

Potenciometrijski senzori s dodatkom nanočestica magnetita i hematita za određivanje željezovih(III) kationa

Tomaško, Lara

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:167:445031>

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](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM NANOČESTICA
MAGNETITA I HEMATITA ZA ODREĐIVANJE ŽELJEZOVIH(III)
KATIONA**

DIPLOMSKI RAD

LARA TOMAŠKO

Matični broj: 280

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM NANOČESTICA
MAGNETITA I HEMATITA ZA ODREĐIVANJE ŽELJEZOVIH(III)
KATIONA**

DIPLOMSKI RAD

LARA TOMAŠKO

Matični broj: 280

Split, listopad 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

**POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM NANOČESTICA
MAGNETITA I HEMATITA ZA ODREĐIVANJE ŽELJEZOVIH(III)
KATIONA**

DIPLOMSKI RAD

LARA TOMAŠKO

Matični broj: 280

Split, listopad 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
CHEMICAL TEHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

**POTENTIOMETRIC SENSORS WITH THE ADDITION OF
MAGNETITE AND HEMATITE NANOPARTICLES FOR
DETERMINATION OF IRON(III) CATIONS**

MASTER THESIS

LARA TOMAŠKO

Parent number:280

Split, October 2021

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na 6. 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.

POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM NANOČESTICA MAGNETITA I HEMATITA ZA ODREĐIVANJE ŽELJEZOVIH(III) KATIONA

Lara Tomaško, 280

Sažetak: U diplomskom radu ispitivao se odziv potenciometrijskih senzora s dodatkom nanočestica magnetita i hematita za određivanje željezovih(III) kationa pri pH = 1,00 i pH = 5,00 koristeći ionsko-selektivne membrane. Željeni odziv potenciometrijskog senzora treba pratiti nagib pravca prema zahtjevima Nernstove jednadžbe za trovalentne katione. Membrane su ispitivane na odziv prema željezovim(III) kationima u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu željezovog(III) sulfata i željezovog(III) nitrata kao izvora Fe³⁺ s dodatkom kalijeveg nitrata. Ispitivanja su provedena metodom slijednog razrjeđivanja. Iz dobivenih rezultata membrana PNF 1 eksperimentalno pokazuje dobar nagib kako u laboratorijski pripremljenoj otopini željezovog(III) nitrata tako i u standardnoj otopini Fe³⁺ kationa. PNF 1 senzor stoga je dobar za kvalitativnu analizu, a za kvantitativnu analizu potrebno je provesti dodatne analize. Ostali senzori nisu pokazali zadovoljavajuće karakteristike u svrhu određivanja željeza.

Glavne riječi: potenciometrija, potenciometrijski senzori, ionsko-selektivne elektrode, membranske elektrode, željezovi(III) kationi, membrane

Rad sadrži: 103 stranica, 53 slika, 39 tablica, 0 priloga, 27 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Josipa Giljanović – predsjednik

2. prof. dr. sc. Marija Bralić – član

3. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić – član – mentor

Datum obrane: 21. listopada, 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate study of chemical technology

Scientific area: natural science

Scientific field: chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, on its 6th session held electronically on 15th and 16th December 2020

Mentor: PhD Ante Prkić, Assistant Professor

Technical assistance: mag. chem. Andrea Paut

POTENTIOMETRIC SENSORS WITH THE ADDITION OF MAGNETITE AND HEMATITE NANOPARTICLES FOR DETERMINATION OF IRON(III) CATIONS

Lara Tomaško, 280

Abstract: In the thesis was examined response of potentiometric sensors with the addition of magnetite and hematite nanoparticles for the determination of iron(III) cations at pH = 1.00 and pH = 5.00 using ion-selective membranes. The desired response of the potentiometric sensor should follow the slope of the direction according to the requirements of the Nernst equation for trivalent cations. Membranes were tested for response to iron(III) cations in an electrochemical cell using a solution of iron(III) sulfate and iron(III) nitrate as a source of Fe³⁺ with the addition of potassium nitrate. The tests were performed by the sequential dilution method. From the obtained results, PNF1 membranes experimentally show a good slope both in the laboratory-prepared solution of iron(III) nitrate and in the standard solution of Fe³⁺ cation. The PNF1 sensor is therefore good for qualitative analysis, and additional analyzes are needed for quantitative analysis. Other sensors did not show satisfactory characteristics for the purpose of determining iron.

Keywords: potentiometry, potentiometric sensors, ion-selective electrode, membrane electrode, ferrous, membrane

Thesis contains: 103 pages, 53 figures, 39 tables, 0 supplements, 27 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Josipa Giljanović – PhD, full professor, chair person

2. Marija Bralić – PhD, full professor, member

3. Ante Prkić – PhD, assistant professor, supervisor

Defence date: 21th October 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 je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića, u razdoblju od travnja 2021. do listopada 2021. godine te uz pomoć Andree Paut, mag. chem.

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.

Posebnu zahvalu na mentorstvu, pomoći, strpljenju, prenesenom znanju i ukazanom povjerenju tijekom izrade diplomskog rada dugujem mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću.

Zahvaljujem članovima komisije na posvećenom vremenu i savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem Andrei Paut, mag. chem. za izniman trud, pomoć pri izradi rada i preneseno znanje.

Zahvaljujem roditeljima i prijateljima na podršci i strpljenju.

*Mašta je puno važnija od znanja. Znanje je ograničeno. Mašta okružuje svijet.
Najljepše što se može dogoditi je tajanstveno. To je izvor sve umjetnosti i znanosti.*

Albert Einstein

Svaki znanstveni rad je 99 % neuspjeha, a možda samo 1 % je sreća!

Sergei Lvovich Sobolev

Dva najjača radnika su vrijeme i strpljenje.

Lav Tolstoj

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Testiranje membranskih ionsko-selektivnih elektroda za određivanje željezovih(III) kationa pri $\text{pH} = 1,00$ i $\text{pH} = 5,00$. Na osnovu izmjerenih potencijala konstruirani su grafovi odziva pojedinih membrana te utvrđene mogućnosti njihove daljnje primjene.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je testiranje heterogenih membranskih elektroda. Potenciometrijska metoda korištena je u ovom radu zbog svoje jednostavnosti i isplativosti. Opisano je ispitivanje potenciometrijskih senzora s dodatkom nanočestica magnetita i hematita za određivanje željezovih(III) kationa u otopinama željezovog(III) nitrata i željezovog(III) sulfata. Kalijev nitrat dodan je s ciljem održavanja ionske jakosti konstantnom, tj. da se smanji utjecaj željezovog(III) kationa na ionsku jakost. Sastav svih ispitivanih membrana je $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}$ u omjeru 1:1:2, uz promjenu udjela nanočestica, kako bi se utvrdio njihov utjecaj na odziv. Testiranje je provedeno metodom slijednog razrjeđivanja.

Ispitivanje odziva provodi se kod sljedećih membrana:

- PNF 1 – senzor pripremljen uz dodatak nanočestica hematita u iznosu od 0,25% masenog udjela membrane. Testiranje je obavljeno u otopini željezovog(III) sulfata pripremljenog u sulfatnom puferu pri $\text{pH} = 1,00$ te u otopini željezovog(III) nitrata pripremljenog u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 5,00$.
- PNF 2 – senzor pripremljen uz dodatak nanočestica hematita u iznosu od 0,5% masenog udjela membrane. Testiranje je obavljeno u otopini željezovog(III) sulfata pripremljenog u sulfatnom puferu pri $\text{pH} = 1,00$ te u otopini željezovog(III) nitrata pripremljenog u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 5,00$.
- PNF 3 – senzor pripremljen uz dodatak nanočestica hematita u iznosu od 1% masenog udjela membrane. Testiranje je obavljeno u otopini željezovog(III) sulfata pripremljenog u sulfatnom puferu pri $\text{pH} = 1,00$ te u otopini željezovog(III) nitrata pripremljenog u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 5,00$.
- PNF 4 – senzor pripremljen uz dodatak nanočestica magnetita u iznosu od 0,25% masenog udjela membrane. Testiranje je obavljeno u otopini željezovog(III) nitrata pripremljenog u dušičnom puferu pri $\text{pH} = 1,00$ te acetatnom puferu pri $\text{pH} = 5,00$.
- PNF 5 – senzor pripremljen uz dodatak magnetita 0,5% masenog udjela membrane. Testiranje je obavljeno u otopini željezovog(III) nitrata pripremljenog u dušičnom puferu pri $\text{pH} = 1,00$ te acetatnom puferu pri $\text{pH} = 5,00$.
- PNF 6 – senzor pripremljen uz dodatak magnetita 1% masenog udjela membrane. Testiranje je obavljeno u otopini željezovog(III) nitrata pripremljenog u dušičnom puferu pri $\text{pH} = 1,00$ te acetatnom puferu pri $\text{pH} = 5,00$.

Postupak ispitivanja ovih elektroda relativno je brz i jednostavan stoga se danas često koristi i ima ključnu ulogu u znanstveno-istraživačkim radovima. Iz dobivenih rezultata membrana PNF 1 eksperimentalno pokazuje dobar nagib kako u laboratorijski pripremljenoj otopini željezovog(III) nitrata tako i u standardnoj otopini Fe^{3+} kationa. Ostali potenciometrijski senzori nisu zadovoljavajući za određivanje željeza.

SUMMARY

The aim of the thesis is to test heterogeneous membrane electrodes. The potentiometric method was used in this paper for its simplicity and cost-effectiveness. The test of potentiometric sensors with the addition of magnetite and hematite nanoparticles for the determination of iron(III) cations in solutions of iron(III) nitrate and iron(III) sulfate is described. Potassium nitrate was added in order to keep the ionic strength constant, to reduce the effect of the iron(III) cation on the ionic strength. The composition of all tested membranes is FePO₄: Ag₂S: PTFE in a ratio of 1: 1: 2, with a change in the proportion of nanoparticles, in order to determine their influence on the response. Testing was performed by the sequential dilution method.

The response test is performed on the following membranes:

- PNF 1 - sensor prepared with the addition of hematite nanoparticles in the amount of 0.25% by weight of the membrane. Testing was carried out in a solution of iron(III) sulfate prepared in a sulphate buffer at pH = 1.00 and in a solution of iron(III) nitrate prepared in an acetate buffer at pH = 5.00.
- PNF 2 - sensor prepared with the addition of hematite nanoparticles in the amount of 0.5% by weight of the membrane. Testing was carried out in a solution of iron(III) sulfate prepared in a sulphate buffer at pH = 1.00 and in a solution of iron(III) nitrate prepared in an acetate buffer at pH = 5.00.
- PNF 3 - sensor prepared with the addition of hematite nanoparticles in the amount of 1% by weight of the membrane. Testing was carried out in a solution of iron(III) sulfate prepared in a sulphate buffer at pH = 1.00 and in a solution of iron(III) nitrate prepared in an acetate buffer at pH = 5.00.
- PNF 4 - sensor prepared with the addition of magnetite nanoparticles in the amount of 0.25% by weight of the membrane. Testing was performed in a solution of iron(III) nitrate prepared in nitrogen buffer at pH = 1.00 and acetate buffer at pH = 5.00.
- PNF 5 - sensor prepared with the addition of magnetite 0.5% by weight of the membrane. Testing was performed in a solution of iron(III) nitrate prepared in nitrogen buffer at pH = 1.00 and acetate buffer at pH = 5.00.

- PNF 6 - sensor prepared with the addition of magnetite 1% by weight of the membrane. Testing was performed in a solution of iron(III) nitrate prepared in nitrogen buffer at pH = 1.00 and acetate buffer at pH = 5.00.

The process of testing these electrodes is relatively quick and simple, so it is often used today and plays a key role in scientific research. From the obtained results, PNF 1 membranes experimentally show a good slope both in the laboratory-prepared solution of iron(III) nitrate and in the standard solution of Fe³⁺ cations. Other potentiometric sensors are not satisfactory for determining iron.

Sadržaj

1. OPĆI DIO	3
1.1. Potencimetrija	4
1.1.1. Potencimetrijski senzori	5
1.1.2. Elektrolitni most	6
1.2. Referentna elektroda	6
1.2.1. Standardna vodikova elektroda	7
1.2.2. Kalomel elektroda	8
1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid	9
1.3. Indikatorske elektrode	10
1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode	11
1.3.1.1. Elektrode I. reda	12
1.3.1.2. Elektrode II. reda	13
1.3.1.3. Elektrode III. reda	15
1.3.1.4. Inertne metalne elektrode	16
1.4. Membranske elektrode	16
1.4.1. Elektrode s kristalnom membranom	17
1.4.2. Homogene membrane	18
1.4.3. Heterogene membrane	19
1.4.4. Elektrode s nekristalnom membranom	19
1.4.5. Staklena elektroda	19
1.4.6. Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem) ...	20
1.4.7. Specijalne ionsko-selektivne elektrode	21
1.5. Nanočestice	22
1.5.1. Podjela nanočestica	22
1.6. Željezo	25
1.6.1. Kemijska svojstva i spojevi željeza	25
2. EKSPERIMENTALNI DIO	27
2.1. Priprava acetatnog pufera	28
2.1.1. Priprava acetatnog pufera pri pH = 5,00 i 0,1 M uz dodatak KNO₃	28
2.1.2. Poliranje membrana	30
2.1.3. Priprema radne elektrode	31
2.2. REZULTATI	32
2.2.1. Oznake i sastav membrana	32
2.2.2. Testiranje elektroda na odziv prema Fe³⁺ ionima pri pH = 1,00 u otopini Fe₂(SO₄)₃.	33

2.2.3. Testiranje elektroda na odziv prema Fe^{3+} ionima pri $\text{pH} = 1,00$ u otopini $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$..	41
2.2.4. Testiranje elektroda na odziv prema Fe^{3+} ionima pri $\text{pH} = 5,00$ u acetatnom puferu	60
3. RASPRAVA.....	77
4. ZAKLJUČAK.....	80
5.LITERATURA	82

UVOD

Potencimetrija je nedestruktivna elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvijete. Mjerenje potencijala provodi se uređajem koji se naziva potenciometar. U radu je korištena potencimetrijska metoda koja pruža jednostavne i relativno jeftine mogućnosti analize uzoraka. Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su elektrode čiji je potencijal selektivno ovisan o aktivitetu određenih iona u kontaktnoj otopini. One su jednostavne za rukovanje, imaju široko mjerno područje i veliku osjetljivost. Potencimetri omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalan tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju, uz koju sastav ćelije ostaje nepromijenjen. Korisna je kvantitativna metoda. Unutar elektrokemijske ćelije nalaze se dvije uronjene elektrode od kojih je jedna indikatorska a druga je referentna. Vrijeme koje je potrebno za uspostavljanje ravnoteže potencijala indikatorske elektrode je prilično brzo što omogućuje proučavanje kinetičkih reakcija. Glavni nedostatak potencimetrijskih metoda je značajno viša koncentracija dokazivanja, tj. veća detekcijska granica te niža selektivnost u odnosu na neke druge metode. Nanotehnologija ili nanotehnika je skup disciplina koje se bave istraživanjem, razvojem i primjenom struktura, uređaja i sustava kojima su izmjere reda veličine atoma, molekula i makromolekula u području do 100 nanometara ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), a koji zahvaljujući svojim malim veličinama imaju posebna svojstva. To brzo napredujuće područje isprepleće se s nizom drugih područja, na primjer s elektronikom, medicinom, znanostima o materijalima, kemijskom katalizom, membranama, a zasniva se na istraživanju osnovnih pojava i materijala u nanopodručju. U ovom radu, korištene su nanočestice hematita i magnetita za modifikaciju membrana ionsko-selektivnih elektroda. Ovako modificirane membrane testirane su na odziv prema kationima željeza(III). Glavna uloga koju željezo ima u ljudskom organizmu je prijenos kisika. Željezo je u krvi sastavni dio krvnog pigmenta tzv. hemoglobina koji je nazvan pigmentom jer daje crvenu boju krvi, a željezo je njegova najvažnija komponenta. Hemoglobin koji se nalazi u crvenim krvnim zrnima ili eritrocitima vrši prijenos kisika iz pluća u krvi i dalje putem krvi u sva tkiva. U našem organizmu željezo ima još jednu važnu ulogu, a to je da sudjeluje u specifičnim procesima u ćeliji kojima se proizvodi energija koju naš organizam koristi za rad i aktivnost. To je i razlog zašto je jedan od prvih simptoma u stanjima povećanih potreba za željezom umor i manjak energije. Nedostatak željeza može dovesti do anemije.

Anemija nastaje smanjenim brojem crvenih krvnih zrnaca - eritrocita ili količinom hemoglobina, koji mogu biti uzrokovani gubitkom krvi, oslabljenom proizvodnjom krvnih stanica, njihovom pojačanom razgradnjom, ili kombinacijom svih poremećaja. Upravo zbog svega navedenog, jako je važno konstruirati senzor kojim je moguće željezove(III) katione odrediti u realnim uzorcima.

1. OPĆI DIO

1.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvijete¹.

Osim navedene potenciometrije u elektrokemiji postoji i niz drugih metoda za praćenje željene veličine, a neke od njih su: voltometrija (određuje se koncentracija iona u razrijeđenim otopinama mjerenjem struje kao funkcije napona), elektrogravimetrija (tehnika koja se temelji na porastu mase katode redukcijom metalnog iona u otopini), konduktometrija (tehnika koja se temelji na mjerenju vodljivosti otopine koristeći inertne elektrode i naizmjeničnu struju) te amperometrija (tehnika pri kojoj se mjeri struja koja prolazi kroz elektrolitsku ćeliju pri konstantnom potencijalu)². Kod mjerenja napona ćelije kroz samu ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako mala električna struja da ne utječe na stanje ravnoteže na elektrodama. Razlika potencijala između elektroda ćelija mjeri se osjetljivim mjernim uređajem potenciometrom i voltmetrom. Potenciometrijska mjerenja provode se uporabom dviju elektroda, referentne i indikatorske. Potencijal referentne elektrode tijekom vremena se ne mijenja, jer ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetima (koncentracijama) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji³. Kako bi se korištenjem potenciometrijske metode mogla odrediti razlika potencijala, nužno je da se elektrode spajaju elektrolitnim mostom. Elektrolitni most sprječava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi a ujedno služi i za prijenos elektrona⁴. Referentna elektroda, indikatorska elektroda (koje su uronjene u odgovarajuće otopine) te elektrolitski most, zajedno čine tzv. elektrokemijski članak. Elektrokemijski članak se može zapisati na sljedeći način:

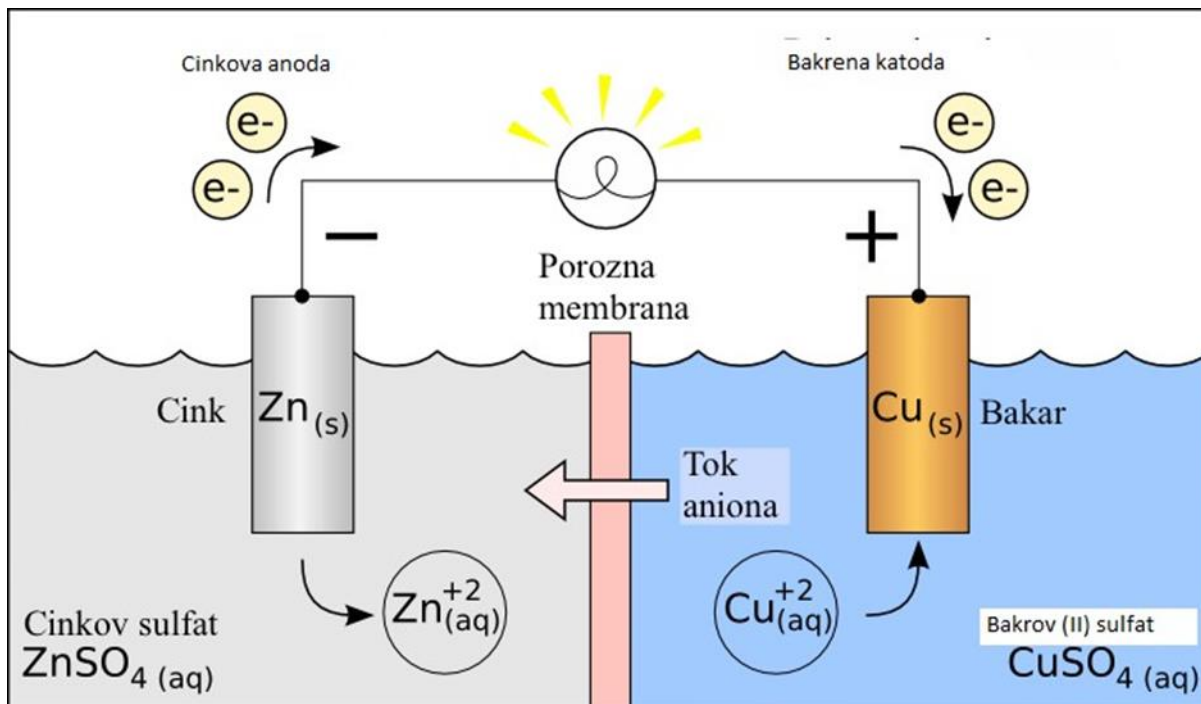
indikatorska elektroda | otopina 1 | elektrolitni most | otopina 2 | referentna elektroda

Za primjer uzima se sljedeći zapis:



Ukoliko je potreban vanjski izvor električne energije kako bi se reakcija odvijala koristi se elektrolitički članak, a ako reakcije teku spontano riječ je o galvanskom članku. Prikazan je primjer zapisivanja elektrokemijskog članka koji se sastoji od bakrene i cinkove elektrode a kao elektrolit služe otopine bakrova(II) sulfata i cinkova sulfata odijeljene polupropusnom membranom. Takav članak naziva se još i Danielov članak. Danielov članak je primjer galvanskog članka (Slika 1). Kada se elektrode spoje električnim vodičem kroz strujni krug će poteći električna struja i to tako da na negativnom polu tj. cinkovoj elektrodi dolazi do procesa

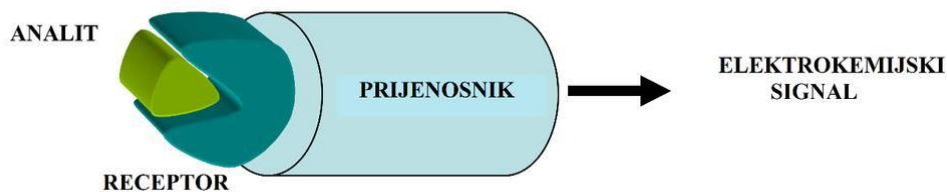
oksidacije a na pozitivnom polu (bakrenoj elektrodi) procesa redukcije³. Anoda (negativna elektroda) i katoda (pozitivna elektroda) su međusobno povezane voltmetrom koji mjeri razliku potencijala navedenih elektroda uronjenih u otopini vlastitih iona te se na taj način računa elektromotorna sila tj. EMS⁵.



Slika 1. Prikaz Danielovog članka²

1.1.1. Potenciometrijski senzori

Potenciometrijski senzori pripadaju skupini kemijskih senzora. Prema IUPAC-ovoj definiciji iz 1991. godine proizlazi da su kemijski senzori uređaji koji preoblikuju kemijsku informaciju u analitički korisnu informaciju⁶ (Slika 2). Kemijski senzori trebali bi zadovoljavati sljedeće kriterije: imati brz odziv, održavati signal stabilnim tijekom dužeg vremenskog perioda, biti što manji, specifični i selektivni. Potenciometrijski senzor je uređaj koji reagira na fizikalno–kemijsku promjenu (u ovom slučaju razliku potencijala između referentne i indikatorske elektrode), pretvara ga u signal i šalje do računala ili nekog drugog uređaja iz kojeg može očitati dobivene podatke ili pogreške. U elektrokemijskim člancima potenciometrijski senzori su uvijek indikatorske elektrode⁷.



Slika 2. Jednostavni prikaz elektrokemijskog senzora⁸

1.1.2. Elektrolitni most

Uloga elektrolitnog mosta je spriječiti miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. U svrhu bolje vodljivosti koncentracija elektrolita mora biti velika i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji. Zasićena otopina kalijevog klorida (KCl) odgovara tim zahtjevima i njen kontaktni potencijal iznosi svega par milivolta (mV)⁴. Najjednostavniji oblik elektrolitnog mosta je U-cijev koja se sastoji od inertne otopine elektrolita (npr. KCl ili NH_4NO_3) čiji ioni ne reagiraju s drugim ionima iz otopine ili pak s elektrodama. Koristi li se u elektrolitnom mostu primjerice otopina KCl-a, tijekom odvijanja redoks reakcije, elektroni će preko žice putovati od anode (Zn elektroda) do katode (Cu elektroda), kationi iz otopine (Zn^{2+} , Cu^{2+} i K^+) prema katodi, a anioni (SO_4^{2-} i Cl^-) prema anodi. Protok kationa i aniona odvije se preko solnog mosta. Bez njega bi došlo do nakupljanja pozitivnog naboja u anodnom dijelu, tj. negativnog naboja u katodnom dijelu što bi vrlo brzo onemogućilo rad članka.

1.2. Referentna elektroda

Referentna elektroda je elektroda čiji je potencijal poznat i ne ovisi o koncentraciji analita. Najčešće korištene referentne elektrode su standardna vodikova elektroda (SVE), a poznate su još i kalomelova elektrode te elektroda srebro/srebrov klorid (Ag/AgCl). Dogovorno je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek anoda.

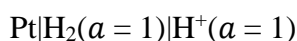
Karakteristike svake referentne elektrode trebale bi biti:

- poznat i stabilan potencijal,
- jednostavna izvedba,
- pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati,
- sastav stalan i reakcija stabilna tijekom vremena.

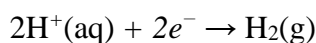
1.2.1. Standardna vodikova elektroda

Plinoviti vodik uvodi se u otopinu vodikovih iona u koju je uronjena crnom platinom platinirana platinska elektroda. Njeno katalitičko djelovanje omogućuje elektrokemijsku reverzibilnost redoks sustava $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Energija aktivacije molekule vodika vrlo je velika, a ravnoteža se postiže utjecajem katalizatora. Kod standardne vodikove elektrode (SVE) ulogu katalizatora preuzima površina crno platinirane platinske elektrode (Slika 3). Potencijal vodikove elektrode ovisi o aktivitetu plinovitog vodika i aktivitetu vodikovih iona u otopini.

Nernstova jednadžba za redoks sustave iskazuje tu ovisnost¹⁰:



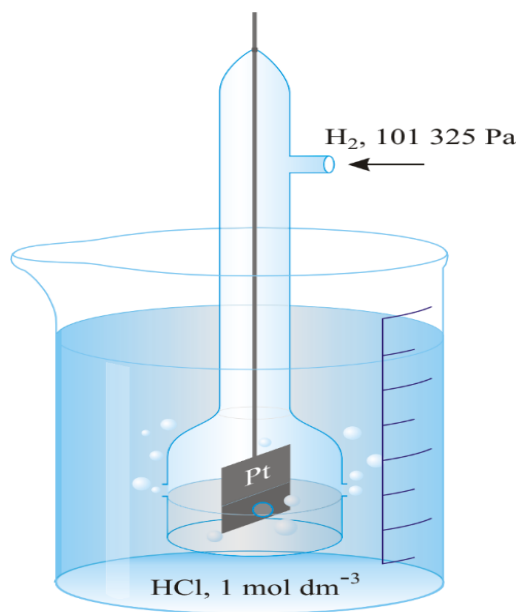
Reakcija na elektrodi u polučlanku je :



$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

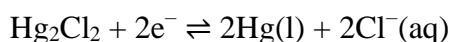
Prema konvenciji IUPAC, Stockholm 1953. standardni potencijal vodikove elektrode jednak je nula volta ($E^0=0,000$ V) kod svih temperatura, odnosno, prema konvenciji, standardna promjena slobodne entalpije redoks sustava $2\text{H}^+/\text{H}_2$ jednaka je nula ($\Delta_r G^0=0$)⁴.



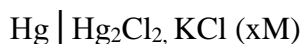
Slika 3. Standardna vodikova elektroda¹

1.2.2. Kalomel elektroda

Kalomelova elektroda se često upotrebljava u laboratoriju kao referentna elektroda jer ima točno poznat potencijal koji znatno ovisi o temperaturi. Ova elektroda je jednostavnija za izradu i održavanje u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. To je trivijalno ime za elektrodu živinog(I) klorida, Hg_2Cl_2 (Slika 4). Rad ovakve elektrode temelji se na redukciji Hg_2Cl_2 do Hg u vodenoj otopini zasićenoj KCl, a reakcija glasi:

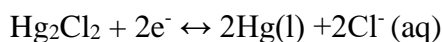


Potencijal kalomelove elektrode određen je koncentracijom Cl^- iona. Zasićena kalomel elektroda (ZKE) ima standardni redukcijski potencijal 0,244 V pri 25°C. Zasićena kalomel elektroda sastoji se od dvije tube, unutarnje tube i vanjske tube. U unutrašnjoj cijevi nalaze se paste Hg, Hg_2Cl_2 i zasićena otopina kalijeva klorida (KCl) u koju je uronjena platinska žica, dok je vanjska tuba ispunjena zasićenom otopinom KCl-a.³ Ono što je prednost zasićene kalomel elektrode je u tome da koncentracija Cl^- iona te potencijal elektrode, ostaje isti, čak i ako zasićena otopina KCl-a djelomično ispari. Nedostatak zasićene otopina KCl-a je velika osjetljivost na promjenu temperature (pri povišenoj temperaturi koncentracija Cl^- iona povećava, a potencijal elektrode se smanjuje), te nemogućnost korištenja ovakve elektrode pri temperaturama većim od 80°C.¹¹



Gdje je x koncentracija KCl-a u otopini

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



a potencijal se može prikazati:

$$E_{ZKE} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}(l)}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}$$

$$E_{ZKE} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

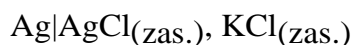


Slika 4. Kalomel elektroda¹²

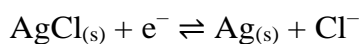
1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

Elektroda srebro/srebrov klorid temelji se na redukciji srebrova klorida (AgCl) do srebra (Ag). Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid, kao i kod kalomel elektrode određen je koncentracijom Cl^- iona. Potencijal ove elektrode, pri 25°C , iznosi $0,199\text{ V}$. Prednost elektrode srebro/srebrov klorid, nasuprot ostalim referentnim elektrodama (kalomelova i standardna vodikova elektroda), je u tome što je relativno jednostavne izvedbe, neotrovnna, relativno je niske cijene i ima veliku stabilnost. Elektroda srebro/srebrov klorid sastoji se od srebrene žice, koja je prevučena tankim filmom AgCl koja je uronjena u otopinu kalijeva klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrom kloridom (Slika 5). Najčešći se puni zasićenim kalijevim kloridom ali može biti punjena i kalijevim kloridom nižih koncentracija, npr. $3,5\text{ mol dm}^{-3}$ ili 1 mol dm^{-3} . Posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode naziva se dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode, DJRE)¹¹.

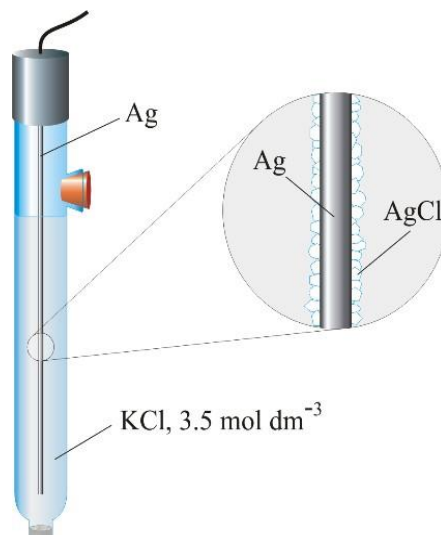
Elektroda srebro/srebrov klorid



Elektrodnareakcija u polučlanku je:



potencijal se može prikazati



Slika 5. Elektroda srebro/srebrov klorid¹³

$$E = E^0 - 0,0592 \log \frac{a_{Ag} \cdot a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$$

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

1.3. Indikatorske elektrode

Indikatorska elektroda razvija potencijal (E_{ind}) koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji daje visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Kontaktni potencijal (E_{kon}) nastaje na granici između dviju tekućina koje stvaraju elektrolitni most.

Napon članka može se prikazati jednadžbom:

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

Pri izvođenju potenciometrijske analize potrebno je izmjeriti napon članka, korigirati ga za potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal te iz potencijala indikatorske elektrode izračunati koncentraciju analita. Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji razvrstane su na temelju razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina. Ova razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu. Postoje dvije vrste indikatorskih elektroda: metalne (kovinske) i membranske (selektivne). Kod kovinskih elektroda razlika

potencijala na dodirnoj granici elektroda – otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi, dok kod membranskih elektroda potencijal proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina^{1,4}.

1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode

Ponašanje metalne elektrode pri potenciometrijskom mjerenju ovisi o stanju metalne površine. Prije upotrebe, metalne elektrode treba uvijek očistiti. Kratkotrajno uranjanje u dušičnu kiselinu i nakon toga temeljito ispiranje destiliranom vodom i/ili elektrolizom postupak je koji se najčešće primjenjuje za čišćenje.

Metalne indikatorske elektrode mogu se razvrstati kao:

- elektrode I. reda,
- elektrode II. reda,
- elektrode III. reda,
- inertne redoks – elektrode.

1.3.1.1. Elektrode I. reda

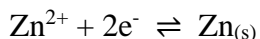
Elektrode I. reda su čiste kovine koje su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Takvo brzo uspostavljanje dinamičke ravnoteže između metala i njihovih iona u otopini pokazuju metalne elektrode poput cinka, bakra, bizmuta, srebra, kadmija, kositra, olova, talija i žive. Za elektrode I. reda karakteristično je to da potencijal takve elektrode ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini. Primjer elektrode prvog reda bila bi kovina u neposrednoj ravnoteži s kationom te kovine kao što je elektroda od cinka uronjena u otopinu cinkovih iona tj. Zn^{2+} iona. Svaki elektrodni potencijal može se opisati Nernstovom jednačbom koja pokazuje kakav je odnos elektrodnih potencijala redoks reakcija o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava u otopini, a ona glasi:



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^n}{a_R^m} \text{ -opći izraz za Nernstovu jednačbu}$$

Elektrodni potencijal redoks sustava označen je s E , standardni elektrodni potencijal redoks sustava je E^0 , univerzalna plinska konstanta R , termodinamička temperatura T , broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks reakciji z , aktivitet oksidiranog oblika a_O , aktivitet reduciranog oblika a_R te stehiometrijski koeficijent n .

Primjer elektrode prvog reda je cink uronjen u otopinu vlastitih iona a to je moguće zapisati:



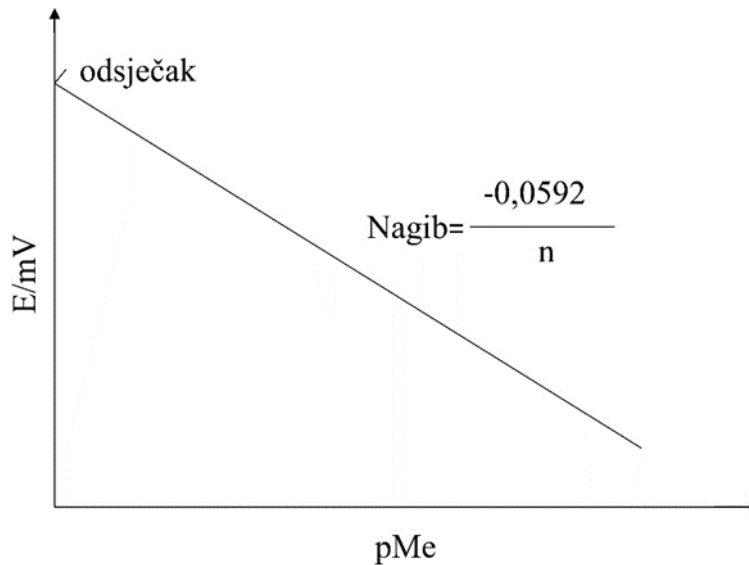
Nernstova jednačba glasi:

$$E_{ind} = E_{Zn^{2+}}^0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$E_{ind} = E_{Zn^{2+}}^0 + \frac{0,0592}{2} \log a_{Zn^{2+}}$$

Potencijal elektrode prvog reda ovisan je samo o aktivitetu iona metala u otopini.

Slika 6 prikazuje ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda koja se može potkrijepiti Nernstovim izrazom.

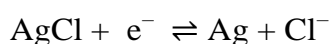


Slika 6. Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda⁴

1.3.1.2. Elektrode II. reda

Kod elektroda prvoga reda ravnotežni potencijal je ovisio o aktivitetu metalnih iona u otopini, dok kod elektroda drugog reda ravnotežni potencijal ovisi o koncentraciji aniona u otopini. Razlog je u tome što elektrode II. reda pokazuju odziv i na koncentracije aniona, koji zajedno s kationima metala u otopini, stvaraju slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Primjer za elektrode II. reda bila bi srebrena elektroda uronjena u otopinu srebrovoga klorida (Slika 7)². Primjer su srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. U obje elektrode metal je prekriven svojom teško topljivom soli i uronjen u otopinu koja sadrži isti anion kao i teško topljiva sol. Na taj način je koncentracija kationa metala, odnosno elektrodni potencijal, određen koncentracijom aniona preko produkta topljivosti teško topljive soli⁹.

Elektrodnu reakciju redoks sustava srebra vezanu za kemijsku reakciju taloženja teško topljivog AgCl može se iskazati jednadžbom:

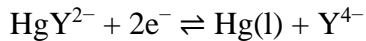


Potencijal srebrenе elektrode posljedica je složene reakcije u kojoj sudjeluje više molekulskih vrsta. Ako primijenimo Nernstovu jednadžbu za ovaj redoks sustav uz određene uvjete, primjerice da je aktivitet čvrstog srebrovog klorida i čistog srebra jednak 1, dobiva se sljedeća jednadžba:

$$E_{ind} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

Elektrodni potencijal redoks sustava označava se s E , standardni elektrodni potencijal srebrene elektrode redoks reakcije s $E^0_{\text{AgCl/Ag}}$, dok je aktivitet označen a_{Cl^-} .

Dakle, u otopini zasićenoj srebrovim kloridom, srebrna elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione. Drugi primjer elektrode II. reda bila bi živa, koja služi kao indikatorska elektroda drugog reda za anion EDTA, Y^{4-} . Primjerice, kada se mala količina HgY^{2-} doda otopini koja sadrži Y^{4-} , polureakcija na živinoj elektrodi može se prikazati ($E^0 = 0,21 \text{ V}$):



Za koju je:

$$E_{\text{ind}} = 0,21 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

Konstanta nastajanja HgY^{2-} vrlo je velika, pa koncentracija kompleksa ostaje konstantna u široku području koncentracija Y^{4-} . Zbog toga se Nernstova jednadžba za ovaj proces može napisati kao:

$$E = K - \frac{0,059}{2} \log[Y^{4-}]$$

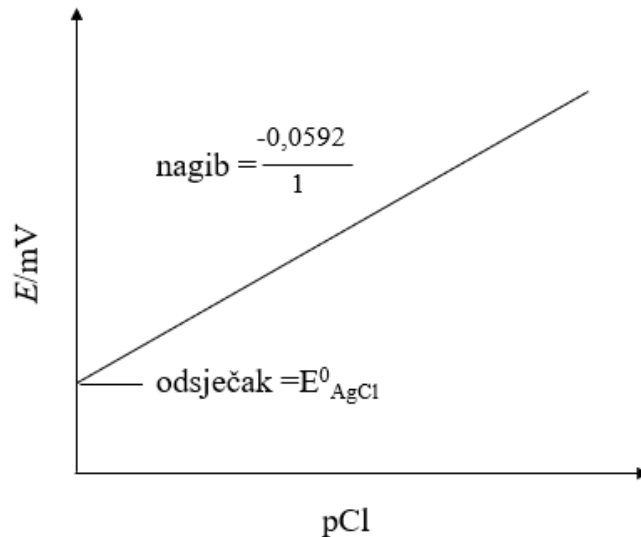
Odnosno:

$$E = K + \frac{0,059}{2} pY$$

Gdje je

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

Prema tome, živina elektroda predstavlja dobru elektrodu drugog reda za titraciju s EDTA⁹.

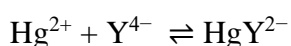
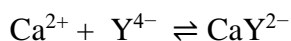


Slika 7. Ovisnost pCl o potencijalu elektrode II. reda

Zanimljivost u vezi ovih elektroda je u tome što se one mogu primijeniti u razne svrhe. Primjerice, Peres i ostali, dizajnirali su elektrodu drugog tipa za određivanje benzoatnih iona u ljekovitom sirupu. Došli su do zaključka da takva elektroda daje brz odziv te veliku stabilnost a također je jednostavna za izradu. Ispitivanje je vršeno na nekoliko ljekovitih sirupa koji se mogu komercijalno kupiti. Rezultati su bili vrlo slični, gotovo identični, onima koje propisuje Farmakopeja Sjedinjenih Američkih Država².

1.3.1.3. Elektrode III. reda

Elektrode trećeg reda su metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kation metala od kojeg je elektroda. Potencijal elektroda ovisi o koncentraciji njihovih kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona. Koncentracija zajedničkog aniona opet je u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa. Ove su elektrode vrlo trome i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal. Živina elektroda može poslužiti i kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) kationa koji s Y^{4-} anionom tvori stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa.



$$K_{CaY^{4-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} \rightarrow [Y^{4-}] = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}}$$

$$E = E_{HgY^{2-}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[CaY^{2-}]}{[HgY^{2-}][Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}}$$

1.3.1.4. Inertne metalne elektrode

Materijal od kojeg je elektroda izgrađena može sudjelovati u elektrokemijskog procesu, ali i ne mora tj. može biti inertan. Takve metalne elektrode, koje služe samo kao izvor elektrona nazivaju se inertne metalne elektrode. Primjer inertnih metalnih elektroda bili bi neki plemeniti metali poput zlata, platine ili paladija.

Potencijal platinske elektrode uronjene u otopinu koja sadrži cerijeve(III) i cerijeve(IV) katione izgleda ovako:

$$E_{ind} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Redoks elektrodama nazivamo one kovinske elektrode u kojima metal elektrode sam ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi samo kao nosač elektroda drugog redoks para. Njihov standardni elektrodni potencijal je jako pozitivan, uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini. Inertne metalne elektrode se čiste i elektrolizom te pritom kroz metalnu elektrodu treba provoditi katodnu struju male jakosti¹. Iz navedenog slijedi da je platinska elektroda pogodna indikatorska elektroda za titracije sa standardnim otopinama cerijevih(IV) iona. Inertne kovinske elektrode rabe se poglavito pri izvođenju redoks–potenciometrijske titracije⁴.

1.4. Membranske elektrode

Važno je istaknuti da se membranske elektrode bitno razlikuju od metalnih elektroda u izvedbi i načinu djelovanja. Metalne elektrode djeluju prijelazom elektrona površinom kojom se dodiruju elektroda i otopina, tj. prijelazom iona s jedne strane membrane na drugu (Slika 8)⁴. Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Potencijal membrane prikazuje se istom relacijom kao i za redoks sustav iako je način uspostavljanja potencijala različit, tj. membranski potencijal nastaje

zamjenom iona, a na metalnoj elektrodi nastaje zbog redoks reakcije gdje sudjeluju i elektroni. Ionsko-selektivne elektrode su elektrode čiji je membranski potencijal funkcija aktiviteta jednog određenog iona u otopini.

Potencijal elektrode glasi:

$$E = K + \frac{0,0592}{z} \log[A]_{samp}$$

Gdje su:

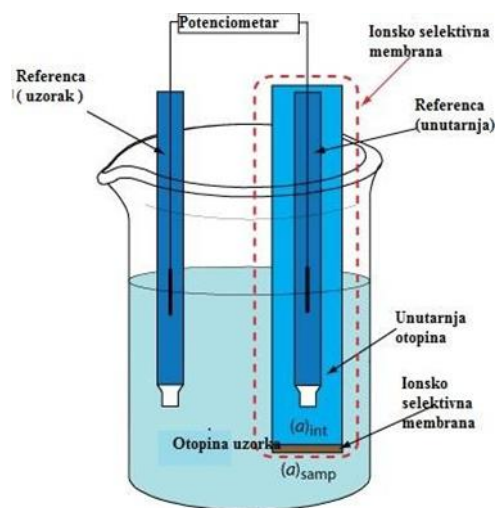
E – membranski potencijal pri 25°C

K – konstanta koja uključuje potencijal referentne elektrode, koncentracije analita u „internal solution“, te asimetrični potencijal

$[A]$ – koncentracija analita u uzorku

Membranske elektrode se dijele s obzirom na sastav membrane na:

1. Elektrode s kristalnom membranom mogu imati heterogene i homogene membrane
2. Elektrode s nekristalnom membranom, to su staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem⁴.



Slika 8. Membranska elektroda²

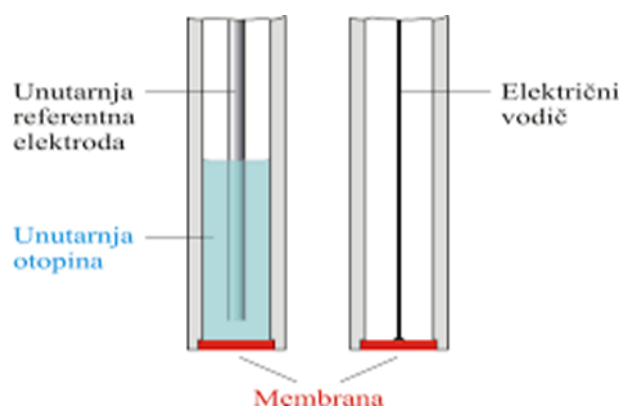
1.4.1. Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom mogu biti homogene i nehomogene. Ove membrane sadrže teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Potencijal kristalnih membranskih elektroda

posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Selektivnost ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koje čine membranu te su selektivne na one ione koji su sadržani u membrani^{14,15}.

Membrane iz smjese PbS, CdS i CuS sa Ag₂S su selektivne za Pb²⁺, Cd²⁺ te Cu²⁺. Budući da su dvovalentni ioni u kristalima nepokretni, u ovim membranama struju provode ioni srebra koji su nužni. Razvijena je i kristalična elektroda za određivanje fluoridnih iona. Membrana takve elektrode sastoji se od dijela monokristala lantanova fluorida kojem je dodan europijev(II) fluorid kako bi se poboljšala vodljivost. Membrana postavljena između referentne i ispitivane otopine, pokazuje teorijski odziv na promjene aktiviteta fluoridnih iona u području od 100 do 10⁻⁶ M. Ta je elektroda za nekoliko redova veličine selektivnija za fluoridne ione nego za ostale anione⁴.

Na slici 9 nalazi se jednostavni prikaz elektrode s kristalnom membranom.



Slika 9. Elektroda s kristalnom membranom

1.4.2. Homogene membrane

Kod ove vrste membrana kristalna tvar je načinjena od jednog spoja ili iz homogene smjese spojeva (npr. Ag₂S, AgI/Ag₂S). E. Pungor i K. Toth su predložili da se ovaj tip membrane stavi pod nazivnih taložnih ionsko-selektivnih elektroda, jer se njihovo elektrokemijsko ponašanje može objasniti pomoću ravnoteže na granici faza i konstante produkta topljivosti. Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izrađena od Ag₂S selektivna za ione Ag⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, S²⁻, F⁻, Cl⁻, I⁻, SCN⁻, CN⁻. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja

ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane. Iz toga slijedi da su te elektrode selektivne na ione sadržane u kristalu membrane. U vodljivim membranama električni kontakt se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane^{14,15}.

1.4.3. Heterogene membrane

Kod heterogenih membrana, aktivna tvar, tj. kristalna krutina je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena i poli(dimetil-siloksana). Heterogene membrane se pripremaju miješanjem i prešanjem aktivne tvari i inaktivnog nosača u pločicu debljine ≈ 5 mm. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje referentne elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u 0,1 mol dm⁻³ otopini iona za koje su selektivne. Heterogene membrane se koriste za određivanje iona: Ag⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, S²⁻.

Svojstva aktivnog materijala koji je impregniran u membranu vrlo su bitna za funkcioniranje same membrane. Jedno od najvažnijih svojstava je veličina zrna (od 1 do 15 μ m), uvjeti taloženja (koji reagens je u suvišku) te produkt topljivosti. Macdonald i Toth, zaključili su da dobar talog za gravimetrijsku analizu (dakle, neke opće karakteristike takvog taloga trebale bi biti da se lako filtrira i ispere od onečišćenja, dovoljno je male topljivosti, ne reagira s ostalim komponentama u otopini te da je nakon sušenja i žarenja poznatog kemijskog sastava) bit će dobar materijal za membranu elektrode¹⁴.

1.4.4. Elektrode s nekristalnom membranom

Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene kemijske vrste kao aktivne komponentne membrana u inaktivnom nosaču. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filter) ili neporozan (npr. staklo, PVC)¹⁵.

1.4.5. Staklena elektroda

Staklena elektroda je jedna od prvih membranskih elektroda. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini kloridne kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki.

Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s nekom referentnom elektrodom rad i mjerenja elektromotorne sile članka.

Shematski prikaz ovog članka je sljedeći:

ZKE | $[\text{H}_3\text{O}^+] = a_1$ | staklena membrana | $[\text{H}_3\text{O}^+] = a_2$,

$[\text{Cl}^-] = 1,0 \text{ M}$, AgCl(zas.) | Ag

Membrane su od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH 12, a one od litijevog stakla i iznad pH 12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata – pH- metara. Vodljivost staklene elektrode posljedica je gibanja Na^+ i H^+ kationa.

Veličina E_b (graničnog potencijala) ovisi o odnosu koncentracija vodikovih iona u otopinama. Također postoji i asimetrični potencijal (osim $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ i E_b) koji se mijenja polako s vremenom, a čiji izvor nije potpuno objašnjen.

$$E_b = L' - 0,0592 \text{ pH}$$

Kada se s obje strane membrane postave identične otopine i referentne elektrode, granični potencijal bi trebao biti jednak nuli. Međutim, često se javlja mali asimetrični potencijal koji se s vremenom mijenja. Nastajanje asimetričnog potencijala nije u potpunosti razjašnjeno, ali je vjerojatno posljedica razlike u napetosti površine membrane koja nastaje pri proizvodnji, tijekom uporabe elektrode i sl. Da bi se izbjegle pogreške vrši se baždarenje staklene elektrode prije mjerenja.

Potencijal staklene elektrode se dakle može iskazati:

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

Odnosno,

$$E_{\text{ind}} = L + 0,0592 \log a_1 = L - 0,0592 \text{ pH}$$

Staklena elektroda se obično izrađuje kao kombinirana elektrona - referentna i indikatorska elektroda nalaze se u istom tijelu².

1.4.6. Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem)

Razlika potencijala uspostavlja se na dodirnoj površini između otopine koja sadrži analit i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ion analita. Membrana je hidrofobna,

viskozna i sadrži mobilnu aktivnu komponentu, a obično je smještena između dvije vodene faze: uzorka i unutarnje otopine¹⁵.

1.4.7. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Specijalne ionsko-selektivne elektrode sadrže obično dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine. Dijele se na elektrode za plinove i enzimske elektrode (biosenzori). Elektrode za plinove sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojem interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Kada plinoviti analit prolazi kroz membranu, reagira s membranom čija se koncentracija može pratiti pomoću odgovarajuće ionsko-selektivne elektrode¹⁵. Razvijen je niz membranskih elektroda koje reagiraju na koncentraciju otopljenih plinova. Koriste se za mjerenje koncentracije (ili parcijalnih tlakova) NH₃, CO₂, SO₂, NO₂, HF, H₂S i HCN. Rad im se temelji na reakciji plinova s vodom. Reakcijom ionizacije molekula plina s vodom nastaju ioni³.

IUPAC-ova definiciji : "Biosenzori su kemijski senzori u kojem sustav prepoznavanja koristi biokemijski mehanizam." Njihov zadatak je biokemijsku reakciju pretvoriti u električni analogni signal koji se zatim može obrađivati, analizirati i dr. Osnovni elementi biosenzora u praktičnoj primjeni su pretvornik i bioreceptor. Bioreceptor je selektivni osjetljivi dio biosenzora koji predstavlja mehanizam za prepoznavanje analita. Selektivnost biosenzora zasnovana je na samim mehanizmima za prepoznavanje. Mehanizmi za prepoznavanje mogu biti antitijela, enzimi, bakterije, organska tkiva, organele i drugi biološki elementi koji su u stanju selektivno djelovati na određeni analit i izazvati mjerljivu reakciju. Kod enzimskih biosenzora se koristi katalitičko djelovanje enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne membrane i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim, koji svojim katalitičkim djelovanjem na molekulsku vrstu daje produkte za koje je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Prva korištena enzimska elektroda, bila je elektroda za mjerenje mokraćevine (urea) pod djelovanjem enzima ureaze¹⁶.



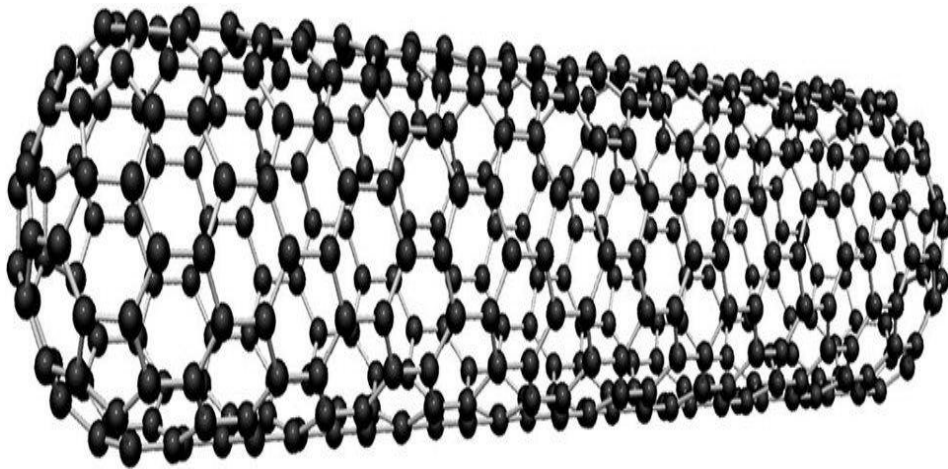
1.5. Nanočestice

Nanočestica je mikroskopska čestica čija veličina se nalazi u područje od 1-100 nanometara (nm), a obuhvaća sustave koji su reda veličine ispod makroskopskih dimenzija, a iznad dimenzija atoma ili molekula. Nanočestice su trenutno tema vrlo intenzivnih znanstvenih istraživanja zbog velikog broja mogućih primjena u biomedicinskim, optičkim, elektroničkim i mnogim drugim područjima¹⁷. Nanotehnologija je znanost koja proučava upotrebu, kontroliranje, dizajn i proizvodnju materijala reda veličine nanometra. Ona se temelji na činjenici da neke strukture u nano veličini dobivaju nove osobine koje ne pokazuju strukture većih dimenzija. Značajke nanočestica su aktivacija i povećanje površine čestica. Također imaju različite jedinstvene značajke u morfološkim / strukturnim svojstvima, toplinskim, elektromagnetskim, optičkim te mehaničkim svojstvima. Strukturno stanje u kojem se nanočestice nalaze pod velikim je utjecajem okolnih uvjeta (ovisno nalaze li se u plinu, tekućini, krutini ili u vakuumu i kakvu vrstu interakcija imaju s okolnim materijalima). Nanočestice se rijetko koriste same kao takve, već se raspršuju u drugim materijalima ili se kombiniraju s njima. Proces disperzije nanočestica je veoma bitan u nanotehnologiji jer disperzivno stanje utječe na učinkovitost, upotrebljivost i izgled krajnjeg produkta¹⁸.

1.5.1. Podjela nanočestica

Prema tehničkoj normi ISO/TS 27687:2008 nanomaterijali se dijele na: nanočestice, tri dimenzije u rasponu od 1 do 100 nm, nanovlakna, dvije dimenzije u rasponu od 1 do 100 nm nanopločice, jedna dimenzija u rasponu od 1 do 100 nm²⁶. U nultodimenzionalne nanočestice ubrajaju se uniformne čestice, odnosno kvantne točke, šuplje kuglice, nanoleće. Razvijen je veliki broj fizičkih i kemijskih metoda za proizvodnju ove vrste nanočestica s dobro kontroliranim dimenzijama. Veliki broj nultodimenzionalnih nanočestica proučavan je u svjetlećim diodama (LED), solarnim ćelijama, jednoelektronskim tranzistorima i laserima¹⁹. Jednodimenzionalne nanočestice imaju jednu dimenziju izvan veličine nanometra, te ona stvara delokalizaciju elektrona u jednom smjeru, a izdužena os omogućuje povećanje polarizacije i odvajanje naboja²⁰. U posljednjem desetljeću, jednodimenzionalne nanočestice potaknule su veliki interes znanstvenika zbog svoje važnosti u istraživanju i razvoju, te imaju širok raspon potencijalne upotrebe u nanoelektronici, nanouređajima i sustavima, alternativnim izvorima

energije i slično¹⁹. U ovu grupu nanočestica ubrajaju se nanovodi, nanocjevčice (Slika 10), nanovrpce i nanoštapići.



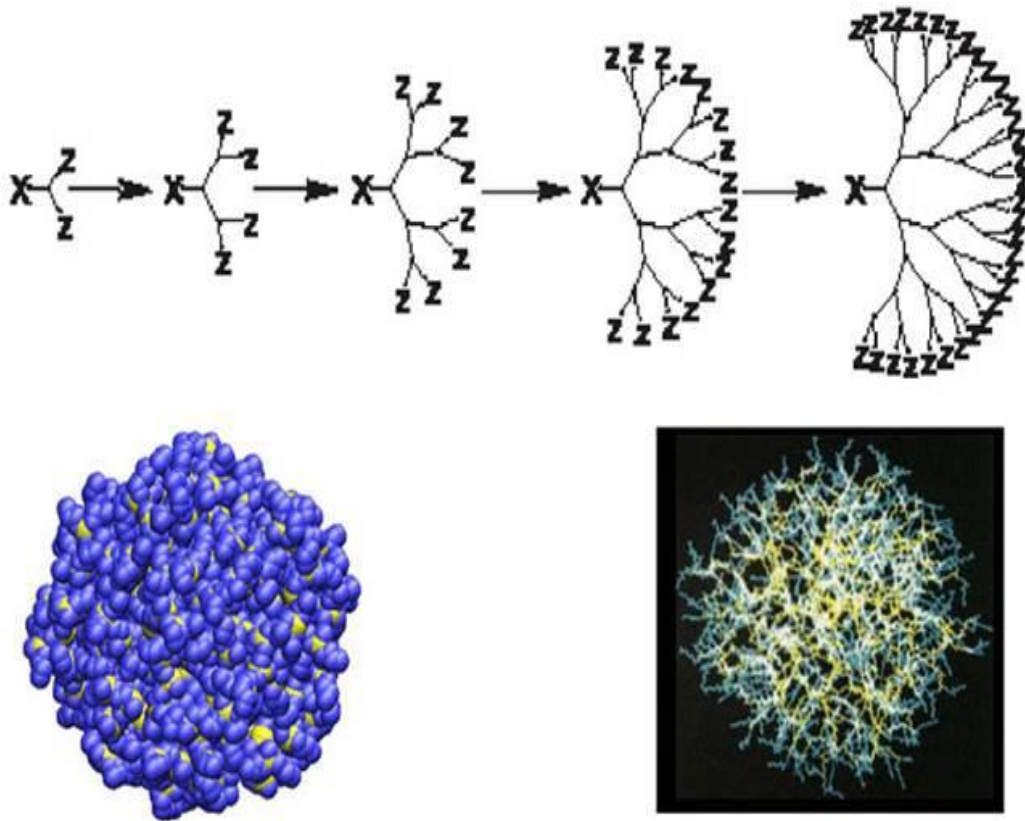
Slika 10. Prikaz jednodimenzijalne nanocjevčice²¹

Dvodimenzionalne nanočestice imaju dvije dimenzije izvan veličine nanometra. U takvoj strukturi elektroni su ograničeni na kretanje u smjeru debljine materijala. U posljednjih nekoliko godina ova vrsta čestica postala je glavna tema u istraživanju materijala zbog svojih dimenzionalnih karakteristika. Dvodimenzionalne čestice s određenim gometrijskim oblikom pokazuju jedinstvene karakteristike ovisne o obliku pogodne za naknadno iskorištavanje kao građevne komponente u nanouređajima. Ovoj grupi nanočestica pripadaju nanoprizme, nanolistovi, nanodiskovi, tankoslojni filmovi (eng. thin films, Slika 11).



Slika 11. Thin film za solarnu ćeliju²²

Trodimenzionalne nanočestice imaju veliku specifičnu površinu i ostala bitna svojstva koja materijali većih dimenzija nemaju, stoga su veoma zanimljive znanstvenicima. Vrlo su važan materijal zbog širokog raspona primjene na području katalize, magnetskih i elektrodnih materijala baš zbog veće površine koja ima dovoljno mjesta za apsorpciju za sve molekule u malom prostoru. U trodimenzionalne nanočestice ubrajaju se nanokonusi, fulereni, dendrimeri i slične sferične nanočestice (Slika 12).



Slika 12. Prikaz strukture dendrimera²³

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 metalnih oksida sintetiziraju se zbog modifikacije svojstava njihovih nanočestica zbog povećane reaktivnosti. Najčešće se sintetiziraju nanočestice aluminijeva oksid (Al_2O_3), cinkov oksid (ZnO) željezovi oksidi (FeO i/ili Fe_2O_3), silicijev dioksid (SiO_2) i titanijev dioksid (TiO_2)²⁷.

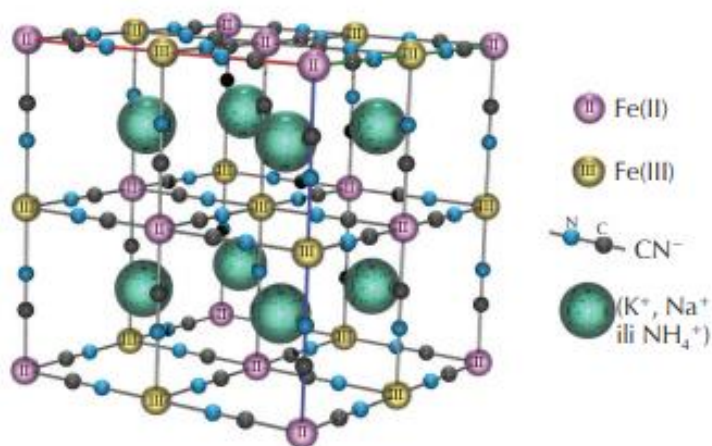
1.6. Željezo

Željezo je tehnički najvažniji metal. U prirodi je vrlo rasprostranjen a u Zemljinoj kori maseni mu je udio oko 5%. Pojavljuje se uglavnom u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama. Danas se za dobivanje željeza isključivo upotrebljavaju oksidne i karbonatne rude. Glavne oksidne rude željeza su: magnetit (Fe_3O_4), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i limonit (α i $\gamma\text{-FeOOH}$). Karbonatna ruda je siderit (FeCO_3). Iz oksidnih ruda željezo se dobiva redukcijom ruda koksom, odnosno ugljikovim(II) oksidom u visokim pećima²⁴.

1.6.1. Kemijska svojstva i spojevi željeza

Kao neplemeniti metal (metal s negativnim elektrodnim potencijalom) željezo se otapa u neoksidirajućim kiselinama. Na zraku nije stabilno i nakon nekog vremena prekrije se slojem rđe. Hrđa je proces elektrokemijskog karaktera te predstavlja hidratizirani željezo(III) oksid ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), a po strukturi odgovara lepidokrokitu. U kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje željezo se ne otapa. Djelovanjem koncentrirane sulfatne i koncentrirane nitratne kiseline željezo postaje pasivno. Kod željeza su poznati spojevi stupnja oksidacije +2, +3 i +6. Najveći broj spojeva željeza pripada stupnjevima oksidacije +2 i +3. Spojevi stupnja oksidacije +2 imaju pretežno ionski karakter, a spojevi stupnja oksidacije +3 kovalentni karakter. Stupnjevima oksidacije +2 i +3 pripada i mnogo kompleksnih spojeva. Od stabilnijih dijamagnetičnih kompleksa željeza(II) i niskospinskih kompleksa željeza(III) ističu se osobito cijano-kompleksi i njihovi derivati. Kalijev heksacijanoferat(II) trihidrat, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, poznatiji kao žuta krvna sol, industrijska je kemikalija koja se koristi za bojenje tkanina, elektroplatanje, graviranje i kemijsku analizu. Kalijev heksacijanoferat(III), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, crvena krvna sol, rabi se za štavljenje kože, proizvodnju pigmenata i kao katalizator. Vodene otopine heksacijanoferat(II) iona i heksacijanoferat(III) iona služe kao vrlo osjetljivi reagensi za dokazivanje Fe^{2+} i Fe^{3+} iona. U oba slučaja nastaje tamnomodra koloidna otopina ili talog potpuno istog sastave i strukture. Berlinsko modriilo je hidratizirani željezov(III) heksacijanoferat(II) promijenjiva sastava, koji ovisi o metodi proizvodnje, uvjetima taloženja te pratećim kationima (K^+ , NH_4^+ , Na^+). Zbog pojednostavnjenja, kompleksni ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ naziva se berlinat ion. Željezov(III) berlinat poznat je pod nazivom netopljivo berlinsko modriilo (Slika 13), a željezov(II) berlinat poznat je pod nazivom netopljivo Turnbullovo modriilo. Berlinsko modriilo prvi je anorganski sintetizirani pigment. Heksacijanoferat(II) ion je vrlo

stabilan. Zato cijanokompleksi željeza(II) teško prave mješovite komplekse i samo se jedna cijanidna skupina može zamijeniti drugim ligandom (H_2O , NH_3 , CO , NO_2^- , NO^+ i NO). Takvi mješoviti kompleksi su poznati pod nazivom prusijati. Najvažniji od prusijata je nitrozilprusijat, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Poznat je i ferocen, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, organometalni kompleksni spoj željeza s tzv. strukturom sendviča, vrlo djelotvoran katalizator reakcija polimerizacije²⁴.



Slika 13. Jedinična ćelija kristalne rešetke berlinskog modrila²⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava acetatnog pufera

Puferi su otopine koje imaju određenu pH vrijednost i sposobne su da se odupru njenoj promjeni, kada im se doda mala količina jake baze ili kiseline. pH puferskih otopina napravljenih miješanjem poznatih količina kiselina i konjugiranih baza izračunava se Henderson-Hasselbachovom jednažbom. U podnaslovu 2.1.1. prikazana je priprava acetatnog pufera pH = 5,00.

2.1.1. Priprava acetatnog pufera pri pH = 5,00 i 0,1 M uz dodatak KNO₃

$$c_2(\text{HAc}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_2(\text{HAc}) = 1 \text{ L}$$

$$M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$$

$$c_1(\text{HAc u boci}) = 17,49 \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$\rho(\text{HAc}) = 1,05 \text{ kg L}^{-1}$$

$$\omega = 100 \%$$

$$c_1(\text{HAc}) = \frac{\rho \cdot \omega}{M} = \frac{1050 \text{ g L}^{-1} \cdot 1}{60,05 \text{ g mol}^{-1}} = 17,49 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_1 \cdot V_1 - \text{kiselina}$$

$$c_2 \cdot V_2 - \text{pufer}$$

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{0,1 \cdot 1}{17,49} = 5,71 \text{ mL}$$

Dobivena vrijednost volumena octene kiseline kojeg je potrebno dati u 1 L destilirane vode za postizanje 0,1 mol L⁻¹ otopine spomenute kiseline.

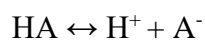
$$c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

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

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

$$m(\text{KNO}_3) = 10,11 \text{ g}$$

Henderson-Hasselbachova jednađba koristi se za izrađunavanje stupnja disocijacije slabe kiseline ili slabe baze pri zadanoj pH vrijednosti. Octena kiselina je (HAc) je slaba kiselina, sa poznatom konstantom disocijacije K_a , pri zadanoj pH vrijednosti pa vrijedi:



$$K_{a,\text{HA}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Izraz za stupanj disocijacije, tj. udjel disociranog glasi:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-][\text{HA}]} = \alpha_1$$

Omjer konjugirane slabe baze i slabe kiseline rađuna se iz Henderson-Hasselbalchove jednađbe.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{pH} - \text{p}K_a / \text{antilog}$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$c(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ proizvoljno uzeto

$$5,00 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,1}$$

$$5,00 = 4,75 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,1}$$

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

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

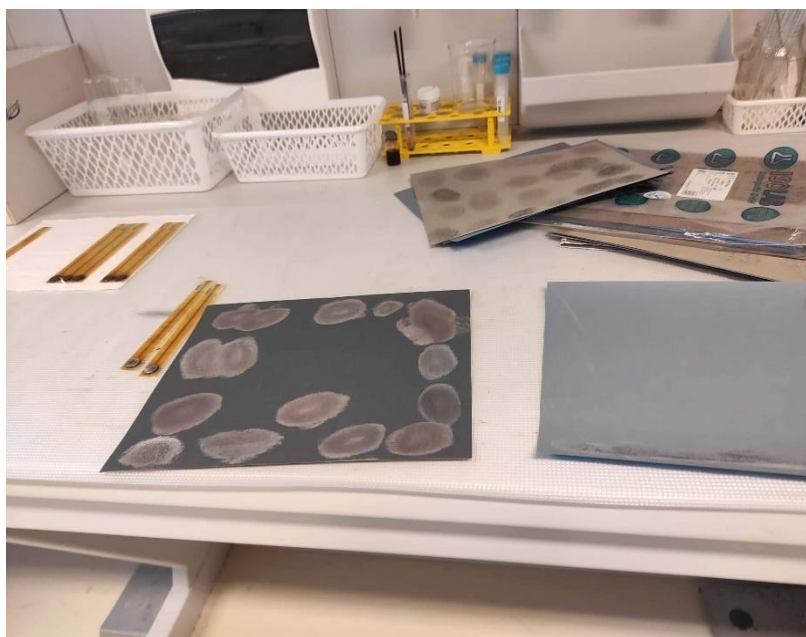
$$[Ac^-] = 0,17783 \text{ mol L}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = c(\text{NaAc}) \cdot V \cdot M(\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0,17783 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 136,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = 24,1988 \text{ g}$$

2.1.2. Poliranje membrana

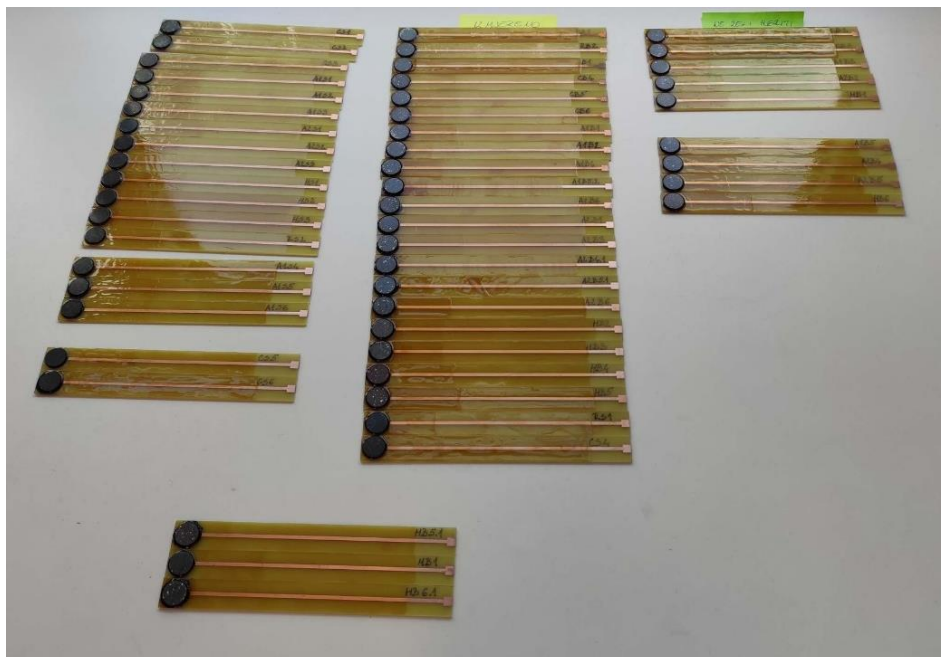
Za poliranje membrana potreban je brusni papir različite finoće, tj. različitim veličinama granula abraziva (Slika 14). Brusni papir koristi se za uklanjanje masnoća sa površine membrane, za ugađivanje membrane i/ili za uklanjanje površinskog sloja materijala. Veličina granula abraziva ISO sistema označava se oznakom P i brojem, što je broj veći veličina granula abraziva u mikrometrima je manja. Poliranje se započinje brusnim papirom veće granulacije, a završava sa brusnim papirom sitne granulacije (P2500 kod kojeg je prosječna veličina granula abraziva 8,4 μm).



Slika 14. Poliranje membrane brusnim papirom

2.1.3. Priprema radne elektrode

Sloj bakra na epoksidnoj ploči omogućuje prijenos naboja između senzora i kabela spojenog na milivoltmetar. Omogućen je kontakt između ionsko-selektivne membrane i bakrenog sloja posebnim vodljivim ljepilom od grafita. Budući da je ljepilo u tekućem stanju, sušenjem je osigurano potpuno prijanjanje senzora na pločicu i ne dolazi do gubitka kontakta. Bakreni sloj zaštićen je od utjecaja otopine nevodljivim slojem u obliku laka koji se obično koristi za premazivanje bakrenih žica u kabelima. Nakon sušenja laka membrana je spremna za korištenje (Slika 15).



Slika 15. Prikaz membrana za testiranje

2.2. REZULTATI

2.2.1. Oznake i sastav membrana

U tablici 1 prikazane su korištene oznake membrana, njihov sastav u omjerima i maseni udio pojedinih nanočestica.

Tablica 1. Oznake membrana, sastav i udio nanočestica

Oznaka membrane	Omjer FePO ₄ :Ag ₂ S:PTFE	Uzorak nanočestica	Postotak udjela nanočestica, %
PNF 1	1:1:2	Hematit, Fe ₂ O ₃	0,25
PNF 2		Hematit, Fe ₂ O ₃	0,5
PNF 3		Hematit, Fe ₂ O ₃	1
PNF 4		Magnetit, Fe ₃ O ₄	0,25
PNF 5		Magnetit, Fe ₃ O ₄	0,5
PNF 6		Magnetit, Fe ₃ O ₄	1

2.2.2. Testiranje elektroda na odziv prema Fe^{3+} ionima pri pH = 1,00 u otopini $Fe_2(SO_4)_3$

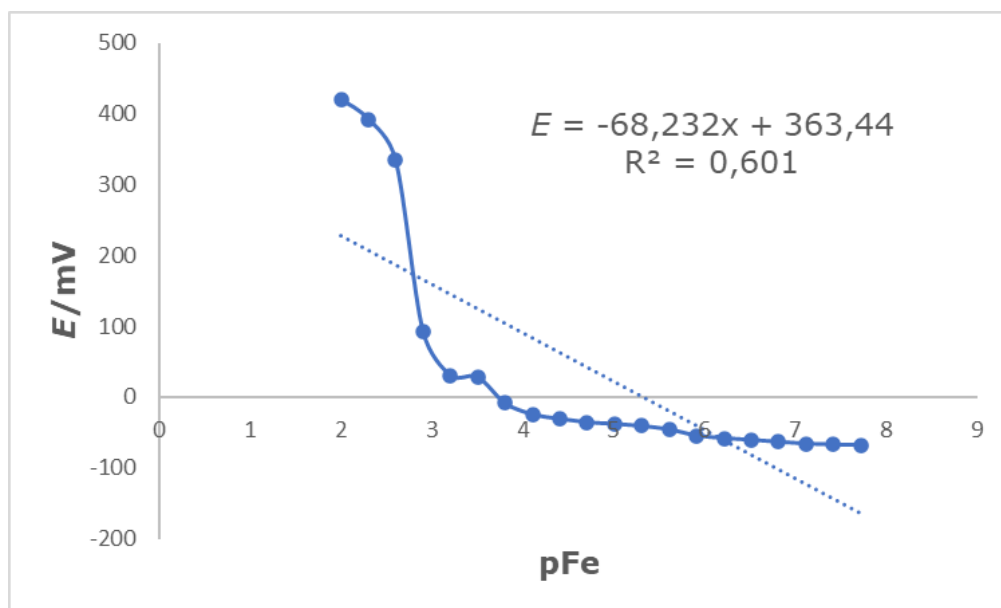
- Membrana PNF 1

U tablici 2 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1.

Tablica 2. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_I/mV
0,01	2	419,8
0,005	2,30103	391,8
0,0025	2,60206	334,1
0,00125	2,90309	92,6
0,000625	3,20412	30,8
0,000313	3,50515	28
0,000156	3,80618	-8,7
7,81E-05	4,10721	-24,4
3,91E-05	4,40824	-30,9
1,95E-05	4,70927	-35,6
9,77E-06	5,0103	-37,9
4,88E-06	5,31133	-40,8
2,44E-06	5,61236	-45,7
1,22E-06	5,91339	-54,3
6,1E-07	6,21442	-58
3,05E-07	6,51545	-60,4
1,53E-07	6,81648	-63,1
7,63E-08	7,11751	-65,7
3,81E-08	7,41854	-67
1,91E-08	7,71957	-67,7

Slika 16 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 16. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

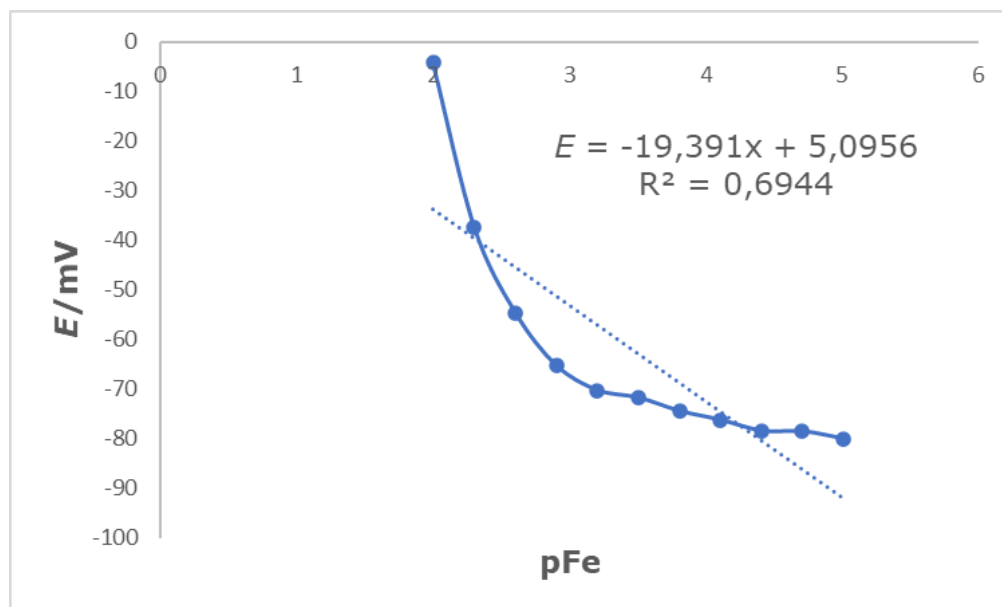
- Membrana PNF 1

U tablici 3 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1.

Tablica 3. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/ M$	pFe	E_2/mV
0,01	2	-4,3
0,005	2,30103	-37,3
0,0025	2,60206	-54,6
0,00125	2,90309	-65,3
0,000625	3,20412	-70,3
0,000313	3,50515	-71,8
0,000156	3,80618	-74,5
7,81E-05	4,10721	-76,3
3,91E-05	4,40824	-78,5
1,95E-05	4,70927	-78,6
9,77E-06	5,0103	-80,1

Slika 17 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 17. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

- Membrana PNF 2

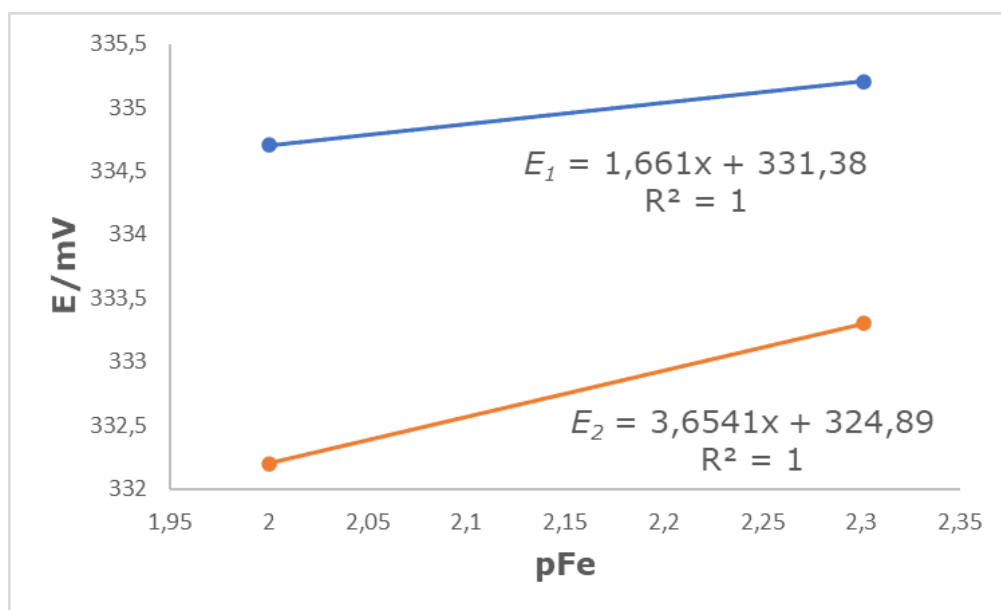
U tablici 4 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 2.

Tablica 4. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(\text{Fe}^{3+})/\text{M}$	pFe	E_1/mV	E_2/mV
0,01	2	334,7	332,2
0,005	2,30103	335,2	333,3

Nakon ova dva mjerenja, isto je prekinuto te je membrana stavljena na kondicioniranje. Dobiveni rezultati su prikazani u nastavku.

Slika 18 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 18. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 2 o koncentraciji Fe^{3+} iona

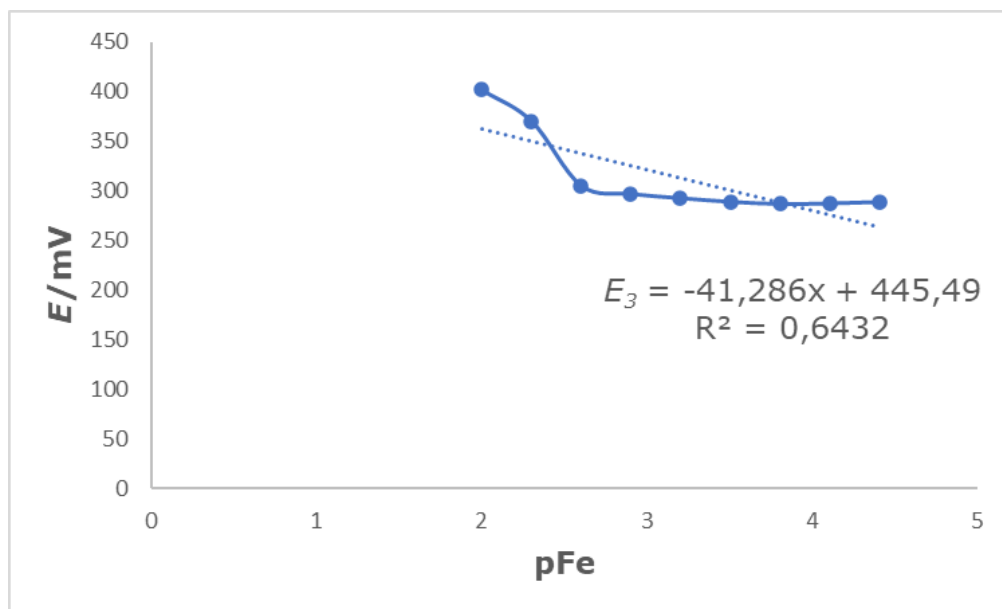
- Membrana PNF 2

U tablici 5 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 2.

Tablica 5. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $\text{pH} = 1,00$

$c(\text{Fe}^{3+})/\text{M}$	pFe	E_3/mV
0,01	2	401,8
0,005	2,30103	370,3
0,0025	2,60206	305,2
0,00125	2,90309	296,9
0,000625	3,20412	292,7
0,000313	3,50515	289
0,000156	3,80618	286,8
7,81E-05	4,10721	287,3
3,91E-05	4,40824	288,8

Slika 19 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 19. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 2 o koncentraciji Fe^{3+} iona

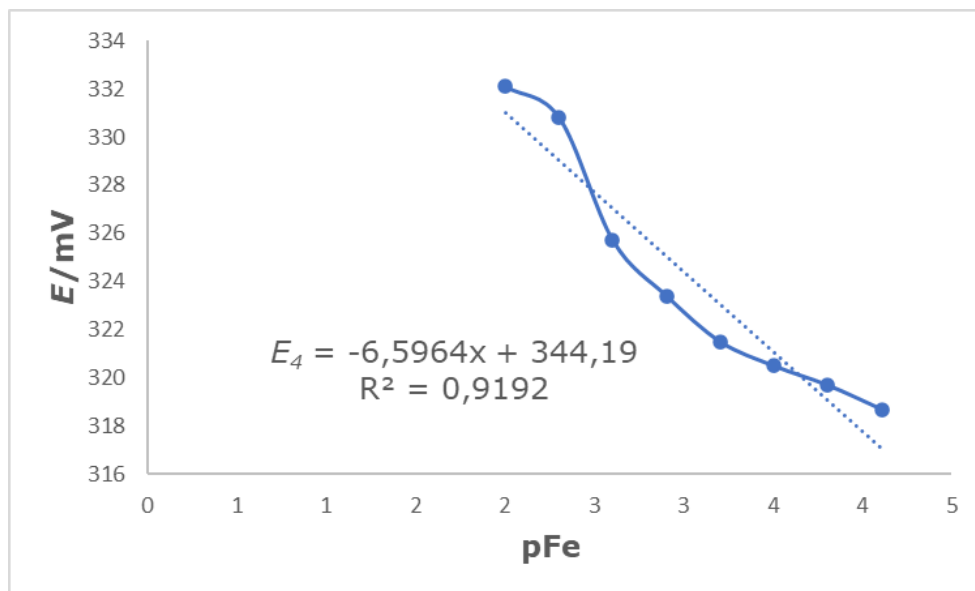
- Membrana PNF 2

U tablici 6 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 2.

Tablica 6. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 1,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_4/mV
0,01	2	332,1
0,005	2,30103	330,8
0,0025	2,60206	325,7
0,00125	2,90309	323,4
0,000625	3,20412	321,5
0,000313	3,50515	320,5
0,000156	3,80618	319,7
7,81E-05	4,10721	318,7

Slika 20 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 20. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 2 o koncentraciji Fe^{3+} iona

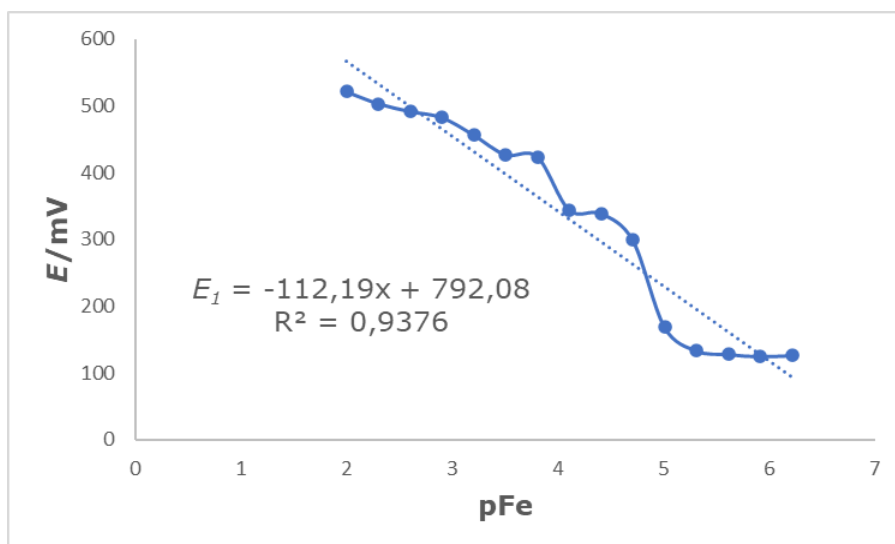
- Membrana PNF 3

U tablici 7 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 3.

Tablica 7. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_I/mV
0,01	2	521,2
0,005	2,30103	503,4
0,0025	2,60206	491,7
0,00125	2,90309	482,6
0,000625	3,20412	456,4
0,000313	3,50515	426,9
0,000156	3,80618	423,9
7,81E-05	4,10721	344,2
3,91E-05	4,40824	339
1,95E-05	4,70927	298,9
9,77E-06	5,0103	168,7
4,88E-06	5,31133	133,3
2,44E-06	5,61236	127,9
1,22E-06	5,91339	124,7
6,1E-07	6,21442	126,3

Slika 21 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 21. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 3 o koncentraciji Fe^{3+} iona

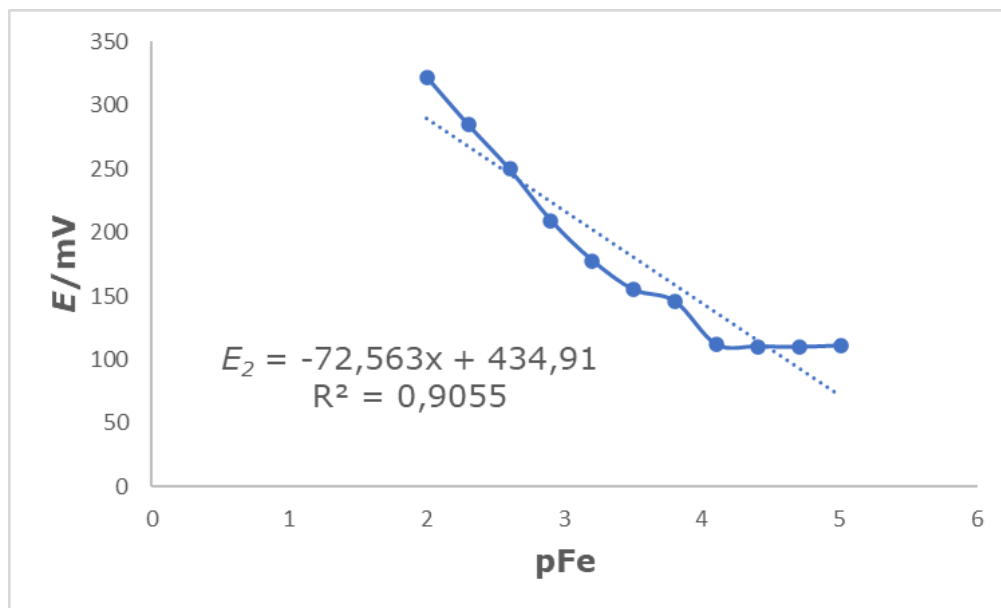
- Membrana PNF 3

U tablici 8 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 3.

Tablica 8. Promjena koncentracije i rezlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 1,00$.

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_2/mV
0,01	2	322,1
0,005	2,30103	284,6
0,0025	2,60206	249,7
0,00125	2,90309	209,3
0,000625	3,20412	177,9
0,000313	3,50515	154,8
0,000156	3,80618	145,6
7,81E-05	4,10721	111,7
3,91E-05	4,40824	110,1
1,95E-05	4,70927	109,6
9,77E-06	5,0103	110,8

Slika 22 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 22. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 3 o koncentraciji Fe^{3+} iona

2.2.3. Testiranje elektroda na odziv prema Fe^{3+} ionima pri pH = 1,00 u otopini $Fe(NO_3)_3$

- Membrana PNF 4

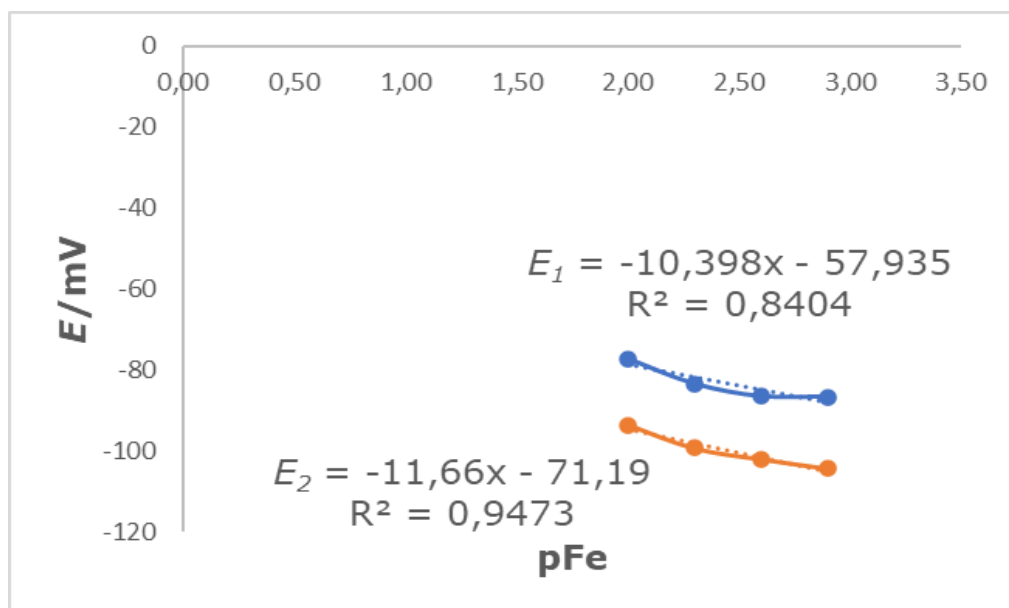
U tablici 9 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 4.

Tablica 9. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/Mv	E_2/mV
0,01	2,00	-77,2	-93,5
0,005	2,30	-83,4	-99,3
0,0025	2,60	-86,5	-102
0,00125	2,90	-86,6	-104,3

Nakon ova dva mjerenja, isto je prekinuto te je membrana ispolirana. Dobiveni rezultati su prikazani u nastavku.

Slika 23 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 23. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

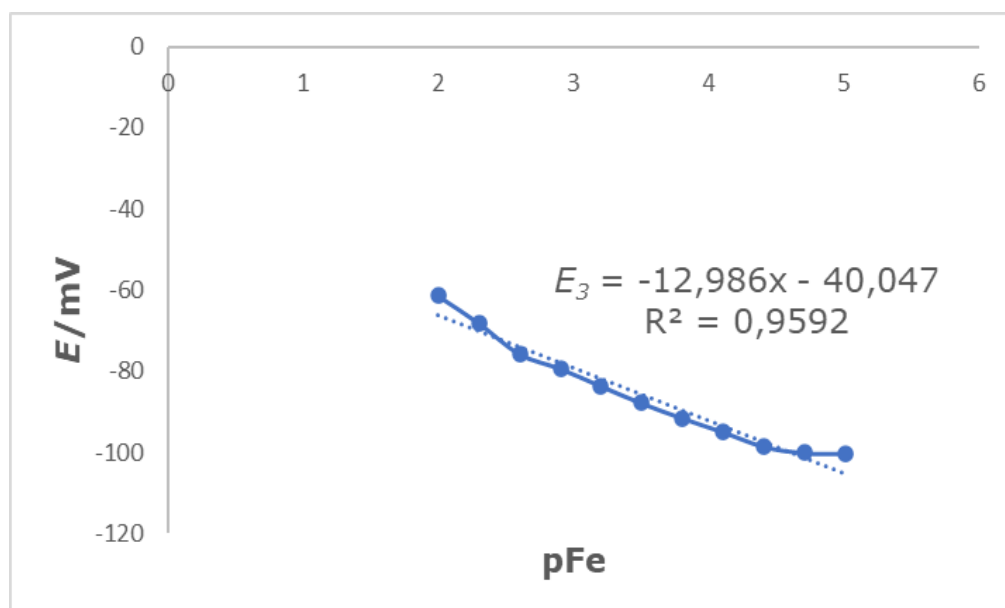
- Membrana PNF 4

U tablici 10 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 4.

Tablica 10. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 1,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_3/mV
0,01	2,00	-61,4
0,005	2,30	-68,1
0,0025	2,60	-75,7
0,00125	2,90	-79,3
0,000625	3,20	-83,6
0,000313	3,51	-87,8
0,000156	3,81	-91,5
7,81E-05	4,11	-94,9
3,91E-05	4,41	-98,5
1,95E-05	4,71	-100,1
9,77E-06	5,01	-100,3

Slika 24 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 24. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

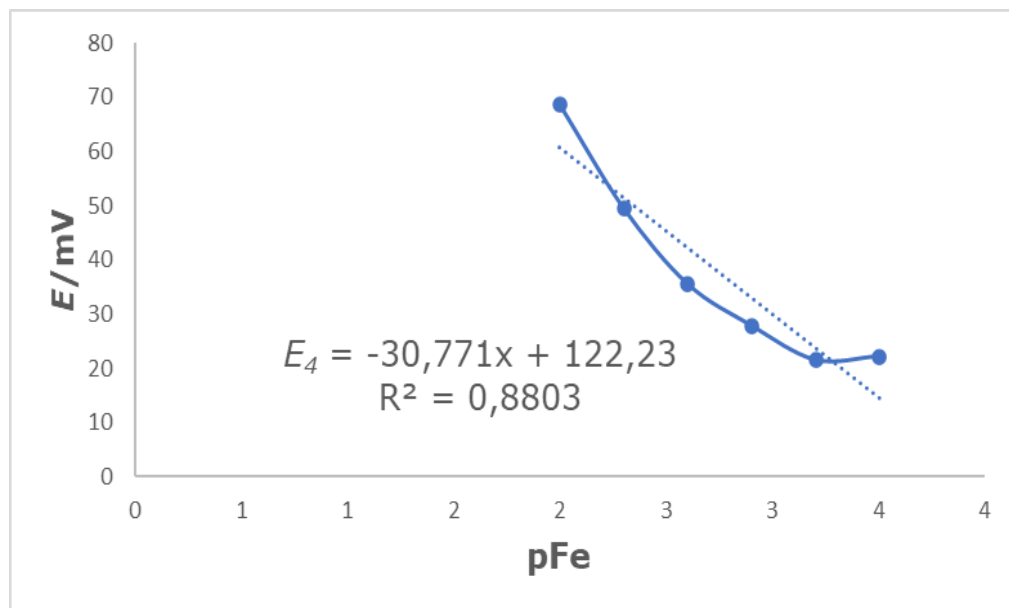
- Membrana PNF 4

U tablici 11 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 4.

Tablica 11. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_4/mV
0,01	2,00	68,7
0,005	2,30	49,5
0,0025	2,60	35,5
0,00125	2,90	27,8
0,000625	3,20	21,5
0,000313	3,51	22,2

Slika 25 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 25. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

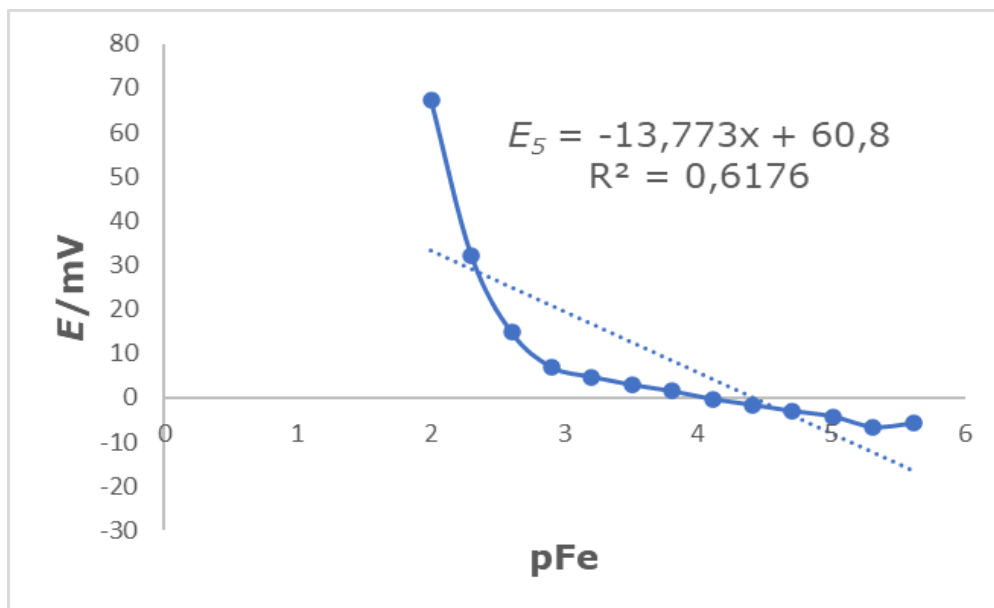
- Membrana PNF 4

U tablici 12 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 4.

Tablica 12. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_s/mV
0,01	2,00	67,3
0,005	2,30	32,3
0,0025	2,60	14,8
0,00125	2,90	6,9
0,000625	3,20	4,7
0,000313	3,51	2,9
0,000156	3,81	1,5
7,81E-05	4,11	-0,3
3,91E-05	4,41	-1,6
1,95E-05	4,71	-3
9,77E-06	5,01	-4,2
4,88E-06	5,31	-6,6
2,44E-06	5,61	-5,8

Slika 26 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 26. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

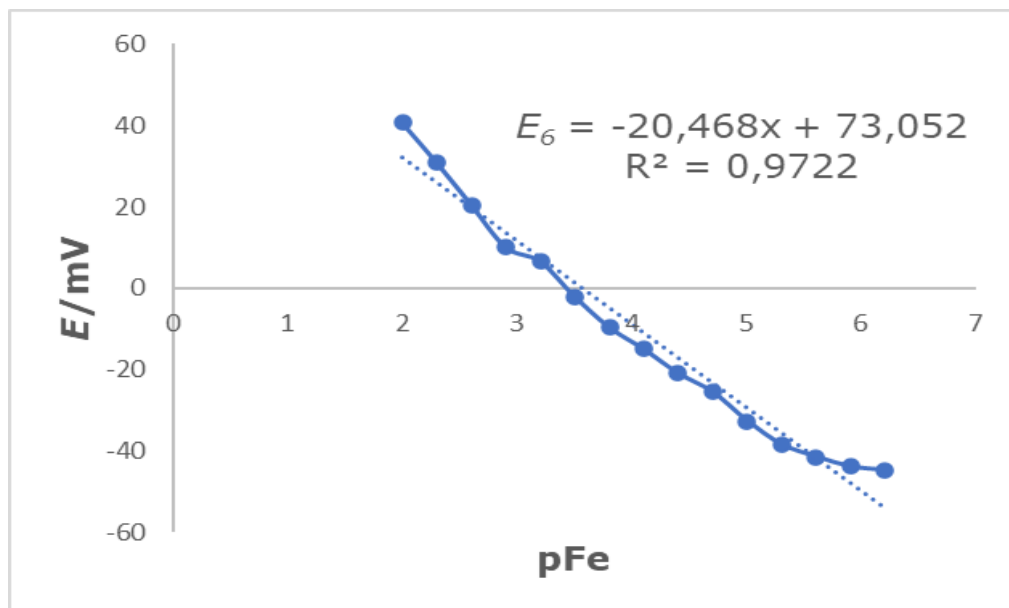
- Membrana PNF 4

U tablici 13 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 4.

Tablica 13. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00.

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_0/mV
0,01	2,00	40,7
0,005	2,30	30,9
0,0025	2,60	20,5
0,00125	2,90	10,1
0,000625	3,20	6,6
0,000313	3,51	-2,1
0,000156	3,81	-9,6
7,81E-05	4,11	-15
3,91E-05	4,41	-20,9
1,95E-05	4,71	-25,5
9,77E-06	5,01	-32,6
4,88E-06	5,31	-38,4
2,44E-06	5,61	-41,4
1,22E-06	5,91	-43,8
6,1E-07	6,21	-44,7

Slika 27 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 27. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

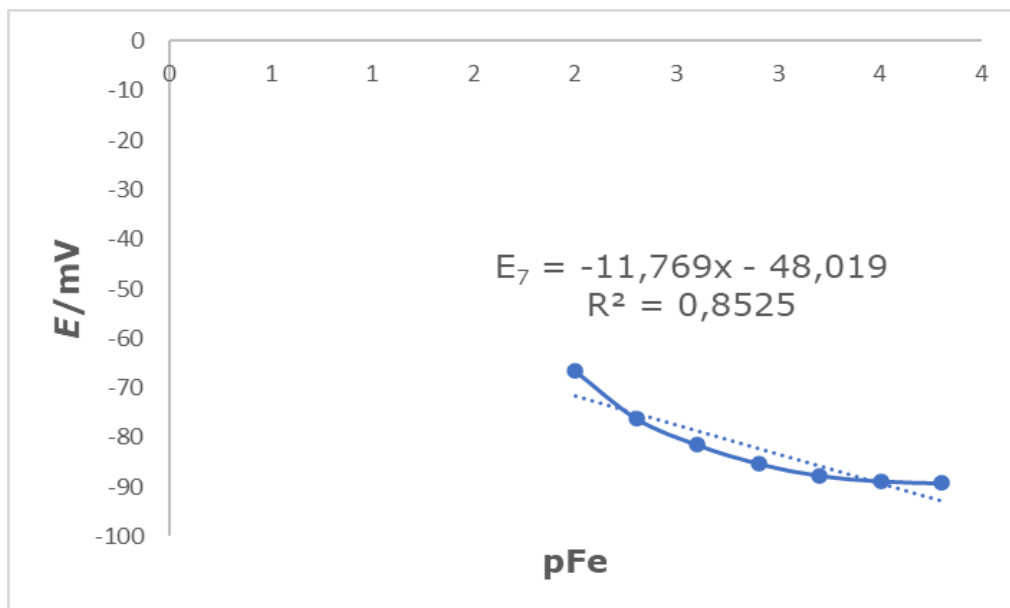
- Membrana PNF 4

U tablici 14 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 4.

Tablica 14. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_7/mV
0,01	2,00	-66,6
0,005	2,30	-76,2
0,0025	2,60	-81,5
0,00125	2,90	-85,3
0,000625	3,20	-87,7
0,000313	3,51	-88,8
0,000156	3,81	-89,2

Slika 28 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 28. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

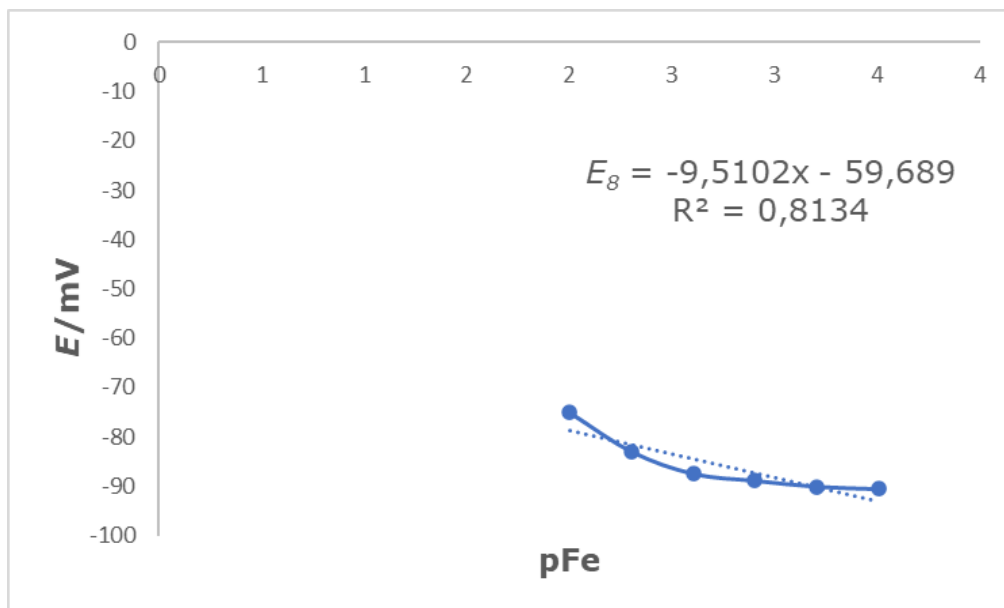
- Membrana PNF 4

U tablici 15 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 4.

Tablica 15. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 1,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_8/mV
0,01	2,00	-75,1
0,005	2,30	-83
0,0025	2,60	-87,5
0,00125	2,90	-88,9
0,000625	3,20	-90,1
0,000313	3,51	-90,6

Slika 29 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 29. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

- Membrana PNF 5

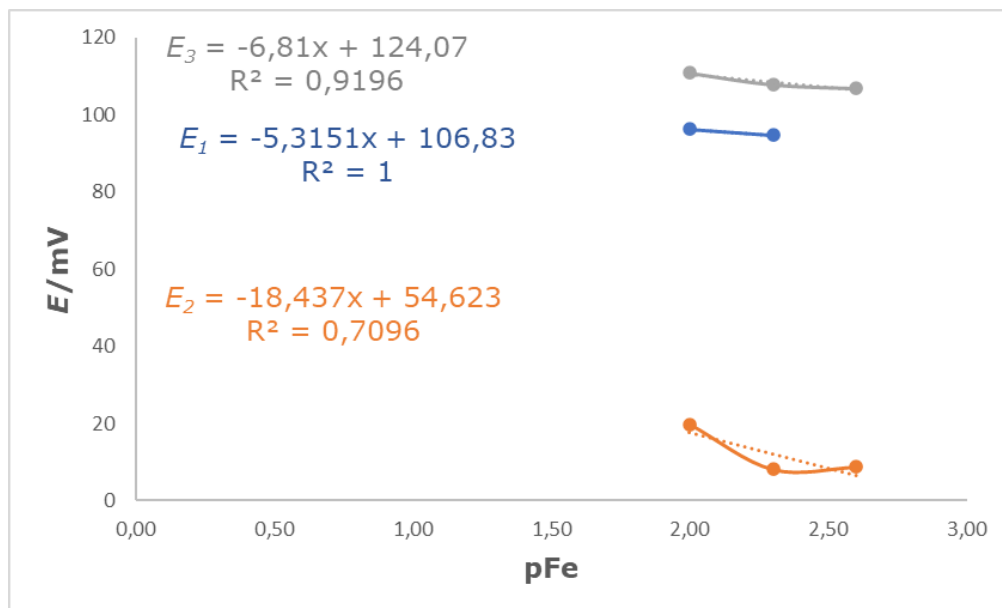
U tablici 16 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 5.

Tablica 16. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 1,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/mV	E_2/mV	E_3/mV
0,01	2	96,2	19,8	110,8
0,005	2,30103	94,6	8,1	107,7
0,0025	2,60206	/	8,7	106,7

Nakon ova tri mjerenja, isto je prekinuto te je membrana ispolirana. Dobiveni rezultati su prikazani u nastavku.

Slika 30 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 30. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 5 o koncentraciji Fe^{3+} iona

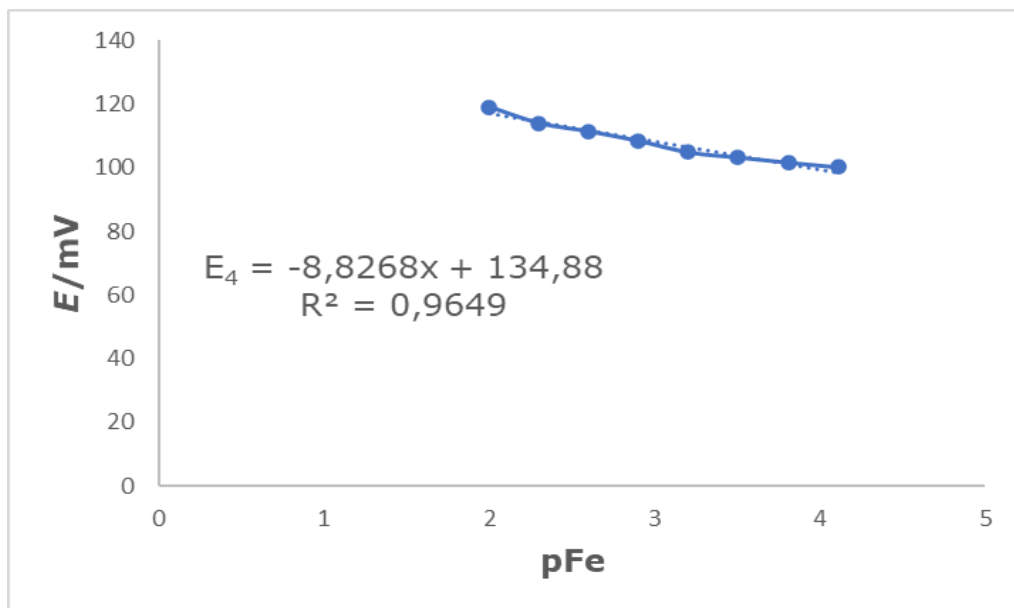
- Membrana PNF 5

U tablici 17 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 5.

Tablica 17. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_4/mV
0,01	2	119,2
0,005	2,30103	114,1
0,0025	2,60206	111,5
0,00125	2,90309	108,5
0,000625	3,20412	104,9
0,000313	3,50515	103,3
0,000156	3,80618	101,7
7,81E-05	4,10721	100,2

Slika 31 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 31. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 5 o koncentraciji Fe^{3+} iona

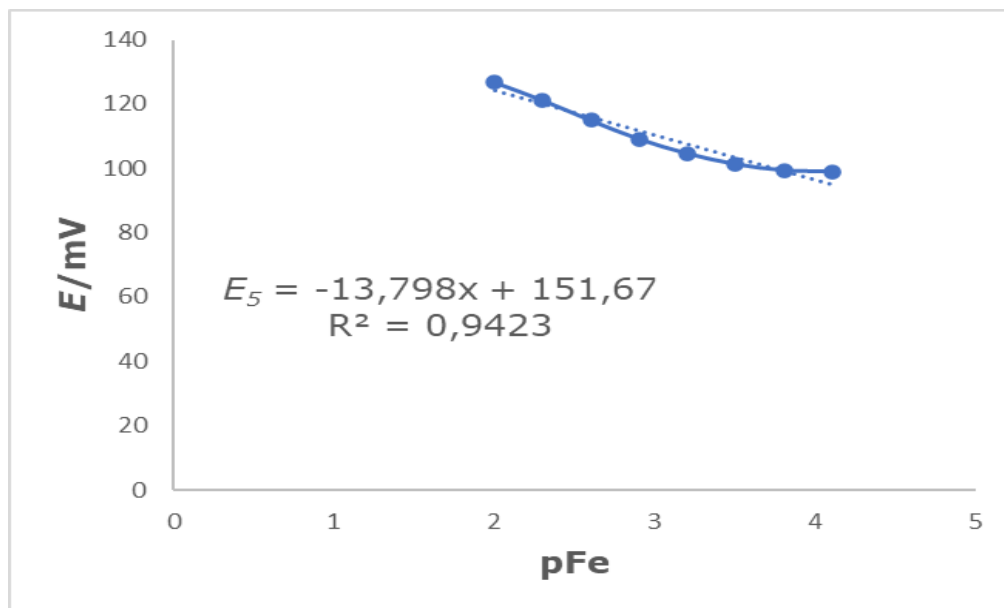
- Membrana PNF 5

U tablici 18 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 5.

Tablica 18. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 1,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_5/mV
0,01	2	126,8
0,005	2,30103	121,2
0,0025	2,60206	114,9
0,00125	2,90309	109,1
0,000625	3,20412	104,6
0,000313	3,50515	101,3
0,000156	3,80618	99,4
7,81E-05	4,10721	99

Slika 32 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 32. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 5 o koncentraciji Fe^{3+} iona

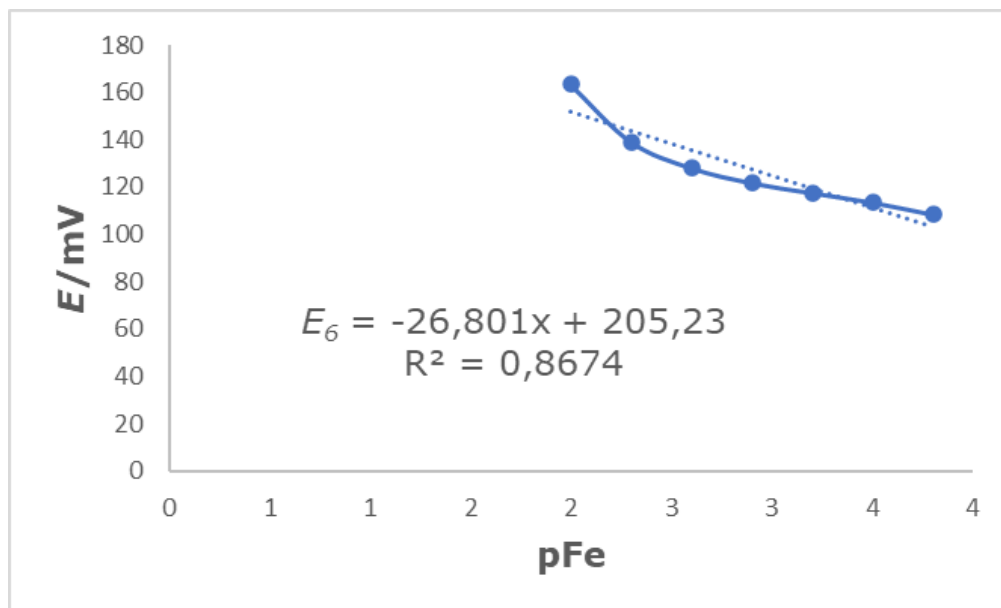
- Membrana PNF 5

U tablici 19 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 5.

Tablica 19. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_6/mV
0,01	2	163,3
0,005	2,30103	139,1
0,0025	2,60206	128,1
0,00125	2,90309	121,8
0,000625	3,20412	117,6
0,000313	3,50515	113,6
0,000156	3,80618	108,5

Slika 33 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 33. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 5 o koncentraciji Fe^{3+} iona

- Membrana PNF 6

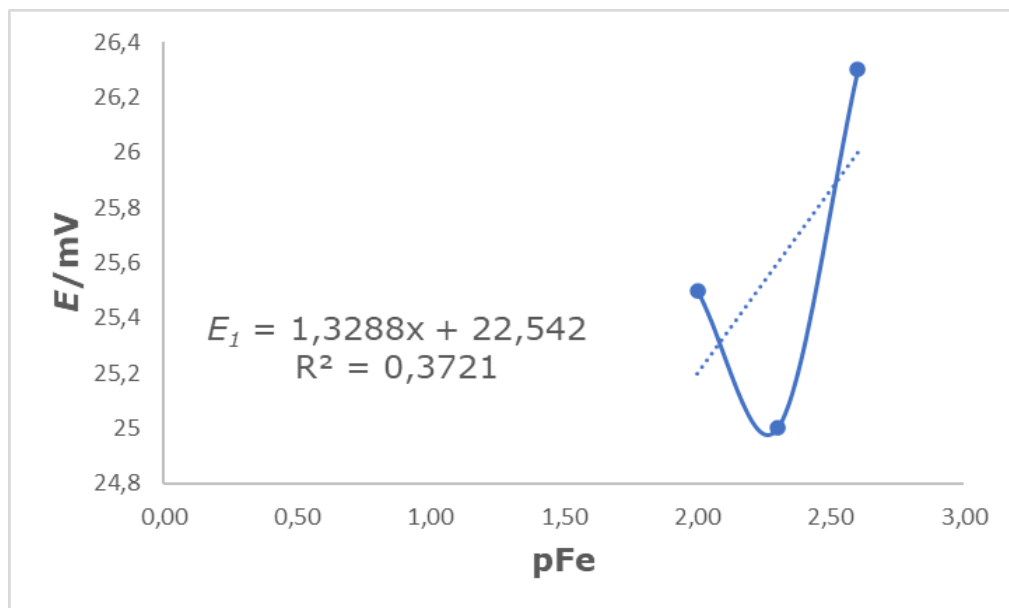
U tablici 20 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 6.

Tablica 20. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 1,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/mV
0,01	2	25,5
0,005	2,30103	25
0,0025	2,60206	26,3

Nakon mjerenja, isto je prekinuto te je membrana stavljena na kondicioniranje. Dobiveni rezultati su prikazani u nastavku.

Slika 34 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 34. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 6 o koncentraciji Fe^{3+} iona

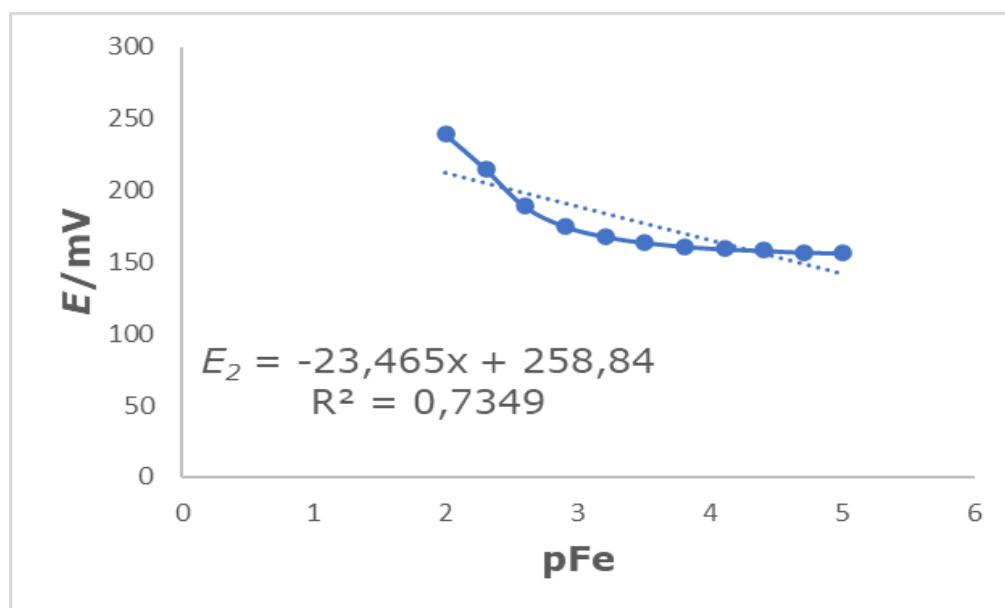
- Membrana PNF 6

U tablici 21 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 6.

Tablica 21. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 1,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_2/mV
0,01	2	239,2
0,005	2,30103	215,3
0,0025	2,60206	188,8
0,00125	2,90309	175,2
0,000625	3,20412	168
0,000313	3,50515	163,9
0,000156	3,80618	161
7,81E-05	4,10721	159,3
3,91E-05	4,40824	158,3
1,95E-05	4,70927	157
9,77E-06	5,0103	156,5

Slika 35 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 35. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 6 o koncentraciji Fe^{3+} iona

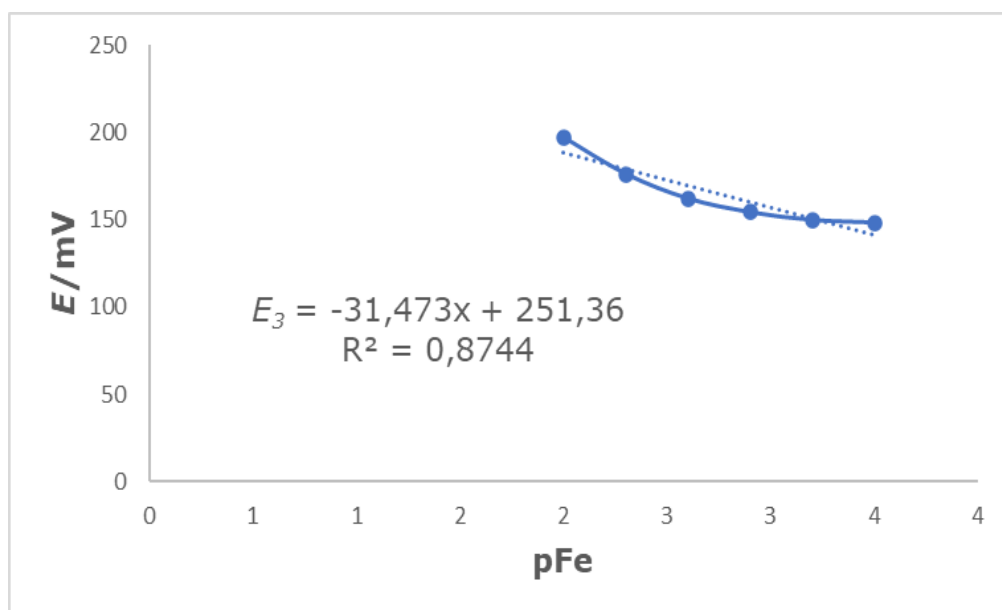
- Membrana PNF 6

U tablici 22 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 6.

Tablica 22. Promjena koncentracije i elektrodnog potencijala prilikom testiranja membrane pri $\text{pH} = 1,00$

$c(\text{Fe}^{3+})/\text{M}$	pFe	E_3/mV
0,01	2	197,3
0,005	2,30103	176,3
0,0025	2,60206	162,2
0,00125	2,90309	154,3
0,000625	3,20412	149,9
0,000313	3,50515	148,4

Slika 36 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 36. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 6 o koncentraciji Fe^{3+} iona

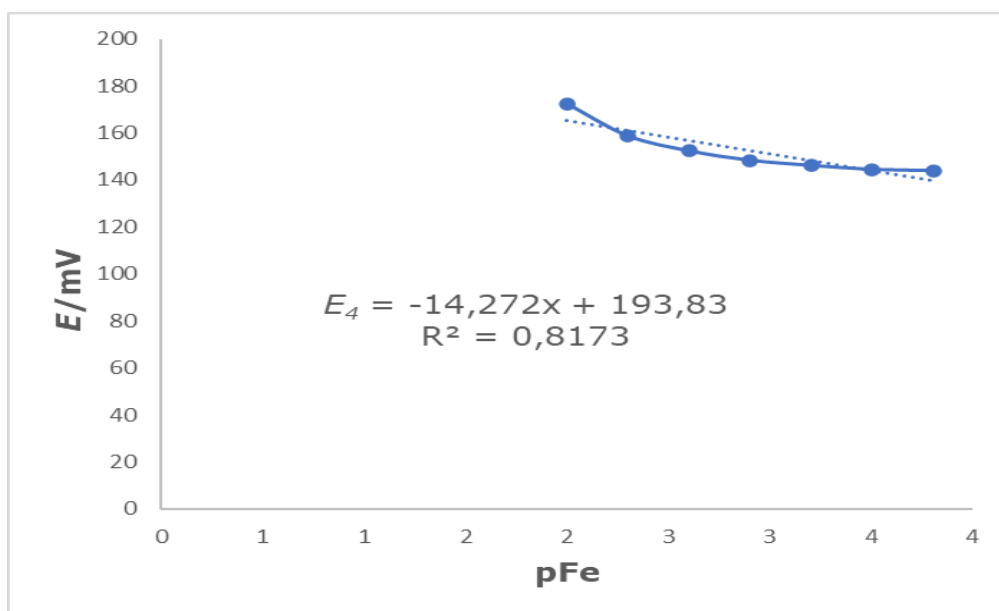
- Membrana PNF 6

U tablici 23 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 6.

Tablica 23. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_4/mV
0,01	2	172,5
0,005	2,30103	158,8
0,0025	2,60206	152,4
0,00125	2,90309	148,4
0,000625	3,20412	146,2
0,000313	3,50515	144,5
0,000156	3,80618	144

Slika 37 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 37. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 6 o koncentraciji Fe^{3+} iona

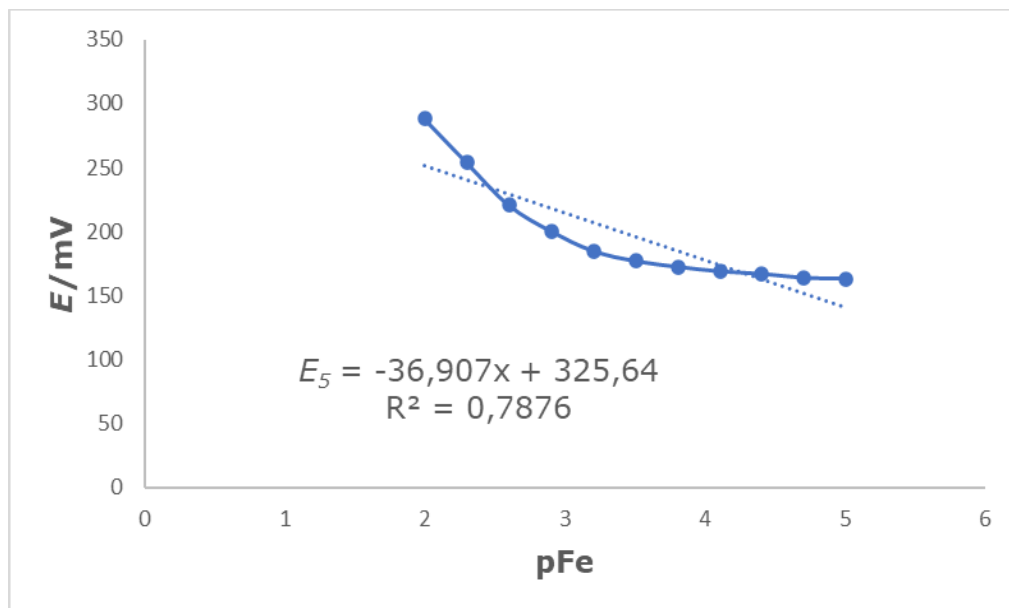
- Membrana PNF 6

U tablici 24 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 6.

Tablica 24. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 1,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_5/mV
0,01	2	288,2
0,005	2,30103	253,9
0,0025	2,60206	220,5
0,00125	2,90309	200,1
0,000625	3,20412	184,7
0,000313	3,50515	176,8
0,000156	3,80618	172,3
7,81E-05	4,10721	168,8
3,91E-05	4,40824	166,9
1,95E-05	4,70927	163,7
9,77E-06	5,0103	163,1

Slika 38 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 38. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 6 o koncentraciji Fe^{3+} iona

2.2.4. Testiranje elektroda na odziv prema Fe^{3+} ionima pri pH = 5,00 u acetatnom puferu

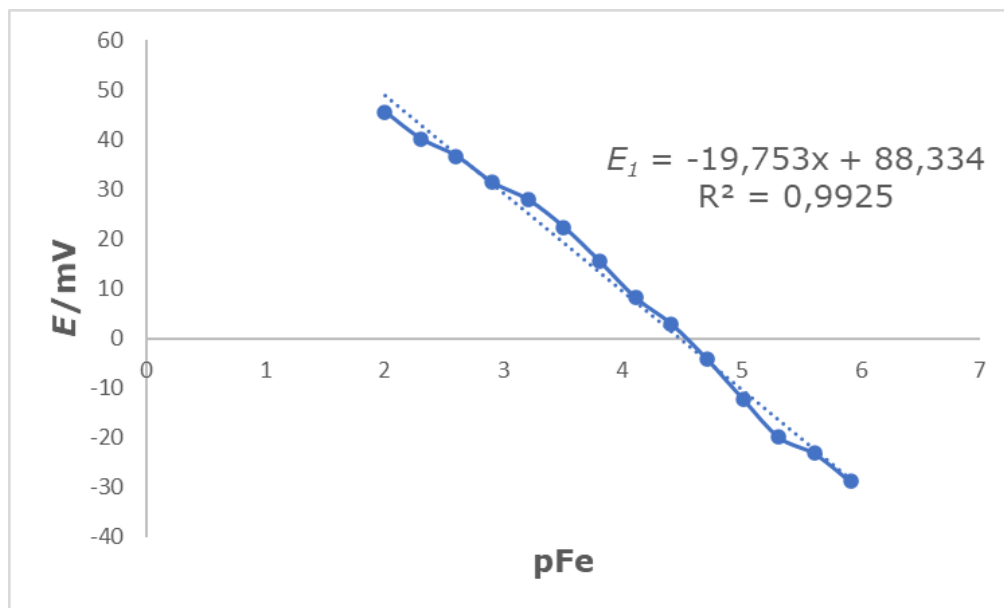
- Membrana PNF 1

U tablici 25 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1.

Tablica 25. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 5,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_I/mV
0,01	2	45,6
0,005	2,30103	40,2
0,0025	2,60206	36,7
0,00125	2,90309	31,4
0,000625	3,20412	27,9
0,000313	3,50515	22,4
0,000156	3,80618	15,5
7,81E-05	4,10721	8,2
3,91E-05	4,40824	2,9
1,95E-05	4,70927	-4,2
9,77E-06	5,0103	-12,2
4,88E-06	5,31133	-19,9
2,44E-06	5,61236	-23,2
1,22E-06	5,91339	-28,8

Slika 39 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 39. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

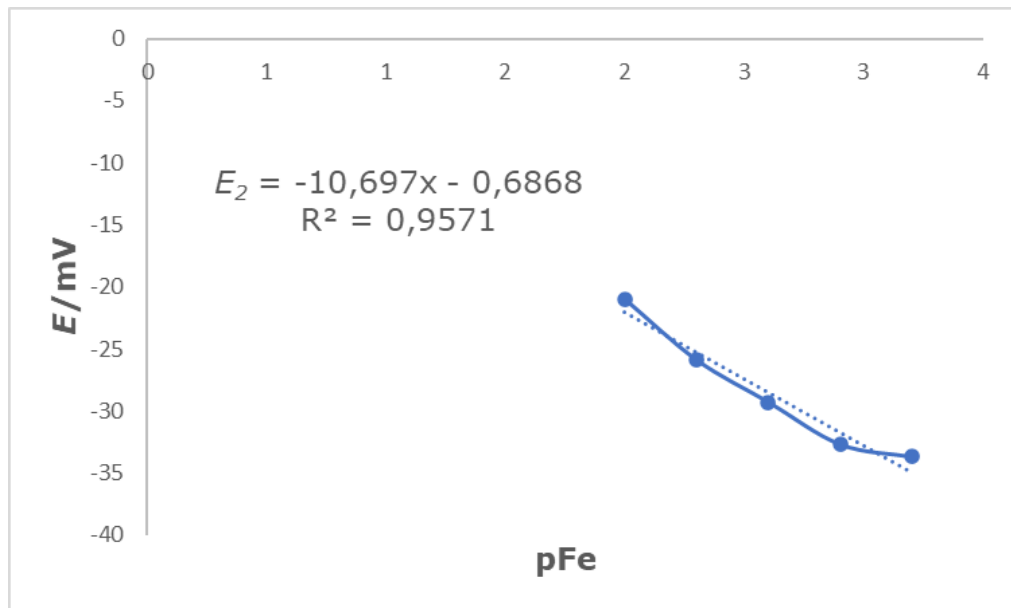
- Membrana PNF 1

U tablici 26 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1.

Tablica 26. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 5,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_2/mV
0,01	2	-21
0,005	2,30103	-25,9
0,0025	2,60206	-29,3
0,00125	2,90309	-32,7
0,000625	3,20412	-33,7

Slika 40 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 40. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

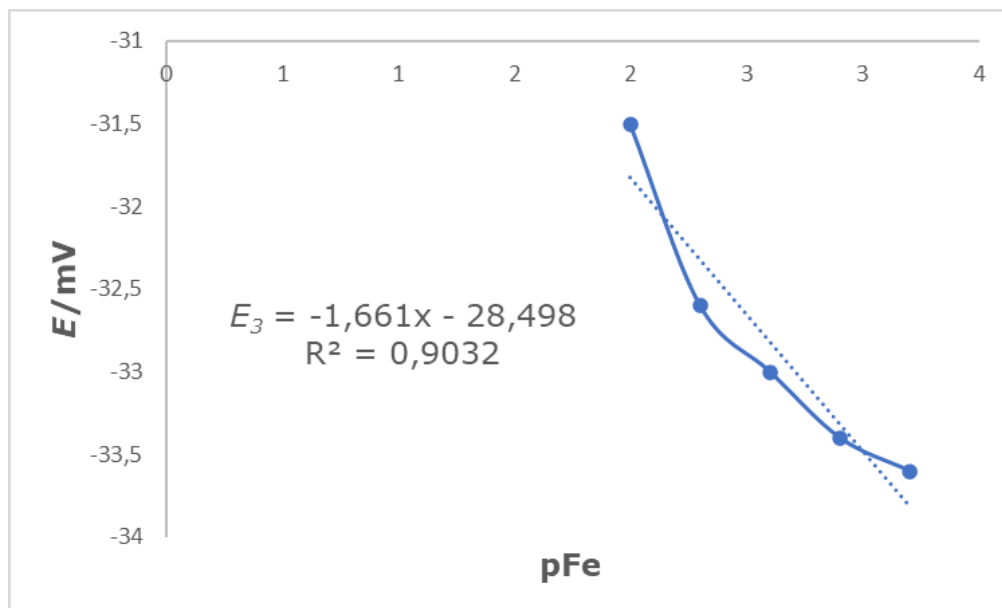
- Membrana PNF 1

U tablici 27 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1.

Tablica 27. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 5,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_3/mV
0,01	2	-31,5
0,005	2,30103	-32,6
0,0025	2,60206	-33
0,00125	2,90309	-33,4
0,000625	3,20412	-33,6

Slika 41 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 41. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

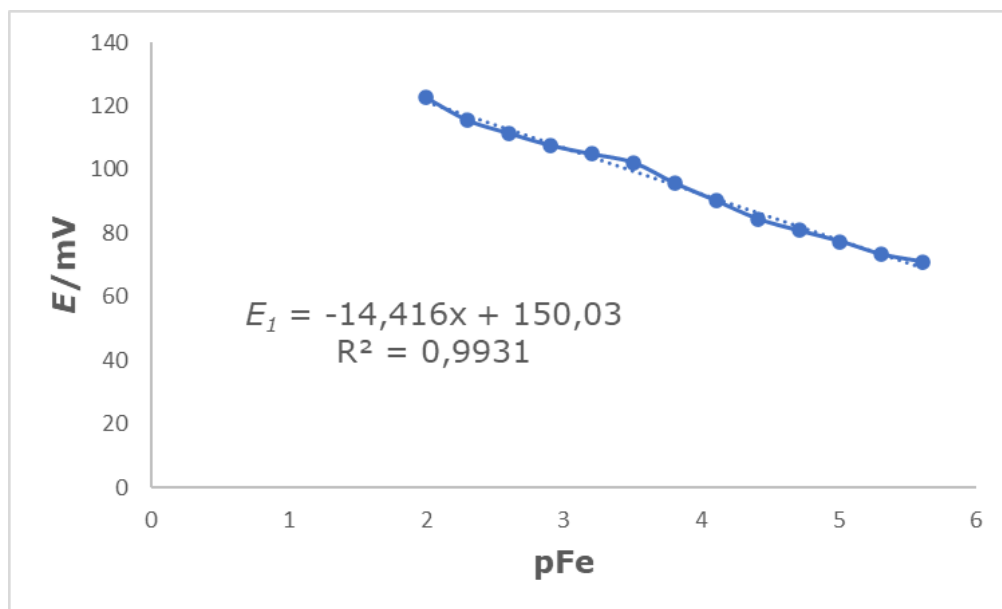
- Membrana PNF 1 provjera u ICP standardu pri $pH = 5,00$, acetatni pufer + KNO_3

U tablici 28 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1 u ICP standardu.

Tablica 28. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 5,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/mV
0,01	2	122,6
0,005	2,30103	115,5
0,0025	2,60206	111,4
0,00125	2,90309	107,6
0,000625	3,20412	104,9
0,000313	3,50515	102,2
0,000156	3,80618	95,7
7,81E-05	4,10721	90,2
3,91E-05	4,40824	84,5
1,95E-05	4,70927	80,8
9,77E-06	5,0103	77,4
4,88E-06	5,31133	73,3
2,44E-06	5,61236	71

Slika 42 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 42. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

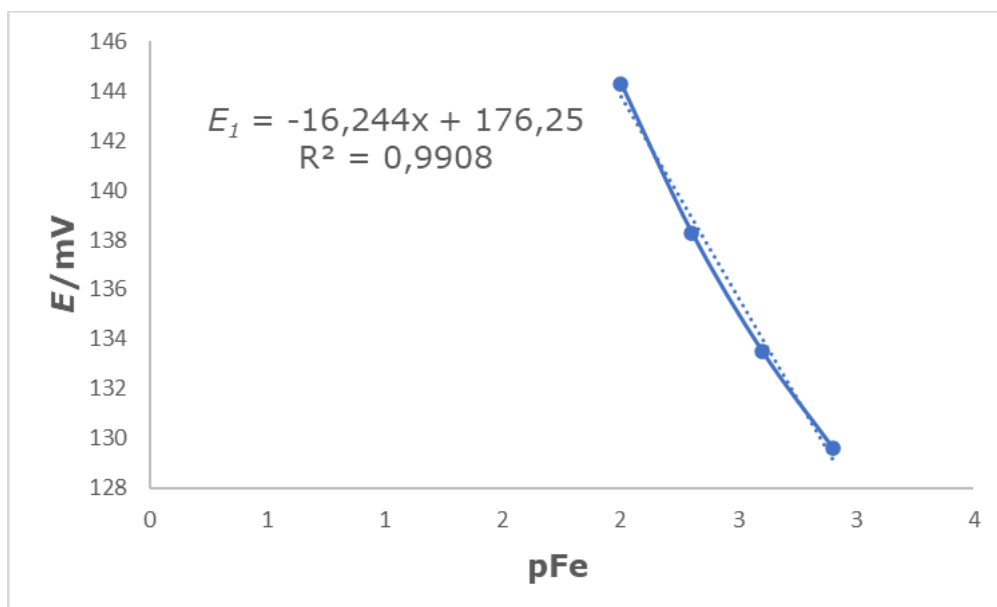
- Membrana PNF 1 provjera u ICP standardu pri $pH = 5,00$, acetatni pufer + KNO_3

U tablici 29 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1 u ICP standardu.

Tablica 29. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 5,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	$E_I(\text{polirana})/mV$
0,01	2	144,3
0,005	2,30103	138,3
0,0025	2,60206	133,5
0,00125	2,90309	129,6
0,000625	3,20412	127,6

Slika 43 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 43. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

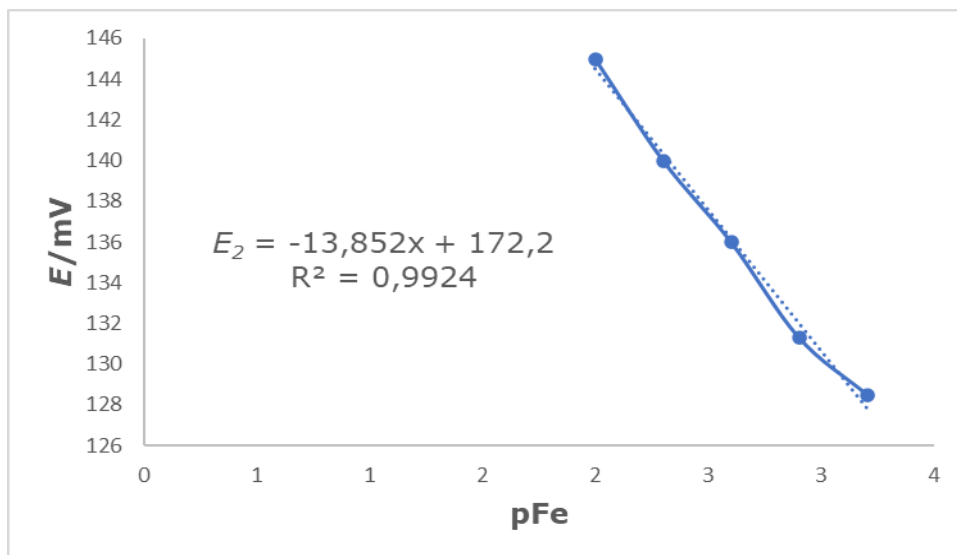
- Membrana PNF 1 provjera u ICP standardu pri $\text{pH} = 5,00$, acetatni pufer + KNO_3

U tablici 30 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1 u ICP standardu.

Tablica 30. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $\text{pH} = 5,00$

$c(\text{Fe}^{3+})/\text{M}$	pFe	$E_1(\text{polirana } 18.5)/\text{mV}$	$E_2(\text{polirana})/\text{mV}$
0,01	2	144,3	145
0,005	2,30103	138,3	140
0,0025	2,60206	133,5	136
0,00125	2,90309	129,6	131,3
0,000625	3,20412	127,6	128,5

Slika 44 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 44. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

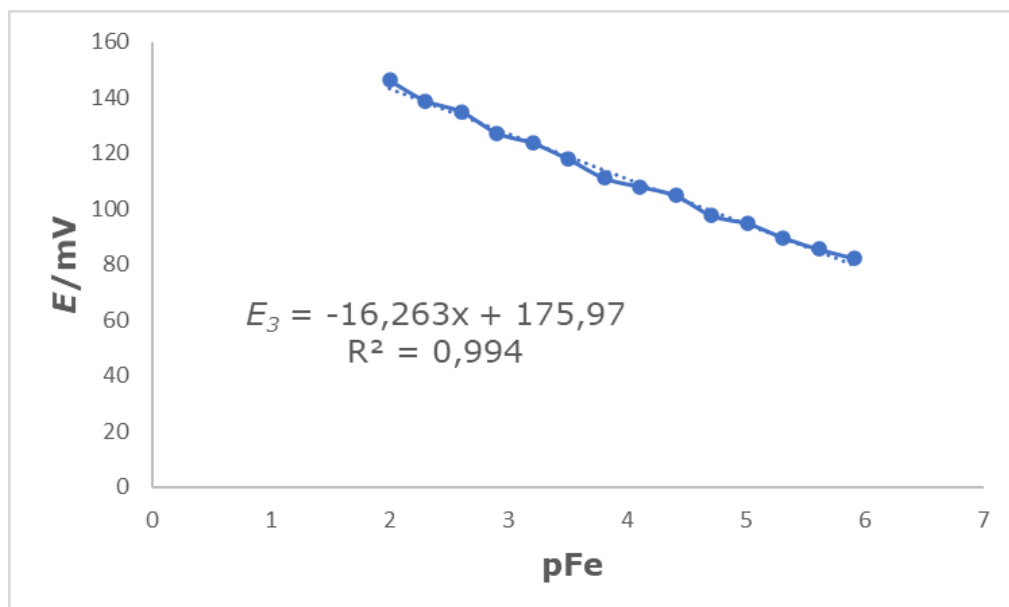
- Membrana PNF 1 provjera u ICP standardu pri $\text{pH} = 5,00$, acetatni pufer + KNO_3

U tablici 31 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 1 u ICP standardu.

Tablica 31. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $\text{pH} = 5,00$

$c(\text{Fe}^{3+})/\text{M}$	pFe	$E_3(\text{polirana})/\text{mV}$
0,01	2	146,2
0,005	2,30103	138,9
0,0025	2,60206	135
0,00125	2,90309	127,3
0,000625	3,20412	123,7
0,000313	3,50515	117,9
0,000156	3,80618	111,1
7,81E-05	4,10721	108
3,91E-05	4,40824	104,8
1,95E-05	4,70927	97,6
9,77E-06	5,0103	94,8
4,88E-06	5,31133	89,7
2,44E-06	5,61236	85,5
1,22E-06	5,91339	82,2

Slika 45 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 45. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 1 o koncentraciji Fe^{3+} iona

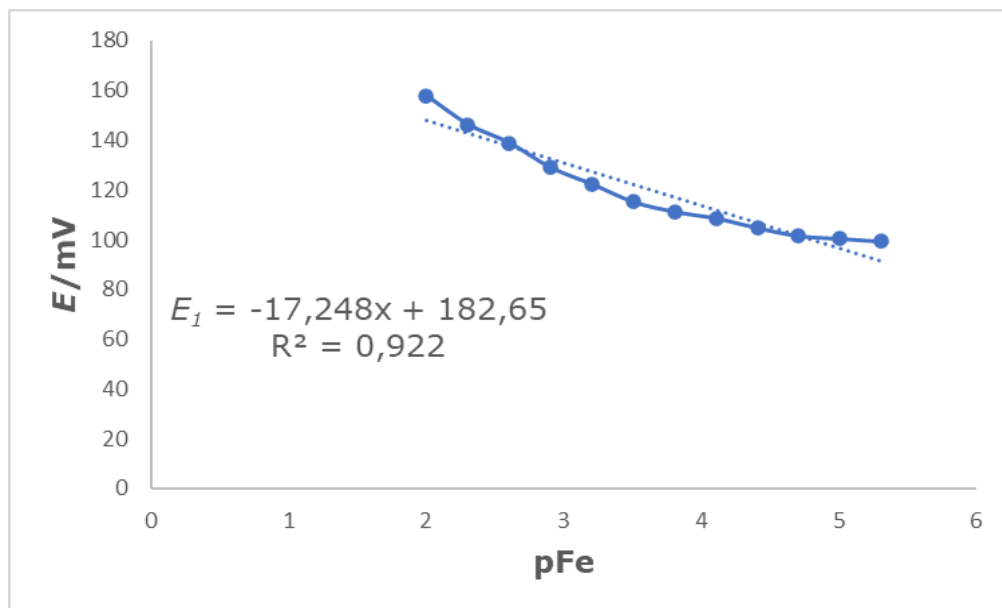
- Membrana PNF 2 provjera u ICP standardu pri pH = 5,00, acetatni pufer + KNO₃

U tablici 32 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 2 u ICP standardu.

Tablica 32. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 5,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/mV
0,01	2	157,8
0,005	2,30103	146,3
0,0025	2,60206	138,9
0,00125	2,90309	129
0,000625	3,20412	122,3
0,000313	3,50515	115,2
0,000156	3,80618	111,2
7,81E-05	4,10721	108,6
3,91E-05	4,40824	104,7
1,95E-05	4,70927	101,5
9,77E-06	5,0103	100,4
4,88E-06	5,31133	99,3

Slika 46 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe³⁺ kationa.



Slika 46. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 2 o koncentraciji Fe^{3+} iona

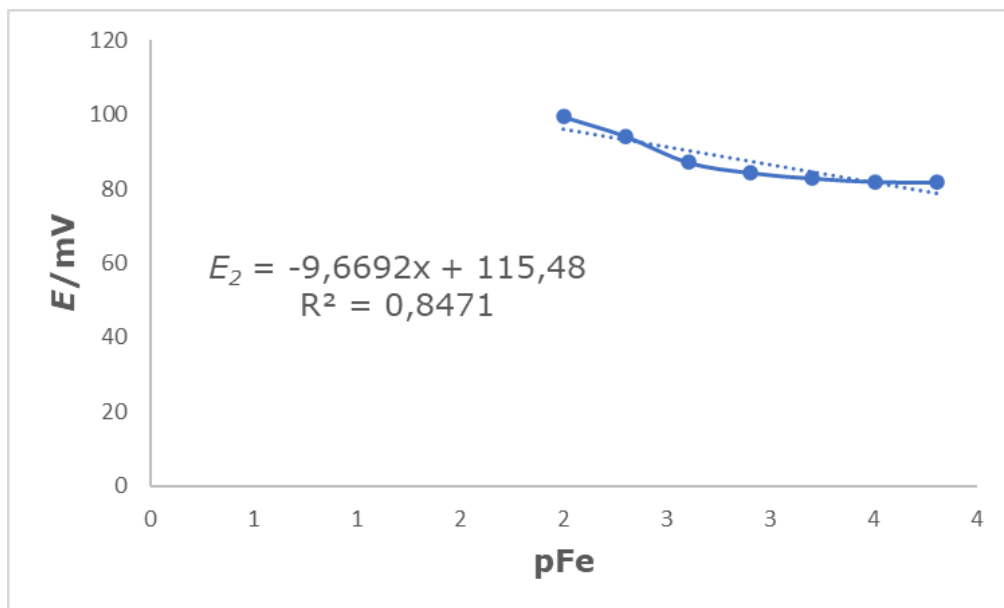
- Membrana PNF 2

U tablici 33 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 2.

Tablica 33. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 5,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_2/mV
0,01	2	99,4
0,005	2,30103	94,2
0,0025	2,60206	87,2
0,00125	2,90309	84,4
0,000625	3,20412	82,9
0,000313	3,50515	82
0,000156	3,80618	81,8

Slika 47 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 47. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 2 o koncentraciji Fe^{3+} iona

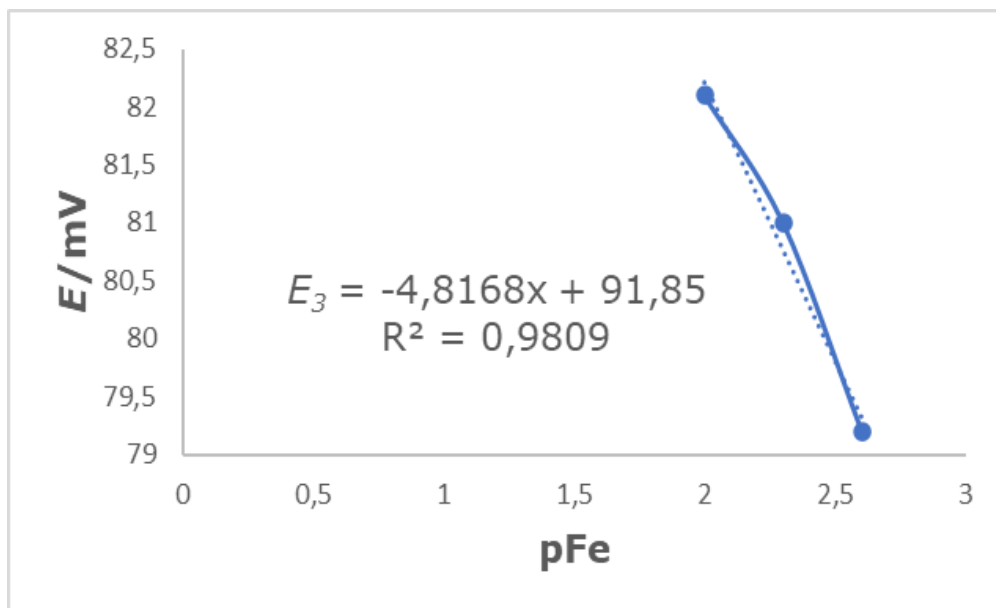
- Membrana PNF 2

U tablici 34 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 2.

Tablica 34. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 5,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_3/mV
0,01	2	82,1
0,005	2,30103	81
0,0025	2,60206	79,2

Slika 48 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 48. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 2 o koncentraciji Fe^{3+} iona

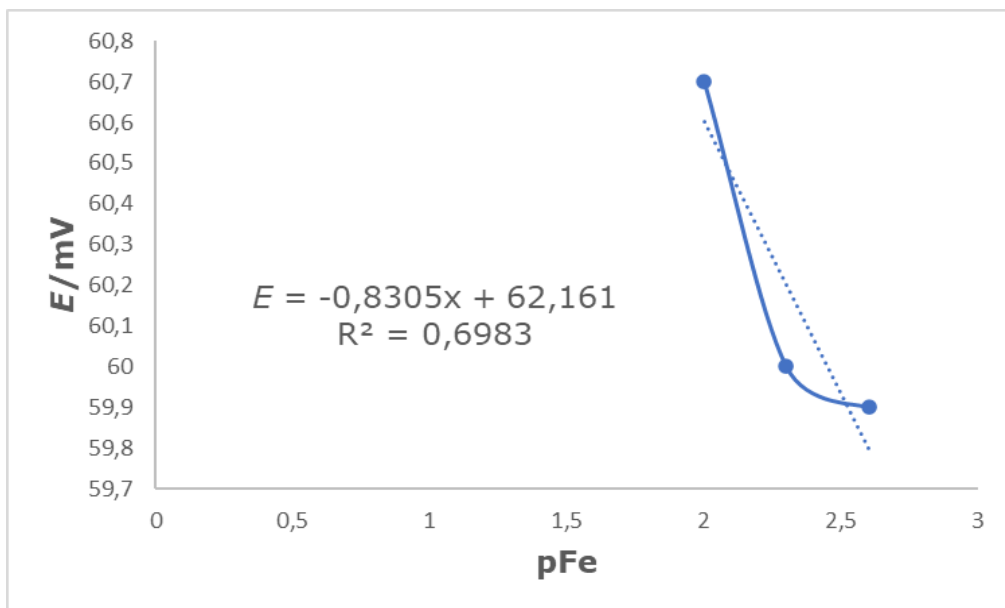
- Membrana PNF 3

U tablici 35 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 3.

Tablica 35. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 5,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/mV
0,01	2	60,7
0,005	2,30103	60
0,0025	2,60206	59,9

Slika 49 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 49. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 3 o koncentraciji Fe^{3+} iona

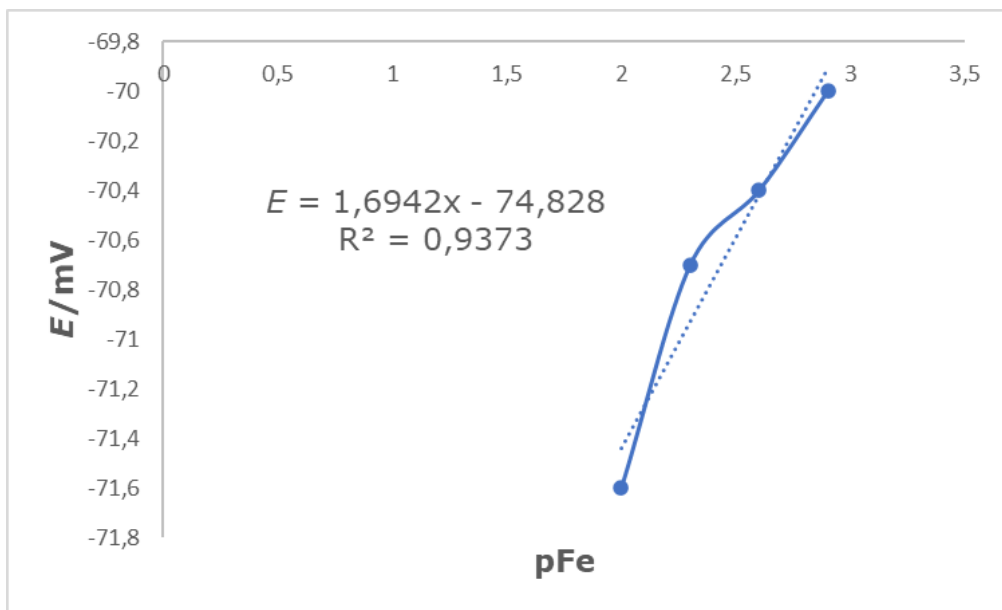
- Membrana PNF 4

U tablici 36 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 4.

Tablica 36. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 5,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/mV
0,01	2	-71,6
0,005	2,30103	-70,7
0,0025	2,60206	-70,4
0,00125	2,90309	-70

Slika 50 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 50. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 4 o koncentraciji Fe^{3+} iona

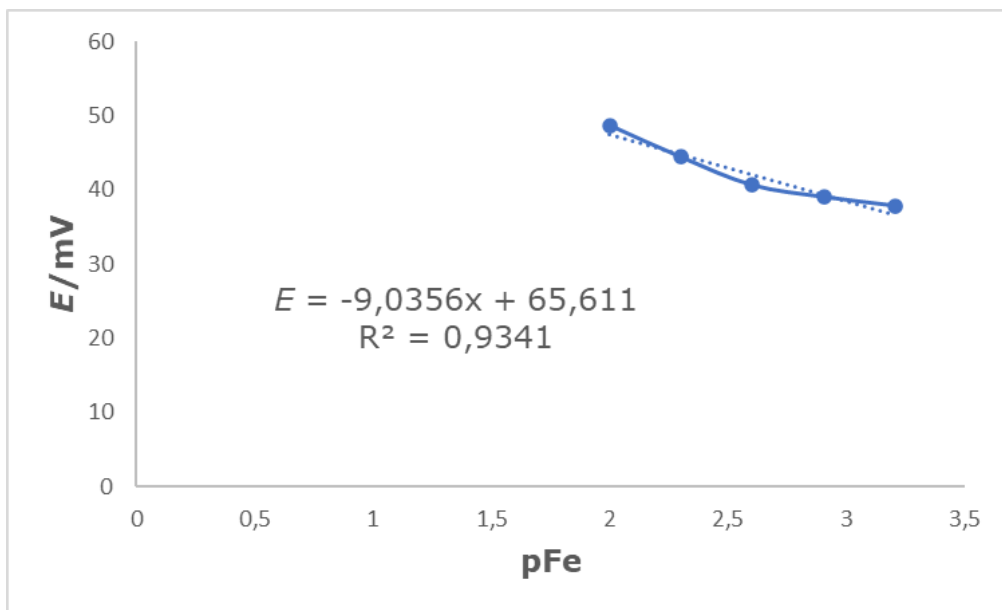
- Membrana PNF 5

U tablici 37 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 5.

Tablica 37. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 5,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/mV
0,01	2	48,7
0,005	2,30103	44,4
0,0025	2,60206	40,6
0,00125	2,90309	39
0,000625	3,20412	37,8

Slika 51 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 51. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 5 o koncentraciji Fe^{3+} iona

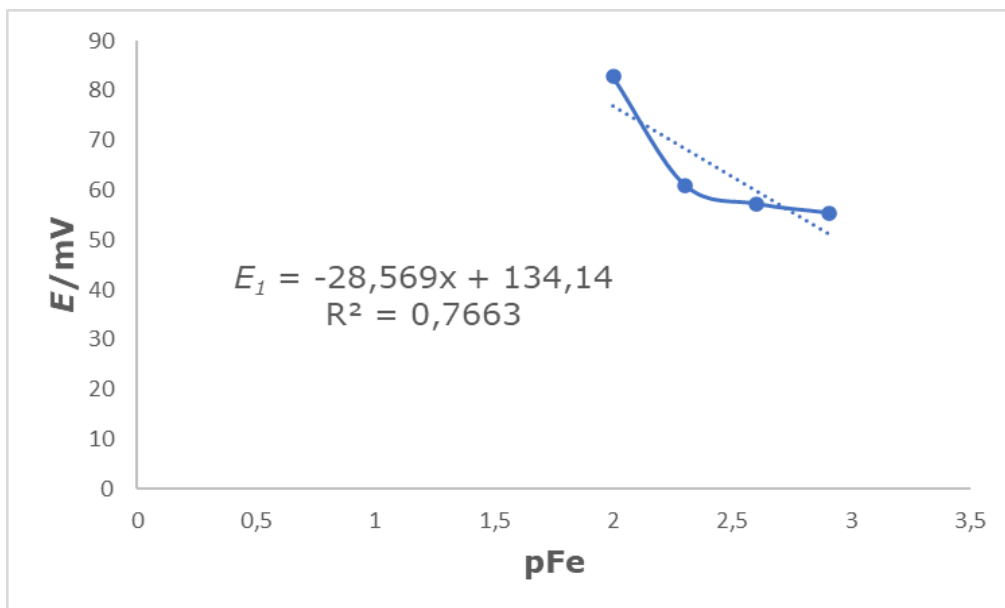
- Membrana PNF 6

U tablici 38 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 6.

Tablica 38. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri pH = 5,00

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_1/mV
0,01	2	82,8
0,005	2,30103	61
0,0025	2,60206	57,2
0,00125	2,90309	55,4

Slika 52 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 52. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 6 o koncentraciji Fe^{3+} iona

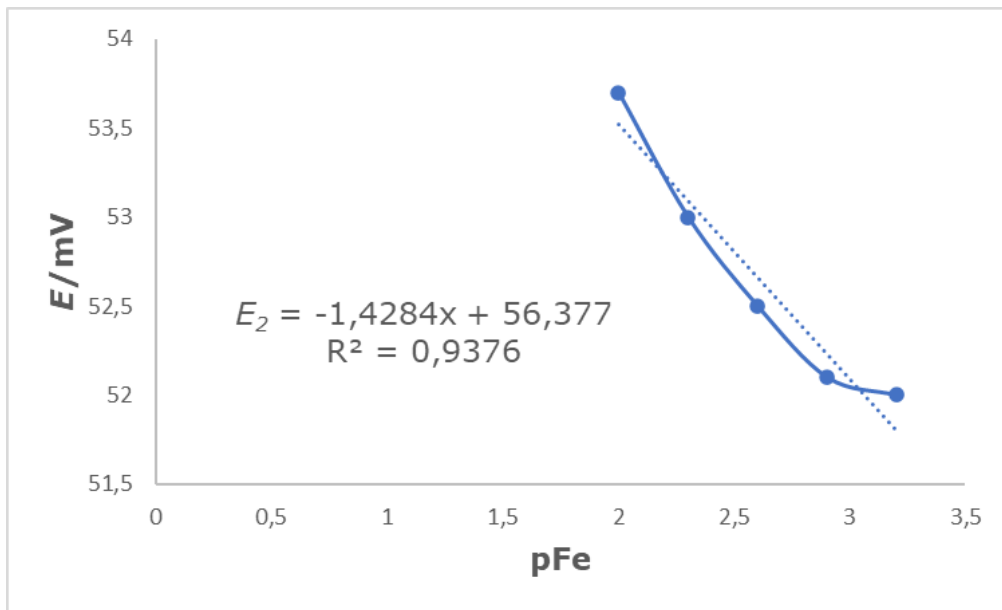
- Membrana PNF 6

U tablici 39 prikazani su eksperimentalno dobiveni rezultati razlike potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije prilikom testiranja membrane PNF 6.

Tablica 39. Promjena koncentracije i razlika potencijala prilikom testiranja membrane pri $pH = 5,00$

$c(Fe^{3+})/M$	pFe	E_2/mV
0,01	2	53,7
0,005	2,30103	53
0,0025	2,60206	52,5
0,00125	2,90309	52,1
0,000625	3,20412	52

Slika 53 prikazuje graf ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe^{3+} kationa.



Slika 53. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane PNF 6 o koncentraciji Fe^{3+} iona

3. RASPRAVA

Osnovni zadatak analitičkog laboratorija je dobivanje brzih, točnih i vjerodostojnih rezultata analize. Zbog toga se neprestano razvijaju nove analitičke metode koristeći dostupne tehnike, odnosno mijenjajući neke parametre postojećih metoda. Samom validacijom ne mogu se previdjeti svi problemi analitičke metode, postupci razvoja i validacije upućuju na one najčešće. Validacija se realizira kroz uspostavljanje ciljeva vezano za karakteristike izvođenja, dobivanje podataka o karakteristikama izvođenja, dokumentiranje validiranog postupka, zaključke o primjenjivosti metode za namijenjenu svrhu.

U ovom radu opisan je razvoj novih potenciometrijskih senzora u svrhu testiranja njihovih odziva na željezove(III) katione u ispitivanoj otopini. Membrane su izrađene od različitog udjela nanočestica hematita i magnetit što značajno utječe na odziv. Eksperimentalni podaci pokazali su da membrane s najmanjim udjelom nanočestica (0,25%) imaju najbolji odziv, za membrane s dodatkom hematita pri pH = 5,00, a za membrane s dodatkom magnetita pri pH = 1,00. Ispitivanjem šest različitih membrana pri pH = 1,00 i pH = 5,00 utvrđeno je da membrane pokazuju slab odziv prema promjeni koncentracije ispitivanih željezovih(III) kationa, jedini izuzetak je membrana PNF 1 pri pH = 5,00 koja pokazuje dobru ponovljivost i poklapa se sa standardom stoga za nju sa sigurnošću možemo reći da je povoljna za dokazivanje željezovih(III) kationa. Dobar odziv pokazala je i membrana PNF 4 pri pH = 1,00 ($R^2=0,9722$) međutim nismo mogli dokazati ponovljivost. PNF 1 senzor stoga je dobar za kvalitativnu analizu, a za kvantitativnu analizu potrebno je provesti dodatne analize. Iz dobivenih rezultata membrana PNF 1 eksperimentalno pokazuje dobar nagib koji smo provjerili u ICP standardu te dokazali dobru ponovljivost te sa sigurnošću potvrdili da pokazuje odziv na željezove(III) katione. Linearno dinamičko područje (LDP) je područje koncentracije analita u kojem signal linearno raste s porastom koncentracije te je za membrane PNF 1 eksperimentalno utvrđeno da je to područje reda veličine 10^{-6} . Za željezove(III) katione, omjer 0,0592/3 daje vrijednost 0,0197 V. Prevođenjem u vrijednost mV dobiva se 19,7 što predstavlja nagib u skladu s Nernstovom jednačinom za trovalentne katione. Eksperimentalno dobiveni nagib PNF 1 senzora je -19,75 mV što je približno idealnoj vrijednosti za trovalentne katione. Podrobniji odgovor što je uzrok nezadovoljavajućem odzivu ostalih membrana bi se mogao dobiti koristeći različite spektroskopske tehnike kao što su pretražni elektronski mikroskop (SEM), rendgenska difrakcija (XRD), mikroskop atomske sile (AFM), infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili pak provođenjem voltametrijskih eksperimenata koji bi poslužili za karakterizaciju reakcija koje se odvijaju na površini membrane. Nabrojane spektroskopske tehnike poslužile bi za kvantitativnu i kvalitativnu karakterizaciju površine membrane. Temeljem tih podataka moglo bi se utvrditi jesu li na površini membrane prisutne

sve očekivane vrste te u kojoj količini. Ukoliko neke od vrsta nema u očekivanoj količini (po iznosu mora biti jednaka udjelu vrste u ukupnoj masi membrane), može se pretpostaviti da homogenizacija praha prije prešanja membrane nije ispravno provedena te manjak ili pak suvišak određene vrste utječe na loš odziv membrane. S druge strane, ako se pretpostavi da je prah za membranu dobro homogeniziran, na odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. Naposljetku može se reći da su membrana PNF 1 pri pH = 5,00 te membrana PNF 4 pri pH = 1,00 pokazale očekivan odziv za određivanje željezovih(III) kationa te se sugerirana nastavak istraživanja korištenjem tih membrana.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju eksperimentalnog istraživanja mogu se izdvojiti zaključci:

- Opisana potenciometrijska metoda pokazala se izvrsnom za potenciometrijski senzor PNF 1 pri $\text{pH} = 5,00$, krivulja pokazuje dobar nagib i u standardu.
- PNF 1 senzor stoga je dobar za kvalitativnu analizu, a za kvantitativnu analizu trebali bismo provesti dodatne analize te za njega sa sigurnošću možemo potvrditi da pokazuje odziv na željezove(III) katione.
- Opisana potenciometrijska metoda pokazala je dobar odziv za membranu PNF 4 pri $\text{pH} = 1,00$, međutim ponovljivost nije bilo moguće dokazati.

5.LITERATURA

1. Web izvor:
https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (20.7.2021.)
2. N. Štavlić, *Ispitivanje odziva potenciometrijskih senzora za sulfatne ione*, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, rujan, 2018.
3. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010., str. 80-86, 210-235, 250-252, 272-285.
4. D. Skoog, D.M. West, J.F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 299-425, 844-849.
5. Web izvor:
<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak> (22.7.2021.)
6. P. Grundler, *Chemical sensors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
7. J. Vukadin, *Primjena ionsko-selektivnih membrana na bazi BaSO₄:Ag₂S:PTFE=(2:1:2)(1:1:2) za određivanje barijevih i sulfatnih iona*, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, rujan, 2016.
8. Web izvor:
<http://docplayer.rs/193634452-Sveu%C4%8Dili%C5%A1te-u-splitu-kemijsko-tehnolo%C5%A1ki-fakultet.html> (25.7.2021.)
9. Web izvor:
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes) (9.7.2021.)
10. Web izvor:
<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=standardna+vodikova+elektroda> (9.7.2021.)
11. D. Harvey, *Modern analytical chemistry*, London, 2000.
12. Web izvor:
<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kalomel+elektroda> (12.7.2021.)
13. Web izvor: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=srebro%2Fsrebrov+klorid+elektroda> (30.7.2021.)
14. A. Kelavić, *Priprema membrana Ag₂S:AgCl:PTFE=1:1:2 s komponentama Ag ili Cu i potenciometrijsko određivanje pri pH=7*, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, Split, rujan 2016.
15. M. Buzuk, *Doktorska disertacija*, Zagreb, 2010.
16. D.R. Thévenot, K. Toth, R.A. Durst, G.S. Wilson, *Pure & App. Chem.* 71, 1999., str. 2333-2348
17. Web izvor:

[eAKHU4fD-wQ2-](#)

[cCegQIABAA&oq=dendrimeri&gs_lcp=CgNpbWcQAzIGCAAQChAYOgQIABATOgcIIxDqAhAnOgQIIxAnOggIABCABBCxAzoFCAAQgAQ6CAgAELEDEIMBOgsIABCABBCxAxCDAToECAAQQzoECAAQAzoECAAQHIDQiQhYq6IIYOGICGgBcAB4A4ABtQGIA YcQkgEEMy4xNZgBAKABAaoBC2d3cy13aXotaW1nsAEKwAEB&sclient=img&ei=NPgGYbzMPIGDgwfOvrzgDg&bih=657&biw=1366#imgrc=L0rnGhwBtRhgSM](#) (29.7.2021.)

24. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 1015-1037
25. Web izvor:
<https://markforeman.wordpress.com/category/prussian-blue/> (1.8.2021.)
26. T. Vukušić, *Razvoj i primjena membrana za ionsko-selektivne elektrode na bazi srebrovih soli obogaćenih nanočesticama metala imetalnih oksida*, Doktorski rad, Sveučilite u Zgrebu, Zagreb, 2021.
27. 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)