *Slici 10*.



*Slika 10.* Aparatura za potenciometrijsko mjerenje

## 2.4. Rezultati

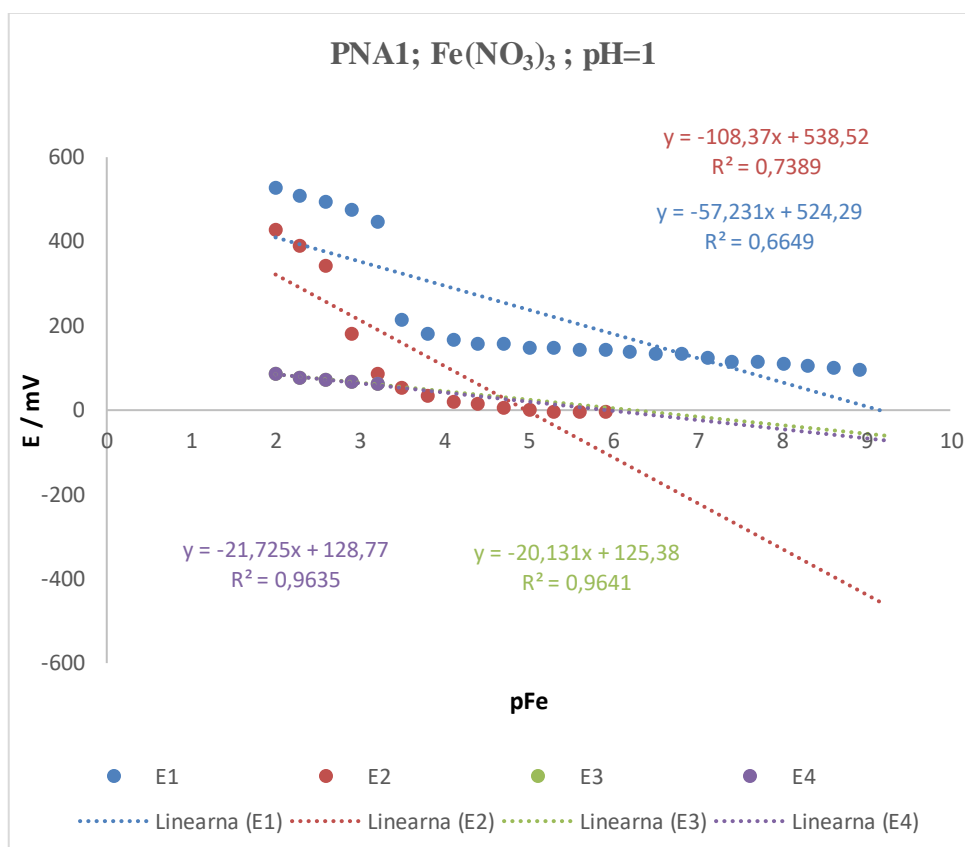
### 2.4.1. Odzivi membrana na željezove(III) katione pri pH=1

2.4.1.1. PNA1 ( $FePO_4 : Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2$  s dodatkom nanočestica  $Al_2O_3$  ; 0,25%)

Tablica 2. Izmjereni potencijali pri testiranju PNA1 membrane na željezove(III) katione pri pH=1

<b>PNA1 ; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ; pH=1</b>					
<b>c(Fe<sup>3+</sup>)</b>	<b>pFe</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>
<b>0,01</b>	2	528,1	426	87,2	87,8
<b>0,005</b>	2,30103	510,2	391,5	77,9	76,8
<b>0,0025</b>	2,60206	495,7	342,4	70,8	70,3
<b>0,00125</b>	2,90309	476,5	181,2	66,5	65,6
<b>0,000625</b>	3,20412	446,6	84,6	62,6	60,7
<b>0,000313</b>	3,50515	211,8	51,2		
<b>0,000156</b>	3,80618	178,6	32,5		
<b>7,81E-05</b>	4,10721	166,5	19,4		
<b>3,91E-05</b>	4,40824	158,6	13,2		
<b>1,95E-05</b>	4,70927	154,8	5,2		
<b>9,77E-06</b>	5,0103	149,5	-0,1		
<b>4,88E-06</b>	5,31133	147,3	-2,1		
<b>2,44E-06</b>	5,61236	143,7	-4		
<b>1,22E-06</b>	5,91339	142,1	-4,7		
<b>6,1E-07</b>	6,21442	138,4			
<b>3,05E-07</b>	6,51545	134,8			
<b>1,53E-07</b>	6,81648	131,5			

<b>7,63E-08</b>	7,11751	124,9			
<b>3,81E-08</b>	7,41854	116,4			
<b>1,91E-08</b>	7,71957	114,5			
<b>9,54E-09</b>	8,0206	109,2			
<b>4,77E-09</b>	8,32163	106			
<b>2,38E-09</b>	8,62266	102			
<b>1,19E-09</b>	8,92369	93,2			

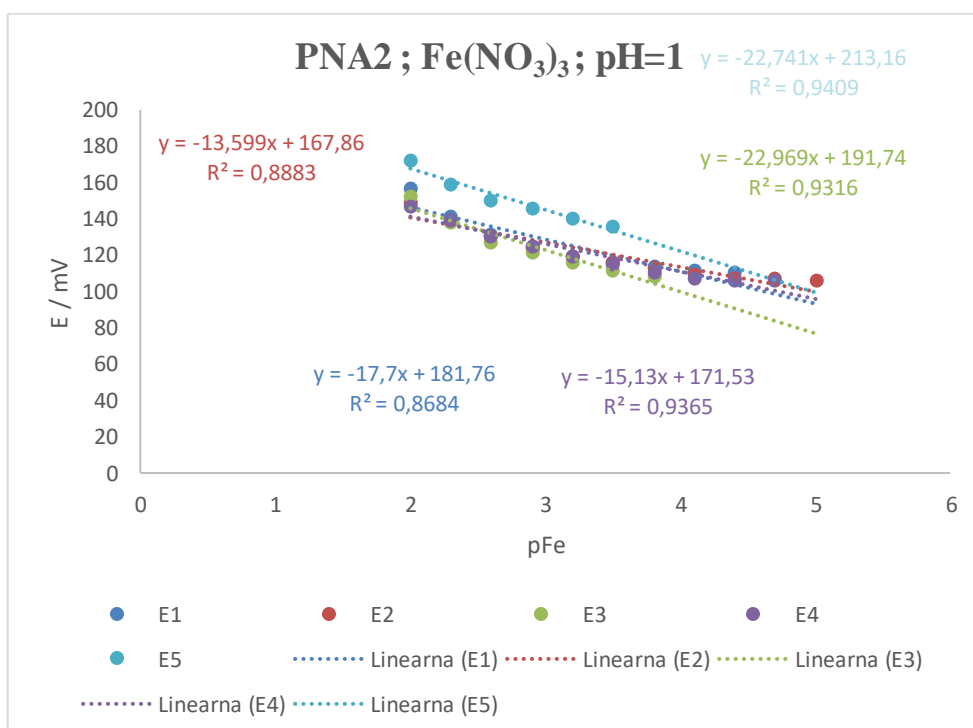


Slika 11. Ovisnost elektrodnog potencijala PNA1 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup>

2.4.1.2. PNA2 ( $FePO_4 : Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2$  s dodatkom nanočestica  $Al_2O_3$  ; 0,5%)

Tablica 3. Izmjereni potencijali pri testiranju PNA2 membrane na željezove(III) katione pri pH=1

PNA2 ; $Fe(NO_3)_3$ ; pH=1						
c( $Fe^{3+}$ )	pFe	E1	E2	E3	E4	E5
0,01	2	157,1	149,6	152,1	146,6	172,3
0,005	2,30103	141	139,5	137,8	139,1	158,7
0,0025	2,60206	131,3	130,5	127,4	130,3	150,3
0,00125	2,90309	124,7	124,4	121,7	125,4	145,5
0,000625	3,20412	120	119,3	115,8	119,8	140,1
0,000313	3,50515	115,9	115,7	111,9	114,9	136,5
0,000156	3,80618	113,5	112,5	108,7	111	
7,81E-05	4,10721	111,5	109,3		107,7	
3,91E-05	4,40824	110,4	107,6		106,7	
1,95E-05	4,70927		107,1		106,2	
9,77E-06	5,0103		106,6			

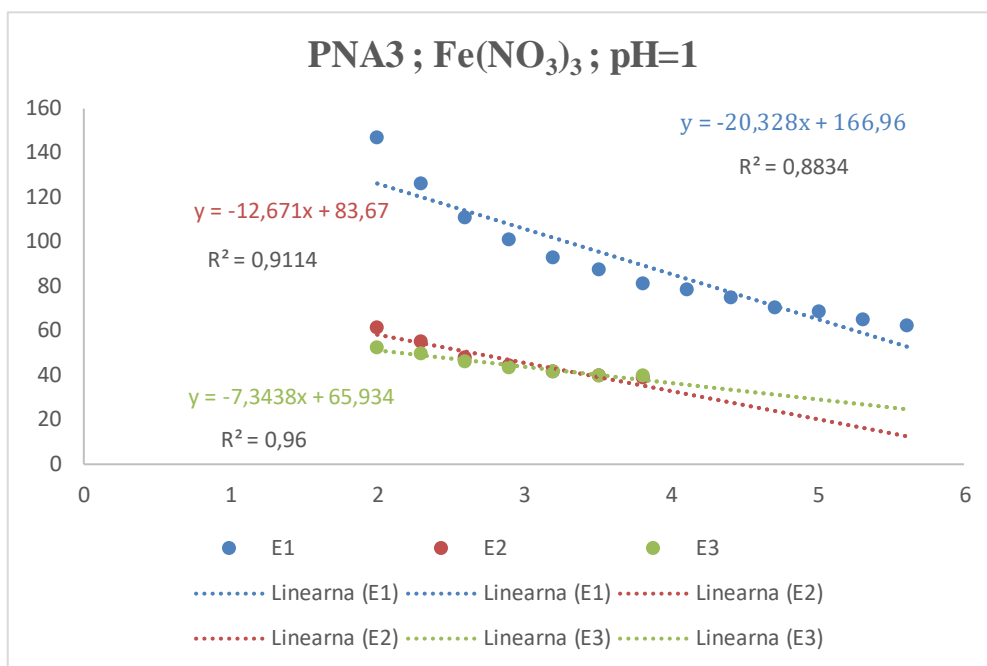


Slika 12. Ovisnost elektrodnog potencijala PNA2 o koncentraciji  $Fe^{3+}$

2.4.1.3. PNA3 ( $FePO_4 : Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2$  s dodatkom nanočestica  $Al_2O_3$  ; 1%)

Tablica 4. Izmjereni potencijali pri testiranju PNA3 membrane na željezove(III) katione pri pH=1

<b>PNA3 ; Fe(NO3)3 ; pH=1</b>				
<b>c(Fe3+)</b>	<b>pFe</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>
<b>0,01</b>	2	146,4	61,7	52,2
<b>0,005</b>	2,30103	126	54,9	49,5
<b>0,0025</b>	2,60206	110,7	48,1	46,1
<b>0,00125</b>	2,90309	101	44,1	43,6
<b>0,00063</b>	3,20412	92,8	41,2	41,4
<b>0,00031</b>	3,50515	87,2	39,6	40,1
<b>0,00016</b>	3,80618	81,2	38,6	39,4
<b>7,8E-05</b>	4,10721	78,2		
<b>3,9E-05</b>	4,40824	75,1		
<b>2E-05</b>	4,70927	70		
<b>9,8E-06</b>	5,0103	68,2		
<b>4,9E-06</b>	5,31133	65,3		
<b>2,4E-06</b>	5,61236	62,6		



Slika 13. Ovisnost elektrodnog potencijala PNA3 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup>

## 2.4.2. Odzivi membrana na željezove(III) katione pri pH=1,5

2.4.2.1. PNA1 (FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 0,25%)

Ova membrana ne pokazuje odzive pri pH=1,5 u vremenskom periodu mjerenja od jednog sata.

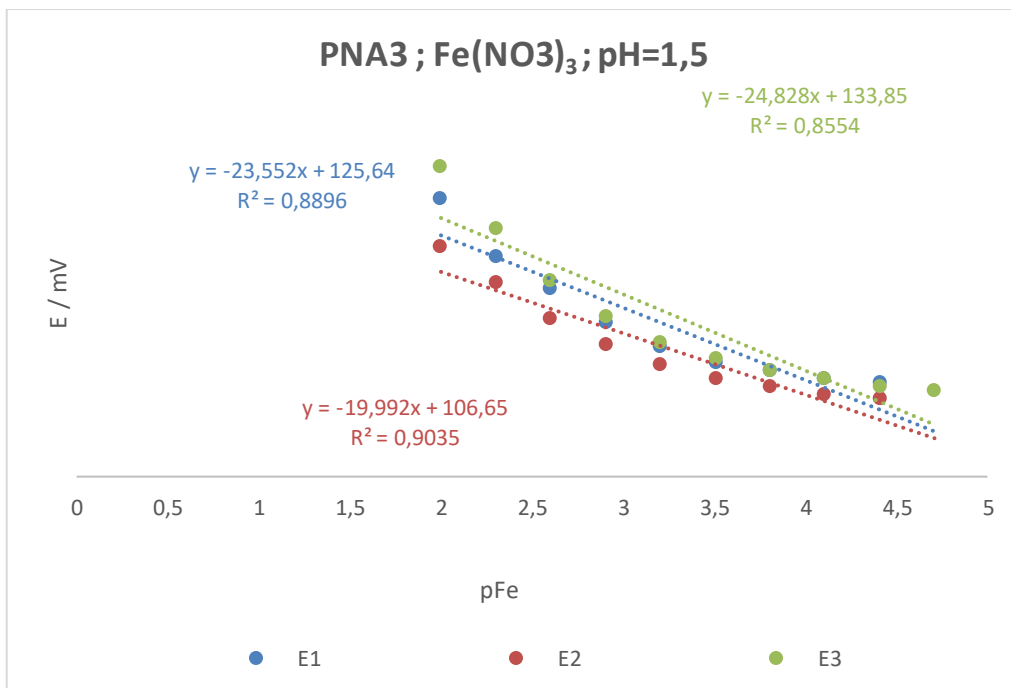
2.4.2.2. PNA2 (FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE = 1 : 1 : 2 s dodatkom nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 0,5%)

Ova membrana ne pokazuje odzive pri pH=1,5 u vremenskom periodu mjerenja od jednog sata.

2.4.2.3. PNA3 ( $FePO_4 : Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2$  s dodatkom nanočestica  $Al_2O_3 ; 1\%$ )

Tablica 5. Izmjereni potencijali pri testiranju PNA3 membrane na željezove(III) katione pri pH=1,5

PNA3; Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ;pH=1,5				
c(Fe <sup>3+</sup> )	pFe	E1	E2	E3
0,01	2	90,4	74,9	101,1
0,005	2,30103	72	63,2	81
0,0025	2,60206	61,4	51,7	64,2
0,00125	2,90309	50,4	42,9	52,3
0,00063	3,20412	42,5	36,7	43,8
0,00031	3,50515	37,6	31,9	38,5
0,00016	3,80618	34,6	29,2	34,6
7,8E-05	4,10721	32,2	27,1	32,1
3,9E-05	4,40824	30,5	25,7	29,7
2E-05	4,70927			28,3



Slika 14. Ovisnost elektrodnog potencijala PNA3 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup>

### 3. RASPRAVA

Za ovaj završni rad korišteni su novoizrađeni senzori, tj. ionsko-selektivne elektrode koje su poznate zbog svoje jednostavnosti primjene, malih troškova i brzih rezultata. One omogućavaju kontinuirano praćenje rezultata, odnosno daju brz odziv te se mogu primjenjivati u širokom koncentracijskom području. Željezo najčešće određuje UV-Vis metodom koja je popraćena glomaznijom aparaturom i skupljim uređajima pa bi prema tome ionsko-selektivne elektrode bile puno bolja opcija. One se mogu izraditi u svakom laboratoriju, rezultati se dobivaju u realnom vremenu, a aparatura je puno manja i praktičnija. U ovom radu pratio se odziv novoizrađenih senzora na željezove(III) katione. Sve tri elektrode izrađene su od iste početne smjese ( $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 1 : 2$ ), ali s različitim udjelom nanočestica. Nanočestice se dodaju najčešće u svrhu povećanja linearnog dinamičkog područja tj. područja gdje signal linearno raste s porastom koncentracije te za bolji odziv elektrode. Sve tri membrane su prvo testirane u području  $\text{pH}=1$ , a potom u  $\text{pH}=1,5$ . Za membranu PNA1 u području  $\text{pH}=1$  provedena su četiri mjerenja te je membrana pokazala linearan odziv u području koncentracije u rasponu ( $6,25 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ )  $\text{molL}^{-1}$ . U malom rasponu koncentracije postignuti su dobri nagibi u trećem i četvrtom mjerenju, tj. njihovi nagibi približavaju se onim idealnim prema Nernstovom izrazu. Membrana PNA2 testirana je pet puta u području  $\text{pH}=1$ . Linearan odziv je pokazala u rasponu koncentracije ( $3,91 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ )  $\text{molL}^{-1}$ , a dobre nagibe u trećem i petom mjerenju u uskom koncentracijskom području. Za membranu PNA3 provedena su tri mjerenja u području  $\text{pH}=1$  te je pokazala linearan odziv u koncentracijskom rasponu ( $1,95 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-3}$ )  $\text{molL}^{-1}$ . U trećem mjerenju, nagib se približava idealnom prema Nernstovom izrazu. U ostalim mjerenjima kod sve tri elektrode došlo je do gubitka linealne ovisnosti u skladu s Nernstovom jednadžbom, odnosno došlo je do velikog odstupanja nagiba od idealne vrijednosti. Prema dobivenim rezultatima može se vidjeti da su nagibi, a i brža uspostava stabilnog potencijala, bolji pri višim koncentracijama željezovih(III) kationa. U području  $\text{pH}=1,5$  samo je membrana PNA3 pokazala odziv u rasponu koncentracije ( $1,6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ )  $\text{molL}^{-1}$ . Kroz sva tri provedena mjerenja membrana je pokazala dobre nagibe, dakle povećanjem  $\text{pH}$  i udjela nanočestica dobiveni su bolji odzivi. Membrane PNA1 i PNA2 nakon duljeg vremenskog perioda nisu pokazale odziv u području  $\text{pH}=1,5$ .

Membrane su kroz mjerenja pokazale poprilično dobre nagibe koji su bliski vrijednostima  $-19,7$ , ali faktori korelacije odstupaju od idealnih vrijednosti. Unatoč njihovim odstupanjima, može se reći da su membrane PNA1 i PNA2 pokazale dobre potencijale te su dale relativno



zadovoljavajuće rezultate. Uz daljnja ispitivanja i promjene sastava, ove membrane bi se mogle koristiti za određivanje željeza.

## 4. ZAKLJUČAK

- Membrane PNA1 i PNA2 pokazale su dobre nagibe koji su bliski idealnoj vrijednosti - 19,7 uz nešto lošije rezultate faktora korelacije.
- S obzirom da dvije membrane nisu pokazivale odzive u području pH=1,5, za njihova daljnja ispitivanja trebalo bi promijeniti pH vrijednosti
- Za bolje rezultate potrebno je promijeniti sastave membrane, izvršiti bolju homogenizaciju ili dodati novu količinu i vrstu nanočestica

## LITERATURA

1. M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2010., 5-13.
2. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010. 80-99., 211-241., 272-289.
3. Lejla Dedić; Javna Ustanova Gradska Apoteka Srbrenik, Bosna i Hercegovina, Ivan Vukoja; Opća županijska bolnica Požega, Hrvatska, Midhat Jašić; Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Daniela Čačić-Kenjerić; Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Ines Banjari; Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek Sveučilište, *Farmaceutske forme željeza u dodacima prehrani*, izlaganje sa skupa, 2019. 83-84
4. <https://nanografi.com/blog/aluminum-oxide-al2o3-nanoparticlesnanopowder/> (10.7.2021.)
5. I. Kereković, S. Milardović, *Vježbe iz kemije okoliša*, FKIT, Zagreb, 2008.
6. N. Đongalić, *Elektroanalitičke metode*, Seminarski rad, PMF, Tuzla, 2004.
7. A. Prkić, *Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2013., 17-36.
8. [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (18.7.2021.)
9. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, interni udžbenik, FKIT, Zagreb, 2000., 78-99., 109-115.
10. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=staklena+elektroda> (18.7.2021.)
11. D. Harvey, *Modern analytical chemistry*, James M. Smith, London, 2000., 462-485.
12. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=67686> (18.7.2021.)
13. A. M. Ealias, M. P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **263** (2017) 032019.