

Ispitivanje ionsko-selektivnih membrana na bazi FeS, Ag₂S i PTFE na odziv prema željezovim(II) i željezovim(III) kationima

Budimir, Klaudija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:502990>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-01**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

ISPITIVANJE IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA
BAZI FeS, Ag₂S i PTFE NA ODZIV PREMA ŽELJEZOVIM(II)
I ŽELJEZOVIM(III) KATIONIMA

ZAVRŠNI RAD

Klaudija Budimir

Matični broj: 1269

Split, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

**ISPITIVANJE IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA
BAZI FeS, Ag₂S i PTFE NA ODZIV PREMA ŽELJEZOVIM(II) I
ŽELJEZOVIM(III) KATIONIMA**

ZAVRŠNI RAD

Klaudija Budimir

Matični broj: 1269

Split, rujan 2021.

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

**TESTING OF RESPONSE OF THE ION-SELECTIVE
MEMBRANES MADE OF FeS, Ag₂S AND PTFE ON FERROUS
AND FERRIC IONS**

BACHELOR THESIS

Klaudija Budimir

Parent number: 1269

Split, Semptember 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 6., elektroničkoj, sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 15. i 16. prosinca 2020.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Andrea Paut, mag. chem.

Ispitivanje ionsko-selektivnih membrana na bazi FeS, Ag₂S i PTFE na odziv prema željezovim(II) i željezovim (III) kationima

Klaudija Budimir, 1269

Sažetak: Provedeno je testiranje odziva ion-selektivnih membrana na željezove(III) i željezove(II) katione pri pH=1, pH=1,5 i pH=4. U radu je opisana priprema otopina korištenih u radu te samo ispitivanje membrana u određenim otopinama. Izvedba samog eksperimenta odvijala se pomoću potenciometrijske metode koju odlikuju visoka isplativost i jednostavnost. Relativno dobre rezultate elektrode su pokazale na željezove(III) katione, dok za željezove(II) katione mjerenje nije bilo moguće provesti. Promjenom koncentracije i pH ispitivala se selektivnost same metode. Mjerenja su se provodila do trenutka kada razlika između dva mjerenja nije iznosila 1 mV.

Ključne riječi: potenciometrijski senzor, ion-selektivne elektrode, elektrodni potencijal

Rad sadrži: 38 stranica, 18 slika, 14 tablica, 7 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 17.9.2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Chemical engineering

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology University of Split session no. 6 held on December 15th and 16th 2020

Mentor: Ante Prkić, PhD, associate professor

Technical assistance: Andrea Paut, mag.chem.

Testing of response of the ion-selective membranes made of FeS, Ag₂S and PTFE on ferrous and ferric ions

Klaudija Budimir, index number: 1269

Abstract: The response of ion-selective membranes to iron(III) and iron(II) cations at pH = 1, pH = 1.5 and pH = 4 was tested. This thesis describes the preparation of solutions used in the work and testing of membranes in certain solutions. The experiment itself was performed using the potentiometric method which is characterized as cost-effective and simplicity. Relatively good electrode results were shown for iron(III) cations, while for iron(II) cations the measurement could not be performed. The selectivity of the method itself was examined by changing the concentration and pH. Measurements were performed until the difference between the two measurements was 1 mV.

Keywords: potentiometric sensors, ion-selective electrode, electrode potential

Thesis contains: 38 pages, 18 figures, 14 tables, 7 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 17.9.2021.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkoga fakulteta pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića, uz pomoć Andree Paut, mag. chem., tijekom mjeseca veljače 2021. godine.

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

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada uključuje testiranje membrana ion-selektivnih elektroda na željezove(III) i željezove(II) ione u otopinama željezova(III) nitrata i željezova(III) sulfata pri pH=1 i pH=1,5 te u otopini željezova(II) sulfata pri pH=4. Cilj ispitivanja ovih membrana je utvrđivanje mogućnosti primjene senzora za kvalitativno i kvantitativno određivanje željeza u različitim uzorcima.

SAŽETAK

Provedeno je testiranje odziva ion-selektivnih membrana na željezove(III) i željezove(II) katione pri pH=1, pH=1,5 i pH=4. U radu je opisana priprava otopina korištenih u radu te samo ispitivanje membrana u određenim otopinama. Izvedba samog eksperimenta odvijala se pomoću potenciometrijske metode koju odlikuju visoka isplativost i jednostavnost. Relativno dobre rezultate elektrode su pokazale na željezove(III) katione, dok za željezove(II) katione mjerenje nije bilo moguće provesti. Promjenom koncentracije i pH ispitivala se selektivnost same metode. Mjerenja su se provodila do trenutka kada razlika između dva mjerenja nije iznosila 1 mV.

SUMMARY

The response of ion-selective membranes to iron(III) and iron(II) cations at pH = 1, pH = 1.5 and pH = 4 was tested. This thesis describes the preparation of solutions used in the work and testing of membranes in certain solutions. The experiment itself was performed using the potentiometric method which is characterized as cost-effective and simplicity. Relatively good electrode results were shown for iron(III) cations, while for iron(II) cations the measurement could not be performed. The selectivity of the method itself was examined by changing the concentration and pH. Measurements were performed until the difference between the two measurements was 1 mV.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI	2
2.1.1. POTENCIOMETRIJA	3
2.1.2. Indikatorske elektrode	4
2.1.2.1. Kovinske elektrode	5
2.1.2.2. Membranske elektrode	7
2.1.3. Referentne elektrode	11
2.1.3.1. Standardna vodikova elektroda	11
2.1.3.2. Kalomelova elektroda	13
2.1.3.3. Elektroda srebro/srebrov klorid	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. OPREMA I REAGENSI	15
3.2. PRIPRAVA SENZORA ZA ISPITIVANJE	16
3.3. PRIPRAVA OTOPINA.....	19
3.3.1. Priprava acetatnog pufera pri pH=4.....	19
3.3.2. Priprava otopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20
3.3.3. Priprava otopine FeCl_3 U H_2SO_4	20
3.3.4. Priprava otopine $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu uz dodatak $\text{H}_3\text{NO}^*\text{HCl}$ kao reducensa	21
3.4. POSTUPAK RADA.....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Fe^{3+} IONA	23
4.2. TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Fe^{2+} IONA	31
5. ZAKLJUČAK	37
6. LITERATURA	38

1. UVOD

Potenciometrija je metoda korištena u istraživanju odziva željezovih(III) i željezovih(II) iona na temelju razlike potencijala koja se javlja između elektroda elektrokemijskog članka. Testiranje ion-selektivnih membrana odvijalo se u analitu širokog koncentracijskog područja kako bi se utvrdila sama primjena elektrode. Novo tijelo elektrode moguće je koristiti za mjerenje koncentracije, manjka odnosno viška željeza u krvi, u hrani bogatoj željezom kao i u mineralnom gnojivu za biljke. Važno je saznati u kojem linearno dinamičkom području se može koristiti novo posebno izrađeno tijelo elektrode.

Ostale metode korištene za određivanje željezovih iona mogu biti skuplje zbog uporabe novije tehnologije ili pak zbog osoblja koje zahtjeva više osposobljavanje. Ion-selektivne membrane su jednostavne za izradu, relativno jeftine i imaju široko mjerno područje kao i osjetljivost.

Željezo ima bitnu ulogu u organizmu ljudi jer pomaže u transportu kisika kroz cijelo ljudsko tijelo. Hemoglobin je bjelanjčevina na koju se veže željezo taložen prehranom. Nalazi se u crvenim krvnim stanicama ili eritrocitima i odgovaran je za prijenos kisika iz plućnih mjehurića u periferna tkiva.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Elektrokemijski senzori

Senzor je sredstvo odnosno naprava koja služi za ustanovljenje prisustva, određenog mjerljivog svojstva i definira vrijednost te fizikalne veličine. Kemijski aktivitet, energija, električna struja, napon, tlak, temperatura i slično su pobude koje pobuđuju napravo. Senzor daje izlaznu veličinu koja može biti iste ili različite vrste od signala pobude. U širem smislu senzor je malena naprava kojom se uočava i analizira vrijednost mjerljivog svojstva tvari, što ujedno označuje masu, koncentraciju, intezitet svjetla i tako dalje. Izlazni signal kod elektrokemijskih senzora je električna veličina, odnosno jakost struje, napon, frekvencija i dijele se na:

1. Senzore s električnim naponom kao izlaznom veličinom,
2. Senzore s električnom strujom kao izlaznom veličinom,
3. Kapacitivni senzori,
4. Induktivni senzori,
5. Konduktometrijski senzori
6. Magnetski senzori
7. Senzori mase
8. Termički senzori
9. Ostali senzori

Potenciometrijski senzori su naprave gdje se elektrokemijska reakcija odvija spontano na dodirnoj granici analita i aktivne tvari senzora, te se uz ravnotežne uvjete, uspostavlja razlika električnog potencijala. Slobodna energija reakcije se direktno pretvara u razliku električnog potencijala, pa se ovi senzori još nazivaju potenciometrijski pretvornici. ^[1]

2.1.1. Potenciometrija

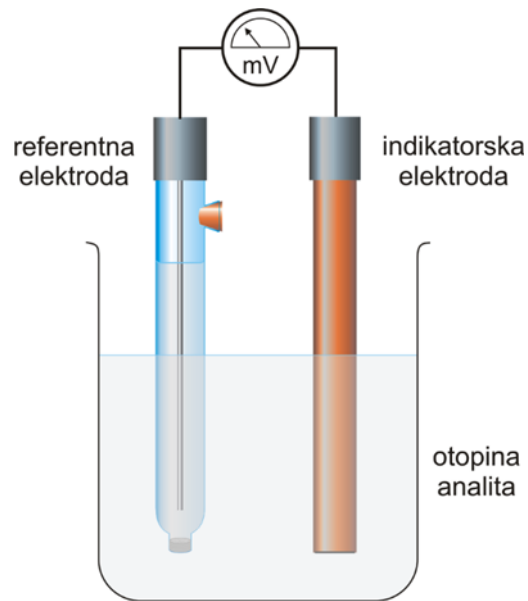
Elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijskog članka u ravnotežnim uvjetima se naziva potenciometrija. ^[1] Elektrokemijska ćelija je svaka izvedba u kojoj su dvije elektrode uronjene u otopine elektrolita, pri čemu su otopine međusobno povezane elektrolitnim mostom, a elektrode vanjskim metalnim vodičem. Dijele se na elektrolitni (elektrolitički) i galvanski (voltni) članak. Reakcije na elektrodama kod galvanskog članka odvijaju se spontano, pritom nastaje tok elektrona s anode na katodu preko vanjskog vodiča. Voltni članak pohranjuje električnu energiju, dok elektrolitički troši. ^[2]

Prilikom mjerenja napona ćelije, struja ne teče kroz samu ćeliju, točnije, električna struja koja teče je iznimno male jakosti te ne utječe na stanje ravnoteže u elektrodama. Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se potenciometrom. Potencijal referentne elektrode je konstantan, jer se ne mijenja ovisno o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta. Potencijal indikatorske elektrode za razliku od referentne ovisi o aktivitetima jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji. ^[1] Eksperimentalno se ne mogu definirati apsolutne vrijednosti pojedinačnih potencijala polučlanaka, već se eksperimentalno određuje napon ćelije. ^[3]

Članak kojim se opisuju potenciometrijske metode može se opisati na sljedeći način (Slika 1.):

referentna elektroda | elektrolitni most | otopina analita | indikatorska elektroda

Sastoji se od tri dijela, od kojih je referentna elektroda polučlanak s poznatim elektrodnim potencijalom E_{ref} i u potenciometrijskim mjerenjima označava se kao anoda. Indikatorska elektroda, razvija potencijal E_{ind} uronjena u otopinu analita. Zadnji dio ćelije je elektrolitni most, koji onemogućuje miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Na granici između dvije tekućine, koje stvaraju elektrolitni most nastaje potencijal E_{kon} , tzv. kontaktni potencijal. ^[4]



Slika 1. Prikaz elektrokemijskog članka ^[3]

Napon opisanog članka se može opisati jednačbom:

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

2.1.2. Indikatorske elektrode

Više je vrsta indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji. Dijelimo ih prema načinu nastajanja razlike potencijala na kontaktnoj površini između elektrode i otopine. Elektrokemijska reakcija koja se javlja na površini elektrode je posljedica razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Kovinske (metalne) i selektivne (membranske) elektrode su dvije osnovne vrste indikatorskih elektroda. ^[1] Idealna indikatorska elektroda daje brz odziv na promjene koncentracije iona analita. Raspoloživo je nekoliko vrlo selektivnih elektroda, ali su rijetke potpuno selektivne. ^[4] Kod kovinskih elektroda odvija se redoks-reakcija na elektrodi kao posljedica razlike potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina, dok kod membranskih elektroda promjena potencijala potječe iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, ekstrakcijom, adsorpcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina. ^[1]

U nastavku je navedena osnovna podjela indikatorskih elektroda:

2.1.2.1. Kovinske elektrode

Metalne elektrode se mogu klasificirati kao elektrode prvog reda, elektrode drugog reda, trećeg reda i inertne redoks elektrode. ^[4]

Elektrode prvog reda



potencijal elektrode kod 25°C :

$$E = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0,059 V}{z} \log \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}$$

E° - standardni elektrodni potencijal redoks-sustava

$a_{M^{z+}}$ i a_M – aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava metala

Nernstovom jednadžbom dan je izraz za potencijal kovinske elektrode koji se javlja na aktivnoj površini pri čemu je uspostavljena dinamička ravnoteža između kovine i njegovih kationa u otopini.

Kovinske elektrode cinka, bakra, srebra, kadmija, zlata, indija i žive pokazuju brzo uspostavljanje dinamičke ravnoteže između metala i njegovih kationa u vodenoj otopini. Kako je aktivitet čistog metala prema definiciji jednak jedan, potencijal metalne elektrode ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini te se prikazuje relacijom :

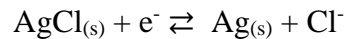
$$E = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0,059 V}{z} \log a_{M^{z+}}$$

Nadalje, potencijal koji je izmjeren kod tvrdih kovina (željezo, krom, volfram, kobalt i nikal) ne slijedi Nernstov izraz za redoks sustav. Razlog tome je što se ravnoteža između metala i njegovih iona u otopini ne uspostavlja dovoljno brzo. Uzroci zbog kojih se to odvija su višestruki. Moguć je razlog naprezanja u kristalnoj strukturi metala, onečišćenje površine to jest prisutnost kompaktnog oksidnog sloja na površini metala. Navedeni metali zbog toga ne mogu služiti kao indikatorske elektrode jer daju nestabilan i neponovljiv potencijal. ^[1]

Elektrode drugog reda

Elektrode drugog reda pokazuju odziv na koncentraciju aniona koji stvaraju slabo topljivi talog ili stabilne komplekse s kationima kovine koja se upotrebljava. Primjer je srebrna elektroda uronjena u otopinu srebrovog klorida. Njen potencijal reproducibilno predstavlja odnos s koncentracijom kloridnog iona u zasićenoj otopini u kojoj se nalazi elektroda. [4]

Zapis elektrodne reakcije:



Pri čemu je $E^\circ_{\text{AgCl}} = 0,222 \text{ V}$

Nernstova jednaždba za prethodnu reakciju je:

$$E_{\text{ind}} = E^\circ_{\text{AgCl}} - 0,0592 \log a_{\text{Ag}^+}$$

Pri čemu je $a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{sp}^\circ}{\text{Cl}^-}$,

Slijedi,

$$E_{\text{ind}} = E^\circ_{\text{AgCl}} - 0,0592 \log \frac{K_{sp}^\circ}{a_{\text{Cl}^-}},$$

$$E_{\text{ind}} = E^\circ_{\text{AgCl}} - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 + 0,0592 \text{ pCl}$$

Iz navedene relacije može se zaključiti da je potencijal srebrne elektrode razmjern negativnom logaritmu koncentracije kloridnih iona. Može se upotrijebiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione u otopini zasićenoj srebrovim kloridom. [4]

Elektrode trećeg reda

Elektrode trećeg reda predstavljaju metalne elektrode kakvima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije drugog kationa, odnosno ne mora biti kation metala sačinjenog u elektrodi. Metal je u doticaju s dvije teško topljive soli uronjene u otopinu soli drugog metala. Koncentracija kationa u otopini je upravljana koncentracijom aniona preko produkta topljivosti o čemu ovisi potencijal elektrode trećeg reda. Ove elektrode karakterizira tromost i nestabilnost što je posljedica uspostavljanja niza ravnoteža dok se ne dobije stabilni potencijal. [3]

Primjer se navodi živina elektroda za mjerenje aktiviteta Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} iona. Nabrojani kationi s Y^{4-} tvore stabilne komplekse, ali su manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa. ^[1]

Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Redoks-elektrode su kovinske elektrode koje pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru, i samim time služe kao nosač elektrona drugog redoks-sustava. Sačinjene su od plemenitih metala kao što su platina, zlato, paladij ili ugljik čiji je standardni elektrodni potencijal jako pozitivan. Obično najviše se rabe platina i zlato kao inertne redoks-elektrode u potenciometriji. ^[1]

2.1.2.2. Membranske elektrode

Selektivno membranske elektrode su naprave čiji potencijal ovisi samo o aktivitetu jedne molekulske vrste zastupljene u potenciometrijskom članku. Primjer se može navesti Ag/AgCl elektroda. Razlika potencijala se javlja na graničnoj površini uslijed reakcije redoks-sustava Ag^+/Ag . ^[1]

Općenito izrečeno, razlika potencijala se pojavljuje ovisno o aktivitetu aktivnih iona s jedne odnosno s druge strane na graničnoj površini koja dijeli dvije elektrolitne faze i ujedno kroz nju može proći jedna ionska vrsta.

Teoretski gledano ako je selektivno ponašanje granične površine uspostavljeno pomoću idealne membrane, razlika potencijala na membrani (E_m) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na granici površina može se prikazati relacijom:

$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_{ir}},$$

a_i -aktivitet iona na jednoj strani

a_{ir} – aktivitet iona na drugoj strani,

ukoliko se pretpostavi da je a_{ir} konstantan, onda se E_m može iskazati :

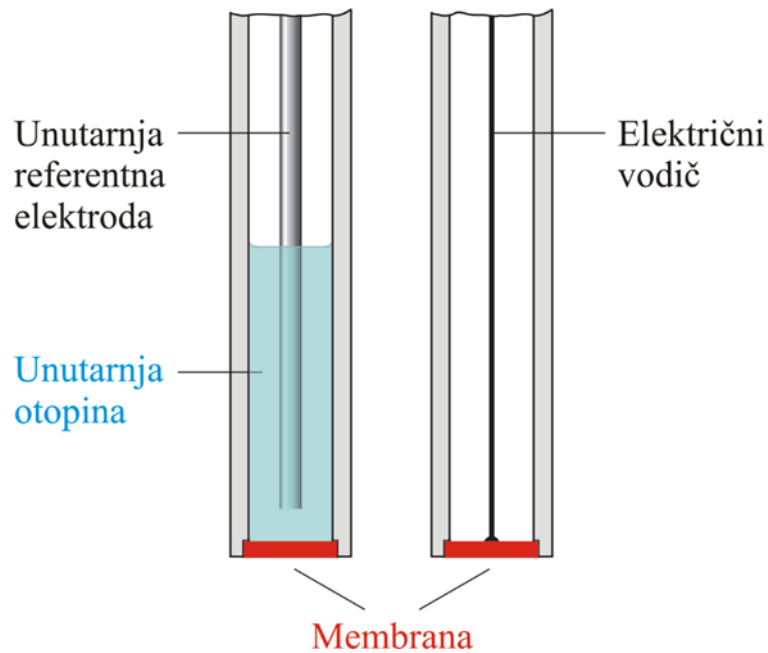
$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Podjela membranskih elektroda prema sastavu membrane ^[5]:

1. Elektrode s kristalnom membranom
 - Homogene membrane
 - Heterogene membrane
2. Elektrode s nekristalnom membranom
 - Staklene elektrode
 - Elektrode s mobilnim prenositeljem
3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode
 - Elektrode za plinove
 - Enzimske elektrode

1. Elektrode s kristalnom membranom

Membrana ovih elektroda sadrži slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost membrana ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Potencijal spomenutih elektroda je posljedica stanja ravnoteže reakcije izmjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode s kristalnom membranom (Slika 2.) su selektivne na ione koji se nalaze u membrani. ^[3]



Slika 2. Shema elektrode s kristalnom membranom ^[3]

- Homogene membrane

Homogene membrane uključuju kristalnu supstancu jednog spoja, homogene smjese spojeva ili monokristalne pločice. Izrađuju se najčešće od smjese dviju kristalnih tvari, pri čemu je jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske molekulske vrste koji s ionima membrane stvaraju teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Električni kontakt kod vodljivih membrana se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane. ^[5]

- Heterogene membrane

Aktivna tvar kod heterogenih membrana je raspršena u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-siloksana) se često koriste kao nosivi materijal. Priprava ovih membrana se odvija prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa nekim nosivim materijalom. Nakon što se stvrdnu, membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Prije korištenja elektrode istu je potrebno kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne. ^[5]

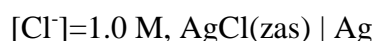
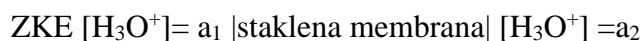
2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene specije kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan ili neporozan. ^[5]

- Staklena elektroda

Staklena elektroda se sastoji od Ag/AgCl elektrode u otopini kloridne kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki. Zajedno sa referentnom elektrodom uronjena u ispitivanu otopinu koristi se za određivanje pH vrijednost neke otopine i mjerenje elektromotorne sile članka.

Shema članka se prikazuje:



Ove membrane su pouzdane do pH 12 te su sadržane od specijalnog kemijskog stakla. Staklene membrane od litijevog stakla učinkovite su i iznad pH 12.. Vodljivost staklene elektrode posljedica je kretanja Na^+ i H^+ iona. ^[3]

- Elektrode s mobilnim prenositeljem

Ove su elektrode nazvane još i elektrode s tekućom membranom, a svrstaju se u tri skupine :

- membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu tvar membrane, otopljenu u prikladnom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.
- membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.
- membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane. Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa ^[5]

3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Specijalne ionsko-selektivne elektrode sadržavaju dvije membrane koje su odvojene tankim slojem elektrolitske otopine. ^[3]

- Elektrode za plinove

Elektrode za plinove sačinjene su od dviju membrana. Tanki sloj elektrolitne otopine se nalazi između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne na ione, te u kojem međusobnim utjecajem s određenim plinovima nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode je proporcionalan parcijalnom tlaku mjenenog plina u uzorku. ^[5]

- Enzimske elektrode

Enzimske elektrode još nazvane biosenzori, čiji se princip rada temelji na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste.

Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva.

Prva takva elektroda je bila elektroda za mjerenje koncentracije uree (mokraćevine). ^[5]

2.1.3. Referentne elektrode

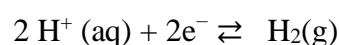
Potencijal referentne elektrode se ne mijenja tijekom promjene aktiviteta analita u uzorku.

^[1] Treba biti jednostavne izvedbe, a pri prolazu malih struja mora zadržavati konstantan potencijal. ^[4] Ona služi kao standard prema kojem mjeri se potencijal druge elektrode ili prema kojoj reguliramo vanjski napon koji dovodimo na radnu elektrodu. Referentne elektrode izrađuju se koristeći prikladne redoks-sustave u kojima se lako reguliraju aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava. ^[1]

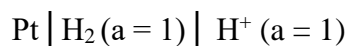
2.1.3.1. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (Slika 3.) je izabrana međunarodnom konvencijom kao referentna elektroda odnosno prema kojoj se iskazuju potencijali svih ostalih elektroda.

Temelji se na redoks-sustavu:

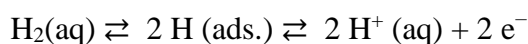


i simbolično se može prikazati:



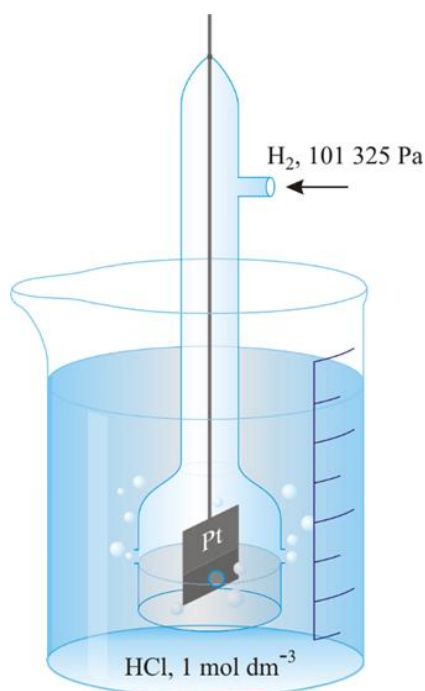
Elektrodni potencijal redoks-sustava iskazuje se kao elektromotornu silu članka pri čemu je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda, a druga elektroda mjerenog redoks-sustava. ^[1] Apsolutni potencijal elektrode procjenjuje se na $4,44 \pm 0,02$ V na 25°C , ali zbog usporedbe sa svim ostalim reakcijama elektroda, standardni potencijal elektrode (E°) dogovorno je nula volta. ^[6]

Crnom platinom platinirana platinska elektroda je uronjena u otopinu vodikovih iona u koju se ujedno uvodi plinoviti vodik. Katalitičko djelovanje platinirane platinske elektrode omogućava elektrokemijsku reverzibilnost redoks-sustava $2\text{H}^+/\text{H}_2$. U elektrolitnoj otopini molekule vodika se disociraju na atome vodika prije elektrokemijske reakcije. Ta pojava se događa na površini platinske elektrode na koju se adsorbiraju atomi vodika.



Potencijal vodikove elektrode ovisi o aktivitetu plinovitog vodika i aktivitetu vodikovih iona u otopini. Navedena izjava može se opisati Nernstovom jednačbom za redoks-sustav ^[1]:

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

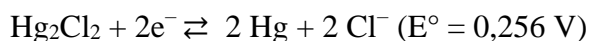


Slika 3. Standardna vodikova elektroda ^[3]

2.1.3.2. Kalomelova elektroda

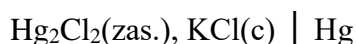
Elektroda živa-živin(I) klorid primjenjuje se u mjerenjima pH kao standardna elektroda. Sastoji se od mase žive prekrivene slojem živinog(I) klorida u kontaktu s otopinom kalijevo klorida, koja djeluje kao elektrolit. Pomoću platinske žice koja je utaljena kroz staklenu stjenku elektrodne posudice postiže se električni kontakt sa živom. Potencijal elektrode u prvom redu ovisi o koncentraciji otopine kalijeva klorida. [7]

Temelji se na redoks-reakciji:

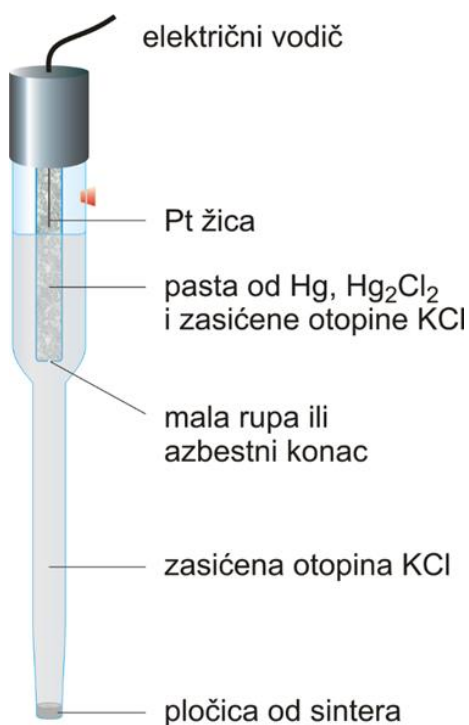


Izrađuje se na način da se doda sloj paste na živu u posudici, pripravljene miješanjem teško topljiva Hg_2Cl_2 s 1-2 kapi žive i nekoliko kapi otopine kalijeva klorida. Aktivitet Hg_2^{2+} iona u otopini ovisi o aktivitetu odnosno koncentraciji kloridnih iona u otopini. Kod konstantne koncentracije kloridnih iona stalna je i koncentracija Hg_2^{2+} , a time i potencijal referentne elektrode.

Elektrodna reakcija u kalomelovim polučlancima (Slika 4.) se prikazuje:



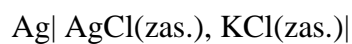
c-množinska koncentracija KCl u elektrolitnoj otopini elektrode. [1]



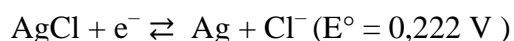
Slika 4. Zasićena kalomelova elektroda [3]

2.1.3.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

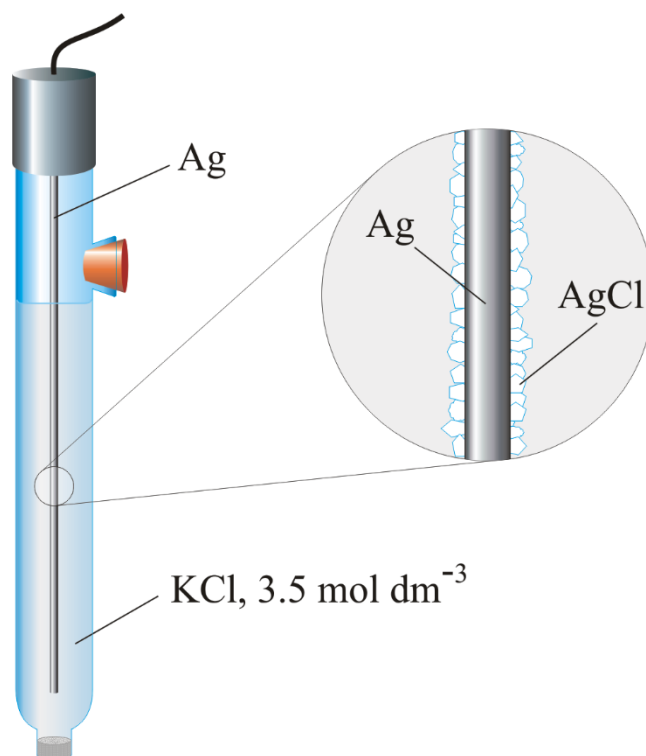
Sustav se sastoji od srebrne elektrode uronjene u otopinu zasićenu kalijevim i srebrovim kloridom :



Osniva se na polureakciji:



Izrada same elektrode se odvija tako da jedan kraj komadića srebrne žice savijen u uzvojnici, a na površini je stvoren sloj teško topljiva AgCl anodnom oksidacijom u kloridnoj otopini, uroni se u kloridnu otopinu zasićenu s AgCl. Aktivitet Ag^+ iona kontroliran je koncentracijom kloridnih iona u otopini. Elektroda srebro/srebrov klorid (Slika 5.) ima manji temperaturni koeficijent od kalomelove elektrode, a rabi se često kao referentna elektroda u nevodenim otopinama. ^[1]



Slika 5. Elektroda srebro/srebrov klorid ^[3]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Oprema i reagensi

Korištena oprema i posuđe

- Milivoltmetar, Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD,
- Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 ($\pm 0,1$ mg), Švicarska
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000) μL / (5) mL
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity, SAD
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, stakleni štapići

Reagensi i otapala

- Octena kiselina ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), BDH PROLABO, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Bezvodni natrijev acetat (CH_3COONa), Kemika, Hrvatska
- Željezov(III) nitrat nonahidra ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); BDH PROLABO, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Željezo(II) sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); BDH PROLABO, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Poli(tetrafluoroetilen) ; ALFA AESAR GmbH&Co KG, Njemačka
- Željezo(III)sulfat hidrat; BDH PROLABO, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Željezo(III) klorid (FeCl_3); Kemika, Hrvatska
- Sulfatna kiselina (H_2SO_4); Kemika, Hrvatska
- Dušična kiselina (HNO_3); Kemika, Hrvatska

3.2. Priprava senzora za ispitivanje

Ionsko-selektivne membrane za potenciometrijsko određivanje željezovih(II) i željezovih(III) kationa u otopinama sačinjene su od željezova(II) sulfida (FeS), srebrova sulfida(Ag₂S) i politetrafluoroetilena (PTFE) u omjeru 1:1:2.

Tablica 1. Sastav membrana i omjer sastojaka

Oznaka membrane	FeS	Ag ₂ S	PTFE	Veličina čestica (μm)	tlak prešanja
1.C.1.2t	1	1	2	100-125	2t
2.C.1.2t	1	1	2	45-100	2t
7.C.1.2t	1	1	2	<45	2t

FeS služi kao aktivni centar, zbog čega je membrana selektivna na željezove katione iz otopine, a glavna zadaća Ag₂S je da provodi naboj. Poli(tetrafluoretilen) služi kao nosač, odnosno daje čvrstoću membrani te povećava otpornost na pucanje. Za pripravu membrane trebalo je istaložiti željezov(II) sulfid i srebrov sulfid koji su pripremljeni tehnikom taloženja, osušiti i usitniti talog. Poli(tetrafluoretilen) koji se upotrebio je komercijalno dostupan. Određena masa komponenti je izvagana i usitnjena u tarioniku s tučkom te prosijana kroz sita triju veličina kako bi se formirale tri frakcije prikazane u Tablici 1. Usitnjeni prah je postavljen u kalup za prešanje te izložen pritisku od 2 tone u trajanju od 2 sata kako bi se formirala membrana spremna za testiranje. Dovršena membrana pričvršćuje se u tijelo elektrode (Slika 6. i 7.) posebnim grafitnim ljepilom te suši (Slika 8.). Kako brzina odziva ovisi o mehaničkom stanju površine senzora, potrebno ju je ispolirati na brusnim papirima od grublje prema finijoj granulaciji, slijedom, P1000, P1200, P1500, P3000 i P5000 (Slika 9.). Što je površina finije ispolirana to će i odziv elektrode biti brži.



Slika 6. Tijelo elektrode



Slika 7. Tijelo elektrode zajedno s postavljenom membranom



Slika 8. Pripremljene elektrode spremne za upotrebu



Slika 9. Brusni papir korišten za poliranje

3.3. Priprava otopina

3.3.1. Priprava acetatnog pufera pri pH=4

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

$$V_1 = 1 \text{ L}$$

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

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

$$\phi = 100\%$$

ϕ – volumni udio

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V(\text{smjese})} = \frac{\frac{\rho \cdot V(\text{sastojak})}{M}}{V(\text{smjese})} = \frac{\rho \cdot V(\text{sastojak})}{M \cdot V(\text{smjese})} = \frac{\rho \cdot \phi}{M}$$

$$c(\text{HAc}) \text{ u osnovnoj otopini} = \frac{\rho \cdot \phi}{M} = \frac{1,05 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot 1 \cdot 1000}{60,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 17,49 \text{ mol L}^{-1}$$

Pretpostavimo da je koncentracija octene kiseline konstantna, za nju uzmemo da joj je vrijednost u puferu $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

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

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L}}{17,49 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 5,72 \cdot 10^{-4} \text{ L} = 0,572 \text{ mL}$$

Dobivena je vrijednost volumena octene kiseline kojeg je potrebno dodati u 1L destilirane vode za postizanje pH=4.

$$V(\text{HAc, za 5 L pufera}) = V_1 \cdot 5 = 0,572 \text{ mL} \cdot 5 = 2,86 \text{ mL}$$

Za pripravu 5 L pufera potrebno je 2,86 mL.

$$V_1 = 1 \text{ L}$$

$$c(\text{NaAc}) = ?$$

$$M(\text{NaAc}) = 82,034 \text{ g mol}^{-1}$$

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

$$4,00 = 4,75 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01}$$

$$-0,75 = \log \frac{[Ac^-]}{0,01}$$

$$0,1778 = \frac{[Ac^-]}{0,01} \Rightarrow [Ac^-] = 1,778 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$m(\text{NaAc}) = 0,1459 \text{ g} = 0,15 \text{ g}$$

Potrebna masa NaAc za pripremu 5 L pufera:

$$m(\text{NaAc, 5 L pufera}) = m(\text{NaAc, za 1 L pufera}) \cdot 5$$

$$m(\text{NaAc, za 5 L pufera}) = 0,15 \text{ g} \cdot 5 = 0,75 \text{ g}$$

Prilikom pripreve pufera pri pH=4 potrebno je 2,85 mL octene kiseline, 0,75 g natrijeva acetata i 42,5g natrijeva nitrata.

3.3.2. Priprava otopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V = 250 \text{ mL} = 0,25 \text{ L}$$

$$M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 404,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = c \cdot V \cdot M = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 404 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 10,1 \text{ g na 250 mL odgovarajućeg "pufera"$$

Za pripremu otopine potrebna je otopina dušične kiseline u destiliranoj vodi pri pH=1 i pH=1,5. Izračunatu masu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ treba izvagati na analitičkoj vagi te otopiti u pripremljenoj otopini pufera pri pH=1. Otopina se prelije u odmjernu tikvicu od 250 ml i napuni do oznake.

3.3.3. Priprava otopine FeCl_3 u H_2SO_4

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

$$V = 250 \text{ mL} = 0,25 \text{ L}$$

$$M = 162,21 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{FeCl}_3) = c \cdot V \cdot M = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 162,21 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{FeCl}_3) = 4,055 \text{ g}$$

Potrebno je 4,055 g željezovog(III) klorida na 0,25 L određenog pufera

3.3.4. Priprava otopine $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu uz dodatak $\text{H}_3\text{NO}^*\text{HCl}$ kao reducensa

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

$$V = 0,5 \text{ L}$$

$$M = 278,01 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = c \cdot M \cdot V = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 278,01 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L}$$

$$m = 13,9005 \text{ g}$$

$$c(\text{OHNH}_3\text{Cl}) = 0,055 \text{ mol L}^{-1}$$

$$M = 69,49 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 0,5 \text{ L}$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,055 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 69,49 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = 1,9110 \text{ g}$$

3.4. Postupak rada

Tijekom eksperimentalnog postupka korištene su tri membrane, ono po čemu se razlikuju je veličina čestica komponenti. Pripremljene membrane postavljaju se u tijelo membrane i spremne su za testiranje. Membrane su testirane na odziv prema promjeni aktiviteta željezovih(II) i željezovih(III) kationa. Otopine koje su se koristile prilikom mjerenja su željezov(III) nitrat i željezov(III) sulfat pri $\text{pH}=1$ i $\text{pH}=1,5$ te željezov(II) sulfat pri $\text{pH}=4$. Aparatura se sastoji od milivoltmetra, magnetne mješalice i ćelije (Slika 10.). Članku sačinjenom od indikatorske i referentne elektrode doda se 30 mL analita, odnosno pripremljene otopine, pomoću mikropipete i uključi mješalice. Neko vrijeme je potrebno da se početni potencijal ustali, nakon toga se njegova vrijednost kao i vrijeme odziva elektrode očitaju na milivoltmetru. Svako iduće mjerenje odvijalo se za upola manju koncentraciju korištene otopine. Razrjeđivanje početne otopine se izvodi na način da se mikropipetom izbacila 15 ml otopine iz ćelije, koji predstavljaju takozvani otpad, te doda 15 ml pufera. Mjerenje se provodi dok se vrijednosti potencijala ne razlikuju za 1 mV. Po završetku, vrijednosti se uvrste na graf i prati se ponašanje membrane na odziv prema Fe^{2+} i Fe^{3+} ionima za različito linearno dinamičko područje.



Slika 10. Prikaz aparature

4. REZULTATI I RASPRAVA

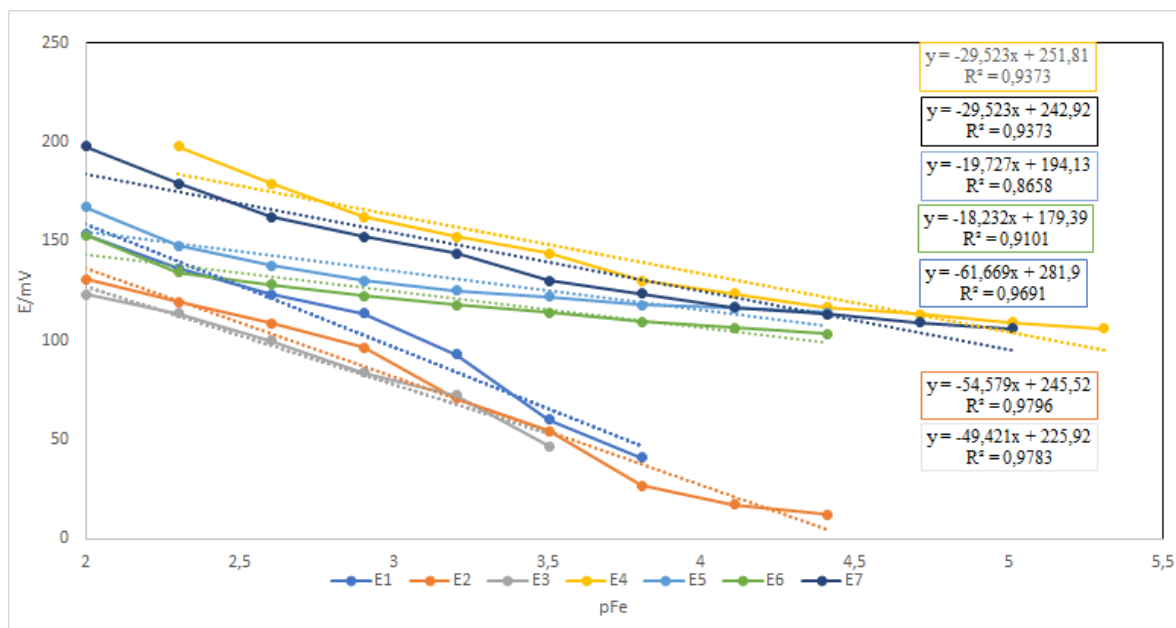
Rezultati potenciometrijskog mjerenja za membrane 1.C.1.2t, 2.C.1.2t i 7.C.1.2t prikazani su sljedećim tablicama i grafovima.

4.1. Testiranje elektroda na odziv Fe^{3+} iona

Membrana 1.C.1.2t

Tablica 2. Prikaz odziva membrane na željezove(III) katione u otopini željezova(III) nitrata početne koncentracije 0,01 M pri pH=1

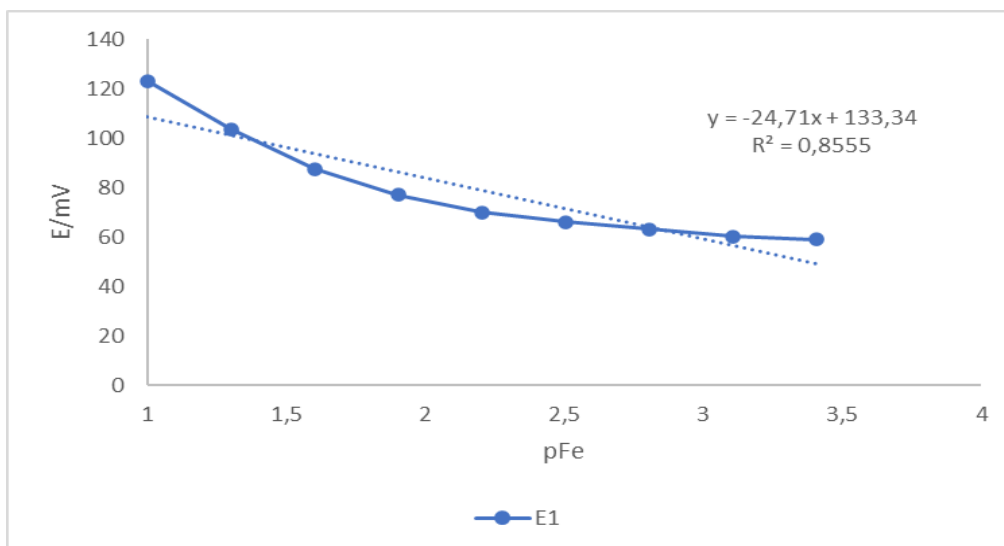
$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
0,01	2		130,7	123				
0,005	2,3010	153,3	119,3	113,5	197,7	167,3	153,1	197,7
0,0025	2,6021	136,2	108,5	99,8	179,2	147,8	134,4	179,2
0,00125	2,9031	123,1	96,3	83,9	162,3	137,9	128,1	162,3
0,000625	3,2041	113,6	70,6	72,4	152,2	129,9	122,5	152,2
0,0003125	3,5051	93	54,3	46,7	143,9	125,2	117,8	143,9
0,00015625	3,8062	60,1	26,7		130,1	122,2	113,8	130,1
0,000078125	4,1072	40,8	17,1		123,5	118	109,5	123,5
$3,90625 \cdot 10^{-5}$	4,4082		12,3		111,6	116,2	106,2	116,6
$1,95313 \cdot 10^{-5}$	4,70927				113,1	113,8	103,4	113,1
$9,76563 \cdot 10^{-6}$	5,0103				109,1			109,1
$4,88281 \cdot 10^{-6}$	5,31133				106,1			106,1



Slika 11. Grafički prikaz membrane 1.C.1.2t; $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$; pH=1

Tablica 3. Prikaz odziva membrane na željezove(III) katione u otopini željezova(III) nitrata početne koncentracije 0,01 M pri pH=1,5

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	E1
0,00625	2,2041	123,1
0,003125	2,5051	103,7
0,0015625	2,8062	87,5
0,00078125	3,1072	77,1
0,000390625	3,4084	70
0,000195313	3,7093	66,1
$9,76563 \cdot 10^{-5}$	4,0103	63,1
$4,88281 \cdot 10^{-5}$	4,3113	60,2
$2,44141 \cdot 10^{-5}$	4,6124	59,1



Slika 12. Grafički prikaz membrane 1.C.1.2t; $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$; $\text{pH}=1,5$

Tablica 4. Prikaz odziva membrane na željezove(III) katione u otopini željezova(III) sulfata početne koncentracije 0,01 M pri $\text{pH}=1$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	E1
0,01	2	268,5
0,005	2,3010	213,5
0,0025	2,6021	167,5

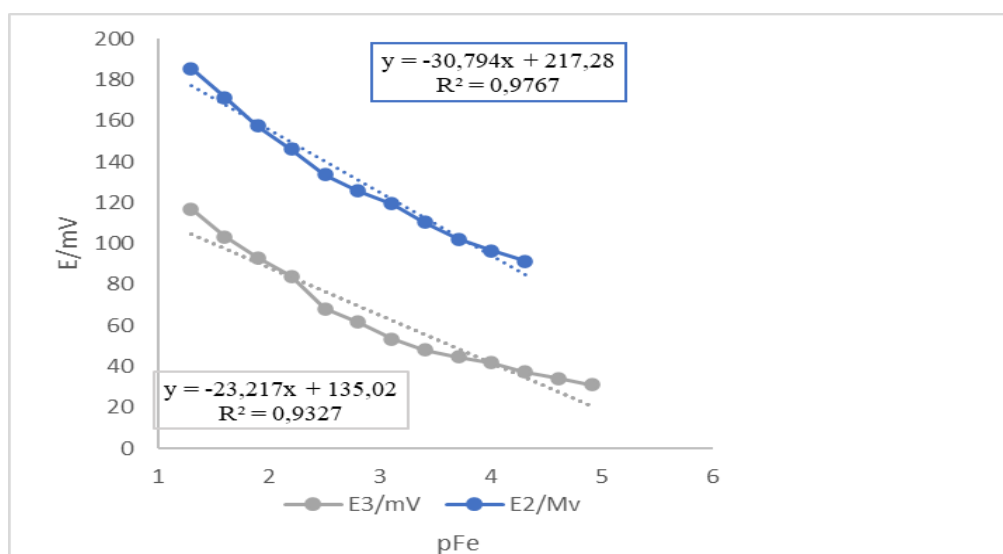
Nema odziva na željezove(III) ione zbog interferencija koje stvara sulfat te tako stvara vrstu koja nema utjecaj na signal analita.

Membrana 2.C.1.2t

Tablica 5. Prikaz odziva membrane na željezove(III) katione u otopini željezova(III) nitrata početne koncentracije 0,1 M pri $\text{pH}=1$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	E1
0,05	1,3010	185,4

0,025	1,6021	171,4
0,0125	1,9031	157,3
0,00625	2,2041	146
0,003125	2,5051	133,6
0,0015625	2,8062	125,6
0,00078125	3,1072	119,5
0,000390625	3,4082	110,5
0,000195313	3,7093	102,3
$9,76563 \cdot 10^{-5}$	4,0103	96,5
$4,88281 \cdot 10^{-5}$	4,3113	91,4

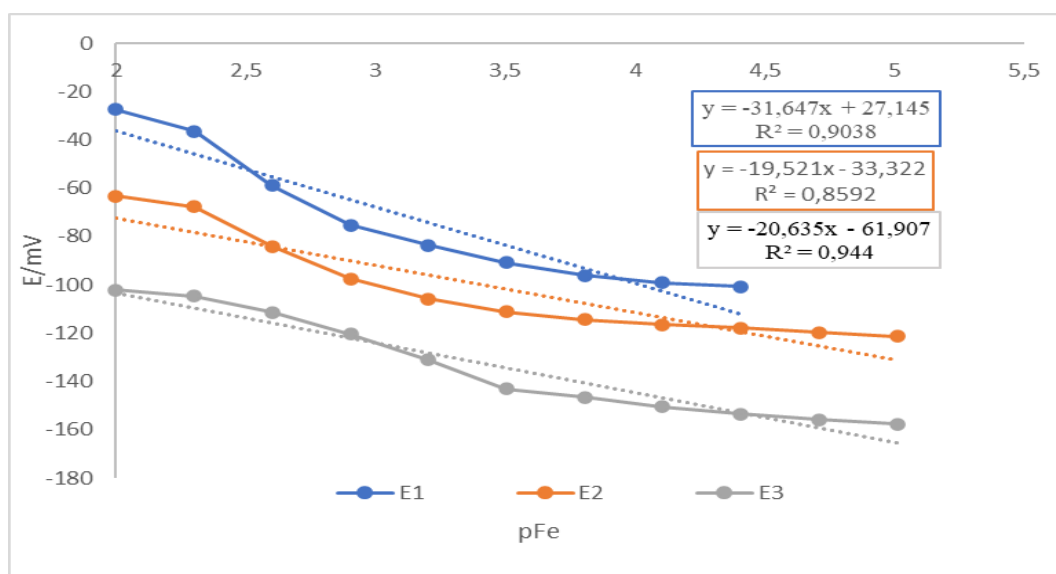


Slika 13. Grafički prikaz membrane 2.C.1.2t; $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$; pH=1

Tablica 6. Prikaz odziva membrane na željezove(III) katione u otopini željezova(III) nitrata početne koncentracije 0,01 M pri pH=1

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	E1	E2	E3
--------------------	-----	----	----	----

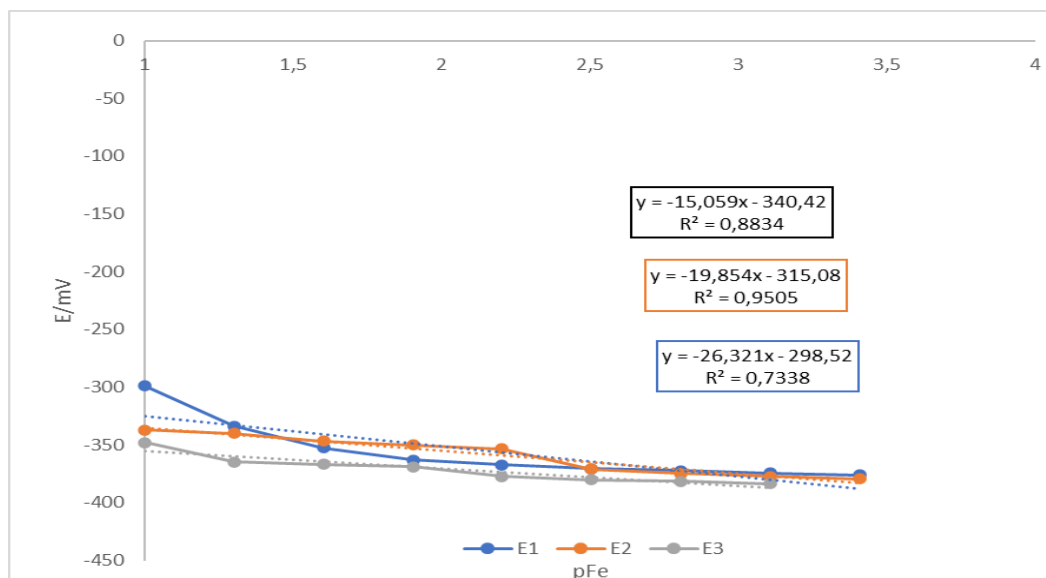
0,01	2	-27,3	-63,2	-102,2
0,005	2,3010	-36,5	-67,7	-104,7
0,0025	2,6021	-58,9	-84,1	-111,3
0,00125	2,9031	-75,2	-97,5	-120,5
0,000625	3,2041	-83,7	-105,8	-131
0,0003125	3,5051	-90,7	-111,2	-143,1
0,00015625	3,8062	-96,1	-114,3	-146,5
0,000078125	4,1072	-99,2	-116,5	-150,4
$3,90625 \cdot 10^{-5}$	4,4082	-100,7	-117,9	-153,5
$1,95313 \cdot 10^{-5}$	4,7093		-119,7	-155,8
$9,76563 \cdot 10^{-6}$	5,0103		-121,3	-157,6



Slika 14. Grafički prikaz membrane 2.C.1.2t; $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$; pH=1

Tablica 7. Prikaz odziva membrane na željezove(III) katione u otopini željezova(III) nitrata početne koncentracije 0,01 M pri pH=1,5

[Fe ³⁺]	pFe	E1	E2	E3
0,1	1		-337,1	-348,1
0,05	1,3010		-340	-364,7
0,025	1,6021		-346,6	-366,8
0,0125	1,9031		-350	-368,7
0,00625	2,2041	-299	-353,3	-377,4
0,003125	2,5051	-333,8	-371,1	-380
0,0015625	2,8062	-352,6	-374,8	-383,6
0,00078125	3,1072	-363,2	-377,3	
0,000390625	3,4082	-367,4	-379,4	
0,000195313	3,7093	-370,4		
$9,76563 \cdot 10^{-5}$	4,0103	-372,3		
$4,88281 \cdot 10^{-5}$	4,3113	-374,2		
$2,44141 \cdot 10^{-5}$	4,6124	-375,9		



Slika 15. Grafički prikaz membrane 2.C.1.2t; $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$; $\text{pH}=1,5$

Tablica 8. Prikaz odziva željezovih(III) kationa u otopini željezova(III) sulfata početne koncentracije 0,01 M pri $\text{pH}=1$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	E1
0,01	2	272
0,005	2,3010	192,9

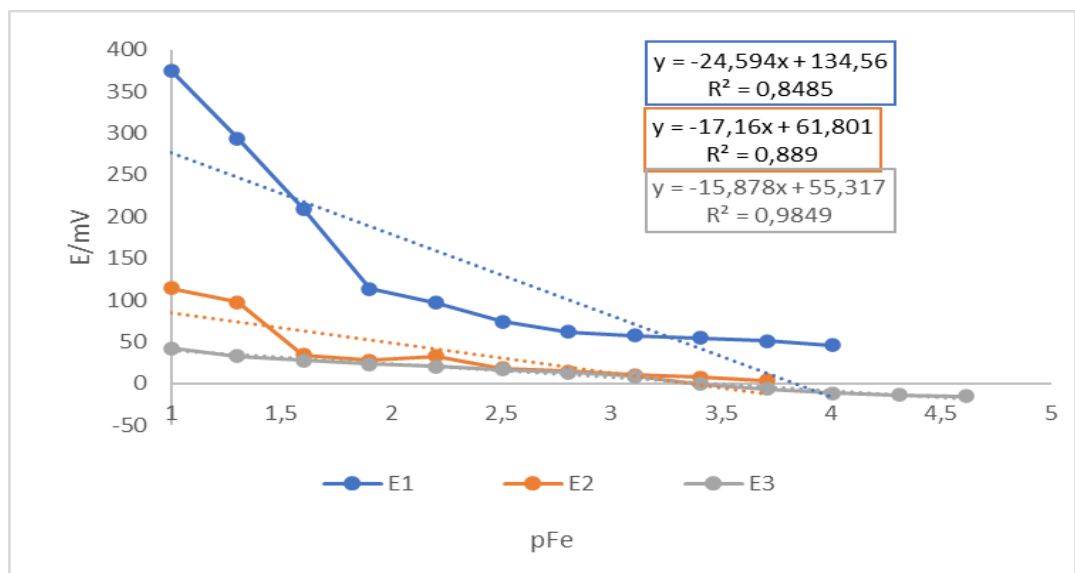
Membrana ne pokazuje nikakav odziv zbog interferencija koje stvara sulfat te tako stvara vrstu koja nema utjecaj na signal analita.

Membrana 7.C.1.2t

Tablica 9. Prikaz odziva željezovih(III) kationa u otopini željezova(III) nitrata početne koncentracije 0,1 M pri $\text{pH}=1,5$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	E1	E2	E3
0,1	1	375	114,3	42,3
0,05	1,3010	293,7	97,5	33

0,025	1,6021	209,8	34	27,9
0,0125	1,9031	113,7	28	23,3
0,00625	2,2041	96,7	32,7	20,6
0,003125	2,5051	74,4	18,6	16,7
0,0015625	2,8062	62,1	14,5	13,2
0,00078125	3,1072	57,7	10,1	9,2
0,000390625	3,4082	54,5	7,3	-0,5
0,000195313	3,7093	50,9	4,2	-6,4
$9,76563 \cdot 10^{-5}$	4,0103	45,8		-11,2
$4,88281 \cdot 10^{-5}$	4,3113			-13,3
$2,44141 \cdot 10^{-5}$	4,6123			-14,9



Slika 16. Grafički prikaz membrane 7.C.1.2t; $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$; $\text{pH}=1,5$

Tablica 10. Prikaz odziva željezovih(III) kationa u otopini željezova(III) sulfata početne koncentracije 0,01 M pri pH=1

[Fe ³⁺]	pFe	E1
0,01	2	290,9
0,005	2,3010	237,1
0,0025	2,6021	231,6
0,00125	2,9031	147,9

Ovo mjerenje nije bilo moguće do kraja provesti jer nema odziva na željezove(III) ione zbog interferencija koje stvara sulfat i ujedno uspostavlja novu vrstu koja nema utjecaj na signal analita.

4.2. Testiranje elektroda na odziv Fe²⁺ iona

Membrana 1.C.1.2t

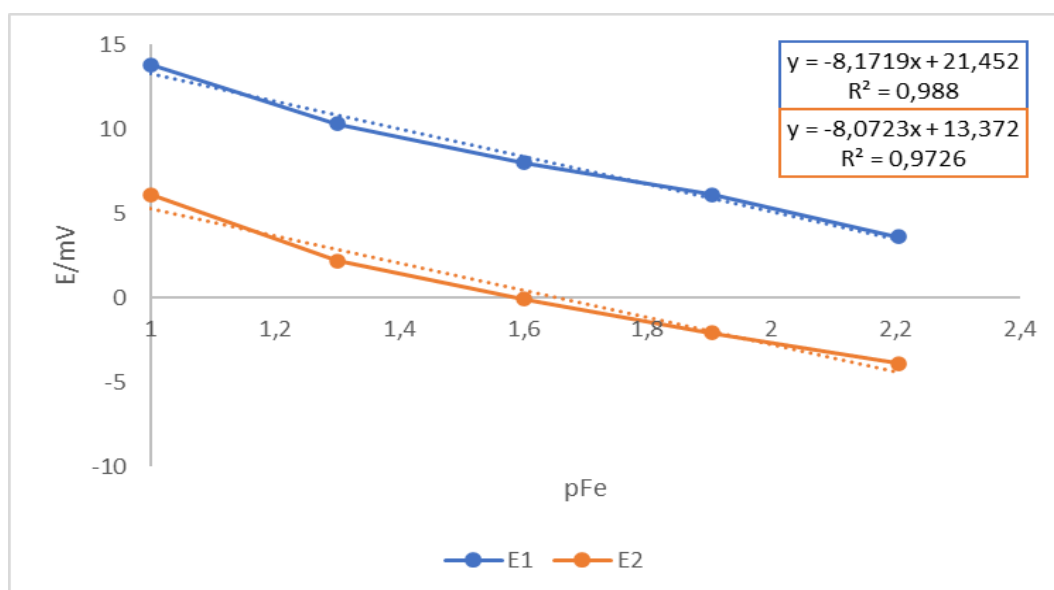
Tablica 11. Prikaz odziva željezovih(II) kationa u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe ²⁺]	pFe	E1	E2
0,1	1	40,1	33,5
0,05	1,3010	37,5	28,3
0,025	1,6021	35	28,4
0,0125	1,9031	33,8	28

Membrana 2.C.1.2t

Tablica 12. Prikaz odziva željezovih(II) kationa u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe ²⁺]	pFe	E1	E2
0,1	1	13,8	6,1
0,05	1,3010	10,3	2,2
0,025	1,6021	8	-0,1
0,0125	1,9031	6,1	-2,1
0,00625	2,2041	3,6	-3,9
0,003125	2,5051	1,8	-5,4



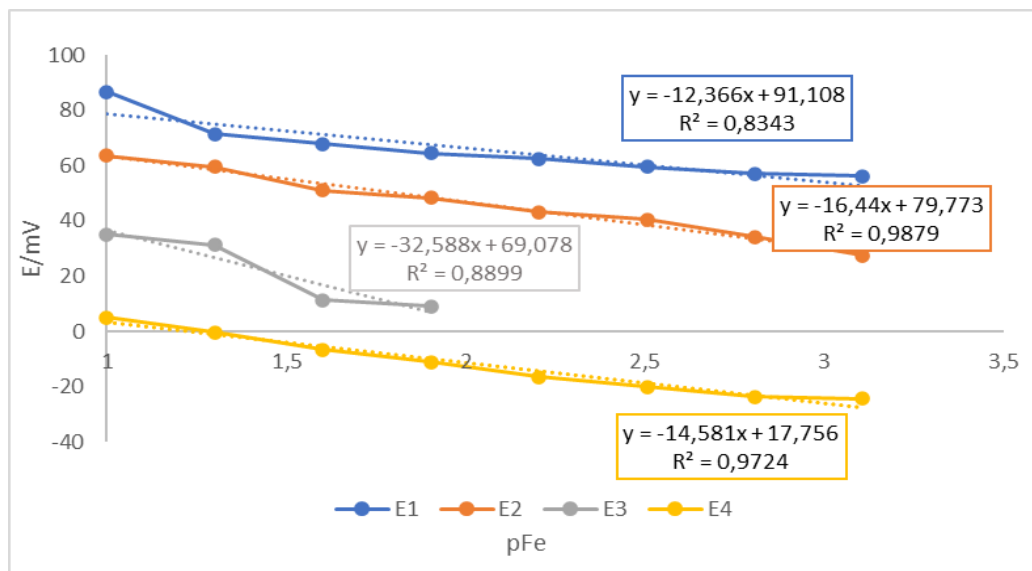
Slika 17. Grafički prikaz membrane 2.C.1.2t; c(FeSO₄); pH=4

Membrana 7.C.1.2t

Tablica 13. Prikaz odziva membrane na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe ²⁺]	pFe	E1	E2	E3	E4
---------------------	-----	----	----	----	----

0,1	1	86,8	63,6	35,2	5,1
0,05	1,3010	71,4	59,5	31,4	-0,3
0,025	1,6021	67,9	51,1	11,3	-6,6
0,0125	1,9031	64,4	48,3	9,2	-11,2
0,00625	2,2041	62,4	43,3	214,6	-16,4
0,003125	2,5051	59,5	40,6		-20,1
0,0015625	2,8062	57	34,2		-23,6
0,00078125	3,1072	56,3	27,5		-24,4
0,000390625	3,4082		22,8		-24,8
0,000195313	3,7093		21		



Slika 18. Grafički prikaz membrane 7.C.1.2t; c(FeSO₄); pH=4

Tablica 14. Pregled dobrih odziva na željezove(III) i željezove(II) katione

Senzor	Analit	Nagib	R ²	LDP
1.C.1.2.t (pH=1)	Fe ³⁺	-18,232	0,9101	1,95·10 ⁻⁵ - 5·10 ⁻³
2.C.1.2.t (pH=1)	Fe ³⁺	-20,635	0,944	9,8·10 ⁻⁶ -1·10 ⁻²
7.C.1.2.t (pH=1)	Fe ³⁺	/	/	/
1.C.1.2.t (pH=1,5)	Fe ³⁺	-24,71	0,8555	2,44·10 ⁻⁵ - 6,25·10 ⁻³
2.C.1.2.t (pH=1,5)	Fe ³⁺	-19,854	0,9505	3,9·10 ⁻⁴ -1·10 ⁻¹
7.C.1.2.t (pH=1,5)	Fe ³⁺	-15,878	0,9849	2,44·10 ⁻⁵ -1·10 ⁻¹
1.C.1.2.t (pH=4)	Fe ²⁺	/	/	/
2.C.1.2.t (pH=4)	Fe ²⁺	/	/	/
7.C.1.2.t (pH=4)	Fe ²⁺	/	/	/

Analitičke metode trebaju biti validirane kako bi se osigurala pouzdanost i točnost analitičkih podataka. U analitičkom laboratoriju za osiguranje kvalitete posebno je bitna validacija analitičkih instrumenata, što znači da laboratorij mora imati preciznu i umjerenu mjernu opremu i instrumente.

Validacija je dokumentirani postupak za dobavu, zabilježbu i interpretaciju zahtijevanih rezultata, kako bi se pokazalo, da postupak kontinuirano donosi rezultate, koji su usklađeni sa zahtjevima norme. Cilj validacije je dokazivanje da neki mjerni instrument nema samo prividnu ili pojavnu valjanost.

Važno je razmatrati ponašanje membrane prema općem zakonu, Nernstove jednadžbe:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{n+})$$

E^o - standardni potencijal koji uključuje sve konstantne potencijale

Razlomak u navedenoj relaciji definira se kao konstantna vrijednost, jedino što se mijenja je član z koji ovisi o broju izmjenjenih iona. Konstantni član uključuje R (opća plinska konstanta), T (temperatura) i F (Faradayeva konstanta). Kada se izračuna njihova vrijednost, ona iznosi 0,0592 .

Ujedno, jednačina glasi:

$$E = konst. + \frac{0,0592}{z} \ln M^{n+}$$

Primjerice, ako se radi o željezovim(III) kationima, razlomak $\frac{0,0592}{3}$ daje vrijednost 0,0197. Prevođenjem u vrijednost mV dobiva se 19,7 mV što predstavlja nagib u skladu s Nernstovom jednačinom za trovalentne katione.

Važan čimbenik pri odzivu je faktor korelacije (R^2) koji pokazuje koliko sukladno točke "leže" na pravcu. Ako sve točke pripadaju pravcu, tada će R^2 biti jednak 1. Ovisno o odstupanju točaka na samom pravcu, faktor korelacije će se smanjivati.

Nernstova jednačina se može razmatrati kao jednačina pravca, pa prema tome:

$$y = ax + b$$

y - predstavlja E

a – predstavlja nagib pravca, odnosno razlomak $\frac{RT}{zF}$

x – predstavlja član $\ln a(M^{n+})$

b – predstavlja odsječak na y osi , odnosno u Nernstovoj jednačini standardni elektrodni potencijal

Prema svemu navedenom, može se zaključiti je li membrana pokazuje odziv na trovalentne ione ili pak ne. Ako se uz x nalazi vrijednost 19,7 pretpostavlja se da membrana pokazuje odziv na trovalentne željezove(III) katione.

Eksperimentalnim podacima opisan je odziv korištenih membrana ion-selektivnih elektroda koje su testirane na željezove(III) i željezove(II) katione. Ispitivanjem odziva 1.C.1.2.t. membrane pri pH=1, dobiveni su različiti nagibi pravca uz relativno dobre faktore korelacije. Ponavljanjem mjerenja vidljivo je da membrana ne pokazuje dobar odziv na željezove(III) katione. Testiranjem iste te membrane pri pH=1,5, faktor korelacije je znatno lošiji čiji uzrok može biti loša pipeta, odnosno netočno uzimanje uzoraka ili pak posljedica same pH vrijednosti. Prilikom testiranja svih triju membrana

pri pH=4 u otopini željezova(II) sulfata, može se doći do zaključka da membrane ne pokazuju dobar odziv na željezove(II) katione. Prema samom sastavu membrana, odnosno sadržaju željezova(II) sulfida, upravo bi trebale ukazivati na odziv spomenutih iona. Razlog loših eksperimentalnih podataka može biti oksidacija Fe^{2+} , pri čemu pokazuje bolji odziv na Fe^{3+} . Isto tako mjerenja koja su provedena u otopini željezova(III) sulfata nisu bila moguća zbog interferencija koje stvara spomenuti spoj.

Područje super-Nernstovog izraza odziva na elektrodu 2.C.1.2t. je u području koncentracije od 0,05 do $4,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Isto tako najbolji faktor korelacije vidljiv je kod testiranja 7.C.1.2t. membrane u otopini $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pri pH=1,5, koji iznosi 0,9849, Unatoč tome, što je vrijednost nagiba manja od očekivane vrijednosti koja je u skladu s Nernstovom jednadžbom za trovalentne ione, može se reći da membrana pokazuje dobar odziv, jer prethodna dva mjerenja pokazuju približno dobar nagib.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi testiranja ion-selektivnih membrana dolazi se do zaključka:

- Membrane pokazuju bolji odziv na željezove(III), nego na željezove(II) ione.
- Potenciometrijska metoda za određivanje željezovih(II) iona pri pH=4 nije primjenjiva
- Potenciometrijska metoda za određivanje željezovih(III) iona pri pH=1 ukazuje na relativno dobre rezultate, što znači da je pripremljena membrana dobra
- Potenciometrijska metoda za određivanje željezovih(III) iona pri pH=1,5 pokazuje bolje rezultate, nego pri pH=1

6. LITERATURA

- [1] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Zagreb: Media print, 2010.
- [2] L. K. M. Nj. Radić, Uvod u analitičku kemiju I. dio, Split: Školska knjiga, 2013.
- [3] »URL:
https://www.periodni.com/enig/potencimetrijski_senzori.html«. (01.07.2021.)
- [4] D. W. J. H. D. Skoog, Osnove analitičke kemije, Zagreb: Školska knjiga, 1999.
- [5] M. Buzuk, Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju, Zagreb: FKIT, 2010.
- [6] https://hr.ert.wiki/wiki/Standard_hydrogen_electrode. (11.07.2021.)
- [7] Metikoš-Huković, Elektrokemija, Zagreb: FKIT, 2000.