

# Ispitivanje odziva membrana na bazi Nis: Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 s dodatkom nanočestica akaganeita i aluminijska

---

**Bolfek, Mauricia**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*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:167:171549>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-19**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**ISPITIVANJE ODAZIVA MEMBRANANA NA BAZI**  
**NiS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE=1:1:2 S DODATKOM NANOČESTICA**  
**AKAGANEITA I ALUMINIJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MAURICIA BOLFEK**

**Matični broj:401**

**Split, listopad 2023.**

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

**ISPITIVANJE ODAZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**NiS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 S DODATKOM NANOČESTICA**  
**AKAGANEITA I ALUMINIJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MAURICIA BOLFEK**

**Matični broj:401**

**Split, listopad 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**CHEMISTRY**

**TESTING MEMBRANE RESPONSE BASED ON**  
**NiS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 WITH THE ADDITION OF**  
**NANOPARTICLES**  
**AKAGANEITE AND ALUMINUM**

**BACHELOR THESIS**

**MAURICIA BOLFEK**

**Parent number:401**

**Split, October 2023.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Prediplomski studij kemije

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

**Mentor:** prof. dr. sc. Josipa Giljanović

**Pomoć pri izradi:** Lucija Guć, mag. chem.

**ISPITIVANJE ODAZIVA MEMBRANA NA BAZI NiS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 S DODATKOM  
NANOČESTICA AKAGANEITA I ALUMINIJA**

Mauricia Bolfek, matični broj:401

**Sažetak:** Ispitan je odziv ionsko-selektivnih membrana na niklove(II) ione pri pH = 4 i pH = 5, te utjecaj dodatka različitih postotaka nanočestica željezovih i aluminijevih oksida na odziv membrana. Membrane su sastavljene od niklovog(II) sulfida, srebrovog sulfida i teflona koji osigurava čvrstoću membrane, dok su nanočestice magnetita, hematita, akaganeita te aluminijeva oksida dodavane u postotcima od 1, 0,5 i 0,25 %. Ukupno je testirano 13 membrana uključujući referentnu membranu te su grafički prikazani rezultati koji su pokazali najbolji odziv. Svako mjerenje je ponovljeno minimalno tri puta. Ispitivanje odziva izvršeno je potenciometrijski zbog jednostavnosti i praktičnosti metode. Membrane su se ispitivale u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu niklovog(II) sulfata, pripremljenu u otopini perklorne kiseline pH=1 i u 0,1M otopini klorovodične kiseline pH=2, metodom slijednog razrjeđivanja. Za svako mjerenje zabilježena je vrijednost elektrodnog potencijala.

**Ključne riječi:** potenciometrija, ion-selektivne membrane, niklovi(II) ioni, nanočestice

**Rad sadrži:** 40 stranice, 9 slika, 6 tablica, i 20 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:**

1. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić, predsjednik
2. prof. dr. sc. Vesna Sokol, član
3. prof. dr. sc. Josipa Giljanović, mentor

**Datum obrane:** 30.10.2023.

Rad je u tiskanom i elektroničnom(PDF)obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne u sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THEISIS

**University of Split**

**Faculty of chemistry and Technology Split**

**Undergraduate study in Chemistry**

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.XXV.

**Mentor:** Josipa Giljanović, PhD, full prof.

**Technical assistance:** Lucija Guć, mag. Cehm.

### TESTING MEMBRANE RESPONSE BASED ON NiS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE=1:1:2 WITH THE ADDITION OF AKAGANEITE AND ALUMINIUM NANOPARTICLES

Mauricia Bolfek, parent number:401

**Abstract:** The response of ion-selective membranes to nickel(II) ions at pH = 4 and pH = 5 was tested, as well as the influence of the addition of different percentages of nanoparticles of iron and aluminum oxides on the response of the membranes. The membranes are composed of nickel(II) sulfide, silver sulfide, and teflon, which ensures the strength of the membrane, while nanoparticles of magnetite, hematite, akaganeite, and aluminum oxide were added in percentages of 1, 0.5, and 0.25%. A total of 13 membranes were tested, including the reference membrane, and the results that showed the best response are shown graphically. The response test was performed potentiometrically. The membranes were tested in an electrochemical cell using a nickel(II) sulfate solution, prepared in perchloric acid solution pH=1 and in 0.1M hydrochloric acid solution pH=2, using a similar dilution method.

**Keywords:** potentiometry, ion-selective membranes, nickel(II) ion, nanoparticles

**Thesis contains:** 40 pages, 9 figures, 6 tables, 20 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Ante Prkić PhD, Assoc. Prof. chair person
2. Vesna Sokol, PhD, full Prof. member
3. Josipa Giljanović. PhD, full Prof. supervisor

**Defence date:** 30.10.2023.

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Josipa Giljanović, te komentorstvom Lucije Guć, mag. chem. u razdoblju od svibnja do rujna 2023. godine.*

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

## ZAHVALA

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Josipi Giljanović na pruženoj pomoći prilikom pisanja završnog rada te Luciji Guć mag. chem. na savjetima i podršci tokom izrade eksperimentalnog rada. Jedno veliko hvala mojoj obitelji i svima koji su vjerovali u mene.*



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

Zadatak završnog rada je ispitivanje odziva membrana ionsko-selektivnih elektroda na niklove(II) ione te utvrđivanje moguće praktične primjene pri pH=4 i pH=5. Odzivi su mjereni potenciometrijski na trinaest membrana s niklovim(II) sulfidom, srebrovim sulfidom i teflonom kao nosačem te s dodatkom nanočestica željezovih i aluminijevih oksida u različitim postotcima.

## SAŽETAK

Ispitan je odziv ionsko-selektivnih membrana na niklove(II) ione pri  $\text{pH} = 4$  i  $\text{pH} = 5$ , te utjecaj dodatka različitih postotaka nanočestica željezovih i aluminijevih oksida na odziv membrana. Membrane su sastavljene od niklovog(II) sulfida, srebrovog sulfida i teflona koji osigurava čvrstoću membrane, dok su nanočestice magnetita, hematita, akaganeita te aluminijeva oksida dodavane u postotcima od 1, 0,5 i 0,25 %. Ukupno je testirano 13 membrana uključujući referentnu membranu te su grafički prikazani rezultati koji su pokazali najbolji odziv. Svako mjerenje je ponovljeno minimalno tri puta. Ispitivanje odziva izvršeno je potenciometrijski zbog jednostavnosti i praktičnosti metode. Membrane su se ispitivale u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu niklovog(II) sulfata, pripremljenu u otopini perklorne kiseline  $\text{pH}=1$  i u 0,1M otopini klorovodične kiseline  $\text{pH}=2$ , metodom slijednog razrjeđivanja. Za svako mjerenje zabilježena je vrijednost elektrodnog potencijala.

## **SUMMARY**

The response of ion-selective membranes to nickel(II) ions at pH = 4 and pH = 5 was tested, as well as the influence of the addition of different percentages of nanoparticles of iron and aluminum oxides on the response of the membranes. The membranes are composed of nickel(II) sulfide, silver sulfide, and teflon, which ensures the strength of the membrane, while nanoparticles of magnetite, hematite, akaganeite, and aluminum oxide were added in percentages of 1, 0.5, and 0.25%. A total of 13 membranes were tested, including the reference membrane, and the results that showed the best response are shown graphically. Each measurement was repeated a minimum of three times. The response test was performed potentiometrically due to the simplicity and practicality of the method. The membranes were tested in an electrochemical cell using a nickel(II) sulfate solution, prepared in perchloric acid solution pH=1 and in 0.1M hydrochloric acid solution pH=2, using a similar dilution method. For each measurement, the value of the electrode potential was recorded.

# SADRŽAJ

UVOD.....	1
1.1. POTENCIOMETRIJA .....	3
1.1.1. Dvospojna referentna elektroda .....	3
1.1.2. Ionske-selektivne elektrode.....	4
1.2. ŽELJEZOVI OKSIDI .....	5
1.2.1. Karakterizacija najvažnijih željezovih oksida .....	6
1.3. ALUMINIJEVI OKSIDI .....	9
1.3.1. Karakterizacija najvažnijih aluminijevih oksida .....	9
1.4. Nanočestice u potenciometriji.....	10
1.5. INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE PRAŠKASTIH MATERIJALA KORIŠTENIH ZA PRIPREMU MEMBRANA.....	11
1.5.1. XRF .....	11
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	13
2.1. OPREMA I REAGENSI.....	14
2.1. PRIPRAVA MEMBRANA.....	14
2.1.1. Taloženje niklovog sulfida.....	15
2.1.2. Vaganje i homogenizacija membrana .....	16
2.2. XRF analiza taloga NiS .....	17
2.3. PRIPRAVA OTOPINE ZA TESTIRANJE .....	17
2.3.1. Otopina pufera.....	17
2.3.2. Otopina niklovog slufata.....	18
2.4. ISPITIVANJE MEMBRANA.....	19
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	20
3.1. Membrane testirane pri pH=4 s dodatkom nanočestica akaganeita .....	21
3.1. Membrane testirane pri pH=4 s dodatkom čestica aluminijevog oksida .....	22
3.1.1. Membrane testirane pri pH=4 i pH=5.....	23
4. ZAKLJUČAK .....	28
LITERATURA .....	30

## UVOD

Elektroanalitičke metode koje se temelje na mjerenju potencijala između elektroda elektrokemijskog članka u ravnotežnim uvjetima nazivaju se potenciometrijskim metodama. Potenciometrijska metoda određivanja predstavlja metodu kemijske analize zasnovanu na mjerenju potencijala indikatorske elektrode uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom koji sadrži ispitivanu ionsku vrstu. Razlika potencijala između elektroda u elektrokemijskoj ćeliji mjeri se pomoću potenciometra. Potenciometrija u usporedbi s drugim metodama, omogućuje brzu i relativno jeftinu analizu uzorka, uz minimalan tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju, unutar koje se nalaze spomenute elektrode. Glavni nedostatak potenciometrijske metode je veća detekcijska granica te niža selektivnost.

U ovom radu potenciometrijski je ispitivan odziv membrana na niklove(II) katione. Membrane su pripremljene na bazi niklovog(II) sulfida, srebrovog(I) sulfida i teflona. Tijekom provedbe mjerenja potencijala svakoj membrani dodana je određena količina nanočestica akaganeita ili aluminijska, kako bismo mogli istražiti utječe li dodatak nanočestica na selektivnost membrane.

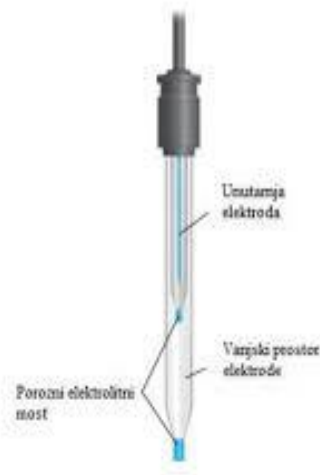
## **1. OPĆI DIO**

## ***1.1. POTENCIOMETRIJA***

Potencimetrija je elektrokemijska odnosno elektroanalitička tehnika koja se temelji na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o koncentraciji određene ionske vrste s kojom se nalazi u kontaktu u otopini. Mjeri se napon galvanskoga članka u kojem je u otopinu, osim indikatorske, uronjena i usporedbena elektroda (npr. kalomelna), potencijal koje ne ovisi o koncentraciji iona u otopini. Potenciomterijska mjerenja primjenjuju se na dva načina. Jedan od njih služi za određivanje koncentracije određene ionske vrste u otopini. To mogu biti vodikovi ioni (odn. pH-vrijednost), kada se kao indikatorska uzima vodikova elektroda (ili prikladnija staklena ili kinhidronska), ili se određuje koncentracija nekih drugih iona u otopini, za što kao indikatorske služe ionskoselektivne elektrode, koje reagiraju samo s određenom vrstom iona. Drugi je način potencimetrijskoga mjerenja određivanje završne točke titracije (npr. neutralizacijske, taložne ili redoks-reakcije), a kao indikatorska elektroda rabi se ona koja je reaktivna s obzirom na vrstu iona koji se troše ili nastaju tijekom titracije (najčešće platinska, zlatna, srebrna ili grafitna). Završna točka određena je točkom infleksije na titracijskoj krivulji.<sup>1,3</sup>

### *1.1.1. Dvospojna referentna elektroda*

Dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode) je posebna vrsta elektrode koja se koristi u elektrokemijskim mjerenjima, kao što su potencimetrija ili elektrohemijske ćelije. Princip rada dvospojne referentne elektrode je da se jedan spoj koristi kao referentni potencijal, dok se drugi spoj koristi za stabilizaciju potencijala. Korisna je kada je potrebno precizno kontrolirati potencijal elektrode tijekom eksperimenta. Poznati primjer dvospojne referentne elektrode je Ag/AgCl elektroda. Kao referentni potencijal koristi se srebrov klorid, dok se drugi spoj sastoji od elektrolita koji održava stabilan potencijal elektrode. Kod ovakve izvedbe elektrode u unutrašnjem dijelu se nalazi ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida (AgCl), a s vanjskom otopinom je povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit. Elektrolit koji se nalazi u vanjskoj cijevi je u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta koji omogućava neometan prolaz struje između dva polučlanka. Kontaminacija unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane je spriječena postojanjem solnog mosta, između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine.<sup>1,2,4</sup>

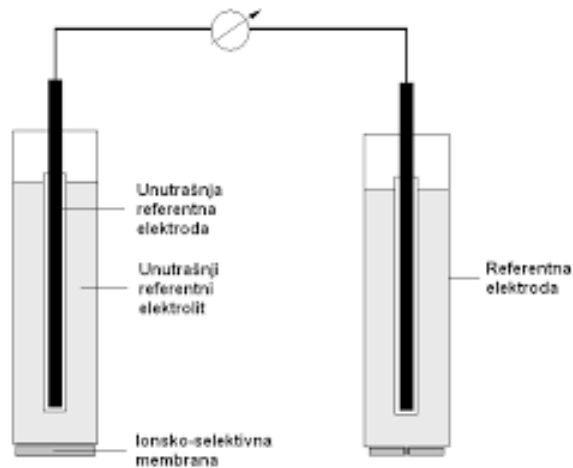


Slika 1 - Dvospojna referentna elektroda <sup>3</sup>

### 1.1.2. Ionske-selektivne elektrode

Ionske-selektivne elektrode (ISE) jesu elektrode čiji je potencijal ovisan o koncentraciji određene ionske vrste u otopini. ISE su često membranske elektrode i koriste se u elektroanalitičkoj kemiji. One su elektrokemijski senzori koji potenciometrijski određuju površinu aktivnih tvari. U elektrokemijskoj motornoj ćeliji se provodi mjerenje potencijala. Motorna ćelija se sastoji od dva galvanska polučlanka: referentne elektrode i ionske-selektivne elektrode. Selektivna membrana, koja je ujedno i najvažnija komponenta potenciometrijskih senzora, specifično prepoznaje određenu vrstu iona. Razlikujemo dvije vrste ionsko-selektivnih elektroda (prema sastavu membrane): elektrode s čvrstom kristalnom membranom (membrane se sastoje od kristaličnih tvari, npr. teško topive soli metala) i elektrode s nekristalnom membranom (u membrani sadrže aktivnu tvar koja ima sposobnost izmjene iona). ISE se vrlo često primjenjuju u laboratorijima zbog svojih dobrih karakteristika, kao što su : brz odziv, rad kroz duži period, vrlo mala analiza se koristi tijekom mjerenja, niska granica detekcije, niska cijena. Dok je ograničena selektivnost prisutna kao mana ionsko-selektivne elektrode. <sup>4</sup>





Slika 2 - Eelektrokemijska motorna ćelija s ionsko-selektivnom elektrodom <sup>4</sup>

## 1.2. ŽELJEZOVI OKSIDI

U željezove okside ubrajaju se željezovi oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi. Ovisno o eksperimentalnim uvjetima u kojima su nastali (temperatura, pH vrijednost, tlak) odrazit će se na njihovu kristalnu strukturu. Sastoje se od Fe s O i/ili OH. Željezo se u većini spojeva nalazi se u trovalentnom stanju, ali može biti i u dvovalentnom ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) stanju. Željezovi oksidi su katalitički aktivni, slabo topljivi, imaju veliku energiju kristalizacije i nisku razinu toksičnosti. Supermagnetičnost je svojstvo nanočestica željezovih oksida ukoliko su dovoljno malih dimenzija u prisutnosti vanjskog magnetskog polja. Ovo svojstvo omogućuje izoliranje ili dovođenje nanočestica na željeno mjesto zbog čega imaju široku primjenu u medicini, farmaciji i dijagnostici. Željezovi oksidi se primjenjuju u različitim poljima poput pedologije, znanosti o tlu, biologije, industrije te u istraživanju korozije. U industriji najveću primjenu imaju getit, hematit i magnetit kao anorganski pigmenti, maghemit koji se koristi za izradu magnetskih traka, getit, hematit i ferihidrit u glinama i keramičkim materijalima te ferihidrit i hematit koji služe kao katalizatori. <sup>5</sup>

### 1.2.1. Karakterizacija najvažnijih željezovih oksida

Najvažniji su:

- hematit ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- getit ( $\alpha - \text{FeOOH}$ )
- magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
- akaganeit ( $\beta - \text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$ )

Polimorfija im je jedna od važnijih karakteristika zbog koje se pojavljuju u više oblika istog kemijskog sastava. Upravo zbog te karakteristike posjeduju različita fizikalna i kemijska svojstva te se razlikuju po kristalnoj strukturi.

Hematit ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; lat. haematites, od grč. αιματίτης: boje krvi) najvažnija je željezna ruda. Po kemijskom sastavu željezni oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vrlo je raširen heksagonski mineral te daje crvenu boju mnogim stijenama. Kada tvori tamnosive kristale metalnoga sjaja, zove se željezni sjajnik, kada tvori listiće, željezni tinjac, a kada je gust, gromadast i zemljasta sastava, zove se crveni željezni kamen i krvni kamen. Hematit nastaje metamorfozom te kao produkt hlađenja i kristalizacije magme. Lako se troši i mijenja te prelazi u magnetit i limonit. <sup>6</sup>



Slika 3 - Hematit <sup>7</sup>

Getit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) se nalazi u stijenama i jedna je od termodinamički najstabilnijih vrsta željezovog oksida. Prepoznatljiv je po ortoromskoj kristalnoj strukturi prikazanoj na slici 4. Njegov prah žute boje zaslužan je za boju stijena i tla dok je boja samog getita tamno smeđa ili crna. Struktura getita sastoji se od kisikovih aniona između kojih se u oktaedarskim šupljinama nalaze željezovi kationi (heksagonska slagalina).<sup>8</sup>



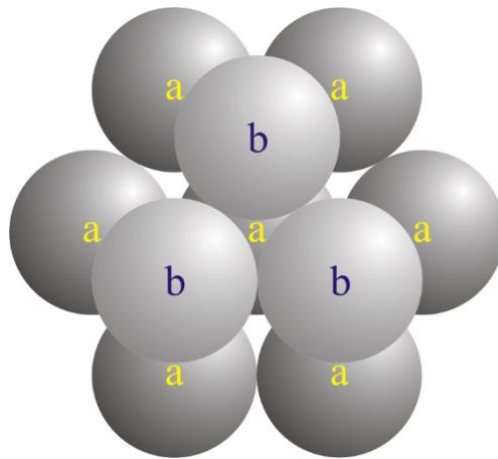
*Slika 4 – Limonit (sastoji se od getita, hidrohematita i lepidokrokita)<sup>9</sup>*

Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se javlja u oktaedarskim kristalima, zrnatim agregatima i u slobodnom zrnju kao magnetitski pijesak. Kubični je mineral iz skupine spinela, magnetičan je, neproziran i crne boje. Ležišta magnetita pretežito nastaju pri segregaciji magne na oksidnu i silikatnu frakciju.<sup>10</sup>



*Slika 5 - Mineral magnetita<sup>11</sup>*

Akaganeit ( $\beta$ -FeOOH) ima monoklinski kristalni sustav sa smeđe-žutom prugom i jedan je od pet alotropskih modifikacija FeOOH. Prvi puta je otkriven u Japanu u rudniku Akagane po kome je i dobio ime. Struktura akaganeita sadrži okvir željeznog oksihidroksida koji sadrži tunele djelomično ispunjene kloridnim anionima u kloridnom okruženju. Anioni su raspoređeni u volumno centriranoj kubičnoj slagalini prikazanoj na slici 6. Sama struktura tunela čini akaganeit posebno zanimljivim materijalom u mnogim područjima primjene, kao što su materijali elektrode, katalizatori, ionska izmjena materijala i adsorbensa. Naširoko se koristio kao adsorbent za uklanjanje onečišćenja iz vode i tekućeg opasnog otpada upravo zbog svojih jedinstvenih svojstava. Akaganeit se obično nalazi u okolini koja je bogata kloridnim ionima kao što su vruće, slane vode i korozivne morske sredine.<sup>12</sup>



Slika 6 – Volumno centrirana kubična slagalina<sup>12</sup>



Slika 7 - Akaganeit<sup>13</sup>

### **1.3. ALUMINIJEVI OKSIDI**

Aluminijevi oksidi su metalni oksidi koji imaju široku primjenu. Koriste se u heterogenoj katalizi, izradi naprednih inženjerskih materijala i elektronici zbog niske cijene, dobrih fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava. Postoji nekoliko metastabilnih faza ili struktura aluminijevih oksida ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ), koje se jednim imenom nazivaju prijelazni aluminijevi oksidi. Kemijski najstabilnija faza je korund ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dok je najvažniji za industriju  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Najčešće korištena metoda pripreme aluminijevih oksida je termički raspad aluminijevih hidrata, tj. hidroksida ili oksihidroksida. Budući da struktura i svojstva aluminijevih oksida izričito ovise o uvjetima i načinu pripreme te svojstvima hidrata korištenog kao prekursora, razvijeno je nekoliko sintetičkih metoda za dobivanje aluminijevih oksida velike specifične površine i poroznosti. Radi dobivanja čvrstih čestica velike specifične površine, čistoće i poroznosti, sol-gel metoda je za razliku od ostalih metoda najistraženija i pokazuje najbolje rezultate. Za sintezu aluminijevih oksida sol-gel metodom najčešće se koriste aluminijevi alkoksidi koji su izrazito osjetljivi na vlagu i skloni nehomogenoj precipitaciji tijekom hidrolize. Zato je potrebno kontrolirati stupanj hidrolize što se postiže dodatkom kelirajućeg sredstva, obično  $\beta$ ketoestera zbog niske cijene i dostupnosti, koji smanjuju stupanj hidrolize i time omogućavaju bolju kontrolu hidrolize i kondenzacije te bolju kvalitetu dobivenog aluminijevog oksida. Uvođenjem kelirajućeg sredstva stvaraju se steričke smetnje i povećava se koordinacijski broj aluminijskih u aluminijevom alkoksidu, što rezultira boljim fizikalnim svojstvima i boljom stabilnošću dobivenih materijala. Budući da se boljim razumijevanjem efekta kelirajućeg sredstva i samog procesa keliranja može postići veća kontrola svojstava dobivenih oksida, ta su istraživanja danas od velike važnosti.<sup>14</sup>

#### *1.3.1. Karakterizacija najvažnijih aluminijevih oksida*

##### **Bohemit**

Bohemit je mineral aluminijski s ortorombskim jediničnim ćelijama ( $a = 3,693 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,221 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,865 \text{ \AA}$ ), a klasificiran je kao oksihidroksid ( $\gamma$ -AlO(OH)). Njegova kristalna struktura sastoji se od dvostrukih slojeva kisikovih oktaedara sa središnjim atomom aluminijskim. Izlaz kisika vezan je vodikovim vezama na hidroksilnu skupinu

susjednog sloj oktaedara. Zbog slabih veza, bohemit je sklon interkalaciji, odnosno uključivanju malih molekula, obično vode, između ovih slojeva. Nanočestice boemita pokazuju veliki potencijal u poboljšanju mehaničkih svojstava polimera ojačanih vlaknima.<sup>15</sup>

## **Aluminijev oksid**

Aluminijev oksid je kemijski spoj aluminijskog i kisika s kemijskom formulom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aluminijev (III) oksid). Prirodno se javlja u svojoj kristalnoj polimorfnoj fazi  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kao mineral korund. Najstabilniji i najvažniji oblik aluminijeva oksida je heksagonska modifikacija ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Kemijski i toplinski je izuzetno inertan. Tali se pri  $2045^\circ\text{C}$ , a dobiva pri temperaturi višoj od  $1100^\circ\text{C}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je značajan u svojoj upotrebi za proizvodnju metala aluminijskog, kao abraziv zbog svoje tvrdoće i kao vatrostalni materijal zbog svoje visoke točke taljenja. Korund je najčešći prirodni kristalni oblik aluminijevog oksida. Rubini i safiri su oblici korunda kvalitete dragulja, koji svoje karakteristične boje duguju tragovima nečistoća.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je električni izolator, ali ima relativno visoku toplinsku vodljivost ( $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) za keramički materijal. Aluminijev oksid je netopiv u vodi. Aluminijev oksid je amfoterna tvar, što znači da može reagirati i s kiselinama i s bazama, kao što su fluorovodična kiselina i natrijev hidroksid, djelujući kao kiselina s bazom i baza s kiselinom, neutralizirajući drugu i stvarajući sol.<sup>16</sup>

### ***1.4. Nanočestice u potencijometriji***

Nanočestice su čestice nekog elementa odnosno strukture čije se dimenzije izražavaju u nanometrima ( $< 100 \text{ nm}$ ). Takva čestica sadrži do 10<sup>8</sup> atoma ili molekula i smanjivanjem dimenzije prestaje biti nanočestica u onom trenutku kada joj je kristalna struktura različita od strukture masivnog uzorka. Specifične su jer su zadržale sva svojstva elementa, ali i poprimile neka posebna svojstva koja su postala predmet intenzivnog znanstvenog proučavanja. Njihov izuzetno velik omjer površine i volumena potiče bolju interakciju između analita u otopini i nanočestica. Zbog svoje građe posjeduju neka izvanredna svojstva kao što su: neobična čvrstoća, termička vodljivost te jedinstvena 13 električna svojstva kao što su visoki prijenos naboja i izvanredni električni kapacitet. Zbog ovakvih svojstava mogu imati primjenu u nanotehnologiji, elektronici, znanosti o materijalima i biomedicini, a posebno obećavajuće područje istraživanja je potencijometrija temeljena na senzorskim elektrodama obogaćenim nanočesticama.<sup>17</sup>

## ***1.5. INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE PRAŠKASTIH MATERIJALA KORIŠTENIH ZA PRIPREMU MEMBRANA***

Spektroskopske tehnike koje se koriste za karakterizaciju praškastih materijala za pripremu membrana su: rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF), mikroskopske atomske sile (AFM) te infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR).<sup>18</sup> XRF tehniku smo koristili za karakterizaciju istaloženog nikolovog(II) sulfida koji se nalazi u sastavu membrana.

### ***1.5.1. XRF***

Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (eng. X-ray fluorescence, XRF) spada u emisijsku tehniku. Zračenjem materijala visokoenergijskim elektronima izbacuju se iz unutrašnjih ljusaka elektroni. Na ta mjesta padaju elektroni vanjskih ljusaka i pri tom zrače rendgenske zrake koje su karakteristične za taj atom. Na tom svojstvu se bazira rendgenska fluorescencija (XRF) pomoću koje se može kvantitativno i kvalitativno odrediti kemijski sastav uzorka. XRF je nedestruktivna, brza, univerzalna i relativno jednostavna analitička metoda za određivanje elementnog sastava plinovitih, tekućih i krutih uzoraka uz minimalnu pripravu. Mogu se analizirati sirovine i produkti mnogih industrija poput kemijske, prehrambene, metalurške itd. Metoda je precizna, točna te daje ponovljive rezultate uz korištenje odgovarajućih standardnih referentnih materijala. Ovisno o broju analita koje treba odrediti te s obzirom na zahtjeve za točnošću varira vrijeme analize od nekoliko sekundi do nekoliko desetaka minuta.

Spektar rendgenskog zračenja sastoji se od dvije komponente:

- zakočno zračenja
- karakteristično zračenja

Zakočno zračenje nastaje naglim zaustavljanjem elektrona prilikom ulaska u elektronski oblak atoma mete. Elektroni ubrzani razlikom potencijala između katode i anode nemaju jednaku energiju. Posljedica je kontinuirani spektar. Elektron s dovoljno energije može izbiti jedan od elektrona neke od unutarnjih ljuski atoma mete. Nastala praznina popuni se elektronom višeg energijskog nivoa, pri čemu nastaje karakteristično zračenje. Svaki atom emitira karakteristične rendgenske zrake. Na ovom principu zasniva se rendgenska fluorescencijska spektrometrija. Fluorescentni atomi mogu se pobuditi pomoću energetskih elektrona, iona ili fotona.<sup>19</sup>

Dva su načina detekcije fluorescentnih X-zraka:

- valno disperzivna detekcija (eng. wavelength dispersive X-ray fluorescence, WDXRF)
- energetska disperzivna detekcija (eng. energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF)

Kod WDXRF dolazi do difrakcije fluorescentnih X-zraka pomoću jednoslojnog kristala ili višeslojne optike za odabir posebnog i vrlo uskog raspona valnih duljina, koji često odgovara karakterističnim X-zrakama elementa koji se određuje. Na taj način omogućena je visoka specifičnost i osjetljivost pri određivanju elemenata.<sup>20</sup>



## **2.EKSPERIMENTALNI DIO**

## **2.1.OPREMA I REAGENSI**

Oprema koja je korištena tijekom eksperimentalnog rada:

- Analitička vaga, Mettler-Toledo, AT 261 ( $\pm 0,1$  mg), Švicarska
- Vakuum sušionik, Thermo Scientific, SAD
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Sustav za pročišćavanje vode, Millipore Simplicity 185, SAD
- Miješalica, Bio vortex v1 biosan
- Falcon epruvete, laboratorijske čaše, odmjerne tikvice, stakleni štapići,
- mikropipete, kapaljke
- filter papir, brusni papir

Kemikalije i otapala koji su korišteni tijekom eksperimentalnog rada:

- Natrijev sulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ )
- Natrijev(II) sulfat heptahidrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )
- Klorovodična kiselina ( $\text{HCl}$ )
- Perklorna kiselina ( $\text{HClO}_4$ )
- Politetrafluoretilen (PTFE)
- Ultračista voda

## **2.1.PRIPRAVA MEMBRANA**

Sve korištene kemikalije su analitičke čistoće te je za pripremu otopina potrebnih za taloženje korištena ultračista voda.

### 2.1.1. Taloženje niklovog sulfida

Pripremu otopina za taloženje vršimo u 0,01M otopini klorovodične kiseline.

a) Priprema Na<sub>2</sub>S u 0,01M otopini HCl

$$c(\text{Na}_2\text{S}) = 0,1\text{M}$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 240,18 \text{ g/mol}$$

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

$$m = 0,1\text{M} \cdot 0,5\text{L} \cdot 248,18 \text{ g/mol}$$

$$m = 12,009 \text{ g za } 500 \text{ mL}$$

b) Priprema NiSO<sub>4</sub> u 0,01M otopini HCl

$$c(\text{NiSO}_4) = 0,1 \text{ M}$$

$$M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 280,8 \text{ g/mol}$$

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

$$m = 14,044 \text{ g za } 500 \text{ mL}$$

Prethodno prikazani proračuni nam služe kako bismo pripremili potrebne otopine Na<sub>2</sub>S i NiSO<sub>4</sub>. Izračunatu masu za svaku otopinu smo otapali u 0,01 M otopini HCl-a, te prebacili u odmjerne tikvice koju smo nadopunili do oznake volumena. Otopine su zatim pomiješane na način da je otopina Na<sub>2</sub>S postepeno dodavana u čašu s otopinom NiSO<sub>4</sub> kako bi došlo do stvaranja crnog taloga. Čaša s talogom se stavlja na kuhalo te zagrijava do vrenja uz povremeno miješanje. Ohlađena otopina filtrirana je pomoću staklenog lijevka, dobiveni talog prebačen je na satno stakalce i ostavljen u vakuum sušioniku na 60 °C preko noći. Talog je nakon suženja usitnjen i pospremljen u plastične posude.

### 2.1.2. Vaganje i homogenizacija membrana

Za pripremu membrana korišteni su prethodno istaložen niklov(II) sulfid (NiS), srebrov sulfid (Ag<sub>2</sub>S), te kao neaktivni nosač korišten je politetrafluoretilen (PTFE), odnosno teflon u omjeru 1:1:2. NiS služi kao aktivni centar, zbog čega je membrana selektivna na katione nikla, a glavna zadaća Ag<sub>2</sub>S je da provodi naboj. Kako ne bi došlo do pucanja membrane kao nosač se koristi PTFE koji će osigurati njenu čvrstoću. U membrane su dodavane nanočestice magnetita, hematita, akaganeita te željezovog oksida u 3 različita postotka. Ukupna masa svih sastojaka za jednu membranu iznosi 0,5 g, te je na temelju ukupne mase membrane izračunata masa nanočestica u postotcima koji su prikazani u *Tablici 1.*

**Tablica 1.** Dodatak nanočestica membranama

<b>NAZIV MEMBRANE</b>	<b>Magnetit /%</b>	<b>Hematit /%</b>	<b>Akaganeit /%</b>	<b>Aluminijev oksid /%</b>
<b>RN1</b>				
<b>MN1</b>	1 %			
<b>MN2</b>	0.5 %			
<b>MN3</b>	0.25 %			
<b>HN1</b>		1 %		
<b>HN2</b>		0.5 %		
<b>HN3</b>		0.25 %		
<b>AN1</b>			1 %	
<b>AN2</b>			0.5 %	
<b>AN3</b>			0.25 %	
<b>AIN1</b>				1 %
<b>AIN2</b>				0.5 %
<b>AIN3</b>				0.25 %

## **2.2.XRF analiza taloga NiS**

Usitnjeni dobiveni talog se prešao pomoću hidrauličke preše u pastilu glatke površine te je na taj način pripremljen talog NiS. Pastila je stavljena na uređaj i odrađena su snimanja. U ovom radu korištene su membrane koje su prethodno snimane odnosno na kojima je rađena XRF analiza taloga NiS koja je potvrdila da talog u svom sastavu ima isključivo elemente nikla i sumpora.

## **2.3.PRIPRAVA OTOPINE ZA TESTIRANJE**

Za pripremu otopina korištene su kemikalije analitičke čistoće te ultračista voda.

### **2.3.1.Otopina pufera**

Priprema acetatnog pufera pH=4 i pH=5

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

$$V_2(\text{HAc})=0,5 \text{ L}$$

$$M(\text{HAc})=60,05 \text{ g/mol}$$

$$\varphi(\text{HAc})= 1,05 \text{ kg/L} = 1050 \text{ g/L}$$

$$c_1(\text{HAc})=\varphi \cdot W/M=17,4854 \text{ mol/L}$$

1) NaAc

$$V=0.5 \text{ L}$$

$$M(\text{NaAc})= 82,034 \text{ g/mol}$$

2) HAc u puferu =0,01 mol/L

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2 \quad \text{Indeks 1 označava kiselinu a 2 pufer}$$

$$V_1 = c_2 \times V_2 / C_1 = 2,8588 \times 10^{-4} \text{ L} = 0.2858 \text{ mL} = \mathbf{2858 \mu\text{L}}$$

**pH=4**

$$pH = pKa + \log [Ac^-]/0,01$$

$$4 = 4,75 + \log [Ac^-]/0,01$$

$$-0,75 = \log [Ac^-]/0,01$$

$$0,17783 = [Ac^-]/0,01$$

$$[Ac^-] = 1,778 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$m(\text{NaAc}) = c \cdot V \cdot M = 0,17783 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 82,034 \text{ g/mol} = \mathbf{0,0729 \text{ g}}$$

**pH=5**

$$pH = pKa + \log [Ac^-]/0,01$$

$$5 = 4,75 + \log [Ac^-]/0,01$$

$$0,25 = \log [Ac^-]/0,01$$

$$1,7783 = [Ac^-]/0,01$$

$$[Ac^-] = 0,017783 \text{ mol/L}$$

$$m(\text{NaAc}) = c \cdot V \cdot M = 0,017783 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 82,034 \text{ g/mol} = \mathbf{0,7301 \text{ g}}$$

**2.3.2. Otopina niklovog sulfata**

$$c(\text{NiSO}_4) = 0,1 \text{ M}$$

$$M(\text{NiSO}_4) = 280,88 \text{ g/mol}$$

$$V = 250 \text{ mL}$$

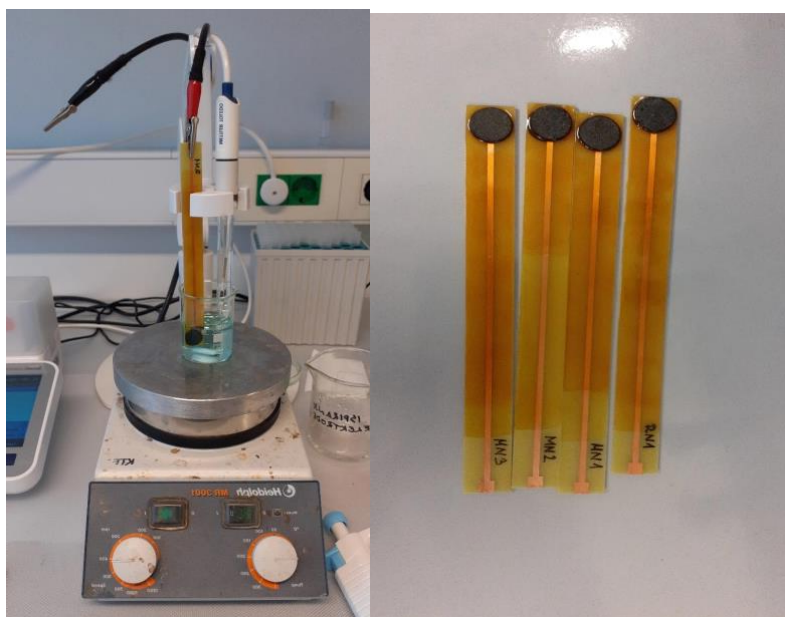
$$m(\text{NiSO}_4) = c \cdot M \cdot V$$

$$m(\text{NiSO}_4) = 7,022 \text{ g} \text{ odnosno } m(\text{NiSO}_4) = 14,044 \text{ g za } 500 \text{ mL}$$

Izračunata masa niklovog(II) sulfata izvagana je na analitičkoj vagi, zatim otopljena u acetatnom puferu. Za dobivanje acetatnog pufera pH=4 potrebno je 2858  $\mu\text{L}$  100% octene kiseline te 0,0729 g natrijevog acetata, dok je za pripremu acetatnog pufera vrijednosti pH=5 potrebno 0,7301 g.

## 2.4. ISPITIVANJE MEMBRANA

Ispitivano je ukupno 13 membrana pri pH=4 i pH=5 koje su prije samog testiranja ispolirane brusnim papirom granulacije 1500, 3000, 5000. Razlika potencijala se mjerila između radne elektrode dvospojne referentne elektrode kao što je prikazano na slici 8.1. Testiranja membrana na niklove(II) ione provedena su na način da se pomoću mikropipete doda 30 mL pripremljene osnovne otopine niklovog(II) sulfata u reakcijsku posudu i uključi magnetska miješalica. Kada se potencijal stabilizira, očita se, te se metodom slijednog razrjeđenja iz reakcijske otopine otpipetira 15 mL otopine i doda 15 mL acetatnog pufera odgovarajuće pH vrijednosti. Razrjeđenja i mjerenja se provode do trenutka kada se elektrodni potencijali ne ustale, odnosno dok se vrijednosti potencijala ne razlikuju za 0,1 mV. Nakon zabilježenih potencijala napravi se krivulja umjeravanja za svaku membranu. Ispitivanje se vršilo pri pH=4 i pH=5, a svaka membrana je ispitivana minimalno tri puta.



Slika 8.1 – Potenciometrijsko mjerenje Slika 8.2 – Tijelo elektrode s membranom

### **3.REZULTATI I RASPRAVA**



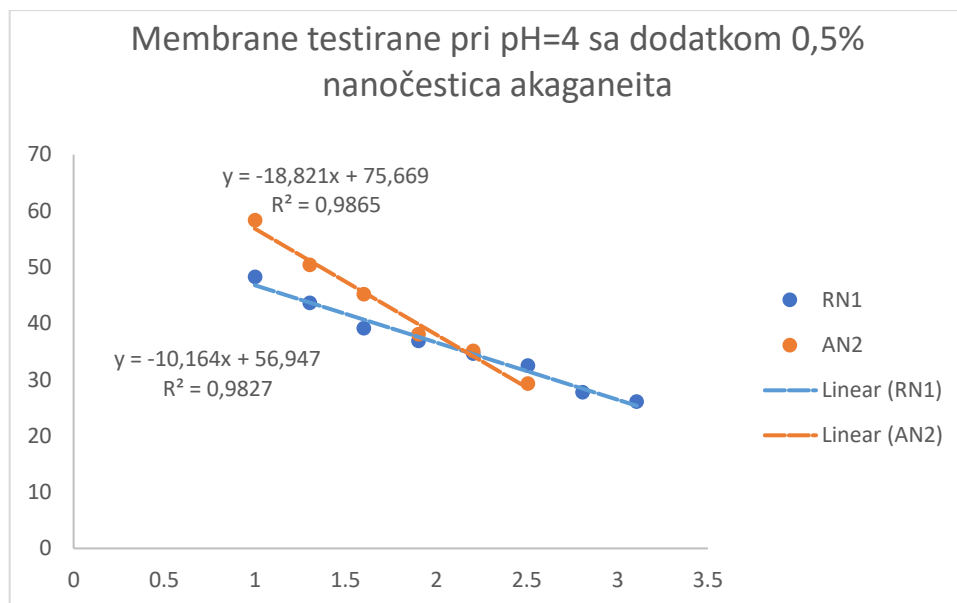
U radu je ispitano ukupno 13 membrana pri pH=4 i pH=5. U daljnjem tekstu dan je prikaz dobivenih rezultata.

### **3.1. Membrane testirane pri pH=4 s dodatkom nanočestica akaganeita**

*Tablica 2.* prikazuje dobivene potencijale za membranu AN2 s dodatkom 0.5% nanočestica akaganeita usporedno s rezultatima referentne membrane RN1. Rezultati su prikazani i grafički na slici 9.

**Tablica 2.** Rezultati testiranja membrane s dodatkom nanočestica akaganeita pri pH=4

NAZIV MEMBRANE		RN1		AN2	
c	pNi	E1/mV	t1/s	E1/mV	t1/s
0,1	1	88,7	112	58,3	531
0,05	1,30103	69,6	325	50,3	342
0,025	1,60206	48,2	408	45,2	435
0,0125	1,90309	43,6	51	38	22
0,00625	2,20412	39,1	107	35,1	561
0,003125	2,50515	36,9	33	29,2	922
0,001563	2,80618	34,6	27	32,9	207
0,000781	3,10721	32,5	151	/	/
0,000391	3,40824	27,7	155	/	/
0,000195	3,70927	26	24	/	/
9,77E-05	4,0103	26,3	91	/	/



*Slika 9.* - Ovisnost elektrodnog potencijala membrane AN2 o koncentraciji niklovih iona pri pH=4

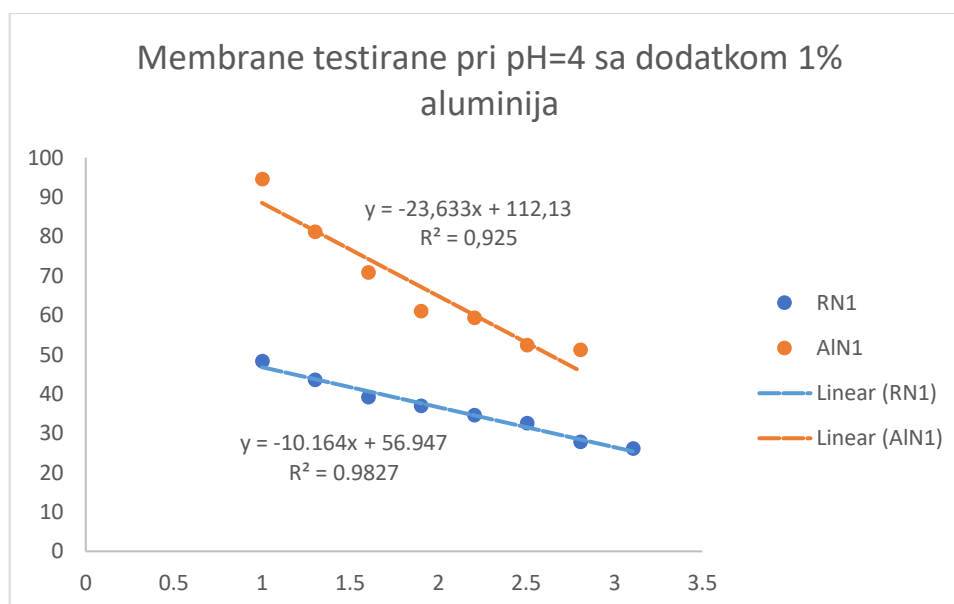
### **3.1. Membrane testirane pri pH=4 s dodatkom čestica aluminijevog oksida**

*Tablica 3.* prikazuje dobivene potencijale za membranu AIN1 s dodatkom 1% nanočestica aluminija usporedno s rezultatima referentne membrane RN1. Rezultati su prikazani i grafički na slici 10.

**Tablica 3.** Rezultati testiranja membrane s dodatkom nanočestica aluminija pri pH=4

NAZIV MEMBRANE			RN1		AIN1	
Br	c	pNi	E1/mV	t1/s	E1/mV	t1/s
1	0,1	1	88,7	112	94,5	1630
2	0,05	1,301029996	69,6	325	81,1	1559
3	0,025	1,602059991	48,2	408	70,8	1795
4	0,0125	1,903089987	43,6	51	61	3064
5	0,00625	2,204119983	39,1	107	59,2	499

6	0,003125	2,505149978	36,9	33	52,4	1668
7	0,0015625	2,806179974	34,6	27	51,1	993
8	0,00078125	3,10720997	32,5	151	52,6	159
9	0,000390625	3,408239965	27,7	155	/	/
10	0,000195313	3,709269961	26	24	/	/
11	9,76563E-05	4,010299957	26,3	91	/	/



Slika 10. - Ovisnost elektrodnog potencijala membrane AlN1 o koncentraciji niklovih iona pri pH=4

### 3.1.1. Membrane testirane pri pH=4 i pH=5

Tablica 4. prikazuje nagibe pravaca koji su izračunati nakon grafičke obrade rezultata u programu Excel za sva mjerenja pri pH=4.

**Tablica 4.** Nagib pravca za sva mjerenja svih membrana pri pH=4

NAZIV MEMBRANE	NAGIB PRAVCA		
	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje
RN1	-19,434	-5,3418	-38,169
MN1	-22,877	-24,981	-9,0918
MN2	-10,226	-5,2819	-3,8333
MN3	-46,64	6,0791	4,85
HN1	-43,185	-6,7771	-4,3375
HN2	-8,5374	-11,062	-7,612
HN3	-10,013	-1,0962	5,149
AN1	-12,684	-10,318	1,9932
AN2	-18,821	-5,9795	-6,81
AN3	-9,4178	-8,1256	-47,523
AIN1	-23,633	-6,632	5,5808
AIN2	-10,547	-13,055	-17,583
AIN3	-14,941	-8,2716	-14,462

**Tablica 5.** prikazuje nagibe pravca koji su izračunati nakon grafičke obrade rezultata u programu Excel za sva mjerenja pri pH=5.

**Tablica 5.** Nagib pravca za sva mjerenja svih membrana pri pH=5.

NAZIV MEMBRANE	NAGIB PRAVCA		
	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje
RN1	-28,768	-12,379	10,464
MN1	-10,531	-5,3483	-8,5516
MN2	6,3117	5,1822	3,6541
MN3	-13,174	-40,195	-22,257

HN1	-44,742	-49,451	-6,0127
HN2			-7,3177
HN3	-92,316	-15,148	
AN1		-9,0459	
AN2	-8,0058	-14,218	-19,599
AN3	-69,628		-10,486
AIN1	-27,468	-7,5649	
AIN2	13,819	-31,791	
AIN3		6,5774	22,589

U ovom radu opisana je priprema membrana za ion-selektivne elektrode u svrhu testiranja njihovih odziva na niklove(II) katione pri pH = 4 i pH = 5. Ispitan je utjecaj dodatka različitih postotaka nanočestica željezovih i aluminijskih oksida na odziv membrana u ispitivanoj otopini NiSO<sub>4</sub>. Ukupno je pripravljeno i testirano trinaest membrana u kod pH 4 i 5. Membrane su sastavljene od niklovog(II) sulfida, srebrovog sulfida i teflona koji osigurava čvrstoću membrane, dok su nanočestice magnetita, hematita, akaganeita te aluminijska oksida dodavane u postotcima od 1, 0,5 i 0,25 %.

Ispitivanje odziva izvršeno je potenciometrijski zbog jednostavnosti i praktičnosti metode, u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu niklovog(II) sulfata, pripremljenu u otopini acetatnog pufera, metodom slijednog razrjeđivanja. Sva mjerenja ponovljena su tri puta. Na taj način dobio se uvid u ponovljivost i sljedivost rezultata. Vrijednost elektrodnog potencijala bilježena je na PC.

Prema rezultatima mjerenja većina membrana pokazuje slab odziv na ispitivane ione. Membrane testirane pri pH=4 s dodatkom 0,5% nanočestica akaganeita, te membrane testirane pri istom pH s dodatkom 1% nanočestica aluminijskog oksida pokazale su nešto bolje rezultate.

Ponašanje membrana razmatra se prema Nernstovom izrazu:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Ni}^{2+})$$

gdje je E<sup>°</sup> standardni potencijal koji je konstantan. U drugom članu jedino se mijenja broj izmijenjenih iona, z. Zajednička vrijednost konstanti R (opća plinska konstanta) i F

(Faradayeva konstanta) pri  $T$  (temperatura) od  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  iznosi  $0,0592$ . Taj iznos podijeljen s a brojem elektrona,  $z$ , koji za niklov(II) kation iznosi  $2$ , iznosi  $0,0296$ . Ako bi tu vrijednost preveli u mV ona bi iznosila  $29,6\text{ mV}$  i ta se vrijednost definira kao dobiveni nagib pravca koji je u skladu s Nernstovom jednadžbom za dvovalentne katione. Nagib pravca predstavlja promjenu potencijala u ovisnosti o promjeni aktiviteta ionske vrste po dekadi. Ako vrijednost uz  $x$  u jednadžbi pravca iznosi  $29,6\text{ mV}$  membrana pokazuje odziv na dvovalentne niklove ione. U suprotnom se pretpostavlja da membrana ne pokazuje odziv. Rezultati odziva svih membrana za sva mjerenja zbirno su dani u Tablici 4. za pH 4 te u Tablici 5. za sve membrane i sva mjerenja pri pH 5.

Razmatrajući samo vrijednost nagiba testiranih membrana moglo bi se i odabrati neke membrane s nagibom blizu teorijskog  $29,6\text{ mV}$ , primjerice membrana označena s RN1 pri pH 5 ima nagib  $28,768\text{ mV}$  za prvo mjerenje što je blizu teorijskog nagiba za dvovalentne katione ali nažalost faktor korelacije kao i ponovljivost rezultata su nedovoljno dobri čak neprihvatljivi. Rad je pokazao da treba raditi daljnja istraživanja sastava membrane i vrste i udjela nanočestica kako bi možda dobili odgovarajući potenciometrijski senzor za određivanja niklovih(II) iona u kiselom mediju.

Mogući razlog ovako slabog odziva membrane mogu biti zbog interferencija u otopini ili nepravilne homogenizacije membrana. Interferencije prilikom mjerenja mogu uzrokovati i ioni iz otopine koji potencijalno sudjeluju u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrana. Nepravilna homogenizacija membrane sigurno doprinosi lošijem odzivu zbog nepravilno raspoređenih aktivnih iona koji su odgovorni za odziv, mogućih nakupina teflona u prahu čime ta mjesta u membrani blokiraju odziv što sve skupa doprinosi lošim odzivnim značajkama senzora.

Osim potenciometrijski nikal se može odrediti u uzorcima titracijom s EDTA. Međutim, nikal je poseban slučaj po tome što senzor za izravno određivanje niklovih(II) iona nije komercijalno dostupan već se koncentracija nikla prati u titraciji indirektno praćenjem pomicanja bakra niklom s ionom selektivnom elektrodom (ISE) za bakar u puferiranim otopinama kod pH približno 10 tako da buduća ispitivanja odzivnih svojstava predloženog senzora za niklove(II) ione mogu se raditi i u lužnatom području.

Također u nastavak istraživanja bilo bi poželjno koristiti spektroskopske tehnike kao što su transmisijski elektronski mikroskop (TEM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomskih sila (AFM), rendgenska difrakcija u svrhu ispitivanja površine

membrane. Također provedbom voltametrijske pokuse mogli bi pojasniti reakcije koja se odvija na površini membrane te utvrditi jesu li na površini membrane prisutne sve očekivane vrste, te u kolikoj količini.

#### **4.ZAKLJUČAK**



Na temelju provedenog istraživanja prikazanog u ovom radu predloženi su sljedeći zaključci:

- Opisana potenciometrijska metoda za određivanje  $\text{Ni}^{2+}$  iona, u otopinama pri  $\text{pH}=4$  i  $\text{pH}=5$  ne prikazuje prihvatljiv odziv membrana
- Promjena  $\text{pH}$ -vrijednosti kao i dodatak nanočestica magnetita, akaganeita i aluminijske oksida ne utječu značajno na odziv membrana
- Dodatak 1% nanočestica hematita sastavu membrane pokazuje potencijalan nastavak istraživanja

## LITERATURA

1. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49739> (pristupljeno: 9.10.2023.)
2. A. Prkić, „Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola.“ Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
3. URL: <https://repositorij.ktfsplit.hr/islandora/object/ktfst%3A1211/datastream/PDF/view> (pristupljeno: 10.10.2023.)
4. M. Majić, "Potenciometrijska karakterizacija interakcije amiloze i dodecil-trimetil amonijevog bromida" Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2015. ( <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:015297>)
5. K.R. Tolod, S. Hernández, E.A. Quadrelli, N. Russo, Visible Light-Driven Catalysts for Water Oxidation: Towards Solar Fuel Biorefineries. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2019;178:65-84 (<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00004-5>)
6. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006, str. 3;5;11;14;20.
7. URL: <https://www.svetmineralu.cz/magazin/hematit-kamen-krve/> (pristupljeno: 11.10.2023.)
8. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH, Weinheim, New York, 2003.
9. URL: <https://stem.gfv.hr/zbirka/uzorak/d-16> (pristupljeno: 11.10.2023.)
10. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=38034> (pristupljeno: 11.10.2023.)
11. URL: <https://enciklopedijakristala.blogspot.com/2012/02/magnetit.html> (pristupljeno: 12.10.2023.)

12. K. Ståhl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J.C. Hanson, P. Norby, J. Lanschot, On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in postexcavational corrosion of iron artifacts, *Corros Sci.* 2003;45:2563-2575.
13. URL:  
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=en&language=english&mineral=Akaganeit> (pristupljeno: 12.10.2023.)
14. URL:  
<https://repositorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A815/datastream/PDF/view> (pristupljeno: 13.10.2023.)
15. J. Fankhänel, D. Silbernagl, M. Ghasem Zadeh Khorasani, B. Daum, A. Kempe, H. Sturm, R. Rolfes, Mechanical Properties of Boehmite Evaluated by Atomic Force Microscopy Experiments and Molecular Dynamic Finite Element Simulations. *Journal of Nanomaterials.* 2016;2016:5017213, (<https://doi.org/10.1155/2016/5017213>)
16. S. Hoda i suradnici, Priprava aluminij-oksidge ( $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) keramike visoke čvrstoće za oblikovanje ekstrudiranjem, Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjise, Kosovo, 2014.
17. Gastón A. Crespo & Santiago Macho & Jordi Riu & Ali Düzgün & Gustavo A. ZeladaGuillén & Gastón A. Crespo & Santiago Macho & Jordi Riu & F. Xavier Rius, Nanostructured materials in potentiometry, *Anal Bioanal Chem* (2011) 399:171–181
18. M. Ivančić. "Ispitivanje odziva membrana na bazi FeS: Ag<sub>2</sub>S: PTFE" Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019. (<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:869653>)
19. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, ur. B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Springer, Berlin, 2006, str. 36–38.
20. Z. W. Chen, W. M. Gibson, H. Huang, High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques, X-Ray Optics and Instrumentation, volumen 2008, ID rada 318171, 1-10.