

# Usporedba potenciometrijskih i spektrometrijskih rezultata određivanja željezovih (III) kationa

---

**Novosel, Barbara**

**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:167:309822>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**USPOREDBA POTENCIOMETRIJSKIH I**  
**SPEKTROFOTOMETRIJSKIH REZULTATA ODREĐIVANJA**  
**ŽELJEZOVII(III) KATIONA**  
**DIPLOMSKI RAD**

**BARBARA NOVOSEL**

**Matični broj: 112**

**Split, srpanj 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**  
**Smjer: Organska kemija i biokemija**

**USPOREDBA POTENCIOMETRIJSKIH I**  
**SPEKTROFOTOMETRIJSKIH REZULTATA ODREĐIVANJA**  
**ŽELJEZOVII(III) KATIONA**

**DIPLOMSKI RAD**

**BARBARA NOVOSEL**

**Matični broj: 112**

**Split, srpanj 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**  
**Orientation: Organic Chemistry and Biochemistry**

**COMPARISON OF POTENTIOMETRIC AND  
SPECTROPHOTOMETRIC RESULTS OF DETERMINATION OF  
IRON(III) CATIONS  
MASTER THESIS**

**BARBARA NOVOSEL**

**Parent number: 112**

**Split, July 2021**



## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij Kemije

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Tema rada** je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019. godine

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

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

### USPOREDBA POTENCIOMETRIJSKIH I SPEKTROFOTOMETRIJSKIH REZULTATA ODREĐIVANJA ŽELJEZOVIH(III) KATIONA

Barbara Novosel, 112

**Sažetak:** U ovom radu je ispitan odziv ionsko-selektivne membrane na bazi željezovog(III) fosfata na željezove(III) katione pri pH = 1. Vršilo se testiranje membrane koja je napravljena od željezovog(III) fosfata, srebrovog sulfida, Ag<sub>2</sub>S te politetrafluoretilena (PTFE) koji služi kao neaktivni nosač. Očitanjem potencijala je napravljen grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o aktivitetu željezovih(III) kationa. Usporedbom eksperimentalnih podataka i izračunatih vrijednosti može se utvrditi pokazuje li membrana odziv na željezove(III) katione.

Pripravom otopina R<sub>1</sub> – R<sub>5</sub> (Fe<sup>3+</sup> - sulfosalicilna kiselina) te očitanjem apsorbancije na spektrofotometru napravljena je kalibracijska krivulja. Nakon mjerenja promjene apsorbancije s promjenom koncentracije željezovih(III) kationa, metoda UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije se može usporediti s potenciometrijskom metodom. Usporedba se radila tako da se ista koncentracija željezovih(III) kationa određivala i potenciometrijski i spektrofotometrijski. Značajke koje su uzete u obzir kod usporedbe metoda su jednadžbe pravaca te linearna dinamička područja.

**Ključne riječi:** potenciometrija, UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija, ion-selektivna membrana, željezovi(III) kationi, usporedba metoda

**Rad sadrži:** 82 stranica, 19 slika, 7 tablica, 23 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Graduate study of Chemistry**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

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

**Mentor:** Ante Prkić, associate professor

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

### COMPARISON OF POTENTIOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC RESULTS OF DETERMINATION OF IRON(III) CATIONS

Barbara Novosel, index number: 112

**Abstract:** In this thesis, was tested the response of ion-selective membrane based on iron(III) phosphate to iron(III) cations at pH=1. Tested membrane was made of iron (III) phosphate, silver sulfide, Ag<sub>2</sub>S and polytetrafluoroethylene (PTFE). Polytetrafluoroethylene is used as an inactive carrier. Graphical representation of the electrode potential on the activity of iron(III) cations was made. By comparing experimental data and calculated values, it can be determined whether the membrane shows a response to iron(III) cations.

A calibration curve was made by preparing solutions R<sub>1</sub> – R<sub>5</sub> (Fe<sup>3+</sup> - sulfosalicylic acid) and reading the absorbance on a spectrophotometer. After measuring the change in absorbance with the change in the concentration of iron(III) cations, the UV-Vis absorption spectrophotometry can be compared with the potentiometric method. The same concentration of iron(III) cations was determined both potentiometrically and spectrophotometrically and then a comparison was made. The compared features were the direction equation and linear dynamic range.

**Keywords:** potentiometry, UV-Vis absorption spectrophotometry, ion-selective membrane, iron(III) cations, comparison of methods

**Thesis contains:** 82 pages, 19 figures, 7 tables, 23 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

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

**Defence date:** 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 te uz pomoć mag. chem. Andree Paut godine tijekom mjeseca rujna 2020. godine.*

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

## ZAHVALA

*Iskreno hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću i kolegici Andrei Paut, mag. chem na pomoći i uputama tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Veliko hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci tijekom cijelog mog studiranja.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Potenciometrijski ispitati odziv ionsko-selektivne membrane sastava  $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$  na željezove(III) katione pri  $\text{pH} = 1$
- Potenciometrijski izmjeriti koncentraciju željezovih(III) kationa u otopini standarda
- Metodom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije izmjeriti koncentraciju željezovih(III) kationa u otopini standarda
- Grafički prikazati rezultate potenciometrijskih i spektrofotometrijskih mjerenja
- Usporediti potenciometrijske i spektrofotometrijske rezultate

## SAŽETAK

U ovom radu je ispitan odziv ionsko-selektivne membrane na bazi željezovog(III) fosfata na željezove(III) katione pri  $\text{pH} = 1$ . Vršilo se testiranje membrane koja je napravljena od željezovog(III) fosfata, srebrvog sulfida,  $\text{Ag}_2\text{S}$  te politetrafluoretilena (PTFE) koji služi kao neaktivni nosač. Očitanjem potencijala je napravljen grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o aktivitetu željezovih(III) kationa. Usporedbom eksperimentalnih podataka i izračunatih vrijednosti može se utvrditi pokazuje li membrana odziv na željezove(III) katione.

Pripravom otopina  $\text{R}_1 - \text{R}_5$  ( $\text{Fe}^{3+}$  - sulfosalicilna kiselina) te očitanjem apsorbancije na spektrofotometru napravljena je kalibracijska krivulja. Nakon mjerenja promjene apsorbancije s promjenom koncentracije željezovih(III) kationa, metoda UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije se može usporediti s potenciometrijskom metodom. Usporedba se radila tako da se ista koncentracija željezovih(III) kationa određivala i potenciometrijski i spektrofotometrijski. Značajke koje su uzete u obzir kod usporedbe metoda su jednadžbe pravaca te linearna dinamička područja.

**Ključne riječi:** potenciometrija, UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija, ion-selektivna membrana, željezovi(III) kationi, usporedba metoda

## SUMMARY

In this thesis, was tested the response of ion-selective membrane based on iron(III) phosphate to iron(III) cations at pH=1. Tested membrane was made of iron (III) phosphate, silver sulfide, Ag<sub>2</sub>S and polytetrafluoroethylene (PTFE). Polytetraflouroethylene is used as an inactive carrier. Graphical representation of the electrode potential on the activity of iron(III) cations was made. By comparing experimental data and calculated values, it can be determined whether the membrane shows a response to iron(III) cations.

A calibration curve was made by preparing solutions R<sub>1</sub> – R<sub>5</sub> (Fe<sup>3+</sup> - sulfosalicylic acid) and reading the absorbance on a spectrophotometer. After measuring the change in absorbance with the change in the concentration of iron(III) cations, the UV-Vis absorption spectrophotometry can be compared with the potentiometric method. The same concentration of iron(III) cations was determined both potentiometrically and spectrophotometrically and then a comparison was made. The compared features were te direction equation and linear dynamic range.

**Key words:** potentiometry, UV-Vis absorption spectrophotometry, ion-selective membrane, iron(III) cations, comparison of methods

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Potencimetrija .....	4
1.1.1. Elektrokemijski članak .....	5
1.1.2. Nernstova jednadžba.....	7
1.1.3. Referentne elektrode .....	12
1.1.4. Indikatorske elektrode.....	17
1.1.5. Politetrafluoretilen (PTFE) .....	35
1.2. UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija.....	37
1.2.1. Kompleks željezo(III) – salicilna kiselina.....	40
2. ESKPERIMENTALNI DIO .....	41
2.1. Pribor i kemikalije.....	42
2.2. Priprema otopina .....	43
2.2.1. Priprema otopine za potencimetrijsko testiranje membrane .....	43
2.2.2. Priprema otopina za krivulju umjeravanja u svrhu UV-Vis mjerenja.....	43
2.3. Ispitivanje membrane i UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija.....	46
3. REZULTATI .....	48
3.1. Potencimetrijski rezultati .....	49
3.2. Spektrofotometrijski rezultati.....	51
4. RASPRAVA.....	53
5. ZAKLJUČAK.....	66
LITERATURA .....	68

**UVOD**

Kod potenciometrijskih metoda se mjeri razlika potencijala referentne i indikatorske elektrode u elektrokemijskom članku u ravnotežnim uvjetima kada je električna struja koja teče tim člankom jednaka nuli. Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim potencijalom koji ne ovisi o koncentraciji analita kao ni bilo kojeg drugog iona u ispitivanoj otopini. Indikatorska elektroda uronjena u otopinu formira potencijal koji ovisi o aktivitetu analita. Uređaji koji se koriste u potenciometriji su potenciometar i voltmetar.

Za određivanje koncentracije željezovih(III) kationa se koriste mnoge metode, a najviše se razvijaju ionsko-selektivne elektrode (ISE). ISE su elektrokemijski senzori čiji potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste u otopini. Jednostavne su za korištenje, prihvatljive cijene te zahtijevaju mnogo manje vremena u odnosu na druge metode. Odziv ISE ovisi o pH vrijednosti i o prisustvu drugih ionskih vrsta u otopini zbog mogućnosti interferencije.

UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija je kvantitativna metoda koja se najčešće koristi za određivanje koncentracije analita u uzorku tako da se odredi koliko će određena kemijska vrsta apsorbirati svjetlosti. To se radi na način da se izmjeri intenzitet svjetlosti koji će proći kroz uzorak obzirom na intenzitet svjetlosti kroz referentni uzorak ili slijepu probu.



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja se koristi za mjerenje razlike potencijala između dviju elektroda koje se nalaze u elektrokemijskoj ćeliji pri ravnotežnim uvjetima. Ta razlika potencijala mjeri se pomoću potenciometara i voltmetara. Prednost potenciometrije je što je aparatura jednostavna i jeftina. Potenciometrijska mjerenja se provode pomoću referentne i indikatorske elektrode te uređaja (instrumenta) za mjerenje napona s velikom ulaznom impedancijom.

Jedan od uvjeta za mjerenje razlike potencijala je da između elektroda ne teče struja, odnosno da je struja toliko slaba da ne utječe na ravnotežno stanje. Koristeći potenciometrijske metode moguće je odrediti promjenu slobodne entalpije i konstantu ravnoteže kemijske reakcije te aktivitet i koeficijent aktiviteta neke molekulske vrste u otopini. Uvjet za mjerenje je da su reakcije na elektrodama reverzibilne. Potrebne su dvije elektrode za potenciometrijsko mjerenje: referentna i indikatorska elektroda. Referentna elektroda je elektroda kod koje nam je potencijal poznat i ne ovisi o koncentracijama odnosno aktivitetu analita u otopini. Najčešće referentne elektrode su kalomelova elektroda, Ag/AgCl elektroda i standardna vodikova elektroda.

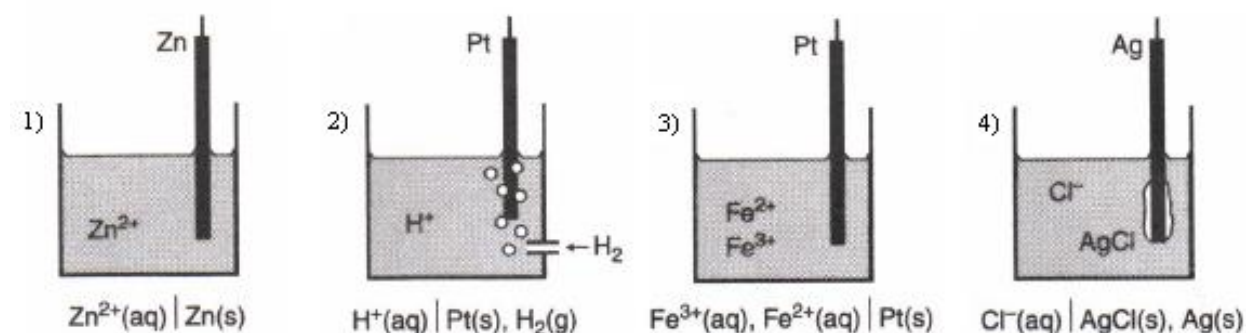
Indikatorska elektroda se koristi kod sustava s dvije elektrode. Potencijal te elektrode u odnosu na referentnu je posljedica promjene koncentracije odnosno aktiviteta nekog analita u otopini. U potenciometriji se potencijal indikatorske elektrode mjeri u odnosu na referentnu elektrodu, tj. elektrodu koja ima konstantni potencijal. Indikatorska elektroda je obično u direktnom kontaktu sa otopinom analita dok je referentna elektroda odvojena od analita solnim mostom.

Potenciometrijska titracija je metoda pri kojoj se u elektrokemijsku ćeliju dodaje titrans, odnosno otopina koja sadrži molekulsku vrstu koja s određenom tvari u ćeliji kemijski reagira. Time dolazi do promjene aktiviteta te molekulske vrste i potencijala indikatorske elektrode. Promatra se promjena potencijala indikatorske elektrode u odnosu na volumen dodanog titransa te se tako mogu odrediti neke stehiometrijske veličine, npr. točka ekvivalencije. Uređaj koji se koristi za automatsko izvođenje potenciometrijske titracije se

naziva automatski titrator (potenciograf, titrigrاف). Mjeri se volumen titransa i promatra promjena potencijala indikatorske elektrode u ovisnosti o volumenu titransa.<sup>1</sup>

### 1.1.1. Elektrokemijski članak

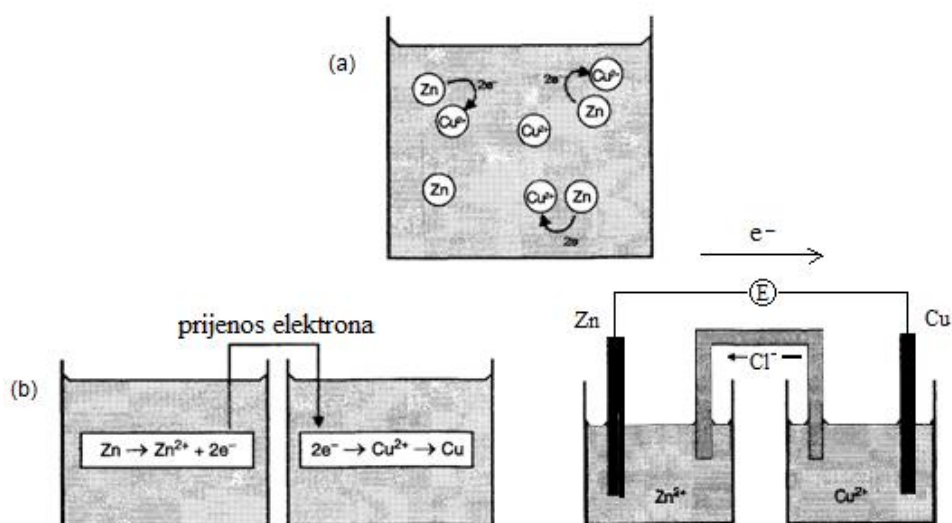
Elektrokemijski članak je uređaj koji iz kemijskog ili fizikalnog procesa stvara električnu energiju. Sastoji se od dvije elektronski vodljive faze (metal ili poluvodič) koje se zovu elektrode, a povezane su ionski vodljivom fazom (vodene i nevodene otopine elektrolita, taline ili ionski vodljive čvrste tvari).<sup>2</sup> Mjerni uređaj koji se koristi je voltmetar. Ako se elektrolit razlikuje za pojedine polučlanke tada se elektrode odvajaju polupropusnom membranom ili solnim mostom. Na *Slici 1.* se nalaze primjeri polučlanaka; cinkov, vodikov, željezov i klorov polučlanak.



*Slika 1.* Primjeri polučlanaka; 1) cinkov polučlanak, 2) vodikov polučlanak, 3) željezov polučlanak i 4) klorov polučlanak

Postoji više načina prijenosa elektrona. Najjednostavniji prijenos elektrona je kontakt između reaktanata. Drugi način prijenosa elektrona je prijenos između odvojenih reaktanata gdje je omogućen specifičan prijenos elektrona. Primjer prijenosa elektrona reaktanata koji su u kontaktu je prijenos elektrona između cinka i bakra. Dodatkom cinka u otopinu bakrovog sulfata, cink će se otopiti, a bakar istaložiti (*Slika 2.a*). Ovaj proces je energetski povoljan, a korisna energija će se izgubiti u obliku topline.

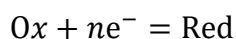
Ako se reaktanti postave u odvojene odjeljke (Slika 2.b) onda se elektroni mogu prenositi s cinka na  $\text{Cu}^{2+}$  ione, a korisna energija se može iskoristiti kao električni rad. Ovo je elektrokemijski članak koji se sastoji od dva odjeljka, a u svakom od odjeljaka se odvija odvojena redoks reakcija. U jednom odjeljku se odvija reakcija oksidacije cinka, a u drugom redukcija bakrovih iona. Oni su povezani vodičem i elektrolitskim mostom. Vodič omogućuje prijenos elektrona, a elektrolitni most služi za kompletiranje električnog protoka.



**Slika 2.** Prijenos elektrona i elektrokemijska ćelija

Ni u jednom od ova dva slučaja polureakcije se ne mogu pojaviti odvojeno zato što nije moguća stabilizacija slobodnih elektrona. Prvi primjer je spontani kontakt reaktanata i prijenos elektrona te je reakcija moguća, a u drugom slučaju jedino cjeloviti elektrokemijski članak omogućava protok elektrona i odvijanje oksido-redukcijske kemijske reakcije.

Reakciju koja se odvija u svakom odjeljku možemo pisati kao redukcijski proces te ju nazivamo polureakcijom članka:

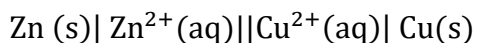


gdje Ox i Red označavaju oksidirano ili reducirano stanje tvari u polučlanku.

Elektrokemijski članak i polučlanak možemo prikazati u sljedećem obliku:

Lijeva elektroda | Lijeva otopina || Desna otopina | Desna elektroda

Gdje je | granica faza između elektroda i elektrolita, a || elektrolitni most. Elektrokemijski članak naveden u gornjem primjeru može se prikazati na sljedeći način<sup>3</sup>:

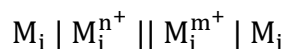


### 1.1.2. Nernstova jednadžba

Elektrodni potencijal je razlika potencijala između dvije elektrode. Standardna vodikova elektroda služi za mjerenje potencijala drugih elektroda te je po dogovoru njen potencijal 0,000 V. Taj potencijal je isti neovisno o temperaturi. Standardni elektrodni potencijali koji se nalaze u literaturi zadani su u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.

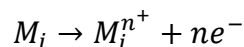
Nernstova jednadžba opisuje ovisnost elektrodnog potencijala članka o koncentraciji elektrolita tj. iona elektrolita te je temeljna jednažba u elektrokemiji.

Članak u kojem se odvija oksidacija se piše s lijeve strane, a redukcija s desne:

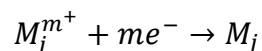


Gdje su  $M_i$  i  $M_j$  elektrode,  $M_i^{n+}$  i  $M_j^{m+}$  ioni metala elektroda, | granica faza između elektroda i elektrolita, a || solni most.<sup>4</sup>

Članak u kojem se odvija oksidacija ( $E_L$ ):



Članak u kojem se odvija redukcija ( $E_D$ ):



Elektrodni potencijal ( $E$ ) se definira za svaki polučlanak ( $E_L$  i  $E_D$ ) kao potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao desna elektroda, a standardna vodikova elektroda (SVE) kao lijeva elektroda. Standardni elektrodni potencijal

$E^\circ$  pojedine elektrode je potencijal elektrokemijske ćelije u kojoj je ispitivana elektroda spojena kao katoda, a SVE kao anoda pri standardnim uvjetima.

Razlikom električnih potencijala elektroda možemo odrediti elektromotornu silu:

$$E = \Delta\varphi = \Delta\varphi_{red.} - \Delta\varphi_{oks.}$$

Elektromotorna sila je napon članka kada krugom ne teče struja. Ako krugom teče zanemariva struja tada razliku električnih potencijala možemo zamijeniti elektromotornom silom  $E$  pa slijedi:

$$dW_{el.} = -E dq$$

U ovim uvjetima članak radi reverzibilno, a izvršeni električni rad je maksimalan. On je jednak promjeni slobodne Gibbsove energije  $dG$  tako da sada vrijedi:

$$dG = -E dq$$

Umnožak elementarnog naboja i broja izmijenjenih elektrona jednak je ukupnom naboju koji prođe kroz članak:

$$dq = e d N_e$$

$$dq = e L dn_e$$

gdje je

$e$  – elementarni naboj elektrona ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C)

$L$  – Avogadrova konstanta ( $6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

$n_e$  – elementarni naboj elektrona

Kombinacijom jednažbi slijedi:

$$dG = -E e L dn_e$$

Količnik množine izmijenjenih elektrona i stehiometrijskog koeficijenta predstavlja doseg reakcije:

$$d\xi = \frac{dn_e}{z}$$

gdje je  $z$  – stehiometrijski koeficijent elektrona.

Parcijalna molarna Gibbsova energija odnosno reakcijska Gibbsova energija je:

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi}$$

Kombinacijom jednažbi dobije se:

$$\Delta_r G = -E e L z$$

Faradayeva konstanta je umnožak elementarnog naboja i Avogradrove konstante  $L$  pa slijedi:

$$\Delta_r G = -E F z$$

Reakcijska Gibbsova energija je jednaka zbroju umnoška stehiometrijskog koeficijenta i kemijskog potencijala pojedinih vrsta prema Gibbs-Duhemovoj jednažbi<sup>5</sup>:

$$\Delta_r G = \sum_i v_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i)$$

Uvrštavanjem slijedi:

$$-zEF = \sum_i v_i \mu_i^\circ + RT \sum_i v_i \ln a_i$$

Standardna Gibbsova energija je suma umnoška stehiometrijskog koeficijenta i standardnog kemijskog potencijala, a kada se prethodna jednažba podijeli sa  $(-z \cdot F)$  dobije se:

$$E = \frac{\Delta_r G}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

Standardna elektromotivnost je:

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G}{zF}$$

Uvrštavanjem standardne elektromotivnosti u jednadžbu za elektrodni potencijal dobije se Nernstova jednadžba:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

Radi jednostavnosti aktiviteti se često mijenjaju koncentracijama, odnosno umnožak aktiviteta eksponiranih na stehiometrijski koeficijent s reakcijskim kvocijentom Q:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

U literaturi ćemo češće pronaći drugi oblik Nernstove jednadžbe:

$$E = E^\circ - \frac{0,0059V}{z} \log Q$$

Ova jednadžba vrijedi pri  $T = 298,15$  K, a dobije se uvrštavanjem konstanti  $R$ ,  $F$  i prebacivanjem iz baze prirodnog logaritma u dekadski logaritam.

Nernstova jednadžba služi za računanje elektrodnog potencijala kada postoje promjene od standardnog stanja. Koristi se za sustave tj. elektrokemijske ćelije koje se ne nalaze u standardnom stanju:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln K = E^\circ + \frac{2,303RT}{zF} \log K$$

$E$  - elektrodni potencijal (nestandardni uvjeti)

$E^\circ$  - standardni elektrodni potencijal

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

$T$  - temperatura (K)

$z$  - broj izmijenjenih elektrona

$F$  - Faradeyeva konstanta ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ )

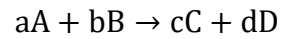
$K$  - konstanta kemijske reakcije

Nernstova jednadžba pri  $25^\circ\text{C}$ :



$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592}{z} \log K$$

Konstanta kemijske reakcije kod sljedeće jednadžbe:



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Ako je neki reaktant ili produkt u krutom stanju, onda je ravnotežna koncentracija te tvari jednaka 1.<sup>6</sup>

### 1.1.3. Referentne elektrode

Referentna elektroda služi kao standard prema kojem je moguće izmjeriti potencijal indikatorske ili radne elektrode. Ona ima poznat elektrodni potencijal te nije osjetljiva na sastav otopine. Pomoću referentnih elektroda je moguće regulirati vanjski napon koji se dovodi na radnu elektrodu. Struja ne prolazi kroz referentnu elektrodu osim u slučaju kada se ona koristi kao pomoćna elektroda. Tada ona ima ulogu referentne i pomoćne elektrode. Idealne karakteristike referentne elektrode su da se ponaša u skladu s Nernstovom jednažbom te da se njen potencijal ne mijenja tijekom cijele analize.

Potencijal kod referentnih elektroda mora biti stabilan i reproducibilan te se ne smije puno mijenjati kada se kroz elektrodu provodi struja male jakosti.

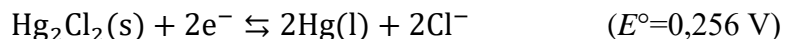
U praksi se najčešće koriste elektrode kod kojih je reducirani oblik metal, a oksidirani oblik metalni ion u otopini. Takve elektrode se lako priređuju, imaju glatku i reproducibilnu površinu.

Uz pomoć redoks-sustava kod kojih se lako reguliraju aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika izrađuju se referentne elektrode. Bitno je postići stalnost potencijala referentne elektrode, a to se postiže tako da se aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava reguliraju. Također je potrebna velika gustoća struje u sustavu kako bi se redoks-ravnoteža što brže uspostavila. Tipovi referentnih elektroda su: standardna vodikova elektroda (SVE), kalomelova elektroda te srebro – srebrov klorid elektroda Ag/AgCl.

Za izradu referentnih elektroda se često koristi živa jer se ona može u dobiti u vrlo čistom stanju. Koncentraciju  $\text{Hg}_2^{2+}$  iona u otopini je moguće jednostavno regulirati zbog toga što su mnoge živine soli teško topljive. Regulacijom koncentracije tih iona regulira se i potencijal referentne elektrode temeljene na redoks sustavu  $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg(l)}$ .<sup>1</sup>

### 1.1.3.1. Kalomelova elektroda

Kod kalomelove elektrode aktivitet  $\text{Hg}_2^{2+}$  iona ovisi o aktivitetu (koncentraciji) kloridnih iona u otopini. Ta ovisnost se može iskazati preko produkta topljivosti prema jednadžbi:



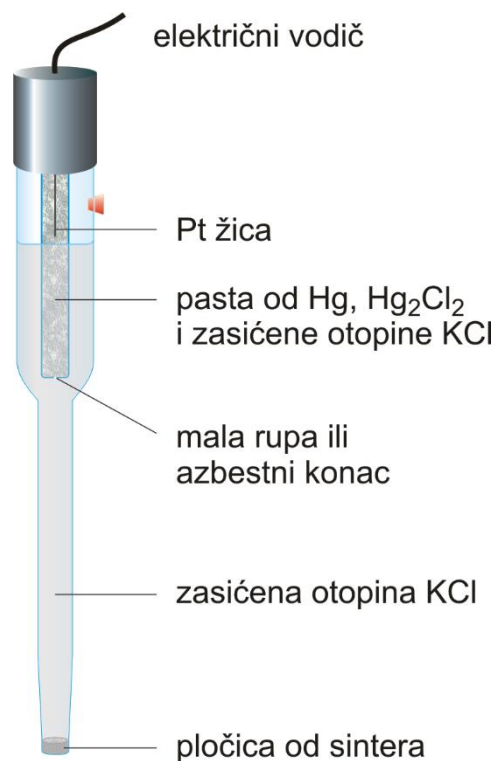
U posudicu elektrode se dodaje sloj paste koja je priređena miješanjem teško topljiva  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (kalomel) s 1-2 kapi žive i nekoliko kapi otopine kalijevog klorida. Potencijal referentne elektrode je konstantan kada je konstantna koncentracija  $\text{Hg}_2^{2+}$ , odnosno koncentracija kloridnih iona.

Potencijal kalomelove elektrode ovisi o aktivitetu kloridnih iona što se može vidjeti iz sljedeće relacije:

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

Najčešće se koristi zasićena kalomelova elektroda (*Slika 3.*) čiji potencijal iznosi +0,244 V pri 25° C (prema standardnoj vodikovoj elektrodi). Postoje kalomelove elektrode s manjim i većim dodirnim površinama živa-kalomel-otopina, a to ovisi o jakosti struje koja teče kroz referentnu elektrodu. Kada je površina veća, onda je gustoća struje kroz dodirnu površinu manja i obrnuto. Smanjenjem gustoće struje kroz dodirnu površinu povećana je stabilnost potencijala referentne elektrode.

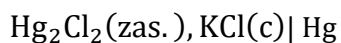
Osim zasićene kalomelove elektrode koriste se i elektrode u kojima otopina kalijevog klorida nije zasićena te se one nazivaju nezasićene kalomelove elektrode. Kada se koriste takve elektrode potrebno je naznačiti koncentraciju kalijevog klorida.



**Slika 3.** Zasićena kalomelova elektroda

U svrhu preciznijih mjerenja potrebno je referentne elektrode, u ovom slučaju kalomelovu elektrodu, termostatirati. Naime, temperaturni koeficijent kalomelove elektrode je najveći te to znači da ima veliki koeficijent promjene potencijala o temperaturi. Uzrok tome je promjena topljivosti kalomela i kalijevog klorida u zasićenoj kalomelovoj elektrodi.

Kalomelova elektroda se može napisati i na sljedeći način:

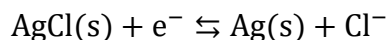


gdje c predstavlja množinsku koncentraciju kalijevog klorida u elektrolitnoj otopini.

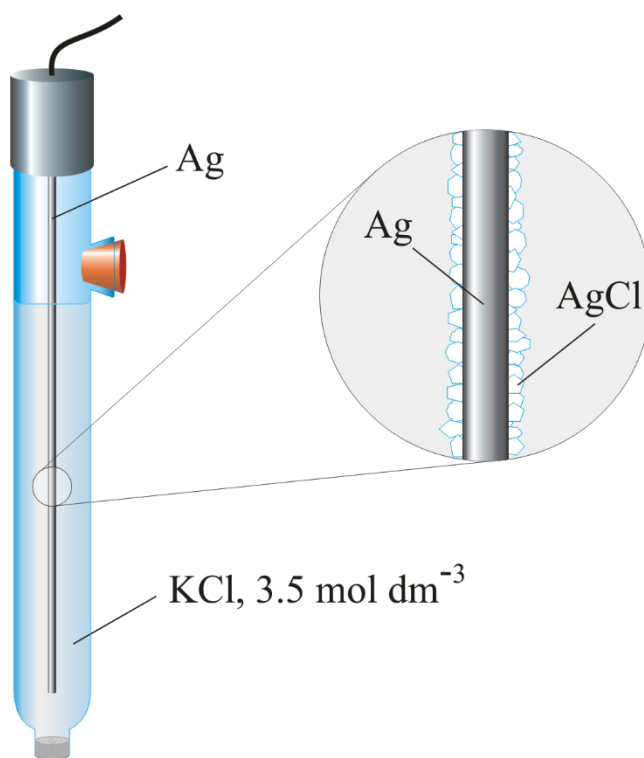
Ponekad nije poželjna prisutnost kloridnih iona te se u tom slučaju koristi  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  elektroda kao referentna elektroda. Koncentracija  $\text{Hg}_2^{2+}$  iona u elektrolitnoj otopini utječe na potencijal te elektrode, a njena topljivost se može iskazati preko koncentracije sulfatnih iona u otopini elektrode (konstanta produkta topljivosti).<sup>1</sup>

### 1.1.3.2. Elektroda srebro/srebrov klorid

Srebro/srebrov klorid elektroda (*Slika 4.*) se može iskazati reakcijom:



Elektrodu od srebra se uroni u kloridnu otopinu koja je zasićena sa srebrovim kloridom (AgCl). Na površini srebreve elektrode je sloj teško topljivog AgCl. Koncentracija kloridnih iona u otopini regulira aktivitet  $\text{Ag}^+$  iona te potencijal elektrode. Elektrodni potencijal Ag/AgCl elektrode sa zasićenom otopinom KCl iznosi +0,197 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Ova elektroda ima manji temperaturni koeficijent od kalomelove elektrode.

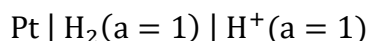


*Slika 4.* Srebro / srebrov klorid elektroda

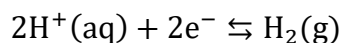
Obično se elektrodni potencijali iskazuju u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi, ali postoje i neki slučajevi kada se oni iskazuju prema drugoj referentnoj elektrodi.<sup>1</sup>

### 1.1.3.3. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (SVE) je referentna elektroda prema kojoj se najčešće određuju potencijali drugih elektroda. Elektroadni potencijal standardne vodikove elektrode dogovorno je uzet kao 0,000 V pri svim temperaturama. Standardni elektroadni potencijali koji se nalaze u literaturi zadani su u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.<sup>7</sup>



Kod ove izvedbe vodik se neprekidno propušta u 1 mol L<sup>-1</sup> otopinu vodikovih iona pri tlaku od 101 325 Pa pri čemu prolazi kroz pločicu spužvaste platine. Reakcija u polučlanku:



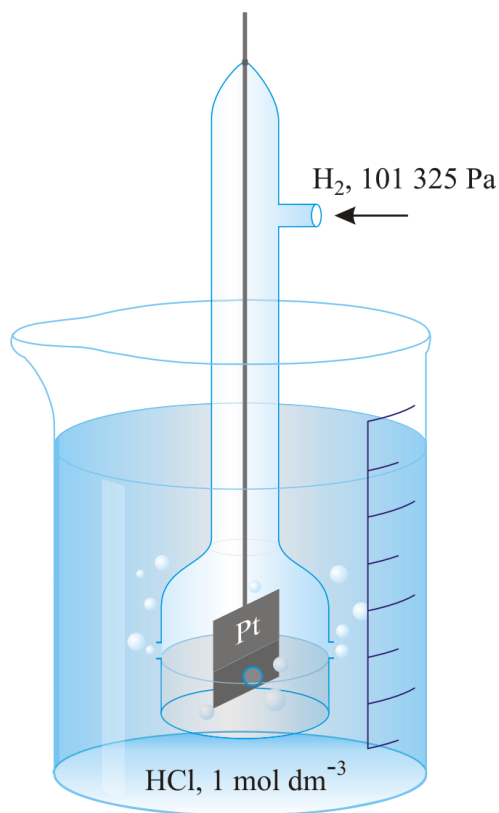
Žica od platine se koristi za propuštanje elektrona, a na dnu žice se nalazi pločica spužvaste platine kako bi se povećala površina. Preko Nernstove jednadžbe može se izračunati potencijal standardne vodikove elektrode:

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

Kada se uvrste konstante i temperatura od 25°C dobije se:

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

Na *Slici 5.* je prikazana standardna vodikova elektroda.



**Slika 5.** Standardna vodikova elektroda

#### 1.1.4. Indikatorske elektrode

Indikatorske elektrode dijele se prema tome na koji način nastaje razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Na površini indikatorske elektrode događa se elektrokemijska reakcija pri kojoj dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini. Razdvajanjem naboja nastaje razlika potencijala između elektrode i otopine u koju je ona uronjena, odnosno otopine s kojom je ona u kontaktu.

Indikatorske elektrode se dijele u dvije grupe: metalne (kovinske) i membranske (selektivne) elektrode.

Kod metalnih elektroda nastaje redoks reakcija na elektrodi koja uzrokuje razliku potencijala na dodirnoj površini elektroda otopina. Kod membranskih elektroda razlika potencijala je posljedica nekih drugih promjena, kao što su promjena slobodne entalpije, ionska izmjena,

ekstrakcija, adsorpcija itd. U tom slučaju dodirna površina je međusloj membrana – ispitivana otopina.

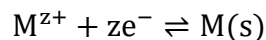
Prema načinu nastajanja potencijala indikatorske elektrode potenciometrija se može podijeliti na redoks-potenciometriju i pH-potenciometriju. Kod redoks-potenciometrije aktivitet oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava utječe na potencijal indikatorske elektrode. pH-potenciometrija (može biti i pA-potenciometrija ili pM-potenciometrija) služi za mjerenje aktiviteta (koncentracije) vodikovih iona (pH), aktiviteta aniona (pA) ili aktiviteta metalnih iona (pM).<sup>1</sup>

#### 1.1.4.1. Metalne (kovinske) elektrode

Kod metalnih elektroda potencijal je posljedica redoks-reakcije na elektrodi, osim u slučaju inertnih metalnih elektroda. Metalne elektrode se dijele na: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda i inertne redoks elektrode.<sup>1</sup>

##### *Elektrode I. reda*

Kod metalnih elektroda I. reda, dinamička ravnoteža između metala i njegovih iona u otopini se uspostavlja na aktivnoj površini. Redoks sustav metala može se prikazati sljedećom relacijom:



Pomoću Nernstove jednadžbe moguće je izračunati potencijal metalne elektrode pri temperaturi od 25°C:

$$E = E_{M^{z+}/M(s)}^{\circ} + \frac{0,0592V}{z} \log \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}$$

Gdje  $E^{\circ}$  predstavlja standardni elektrodni potencijal redoks-sustava,  $a_{M^{z+}}$  i  $a_M$  aktivitete oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava metala.

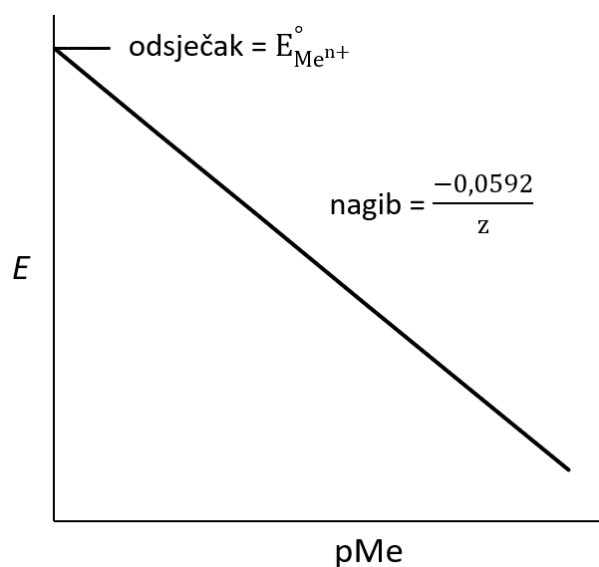


Kod elektroda cinka, bakra, srebra, kadmija, zlata, indija i žive dinamička ravnoteža se uspostavlja brzo.

Aktivitet neke tvari koja se nalazi u krutom agregatnom stanju je jednak jedan. Potencijal neke metalne elektrode gore navedenih metala ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini i moguće ga je izračunati preko jednadžbe:

$$E = E_{M^{z+}/M(s)}^{\circ} + \frac{0,0592V}{z} \log a_{M^{z+}}$$

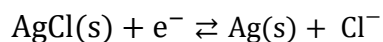
Potencijali ostalih metalnih elektroda se ne mogu izraziti preko Nernstove jednadžbe jer se na površini metala ravnoteža između metala i metalnih iona u otopini ne uspostavlja dovoljno brzo. Uzroci tomu su naprezanje u kristalnoj strukturi metala, onečišćenje površine tj. postojanje kompaktnog oksidnog sloja na površini metala i drugi. Iz tog razloga mnogi metali se ne mogu koristiti kao indikatorske elektrode jer pokazuju nestabilan i nereproducibilan potencijal. Neki od metala koji se tako ponašaju su željezo, nikal, kobalt, volfram i krom.<sup>1</sup> Na *Slici 6.* je prikazana ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu za elektrodu prvog reda.



**Slika 6.** Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode prvog reda

### Elektrode II. reda

Elektrode II. reda se koriste u taložnoj potenciometriji i kao potenciometrijski senzori za mjerenje aniona koji s kationom metala stvara teško topljive taloge tj. stabilne komplekse. Primjer elektrode II. reda je srebrova elektroda uronjena u zasićenu otopinu srebrovog klorida. Srebrov klorid je teško topljiv te će srebrova elektroda pokazivati reproducibilnu promjenu u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini. Potencijal srebrove elektrode koja je uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog AgCl ovisi samo o aktivitetu kloridnih iona u otopini. Elektrodna reakcija redoks-sustava srebra vezana za kemijsku reakciju taloženja teško topljivog AgCl može se iskazati sljedećom jednačinom:



Aktivitet srebrovih iona u zasićenoj otopini AgCl može se prikazati sljedećom jednačinom:

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

Ovaj izraz može se uvrstiti u Nernstovu jednačinu te se tako može izračunati potencijal srebrove elektrode uronjene u zasićenu otopinu AgCl:

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

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

U ovom slučaju se radi o složenoj kemijskoj reakciji u kojoj sudjeluje više molekularnih vrsta. Pošto su aktiviteti čistog srebra i čvrstog AgCl jednaki jedan, potencijal srebrove elektrode pri 25°C je:

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ - 0,0592V \log a_{\text{Cl}^-}$$

Gdje je  $E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ$  standardni elektrodni potencijal srebrove elektrode uronjene u zasićenu otopinu AgCl u kojoj je aktivitet kloridnih iona jednak jedan.

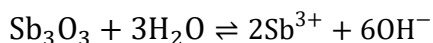
Kombinacijom jednačbi se dobije:

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,0592V \log K_s^{\circ}$$

Ova elektroda se može upotrijebiti kao indikatorska elektroda za mjerenje aktiviteta kloridnih iona. Na *Slici 7.* je prikazana ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu za elektrode drugog reda.

Postoje i modificirani oblici srebrovih elektroda koji se koriste za mjerenje aktiviteta bromida, jodida i sulfida koji sa srebrovim kationom tvore teško topljivu sol.

Na primjeru elektrode antimon/antimonov oksid se može protumačiti način djelovanja metalne elektrode II. reda. Ta elektroda se najčešće koristi za mjerenje aktiviteta  $\text{H}^+$  iona. Ravnoteža se uspostavlja u zasićenoj vodenoj otopini teško topljivog  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :



Produkt topljivosti ove reakcije se može izraziti jednačbom:

$$K_s^{\circ} = a_{\text{Sb}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^6$$

Iz toga se dobije da je aktivitet  $\text{Sb}^{3+}$  iona u zasićenoj vodenoj otopini:

$$a_{\text{Sb}^{3+}} = \frac{(K_s^{\circ})^{1/2}}{a_{\text{OH}^-}^3}$$

Kombinacijom jednačbi se dobije izraz za potencijal antimonove elektrode u kontaktu s teško topljivim  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  u vodenoj otopini pri temperaturi od  $25^{\circ}\text{C}$ :

$$E = E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^{\circ} + \frac{0,0592V}{z} \log \frac{(K_s^{\circ})^{1/2}}{a_{\text{OH}^-}^3}$$

Preko izraza za ionski produkt vode se može napisati:

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w^{\circ}}{a_{\text{H}^+}}$$

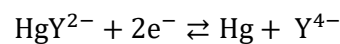
Uvrštavanjem zadnje jednadžbe u predzadnju te sređivanjem konačno se dobije:

$$E = E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^{\circ} + 0,0592V \log a_{\text{H}^+}$$

Gdje je  $E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^{\circ}$  standardni elektrodni potencijal elektrode od antimona koja je prekrivena oksidnim slojem i uronjena u vodenu otopinu  $\text{H}^+$  iona čiji aktivitet iznosi 1.

Za mjerenje aktiviteta  $\text{Y}^{4-}$  se koristi živina elektroda.  $\text{Y}^{4-}$  je anion etilendiamintetra octene kiseline (EDTA). U reakciji s  $\text{Hg}^{2+}$  nastaje vrlo stabilan kompleks.

Ako se u otopinu koja sadrži  $\text{Y}^{4-}$  ione doda mala količina  $\text{Hg}^{2+}$  iona tada će u otopini postojati samo  $\text{HgY}^{2-}$  ioni:



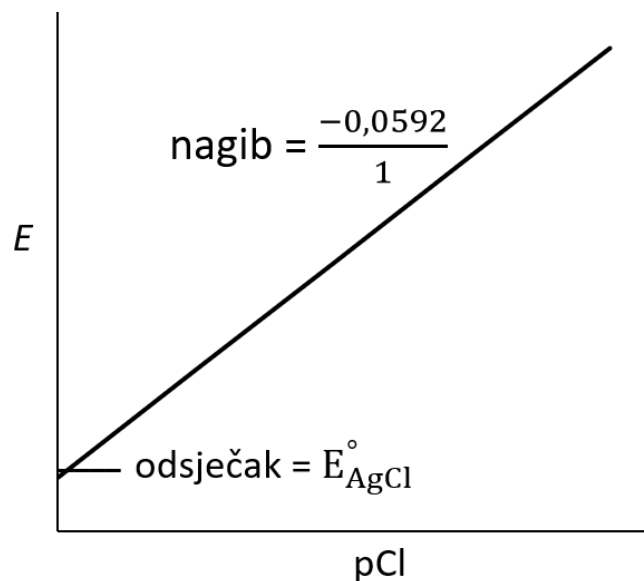
Elektrodni potencijal se može izračunati prema sljedećoj jednadžbi:

$$E = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{0,0592V}{2} \log \frac{a_{\text{Y}^{4-}}}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

Aktivitet  $\text{HgY}^{2-}$  je skoro konstantan jer je koncentracija dodatih  $\text{Hg}^{2+}$  iona mala i konstantna u odnosu na koncentraciju  $\text{Y}^{4-}$  iona. Tada se gornja jednadžba može napisati i kao:

$$E = \text{konst.} - \frac{0,0592V}{2} \log a_{\text{Y}^{4-}}$$

Ovo je elektroda II. reda za ione  $\text{Y}^{4-}$ .<sup>1</sup>

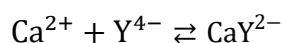


*Slika 7.* Ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode drugog reda

### *Elektrode III. reda*

Živina elektroda se također koristi i kao elektroda III. reda za mjerenje aktiviteta  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  iona. Navedeni kationi će se  $\text{Y}^{4-}$  ionom tvoriti stabilne komplekse, ali ti kompleksi su manje stabilni od  $\text{HgY}^{2-}$  kompleksa.

Dodatkom male količine  $\text{Y}^{4-}$  iona i  $\text{HgY}^{2-}$  kompleksa u otopinu koja sadrži  $\text{Ca}^{2+}$  ione, aktivitet  $\text{Y}^{4-}$  iona ovisit će o aktivitetu  $\text{Ca}^{2+}$  iona koji su prisutni u otopini te o konstanti ravnoteže sljedeće reakcije nastajanja kompleksa:



Standardna konstanta ravnoteže ove reakcije:

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

Kombinacijom jednađbi te sređivanjem se dobije Nernstova jednađba preko koje se može izračunati potencijal živine elektrode u opisanoj otopini:

$$E = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^{\circ} + \frac{0,059\text{V}}{2} \log \frac{a_{\text{CaY}^{2-}}}{a_{\text{HgY}^{2-}} \cdot a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot K_{\text{CaY}^{2-}}^{\circ}}$$

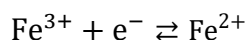
Potencijal živine elektrode ovisi samo o aktivitetu  $\text{Ca}^{2+}$  iona u otopini u slučaju kada je koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  iona mnogo veća od koncentracije dodanog  $\text{Y}^{4-}$  jer je tada koncentracija kompleksa  $\text{CaY}^{2-}$  i  $\text{HgY}^{2-}$  skoro konstantna. To se može prikazati relacijom:

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

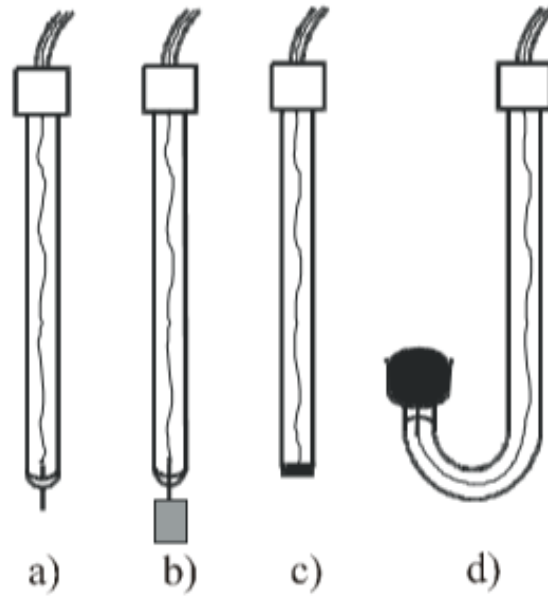
Ova živina elektroda pri spomenutim uvjetima je elektroda III. reda za ione  $\text{Ca}^{2+}$ .<sup>1</sup>

### *Inertne metalne elektrode*

Kod inertnih metalnih elektroda, sam metal elektrode ne sudjeluje u redoks reakciji, za razliku od gore spomenutih metalnih elektroda. Metal služi kao nosač elektroda drugog redoks sustava. Ove elektrode se pripravljaју od plemenitih (internih) metala kojima je standardni elektrodni potencijal jako pozitivan. Prije upotrebe ove elektrode je potrebno očistiti kratkotrajnim umakanjem u dušićnu kiselinu te ih zatim isprati destiliranom vodom ili elektrolizom. Elektroda je uronjena u otopinu koja sadrži reducirani i oksidirani oblik redoks-sustava. Najčešće inertne metalne elektrode koje se koriste u praksi su elektrode od platine i zlata. Kada se platinska žica uroni u otopinu  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  iona, poprimit će potencijal prema otopini. Taj potencijal odražava stanje redoks-sustava:



Primjeri metalnih inertnih elektroda su vodikova i kinhidronska elektroda koje se koriste za određivanje aktiviteta  $\text{H}^{+}$  iona u otopini. Inertne metalne elektrode se koriste kod potenciometrijskih titracija i mogu biti različitih oblika: metalne žice, pločice ili štapići.<sup>2</sup> Na *Slici 8.* su prikazani oblici inertnih elektroda za potenciometrijsko mjerenje.



**Slika 8.** Oblici metalnih inertnih elektroda za potenciometriju: a) metalna žica, b) pločica metala, c) metalni disk i d) živina elektroda<sup>2</sup>

Naziv	Simbol	Elektrodna reakcija
Elektroda I. reda: <b>metal – metalni ion</b>	$\text{Zn}   \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$
Elektroda II. reda: <b>metal – teško topljiva sol</b> <b>ili</b> <b>metal – stabilni kompleks</b>	$\text{Ag}   \text{AgCl}   \text{Cl}^-$ $\text{Hg}   \text{HgY}^{2-}$	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ $\text{HgY}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Y}^{4-}$
Elektroda III. reda: <b>Metal – teško topljiva sol</b> <b>(1) – teško topljiva sol (2)</b> <b>sa zajedničkim ionom</b> <b>Ili metal – stabilni</b> <b>kompleks (1) – stabilni</b> <b>kompleks (2) sa</b> <b>zajedničkim ligandom</b>	$\text{Ag}   \text{Ag}_2\text{S}   \text{CuS}$ $\text{Hg}   \text{HgY}^{2-}, \text{CaY}^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$ $\text{S}^{2-} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuS}$ $\text{HgY}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Y}^{4-}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$
Redoks-elektroda: <b>inertni metal – redoks-par</b>	$\text{Pt}   \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ $\text{Pt}   \text{H}_2   2\text{H}^+$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

*Tablica 1.* Pregled metalnih elektroda, simbola i elektrodnih reakcija



### 1.1.4.2. Membranske (selektivne) elektrode

Membranske (selektivne) elektrode se često koriste u izradi potenciometrijskih senzora. To su elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste koja se nalazi u potenciometrijskoj ćeliji. Ove elektrode sadrže permiselektivnu membranu koja prepoznaje različite kemijske vrste u otopini. Kod membranskih elektroda, izmjena iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane uzrokuje razliku potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina.

Razlika potencijala na membrani se može iskazati Nernstovom jednadžbom:

$$E = \text{konst.} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_A$$

gdje je  $a_A$  – aktivitet aktivnog iona (A) koji sudjeluje u uspostavljanju ravnoteže na površini membrane.

Korištenjem Nicolsky-Eisenmanove jednadžbe može se izračunati razlika potencijala potenciometrijske ćelije s membranskom elektrodom koja sadrži veći broj aktivnih ionskih vrsta. Kada je predznak pozitivan radi se o kationskim vrstama, a kada je negativan o anionskim:

$$E = \text{konst.} \pm \frac{2,303RT}{z_A F} \log(a_A + \sum_{B=1}^S K_{A,B} a_B^{z_A/z_B})$$

$a_A$  - aktivitet iona za koji je elektroda selektivna

$a_B$  - aktivitet iona B

$z_A$  - naboj iona A

$z_B$  - naboj iona B

$K_{A,B}$  - potenciometrijski koeficijent selektivnosti elektrode za ion B u odnosu na ion A

Primjer membranske (selektivne) elektrode je Ag/AgCl elektroda koja se koristi kao potenciometrijski senzor za kloridne ione i kao referentna elektroda. Srebrova elektroda može se uroniti i u otopinu čiji ioni (X<sup>-</sup>) također tvore teško topljivu sol (AgX) sa ionima

srebra. U tom slučaju, ako je produkt topljivosti  $\text{AgX}$  manji od produkta topljivosti  $\text{AgCl}$  te ako je aktivitet druge ionske vrste dovoljno velik, na površini srebrove elektrode će nastati zamjena. Jedan dio površinskog sloja će biti  $\text{AgX}$  (s). Tada će potencijal elektrode ovisiti o aktivitetu  $\text{Cl}^-$  iona, o aktivitetu  $\text{X}^-$  iona i o odnosu produkata topljivosti  $\text{AgCl}$  i  $\text{AgX}$ .

Za razliku od metalnih elektroda kod kojih razlika potencijala nastaje zbog redoks reakcije, kod membranskih elektroda ona nastaje zamjenom iona.

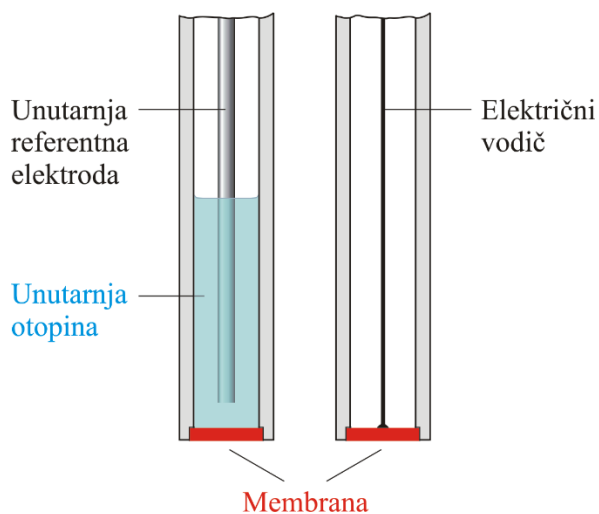
Membranske elektrode se mogu podijeliti s obzirom na tip, prirodu i sastav membrane na:

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

Ionsko selektivne elektrode su komercijalno dostupne za više od 20 različitih iona te za gotovo sve vrste titracija (kiselo-bazne, redoks, kompleksne te taložne).<sup>8</sup>

### *Elektrode s kristalnom membranom*

Elektrode s kristalnom membranom (*Slika 9.*) se dijele na homogene i heterogene. Membrana elektrode s kristalnom membranom sadrži slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu.



**Slika 9.** Elektroda s kristalnom membranom

### *a) Homogene membrane*

Kristalna membrana kod homogene membrane može se sastojati od jednog spoja ili od homogene smjese spojeva (npr.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ). Češće se izrađuju od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je jedna elektrokemijski aktivna. Čvrste homogene membrane čine ionsko-selektivne elektrode koje se koriste za ione  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ . Potencijal kristalnih membranskih elektroda je posljedica stanja ravnoteže zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane što znači da su elektrode selektivne na ione koji se nalaze u kristalu membrane. Osim na ione, površina elektrode je selektivna i na druge vrste. Te druge vrste s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Membrana koja je izgrađena od  $\text{Ag}_2\text{S}$  je selektivna za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  i  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Tijelo elektrode se izrađuje cementiranjem pločice membrane u stakleni ili plastični nosač elektrode. Električni kontakt se ostvaruje tako da se referentna otopina uroni u elektrolitnu otopinu. U slučaju srebrovih soli, električni kontakt se može ostvariti i direktno preko metalnog (elektronskog) vodiča.<sup>8</sup>

### *b) Heterogene membrane*

Elektroda kod heterogenih membrana je aktivna tvar tj. kristalna krutina dispergirana u čvrstoj, elektrokemijski inaktivnom nosaču. Heterogene membrane se pripremaju miješanjem i prešanjem aktivne tvari i inaktivnog nosača u pločice debljine oko 5 mm. Silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana se koriste kao nosivi materijali. Membrane se lijepu na otvor staklenog ili plastičnog nosača nakon otvrdnjavanja. Električni kontakt se stvara preko unutrašnje referentne otopine ili preko metalnog (elektronskog) vodiča. Ove elektrode se koriste za određivanje  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  i  $\text{S}^{2-}$ . Prije uporabe, elektrode se moraju kondicionirati u  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini iona za koje su selektivne.<sup>8</sup>

### *Elektrode s nekristalnom membranom*

Kod elektroda s nekristalnom membranom, aktivne komponente membrana su ionske ili nenabijene čestice. Inaktivan nosač membrane može biti porozan (npr. poli(propilen karbonat) filter) ili neporozan (staklo, PVC).

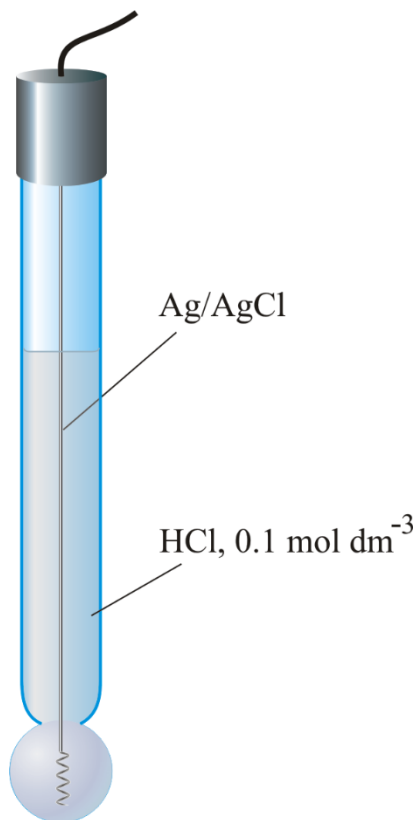
Elektroda s nekristalnom membranom se može koristiti za mjerenje pH. Najčešće se koristi elektroda koja se sastoji od Ag/AgCl elektrode uronjene u otopinu klorovodične kiseline stalnog pH, a sve to se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki. Kako bi se izmjerila elektromotorna sila članka, staklena elektroda se spaja s referentnom.

Shematski prikaz članka je sljedeći:



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

Koriste se membrane od stakla specijalnog kemijskog sastava i tada su one pouzdane do pH=12, a u slučaju litijevog stakla i iznad pH=12. Prije mjerenja je potrebno staklenu elektrodu močiti u vodi jer pH ne utječe na suha stakla. Kretanjem natrijevih i vodikovih iona dolazi do vodljivosti u hidratiziranoj staklenoj elektrodi. Natrijevi kationi nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane, a protoni se gibaju u sloju gela.



**Slika 10.** Staklena elektroda

Na granici faza gel-otopina nastaju dvije razlike potencijala. Granični potencijal ( $E_b$ ) je razlika tih potencijala. On je određen aktivitetom  $H^+$  iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela. Odnos graničnog potencijala i aktiviteta vodikovih iona može se prikazati sljedećom jednadžbom:

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

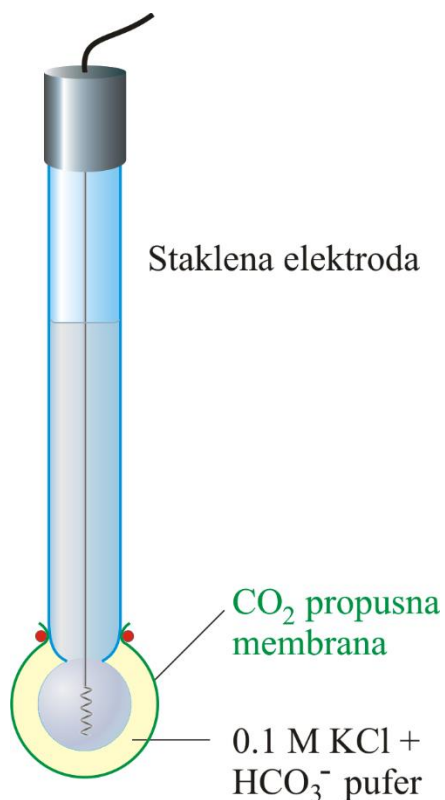
Aktivitet  $H^+$  iona u unutrašnjoj otopini je konstantan tako da je granični potencijal mjera za aktivitet  $H^+$  iona u vanjskoj otopini. Na *Slici 10.* je prikazana staklena elektroda.

### 1.1.4.3. Specijalne ionsko-selektivne membrane

Specijalne ionsko-selektivne membrane imaju dvije membrane koje su odvojene tankim slojem elektrolitske otopine i dijele se u dvije skupine: elektrode za plinove i enzimske elektrode (biosenzore).<sup>7</sup>

#### *Plinske elektrode*

Plinske elektrode (*Slika 11.*) sadrže hidrofobnu membranu i membranu selektivnu za ione. Hidrofobna membrana je propusna za plin, a selektivna membrana je najčešće staklena elektroda. Između te dvije membrane se nalazi tanki film elektrolitne otopine. Interakcijom elektrolitne otopine s plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Parcijalni tlak plina u uzorku je proporcionalan potencijalu elektrode.<sup>8</sup>



**Slika 11.** Plinska elektroda

### *Enzimske elektrode (biosenzori)*

Za određivanje koncentracije molekulske vrste kod ovih elektroda se koristi katalitičko djelovanje enzima. Imobilizirani enzim se nalazi u prostoru između površine selektivne membrane i dijafragme. Indikatorska elektroda je selektivna za produkte koji nastaju djelovanjem enzima na molekulsku vrstu.<sup>8</sup>

### *Ionsko-selektivne elektrode*

Ionsko-selektivne membranske elektrode se koriste u izradi potenciometrijskih senzora. To su elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste u potenciometrijskoj ćeliji. Primjer ionsko-selektivne elektrode je Ag/AgCl elektroda koja se koristi kao referentna elektroda i kao potenciometrijski senzor za kloridne ione. Izrađuje se tako da se na žicu ili pločicu od srebra anodnom oksidacijom u kloridnoj otopini nanese sloj srebrova klorida. Razlika potencijala se pojavljuje zbog reakcije redoks sustrava  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Potencijal ove elektrode se može prikazati Nernstovom jednačbom.

Kada se ova elektroda stavi u otopinu iona koji također tvore teško topljivu sol sa srebrovim ionima ( $\text{AgX}$ ) tada na površini elektrode nastaje zamjena. To se događa kada je produkt topljivosti druge soli manji od produkta topljivosti  $\text{AgCl}$  i ako je aktivitet druge ionske vrste dovoljno velik. Tada dio površinskog sloja čini i čvrsta faza druge teško topljive soli ( $\text{AgX}$ ). Potencijal elektrode ovisi o aktivitetima kloridnih iona i drugog aktivnog iona te o odnosu produkta topljivosti obje soli. Površinski sloj tada predstavlja membranu.

Kod ionsko-selektivnih membranskih elektroda izmjena iona na površinskom dijelu materijala membrane i iona iz otopine uzrokuje razliku potencijala na dodirnoj površini elektrode i otopine. Nernstovom jednačbom se može iskazati razlika potencijala na membrani:

$$E = \text{konst.} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_A$$

gdje je  $a_A$  – aktivitet aktivnog iona (A) koji sudjeluje u uspostavljanju ravnoteže na površini membrane.

Koeficijentom selektivnosti se iskazuje utjecaj druge ionske vrste. Utjecaj ovisi o odnosu gustoće struje izmjene jedne i druge ionske vrste. Nicolsky-Eisenmanova jednadžba pokazuje mjerljivu razliku potencijala potenciometrijske ćelije s membranskom elektrodom kada je prisutno više aktivnih ionskih vrsta:

$$E = konst. \pm \frac{2,303RT}{z_A F} \log(a_A + \sum_{B=1}^s K_{A,B} \cdot a_B^{\frac{z_A}{z_B}})$$

gdje je:

$a_A$  – aktivitet iona za koji je elektroda selektivna

$z_A$  – naboj iona za koji je elektroda selektivna

$K_{A,B}$  – potenciometrijski koeficijent selektivnosti elektrode za ion B u odnosu na ion A

$a_B$  – aktivitet iona B

$z_B$  – naboj iona B

Predznak u Nicolsky-Eisenmanovoj jednažbi je pozitivan kada se odnosi na kationske ionske vrste, a negativan kada se odnosi na anionske.

Membrane mogu imati nepomična i pomična vezna mjesta. Ionofori su vezna mjesta na molekulskim vrstama kod membrana s pomičnim veznim mjestima. Ionofori su pomični i u slobodnom stanju i u stanju kompleksa. Kada se membrana postavi između dvije elektrolitne otopine nastaje zamjena iona na obje strane membrane i to uzrokuje razliku potencijala. Pokretljivi nosači u membrani služe da bi se membrana mogla koristiti kao električni senzor. Oni prenose električni naboj.<sup>1</sup>



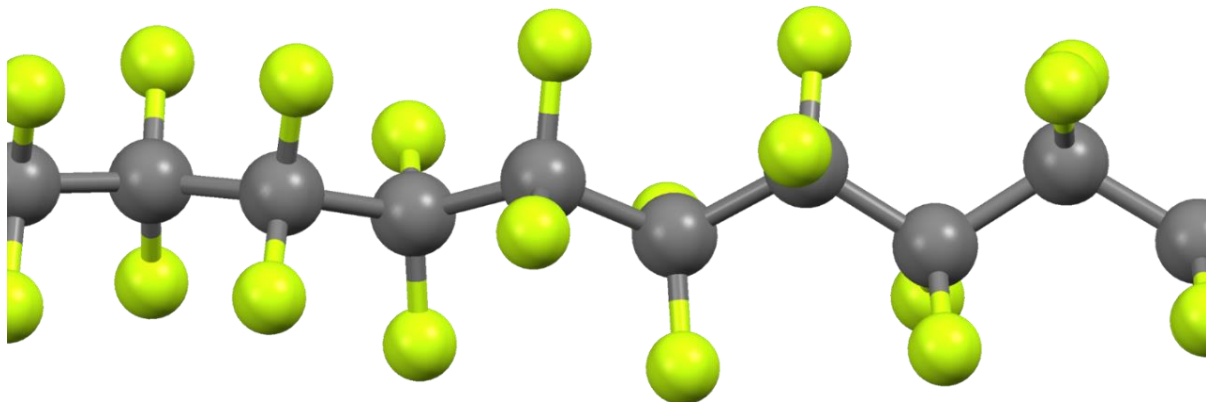
#### **1.1.4.4. Elektrode s metalnim kontaktom ili (sve)čvrste elektrode**

Kod ovih elektroda unutarnju referentnu elektrodu mijenja elektronski ili miješani vodič, a preko njega se ostvaruje kontakt s unutrašnjom stranom membrane. Postoje senzori s krutim kristalnim membranama, senzori kod kojih je elektronski vodič presvučen membranskim koktelom (CWE) te elektrode od ugljikove paste (CPE).<sup>9</sup>

#### **1.1.5. Politetrafluoretilen (PTFE)**

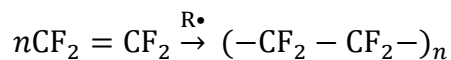
Politetrafluoretilen (PTFE, pod nazivom Teflon<sup>®</sup>, DuPont, SAD) je sintetički flouropolimer tetrafluoretilena koji ima brojne primjene. To je bijela krutina visoke molekulske mase, a sastoji se od atoma ugljika i floura. Zbog velike elektronegativnosti fluora ovakvi spojevi pokazuju ublažene londonove disperzijske sile te su zbog toga hidrofobni. Ima jedan od najnižih koeficijenata trenja od svih krutina.

Između ostalog koristi se kao neprianjajući premaz za tave i ostalo posuđe. Zbog čvrstoće veza ugljik-fluor PTFE nije reaktivan pa se najviše rabi u kemijskoj procesnoj industriji, za oblaganje uređaja, brtve, cjevovode te kao čvrsto mazivo. Kada se koristi kao mazivo, PTFE smanjuje trenje, trošenje i potrošnju energije strojeva. Koristi se još i u kirurškim intervencijama i kao obloga na kateterima. Nedostatak PTFE-a je visoka cijena. Na *Slici 12.* je prikazana molekula PTFE-a.



*Slika 12.* Molekula PTFE-a

Polimerizacija tetrafluoretilena se provodi u vodenoj emulziji ili suspenziji uz radikalske inicijatore (R•):



Polimer ima visoko talište od oko 330 °C, visoku kristalnost (93-98 %), a na temperaturama između 100 i 250 °C svojstva mu se znatno ne mijenjaju. Prerađuje se metodama sinteriranja polimernog praha zbog velike viskoznosti taline. Emulzija se može direktno nanositi na metalne ili druge površine. Visoko reaktivni metali poput alkalnih metala su jedine tvari koje utječu na veze ugljik-fluor u PTFE. Na višim temperaturama utječu i metali kao što su aluminij i magnezij te agensi za fluoriranje poput ksenonovog difluorida i kobaltovog(III) fluorida. Na temperaturama iznad 650–700 °C PTFE se podvrgava depolimerizaciji.<sup>10</sup>

## 1.2. UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija

UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija je metoda koja se koristi kako bi se dobio uvid u molekulska strukturu neke vrste. Najčešće se analiziraju tekući uzorci, ali mogu i kruti i plinoviti. Ultraljubičasto i vidljivo zračenje pokrivaju dio elektromagnetskog spektra od 100 do 800 nm. Elektromagnetsko zračenje ima svojstva vala i čestice pa kažemo da je dualne prirode. Sljedeća jednačba prikazuje ovisnost energije o elektromagnetskom zračenju:

$$E = h \cdot \nu$$

gdje je

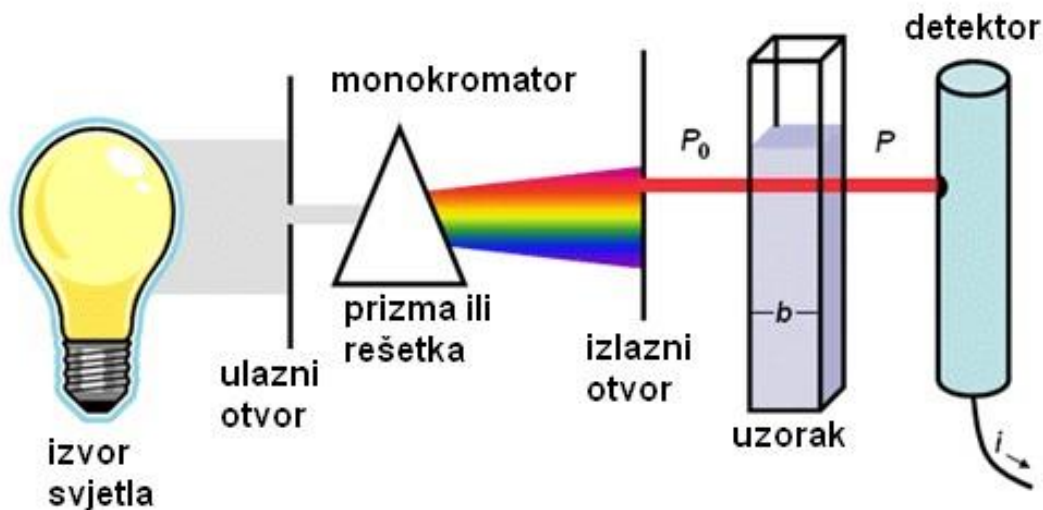
$E$  – energija (J)

$h$  – Planckova konstanta ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Js),

$\nu$  – frekvencija (s)

Spektrofotometar (*Slika 13.*) je uređaj koji radi na principu mjerenja intenziteta i usporedbe svjetlosnih snopova. U kivetu se nalazi ispitivani uzorak u otapalu te jedan snop zračenja prolazi kroz tu kivetu. Referentna zraka prolazi kroz kivetu u kojoj se nalazi samo otapalo. Detektor mjeri intenzitete.<sup>11</sup>

Spektrofotometar se sastoji od izvora svjetlosti, držača uzorka, monokromatora i detektora. Kod UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije se mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz određeni uzorak koji se nalazi u kivetu. Intenzitet upadnog zračenja uspoređuje se s intenzitetom zračenja koje je prošlo kroz uzorak.



Slika 13. Spektrofotometar

Elektromagnetsko zračenje je kombinacija naizmjeničnih električnih i magnetskih polja koje pokazuje i svojstva vala. Pošto se ponaša kao val može se opisati valnom duljinom ili frekvencijom koje povezuje sljedeća jednadžba:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

gdje je

$v$  – frekvencija (s)

$c$  – brzina svjetlosti ( $3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ )

$\lambda$  – valna duljina (m)

Kod UV-Vis spektroskopije valna duljina se obično iskazuje u nanometrima.

Iz ovih jednadžbi se može zaključiti da zračenje manje valne duljine ima višu energiju i obrnuto. Kada zračenje određene valne duljine padne na površinu materije može doći do refleksije, raspršenja, apsorpcije, fluorescencije ili fotokemijske reakcije. Kod mjerenja UV-Vis spektra mjeri se apsorpcija. Apsorpcija svjetlosti uzrokuje povećanje energije molekule (ili atoma).

Količina svjetlosti koja je apsorbirana kada svjetlost prođe kroz uzorak ili je reflektirana je razlika između upadnog zračenja i transmijskog zračenja.

Uzorak može apsorbirati zračenje tako da se intenzitet elektromagnetskog zračenja ( $I_0$ ) smanjuje prolaskom kroz njega. Intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak ( $I$ ) se uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla ( $I_0$ ).

Lambert-Beerov zakon opisuje apsorpciju zračenja u određenom uzorku:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

gdje je

$A$  – apsorbancija na određenoj valnoj duljini svjetlosti

$\varepsilon$  – molarni apsorpcijski koeficijent ( $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

$c$  – koncentracija tvari u uzorku ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$l$  – duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm)

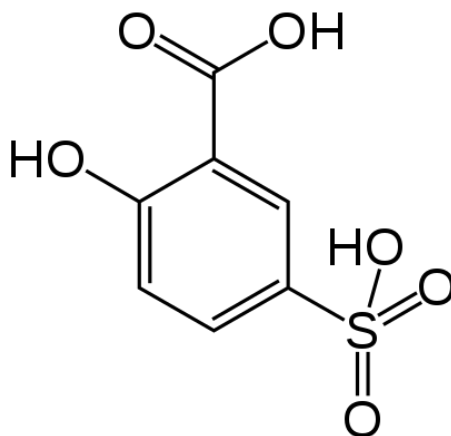
$I_0$  – intenzitet upadnog svjetla

$I$  – intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak

Apsorbancija je proporcionalna koncentraciji analita u uzorku.<sup>12</sup>

### 1.2.1. Kompleks željezo(III) – salicilna kiselina

Sulfosalicilna kiselina (SSA) se koristi u testovima urina za određivanje sadržaja proteina u mokraći. Mjeri se stupanj замуćenosti zato što kiselina uzrokuje taloženje otopljenih proteina. Koristi se i za integralno eloksiranje u boji, a s vodom kao *shuttle* otopina za CAS test za ispitivanje siderofora.<sup>13</sup> Salicilna kiselina sadrži dvije funkcijske skupine, fenolnu i karboksilnu. Postoji više mogućnosti nastajanja kompleksa željezo(III) – salicilna kiselina, odnosno više načina na koji bi salicilna kiselina mogla okružiti centralni atom.<sup>14</sup> Na *Slici 14.* je prikazana strukturna formula 5-sulfosalicilne kiseline.



**Slika 14.** 5-sulfosalicilna kiselina (IUPAC: 2-hidroksi-5-sulfobenzojeva kiselina)

Zbog svojih svojstava kompleksi željezovog(III) salicilata su u interesu za korištenje u biomedicini i istraživanju okoliša. Salicilna kiselina u reakciji sa željezovim(III) kationima u otopini etanola tvori kompleks  $[\text{FeC}_6\text{H}_4\text{OCOO}]^+$ . U tom kompleksu salicilat se ponaša kao bidentatni ligand. Uklanjanjem otapala te termičkom razgradnjom nastalog spoja dolazi do nastajanja  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Weza između metalnog iona i liganda u kompleksu se formira zbog atoma kisika u fenolnoj i karboksilnoj funkcijskoj skupini salicilne kiseline.<sup>15</sup>

## **2. ESKPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Pribor i kemikalije

Kemikalije korištene tijekom eksperimentalnog rada:

- Željezov(III) nitrat nonahidrat,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$
- Sulfosalicilna kiselina, SSA
- Destilirana voda
- Ultračista voda

Oprema korištena tijekom eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 ( $\pm 0,1\text{mg}$ ), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Milipore Simplicity, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000)  $\mu\text{L}$ / (1-5) mL
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše
- UV-Vis apsorpcijski spektrofotometar, Agilent Technologies, Cary 60



## 2.2. Priprema otopina

### 2.2.1. Priprema otopine za potenciometrijsko testiranje membrane

Pripremljena je otopina HNO<sub>3</sub> u vodi dok otopina nije dostigla pH 1,00. U čaši s vodom je cijelo vrijeme bio uronjen pH-metar.

- a) Otopina željezovog(III) nitrata nonahidrata, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O koncentracije 0,01 mol L<sup>-1</sup>

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V(\text{otopine}) = 0,25 \text{ L}$$

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

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) \cdot V(\text{otopine}) \cdot M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 404 \text{ g mol}^{-1} = 10,100 \text{ g}$$

Izračunata masa je otopljena u otopini HNO<sub>3</sub> (pH=1,00) kako bi se dobila otopina poznate koncentracije.

### 2.2.2. Priprema otopina za krivulju umjeravanja u svrhu UV-Vis mjerenja

- a) Otopina željezovog(III) nitrata nonahidrata, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O koncentracije 2,5 · 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>

$$c_1(\text{Fe}^{3+}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_2(\text{Fe}^{3+}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_2 = 0,05 \text{ L}$$

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

$$V_1 = 1,25 \text{ mL}$$

b) Otopina sulfosalicilne kiseline (SSA) koncentracije  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$

$$c(\text{SSA}) = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V(\text{otopine}) = 0,05 \text{ L}$$

$$M(\text{SSA}) = 254 \text{ g mol}^{-1}$$

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

$$= 0,4 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} \cdot 254 \text{ g mol}^{-1} = 5,0842 \text{ g}$$

Izvagano je 5,0842 g sulfosalicilne kiseline i otopljeno u  $\text{HNO}_3$  pH=1,00

c) Otopina sulfosalicilne kiseline (SSA) koncentracije  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

$$c_1(\text{Fe}^{3+}) = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_2(\text{SSA}) = 4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_2 = 0,05 \text{ L}$$

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

$$V_1 = 1,25 \text{ mL}$$

d) Priprema otopine  $R_1$

Otpipetirano je 1,25 mL otopine SSA koncentracije  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  u odmjernu tikvicu od 50 mL u koju je prethodno otpipetirano 1,25 mL otopine  $\text{Fe}^{3+}$  koncentracije  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Nadopunjeno je destiliranom vodom do oznake.

e) Priprema otopine  $R_2$

Iz otopine  $R_1$  mikropipetom je uzeto 12,5 mL te stavljeno u tikvicu od 25 mL i razrijeđeno do oznake otopinom  $\text{HNO}_3$  pH=1

f) Priprema otopine  $R_3$

Iz otopine  $R_2$  mikropipetom je uzeto 5 mL te stavljeno u tikvicu od 25 mL i razrijeđeno do oznake otopinom  $\text{HNO}_3$  pH=1

g) Priprema otopine R<sub>4</sub>

Iz otopine R<sub>3</sub> mikropipetom je uzeto 12,5 mL te stavljeno u tikvicu od 25 mL i razrijeđeno do oznake otopinom HNO<sub>3</sub> pH=1

h) Priprema otopine R<sub>5</sub>

Iz otopine R<sub>4</sub> mikropipetom je uzeto 5 mL te stavljeno u tikvicu od 25 mL i razrijeđeno do oznake otopinom HNO<sub>3</sub> pH=1

Na *Slici 15.* su prikazane pripremljene otopine Fe<sup>3+</sup>-SSA.



*Slika 15.* Pripremljene otopine (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> i R<sub>5</sub>)

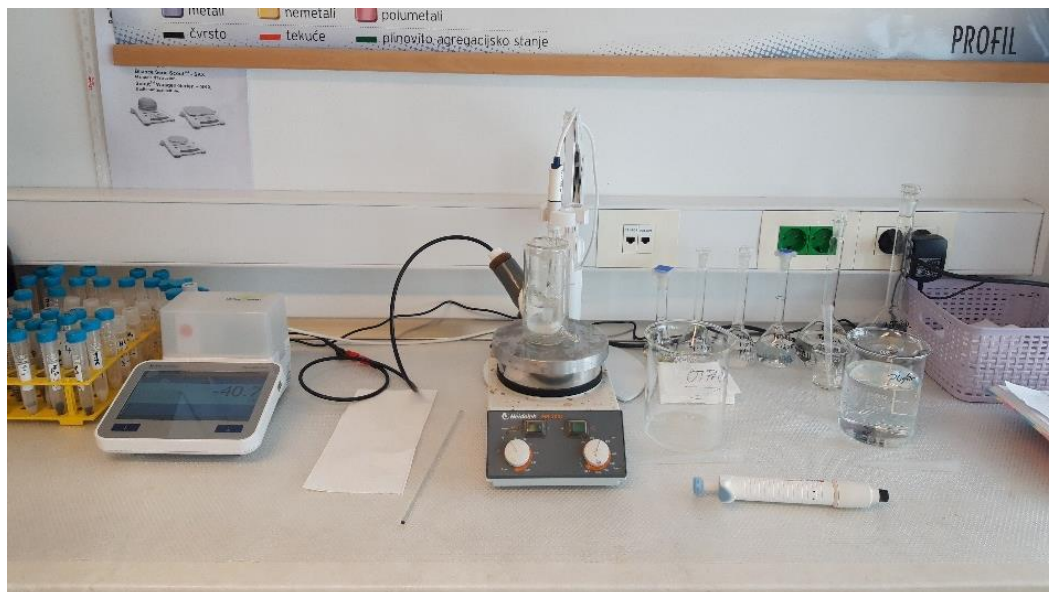
## 2.3. Ispitivanje membrane i UV-Vis apsorpcijska spektrofometrija

### a) Potenciometrijsko testiranje membrane

Testiranje je izvršeno na jednoj membrani koja je pripremljena miješanjem željezovog(III) fosfata, srebrovog sulfida i politetrafluoretilena u omjeru 1 : 1 : 2 ( $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE) te prešana pod pritiskom od 5 t u trajanju 2 sata. Politetrafluoretilen je neaktivan nosač. Mjerenje je napravljeno na način da se mjerila razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode (*Slika 16.*). Raspon mjerenih koncentracija je od  $3,13 \cdot 10^{-4}$  do  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>. Membrana je stavljena u tijelo indikatorske elektrode, a referentna elektroda je Ag/AgCl elektroda sa dvostrukom stjenkom. Elektrode su spojene na milivoltmetar, uronjene u otopinu željezovih(III) iona te se mjerila razlika potencijala. Promjena potencijala ukazuje na promjenu koncentracije. Mikropipetom je otpipetirano 40 mL  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  u reakcijsku posudu te je uključena magnetna mješalica. Nakon svakog mjerenja, otopina je razrijeđena metodom slijednog razrijeđenja tako što je otpipetirano 20 mL otopine iz reakcijske posude i dodano 20 mL pufera. Cilj je odrediti pokazuje li membrana odziv na željezove(III) ione, sagledati linearnost i vrijednost nagiba pravca te usporediti vrijednosti s metodom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije.

### b) UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija

U kivetu je stavljena slijepa proba (sve osim uzorka). Kiveta je pažljivo obrisana sa vanjske strane te stavljena u spektrofotometar. Nakon slijepa probe postupak je ponovljen s otopinama R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> i R<sub>5</sub>. Navedene otopine su korištene za izradu kalibracijske krivulje. Mjerena je promjena apsorpcije s promjenom koncentracije te su se rezultati uspoređivali s rezultatima potenciometrije.



*Slika 16.* Potenciometrijsko mjerenje



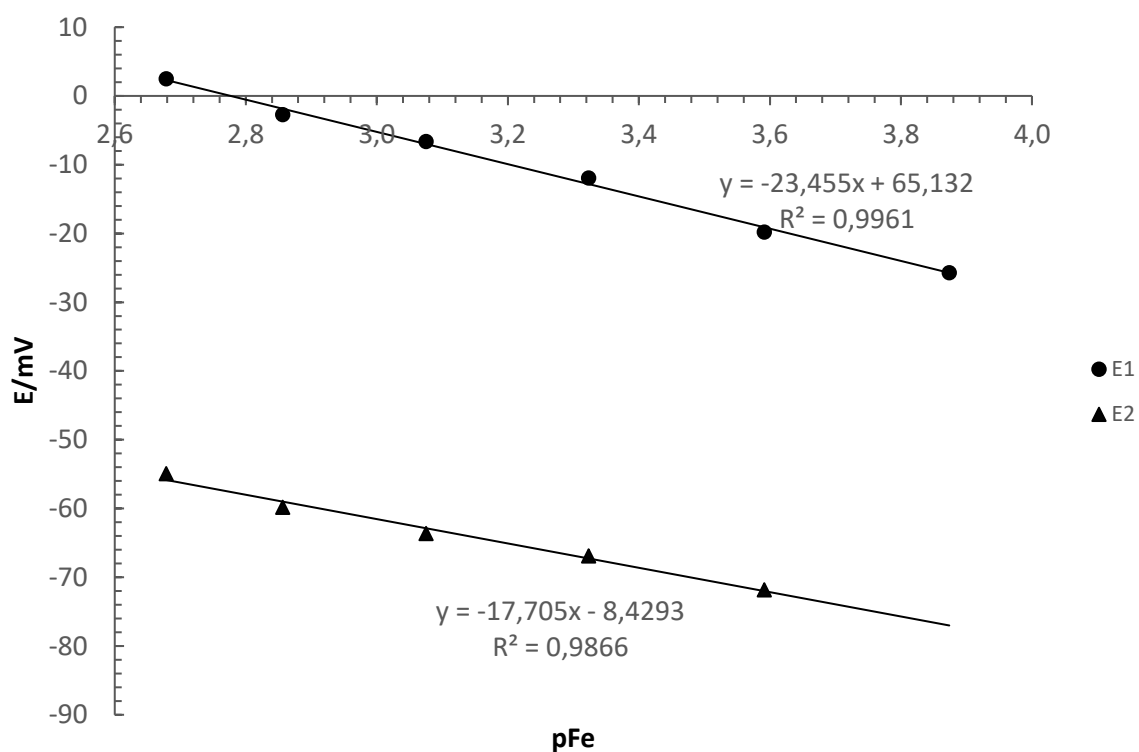
*Slika 17.* Spektrofotometrijsko mjerenje

### **3.    REZULTATI**

### 3.1. Potenciometrijski rezultati

Tablica 2. Rezultati potenciometrijskog mjerenja korišteni za izradu krivulje umjeravanja

	[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV
1.	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,7	2,5	-54,9
2.	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	2,9	-2,7	-59,8
3.	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,1	-6,6	-63,6
4.	1,25 · 10 <sup>-3</sup>	3,3	-11,9	-66,9
5.	6,25 · 10 <sup>-4</sup>	3,6	-19,8	-71,8
6.	3,13 · 10 <sup>-4</sup>	3,9	-25,7	



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona (krivulja umjeravanja)

Na *Slici 17.* je prikazana ovisnost promjene potencijala elektrode u otopini u ovisnosti o promjeni aktiviteta željezovih(III) kationa. Nakon formirane krivulje umjeravanja pripravljena je standardna otopina željezovih(III) kationa koncentracije  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  te je izmjeren potencijal iste. Izmjereni potencijal za navedenu koncentraciju uvršten je u izraz za krivulju umjeravanja te je izračunata potenciometrijski izmjerena koncentracija željezovih(III) kationa. Krivulja umjeravanja koja je uzeta u obzir u svrhu određivanja željezovih(III) kationa u otopini standarda je E2 s obzirom da je ista napravljena neposredno prije navedenog mjerenja.

Račun je prikazan u nastavku:

E2:

$$y = -17,705 - 8,4293$$

$$E = -17,705 \text{ pFe} - 8,4293$$

$$-64,0 = -17,705 \text{ pFe} - 8,4293$$

$$\text{pFe} = 3,139$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Dakle, za otopinu standarda željezovih(III) kationa koncentracije  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  potenciometrijski je izmjerena koncentracija istih u iznosu od  $7,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Obnovljivost između izmjerene i stvarne vrijednosti prikazana je u *Tablici 3.*

**Tablica 3.** Potenciometrijsko određivanje željezovih(III) kationa u otopini standarda

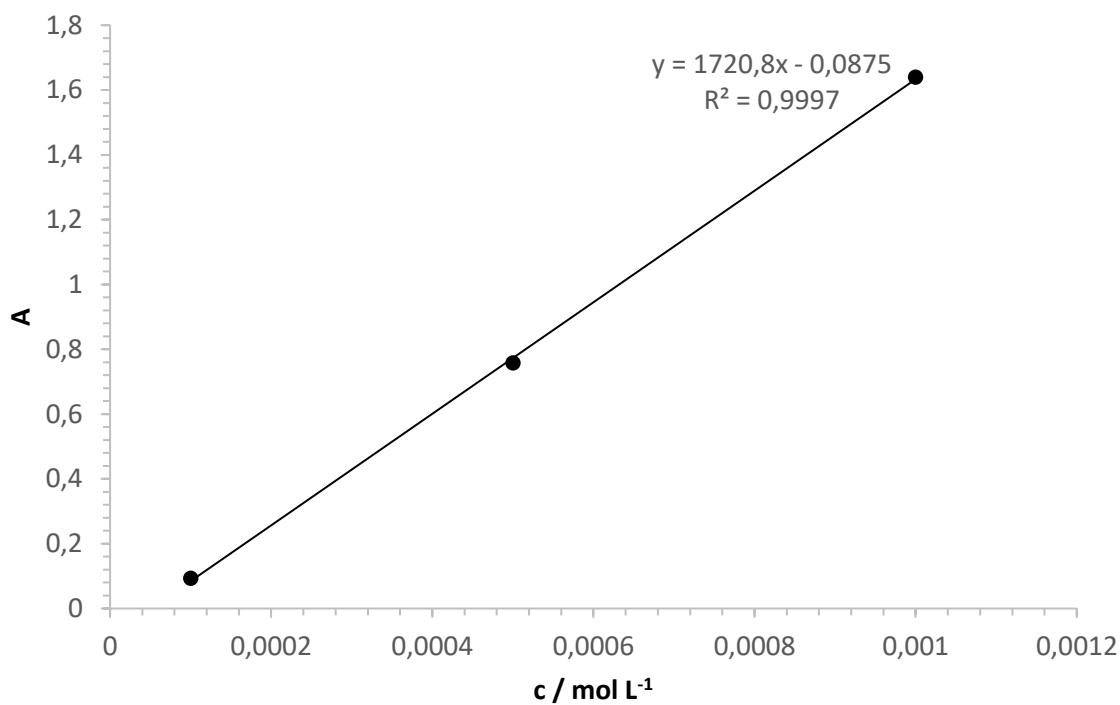
$c(\text{Fe}^{3+})$ stvarna ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$c(\text{Fe}^{3+})$ izmjerena ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Podudaranje rezultata (%)
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,26 \cdot 10^{-4}$	29,04



### 3.2. Spektrofotometrijski rezultati

**Tablica 4.** Spektrofotometrijsko mjerenje

$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	A
$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,64
$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,76
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,09



**Slika 19.** Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona (krivulja umjeravanja)

Na *Slici 18.* je prikazana krivulja umjeravanja za UV-Vis apsorpcijsku spektrofotometriju. Ekstrapolacijom krivulje umjeravanja izmjerena je koncentracija željezovih(III) kationa u otopini standarda od  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Vrijednost apsorbancije koja je dobivena mjerenjem

metodom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije za navedenu koncentraciju je 3,61. Uvrštavanjem u jednadžbu krivulje umjeravanja dobiven je sljedeći rezultat:

$$y = 1720,8x - 0,0875$$

$$x = \frac{y + 0,0875}{1720,8} = \frac{3,61 + 0,0875}{1720,8} = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Uvrštavanjem izmjerene apsorpcije u jednadžbu pravca koja je dobivena krivuljom umjeravanja dobivena je koncentracija od  $2,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . To je stvarna koncentracija koja je izmjerena metodom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije.

Obnovljivost između izmjerene i stvarne vrijednosti:

$$\text{Obnovljivost} = \frac{c(\text{izmjerena})}{c(\text{stvarna})} = \frac{2,15 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}}{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}} = 0,86 \cdot 100\% = 86\%$$

Obnovljivost predstavlja omjer koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona koja je izmjerena odnosno izračunata preko jednadžbe pravca i koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona koja se nalazila u kivetu prilikom mjerenja metodom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije.

c) *Usporedba potenciometrijskih i spektrofotometrijskih rezultata*

$$\text{Obnovljivost} = \frac{c(\text{potenciometrijski})}{c(\text{spektrofotometrijski})} = \frac{7,27 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}}{2,15 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}} = 0,34 \cdot 100\% = 34\%$$

Kod usporedbe rezultata navedenih metoda obnovljivost je omjer koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  izmjerene potenciometrijski te koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  izmjerene metodom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije.

#### **4. RASPRAVA**

Nove analitičke metode se neprestano razvijaju, a najčešće se mijenjaju određeni parametri postojećih metoda. Za dobivanje brzih, točnih i pouzdanih rezultata potrebno je napraviti validaciju analitičke metode. Validacija je postupak pomoću kojega se vrednuje metoda te se pomoću nje može donijeti zaključak o primjenjivosti metode za namijenjenu svrhu.<sup>15</sup> Validaciji svake metode se pristupa različito. Bitno je prepoznati radne značajne metode (parametre validacije) te postaviti određene zahtjeve na te značajke.<sup>16</sup>

Osnovni parametri validacije:

- Specifičnost (selektivnost)
- Linearnost
- Radno područje
- Preciznost
- Istinitost
- Granica određivanja ili kvantifikacije
- Granica dokazivanja ili detekcije
- Postojanost

Kombinacijom navedenih parametara oblikuje se plan validacije metode. Ona može biti potpuna, kada se uzimaju u obzir svi parametri, ili djelomična, u slučaju da se gledaju samo određeni parametri. Nije potrebno uzeti u obzir sve parametre validacije kod njene provedbe.<sup>17</sup>

Granica dokazivanja ili detekcije (GD) je najniža koncentracija analita u uzorku koja se može detektirati, ali ne i dokazati, pri zadanim uvjetima metode. GD se može procijeniti statistički ili iz omjera signal/šum, a određuje se razrijeđenjem osnovne otopine. Ona je omjer standardne devijacije odziva i nagiba krivulje:

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

Granica određivanja ili kvantifikacije (GO) je najniža koncentracija analita koja se može kvantitativno odrediti u nekom uzorku primjenom određene metode ili tehnike. Može se prikazati sljedećom jednačbom:

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

gdje je  $\sigma$  – standardna devijacija odziva

$S$  – nagib krivulje<sup>18</sup>

Granica dokazivanja (GD) je niža od granice određivanja (GO).

Linearno dinamičko područje (LDP) je područje u kojem je signal direktno proporcionalan koncentraciji analita u uzorku. Kod metode UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije se određuje na grafičkom prikazu ovisnosti apsorpcije o koncentraciji analita na najmanje pet različitih koncentracija. Možemo ga odrediti preko jednačbe  $y = a x + 1$  gdje je  $y$  vrijednost apsorpcije, a  $x$  koncentracija analita u uzorku ( $\text{mol L}^{-1}$ ).<sup>19</sup>

Obnovljivost (reproducibilnost) određuje preciznost metode koja je izvedena u određenim uvjetima.

Linearnost metode se može provjeriti određivanjem koeficijenta korelacije koji je izračunat pomoću podataka krivulje umjeravanja.

Odziv ionsko-selektivne elektrode nastaje kao posljedica promjene aktiviteta analita te ona uzrokuje promjenu potencijala membrane. U idealnom slučaju potencijal ISE koji nastaje na membrani odgovara Nernstovom izrazu. Nagib krivulje,  $S$ , ukazuje na osjetljivost metode te se Nernstova jednačba za  $\text{Fe}^{3+}$  katione može prikazati i kao:

$$E = E^\circ - S \cdot \log a_{\text{Fe}^{3+}}$$

$E^\circ$  - standardni elektrodni potencijal

$S$  - nagib krivulje ( $RT/zF$ )

$a_{\text{Fe}^{3+}}$  - aktivitet  $\text{Fe}^{3+}$  iona

a) Potenciometrija

**Tablica 5.** Odziv potencijala za membranu pri pH=1 za mjerenje E1

	$[\text{Fe}^{3+}]/\text{mol L}^{-1}$	pFe	E1/mV
1.	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,7	2,5
2.	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,9	-2,7
3.	$2,5 \cdot 10^{-3}$	3,1	-6,6
4.	$1,25 \cdot 10^{-3}$	3,3	-11,9
5.	$6,25 \cdot 10^{-4}$	3,6	-19,8
6.	$3,13 \cdot 10^{-4}$	3,9	-25,7

U *Tablici 5.* su prikazani rezultati potenciometrijskog mjerenja E1. pFe je negativni logaritam aktiviteta  $\text{Fe}^{3+}$  kationa.

Pravac prikazan na *Slici 17.* za mjerenje E1 je linearan u cijelom području koncentracija. Nagib pravca iznosi -23,455 (S), a faktor korelacije 0,9961 ( $R^2$ ). Odstupanja od regresijskog pravca su jednoliko raspoređena između pozitivnih i negativnih vrijednosti. Nernstov nagib je promjena potencijala, a posljedica je promjena aktiviteta analita u otopini analizirane ionske vrste za faktor 10. Nagib pravca za jednovalentne katione iznosi 59,0 mV, za dvovalentne 29,5 mV, a za trovalentne 19,4 mV.

U idealnom slučaju odziv ionsko-selektivne elektrode odgovara Nernstovom izrazu. Nagib pravca dobiven eksperimentalno iznosi -23,46 mV što je blizu idealne vrijednosti za trovalentne katione od -19,4 mV.

Faktorom korelacije je moguće utvrditi koliko se zavisna varijabla mijenjala promjenom nezavisne varijable. Vrijednost  $R^2 \geq 0,98$  se smatra prihvatljivom kod niskih koncentracija, a vrijednost  $R^2 \geq 0,99$  ukazuje na slaganje podataka s regresijskim pravcem. Kod mjerenja

E1 faktor korelacije pokazuje dobru usklađenost s jednadžbom pravca krivulje umjeravanja. Također, visoka vrijednost faktora korelacije ukazuje na visok stupanj linearnosti.

Za 6 vrijednosti koncentracija utvrđena je linearna ovisnost potencijala o aktivitetu  $\text{Fe}^{3+}$  kationa te je dobivena jednadžba pravca  $y = -23,455x + 65,132$ . Jednadžba opisuje linearno dinamičko područje s koeficijentom linearne regresije  $R^2 = 0,9961$ . U toj jednadžbi  $y$  predstavlja vrijednost potencijala, a  $x$  koncentraciju željezovih(III) kationa izraženu u  $\text{mol L}^{-1}$ .

$$\text{GD} = \frac{3 \cdot \sigma}{S} = \frac{3 \cdot 0,74}{-23,46} = -0,095$$

$$\text{GD} = 3,9 - 0,095 = 3,81$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3,81} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{GO} = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 0,74}{-23,46} = -0,315$$

$$\text{GO} = 3,9 - 0,315 = 3,59$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3,59} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Granica dokazivanja za željezove(III) katione pri  $\text{pH}=1$  za mjerenje E1 iznosi  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , a granica određivanja  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Linearno dinamičko područje za mjerenje E1 je u rasponu koncentracija od  $3,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  do  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Tablica 6.** Odziv potencijala za membranu pri pH=1 za mjerenje E2

	[Fe <sup>3+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E2/mV
1.	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,7	-54,9
2.	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	2,9	-59,8
3.	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,1	-63,6
4.	1,25 · 10 <sup>-3</sup>	3,3	-66,9
5.	3,13 · 10 <sup>-4</sup>	3,6	-71,8

U *Tablici 6.* su prikazani rezultati potenciometrijskog mjerenja E2. pFe se odnosi na negativni logaritam aktiviteta Fe<sup>3+</sup> kationa.

Pravac prikazan na *Slici 17.* za mjerenje E2 je linearan u cijelom području koncentracija. Nagib pravca iznosi -17,705 (S), a faktor korelacije 0,9866 (R<sup>2</sup>).

Nagib pravca dobiven eksperimentalno iznosi -17,7 mV što je blizu idealne vrijednosti za trovalentne katione od -19,4 mV. Vrijednost faktora korelacije pokazuje veliku linearnost eksperimentalnih podataka te vrlo dobru usklađenost s jednadžbom pravca krivulje umjeravanja.

Za 5 vrijednosti koncentracija utvrđena je linearna ovisnost potencijala o aktivitetu Fe<sup>3+</sup> kationa te je dobivena jednadžba pravca  $y = -17,705x - 8,4293$ . Jednadžba opisuje linearno dinamičko područje s koeficijentom linearne regresije  $R^2 = 0,9866$ . U toj jednadžbi  $y$  predstavlja vrijednost potencijala, a  $x$  koncentraciju željezovih(III) kationa izraženu u mol L<sup>-1</sup>.

$$GD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} = \frac{3 \cdot 1,19}{-17,71} = -0,21$$

$$GD = 3,6 - 0,21 = 3,39$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3,39} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$



$$GO = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 1,19}{-17,71} = -0,67$$

$$GO = 3,6 - 0,67 = 2,93$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2,93} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Granica dokazivanja za željezove(III) katione pri pH=1 za mjerenje E2 iznosi  $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , a granica određivanja  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Linearno dinamičko područje za mjerenje E2 je u rasponu koncentracija od  $3,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  do  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### b) UV-Vis apsorpcijska spektrofotometrija

Provjerena je točnost primijenjene potenciometrijske metode tako da je koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  od  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  određena i metodom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije. Krivulja umjeravanja kod UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije prikazana na *Slici 18*. predstavlja ovisnost koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  o apsorbanciji koja je izmjerena na spektrofotometru. Mjerena je za koncentraciju  $\text{Fe}^{3+}$  od  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  do  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Za 3 vrijednosti koncentracija utvrđena je linearna ovisnost apsorbancije o koncentraciji te je dobivena jednačba pravca  $y = 1720,8 x - 0,0875$ . Jednačba opisuje linearno dinamičko područje s koeficijentom linearne regresije  $R^2 = 0,9997$ . To je područje djelovanja Lambert-Beerovog zakona. U jednačbi  $y$  predstavlja vrijednost apsorbancije, a  $x$  koncentraciju željezovih(III) kationa izraženu u  $\text{mol L}^{-1}$ . Vrijednost faktora korelacije ( $R^2$ ) ukazuje na dobru usklađenost eksperimentalnih podataka s jednačbom pravca.

Linearno dinamičko područje za spektrofotometrijsko mjerenje je u rasponu koncentracija od  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  do  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

### c) *Usporedba rezultata*

U ovom radu je ispitan odziv membrane za ionsko-selektivnu elektrodu na željezove(III) katione. Rezultati potenciometrijskog mjerenja su uspoređeni s rezultatima UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije. Uspoređene su vrijednosti granice dokazivanja, granice određivanja, linearnosti, nagibi pravaca, linearna dinamička područja, faktori korelacije te obnovljivost. Također, ispitana je mogućnost za određivanje koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona primjenom potenciometrije i metode UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije.

Potenciometrijska metoda ne pokazuje direktno vrijednost koncentracije te je za njenu primjenu potrebno izraditi krivulju umjeravanja tj. funkciju ovisnosti izmjenog elektrodnog potencijala o logaritmu aktiviteta  $\text{Fe}^{3+}$  kationa. Kod UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije vrijedi isto samo što se kod nje ne određuje potencijal već apsorbancija u ovisnosti o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  kationa. Krivulje umjeravanja su korištene za određivanje  $\text{Fe}^{3+}$  iona u uzorku nepoznate koncentracije. Krivulje umjeravanja u potenciometrijskom mjerenju su prikazane na *Slici 17.*, a za UV-Vis apsorpcijsku spektrofotometriju na *Slici 18.*

Ionsko-selektivna elektroda je tijekom mjerenja bila uronjena u otopinu  $\text{Fe}^{3+}$  iona dok se kod UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije otopina  $\text{Fe}^{3+}$  iona nalazila u kiveti kroz koju je prolazio snop svjetlosti. Apsorbancija je očitana na računaru koje je spojeno na spektrofotometar.

Potencijal membrane je proporcionalan koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  u otopini. Krivulje umjeravanja kod potenciometrijskih mjerenja E1 i E2 su paralelne. Pravci su u *MS Excelu* procijenjeni linearnim funkcijama ovisnosti potencijala o negativnom logaritmu aktiviteta  $\text{Fe}^{3+}$  kationa. Jednadžbe pravaca su prikazane na *Slici 17.*, a pomoću njih je moguće preciznije izračunati koncentraciju  $\text{Fe}^{3+}$  kationa iz vrijednosti izmjenog potencijala. Visoke vrijednosti faktora korelacije ukazuju na podudaranje jednadžbi s eksperimentalnim podacima.

Iz krivulje na *Slici 18.* koja prikazuje ovisnost promjene apsorbancije o koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  kationa se uočava da apsorbancija raste porastom koncentracije. Kao i kod potenciometrije krivulja umjeravanja je procijenjena linearnom funkcijom te visoka vrijednost faktora

korelacije ukazuje na podudaranje jednadžbe s eksperimentalnim podacima, više nego kod potenciometrijske metode.

Linearnost metode je provjerena izračunom koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) koji je dobiven na osnovi podataka krivulje umjeravanja. Granica dokazivanja (GD) i granica određivanja (GO) su izračunate na osnovi podataka krivulje umjeravanja uz pomoć programa MS Excel korištenjem funkcije LINEST. Potenciometrija ima širi raspon linearnog dinamičkog područja od UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije.

Rezultati određivanja željezovih(III) kationa dobiveni potenciometrijskim mjerenjem te rezultati dobiveni spektrofotometrijskim određivanjem  $\text{Fe}^{3+}$  iona iste koncentracije su međusobno uspoređeni u *Tablici 7*.

**Tablica 7.** Usporeba rezultata potenciometrijskog i spektrofotometrijskog mjerenja

<b><math>c(\text{Fe}^{3+})</math> stvarna (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b><math>c(\text{Fe}^{3+})</math> potenciometrijski (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b><math>c(\text{Fe}^{3+})</math> spektrofotometrijski (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,29 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$

#### d) Usporedba metoda

Ista koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  koja je ispitana potenciometrijski ispitana je i spektrofotometrijski. Napravljena je krivulja umjeravanja ovisnosti apsorpcije o koncentraciji željezovih(III) kationa na temelju 3 mjerenja. Izračunata je koncentracija preko jednadžbe pravca. Usporedbom krivulja umjeravanja odnosno njihovih jednadžbi pravaca te linearnog dinamičkog područja moguće je utvrditi prednosti i mane potenciometrijske odnosno spektrofotometrijske metode.

Bitna razlika između potenciometrije i UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije je ta što se kod potenciometrije mjeri razlika potencijala, a kod UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije se mjerenja temelje na primjeni elektromagnetskog zračenja. Potenciometrija je znatno jeftinija metoda od UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije te ne podliježe ograničenjima

kao je npr. boja uzorka. Potencimetrija je mnogo osjetljivija metoda od UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije. Također, broj interferirajućih iona kod potencimetrije je mnogo manji nego kod UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije.

Potencimetrija ima mnoge prednosti u odnosu na UV-Vis apsorpcijsku spektrofotometriju; jeftinija je, laka za korištenje, nerazorna, ima široku primjenu te je moguće direktno mjerenje u viskoznim otopinama. Nedostaci potencimetrije su mogućnost devijacije od Nernstovog izraza, a uzrok tome je promjena temperature okoline, vršnog pomaka potencijala i ionske jakosti. Međutim, nedostaci se mogu brzo i lako otkloniti što nije slučaj kod UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije.

Vršni pomak potencijala se može otkloniti tako da se napravi restandardizacija, a kod korekcije ionske jakosti koristi se pufer. Kod UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije uklanjanje interferirajuće vrste je kompliciranije nego kod potencimetrije te zahtijeva puno više vremena.

Na aktivnost iona u otopini utječe pH vrijednost, ionska jakost, temperatura i strani ioni te je zbog toga potrebna stroga kontrola ovih faktora. Na taj način će rezultati u otopini standarda i u eksperimentalnim mjerenjima biti mnogo precizniji.<sup>20</sup>

e) *Usporedba ionsko-selektivne membrane na bazi željezovog(III) fosfata s drugim ionsko-selektivnim membranama za određivanje Fe<sup>3+</sup> iona*

Ionsko-selektivne membranske elektrode su senzori koji se temelje na potenciometrijskim, amperometrijskim i konduktometrijskim mjerenjima. Jednostavne su za rukovanje, imaju široko mjerno područje i osjetljivost te su pogodne za kontinuirano praćenje analita u nekom sastavu. One reagiraju na prisutnost određenog iona, u ovom slučaju Fe<sup>3+</sup>, u otopini. U vodenim otopinama željezo se nalazi kao kation tako da je razvoj ISE za određivanje Fe<sup>3+</sup> iona predmet zanimanja mnogih znanstvenika. U ovom radu je korištena membrana koja je sastavljena od laboratorijski napravljenih taloga željezovog(III) fosfata i srebrovog sulfida uz dodatak politetrafluoretilena (PTFE). Membrana je testirana u otopini željezovog(III) fosfata pri pH=1,00 te je potenciometrijski određena koncentracija željezovog(III) fosfata u otopini. Senzor je pokazao promjenu potencijala u ovisnosti o promjeni koncentracije Fe<sup>3+</sup> iona. Napravljena je krivulja umjeravanja te je korištena za izračun potencijala Fe<sup>3+</sup> točno poznate koncentracije.

Rezultati su pokazali linearni odziv membrane na Fe<sup>3+</sup> iona u rasponu koncentracija od  $3,13 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> do  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> i granicom dokazivanja od  $4,1 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

Željezovi(III) kationi se mogu odrediti i pomoću drugih ionsko-selektivnih elektroda. Jedna od ionsko-selektivnih elektroda koja se koristi za određivanje koncentracije Fe<sup>3+</sup> iona je obložena grafitno-epoksi ionsko-selektivna elektroda na bazi ionskog para nastalog između [Fe(citrat)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> kompleksa i trikaprililmetilamonij kationa (Alikvat336) u poli(vinil-kloridu) (PVC). Granica detekcije je  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Grafitno-epoksi vodič je presvučen ionskim parom [Fe(oksalat)<sub>3</sub>][Aliquat 336]<sub>3</sub> koji je ugrađen u poli(vinil-klorid) matricu. Ova elektroda je pokazala linearni odziv na koncentraciju Fe<sup>3+</sup> iona od  $2,9 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> do  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> u pH rasponu od 2 – 8.

Željezova(III) elektroda je napravljena kompleksacijom Fe<sup>3+</sup> iona s citratnim anionom pri čemu nastaje trikaprililmetilamonijev kation (Alikvat 336), [Fe(citrat)<sub>2</sub>][Alikvat 336]<sub>3</sub>. Nakon toga ionski par je ugrađen u PVC matricu na grafitno-epoksi vodičku podlogu koja je pričvršćena na kraj Perspex<sup>R</sup> cijevi. Ovu elektrodu je jednostavnije napraviti od

konvencionalnih poli viniklorid membrana. Ona ne zahtijeva internu referentnu otopinu ili internu referentnu elektrodu.

U pH rasponu 2 – 7 željezov(III) kompleks je stabilan te promjena pH ne utječe znatno na potencijal. Kada je  $\text{pH} < 2$  potencijal naglo pada zbog protoniranja citratnog aniona, a kod  $\text{pH} > 7$  dolazi do hidrolize  $[\text{Fe}(\text{citrat})_2]^{3-}$  kompleksa te naglog porasta potencijala.

Smanjenjem koncentracije citrata smanjuje se osjetljivost ove elektrode i koncentracija  $[\text{Fe}(\text{citrat})_2]^{3-}$  kompleksa. Ova ISE je jeftina, dugo traje, ima visoku selektivnost te je jednostavna za napraviti. Može izdržati najmanje pola godine bez znatnog smanjenja selektivnosti.<sup>21</sup>

Kao jedne od najučinkovitijih membrana za određivanje koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pokazale su se ionsko-selektivne membranske elektrode na bazi fluorida (FISE). Jedna od ovih elektroda je FISE sa  $\text{LaF}_3$  membranom. Ova elektroda ima nisku granicu detekcije, visoku selektivnost te je jednostavna za korištenje. Koristi se i za određivanje koncentracije drugih metalnih iona koji stvaraju komplekse sa fluoridima. Membrana reagira na  $\text{Fe}^{3+}$  ione u širokom rasponu koncentracija.

Kod određivanja  $\text{Fe}^{3+}$  iona stvara se kompleks  $\text{FeF}^{2+}$  u kiselom mediju. Formiranje kompleksa je brzo te ovisi o pH vrijednosti otopine i koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona. Kada je pH vrijednost izvan kiselog područja dolazi do naglog pada potencijala. Najveća vrijednost potencijala je u intervalu  $\text{pH} = 2 - 3$ . Pri višim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$  iona može se formirati kompleks  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  te zbog toga ova membranska elektroda nije pogodna za korištenje pri visokim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$  iona. Potencijal FISE elektrode se povećava ukazujući na smanjenje koncentracije slobodnog fluoridnog iona zbog nastajanja kompleksa željezo-fluorid i/ili smanjenja pH vrijednosti.

Kod ove kinetičko-potenciometrijske metode za određivanje  $\text{Fe}^{3+}$  iona kalibracijska krivulja se radi pomoću početnih brzina nastajanja kompleksa ili na način da se zabilježi promjena potencijala u određenom vremenskom intervalu. Elektroda je selektivna na fluoridne ione.

Postoji mogućnost i direktnog određivanja  $\text{Fe}^{3+}$  baziranog na kompleksu željezo-fluorid. Opisana metoda omogućuje pouzdano određivanje  $\text{Fe}^{3+}$  u koncentracijskom području od  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>22</sup>

Jedna od novijih membranskih ionsko-selektivnih elektroda koja se koristi za određivanje  $\text{Fe}^{3+}$  iona je minijaturizirana kontaktna  $\text{Fe}^{3+}$  selektivna poli(vinil-klorid) membranska elektroda na bazi Fe(II) ftalocijanina kao neutralnog nosača. Najbolji učinak ove elektrode je postignut s membranom koja sadrži 32% poli(vinil-klorida), 64% dioktil sebakata, 3% Fe(II) ftalocijanina i 1% kalijev tetrakis(4-klorofenil) borata (PTCB). Mikro membrana na bazi poli(vinil-klorida) se otapa u tetrahidrofuranu te se nakon dobivanja filma suši u otopini  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Sve membrane od poli(vinil-klorida) u čvrstom stanju se mogu koristiti za određivanje  $\text{Fe}^{3+}$  iona sa visokom osjetljivošću te širokom rasponu koncentracija. Fe(II) ftalocijanin ima visoki afinitet prema  $\text{Fe}^{3+}$  ionima.

Ova ionsko-selektivna membranska elektroda pokazuje visoku selektivnost za  $\text{Fe}^{3+}$  ione u odnosu na druge katione te se kao takva koristi za izravno određivanje koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona. Linearno dinamičko područje je  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  do  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  s granicom dokazivanja od  $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  u blago kiselom mediju. Kada je pH vrijednost  $> 5,7$  formiraju se hidroksilni kompleksi željezovog(III) iona zbog čega potencijal naglo pada jer se smanjuje broj slobodnih  $\text{Fe}^{3+}$  iona. Pri manjim pH vrijednostima potencijal raste zato što tada membranska elektroda pokazuje odziv na  $\text{H}^+$  ione. Životni vijek ove elektrode je oko 3 mjeseca.<sup>23</sup>

## **5. ZAKLJUČAK**



Na temelju eksperimentalnih rezultata potenciometrijskog testiranja odziva membrane na željezove(III) ione te rezultata mjerenja UV-Vis apsorpcijskom spektrofotometrijom može se zaključiti:

- Krivulje umjeravanja su pokazale da membrana pokazuje odziv na željezove(III) katione pri pH=1,0
- Slaganje stvarne koncentracije s izmjerenim koncentracijama kod obiju metoda nije zadovoljavajuće
- Odstupanje kod potenciometrijskog mjerenja može biti posljedica djelovanja ionske jakosti otopine
- Mjerenjem metodom UV-Vis apsorpcijske spektrofotometrije nisu potvrđeni potenciometrijski rezultati niti slaganje sa stvarnom vrijednošću što ukazuje na mogućnost spore kinetike stvaranja kompleksa SSA-Fe<sup>3+</sup>

## LITERATURA

1. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, MediaPrint, Zagreb, 2010.
2. URL: <http://conradhoffman.com/stdcell.htm> (25. 11. 2020.)
3. *M. Miloš*, Fizikalna biokemija, 2019.
4. *P. Atkins, J. de Paula*, Physical Chemistry, J. H. Freeman and Company (2010) 230
5. *P. Atkins, J. de Paula*, Physical Chemistry, J. H. Freeman and Company (2010) 160
6. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst_equation) (25. 3. 2020.)
7. *A. Prkić*, Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola, 2013.
8. *M. Buzuk*, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, 2010.
9. *K. Kalcher, I. Švancara, R. Metelka, K. Vytras, A. Walcarius*, Encyclopedia of Sensors 10 (2006) 1-147
10. *Z. Janović*, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, DENONA d.o.o., Zagreb, 2005.
11. *Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, F*, Fundamentals of Analytical Chemistry, New York, 2013.
12. *E. Pehlivan, S. Cetin*, Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer, 2008.
13. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/5-Sulfosalicylic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/5-Sulfosalicylic_acid) (22. 10. 2020.)
14. *O. Khalipova, S. Kuznetsova, V. Kozik*, The composition and structure of iron(III) complex compounds with salicylic acid in ethanol solution and in the solid thin film state, doi: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4964529>
15. *I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, D. Y. Vorobyev, N. M. Bazhin, S. Pages, E. Vauthey*, Photochemistry of Fe(III) and sulfosalicylic acid aqueous solutions
16. *Gašljević, V.*, Biochemia Medica **20** (2010) 57-63
17. *Lopez Garcia, P., Buffoni, E. i suradnici*, Wide Spectra of Quality Control (2011)
18. *G. Lucija*, Ispitivanje utjecaja teflona na sastav ionsko-selektivnih membrana prilikom određivanja željezovih(III) kationa, 2020.

19. *Kukoč L.*, Molekulska apsorpcijska spektrofotometrija (laboratorijske vježbe), 2003.
20. *Bratovčić A., Odobašić A., Čatić S.*, The Advantages of the Use of Ion Selective Potentiometry in Relation to UV/VIS Spectroscopy, Original Scientific Paper, Agric. Conspec. Sci. Vol. 75, 2009.
21. *De S. Teixeira M.F., Aniceto C., Fatibello-Filho O.*, Ion-Selective Electrode for the Determination of Iron(III) in Vitamin Formulations, Journal of the Brazilian Chemical Society, 1997.
22. *Radić Nj., Komljenović J.*, Kinetic-Potenciometric Determination of Fe(III) using a Fluoride Ion-Selective Electrode, 1991.
23. *Ozer T., Isildak I.*, A New Fe (III)-Selective Membrane Electrode Based on Fe (II) Phthalocyanine, doi: <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00038>