

# Ispitivanje odziva membrana na bazi FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 s različitim udjelom nanočestica aluminijevog oksida

---

**Grubišić, Antonela**

**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:167:999577>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-31**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI  
FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 S RAZLIČITIM UDJELOM NANOČESTICA  
ALUMINIJEVOG OKSIDA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONELA GRUBIŠIĆ**

**Matični broj: 99**

**Split, rujan 2023.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ PREHRAMBENE**  
**TEHNOLOGIJE**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 S RAZLIČITIM UDJELOM NANOČESTICA**  
**ALUMINIJEVOG OKSIDA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONELA GRUBIŠIĆ**

**Matični broj: 99**

**Split, rujan 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY**

**TESTING MEMBRANE RESPONSE BASED ON**  
**FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 WITH THE ADDITION OF**  
**DIFFERENT ALUMINUM OXIDE RATIO**

**BACHELOR THESIS**

**ANTONELA GRUBIŠIĆ**

**Parent number: 99**

**Split, September 2023.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet  
Preddiplomski studij Prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti  
Znanstveno polje: Kemija  
Mentor: izv. prof. dr. sc. Ante Prkić  
Neposredni voditelj: Lucija Guć, mag. chem

### ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 S RAZLIČITIM UDJELOM NANOČESTICA ALUMINIJEVOG OKSIDA

Antonela Grubišić, 99

#### Sažetak:

U ovom radu ispitivan je odziv ion-selektivnih membrana na ione Fe<sup>2+</sup> s različitim udjelima nanočestica aluminijevog oksida pri pH=4 i pH=5.

Membrane su bile sljedećeg sastava:

- RF1 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2
- AF1 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak 1% čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- AF2 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak 0,5% čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- AF3 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 uz dodatak 0,25% čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ispitivanja su provedena metodom slijednog razrjeđivanja dok se potencijali ne bi ustalili ili dok razlike nisu bile manje od 1mV. Za svaku membranu mjerenje je ponavljano 3 puta te su rezultati prikazani grafički. Ovakav postupak ispitivanje odziva membrana je brz, jednostavan i jeftin te je vrlo često korištena metoda prilikom potenciometrijskih mjerenja.

**Ključne riječi:** željezovi(II) kationi, potenciometrija, ion-selektivne elektrode, nanočestice aluminijevog oksida

**Rad sadrži:** 37 stranica, 20 slika, 9 tablica, 22 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- |                                    |               |
|------------------------------------|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Josipa Giljanović | predsjednik   |
| 2. prof. dr. sc. Vesna Sokol       | član/komentor |
| 3. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić   | mentor        |

#### Datum obrane:

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology**  
**Undergraduate study of Food Technology**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Mentor:** Associate Prof. PhD Ante Prkić

**Immediate supervisor:** Lucija Guć, mag. chem.

### TESTING MEMBRANE RESPONSE BASED ON FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 WITH THE ADDITION OF DIFFERENT ALUMINUM OXIDE RATIO

Antonela Grubišić, 99

#### **Abstract:**

In this work, we examined the response of ion-selective membranes to Fe<sup>2+</sup> ions with different proportions of aluminum oxide nanoparticles at pH=4 and pH=5.

The membranes had the following composition:

- RF1 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2
- AF1 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 with the addition of 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles
- AF2 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 with the addition of 0.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles
- AF3 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 with the addition of 0.25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles

Tests were performed using the sequential dilution method until the potentials were stabilized or until the differences were less than 1mV. For each membrane, the measurement was repeated 3 times, and we presented the results graphically.

This procedure of membrane response testing is fast, simple and inexpensive, and is a very often used method for potentiometric measurements.

**Keywords:** ferrous cations, potentiometry, ion-selective electrodes, aluminum oxide nanoparticles

**Thesis contains:** 37 pages, 20 figures, 9 tables, 22 references

**Original in:** Croatian

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

- |                                       |                      |
|---------------------------------------|----------------------|
| 1. Josipa Giljanović, PhD, full Prof. | chairperson          |
| 2. Vesna Sokol, PhD, full Prof.       | member/co-supervisor |
| 3. Ante Prkić, PhD, Assoc. Prof.      | supervisor           |

#### **Defence date:**

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića u razdoblju od ožujka do srpnja 2023.godine, te uz pomoć Lucije Guć, mag. chem.*

*Ovaj 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.*



*Veliko hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću kao i suradnici Luciji Guć, mag. chem, na izdvojenom vremenu, strpljenju i pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci i vjeri u mene tijekom studiranja.*

*Također, hvala i mojim prijateljima koji su bili uz mene.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

- Potenciometrijski ispitati odzive membrana sa različitim udjelima nanočestica aluminijevog oksida pri pH=4 i pH=5
- Dobivene rezultate prikazati tablično i grafički

## SAŽETAK

U ovom radu ispitivan je odaziv ion-selektivnih membrana na ione  $\text{Fe}^{2+}$  s različitim udjelima nanočestica aluminijevog oksida pri  $\text{pH}=4$  i  $\text{pH}=5$ .

Membrane su bile sljedećeg sastava:

- RF1  $\rightarrow \text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$
- AF1  $\rightarrow \text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$  uz dodatak 1% čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- AF2  $\rightarrow \text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$  uz dodatak 0,5% čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- AF3  $\rightarrow \text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$  uz dodatak 0,25% čestica  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Ispitivanja su provedena metodom slijednog razrjeđivanja dok se potencijali ne bi ustalili ili dok razlike nisu bile manje od 1mV. Za svaku membranu mjerenje je ponavljano 3 puta te su rezultati prikazani grafički.

Ovakav postupak ispitivanje odziva membrana je brz, jednostavan i jeftin te je vrlo često korištena metoda prilikom potenciometrijskih mjernja.

**Ključne riječi:** željezovi(II) kationi, potenciometrija, ion-selektivne elektrode, nanočestice aluminijevog oksida

## ABSTRACT

In this work, we examined the response of ion-selective membranes to Fe<sup>2+</sup> ions with different proportions of aluminum oxide nanoparticles at pH=4 and pH=5.

The membranes had the following composition:

- RF1 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2
- AF1 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 with the addition of 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles
- AF2 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 with the addition of 0.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles
- AF3 → FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE = 1:1:2 with the addition of 0.25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles

Tests were performed using the sequential dilution method until the potentials were stabilized or until the differences were less than 1mV. For each membrane, the measurement was repeated 3 times, and we presented the results graphically.

This procedure of membrane response testing is fast, simple and inexpensive, and is a very often used method for potentiometric measurements.

**Keywords:** ferrous cations, potentiometry, ion-selective electrodes, aluminum oxide nanoparticles

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1 OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
1.1 POTENCIOMETRIJA .....	3
1.1.1 Dvospojna referentna elektroda.....	4
1.1.2 Ion-selektivne elektrode .....	5
1.2 ALUMINIJEVI OKSIDI I HIDROKSIDI .....	7
1.2.1 Aluminijev oksid.....	7
1.3 INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE ALUMINIJEVIH OKSIDA.....	8
1.3.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	8
1.3.2 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	9
1.3.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	10
1.4 NANOČESTICE U POTENCIOMETRIJI .....	11
<b>2 EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>13</b>
2.1 OPREMA I REGENSI.....	14
2.2 KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ALUMINIJA.....	15
2.2.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	15
2.2.2 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	15
2.2.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	16
2.3 PRIPRAVA MEMBRANA.....	17
2.3.1 Vaganje i homogenizacija membrane.....	17
2.4 PRIPRAVA OTOPINA ZA TESTIRANJE.....	18
2.4.1 Otopina acetatnog pufera .....	18
2.4.2 Otopina željezovog(II) sulfata (FeSO <sub>4</sub> ).....	20
2.5 ISPITIVANJE MEMBRANA .....	22
<b>3 REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>23</b>
3.1 MEMBRANE TESTIRANE PRI pH=4.....	24
3.2 MEMBRANE TESTIRANE PRI pH=5 .....	28
3.3 RASPRAVA .....	32
<b>4 ZAKLJUČAK</b> .....	<b>34</b>
<b>5 LITERATURA</b> .....	<b>36</b>

## UVOD

Potencimetrija je analitička metoda kojom mjerimo razliku potencijala između indikatorske i referentne elektrode. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o koncentraciji određene ionske vrste u otopini, dok je potencijal referentne elektrode unaprijed poznat te služi kao standard za mjerenje potencijala indikatorske elektrode. Mjerenje razlike potencijala provodi se uz male protoke električne struje kako ne bi došlo do utjecaja na ravnotežno stanje na elektrodama. Glavne prednosti potencimetrijskih metoda su jednostavnost, pristupačnost i lako rukovanje što ih čini široko primjenjivanim u znanstvenim sferama. Kao glavni nedostatak ove elektroanalitičke metode valja izdvojiti nisku selektivnost u nekim slučajevima.

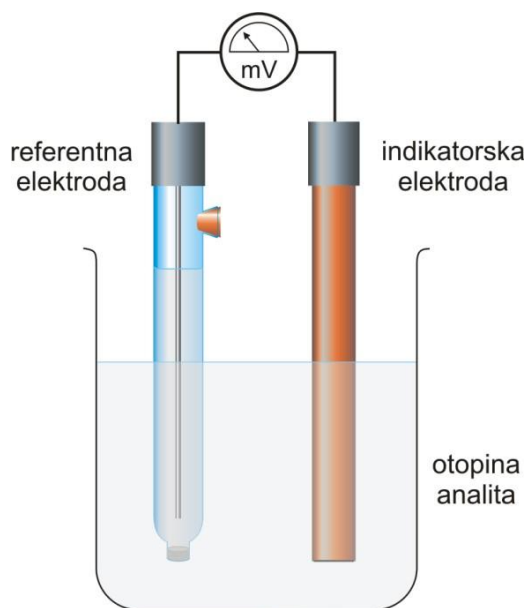
U ovom radu kao referentna elektroda korištena je dvospojna elektroda srebro/srebrov klorid, a indikatorska elektroda je ionsko-selektivna elektroda. Na ionsko-selektivnoj elektrodi praćen je odaziv na željezove(II) katione. Ispitivanja su se provodila na membrani sastava  $\text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:1:2$  bez dodatka nanočestica aluminijevog oksida te membranama istog sastava, ali sa različitim dodacima nanočestica pri pH vrijednostima 4 i 5. Modifikacijom pH te dodatkom nanočestica nastojali smo utjecati na odaziv membrane i bolju selektivnost.



## 1.1 POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvijete. Mjerenje napona ćelije se provodi tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da nema utjecaja na mjerljivo stanje ravnoteže na elektrodama. Obzirom da se eksperimentalno ne mogu odrediti apsolutne vrijednosti pojedinačnih potencijala polučlanka, potrebno je odrediti napone članka. Elektrokemijski članak se sastoji od dva vodiča, koji se nazivaju elektrodama, uronjena u otopinu elektrolita<sup>1</sup>.

U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine kako bi se spriječilo njihovo miješanje, a elektricitet iz jedne otopine u drugu se provodi preko elektrolitnog mosta (elektrolitni most je vodljiva otopina) (Slika 1.).



Slika 1. Prikaz jednostavnog elektrokemijskog članka<sup>1</sup>

Elektrokemijski članci mogu se podijeliti u galvanske i elektrolitičke, koji se nadalje dijele na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Glavna razlika elektrolitičkih i galvanskih članaka je u potrebi elektrolitičkih članaka za vanjskim izvorom energije da bi se reakcija mogla odvijati. Reakcije na elektrodama galvanskih članaka teku pak spontano, a tok elektrona je od anode prema katodi preko vanjskog



vodiča. U galvanskom (voltnom) članku dolazi do spontanog pretvaranja kemijske energije u električnu te on služi za pohranu električne energije. Elektrokemijske reakcije u galvanskim člancima mogu se pokrenuti ako se obrnu polovi na elektrodama. Kod reverzibilnih članaka će doći do promjene toka elektrona ukoliko se promjeni smjer elektrokemijske reakcije, dok u ireverzibilnim člancima promjena smjera struje rezultira potpuno različitim reakcijama na jednoj ili objema elektrodama.

Jedan jednostavni članak se može opisati na sljedeći način:

referentna elektroda|otopina1||elektrolitni most||otopina2|indikatorska elektroda<sup>1</sup>

### 1.1.1 Dvospojna referentna elektroda

Referentna elektroda je elektroda čiji je potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji analita<sup>1</sup>.

Sastav referentne elektrode mora ostati konstantan, nepromjenjiv tijekom trajanja eksperimenta kako bi se osigurao stabilan potencijal za kontroliranu regulaciju potencijala radne elektrode. Odabrana referentna elektroda mora biti nepolarizacijska elektroda što znači da se njen potencijal ne smije mijenjati bez obzira na protok struje kroz referentnu elektrodu<sup>2</sup>.

Osim standardne vodikove elektrode, kao referentna elektroda može se koristiti kalomelova elektroda te elektroda srebro/srebrov klorid. Često se koristi posebna izvedba elektrode srebro/srebrov klorid koja se naziva dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode) (*Slika 2.*). Kod ovih elektroda ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida se nalazi u unutrašnjem dijelu tijela elektrode, a sa vanjskom otopinom je povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit koji je pak u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi solni most između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Na taj način se spriječava kontaminacija unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane otopine<sup>3</sup>.



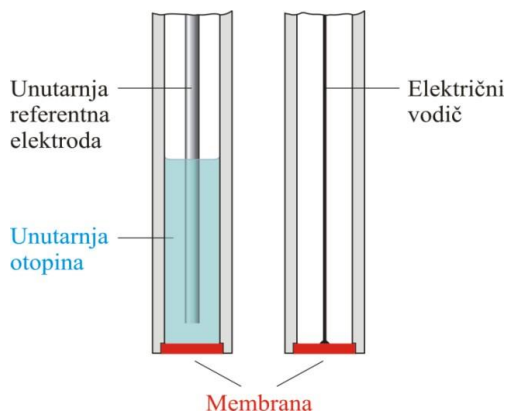
Slika 2. Izgled dvospojne referentne elektrode<sup>3</sup>

### 1.1.2 Ion-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su elektrode čiji potencijal ovisi o koncentraciji određene ionske vrste u otopini. ISE su često membranske elektrode i koriste se u elektroanalitičkoj kemiji<sup>4</sup>.

Najčešći ISE je pH elektroda, koja sadrži tanku staklenu membranu koja reagira na koncentraciju  $H^+$  iona u otopini. Ostali analiti koji se mogu mjeriti uključuju bromid, fluorid, nitrat, kadmij te plinove u otopini kao što su amonijak, ugljikov dioksid, dušikov oksid i kisik<sup>5</sup>.

Ove elektrode obično sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine<sup>1</sup>(Slika 3.).

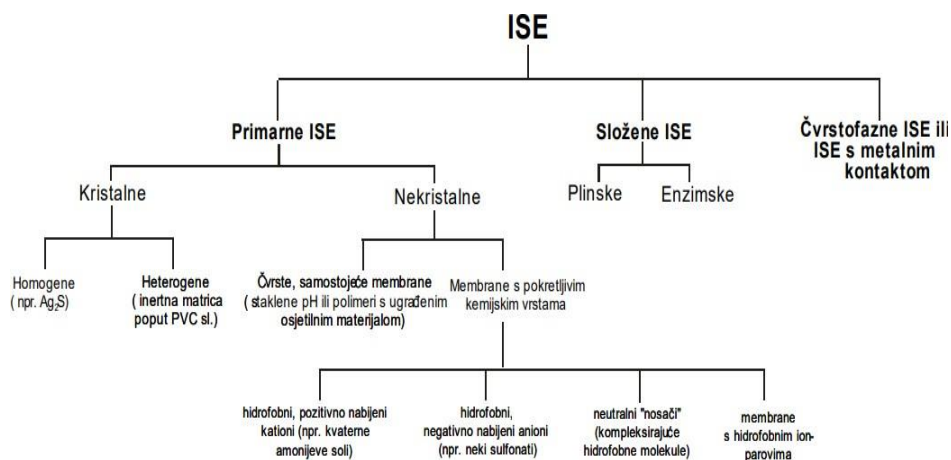


Slika 3. Prikaz ion-selektivne elektrode<sup>4</sup>

ISE su vrlo brzo prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog svoje pouzdanosti, jedostavnosti i ekonomičnosti, što utječe na smanjenje troškova i vremena analize omogućavajući kontinuirano praćenje analita u nekom sustavu te dobivanje informacije u realnom vremenu. ISE kao indikatorske elektrode reagiraju na aktivitet određenog iona (analita ili primarnog iona) u otopini. Ove elektrode imaju široko koncentracijsko područje mjerenja i brz odziv, inertne su prema fizikalnim svojstvima analita (viskoznost, gustoća, boja, itd.), ne zahtijevaju predtretman analita imogu se minijaturizirati<sup>6</sup>.

Ionsko-selektivne elektrode spadaju u skupinu membranskih elektroda (*Slika 4.*) i s obzirom na sastav dijele se na:

- 1) Elektrode s kristalnom membranom
  - Homogene membrane
  - Heterogene membrane
- 2) Elektrode s nekristalnom membranom
  - Staklena elektroda
  - Elektroda s mobilnim prenosioceom
- 3) Specijalne ion selektivne elektrode (ISE)
  - Elektroda za plinove
  - Enzimska elektroda (bio senzor)<sup>1</sup>



*Slika 4.* Shema podjele ionsko-selektivnih elektroda<sup>6</sup>

## 1.2 ALUMINIJEVI OKSID I HIDROKSIDI

Aluminij je metal 13. skupine periodnog sustava elemenata. U kontaktu s kisikom je jako reaktivan tvoreći aluminijeve okside i hidrokside kao što su:

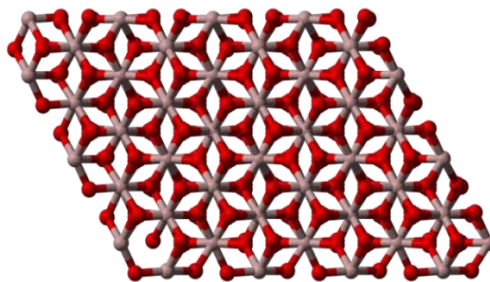
- Aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Aluminijev hidroksid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )
- Aluminijev oksid-hidroksid ( $\text{AlOOH}$ )

### 1.2.1 Aluminijev oksid

Aluminijev oksid (*Slika 5.*) kemijske formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  glavni je oksid aluminija. Ostali oksidi,  $\text{Al}_2\text{O}$  i  $\text{AlO}$  postoje samo u plinovitim stanjima pri visokim temperaturama i niskim parcijalnim tlakom kisika. Glavna prednost aluminijevog oksida kao materijala očituje se u njegovoj tvrdoći, visokom talištu i niskoj električnoj vodljivosti<sup>7</sup>.

U prirodi se aluminijev oksid javlja kao mineral korund. To je najtvrđa poznata prirodna tvar nakon dijamanta i karborunda<sup>8</sup>.

Najčešća upotreba aluminijevog oksida je u proizvodnji metalnog aluminija postupkom elektrolize. Metalni aluminij je reaktivan s kisikom što može uzrokovati nastanak korozije. Međutim, kada se aluminij veže s kisikom u aluminijev oksid, stvara se tanka prevlaka koja ga štiti od oksidacije i gubitka čvrstoće. Debljina i druga svojstva oksidnog sloja mogu se mijenjati postupkom anodizacije<sup>9</sup>.



*Slika 5.* Prikaz strukture aluminijevog oksida<sup>10</sup>

### 1.3 INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE ALUMINIJEVIH OKSIDA

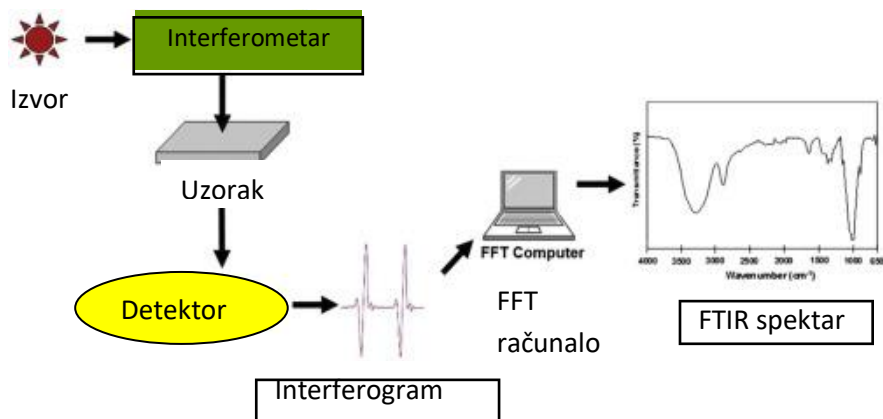
Danas postoji nekoliko dostupnih instrumentalnih metoda kako bi se okarakterizirali stabilnost, oblik i kristalna struktura čestica aluminijevog oksida, a najpouzdanije su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakcijska analiza (XRD) te pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

#### 1.3.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je oblik vibracijske spektroskopije koji je koristan u proučavanju raznih kemijskih procesa u tlu. U srednje infracrvenom području vibracije proizilaze iz ekološki važnih molekula kao što su organske kiseline, organska tvar tla, mineralne faze i oksoanioni<sup>11</sup>.

Molekularne vibracije mogu se izravno povezati sa simetrijom molekula, pa je često moguće iz infracrvenog spektra točno odrediti kako je molekula povezana na površini ili kao komponentna u čvrstoj fazi<sup>11</sup>.

Dijagram radnog procesa FTIR prikazan je na *Slici 6*. FTIR spektrometar u osnovi koristi interferometar za mjerenje energije koja se prenosi na uzorak. Infracrveno zračenje, koje emitira crno tijelo, dolazi do interferometra gdje se događa spektralno kodiranje signala. Rezultirajući signal interferograma prenosi se kroz površinu uzorka ili se odbija od nje, gdje se apsorbiraju određene valne duljine energije. Zraka na kraju prolazi kroz detektor i dalje se prosljeđuje u računalo za obradu za Fourierovu transformaciju energetske signala<sup>12</sup>.



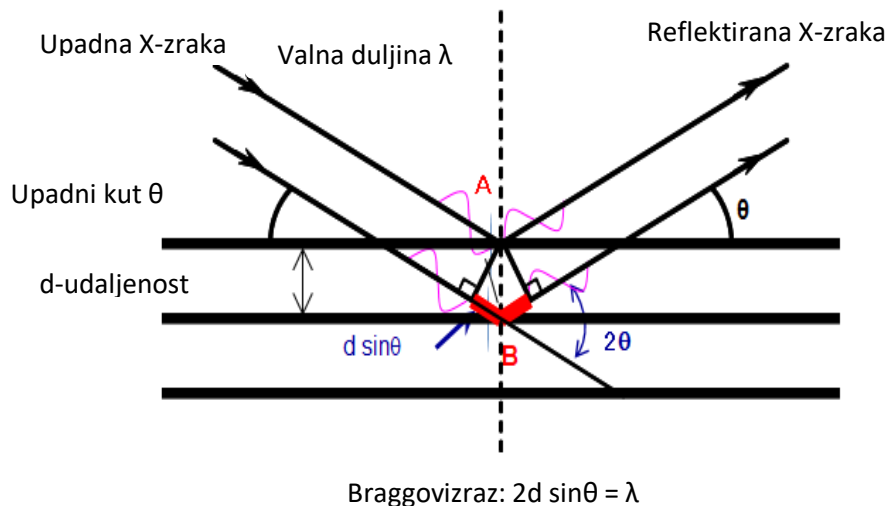
Slika 6. Dijagram radnog procesa FTIR-a<sup>12</sup>

### 1.3.2 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

XRD je tehnika koja se koristi za određivanje prirode materijala kao kristalnih ili amorfni<sup>13</sup>. X-zrake se generiraju u katodnoj cijevi zagrijavanjem filameta za proizvodnju elektrona, ubrzavanjem elektrona prema meti primjenom napona te bombardiranjem materijala mete elektronima. Kada elektroni imaju dovoljno energije da izbace elektrone unutarnje ljuske ciljnog materijala, nastaju karakteristični spektri X-zraka. Ovi se spektri sastoje od nekoliko komponenata, a najčešće su  $K\alpha$  i  $K\beta$ .

Specifične valne duljine karakteristične su za ciljni materijal (Cu, Fe, Mo, Cr). Bakar je najčešći ciljni materijal za difrakciju monokristala, s  $CuK\alpha$  zračenjem =  $1,5418\text{\AA}$ .

Ove X-zrake se kolimiraju i usmjeravaju na uzorak. Kako se uzorak i detektor okreću, bilježi se intenzitet reflektiranih rendgenskih zraka. Kada geometrija upadnih X-zraka koje padaju na uzorak zadovoljava Braggovu jednadžbu (Slika 7.), dolazi do konstruktivne interferencije i vrhunca intenziteta. Detektor bilježi i obrađuje ovaj rendgenski signal i pretvara signal u brzinu brojanja koja se zatim šalje na uređaj kao što je pisač ili monitor računala<sup>14</sup>.



Slika 7. Princip difrakcije X-zraka<sup>15</sup>

### 1.3.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

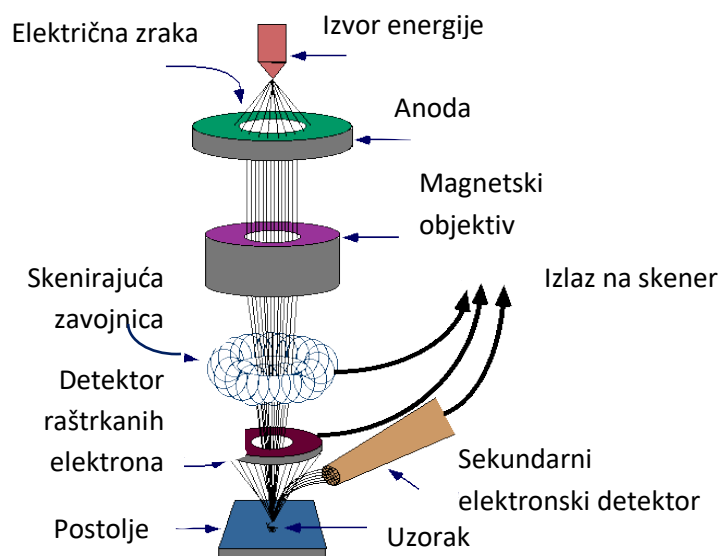
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je tehnika za oslikavanje morfologije površine pružanjem informacija o veličini, obliku i morfologiji uzoraka<sup>16</sup>.

Područja u rasponu od približno 1 cm do 5 mikrona u širinu mogu se slikati u načinu skeniranja korištenjem konvencionalnih SEM tehnika (povećanje u rasponu od 20 puta do približno 30 000 puta, prostorna rezolucija od 50 do 100 nm). SEM je također može provoditi analize odabranih točaka na uzorku; ovaj je pristup posebno koristan u kvalitativnom ili semikvantitativnom određivanju kemijskog sastava (pomoću spektroskopije X-zraka disperzijskom energijom – EDS), kristalne strukture i orijentacije kristala (pomoću difrakcije povratnog raspršenja elektrona – EBSD). Dizajn i funkcija SEM-a vrlo su slični mikroanalizatoru elektronske sonde (EPMA) i postoji značajno preklapanje u mogućnostima između dva instrumenta<sup>17</sup>.

Budući da se SEM izvodi pri visokom vakuumu i koristi elektrone za formiranje slike, moraju se obaviti posebne pripreme uzorka. Sva voda se mora ukloniti iz uzoraka jer bi voda isparila u vakuumu. Svi metali su vodljivi i ne zahtijevaju nikakvu pripremu prije upotrebe. Sve nemetale potrebno je učiniti vodljivima pokrivanjem uzorka tankim slojem vodljivog materijala. To se radi pomoću uređaja koji se naziva "sputter coater"<sup>18</sup>.

Uređaj za nanošenje raspršivača koristi električno polje i plin argon. Uzorak se stavlja u malu komoru koja je pod vakuumom. Plin argon i električno polje uzrokuju uklanjanje elektrona iz argona, čineći atome pozitivno nabijenima. Ione argona tada privlači negativno nabijena zlatna folija. Ioni argona izbacuju atome zlata s površine zlatne folije. Ovi atomi zlata padaju i talože se na površinu uzorka stvarajući tanki zlatni premaz<sup>18</sup>.

Princip rada SEM-a prikazan je na *Slici 8*.



Slika 8. Princip rada SEM-a<sup>18</sup>

#### 1.4 NANOČESTICE U POTENCIOMETRIJI

Nanočestice su mikroskopske čestice veličine od 1 do 100 nanometara (nm). One obuhvaćaju sustave koji su reda veličine ispod makroskopskih dimenzija, a iznad dimenzija atoma ili molekula. Trenutno su nanočestice predmet sve češćih znanstvenih istraživanja zbog mogućnosti primjene u biomedicini, optici, elektronicima i drugim područjima<sup>19</sup>.

Za detekciju i karakterizaciju nanočestica može se koristiti nekoliko analitičkih tehnika. Najnaprednije tehnike uključuju skenirajuće ili transmisijske elektronske mikroskope (SEM / TEM). Oni pružaju izravne podatke o veličini i obliku nanočestica, a u kombinaciji s drugim tehnikama npr. XRD-om, mogu se dobiti informacije o kemijskom sastavu. Druge optičke tehnike također mogu pružiti drugačije fizikalno-kemijske informacije o nanočesticama, ali njihova korisnost ovisi o specifičnim tehnikama i svojstvima materijala<sup>19</sup>.

Nanotehnologija je nedavno postala jedna od najzujbudljivijih polja u analitičkoj kemiji te kemiji materijala. Veliki izbor nanomaterijala, posebno nanočestica s različitim svojstvima, pronašao je široku primjenu u mnogim vrstama elektrokemijskih senzora<sup>20</sup>.



Elektrokemijski senzori modificiraju se različitim nanomaterijalima u svrhu povećanja selektivnosti i osjetljivosti, sniženja granice dokazivanja analita te proširenja linearnog dinamičkog područja. Najčešće upotrebljavani modifikatori su nanočestice metalnih oksida koje se dodaju samostalno ili u kombinaciji s drugim materijalima (najviše nanospojevima ugljika). U tom slučaju, nanočestice metalnih oksida sprječavaju agregaciju, dok nanočestice spojeva ugljika povećavaju električnu vodljivost<sup>21</sup>.

Osim u laboratoriju u obliku pH elektroda, senzori s dodatkom nanočestica metalnih oksida našli su svoju primjenu u analizi lijekova, industriji hrane, sensorima za detekciju onečišćenja zraka kao biosenzori i dr<sup>21</sup>.

Kod nanočestica metalnih oksida najviše se ističu nanočestice željezovih oksida, hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghmenita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) te nanočestice aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cinkovog oksida ( $\text{ZnO}$ ) te bakrovog oksida ( $\text{CuO}$ )<sup>21</sup>.

Nanočestice aluminijevog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zastupljene su nešto rjeđe (u usporedbi sa nanočesticama željezovih oksida) te se najčešće upotrebljavaju u kombinaciji s nanočesticama cinkovog oksida ( $\text{ZnO}$ ) te nanočesticama metala paladija. Ovi elektrokemijski senzori koriste se za određivanje dopamina, metildopa, NADH, vitamina E, salicilne kiseline, melatonina i dr<sup>21</sup>.

## **2 EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1 OPREMA I REAGENSI

Oprema korištena za izradu eksperimentalnog dijela:

- Milivoltmetar, Mettler-Toledo Seven Excellence, SAD
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000)  $\mu\text{L}$ /(1-5) mL
- Analitička vaga, Mettler-Toledo, AT261( $\pm 0,1\text{mg}$ ), Švicarska
- Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom (FTIR)- ALPHA II, Bruker Optik GmbH, Njemačka
- Laboratorijske čaše, odmjerne tikvice, lijevci, stakleni štapići
- Uređaj za prešanje

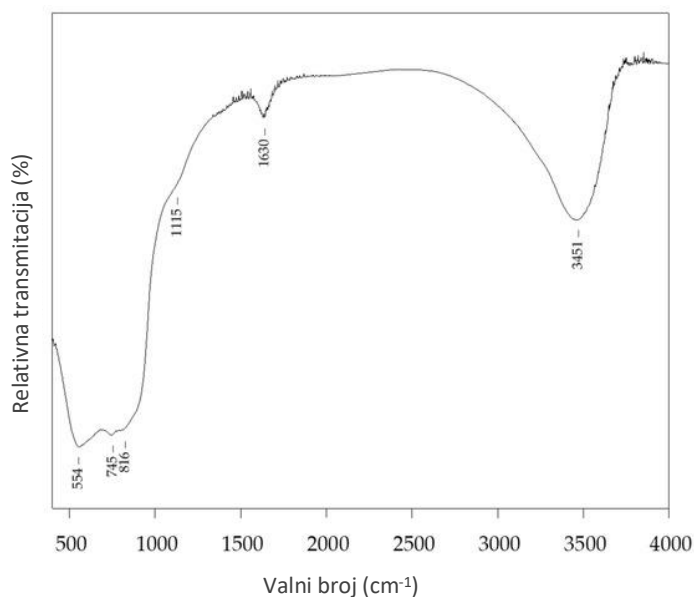
Reagensi korišteni za izradu eksperimentalnog dijela:

- Natrijev acetat ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ )
- Željezov(II) sulfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )
- Octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )
- Hidroskilamonijev klorid ( $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ )
- Nanočestice aluminijevih oksida

## 2.2 KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ALUMINIJA

### 2.2.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

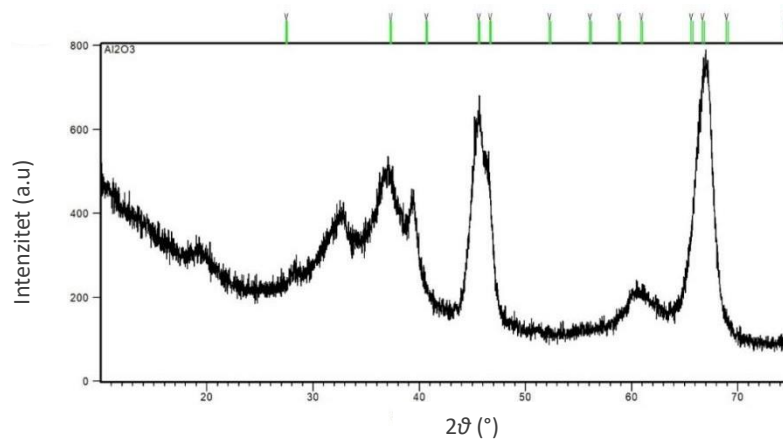
FTIR spektar nanočestica aluminijevog oksida (Slika 9.) ukazuje na prisutnost adsorbirane vode što je naznačeno pikovima na  $3451\text{ cm}^{-1}$  te  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Pik na  $1115\text{ cm}^{-1}$  može se povezati s prisutnošću Al – O veze. Vrhovi na  $745\text{ cm}^{-1}$  i  $554\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se simetričnim vibracijama istezanja i savijanja veze Al – O – Al<sup>22</sup>.



Slika 9. FTIR spektar nanočestica aluminijevog oksida<sup>22</sup>

### 2.2.2 Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

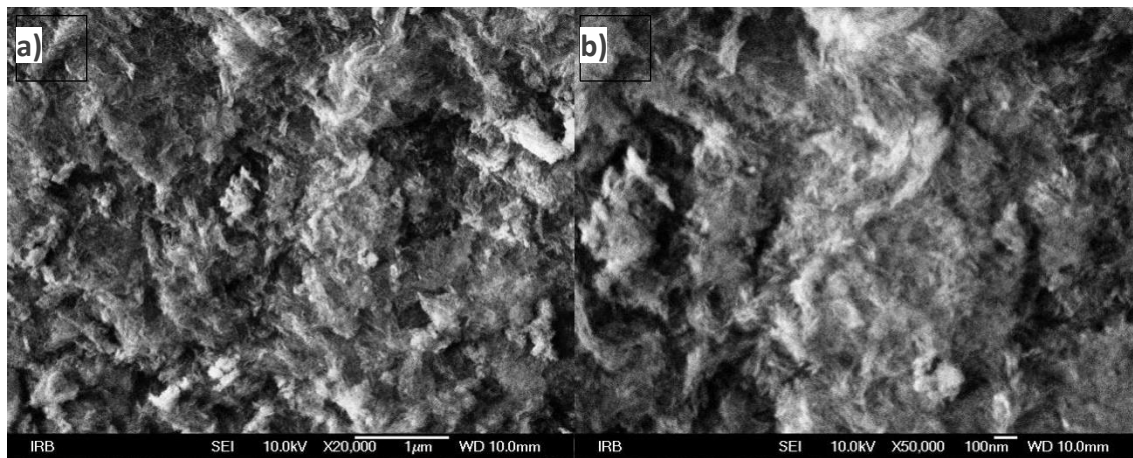
PXRD uzorak (Slika 10.) aluminijevog oksida ukazuje na indicaciju heksagonalne formacije  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . S druge strane, nedvojbeno, rendgenska difrakcija ukazuje na pojavu amorfne faze i nisku kristalnost ovog uzorka<sup>22</sup>.



Slika 10. Posljednje promatrani PXRĐ profili na sobnoj temperaturi nanočestica aluminijevog oksida. Gornje zelene kvačice pokazuju položaje refleksije formacije heksagonalne faze<sup>22</sup>

### 2.2.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Morfolgija nanočestica aluminijevog oksida prikaza je na *Slici 11*. Pod velikim povećanjem od 50 000×, vidljiva je igličasta struktura za nanočestice aluminijevog oksida<sup>22</sup>.



Slika 11. SEM slike nanočestica aluminijevog oksida pri a) 20000× i b) 50000× povećanju<sup>22</sup>

## 2.3 PRIPRAVA MEMBRANA

### 2.3.1 Vaganje i homogenizacija membrane

U eksperimentalnom dijelu korištene su 4 prethodno pripravljene membrane od kojih je jedna referentna, a ostale 3 sadrže različite udjele nanočestica aluminijevog oksida. Svi praškasti materijali izvagani su na analitičkoj vagi u omjerima koji se nalaze u *Tablici 1*. Ukupna masa membrane je 0,5 g.

*Tablica 1.* Omjeri sastojaka u membranama

Oznaka membrane	Udio FeS	Udio Ag <sub>2</sub> S	Udio PTFE	Maseni udio Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / %
RF1	1	1	2	/
AF1	1	1	2	1
AF2	1	1	2	0,5
AF3	1	1	2	0,25

Nadalje, izvagani materijal je homogeniziran te prešan pod pritiskom 5 tona u trajanju od 2 sata. Nakon prešanja, dobivene membrane u obliku pastille su polirane te zaljepljene na pločicu s printanom bakrenom površinom i premazane zaštitnim slojem laka. Prije svakog testiranja membrane su polirane brusnim papirima različite finoće.

## 2.4 PRIPRAVA OTOPINA ZA TESTIRANJE

### 2.4.1 Otopina acetatnog pufera

$$\omega = 100 \%$$

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

$$v_2(\text{HAc}) = 0,5 \text{ L}$$

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

$$\rho(\text{HAc}) = 1,05 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 1050 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_1 = \frac{\rho \cdot \omega}{M} = \frac{1050 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1}{60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17,4854 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_1 \cdot v_1 - \text{kiselina}$$

$$c_2 \cdot v_2 - \text{pufer}$$

$$v_1 = \frac{c_2 \cdot v_2}{c_1} = \frac{0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L}}{17,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2,8588 \cdot 10^{-4} \text{ L} = 285,8 \mu\text{L} \text{ (za } 0,5 \text{ L)}$$

$$\text{Za } 1\text{L} \rightarrow v_1 \cdot 2 = 285,8 \mu\text{L} \cdot 2 = 571,6 \mu\text{L} \cong 572 \mu\text{L}$$

Odgovarajuća masa natrijevog acetata se otopi u destiliranoj vodi te se prelije u odmjernu tikvicu u koju se doda i 572  $\mu\text{L}$  octene kiseline. Dobivena otopina se razrijedi destiliranom vodom do oznake volumena na odmjernoj tikvici.

*Otopina pufera pH=4*

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

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

$$4 - 4,75 = \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$-0,75 = \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$-0,75 = \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \text{ /antilog}$$

$$10^{-0,75} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$0,1778 = \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,1778 \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$m(\text{NaAc}) = c \cdot v \cdot M = 1,778 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 82,034 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = 0,1458 \text{ g}$$

Potrebno je 0,1458 g natrijevog acetate kako bi dobili 1 L pufera pH=4.

*Otopina pufera pH=5*

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

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

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



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

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

$$10^{0,25} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$1,7782 = \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{Ac}^-] = 1,7782 \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,0178 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = c \cdot v \cdot M = 0,0178 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 82,034 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = 1,4602 \text{ g}$$

Potrebno je 1,4602 g natrijevog acetate kako bi dobili 1 L pufera pH=5.

#### 2.4.2 Otopina željezovog(II) sulfata ( $\text{FeSO}_4$ )

U redukcijsko sredstvo (hidroskilamonijev klorid) koje je prethodno otopljeno u puferu doda se izvagana masa željezovog(II) sulfata heptahidrata. Time se usporava oksidacija pripremljene otopine. Kad se reagensi u potpunosti otope, otopina se doda u odmjernu tikvicu te nadopuni željenim puferom do oznake volumena na odmjernoj tikvici.

#### *Priprema redukcijskog sredstva – hidroskilamonijev klorid*

$$M_r(\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}) = 69,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c(\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}) = 0,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m = c \cdot M_r \cdot V$$

$$m = 0,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 69,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L}$$

$$m = 0,9555 \text{ g}$$

Potrebno je 0,9555 g redukcijskog sredstva otopiti u željenom puferu.

*Priprema otopine željezovog(II) sulfata*

$$M_r (\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c (\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$m = c \cdot M_r \cdot V$$

$$m = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 278,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L}$$

$$m = 6,9505 \text{ g}$$

Za 250 mL otopine željezovog (II) sulfata potrebno je 6,9505 g željezovog(II) sulfata heptahidrata.

## 2.5 ISPITIVANJE MEMBRANA

Prethodno pripremljene membrane ispitivane su na odaziv  $\text{Fe}^{2+}$  iona. Kao referentna elektroda korištena je dvospojna referentna elektroda izvedbe srebro/srebrov klorid koja je imala konstantan potencijal.

U staklenu čašicu je pomoću mikropipete dodano 30 mL 0,1 M otopine željezovog(II) sulfata ( $\text{FeSO}_4$ ). Časica u kojoj se vrši mjerenje stavljena je na magnetsku mješalicu, te je u nju stavljen magnet kako bi se otopina održavala homogenom kroz čitavo mjerenje. Nakon što su elektrode uronjene u otopinu u čaši upaljena je magnetska mješalica i mjerenje je krenulo. Poslije nekog vremena bi se potencijal stabilizirao te bi taj rezultat bio očitani potencijal elektrode. Nakon zabilježenog rezultata, iz te čašice se pomoću mikropipete ukloni 15 mL matične otopine te doda 15 mL otopine pufera pH=4 ili pH=5. Slijedno razrjeđivanje je ponavljano dok se potencijali ne ustale ili dok razlike potencijala nisu manje od 1 mV. Za svaku membranu napravljena su 3 mjerenja.

Na *Slici 12.* se nalazi prikazat aparature za potenciometrijsko testiranje.



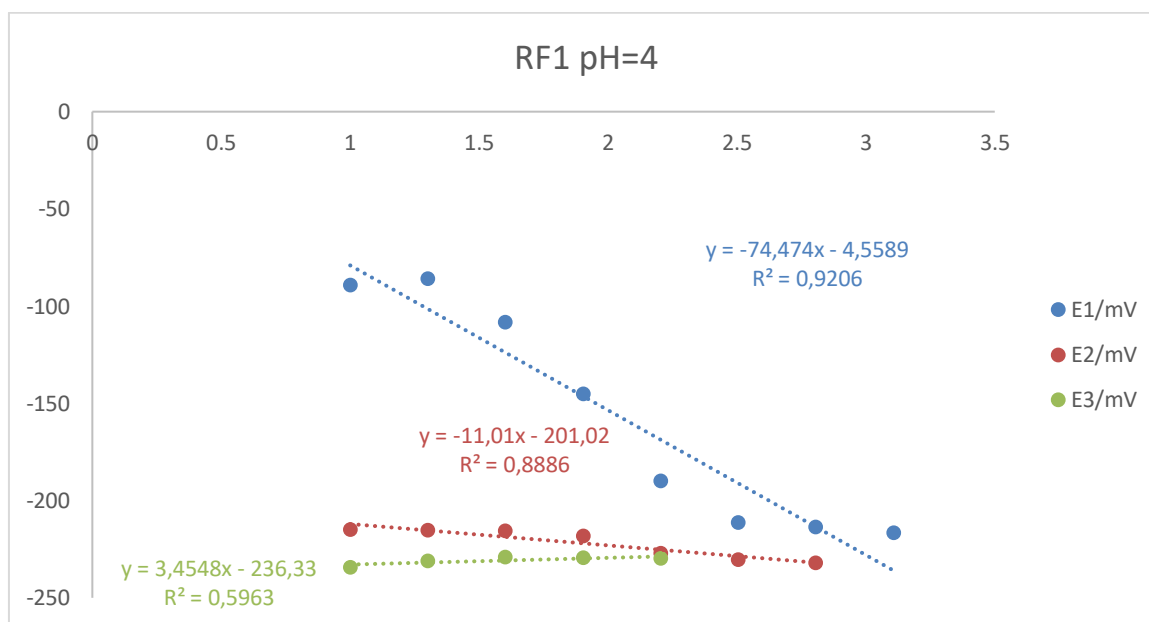
*Slika 12.* Prikaz potenciometrijskog mjernja

### **3 REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1 MEMBRANE TESTIRANE PRI pH=4

Tablica 2. Prikaz rezultata potenciometrijskog testiranja membrane RF1 pri pH=4

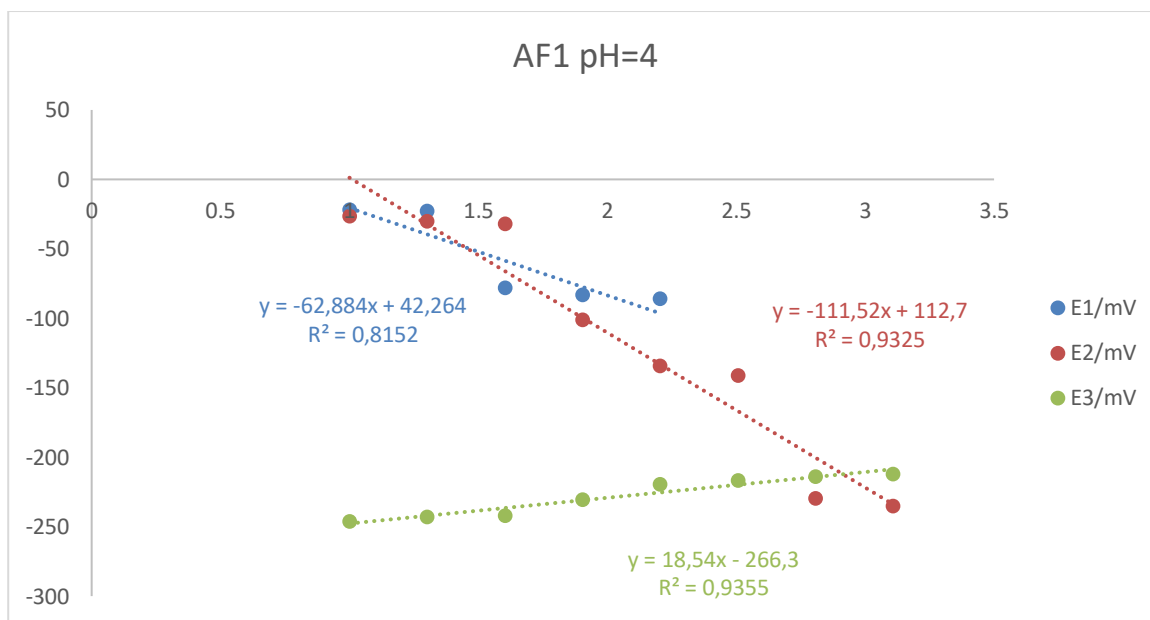
Mjerenje	[Fe <sup>2+</sup> ]/mol·L <sup>-1</sup>	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	E2/mV	E3/mV
1	0,1	1	-89,1	-215	-234,4
2	0,05	1,30103	-85,9	-215,3	-231
3	0,025	1,60206	-108,5	-215,6	-229,1
4	0,0125	1,90309	-145,2	-218,3	-229,6
5	0,00625	2,20412	-189,9	-227,2	-229,9
6	0,003125	2,50515	-211,4	-230,4	
7	0,001563	2,80618	-213,5	-232	
8	0,000781	3,10721	-216,5		



Slika 13. Grafički prikaz odziva membrane RF1 o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> iona

Tablica 3. Prikaz rezultata potenciometrijskog testiranja membrane AF1 pri pH=4

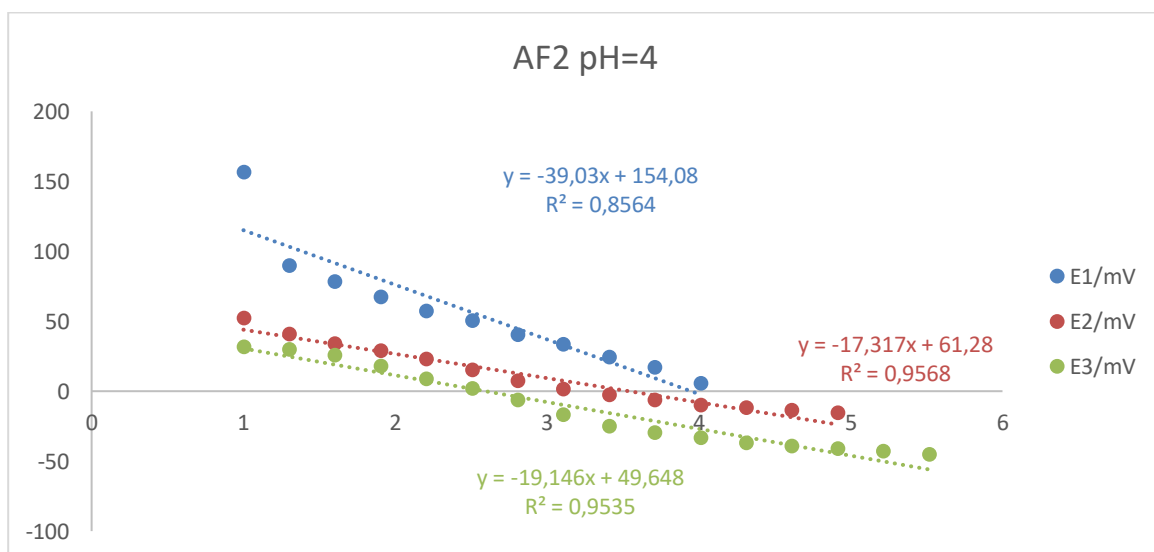
Mjerenje	[Fe <sup>2+</sup> ]/mol·L <sup>-1</sup>	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	E2/mV	E3/mV
1	0,1	1	-21,8	-26,4	-246,2
2	0,05	1,30103	-22,8	-30,2	-243,3
3	0,025	1,60206	-78,3	-32,2	-242,2
4	0,0123	1,90309	-83,3	-101,2	-230,8
5	0,00625	2,20412	-86,2	-134,2	-219,8
6	0,003125	2,50515		-141,3	-216,9
7	0,001563	2,80618		-229,8	-214,1
8	0,000781	3,10721		-235,2	-212,5



Slika 14. Grafički prikaz odziva membrane AF1 o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> iona

Tablica 4. Prikaz rezultata potenciometrijskog testiranja membrane AF2 pri pH=4

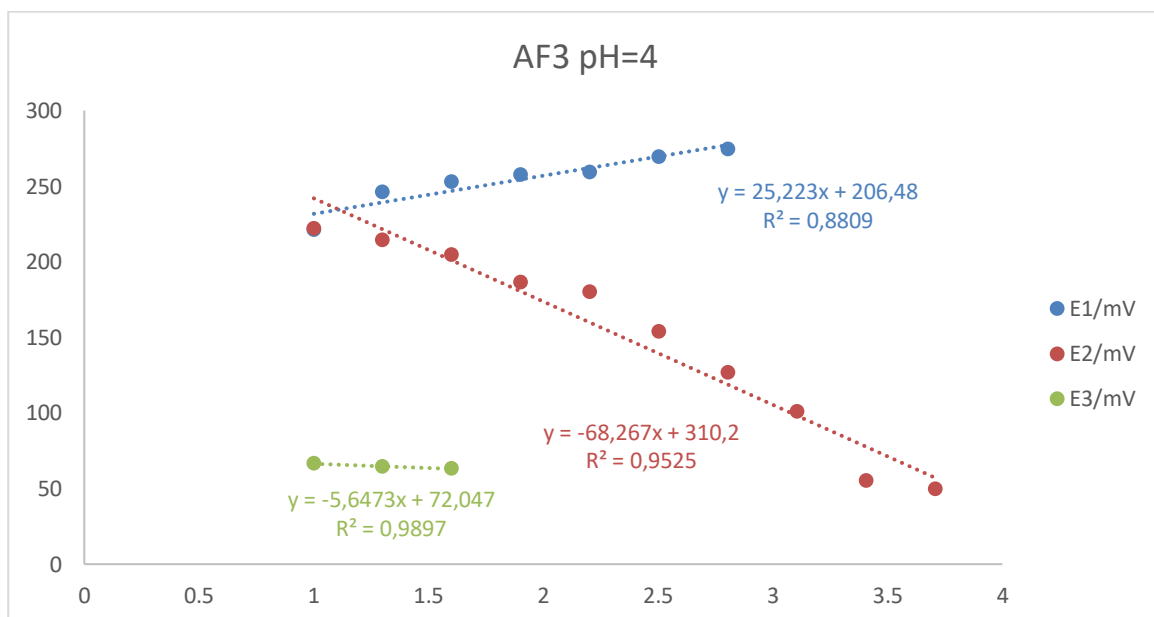
Mjerenje	[Fe <sup>2+</sup> ]/mol·L <sup>-1</sup>	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	E2/mV	E3/mV
1	0,1	1	156,5	52,2	31,5
2	0,05	1,30103	89,8	40,7	29,5
3	0,025	1,60206	78,1	33,8	25,4
4	0,0125	1,90309	67,1	28,8	18
5	0,00625	2,20412	57,2	22,7	8,7
6	0,003125	2,50515	50,3	15,1	1,7
7	0,001563	2,80618	40,4	7,4	-6,4
8	0,000781	3,10721	33,3	1,2	-17,2
9	0,000391	3,40824	24,3	-2,8	-25,4
10	0,000195	3,70927	16,9	-6,5	-30
11	9,77E-05	4,0103	5,5	-10	-33,5
12	4,88E-05	4,31133		-12	-36,9
13	2,44E-05	4,61236		-13,8	-39,3
14	1,22E-05	4,91339		-15,7	-41,3
15		5,21442			-43,2
16		5,51545			-45,2



Slika 15. Grafički prikaz odziva membrane AF2 o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> iona

Tablica 5. Prikaz rezultata potenciometrijskog testiranja membrane AF3 pri pH=4

Mjerenje	[Fe <sup>2+</sup> ]/mol·L <sup>-1</sup>	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	E2/mV	E3/mV
1	0,1	1	221,3	222,2	66,5
2	0,05	1,30103	246,2	214,4	64,5
3	0,025	1,60206	253,1	204,8	63,1
4	0,0125	1,90309	257,4	186,6	
5	0,00625	2,20412	259,3	180,1	
6	0,003125	2,50515	269,6	153,8	
7	0,001563	2,80618	274,5	126,6	
8	0,000781	3,10721		101	
9	0,000391	3,40824		55,4	
10	0,000195	3,70927		49,7	



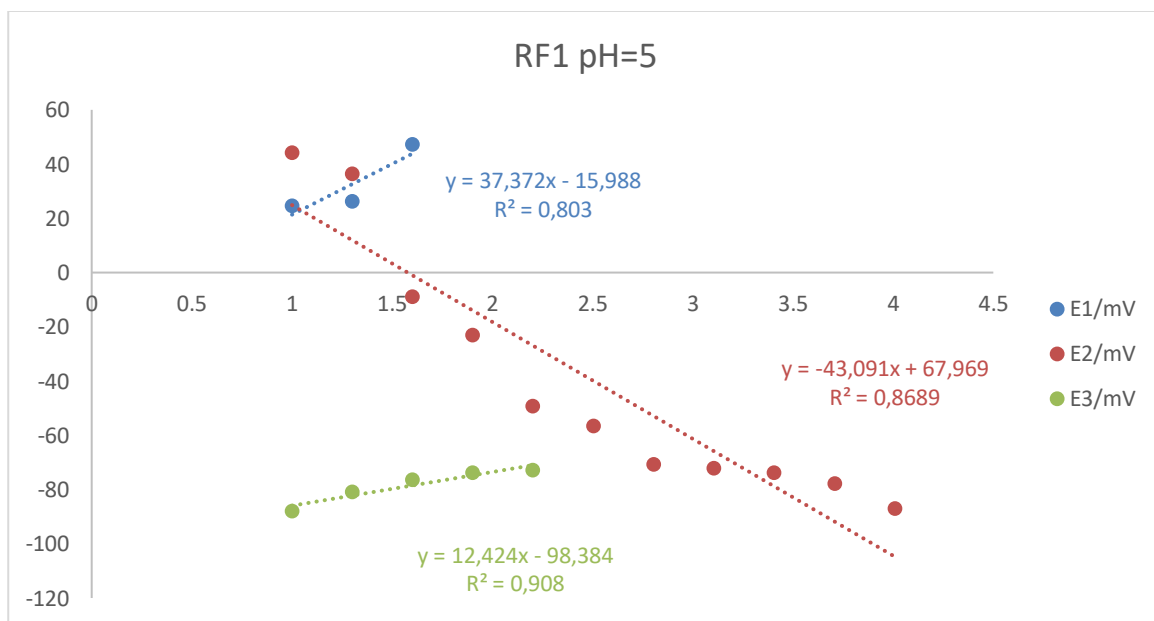
Slika 16. Grafički prikaz odziva membrane AF3 o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> iona



### 3.2 MEMBRANE TESTIRANE PRI pH=5

Tablica 6. Prikaz rezultata potenciometrijskog testiranja membrane RF1 pri pH=5

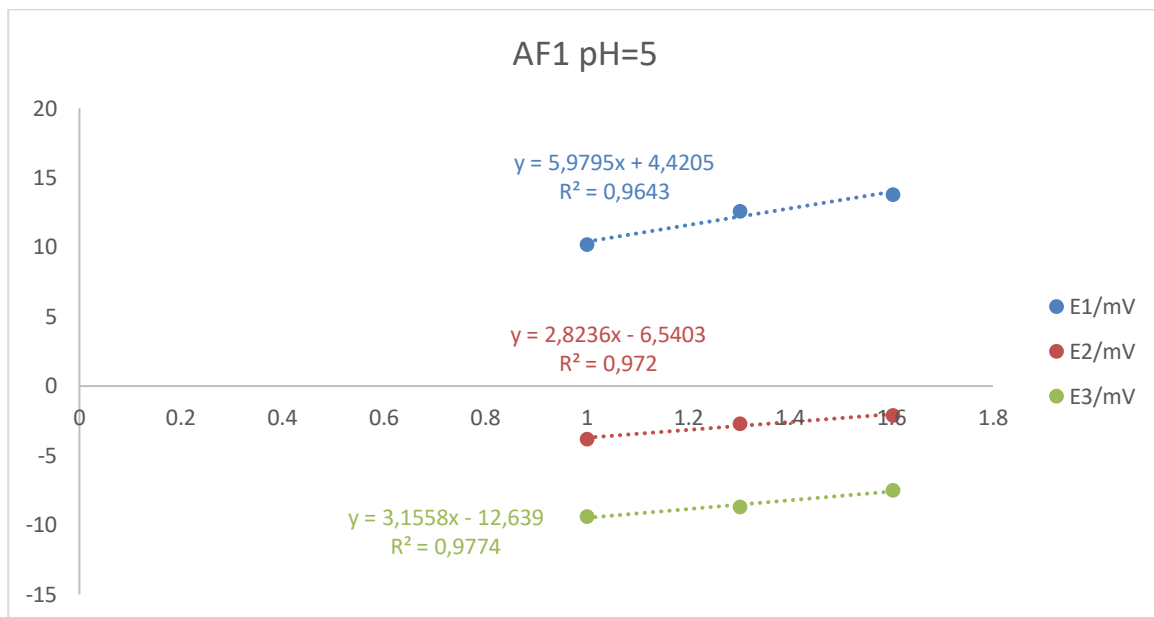
Mjerenje	[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	E2/mV	E3/mV
1	0,1	1	24,6	44,2	-88,1
2	0,05	1,30103	26,2	36,3	-80,9
3	0,025	1,60206	47,1	-9,1	-76,6
4	0,0125	1,90309		-23,2	-73,9
5	0,00625	2,20412		-49,4	-72,9
6	0,003125	2,50515		-56,7	
7	0,001563	2,80618		-70,8	
8	0,000781	3,10721		-72,3	
9	0,000391	3,40824		-73,8	
10	0,000195	3,70927		-78	
11	9,77E-05	4,0103		-87	



Slika 17. Grafički prikaz odziva membrane RF1 o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> iona

Tablica 7. Prikaz rezultata potencijometrijskog testiranja membrane AF1 pri pH=5

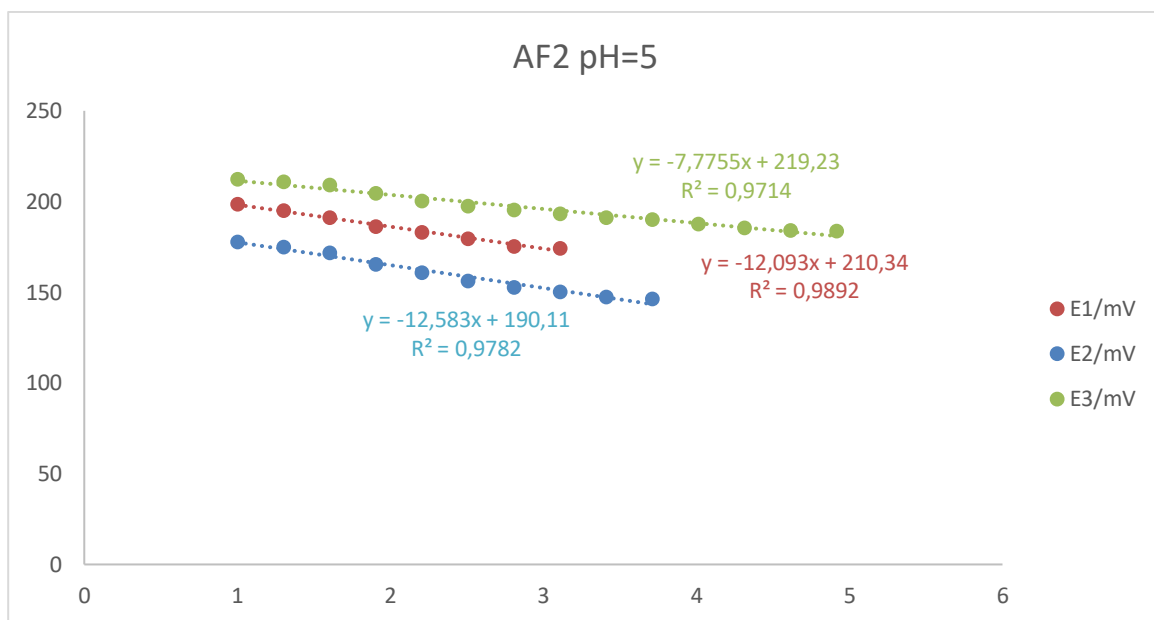
Mjerenje	[Fe <sup>2+</sup> ]/mol·L <sup>-1</sup>	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	E2/mV	E3/mV
1	0,1	1	10,2	-3,8	-9,4
2	0,05	1,30103	12,6	-2,7	-8,7
3	0,025	1,60206	13,8	-2,1	-7,5



Slika 18. Grafički prikaz odziva membrane AF1 o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> iona

Tablica 8. Prikaz rezultata potenciometrijskog testiranja membrane AF2 pri pH=5

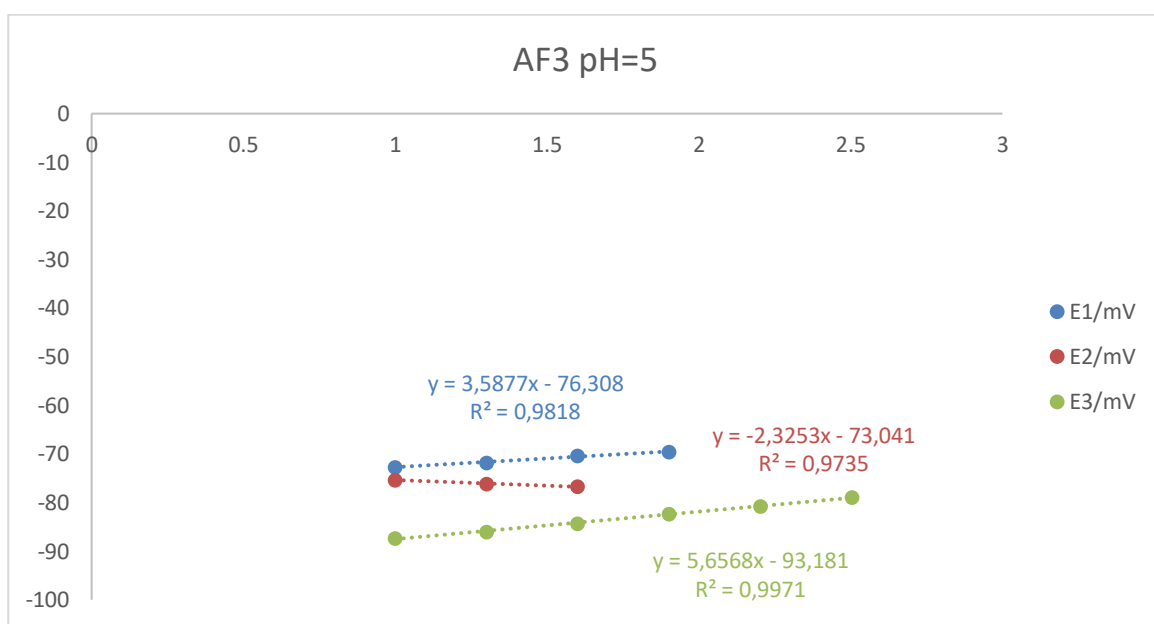
Mjerenje	[Fe <sup>2+</sup> ]/mol·L <sup>-1</sup>	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	E2/mV	E3/mV
1	0,1	1	198,7	177,9	212,6
2	0,05	1,30103	195	175,1	210,9
3	0,025	1,60206	191,4	171,8	209,1
4	0,0125	1,90309	186,3	165,4	204,8
5	0,00625	2,20412	183,1	160,9	200,3
6	0,003125	2,50515	179,5	156,5	197,5
7	0,001563	2,80618	175,5	152,8	195,5
8	0,000781	3,10721	174,5	150,4	193,4
9	0,000391	3,40824		147,5	191,4
10	0,000195	3,70927		146,5	190,1
11	9,77E-05	4,0103			187,7
12	4,88E-05	4,31133			185,7
13	2,44E-05	4,61236			184,4
14	1,22E-05	4,91339			184



Slika 19. Grafički prikaz odziva membrane AF2 o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> iona

Tablica 9. Prikaz rezultata potenciometrijskog testiranja membrane AF3 pri pH=5

Mjerenje	[Fe <sup>2+</sup> ]/mol·L <sup>-1</sup>	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	E2/mV	E3/mV
1	0,1	1	-72,7	-75,3	-87,3
2	0,05	1,30103	-71,8	-76,2	-86
3	0,025	1,60206	-70,3	-76,7	-84,3
4	0,0125	1,90309	-69,6		-82,3
5	0,00625	2,20412			-80,8
6	0,003125	2,50515			-78,9



Slika 20. Grafički prikaz odziva membrane AF3 o koncentraciji Fe<sup>2+</sup> iona

### 3.3 RASPRAVA

Dobiveni rezultati prikazani su tablično (*Tablica 2. – Tablica 9.*) i grafički (*Slika 13. – Slika 20.*).

Ponašanje membrane promatra se preko Nernstove jednadžbe:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Fe}^{2+})$$

gdje je član  $E^0$  konstantan. Drugi član jednadžbe  $\frac{RT}{zF} \ln a(\text{Fe}^{2+})$  sadržava konstante  $R$  (opća plinska konstanta),  $T$  (temperature) i  $F$  (Faradeyeva konstanta). Kad se uvrste njihove konstantne vrijednosti u izraz, pri 25°C, one iznose 0,0592. Jedini član koji se mijenja je  $z$  koji označava broj molova elektrona koji se pojavljuju u reakciji. Obzirom da je riječ o željezovim ionima,  $z$  iznosi 2. Prema tome izraz  $\frac{RT}{zF}$  ima vrijednost  $\frac{0,0592}{2}$ , odnosno 0,0296. Ta vrijednost se definira kao dobiveni nagib pravca koji je u skladu s Nernstovom jednadžbom. Nagib pravca će imati vrijednost uz  $x$  29,6 ukoliko se radi o dvovalentnim anionima te -29,6 ako je riječ o dvovalentnim kationima. U suprotnom se može pretpostaviti da membrana ne pokazuje dobar odaziv.

Iz grafičkog prikaza rezultata (*Slika 13. – Slika 20.*) lako je vidljiv nagib pravca, a osim njega i korelacijski factor ( $R^2$ ) čija vrijednost označava osjetljivost metode. Idealna vrijenost korelacijskog faktora je 1.

Prema teorijskom nagibu pravca prvo mjerenje kod membrane AF2 pri pH=4 pokazuje približno najbolje rezultate sa odstupanjima vrijednosti koleracijskog faktora, no ponovljivost tog rezultata kod ostala dva mjerenja nije postignuta.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da navedene membrane pokazuju slab odziv na željezove(II) katione. Korištenjem spektroskopskih tehnika koje su nabrojane i opisane u radu (FTIR, XRD, SEM) može se izvršiti kvalitativna i kvantitativna analizu površine membrana te na osnovu toga utvrditi je li membrana bila dobro homogenizirana prije prešanja te jesu li u sastavu membrane željene vrste u očekivanim količinama. Nadalje, pripravljene otopine također mogu utjecati na dobivene rezultate u vidu interferenata kao i moguća oksidacija otopine željezovog(II) sulfata.

Također, dodatak nanočestica aluminijevog oksida bi se mogao ispitati u drugim postotcima, koji bi mogli imati većeg utjecaja na selektivnost membrane, proširenje linearnog dinamičkog područja senzora te sniženu granicu kvantifikacije i detekcije. Povećanjem udjela nanočestica aluminijevog oksida pozitivno se djeluje na svojstva membrane, ponajviše u vidu proširenja linearnog dinamičkog raspona.

## **4 ZAKLJUČAK**

Obzirom na eksperimentalne podatke dobivene tijekom izrade rada može se donijeti sljedeći zaključak:

- Opisana potenciometrijska metoda u otopinama pri pH=4 i pH=5 ne prikazuje prihvatljiv odziv membrana za određivanje Fe<sup>2+</sup> iona
- Dodatak nanočestica aluminijevog oksida nije značajnije utjecao na odziv membrane
- Testiranje membrane bi trebalo provoditi pri većim pH vrijednostima i različitim udjelima nanočestica kako bi dobili još optimalnije rezultate



## 5 LITERATURA

1. Web izvor:  
[https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html)  
(pristupljeno 1.5.2023.)
2. *Smith, T. J., & Stevenson, K. J.*, Reference Electrodes. Handbook of Electrochemistry, 2007., str.73–110.
3. *A. Prkić*, Doktorska disertacija, 2013.
4. Web izvor:  
<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ion+selektivne+elektrode>  
(pristupljeno 1.5.2023.)
5. *Hanrahan, G., Casey, H., & Worsfold, P. J.* WATER ANALYSIS | Freshwater. Encyclopedia of Analytical Science, 2005., str. 267
6. *M. Buzuk*, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
7. *Riley, F. L.*, Aluminum Oxide. Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials, 1991., str.10–13.
8. *Filipović I., Lipanović S.*, Opća i anorganska kemija, II. dio, 1995., str. 879
9. Web izvor:  
<https://www.aluminummanufacturers.org/aluminum-sulfate/aluminum-oxide/> (pristupljeno 1.5.2023.)
10. Web izvor:  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide) (pristupljeno 2.5.2023.)
11. *Peak, D.*, Fourier transform infrared spectroscopy. Encyclopedia of Soils in the Environment, 2005., str. 80
12. *Undavalli V. K., Ling C., Khandelwal B.*, Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility, 2021., str. 113.-132.
13. *Vishwakarma, V., & Uthaman, S.*, Environmental impact of sustainable green concrete. Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials, 2020., str. 249
14. Web izvor:  
[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)  
(pristupljeno 2.5.2023.)
15. Web izvor:  
<https://www.toray-research.co.jp/en/technicaldata/techniques/XRD.html>  
(pristupljeno 10.6.2023.)
16. *Nikolić, V., Ilić-Stojanović, S., Petrović, S., Tačić, A., & Nikolić, L.*, Administration Routes for Nano Drugs and Characterization of Nano Drug Loading. Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery, 2019., str. 611

17. Web izvor:  
[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html) (pristupljeno 4.5.2023.)
18. Web izvor:  
<https://www.purdue.edu/ehrs/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html> (pristupljeno 10.6.2023.)
19. Web izvor:  
<https://www.sciencedaily.com/terms/nanoparticle.htm> (pristupljeno 1.5.2023.)
20. Rounaghi, Gh., Mohamadzadeh Kakhki R., and Azizitoupkanloo H., *Material Science and Engineering C*, 2012., vol. 32, str. 172.
21. Paut A., Prkić A., Mitar I., Guć L., Modifikacija elektrokemijskih senzora nanočesticama metalnih oksida, *Kem. Ind.* **72** (5-6) (2023) 339–347
22. Paut, A., Prkić, A., Mitar, I., Guć, L., Marciuš, M., Vrankić, M., Krehula, S., Tomaško, L., The New Ion-Selective Electrodes Developed for Ferric Cations Determination, Modified with Synthesized Al and Fe-Based Nanoparticles, *Sensors* 2022, 22, 297.