

Utjecaj nanočestica AlOOH , Al_2O_3 i $\beta\text{-FeOOH}$ na odziv ionsko-selektivnih membrana prema željezovim(III) kationima

Glavinić, Josipa

Master's thesis / Diplomski 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:167:941367>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**UTJECAJ NANOČESTICA AlOOH , Al_2O_3 i $\beta\text{-FeOOH}$ NA ODZIV IONSKO-
SELEKTIVNIH MEMBRANA PREMA ŽELJEZOVIM(III) KATIONIMA**

DIPLOMSKI RAD

JOSIPA GLAVINIĆ

Matični broj: 24

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**UTJECAJ NANOČESTICA AlOOH , Al_2O_3 i $\beta\text{-FeOOH}$ NA ODZIV IONSKO-
SELEKTIVNIH MEMBRANA PREMA ŽELJEZOVIM(III) KATIONIMA**

DIPLOMSKI RAD

JOSIPA GLAVINIĆ

Matični broj: 24

Split, listopad 2021.

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

**INFLUENCE OF AlOOH , Al_2O_3 AND $\beta\text{-FeOOH}$ NANOPARTICLES ON THE
RESPONSE OF ION-SELECTIVE MEMBRANES TO IRON(III) CATIONS**

MASTER THESIS

JOSIPA GLAVINIĆ

Parent number: 24

Split, October, 2021.

Temeljna dokumentacijska kartica

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambena tehnologija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Andrea Paut, mag. chem.

UTJECAJ NANOČESTICA AlOOH , Al_2O_3 I $\beta\text{-FeOOH}$ NA ODZIV IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA PREMA ŽELJEZOVIM(III) KATIONIMA

Josipa Glavinić, 24

Sažetak: U ovom diplomskom radu opisano je ispitivanje membrana za ionsko-selektivne elektrode (ISE) koje su prethodno napravljene od mješavine željezovog fosfata, srebrvog sulfida, te politetrafluoroetilena. Membrane su obogaćene nanočesticama metalnih oksida, a služe za potenciometrijsko određivanje željezovih(III) kationa u otopini acetatnog pufera $\text{pH}=5,00$ metodom slijednog razrjeđenja. Osnovni cilj ovog diplomskog rada je usporediti odziv membrana koje sadrže nanočestice akaganeita s membranama koje sadrže nanočestice aluminijevog oksida i aluminijevog hidroksida. Metoda korištena u ovom radu naziva se potenciometrijska metoda, koja se pokazala najučinkovitijom zbog svoje jednostavnosti, praktičnosti, te niske cijene. Rezultati ispitivanja prikazani su grafički.

Ključne riječi: ionsko-selektivne elektrode, potenciometrija, željezovi(III) kationi, nanočestice

Rad sadrži: 61 stranica, 23 slike, 13 tablica, 21 literaturna referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Josipa Giljanović

2. Prof. dr. sc. Marija Bralić

3. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić

Datum obrane: 21. listopada 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate study of Food Technology

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology on 6th electronic meeting held on December 15th and 16th 2020

Mentor: PhD Ante Prkić

Technical assistance: Andrea Paut, mag.chem.

INFLUENCE OF AlOOH , Al_2O_3 AND $\beta\text{-FeOOH}$ NANOPARTICLES ON THE RESPONSE OF ION-SELECTIVE MEMBRANES TO IRON(III) CATIONS

Josipa Glavinić, 24

Abstract: This thesis describes the testing of membranes for ion-selective electrodes (ISE), which were previously made of a mixture of iron phosphate, silver sulfide, and polytetrafluoroethylene. The membranes were enriched with metal oxide nanoparticles and they are used for potentiometric determination of iron(III) cations in acetate buffer solution $\text{pH} = 5.00$ by sequential dilution. The main goal of this thesis is to compare the response of membranes containing nanoparticles of akaganeite with membranes containing nanoparticles of aluminium oxide and aluminium hydroxide. The method used in this thesis was potentiometric method, which has been proven the most effective because of its simplicity, practicality, and low cost. The test results were presented graphically.

Keywords: ion-selective electrode, potentiometry, ferrous cations, nanoparticles

Thesis contains: 61 page, 23 figures, 13 tables, 21 references

Original: Croatian

Defence committee:

1. Josipa Giljanović, PhD Professor – chair person

2. Marija Bralić, PhD Professor

3. Ante Prkić, PhD Associate Professor - supervisor

Defence date: October 21st 2021.

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

Diplomski rad izrađen je na Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Ante Prkića, te Andree Paut, mag.chem. tijekom svibnja i lipnja 2021.godine.

Ovaj diplomski 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

Iskreno se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću, te Andrei Paut, mag. chem. na pruženoj pomoći, savjetima i podršci prilikom izrade eksperimentalnog rada.

Posebno hvala mojoj obitelji koja mi je pružala podršku tijekom cijelog školovanja i uvijek vjerovala u mene.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je testiranje prethodno napravljenih membrana s dodatkom različitih nanočestica za ionsko-selektivne elektrode na odziv prema željezovim(III) kation u otopini acetatnog pufera, te mogućnost utvrđivanja njihove praktične primjene pri pH=5,00.

Na osnovu izmjerenih potencijala potrebno je konstruirati grafove odziva pojedinih membrana.

SAŽETAK

U ovom diplomskom radu opisano je ispitivanje membrana za ionsko-selektivne elektrode (ISE) koje su prethodno napravljene od mješavine željezovog fosfata, srebrvog sulfida, te politetrafluoroetilena. Membrane su obogaćene nanočesticama metalnih oksida, a služe za potenciometrijsko određivanje željezovih(III) kationa u otopini acetatnog pufera pH=5,00 metodom slijednog razrjeđenja. Osnovni cilj ovog diplomskog rada je usporediti odziv membrana koje sadrže nanočestice akaganeita s membranama koje sadrže nanočestice aluminijevog oksida i aluminijevog hidroksida. Metoda korištena u ovom radu naziva se potenciometrijska metoda, koja se pokazala najučinkovitijom zbog svoje jednostavnosti, praktičnosti, te niske cijene. Rezultati ispitivanja prikazani su grafički.

SUMMARY

This thesis describes the testing of membranes for ion-selective electrodes (ISE), which were previously made of a mixture of iron phosphate, silver sulfide, and polytetrafluoroethylene. The membranes were enriched with metal oxide nanoparticles and they are used for potentiometric determination of iron(III) cations in acetate buffer solution pH = 5.00 by sequential dilution. The main goal of this thesis is to compare the response of membranes containing nanoparticles of akaganeite with membranes containing nanoparticles of aluminium oxide and aluminum hydroxide. The method used in this thesis was potentiometric method, which has been proven the most effective because of its simplicity, practicality, and low cost. The test results were presented graphically.

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 1 |
| 2.1. Potencimetrija | 4 |
| 2.2. Referentne elektrode..... | 5 |
| 2.2.1. Standardna vodikova elektroda (SVE)..... | 6 |
| 2.2.2. Kalomelova elektroda | 7 |
| 2.2.3. Srebro/srebrov klorid elektroda | 8 |
| 2.2. Indikatorske elektrode | 10 |
| 2.2.1. Metalne (kovinske) elektrode..... | 10 |
| 2.2.2. Membranske (selektivne) elektrode..... | 14 |
| 2.3. Nanočestice metala i metalnih oksida | 20 |
| 2.3.1. Aluminijev oksid i hidroksid..... | 21 |
| 2.3.2. Akaganeit | 24 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 4 |
| 3.1. Pribor i reagensi | 26 |
| 3.2. Priprema otopina za rad..... | 26 |
| 3.3. Priprema membrana | 28 |
| 3.4. Ispitivanje membrana | 29 |
| 3.5. Rezultati..... | 30 |
| 3.5.1. Membrane s nanočesticama akaganeita pri pH=5 | 30 |
| 3.5.2. Membrane s dodatkom nanočestica aluminijevog oksida pri pH=5 | 33 |
| 3.5.3. Membrane s dodatkom nanočestica aluminijevog hidroksida pri pH=5 | 36 |
| 4. RASPRAVA | 26 |
| 5. ZAKLJUČAK | 41 |
| 6. LITERATURA | 44 |

1. UVOD

Analitička kemija grana je kemije koja proučava i razvija metode odjeljivanja, dokazivanja i određivanja analita u složenim uzorcima. Tijekom povijesti su se razvile mnogobrojne analitičke metode kako bi se dobili što brži i vjerodostojniji rezultati analize. Potencijometrija je definirana kao elektroanalitička metoda koja se zasniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o aktivitetu određene ionske vrste s kojom je ona u neposrednom kontaktu u ispitivanoj otopini. Temelji se na mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode, indikatorske i referentne uz postojane ravnotežne uvjete.¹ Široku primjenu u potencijometriji našla je upotreba kemijskih senzora. Kemijski senzor može se definirati kao naprava koja omogućava kontinuirano dobivanje informacija o okolišu. Svi kemijski senzori u sebi sadrže receptor koji je osjetljiv na određenu kemijsku vrstu i pretvornik signala, koji ima ulogu preoblikovanja signala u mjerljivi signal na instrumentu, u ovom slučaju taj instrument je voltmetar na kojem se očitava promjena potencijala u jedinici vremena. Najveći razvoj pokazali su elektrokemijski senzori zahvaljujući njihovoj jednostavnosti, praktičnosti i osjetljivosti.² Senzori su u ovom radu modificirani nanočesticama akaganeita, te alumijevog oksida i hidroksida zbog njihovih poželjnih karakteristika: zadržavaju svojstva elemenata, posjeduju izvanrednu čvrstoću, dobru termičku vodljivost, te električna svojstva. Kako bi elektroda bila selektivna prema Fe^{3+} kationima, površina konstruirane membrane u svom sastavu mora sadržavati željezove(III) katione, ili komponentu koja će s istima formirati teško topljivi talog. Ovakav tip senzora ima važnu ulogu u svakodnevnom životu, industriji i znanosti. U analitičkoj kemiji ionsko-selektivne elektrode vrlo su brzo prihvaćene zbog svoje ekonomičnosti i pouzdanosti, što smanjuje troškove analize i omogućava kontinuirano praćenje analita u određenom uzorku, te dobivanje informacija u realnom vremenu.

U ovom radu korištena je potencijometrijska metoda kako bi se odredila koncentracija određene ionske vrste, odnosno željezovih(III) kationa. Općenito, željezo je jedan od najrasprostranjenijih i najvažnijih metala u prirodi. Elementarno željezo je u potpunom čistom stanju srebrnkastog sjaja, te se u takvom stanju rijetko nalazi. Razmjerno je mekan i kovak metal. Željezo je na suhom zraku stabilno, dok na vlažnom zraku i u vodi korodira stvaranjem hrđe na površini, koja je po kemijskom sastavu hidratizirani željezov(III)

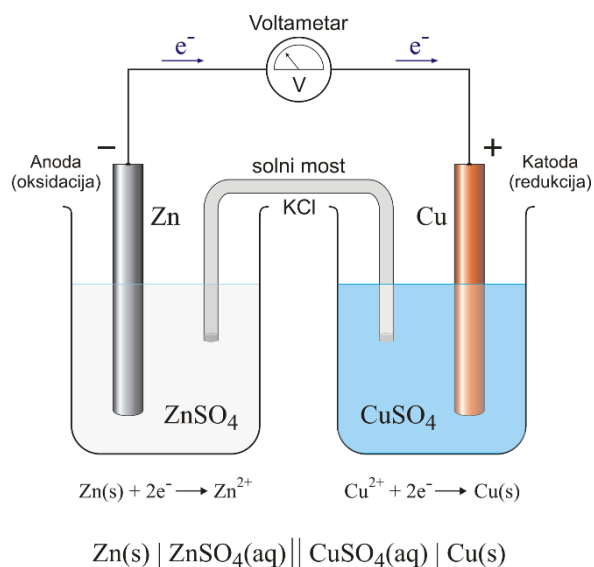
oksid (FeOOH). Sloj hrđe je porozan, mekan, te se lako ljušti stoga ne štiti željezo od korozije, koja predstavlja veliki tehnički problem. Karakterizira ga dobra topljivost u razrijeđenim kiselinama. U prirodi se pojavljuje u obliku ruda: silikatnih, karbonatnih, sulfidnih, te oksidnih. Najviše se primjenjuje u obliku čelika, što predstavlja leguru željeza s ugljikom, a karakterizira ga velika izotropna čvrstoća, tvrdoća, žilavost, mogućnost mehaničke obrade i lijevanja. Ima značajnu ulogu u životu biljaka, životinja, te čovjeka, gdje se nalazi u svim stanicama kao glavni sastojak hemoglobina, koji je u organizmu odgovoran za prijenos kisika. Manjak željeza u organizmu dovodi do anemije, a višak izaziva oštećenje pojedinih organa.³ Obzirom da je željezo upotrebljivo u industriji, medicini, a nalazi se u svim živim stanicama, potrebno je brzo i točno određivanje željezovih kationa u različitim uzorcima. Željezo se u vodenim otopinama pretežno nalazi u formi željezovih kationa, stoga je razvoj ISE za njihovo određivanje predmet istraživanja mnogih znanstvenika.

2. OPĆI DIO

2.1. Potencijometrija

Potencijometrija je elektroanalitička metoda koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između elektroda elektrokemijskog članka u ravnotežnim uvjetima. Potencijometrijska mjerenja provode se korištenjem referentne i indikatorske elektrode koje su uronjene u elektrolit. Signal pobude predstavlja kemijska reakcija, a signal odziva razlika potencijala između elektroda, tj. električni napon, koji ovisi o temperaturi, aktivitetu, te vrsti otapala. Razlika potencijala između elektroda mjeri se pomoću milivoltmetra. Kod potencijometrijskih metoda uzrok odzivu je elektrokemijska reakcija izmjene elektrona i iona na graničnoj površini indikatorske elektrode i otopine te izmjene iona na površini indikatorske elektrode.⁴ Referentna elektroda ima točno poznati elektrodni potencijal koji ne ovisi o koncentraciji analita u ispitivanoj otopini niti o koncentraciji ostalih iona u otopini, te se tokom mjerenja ne mijenja. Dogovoreno je da u potencijometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek bude anoda. Najpoznatija referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE) čiji potencijal prema međunarodnom dogovoru iznosi 0,000 V pri svim temperaturama. Potencijal indikatorske elektrode mijenja se tokom mjerenja te je ovisan o koncentraciji analita.⁵ Indikatorska elektroda ima glavnu ulogu u potencijometrijskom mjerenju. Elektrodni potencijal indikatorske elektrode uglavnom je direktno proporcionalan logaritmu aktiviteta analita u otopini.

Elektrokemijski članci mogu biti galvanski (volti) ili elektrolitički, a dijele se na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). U galvanskim člancima reakcije na elektrodama teku spontano, a do prijelaza elektrona s anode na katodu dolazi preko vanjskog vodiča. Galvanski članci predstavljaju baterije za pohranu električne energije. Elektrolitičkom članku potreban je vanjski izvor električne energije. Kod reverzibilnih članaka može se obrnuti smjer elektrokemijske reakcije promjenom smjera struje, dok kod ireverzibilnog članka promjena smjera struje uzrokuje različite reakcije na elektrodama.⁶ U većini članaka elektrode su uronjene u različite otopine. Kako bi se izbjeglo miješanje otopina, koristi se elektrolitni most. Na slici 1. vidljiv je primjer galvanskog članka.



Slika 1. Shematski prikaz galvanskog članka ⁷

2.2. Referentne elektrode

Referentna elektroda je ona vrsta elektrode čiji je elektrodni potencijal (E_{ref}) poznat, te potpuno neovisan o koncentraciji analita i koncentraciji drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. U potenciometriji se referentna elektroda uvijek označava kao anoda. Karakteristike idealne referentne elektrode trebaju zadovoljavati sljedeće uvjete:

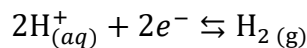
- Jednostavna izvedba
- Konstantan elektrodni potencijal pri prolasku struja male jakosti
- Točno poznat i stalan elektrodni potencijal, neovisan o sastavu otopine analita

Najpoznatije referentne elektrode su standardna vodikova elektroda, kalomelova elektroda, te srebro/srebrov klorid elektroda. Standardna vodikova elektroda najpoznatija je referentna elektroda, no zbog svoje složenosti i zahtjevnog održavanja zamjenjuje se drugim referentnim elektrodama: kalomelovom i srebro/srebrov klorid elektrodom, koje su prethodno nabrojene. U modernim laboratorijima često se koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode, tzv. dvospojna referentna elektroda (engl. Double Junction Reference Electrode, DJRE).⁶ Sastoji se od ćelije sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida koja se nalazi u unutrašnjosti elektrode, a s vanjskom

otopinom povezana je preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit povezan s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitnog mosta. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode čini solni most između unutarnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Na taj se način sprječava kontaminacija unutarnje otopine referentne elektrode s ionima iz ispitivane otopine.⁸

2.2.1. Standardna vodikova elektroda (SVE)

Standardna vodikova elektroda naziv je za univerzalnu referentnu elektrodu na temelju koje se iskazuju potencijali ostalih elektroda. Potencijal standardne vodikove elektrode dogovorno je uzet i iznosi nula volta (0,000 V) pri svim temperaturama. Standardni elektrodni potencijal definiran je kao razlika potencijala elektrokemijskog članka u kojem anodu predstavlja standardna vodikova elektroda. Sastoji se od platinirane pločice uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta struja plinovitog vodika pri uvjetima stalnog atmosferskog tlaka od 101 325 Pa (slika 2.). Platina djeluje kao izvor elektrona za izbijanje vodikovih iona, te kao adsorbens za vodikove ione koji su nastali tim procesom. Priprema platinirane površine provodi se elektrodepozicijom (elektrotaloženjem) Pt iz kisele otopine vodikovog heksakloroplatinata. Izlučeni metal elektrodi daje tamnosivu ili crnu površinu.⁹ Struja plina koja je potrebna za rad SVE ponekad može biti opasna, a priprema i održavanje platinizirane površine zahtjevna, pa se ova vrsta elektrode često zamjenjuje pogodnijim sekundarnim referentnim elektrodama, kalomelovom ili srebro/srebrov klorid elektrodama. Standardna je vodikova elektroda reverzibilna, temelji se na redoks-reakciji polučlanka, a potencijal se može prikazati Nernstovom jednačbom:



$$E = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2(\text{g})}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2(\text{g})}}{[\text{H}^+]^2}$$

u kojoj je:

E° - standardni potencijal vodikove elektrode ($E^\circ = 0 \text{ V}$)

R – opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

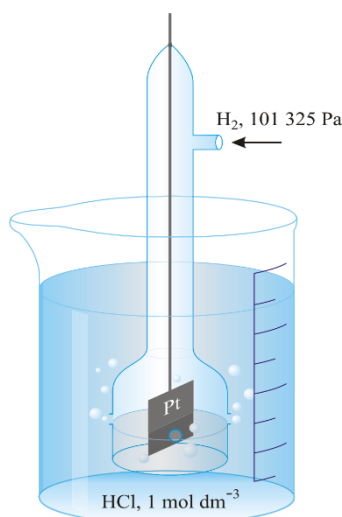
T – temperatura (K)

n - broj elektrona koji sudjeluju u polureakciji

F - Faradayeva konstanta, $96485,33 \text{ C mol}^{-1}$

p_{H_2} - parcijalni tlak vodika, jednak je $101\,325 \text{ Pa}$ (1 atm)

$[\text{H}^+]$ - koncentracija vodikovih iona, jednaka je 1 mol L^{-1}

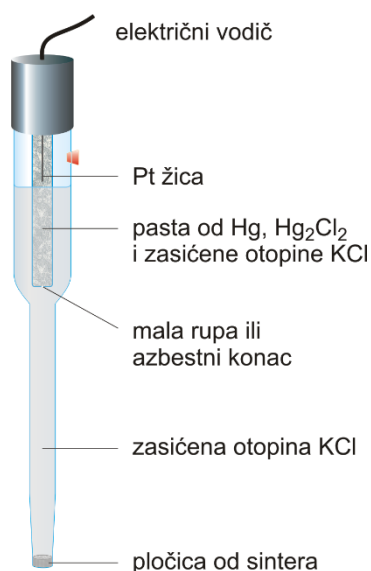


Slika 2. Shematski prikaz standardne vodikove elektrode ¹⁰

2.2.2. Kalomelova elektroda

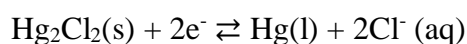
Kalomelova elektroda (KE) najčešće se upotrebljava kao referentna elektroda u laboratorijima zbog svoje lake pripreme uz točno definiran potencijal. Sastoji se od vanjske cijevi duljine 5-15 cm i promjera 0,5-1,0 cm. Elektroda se sastoji od mase žive, koja mora biti savršeno čista, prekrivene slojem živinog(I) klorida (kalomela) u kontaktu s otopinom kalijeveg klorida, koji djeluje kao elektrolit. ⁵ Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) ima standardni potencijal $0,244 \text{ V}$ pri 25°C . Nedostatak ovakvog tipa elektrode je visoki temperaturni koeficijent. Na slici 3. vidljiva je shema zasićene kalomelove elektrode koja se najčešće koristi zbog svoje jednostavne izvedbe. Sastoji se od platinske

žice koja je uronjena u cijev u kojoj se nalazi pasta od žive, živina(I) klorida (Hg_2Cl_2 , kalomel) i otopine kalijevog klorida (KCl). Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinter pločice, komadića poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve učvršćenog na kraju vanjske cijevi. ⁹



Slika 3. Shematski prikaz zasićene kalomelove elektrode ¹⁰

Elektrodna polureakcija u kalomelovoj referentnoj elektrodi prikazana je reakcijom:



Nernstov izraz za navedenu reakciju može se prikazati prema jednadžbi:

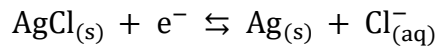
$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \frac{0,0592}{2} \log[\text{Cl}^-]^2$$

2.2.3. Srebro/srebrov klorid elektroda

Elektroda se sastoji od srebrne žice savijene u spiralu prevučene tankim slojem srebrovog klorida. Uronjena je u otopinu kalijevog klorida točno poznate koncentracije zasićenog srebrovim kloridom. Jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda upravo zbog svoje jednostavnosti, praktičnosti, neotrovnosti, stabilnosti i niske cijene. ⁵

Srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) referentna elektroda temelji se na redoks-paru AgCl/Ag .

Elektrodna polureakcija je prikazana:

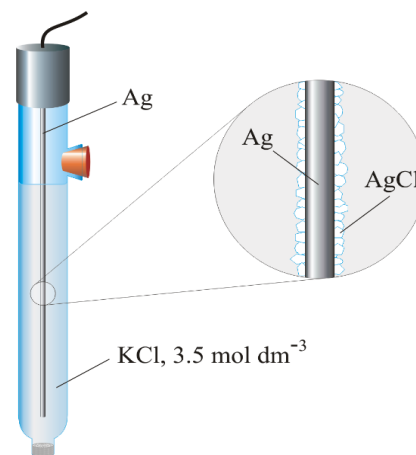


Nernstov izraz za navedenu reakciju može se prikazati prema sljedećoj jednažbi:

$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}_{(s)}} - \frac{0,0592}{1} \log[\text{Cl}^{-}]$$

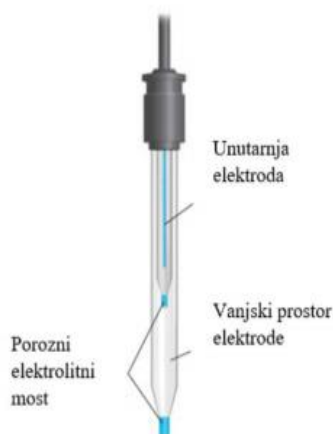
Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid ovisi o koncentraciji kloridnih iona.

Na slici 4. vidljiva je shema elektrode srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl).



Slika 4. Shematski prikaz elektrode srebro/srebrov klorid ¹⁰

Posebna izvedba srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl) elektrode koja se najčešće koristi u laboratorijima zove se dvospojna referentna elektroda (DJRE), a prikazana je na slici 5. Karakterizira je minimaliziranje kontakta između otopine analita i kalijevog klorida (KCl) iz elektrode. Čelija sa srebrnom žicom zasićena srebrovim kloridom nalazi se u unutrašnjem dijelu elektrode. U vanjskoj cijevi elektrode nalazi se elektrolit (npr. AgNO₃) koji je kompatibilan s otopinom analita s kojom je u kontaktu preko poroznog elektrolitnog mosta. ¹¹



Slika 5. Shematski prikaz dvospojne referentne elektrode ¹⁰

2.2. Indikatorske elektrode

U potenciometrijskim mjerenjima koristi se različit spektar indikatorskih elektroda. Osnovna podjela istih je na kovinske (metalne) elektrode, te membranske (selektivne) elektrode. Karakterizira ih selektivnost, te brz i ponovljiv odziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Potpuno selektivna indikatorska elektroda u stvarnosti ne postoji. U kovinskim elektrodama razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina nastaje zbog redoks-reakcije na elektrodi, dok kod membranskih elektroda potencijal elektrode nastaje zbog promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj membrana otopina. ⁵

2.2.1. Metalne (kovinske) elektrode

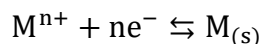
Metalne (kovinske) elektrode dijelimo na: elektrode prvog reda, elektrode drugog reda, elektrode trećeg reda i inertne metalne elektrode za redoks sustave. ³

Elektrode prvog reda

Elektrode prvog reda čisti su metali (kovine) koji se nalaze u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Reakcija je vrlo jednostavna. Karakterizira ih brzo uspostavljanje ravnoteže između metala i njihovih iona u otopini, što pokazuju metalne elektrode poput bakra, cinka, bizmuta, srebra, kositra, olova, kadmija, talija i žive. Primjer elektrode prvog reda je srebrova elektroda, odnosno srebrna žica uronjena u otopinu srebrovih

kationa koja se može koristiti za kontroliranje reakcija u kojima dolazi do promjene aktiviteta srebrovih kationa. Općenito se elektrode prvog reda mogu koristiti za kontrolu reakcija taloženja te u kompleksometrijskim titracijama. ⁸

Ravnoteža između metala M i njegovih kationa M^{n+} može se prikazati reakcijom:



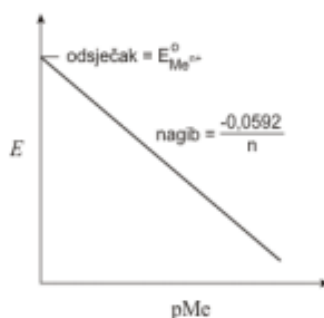
Obzirom da je aktivitet čistog metala dogovorno jednak jedinici, potencijal metalne elektrode spomenutih metala ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini. Potencijal se računa prema jednadžbi:

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

Elektrodni potencijal indikatorske elektrode uglavnom se izražava p-funkcijom kationa, pa jednadžbu možemo napisati na sljedeći način:

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

Iz jednadžbe se može zaključiti da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji (slika 6.). Kod nekih kovina, primjerice nikla, željeza, volframa, kobalta i kroma često nagib odstupa od idealnog što se može pripisati napetosti i deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na metalnoj površini, pa se ne mogu koristiti kao indikatorske elektrode. ⁵

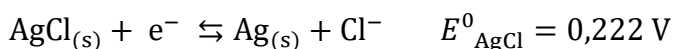


Slika 6. Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode prvog reda

Elektrode drugog reda

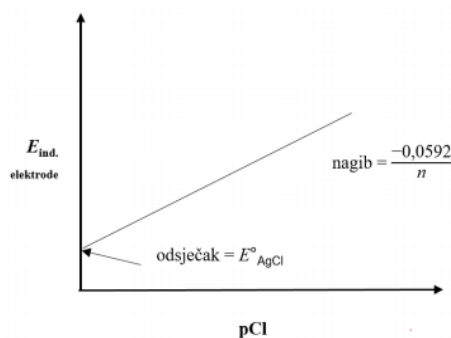
Elektrode drugog reda, osim upotrebe kao indikatorske elektrode za vlastite katione, koriste se za određivanje aniona koji s kationima metala stvaraju slabo topive taloge ili stabilne komplekse. Primjer takvih su kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda. Srebrova elektroda uronjena u zasićenu otopinu slabo topljivog srebrovog klorida pokazuje ponovljivu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.^{4,5}

Reakciju možemo prikazati:



Potencijal se može prikazati Nernstovom jednačbom, te grafički prikazano na slici 7.

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



Slika 7. Linerana ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode drugog reda

Odsječak je jednak E^0_{AgCl} samo onda kada je referentna elektroda standardna vodikova elektroda. Srebrova elektroda uronjena u otopinu zasićenog srebrovog klorida može se koristiti kao indikatorska elektroda drugog reda za određivanje kloridnih iona.

Elektrode trećeg reda

Elektrodama trećeg reda pripadaju metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal zapravo funkcija koncentracije nekog drugog kationa, koji se nalazi u elektrolitu u suvišku, a ne kationa metala od kojeg je napravljena elektroda. Metal je u ovom slučaju u kontaktu s dvije teško topljive soli (jedna ima kation metala elektrode, druga ima kation

kojem je potrebno odrediti koncentraciju, dok obje soli imaju isti anion). Potencijal elektroda ovisi o koncentraciji njihovih kationa u otopini, a njegova koncentracija kontrolirana je koncentracijom zajedničkog aniona preko konstante produkta topljivosti (K_{sp}). Ovakav tip elektroda vrlo je nestabilan i trom, što je posljedica niza ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije dobivanja stalnog potencijala. ⁸

Živina elektroda može se koristiti kao elektroda trećeg reda za mjerenje koncentracije kationa (Ca^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} i Ni^{2+}) koji s Y^{4-} anionom tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa. ⁴

Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Redoks elektrode su kovinske elektrode gdje metal elektrode ne sudjeluje samostalno u redoks reakciji, nego zapravo služi kao nositelj elektrona drugog redoks para. Na inertnim se elektrodama uspostavlja redoks potencijal nakon uranjanja u otopinu u kojoj se određena ionska vrsta nalazi u dva oksidacijska stanja, primjerice kositar koji može biti u obliku Sn^{4+} i Sn^{2+} iona. Odziv elektrode nastaje zbog redoks para s kojim je u kontaktu. Redoks potencijale mogu formirati i organske tvari gdje podliježu relativno reverzibilnim redoks reakcijama, primjerice smjesa kinona i hidrokinona. ⁸ U tablici 1. prikazan je pregled metalnih (kovinskih) elektroda.

Tablica 1. Pregled metalnih (kovinskih) elektroda ⁴

| Podjela metalnih elektroda | Simbol | Elektrodna reakcija |
|--|---|---|
| Elektroda prvog reda: metal-metalni ion | $Zn Zn^{2+}$ | $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ |
| Elektroda drugog reda: metal-slabo topljiva sol ili kompleks | $Ag AgCl Cl^-$ $Hg HgY^{2-}$ | $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$ |
| Elektroda trećeg reda: metal-slabo topljiva sol (1) -slabo topljiva sol (2) sa zajedničkim ionom ili metal-stabilni kompleks (1) -stabilni kompleks | $Ag Ag_2S CuS$ $Hg HgY^{2-}, CaY^{2-}$ | $Ag_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$ $S^{2-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuS$ $HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$ |

| | | |
|---|---|--|
| (2) sa zajedničkim ligandom | | $Y^{4-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-}$ |
| Redoks-elektroda: inertni metal-redoks par | Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt H ₂ 2H ⁺ | Fe ³⁺ + e ⁻ \rightleftharpoons Fe ²⁺ 2H ⁺ + 2e ⁻ \rightleftharpoons H ₂ |

2.2.2. Membranske (selektivne) elektrode

Selektivne membranske elektrode imaju širok spektar primjene u potenciometriji. Napravljene su na način da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Nazivaju se ionsko-selektivne elektrode. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina nastaje zbog izmjene iona iz otopine i iona koji se nalaze na površini membrane. Razlika potencijala na membrani može se izraziti Nernstovom jednadžbom:

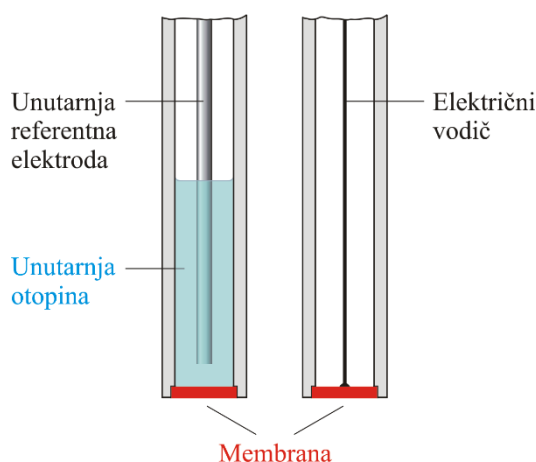
$$E = K + \frac{RT}{zF} \ln a_A$$

Ionsko-selektivne elektrode reagiraju na aktivitet određenog iona u otopini (specifičnost), imaju brz odziv, visoku osjetljivost, nisku granicu detekcije i široko koncentracijsko područje. Male su veličine, ne zahtijevaju predobradu uzorka, jednostavne su za uporabu te ekonomične. Nedostatci ionsko-selektivnih elektroda su interferencije drugih vrsta i nemogućnost mjerenja ukupne koncentracije analita u uzorku.⁸ Membrane koje se upotrebljavaju za izradu takvih vrsta elektroda mogu biti kristalične, nekristalične te specijalne ionsko-selektivne membrane. Elektrode s kristalnom membranom mogu imati homogene i heterogene membrane, dok u nekristalne ubrajamo staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenosiocem. U specijalne ionsko-selektivne membrane ubrajamo membrane za plinove i enzimske elektrode odnosno tzv. biosenzore.⁵

2.2.2.1 Elektrode s kristalnom membranom

Membrana ove vrste elektroda sastoji se od teško topljive soli metala koja predstavlja aktivnu komponentu. Elektroda je selektivna na ione sadržane u membrani. Potencijal kristalnih membrana posljedica je stanja ravnoteže reakcije izmjene iona u otopini s ionima iz čvrste faze membrane.⁵ Ovisno o primjeni elektrode mogu imati različiti oblik, npr. plosnati za mjerenja na površinama, mikroelektroda za mjerenja u malim

volumenima itd. Membrane mogu biti homogene i heterogene.⁹ Na slici 8. prikazana je elektroda s kristalnom membranom koja sadrži unutarnju referentnu elektrodu, a u direktnom su kontaktu.



Slika 8. Shematski prikaz elektrode s kristalnom membranom s unutarnjom referentnom elektrodom i direktnim kontaktom ¹⁰

Homogene membrane

Homogene membrane sadrže kristalnu tvar jednog spoja (npr. Ag_2S), homogene smjese dvaju spojeva (npr. $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$) ili pak monokristalne pločice LaF_3 . Najčešće su napravljene od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna. Površina elektrode selektivna je i na ostale molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne komplekse. Membrana koja sadrži srebrov sulfid (Ag_2S) selektivna je za ione Ag^+ , Cl^- , I^- i Hg_2^{2+} , te ostale ione koji mogu tvoriti teško topljive sulfide.

Membrane se izrađuju u obliku prešanih pločica monokristala ili polikristala debljine približno 3 mm. Pločica membrane stavlja se u nosač elektrode koji može biti stakleni ili plastični (npr. PVC, PTFE, PP). Električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektrolitne otopine u koju se uranja unutarnja referentna elektroda. Električni kontakt kod membrana koje sadrže srebrove soli (zbog pokretljivosti srebrovih iona) s unutrašnjom stranom membrane može se ostvariti direktno preko metalnog vodiča. Svojstva navedenih elektroda ovisit će o površini membrane pa će bolja svojstva imati membrane s ispoliranom površinom. Selektivno-ionske membrane s homogenom kristalnom membranom koriste se za određivanje sljedećih iona: Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ,

Cl^- , F^- , I^- , SCN^- . Prije korištenja nije potrebno kondicioniranje elektroda s homogenom membranom uranjanjem u otopinu iona za koje su selektivne. ⁸

Heterogene membrane

Heterogene membrane sadrže kristalnu tvar (aktivni materijal) koja je dispergirana u čvrstom elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu koji može biti silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena ili dimetilpolisiloksana. Membrane se pripremaju miješanjem aktivnog materijala s nosivim materijalom te se prešanjem dobiju pločice debljine približno 0,5 mm. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor nosača. Električni kontakt uspostavlja se preko elektrolitne otopine i unutarnje referentne elektrode. Ovakav tip elektroda potrebno je kondicionirati prije korištenja u otopini iona za koju su selektivne, za razliku od prethodno spomenutih elektroda s homogenom membranom. ⁸

2.2.2.2. Elektrode s nekrystalnom membranom

Elektrode s nekrystalnom membranom kao aktivnu komponentu membrane sadrže ionske spojeve ili neutralne molekule u neaktivnom nositelju, koji može biti makroporozan (npr. polipropilen karbonat, filtar, stakleni frit) ili mikroporozan (npr. staklo ili neaktivni polimerni materijal, npr. poli(vinil-klorid)). Kod elektroda s tekućom membranom, membrana je hidrofobna te može sadržavati pozitivno ili negativno nabijeni mobilni prenositelj, neutralni mobilni prenositelj i hidrofobni ionski par. Kod elektroda s čvrstom membranom, membrana je tanki polimerni film ili staklo. Kemijski sastav polimernog materijala ili stakla određuje selektivnost membrane. Najpoznatija ionsko-selektivna elektroda s tekućom membranom je kalcijeva ISE, a s čvrstom membranom staklena elektroda za mjerenje pH. ¹²

Elektroda s mobilnim prenosiocem

Elektrode s mobilnim prenosiocem nazivaju se još elektrode s tekućom membranom, a ovisno o mobilnom prenosiocu mogu se podijeliti na:

- membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac (npr. kvarternu amonijevu sol) kao aktivnu tvar membrane, otopljenu u prikladnom otapalu; takve su osjetljive na promjenu aktiviteta aniona
- membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac (npr. $(RO)_2PO$ ili tetra-p-klorfenilborat) otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa
- membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane (npr. antibiotik valinomicin u difenil-eteru koji gradi kompleks s K^+ ili visoko selektivni ligand za Ca^{2+} otopljen u nitrofenil-oktil eteru). Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.⁵

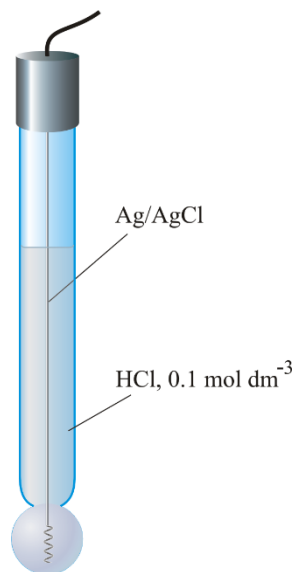
Potencijal kod elektroda s tekućom membranom uspostavlja se na dodirnoj površini između ispitivane otopine analita i hidrofobne tekuće membrane. Membrana je od ispitivane otopine analita odvojena poroznom staklenom pločicom ili keramičkom pločicom kako ne bi došlo do miješanja otopina. Aktivna su tvar tekuće membrane mobilni prenosioci koji stvaraju komplekse samo s određenim ionima koji prolaze kroz membranu.

Najpoznatija komercijalno dostupna ionsko-selektivna elektroda s tekućom membranom je kalcijeva ionsko-selektivna elektroda. Kod novije izvedbe koristi se membrana od poli(vinil-klorida) u koju je uklopljena aktivna tvar (ionski izmjenjivač i ionsko-selektivni ligand za Ca^{2+} ione).⁵

Staklena elektroda

Staklena elektroda upotrebljava se za mjerenje pH, i najčešće je primjenjivana ionsko-selektivna elektroda s nekristalnom membranom. Sastoji od srebro/srebrov klorid ($Ag/AgCl$) referentne elektrode u otopini kloridne kiseline (HCl) konstantne pH-vrijednosti, a otopina HCl nalazi se unutar posudice tankih staklenih stijenki (slika 9.) Srebro/srebrov klorid ($Ag/AgCl$) elektroda nije osjetljiva na pH, odziv na pH daje tanka staklena membrana. Odziv staklene elektrode nastaje uranjanjem staklene elektrode, tj. staklene membrane u vodu nakon čega se površina staklene membrane hidratizira. Dolazi do reakcije izmjene jednovalentnih kationa iz stakla s protonima iz otopine. Divalentni i trovalentni kationi ne izmjenjuju se te se čvrsto drže u silikatnoj strukturi. Vodljivost u

hidratiziranoj staklenoj membrani nastaje zbog izmjene natrijevih Na^+ i vodikovih H^+ iona. Staklena elektroda najčešće se izrađuje kao kombinirana (indikatorska i referentna elektroda nalaze se u istom tijelu). Membrane su izrađene od posebnog stakla, specijalnog kemijskog sastava. Staklo koje sadrži Na_2O pokazuje dobra svojstva do vrijednosti $\text{pH}=9$, dok se korištenjem stakla koje sadrži Li_2O proširuje raspon pH iznad 12. Osim za određivanje vodikovih H^+ iona koriste se staklene elektrode od aluminosilikatnog stakla za određivanje drugih jednovalentnih iona, npr. Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ iona. ⁹



Slika 9. Shematski prikaz staklene elektrode za mjerenje pH ¹⁰

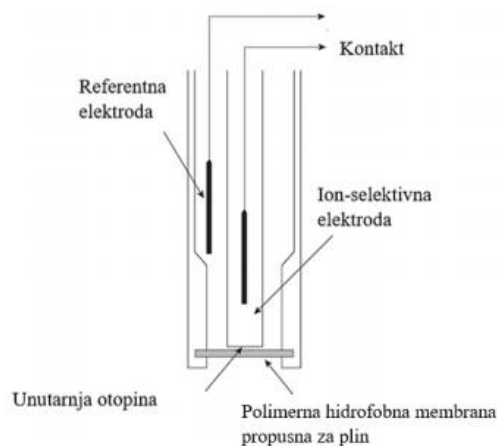
2.2.2.3. Specijalno ionsko-selektivne elektrode (ISE)

Složene ionsko-selektivne elektrode mogu se podijeliti na elektrode za plinove i enzimске elektrode (biosenzore). Ovakav tip elektroda obično sadrži dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine.

Elektrode za plinove

Koriste se za određivanje koncentracije otopljenih plinova (NH_3 ; CO_2 ; SO_2 ; NO_2 ; HCN i H_2S) u otopini. Sastoje se od dviju elektroda, referentne (uglavnom staklena pH -elektroda) i elektrode selektivne za određeni ion uronjene u otopinu elektrolita (slika 10.). Polimerna je membrana hidrofobna i propusna za plin, a onemogućava prolaz vode i otopljenih iona, dok se između hidrofobne polimerne membrane i površine staklene elektrode nalazi tanki sloj elektrolita. Prolaskom molekula plina kroz membranu u tanki

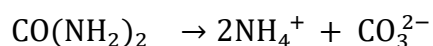
elektrolitni sloj dolazi do reakcije molekula plina s unutarnjom otopinom pri čemu nastaju ioni koji utječu na potencijal koji je razmjernan parcijalnom tlaku mjenenog plina u uzorku. Znatnu elektrokemijsku aktivnost pokazuju vodik, kisik, fluor i klor kada su dovedeni na neku inertnu elektrodu uronjenu u otopinu elektrolita.

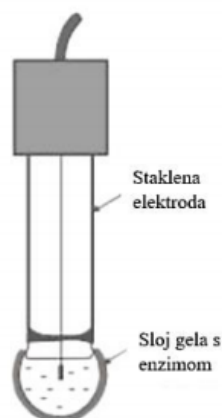


Slika 10. Shematski prikaz elektrode za plinove ⁹

Enzimске elektrode (biosenzori)

Temelj rada ovih elektroda djeluje na principu specifičnog katalitičkog djelovanja enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Konstrukcija enzimskih elektroda slična je konstrukciji elektroda za plinove. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom koji sadrži enzim koji je imobiliziran (slika 11.) Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira iz ispitivanog uzorka u taj prostor dobiven je produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Prva enzimska elektroda bila je elektroda za mjerenje koncentracije ureje koja se temelji na reakciji katalitičke hidrolize ureje s enzimom ureazom:





Slika 11. Shematski prikaz elektrode za ureazu ⁴

2.3. Nanočestice metala i metalnih oksida

Nanotehnologija se bavi proučavanjem, razvojem i primjenom materijala čije su dimenzije reda veličine nanometra (nm). Nanomaterijali su stekli značaj u tehnološkom napretku zahvaljujući prilagodljivim fizičkim, kemijskim i biološkim svojstvima s poboljšanim performansama u odnosu na veće čestice. Kategorizirani se ovisno o njihovim dimenzijama, sastavu, obliku i podrijetlu. Nanočestice i nanostrukturni materijali predstavljaju aktivno područje istraživanja upravo zbog svojih fizikalno-kemijskih karakteristika. Što se fizikalnih svojstava tiče ističu se optička aktivnost, mehanička čvrstoća, te magnetska i električna svojstva, dok su reaktivnost, stabilnost, antikorozivnost i antibakterijska svojstva odlika kemijskih svojstava.

Nanočestice metala i metalnih oksida spadaju u anorganske nanočestice. Metali koji se koriste za sintezu nanočestica su srebro (Ag), aluminij (Al), zlato (Au), kadmij (Cd), kobalt (Co), bakar (Cu), željezo (Fe), olovo (Pb), cink (Zn). Nanočestice metala i metalnih oksida mogu se koristiti u potenciometrijskim sensorima zbog prethodno spomenutih fizikalnih i kemijskih svojstava. Upotrebljavaju se zbog velike površine u odnosu na volumen, te zbog dobre vodljivosti i stabilnosti. ¹³ U potenciometrijskim sensorima nanočestice mogu biti:

- u obliku čvrstog kontakta
- direktno raspršene u ionsko-selektivnoj membrani

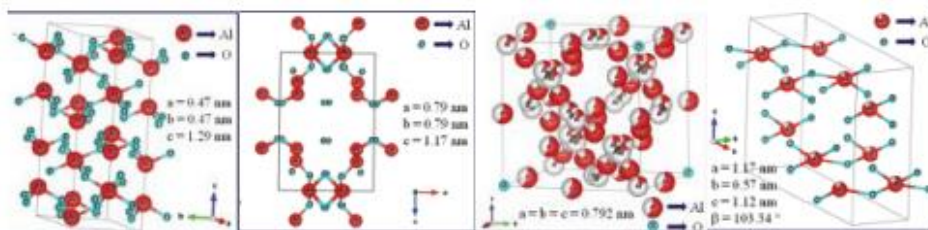
- podloga za imobilizaciju ionofora
- receptor u biosenzorima. ¹³

U ovom diplomskom radu korištene su nanočestice metalnih oksida, aluminijev oksid i aluminijev hidroksid, te željezov oksihidroksid, odnosno akaganeit. Nanočestice su direktno dodane, miješane i homogenizirane s ostalim komponentama membrane.

2.3.1. Aluminijev oksid i hidroksid

Aluminijev oksid, tzv. korund, kemijske formule Al_2O_3 metalni je oksid koji se dobiva reakcijom između metala i kisika. Javlja se u više kristalnih struktura. Klasificiran je kao amfotermni oksid jer pokazuje kiselu i bazična svojstva. ¹⁴ Najstabilniji i najvažniji oblik aluminijeva oksida je heksagonska modifikacija ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Dobiva se žarenjem hidroksida ili $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na temperaturi višoj od $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Bezbojan je, a kada sadrži male količine drugih metala poznat je pod nazivom drago kamenje (rubin, safir, topaz, smaragd). Tali se pri $2045\text{ }^\circ\text{C}$, kemijski je i toplinski izuzetno inertan. Upotrebljava se kao abraziv ili vatrostalni materijal u staklarskoj industriji, te za dobivanje visokovrijednih keramika postupcima sinteriranja praha. Za dobivanje aluminijeva oksida najčešće se koriste sljedeće dvije metode. Prva metoda zasniva se na H. Le Chatelierovoj metodi – taljenjem boksita s Na_2CO_3 u rotacijskim pećima na temperaturi od $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon tog postupka smjesa se luži vodom i uz pomoć ugljikovog dioksida (CO_2) izdvaja se čista glinica (Al_2O_3). ¹⁵ Druga metoda zasniva se na Bayerovu postupku – fino samljevena ruda raščinjava se u vremenskom periodu od 6 do 8 sati u autoklavu pri temperaturi $160\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku $5\text{-}7\text{ atm}$ koristeći $35\text{-}50\%$ -tnu natrijevu lužinu (NaOH). Neraščinjeni ostatak, koji tvore uglavnom željezovi oksidi i nastali netopljivi spojevi natrij aluminijeva silikata ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), otpad je poznat pod nazivom crveni mulj koji se odlaže na posebna, samo za to izgrađena odlagališta. Iz vrućeg filtrata kristalizira aluminijev hidroksid cijepanjem otopine kristalima hidrargilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Aluminijev hidroksid prevodi se u glinicu (Al_2O_3) žarenjem se u rotacijskim pećima na temperaturi iznad $1200\text{ }^\circ\text{C}$. ¹⁵

Aluminijev oksid ima nekoliko metastabilnih faza, a neke od najznačajnijih faza su: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ što je prikazano na slici 12.



Slika 12. Kristalne strukture različitih metastabilnih faza (alfa, sigma, gama i theta) aluminijev oksid

α -Al₂O₃

Najdominantnija je i termalno najstabilnija metastabilna faza. Nanokristali α -Al₂O₃ koriste se u izradi tankih filmova u mikroelektronici. Karakterizira je širok spektar primjene u industriji i znanosti zbog odličnih mehaničkih, termalnih, fizikalnih i kemijskih svojstva.

γ -Al₂O₃

Jedna je od najvažnijih metastabilnih faza aluminijevog oksida. Nastaje zagrijavanjem amorfno aluminijevog oksida pri temperaturi od 400°C – 700°C (amorfni aluminijev oksid nastaje žarenjem bemita, AlO(OH)). Najviše je zastupljen u proizvodnji keramike i katalizatora.

θ -Al₂O₃

Prijelazni je oblik između δ -Al₂O₃ i α -Al₂O₃. Pokazuje jako dobra optička fotoluminiscencijska svojstva.

δ -Al₂O₃

Prijelazni je oblik aluminijevog oksida koji se nalazi između γ -Al₂O₃ i θ -Al₂O₃. Dobiva se kalcinacijom γ -Al₂O₃ pri temperaturi od 600°C do 900°C. ¹⁶

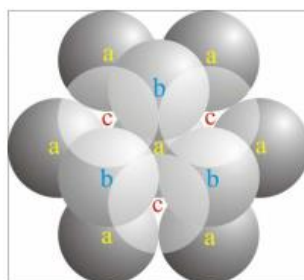
Konvencionalna metoda sinteze čestica aluminijevog oksida temelji se na precipitaciji odnosno taloženju čestica. Hidrolizom aluminijevih soli, primjer: aluminijevog klorida uz podešavanje pH vrijednosti otopine (od 8,0 do 9,0). Takva otopina se miješa pomoću magnetske miješalice određeno vrijeme. Nakon nekog vremena otopina sve više poprima bijelu boju i postaje sve gušća. To ukazuje na stvaranje čestica aluminijevog hidroksida. Dobiveni talog suši se u peći pri određenoj temperaturi u periodu od 24 h i izlaže se

procesu kalciniranja pri vrlo visokim temperaturama ($<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) gdje se dobiva krajnji produkt, talog čestica Al_2O_3 . Aluminijev oksid (Al_2O_3) je najvažniji materijal iz skupine oksidne keramike s obzirom na izrazito široku primjenu. Najznačajnija svojstva keramike na bazi aluminijevog oksida visoka su čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, visoka otpornost na abraziju i otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama), te korozijska postojanost pri višim temperaturama. Zbog navedenih se svojstava keramika na bazi aluminijevog oksida upotrebljava u: industriji sanitarija za brtvene elemente, elektrotehnici za izolacijske elemente, strojogradnji i graditeljstvu za dijelove koji su otporni na trošenje, kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, paru i visoke temperature, mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri povišenim temperaturama, u medicini za implantate, te za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenike kao i nosače grijača.¹⁷

Aluminijev hidroksid je anorganska supstanca slabe topljivosti, a velike sposobnosti adsorbiranja različitih tvari. Pri standardnim uvjetima nalazimo ga u čvrstom agregacijskom stanju. Karakterizira ga amfoternost, kao i aluminijev oksid. Bijela ili žućkasta želatinozna masa dobije se taloženjem iz otopina aluminijevih soli amonijakom (u tom slučaju je amorfan i hidroliziran), dok se u prirodi nalazi kao mineral hidrargilit monoklinske strukture.¹⁴ Iz amorfne mase kristalizira (brže ako se grije) najprije u rompski boemit (AlOOH) koji prelazi u metastabilni bajerit, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Na kraju prelazi u stabilni hidrargilit.¹⁸ Najčešće se koristi kao dodatak za izradu vatrootpornog filtera koji se sastoji od polimernog materijala. Nekoliko je razloga za dodatak čestica aluminijevog hidroksida. Aluminijev hidroksid je bezbojan (kao i većina polimera), nije skup i ima vrlo dobra vatrootporna svojstva. Najpoznatiji je po tome što služi kao prekursor za dobivanje ostalih aluminijevih spojeva, kao što su – kalcinirani aluminijski oksid, aluminijev klorid, polialuminijev klorid, aluminijev sulfat, aluminijev nitrat itd. Jedna od zanimljivih primjena aluminijevog oksida je i u farmaceutskoj industriji gdje se koristi kao antacid (supstanca koja neutralizira želučanu kiselinu).

2.3.2. Akaganeit

Željezo je tehnički najvažniji metal. Željezovi oksidi kemijski su spojevi željezovih iona i oksidnih i/ili hidroksidnih iona. Pod pojam željezovih oksida obuhvaćeni su hidroksidi, te oksihidroksidi. Zbog različitih slagalina, te utjecaja različitih aniona, u prirodi se oksihidroksidi nalaze u pet različitih alotropskih modifikacija. Akaganeit (β -FeOOH) je jedan od pet alotropskih modifikacija FeOOH. Nazvan je po rudniku Akagané u Japanu gdje je prvi put otkriven. Obzirom da su anioni kisika O^{2-} ($r=0,14$ nm) mnogo veći od kationa željeza Fe^{2+} ($r=0,078$ nm) ili Fe^{3+} ($r=0,0645$ nm), kristalnu strukturu željeza uvjetuje raspored aniona. Anioni su kod akaganeita raspoređeni u volumno centriranoj kubičnoj slagalini prikazanoj na slici 13.



Slika 13. Volumno centrirana kubična slagalina ¹⁹

Oblik čestica akaganeita najčešće je štapićast što je određeno brzinom rasta ploha kristala, čiji rast ovisi o cijelom nizu čimbenika, primjerice zasićenost otopine, pH otopine, prisutnost stranih iona itd. Željezovi oksihidroksidi imaju puno manju vodljivost od oksida, stoga je vodljivost akaganeita pri sobnoj temperaturu vrlo malena, ali se zagrijavanjem na 140 °C povećava. Predstavljen je kao antiferomagnetski materijal koji posjeduje antiparalelno orijentirane magnetske momente nesparenih elektrona u prisutnosti vanjskog magnetskog polja. Pri sobnoj temperaturi ima nižu temperaturu magnetskog uređenja od ostalih oksida. Magnetska svojstva akaganeita mogu se odrediti Mössbauerovom spektroskopijom, neutronsom difrakcijom u prahu i magnetometrijom. β -FeOOH moguće je dobiti hidrolizom otopina željezovih(III) soli. Nastanak produkata hidrolize ovisi o koncentraciji željezovih kationa, vrsti aniona, temperaturi i vremenu hidrolize, pH otopine te dodatku različitih aditiva. Dokazano je da akaganeit nastaje u lužnatom mediju iz vodenih otopina $FeCl_3$ pri temperaturi 100-125 °C te da nakon nekog

vremena prelazi u hematit, kao i da dodatak 1,2 etilen difosfata koji je po svom sastavu aditiv također potiče njegov nastanak. Fosfati inhibiraju nastanak β -FeOOH. Kao što je prethodno spomenuto, termičkim raspadom nastaje hematit, u temperaturnom području 150-500 °C. U tablici 2. prikazane su fazne transformacije akaganeita. Nije poznato prelazi li akaganeit direktno u hematit, ili postoji prijelazna faza. U prisutnosti hidrazina kao redukcijskog sredstva akaganeit se otapa, te rekristalizira magnetit. Reakcija se odvija u lužnatom mediju (pH 9-11,5) pri 100 °C. Reakciju prikazujemo na sljedeći način: $12\text{FeOOH} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$. Pri pH 12-12,5 akaganeit prelazi u getit, dok pri pH 1-2 akaganeit se transformira u smjesu getita i hematita ili u sam hematit što ovisi o drugim eksperimentalnim faktorima.²⁰

Tablica 2. Fazne transformacije akaganeita

| Prekursor | Produkt | Tip transformacija | Uvjeti transformacije |
|-----------|----------|---------------------------|------------------------------|
| Akaganeit | Hematit | Termička dehidroksilacija | Plin/vakuum |
| | Getit | Otapanje/reprecipitacija | Lužnati medij |
| | Hematit | Otapanje/reprecipitacija | Kiseli medij |
| | Magnetit | Otapanje/redukcija | Lužnata otopina s hidrazinom |

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Pribor i reagensi

Pribor korišten tijekom izrade eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Excellence, SAD
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 3001, SAD
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 ($\pm 0,1$ mg), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (1000-5000 μL)
- Filter papir, brus papir
- Laboratorijske čaše, odmjerne tikvice, ljevci, stakleni štapići, te ostali laboratorijski pribor

Reagensi korišteni tijekom izrade eksperimentanog rada:

- Željezov(III) nitrat nonahidat $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$
- Natrijev acetat (NaAC)
- Octena kiselina (CH_3COOH)
- Kalijev nitrat (KNO_3)

3.2. Priprema otopina za rad

- Priprema osnovne otopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$c [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$M [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 404,00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V (\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ mL} = 0,25 \text{ L}$$

$$m [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = c \cdot V \cdot M = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 404,00 \text{ g mol}^{-1} = 1,01 \text{ g}$$

Za pripremu osnove otopine potrebno je masu od 1,01 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ otopiti u acetatnom puferu.

- Priprema acetatnog pufera pH=5

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

Octena kiselina (HAc)

$$c (\text{HAc})_{\text{u bocu}} = \frac{\rho \cdot W}{M} = 17,4854 \text{ g/mol}$$

$$c_2 (\text{HAc})_{\text{u puferu}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$cV_1 = c_2V_2$$

$$V_1 = \frac{c_2V_2}{c_1}$$

$$V_1 = 5,72 \cdot 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{5,72 \text{ mL}}$$

Natrijev acetat (NaAc)

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,1}$$

$$5 = 4,75 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,1}$$

$$0,25 = \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,1}$$

$$1,7783 = \frac{[\text{Ac}^-]}{0,1}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,17783$$

$$m (\text{NaAc}) = c \cdot V \cdot M = 0,17783 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} \cdot 136,08 \text{ g/mol} = \mathbf{24,1988 \text{ g}}$$

Dodaje se KNO_3 da bi održali ionsku jakost konstantnom.

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

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

$$M = 101,10 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{KNO}_3) = c \cdot V \cdot M = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 101,10 \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{10,11 \text{ g}}$$

Dakle, za pripremu acetatnog pufera pH=5 potrebno je dodati oko 5,72 mL 100 % octene kiseline te oko 24,2 g natrijevog acetata.

3.3. Priprema membrana

U ovom radu testirano je devet različitih prethodno napravljenih membrana, umetnutih u tijelo elektrode, na način da je pomiješana količina željezovog(III) fosfata, zatim srebrovog sulfida, te politetrafluoroetilena u omjeru 1:1:2, uz dodatak nanočestica u različitim postotcima (Tablica 3.)

Željezov(III) fosfat istaložen je u laboratoriju pri pH=1,29. Dobiven je miješanjem željezovog(III) klorida i di-natrijevog hidrogenfosfata. Javlja se u obliku blijedožućkastog taloga koji je centrifugiran, osušen u vakuum sušioniku te naposljetku usitnjen u tarioniku.

Srebrov sulfid dobiven je miješanjem srebrovog nitrata i natrijevog sulfida nonahidrata. Javlja se u obliku crnog taloga, koji je potrebno filtrirati, te isprati otopinom kloroforma. Politetrafluoretilen (PTFE), tzv. Teflon® je polukristalna polimerna plastika, koja se sastoji od fluora i ugljika. Karakterizira ga niska dielektrična konstanta, što ga čini vrlo dobrim izolatorom.²¹ U membranama predstavlja neaktivan nosač, odnosno membranu čini kompaktnom i čvrstom.

Homogenizirana smjesa na kraju ide pod prešu od 5 tona na 2 sata. Naposljetku su dobivene membrane koje su korištene za potenciometrijsko mjerenje.

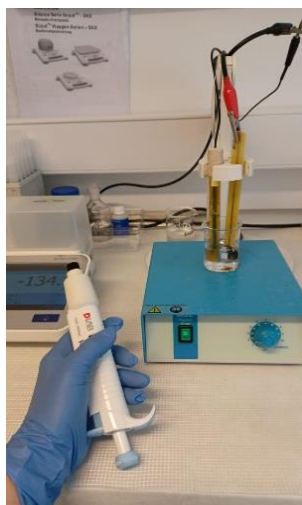
Tablica 3. Sadržaj testiranih membrana

| Naziv senzora | Omjer FePO4:Ag2S:PTFE | Vrsta nanočestica | Postotak udjela nanočestica | Tlak prešanja |
|---------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------|
| PNF 7 | 1:1:2 | β-FeOOH | 0,25 | 5 |
| PNF 8 | 1:1:2 | β-FeOOH | 0,5 | 5 |
| PNF 9 | 1:1:2 | β-FeOOH | 1 | 5 |
| PNA 1 | 1:1:2 | Al ₂ O ₃ | 0,25 | 5 |
| PNA 2 | 1:1:2 | Al ₂ O ₃ | 0,5 | 5 |

| | | | | |
|-------|-------|--------------------------------|------|---|
| PNA 3 | 1:1:2 | Al ₂ O ₃ | 1 | 5 |
| PNA 4 | 1:1:2 | AlOOH | 0,25 | 5 |
| PNA 5 | 1:1:2 | AlOOH | 0,5 | 5 |
| PNA 6 | 1:1:2 | AlOOH | 1 | 5 |

3.4. Ispitivanje membrana

Membrane su prije testiranja ispolirane papirom za brušenje granulacije 1500, 3000 i 5000. Mjerenje se provodi u elektrokemijskoj ćeliji u koju su uronjene dvije elektrode, referentna dvospojna Ag/AgCl elektroda čiji je potencijal konstantan, te indikatorska elektroda u čije je tijelo umetnuta membrana i potencijal joj se mijenja ovisno o aktivitetu željezovih(III) iona prisutnih u osnovnoj otopini. Testiranje membrana provedeno je na način da se otpipetira 30 mL 0,01 M osnovne otopine željezovog(III) nitrata nonahidrata pomoću mikropipete, te uključi magnetska mješalica. Nakon što se elektrodni potencijal stabilizira, očita se vrijednost potencijala, te se postupak nastavlja metodom slijednog razrjeđenja uslijed koje se iz reakcijske otopine otpipetirama alikvot otopine od 15 mL , te doda 15 mL acetatnog pufera odgovarajućeg pH. Razrjeđenja i mjerenja provodimo sve dok se elektrodni potencijal ne stabilizira, odnosno dok razlika vrijednosti potencijala ne bude između 0 i 1 mV. Provedeno je više mjerenja za svaku membranu. Rezultati su prikazani tablično i grafički. Na slici 14. prikazana je laboratorijska potenciometrijska metoda.



Slika 14. Potenciometrijsko mjerenje

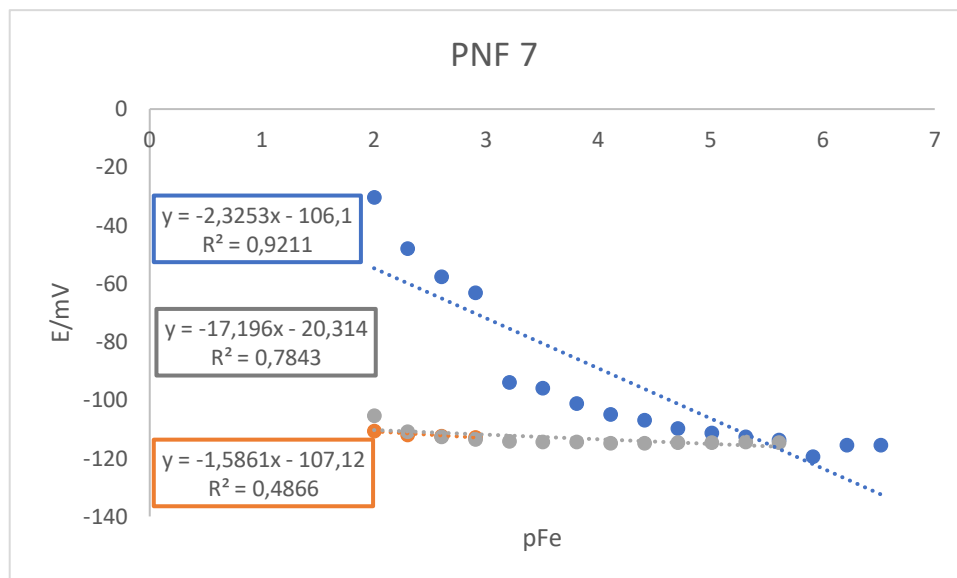
3.5. Rezultati

3.5.1. Membrane s nanočesticama akaganeita pri pH=5

- PNF 7

| [Fe ³⁺]/ mol L ⁻¹ | pFe | E1/ mV | E2/ mV | E3/ mV |
|--|---------|--------|--------|--------|
| 0,01 | 2 | -30,2 | -110,5 | -105,1 |
| 0,005 | 2,30103 | -47,8 | -111,8 | -110,7 |
| 0,0025 | 2,60206 | -57,4 | -112,2 | -112,5 |
| 0,00125 | 2,90309 | -63,0 | -112,7 | -113,4 |
| 0,000625 | 3,20412 | -93,8 | | -113,9 |
| 0,000313 | 3,50515 | -95,8 | | -114,3 |
| 0,000156 | 3,80618 | -100,9 | | -114,3 |
| $7,81 \cdot 10^{-5}$ | 4,10721 | -104,7 | | -114,6 |
| $3,91 \cdot 10^{-5}$ | 4,40824 | -106,8 | | -114,7 |
| $1,95 \cdot 10^{-5}$ | 4,70927 | -109,5 | | -114,4 |
| $9,77 \cdot 10^{-6}$ | 5,0103 | -111,1 | | -114,4 |
| $4,88 \cdot 10^{-6}$ | 5,31133 | -112,4 | | -114,3 |
| $2,44 \cdot 10^{-6}$ | 5,61236 | -113,5 | | -114,5 |
| $1,22 \cdot 10^{-6}$ | 5,91339 | -119,2 | | |
| $6,1 \cdot 10^{-7}$ | 6,21442 | -115,2 | | |
| $3,05 \cdot 10^{-7}$ | 6,51545 | -115,2 | | |

Tablica 4. Rezultati testiranja membrane PNF 7

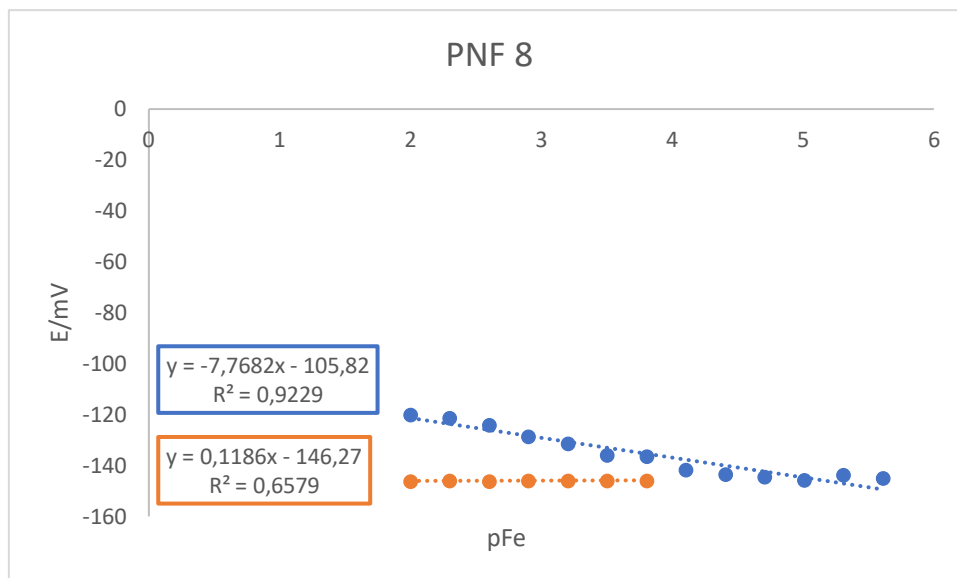


Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNF 7 o koncentraciji Fe^{3+} iona

▪ PNF 8

| $[\text{Fe}^{3+}] / \text{mol L}^{-1}$ | pFe | E1/ mV | E2/ mV |
|--|---------|--------|--------|
| 0,01 | 2 | -120,0 | -146,1 |
| 0,005 | 2,30103 | -121,1 | -145,9 |
| 0,0025 | 2,60206 | -124,0 | -146,0 |
| 0,00125 | 2,90309 | -128,4 | -145,9 |
| 0,000625 | 3,20412 | -131,3 | -145,9 |
| 0,000313 | 3,50515 | -135,8 | -145,9 |
| 0,000156 | 3,80618 | -136,2 | -145,8 |
| $7,81 \cdot 10^{-5}$ | 4,10721 | -141,5 | |
| $3,91 \cdot 10^{-5}$ | 4,40824 | -143,3 | |
| $1,95 \cdot 10^{-5}$ | 4,70927 | -144,4 | |
| $9,77 \cdot 10^{-6}$ | 5,0103 | -145,5 | |
| $4,88 \cdot 10^{-6}$ | 5,31133 | -143,6 | |
| $2,44 \cdot 10^{-6}$ | 5,61236 | -144,9 | |

Tablica 5. Rezultati testiranja membrane PNF 8



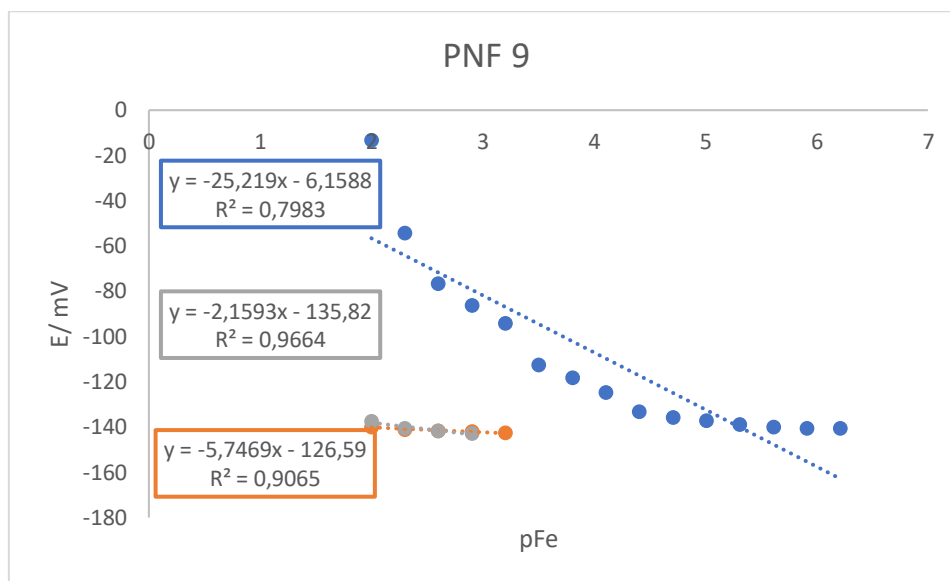
Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNF 8 o koncentraciji Fe^{3+} iona

▪ PNF 9

| $[\text{Fe}^{3+}] / \text{mol L}^{-1}$ | pFe | E1/ mV | E2/ mV | *E3/ mV |
|--|---------|--------|--------|---------|
| 0,01 | 2 | -13,2 | -139,9 | -137,4 |
| 0,005 | 2,30103 | -54,4 | -141,0 | -140,7 |
| 0,0025 | 2,60206 | -76,6 | -142,1 | -141,8 |
| 0,00125 | 2,90309 | -86,2 | -142,6 | -142,8 |
| 0,000625 | 3,20412 | -94,3 | | |
| 0,000313 | 3,50515 | -112,5 | | |
| 0,000156 | 3,80618 | -118,2 | | |
| $7,81 \cdot 10^{-5}$ | 4,10721 | -124,6 | | |
| $3,91 \cdot 10^{-5}$ | 4,40824 | -133,1 | | |
| $1,95 \cdot 10^{-5}$ | 4,70927 | -135,9 | | |
| $9,77 \cdot 10^{-6}$ | 5,0103 | -137,3 | | |
| $4,88 \cdot 10^{-6}$ | 5,31133 | -138,9 | | |
| $2,44 \cdot 10^{-6}$ | 5,61236 | -139,9 | | |
| $1,22 \cdot 10^{-6}$ | 5,91339 | -140,5 | | |
| $6,1 \cdot 10^{-7}$ | 6,21442 | -140,5 | | |

Tablica 6. Rezultati testiranja membrane PNF 9

*membrana je ispolirana prije provođenja trećeg mjerenja



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNF 9 o koncentraciji Fe^{3+} iona

3.5.2. Membrane s dodatkom nanočestica aluminijevog oksida pri pH=5

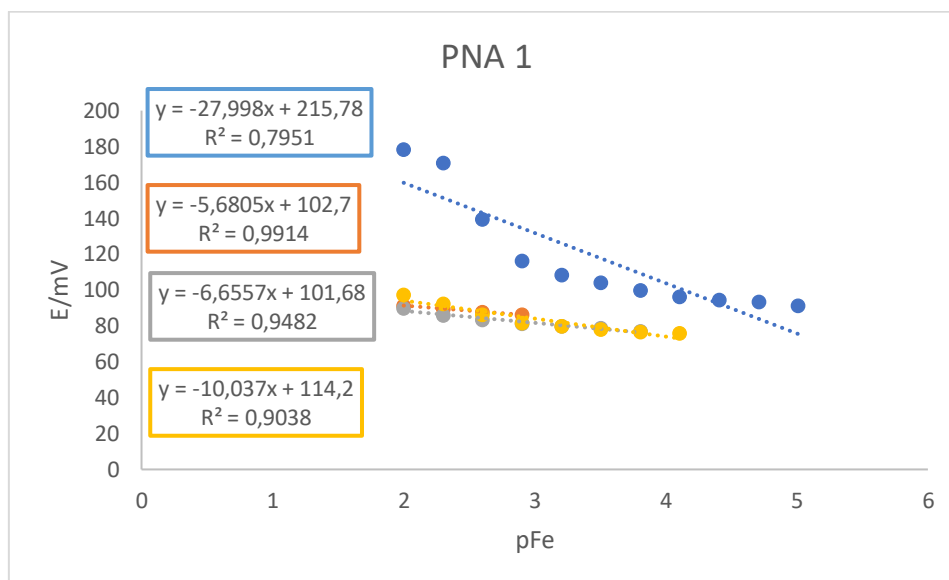
- PNA 1

| $[\text{Fe}^{3+}] / \text{mol L}^{-1}$ | pFe | E1/ mV | E2/ mV | E3/ mV | E4/ mV |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|
| 0,01 | 2 | 178,5 | 91,5 | 90,0 | 97,3 |
| 0,005 | 2,30103 | 170,8 | 89,5 | 83,4 | 92,4 |
| 0,0025 | 2,60206 | 139,5 | 87,7 | 81,2 | 86,2 |
| 0,00125 | 2,90309 | 116,5 | 86,4 | 80,0 | 81,8 |
| 0,000625 | 3,20412 | 108,5 | | 78,9 | 79,8 |
| 0,000313 | 3,50515 | 104,1 | | 77,1 | 78,2 |
| 0,000156 | 3,80618 | 100,1 | | | 76,8 |
| $7,81 \cdot 10^{-5}$ | 4,10721 | 96,4 | | | 75,9 |
| $3,91 \cdot 10^{-5}$ | 4,40824 | 94,6 | | | |
| $1,95 \cdot 10^{-5}$ | 4,70927 | 93,6 | | | |

| | | | | | |
|----------------------|--------|------|--|--|--|
| $9,77 \cdot 10^{-6}$ | 5,0103 | 91,5 | | | |
|----------------------|--------|------|--|--|--|

Tablica 7. Rezultati testiranja membrane PNA1

*membrana je ispolirana prije provođenja trećeg mjerenja



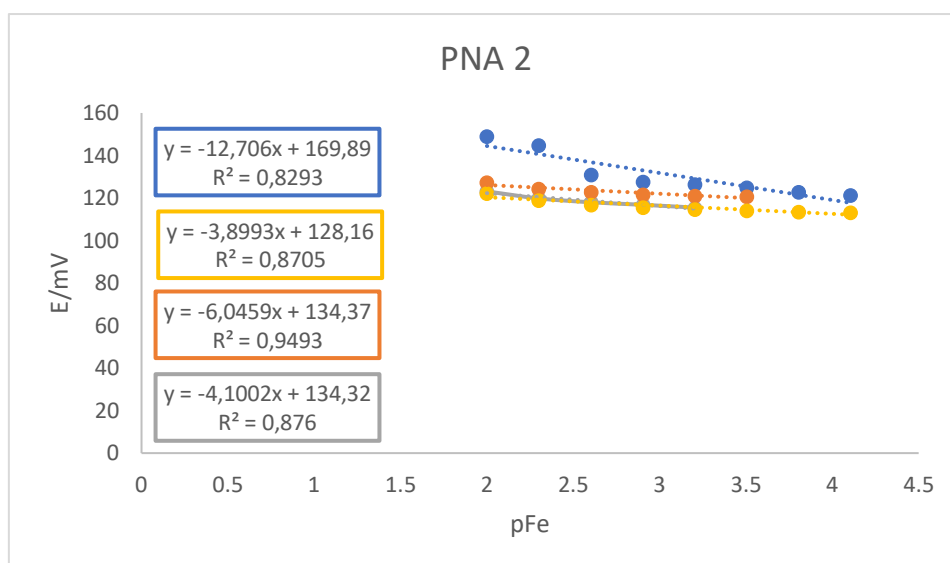
Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNA 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

▪ PNA 2

| $[Fe^{3+}] / mol L^{-1}$ | pFe | E1/ mV | E2/ mV | E3/ mV | E4/ mV |
|--------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 0,01 | 2 | 149,1 | 127,3 | 123,1 | 122,3 |
| 0,005 | 2,30103 | 144,9 | 124,4 | 119,8 | 119,0 |
| 0,0025 | 2,60206 | 130,9 | 122,9 | 118,0 | 117,0 |
| 0,00125 | 2,90309 | 127,7 | 121,6 | 116,8 | 115,7 |
| 0,000625 | 3,20412 | 126,5 | 121,1 | 115,5 | 114,8 |
| 0,000313 | 3,50515 | 125,1 | 120,9 | | 114,2 |
| 0,000156 | 3,80618 | 123,0 | | | 113,6 |
| $7,81 \cdot 10^{-5}$ | 4,10721 | 121,5 | | | 113,4 |

Tablica 8. Rezultati testiranja membrane PNA 2

*membrana je ispolirana prije početka trećeg mjerenja

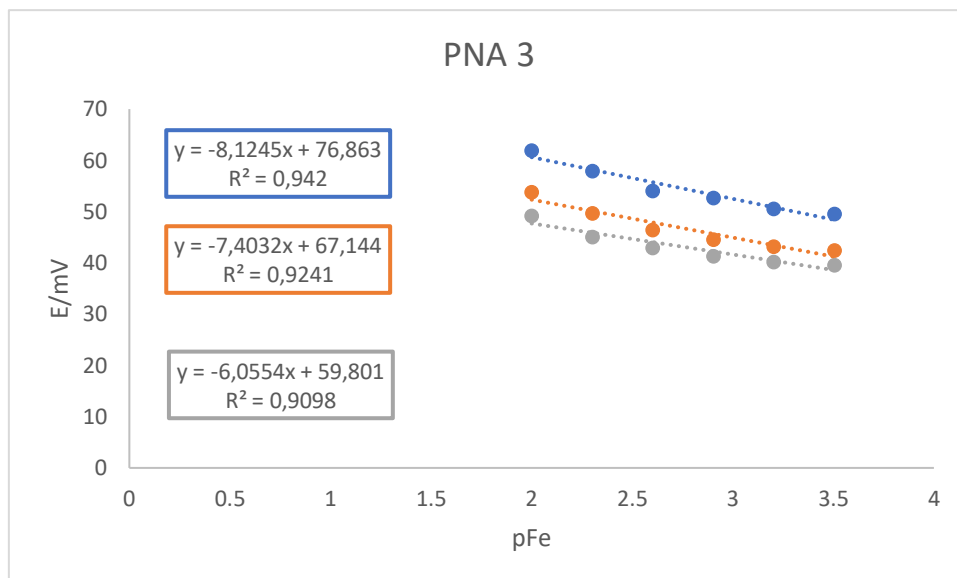


Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNA 2 o koncentraciji Fe^{3+} iona

▪ PNA 3

| $[\text{Fe}^{3+}] / \text{mol L}^{-1}$ | pFe | E1/ mV | E2/ mV | E3/ mV |
|--|---------|--------|--------|--------|
| 0,01 | 2 | 62,0 | 53,9 | 49,2 |
| 0,005 | 2,30103 | 58,0 | 49,7 | 45,2 |
| 0,0025 | 2,60206 | 54,1 | 46,5 | 43,0 |
| 0,00125 | 2,90309 | 52,7 | 44,7 | 41,4 |
| 0,000625 | 3,20412 | 50,6 | 43,3 | 40,3 |
| 0,000313 | 3,50515 | 49,6 | 42,5 | 39,7 |

Tablica 9. Rezultati testiranja membrane PNA 3



Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNA 3 o koncentraciji Fe^{3+} iona

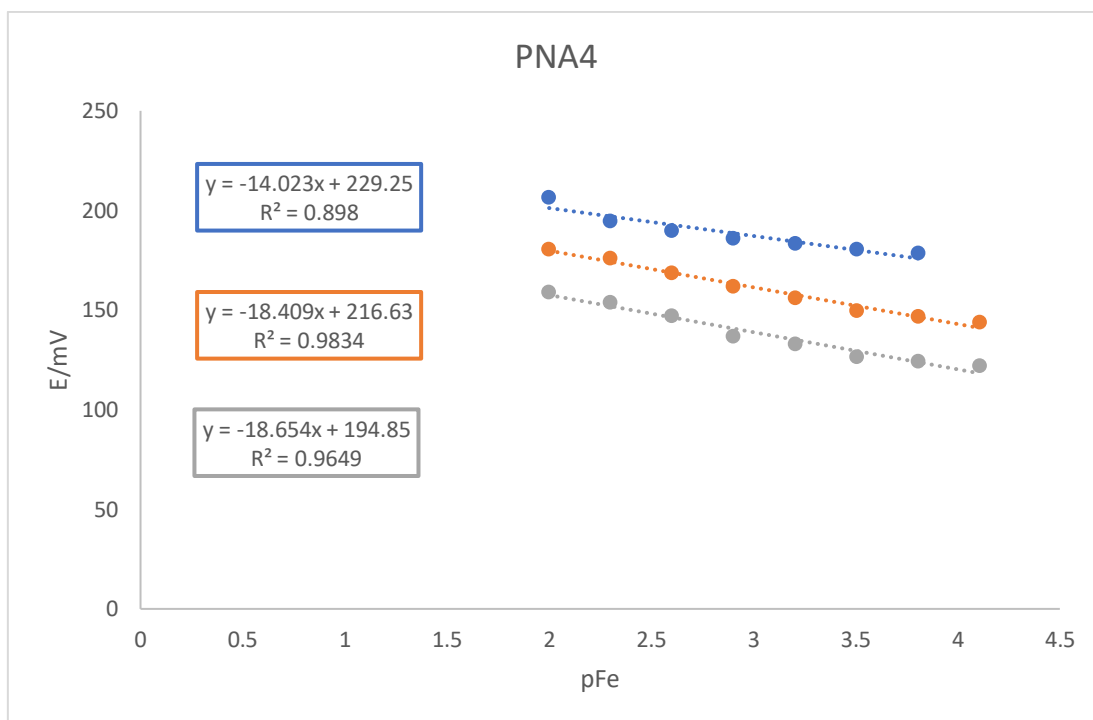
3.5.3. Membrane s dodatkom nanočestica aluminijevog hidroksida pri pH=5

- PNA 4

Tablica 10. Rezultati testiranja membrane PNA 4

| $[\text{Fe}^{3+}] / \text{mol L}^{-1}$ | pFe | E1/ mV | E2/ mV | E3/ mV |
|--|---------|--------|--------|--------|
| 0,01 | 2 | 206,5 | 180,4 | 159,1 |
| 0,005 | 2,30103 | 194,7 | 176,0 | 153,8 |
| 0,0025 | 2,60206 | 189,9 | 168,8 | 147,1 |
| 0,00125 | 2,90309 | 186,0 | 161,8 | 137,0 |
| 0,000625 | 3,20412 | 183,5 | 156,1 | 133,1 |
| 0,000313 | 3,50515 | 180,5 | 149,6 | 130,1 |
| 0,000156 | 3,80618 | 178,7 | 146,8 | 126,6 |
| $7,81 \cdot 10^{-5}$ | 4,10721 | 176,2 | 143,8 | 126,6 |
| $3,91 \cdot 10^{-5}$ | 4,40824 | 174,5 | 141,4 | 124,2 |
| $1,95 \cdot 10^{-5}$ | 4,70927 | 173,5 | 140,3 | 122,2 |
| $9,77 \cdot 10^{-6}$ | 5,0103 | 172,2 | 139,4 | 121,5 |
| $4,88 \cdot 10^{-6}$ | 5,31133 | 168,4 | 138,4 | |
| $2,44 \cdot 10^{-6}$ | 5,61236 | 167,2 | | |

| | | | | |
|----------------------|---------|-------|--|--|
| $1,22 \cdot 10^{-6}$ | 5,91339 | 165,6 | | |
| $6,1 \cdot 10^{-7}$ | 6,21442 | 164,3 | | |
| $3,05 \cdot 10^{-7}$ | 6,51545 | 163,7 | | |



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNA 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

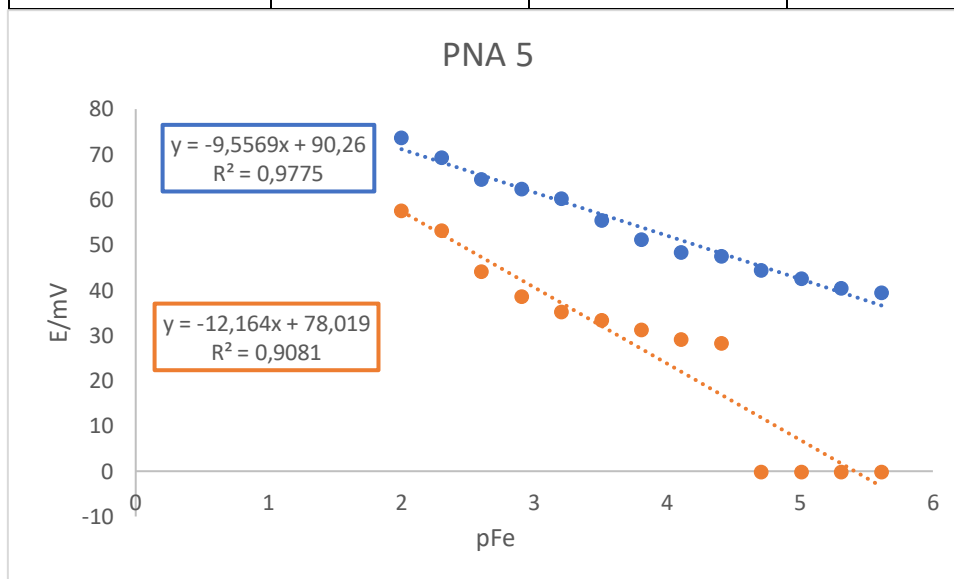
Predstavljeni senzor testiran je dodatkom ICP standarda u laboratorijski pripremljenu otopinu željezovog(III) nitrata nonahidrata pri $pH=5$.

- PNA 5

Tablica 12. Rezultati testiranja membrane PNA 5

| $[Fe^{3+}]/ mol L^{-1}$ | pFe | $E1/ mV$ | $E2/ mV$ |
|-------------------------|---------|----------|----------|
| 0,01 | 2 | 73,7 | 57,6 |
| 0,005 | 2,30103 | 69,4 | 53,2 |
| 0,0025 | 2,60206 | 64,6 | 44,2 |
| 0,00125 | 2,90309 | 62,5 | 38,7 |

| | | | |
|----------------------|---------|------|------|
| 0,000625 | 3,20412 | 60,3 | 35,3 |
| 0,000313 | 3,50515 | 55,5 | 33,4 |
| 0,000156 | 3,80618 | 51,3 | 31,4 |
| $7,81 \cdot 10^{-5}$ | 4,10721 | 48,4 | 29,2 |
| $3,91 \cdot 10^{-5}$ | 4,40824 | 47,6 | 28,4 |
| $1,95 \cdot 10^{-5}$ | 4,70927 | 44,5 | |
| $9,77 \cdot 10^{-6}$ | 5,0103 | 42,6 | |
| $4,88 \cdot 10^{-6}$ | 5,31133 | 40,5 | |
| $2,44 \cdot 10^{-6}$ | 5,61236 | 39,6 | |



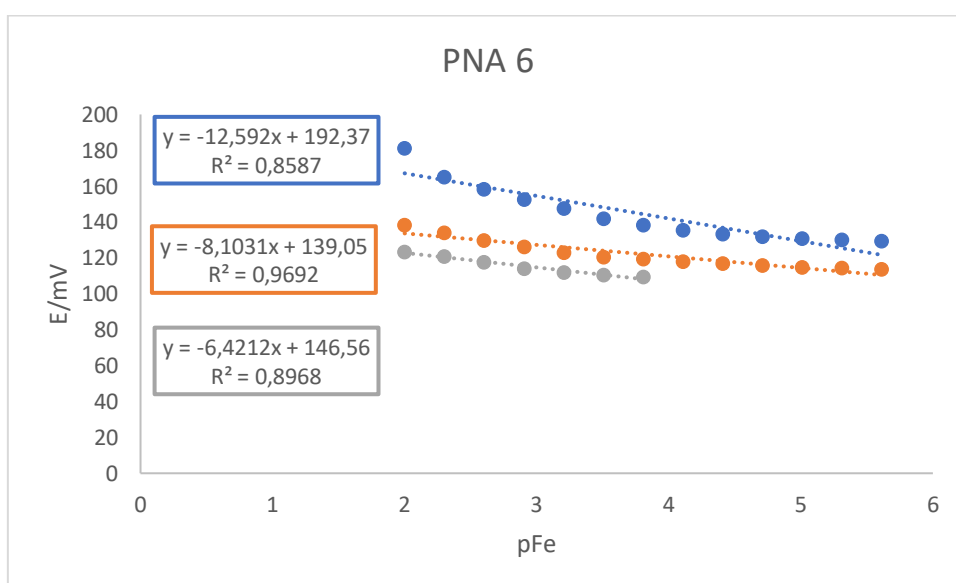
Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNA 5 o koncentraciji Fe^{3+} iona

PNA 6

Tablica 13. Rezultati testiranja membrane PNA 6

| $[\text{Fe}^{3+}] / \text{L}^{-1}$ | mol | pFe | E1/ mV | E2/ mV | E3/ mV |
|------------------------------------|-----|---------|--------|--------|--------|
| 0,01 | | 2 | 181,2 | 138,5 | 123,5 |
| 0,005 | | 2,30103 | 165,1 | 134,3 | 121,0 |
| 0,0025 | | 2,60206 | 158,4 | 130,0 | 117,7 |
| 0,00125 | | 2,90309 | 152,9 | 126,3 | 114,3 |
| 0,000625 | | 3,20412 | 147,6 | 123,2 | 112,1 |

| | | | | |
|----------------------|---------|-------|-------|-------|
| 0,000313 | 3,50515 | 142,0 | 120,7 | 110,5 |
| 0,000156 | 3,80618 | 138,4 | 119,7 | 109,6 |
| $7,81 \cdot 10^{-5}$ | 4,10721 | 135,7 | 118,2 | |
| $3,91 \cdot 10^{-5}$ | 4,40824 | 133,4 | 117,1 | |
| $1,95 \cdot 10^{-5}$ | 4,70927 | 132,1 | 116,1 | |
| $9,77 \cdot 10^{-6}$ | 5,0103 | 131,1 | 115,0 | |
| $4,88 \cdot 10^{-6}$ | 5,31133 | 130,3 | 114,4 | |
| $2,44 \cdot 10^{-6}$ | 5,61236 | 129,6 | 114,0 | |



Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane PNA 6 o koncentraciji Fe^{3+} iona

4. RASPRAVA

U ovom diplomskom radu upotrijebljena je potenciometrija, elektroanalitička metoda temeljena na razlici potencijala između elektroda elektrokemijskog članka u ravnotežnim uvjetima. Za određivanje željezovih(III) kationa korištene su ionsko-selektivne elektrode koje se odlikuju izvanrednim karakteristikama. Jednostavne su za rukovanje, imaju široko koncentracijsko područje mjerenja, relativno su jeftine i pogodne za kontinuirano praćenje kemijskih vrsta. Opisan je razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode testirane na odziv željezovih(III) iona pri pH=5. Zbog široke uporabe željeza u industriji, biološkim sustavima i medicini, nužno je brzo i točno određivanje željezovih iona u različitim uzorcima. Tijekom cijelog ispitivanja pratila se promjena potencijala s promjenom koncentracije. Očekivalo se da membrana bude podložna zahtjevima Nernstove jednadžbe, koja se dovodi u odnos s jednadžbom pravca. Na taj način moguće je odrediti pokazuje li dobar odziv ili ne. Promjena potencijala trebala bi biti 19,7 mV po dekadi, a faktor korelacije što bliži vrijednosti 1. Promjenom koncentracije razlika potencijala se nije značajnije mijenjala, pa nagibi pravca ne prate nagib pravca Nernstove jednadžbe što upućuje na slab odziv membrana s dodatkom nanočestica akaganeita i aluminijskog oksida, dok su rezultati kod membrana s dodatkom nanočestica aluminijskog hidroksida bili nešto prihvatljiviji. Nanočestice su dodane u sastav membrana da bi povećale selektivnost prema ciljanom analitu, odnosno željezovim (III) kationima. Obzirom da svaka membrana sadrži različit maseni udio nanočestica, provedenim ispitivanjem zaključeno je da udio nanočestica AlOOH s najmanjim postotkom ima najbolje rezultate. Nanočestice su specifične zbog tog što zadržavaju svojstva elemenata, te posjeduju izvanredne značajke, primjerice čvrstoću, dobru termičku vodljivost i električna svojstva kao što su visoki prinos naboja, te izvrstan električni kapacitet. Senzor PNA 4 sastava FePO₄:Ag₂S:PTFE u omjeru 1:1:2 s dodatkom 0,25% nanočestica AlOOH tijekom laboratorijskog testiranja u otopini željezovih(III) kationa pokazao je relativno dobar odziv, odnosno promjenu potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije istih u skladu sa zahtjevima Nernstove jednadžbe, što je vidljivo u grafičkom prikazu. Kod sva tri mjerenja, faktor korelacije je približan jedinici. Dodane nanočestice imaju pozitivno djelovanje na odziv, obzirom da u svojoj kristalnoj strukturi sadrže Al³⁺ ione za koje se pretpostavlja da povećavaju selektivnost membrane jer nastaju kompleksi koji pozitivno nabijaju površinu membrane koja stoga jače privlači negativno nabijene anione iz otopine.

Jedna od najvažnijih upotreba potenciometrijskih senzora je za kvantifikaciju kationa željeza u različitim komercijalnim proizvodima čiji je sastav baziran na samom željezu. Primjerice, to mogu biti uzorci pitke i industrijske vode u koju željezo može prodrijeti kao onečišćujuća tvar, ili pak uzorci lijekova koji se koriste kao dodatak manjka koncentracije željeza u krvi. Obzirom da je željezo nužno za normalnu funkciju organizma, njegovo odstupanje od referentnih vrijednosti u organizmu može dovesti do raznih poremećaja i bolesti, primjerice anemije gdje se za liječenje iste koristi željezo u obliku topljivih spojeva.

Preostali senzori nisu pokazali dobre rezultate. Pretpostavlja se da negativan utjecaj na odziv može biti nepravilna homogenizacija membrane, suvišak pojedine vrste nanočestica u sastavu same membrane, ili pak postojanje interferencija prilikom mjerenja koje mogu uzrokovati ioni iz otopine uslijed sudjelovanja u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrana.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenog eksperimenta može se donijeti sljedeći zaključak:

Opisano potenciometrijsko mjerenje pokazuje relativno dobar odziv na promjenu koncentracije Fe^{3+} iona kod senzora koji u svom sastavu imaju nanočestice aluminijskog hidroksida, prvenstveno senzora PNA4 koja sadrži 0,25% nanočestica istih, što ga čini pogodnim za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje Fe^{3+} iona. Dakle, nanočestice aluminijskog hidroksida imaju pozitivan utjecaj, u usporedbi s nanočesticama akaganeita i aluminijskog oksida, te bi se ovakav tip senzora mogao koristiti za daljnja ispitivanja. Istraživanje bi se moglo usmjeriti na testiranje novih membrana u mnogim drugim uvjetima, primjerice uklanjanje politetrafluoroetilena, zatim testiranje membrana s različitim udjelima nanočestica, ili korištenjem otopina različitih pH vrijednosti kako bi rezultati bili reproducibilniji. S druge strane, preostale membrane nisu pokazale rezultate sukladne s Nernstovom jednadžbom prema tome nisu kandidati za daljnja mjerenja.

6. LITERATURA

1. URL: <http://struna.ihjj.hr/> (23. srpnja 2021.)
2. M. Buzuk, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Zagreb, 2010.
3. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021.; URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=67686> (23. srpnja 2021.)
4. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, MediaPrint, Zagreb, 2010.
5. D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
6. F. Scholtz (Editor), *Electroanalytical Methods*, 2nd Edition, Springer, Berlin, 2010.
7. URL: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektrokemijski+%C4%8Dlanak> (19. kolovoza 2021.)
8. M. Metikoš – Huković: *Elektrokemija*, Zagreb, 2000.
9. D. Harvey, *Modern analytical chemistry* McGraw-Hill, London, New York, San Francisco 2000.
10. URL: https://www.periodni.com/enig/potencimetrijski_senzori.html (19. kolovoza 2021.)
11. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
12. R. P. Buck, E. Linder, Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes, *Pure & Appl. Chem.*, 1994.
13. A. M. Ealias, M. P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017.

14. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/spojevi.html> (14.rujna 2021.)
15. S. Hoda i suradnici, Priprava aluminij-oksidge ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) keramike visoke \check{c} vrstoće za oblikovanje ekstrudiranjem, Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjise, Kosovo, 2014.
16. Nikola Štavlić, Mikrovalna sinteza \check{c} estica aluminijevog oksida uz različite eksperimentalne uvjete, Split, 2020.
17. URL: <https://sciencealpha.com/aluminum-hydroxide-characteristics-properties-and-production-chemical-reactions/> (27. kolovoza 2021.)
18. URL: <http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=hexagonal+close-packed+structure>, (27. kolovoza 2021.)
19. Ivana Opačak, Ovisnost nano/mikrostrukturnih svojstava željezovih oksida o uvjetima kemijske sinteze, Zagreb 2015.
20. T. Glotch, M. Kraft, Thermal transformations of akaganeite and lepidocrocite to hematite: assessment of possible precursors to Martian crystalline hematite, Phys. Chem. Miner., 2018.
21. G.Hernandez, Uses and Techniques of Polytetrafluoroethylene (PTFE) in Dentistry, Porto, 2018.