

# Ispitivanje odaziva membrana na bazi $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:1:2$ s dodatkom nanočestica getita

---

Perišin Carev, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:664932>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-19**

Repository / Repozitorij:

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



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

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE = 1 : 1 : 2 S DODATKOM NANOČESTICA**  
**GETITA**  
**DIPLOMSKI RAD**

**Katarina Perišin Carev**

**Matični broj: 126**

**Split, listopad 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**  
**ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE = 1 : 1 : 2 S DODATKOM NANOČESTICA**  
**GETITA**  
**DIPLOMSKI RAD**

**Katarina Perišin Carev**

**Matični broj: 126**

**Split, listopad 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**  
**ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY**

**INVESTIGATION OF RESPONSE OF MEMBRANES MADE**  
**OF  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 1 : 2 ENRICHED WITH**  
**GOETHITE NANOPARTICLES**

**MASTER THESIS**

**Katarina Perišin Carev**

**Parent number: 126**

**Split, October 2021.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij Kemija, smjer Organska kemija i biokemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada prihvaćena na 6. sjednici vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Andrea Paut, mag. chem.

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 1 : 2 S DODATKOM  
NANOČESTICA GETITA  
Katarina Perišin Carev, 126**

### Sažetak

Ionsko-selektivne elektrode su u posljednje vrijeme pobudile veliki interes znanstvenicima i postale predmet brojnih znanstvenih istraživanja. Često se obogaćuju raznim modifikatorima od kojih je važno spomenuti nanočestice. U ovom radu, testirane su tri membrane u čijem su sastavu kao osnovne komponente prisutni: željezov(III) fosfat, srebrov sulfid te politetrafluoroetilen uz dodatak 0,25, 0,5 i 1% nanočestica getita sintetiziranih mikrovalnom sintezom. Navedene membrane su testirane na odziv prema željezovim(III) ionima pri raznim pH vrijednostima. Željezo je široko rasprostranjen element, kako u okolišu tako i u ljudskom organizmu. Stoga je od iznimne važnosti pronaći senzor koji bi brzo, pouzdano i selektivno odredio njegovu koncentraciju u različitim realnim uzorcima. Najprikladnija za ovo ispitivanje ispostavila se potenciometrijska metoda zbog svoje robusnosti, jednostavnosti, praktičnosti i primjerene cijene.

**Ključne riječi:** ionsko-selektivne elektrode, potenciometrija, željezov fosfat, srebro sulfid, getit

**Rad sadrži:** 59 stranica, 30 literaturnih referenci, 21 slika, 15 tablica

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. prof. dr. sc. Marija Bralić - član
3. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić – član – mentor

**Datum obrane:** 21. listopada 2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate study in chemistry

Organic chemistry and biochemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 6

Mentor: Associate professor Ante Prkić

Technical assistance: Andrea Paut, mag. chem.

### INVESTIGATION OF RESPONSE OF MEMBRANE MADE OF $\text{FePO}_4$ : $\text{Ag}_2\text{S}$ : PTFE = 1 : 1 : 2 ENRICHED WITH GOETHITE NANOPARTICLES

Katarina Perišin Carev, 126

#### Abstract:

Ion-selective electrodes have recently aroused great interest among scientists and have become the subject of numerous scientific studies. They are often enriched with various modifiers of which it is important to mention nanoparticles. In this work, three membranes were tested in which the basic components are present: iron(III) phosphate, silver sulfide and polytetrafluoroethylene with the addition of 0.25, 0.5 and 1% of goethite nanoparticles synthesized by microwave synthesis. These membranes were tested for response to iron(III) ions at various pH values. Iron is a widespread element, both in the environment and in the human body. Therefore, it is extremely important to find a sensor that would quickly, reliably and selectively determine its concentration in different actual samples. The potentiometric method turned out to be the most suitable for this test due to its robustness, simplicity, practicality and acceptable price.

**Keywords:** ion-selective electrode, potentiometry, ferric phosphate, silver sulfide, goethite

**Thesis contains:** 59 pages, 30 references, 21 figures, 15 tables

**Original in:** Croatian

#### Defence Committee:

1. Josipa Giljanović – PhD, full professor, chair person
2. Marija Bralić – PhD, full professor, member
3. Ante Prkić – PhD, assistant professor, supervisor

**Defence date:** October 21, 2021

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za Analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom Izv.prof.dr.sc. Ante Prkića, u razdoblju od lipnja do rujna 2021. godine.

Ovaj diplomski 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 koji financira HRZZ.



*Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću na iskazanom povjerenju i stručnim savjetima tijekom izrade ovog rada i svih godina studiranja.*

*Hvala doktorandici Andrei Paut na njejoj susretljivosti i korisnim savjetima koji su uvelike pridonijeli pisanju ovog rada.*

*Dragoj laborantici, Josipi Ercegović hvala na pomoći, prenesenom znanju i divnom druženju tijekom laboratorijskih vježbi.*

*Zahvaljujem se svim profesorima i asistentima kod kojih sam naišla na razumijevanje tijekom trudnoće i nakon poroda, a posebno hvala na tome izv. prof. dr. sc. Ivici Blaževiću i asistentici Azri Đulović.*

*Hvala od srca svima koji su vjerovali u mene i bili mi podrška tijekom ovih godina.*

*I naravno, hvala mami što je čuvala Duju.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Testiranje membrana izrađenih od željezovog(III) fosfata, srebrovog sulfida i politetrafluoretilena uz dodatak nanočestica getita pri različitim pH vrijednostima u otopini željezovog(III) nitrata nonahidrata.
- Prikazati tablično i grafički dobivene rezultate te izvesti zaključak.

## SAŽETAK

Ionsko-selektivne elektrode su u posljednje vrijeme pobudile veliki interes znanstvenicima i postale predmet brojnih znanstvenih istraživanja. Često se obogaćuju raznim modifikatorima od kojih je važno spomenuti nanočestice.

U ovom radu, testirane su tri membrane u čijem su sastavu kao osnovne komponente prisutni: željezov(III) fosfat, srebrov sulfid te politetrafluoroetilen uz dodatak 0,25, 0,5 i 1% nanočestica getita sintetiziranih mikrovalnom sintezom.

Navedene membrane su testirane na odziv prema željezovim(III) ionima pri pH vrijednostima 1, 1.5, 3, 4 i 5.

Željezo je široko rasprostranjen element, kako u okolišu tako i u ljudskom organizmu. Stoga je od iznimne važnosti pronaći senzor koji bi brzo, pouzdano i selektivno odredio njegovu koncentraciju u različitim realnim uzorcima.

Najprikladnija za ovo ispitivanje ispostavila se potenciometrijska metoda zbog svoje robusnosti, jednostavnosti, praktičnosti i primjerene cijene.

## SUMMARY

Ion-selective electrodes have recently aroused great interest among scientists and have become the subject of numerous scientific studies. They are often enriched with various modifiers of which it is important to mention nanoparticles.

In this work, three membranes were tested in which the basic components are present: iron(III) phosphate, silver sulfide and polytetrafluoroethylene with the addition of 0.25, 0.5 and 1% of goethite nanoparticles synthesized by microwave synthesis.

These membranes were tested for response to iron(III) ions at various pH values.

Iron is a widespread element, both in the environment and in the human body. Therefore, it is extremely important to find a sensor that would quickly, reliably and selectively determine its concentration in different actual samples.

The potentiometric method turned out to be the most suitable for this test due to its robustness, simplicity, practicality and acceptable prices.

# SADRŽAJ

1.	OPĆI DIO .....	2
1.1.	KEMIJSKI SENZORI.....	3
1.2.	POTENCIOMETRIJA .....	5
1.2.1.	Indikatorske elektrode.....	8
1.2.2.	Referentne elektrode .....	20
1.3.	NANOČESTICE.....	25
1.4.	MIKROVALNA SINTEZA.....	26
1.5.	ŽELJEZO .....	28
2.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	30
2.1.	Oprema i kemikalije.....	31
2.2.	Priprava otopina.....	31
2.3.	Postupak rada.....	35
3.	REZULTATI.....	38
3.1.	Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri pH = 1.....	38
3.2.	Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri pH = 1,5.....	41
3.3.	Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri pH = 3.....	44
3.4.	Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri pH = 4.....	47
3.5.	Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri pH = 5.....	50
5.	ZAKLJUČAK.....	56
6.	LITERATURA .....	58



Potenciometrija je važna elektroanalitička metoda prikladna za pouzdano ispitivanje odziva na promjenu koncentracije kationa i aniona u otopini. Analitički signal kod spomenute metode je razlika potencijala uzrokovana promjenom koncentracije analita, a ista se mjeri kao razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode. Valja naglasiti da je potenciometrijska metoda nedestruktivna pa se isti analit može više puta određivati. Osim nedestruktivnosti, velike prednosti potenciometrijske metode su jednostavnost, široko mjerno područje, visoka pouzdanost te prihvatljiva cijena.

Ionsko-selektivne elektrode su elektrokemijski senzori koji pokazuju selektivan odziv na određene ione u otopini, a moguće ih je primjenjivati u različitim otopinama analita bez prethodne obrade.<sup>1</sup>

Potencijal ionsko selektivnih elektroda (ISE) ovisi o aktivitetu iona na koje je elektroda selektivna što se može prikazati Nernstovom jednadžbom. Današnje elektrode su toliko uznapredovale da mogu potenciometrijski izmjeriti ionsku aktivnost u vrlo razrijeđenim otopinama analita s pouzdanošću od 99%.<sup>2</sup>

U ovom radu membrane su testirane na odziv prema željezovim(III) kationima pri pH vrijednostima 1, 1.5, 3, 4 i 5. Membrane su sastava  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE u omjerima 1 : 1 : 2 uz različite masene udjele nanočestica getita, redom: 0,25%, 0,5% i 1%. Nanočestice se u membranama koriste kao modifikatori u nastojanju da se poboljšaju svojstva same membrane od kojih se posebno ističe linearno dinamičko područje. Nanočestice, zahvaljujući svojim dimenzijama u rasponu od 1 do 100 nm, imaju nešto veću reaktivnost i aktivnu površinu u odnosu na istu materiju većih dimenzija. Membrana je učvršćena na tijelo elektrode na kojem je proveden bakreni vodič koji je nanesen na epoksidnu pločicu. Korištena ion-selektivna elektroda je laboratorijske izvedbe.

Željezo je sveprisutan metal u okolišu i biološkim procesima. Svoju primjenu je našlo u raznim industrijama, posebice u metalurškoj i medicinskoj. Koristi se i u proizvodnji boja i plastike, za izradu vodovodnih cijevi i sl. U ljudskom organizmu poremećaj ravnoteže željeza je vrlo opasan. Manjak željeza uzrokuje anemiju koja se očituje nizom neugodnih simptoma (vrtoglavica, kratak dah, tahikardija i sl.), a isto tako, višak željeza nije dobar jer u organizmu dovodi do razaranja tkiva.<sup>1</sup>

Zbog svega navedenog, važno je uspostaviti brzu, efikasnu i pouzdanu metodu za utvrđivanje točne koncentracije željezovih iona u realnim uzorcima.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. KEMIJSKI SENZORI

Kemijski senzor je uređaj koji pretvara dobivenu informaciju u analitički mjerljiv signal. Sastoji se od osjetilnog dijela i pretvornika (slika 1.). Dobivena informacija može nastati prilikom kemijske reakcije (kemijski princip), ali i bez kemijske reakcije (fizički princip) te u nekakvom biokemijskom procesu (biokemijski princip). Informaciju prima osjetilni dio, dok drugi dio senzora, pretvornik, tu istu informaciju pretvara u analitički mjerljiv signal.<sup>3</sup>

Bez pretvornika, informacija je rukovatelju kemijskog senzora nečitljiva, pa pomoću njega ona dobiva svoje svrhovito značenje u obliku signala.

Prema IUPAC-u, kemijski se senzori mogu podijeliti prema principu rada pretvornika:

1. OPTIČKI SENZORI – mjerni signal je posljedica promjene optičkih svojstava sustava koji je nastao kao posljedica interakcije analit-osjetilni dio. Princip rada optičkog senzora temelji se na interakciji svjetla i materije. Optički senzori se dijele prema svojstvima koja su predmet mjerenja, a to su: apsorpcija, refleksija, kemiluminiscencija, fluorescencija, indeks loma, optotermalni efekt i raspršenje.

2. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI – reakcija se odvija na površini elektroda. Elektrokemijski senzori mogu biti:

- Potenciometrijski
- Amperometrijski
- Voltometrijski

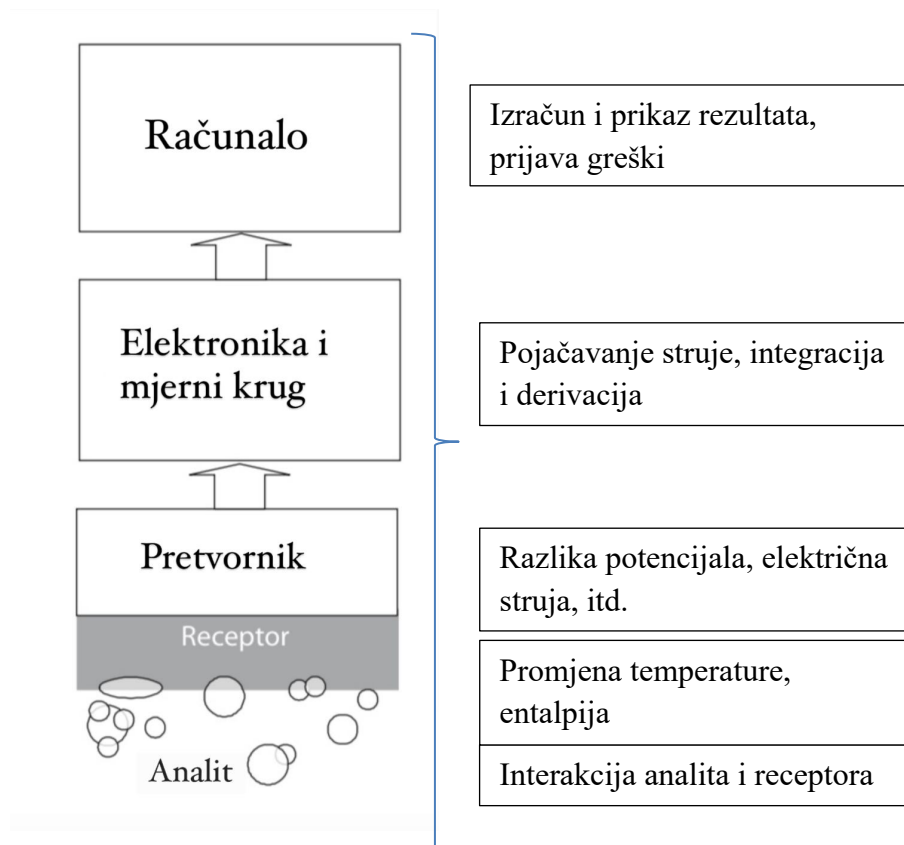
3. ELEKTRIČNI SENZORI - mjere se promjene električnih svojstava.

4. SENZORI OSJETLJIVI NA MASU – mjerni signal je promjena mase.

5. MAGNETSKI SENZORI – mjerni signal je uzrokovan paramagnetizmom.

6. TERMOMETRIJSKI SENZORI – mjerni signal je dobiven uslijed toplinskog efekta koji je nastao kemijskom reakcijom analita i osjetilnog dijela senzora.

7. OSTALI SENZORI BAZIRANI NA RENDGENSKOM,  $\beta$  I  $\gamma$  ZRAČENJU<sup>4,5</sup>



Slika 1. Shema sustava kemijskog senzora<sup>4</sup>

Osobine kemijskog senzora su: pretvaranje kemijske informacije u analitički mjerljiv signal (električni najčešće), kontinuirani rad, relativno brz odziv, specifičnost ili bar selektivnost za skupinu analita, prihvatljiva cijena te reverzibilnost.

Karakteristike kemijskog senzora koje je potrebno definirati su:

- OSJETLJIVOST
- TOČNOST
- PRECIZNOST
- STABILNOST
- SELEKTIVNOST
- MJERNO PODRUČJE
- GRANICA DETEKCIJE
- VRIJEME ODZIVA<sup>4</sup>

## 1.2. POTENCIOMETRIJA

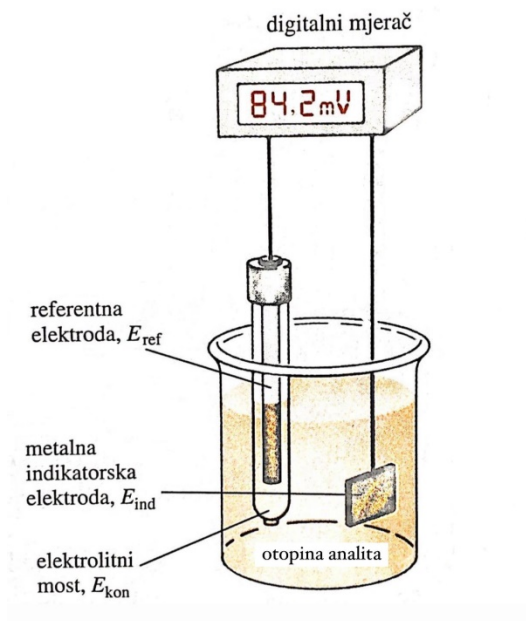
Potenciometrija je elektroanalitička metoda, te uz kulometriju, amperometriju i konduktometriju pripada skupini elektroanalitičkih metoda. Kod navedenih elektroanalitičkih metoda analitički signal može biti naboj, otpor, električna struja ili razlika potencijala.<sup>6</sup> Potenciometrija je zasnovana na reverzibilnosti sustava. Osnovni dijelovi potenciometrijskog sustava (slika 2.) su referentna i indikatorska elektroda.

Referentna elektroda je polučlanak točno definiranog elektrodnog potencijala oznake  $E_{ref}$  koji ne ovisi ni o koncentraciji analita ni o koncentraciji drugih iona koji se nalaze u otopini analita. Referentna elektroda se prema dogovoru uvijek označava kao anoda.<sup>6</sup>

Indikatorska elektroda u ovisnosti o aktivitetu analita u otopini razvija potencijal  $E_{ind}$ . Ove elektrode imaju visoku selektivnost na odziv ispitivanih iona.

U potenciometrijskom sustavu se nalazi i elektrolitni most. On služi za prijenos elektrona i onemogućava miješanje otopine analita s otopinom koja je u sastavu referentne elektrode. Na granici između tih dviju otopina koje stvaraju elektrolitni most javlja se kontaktni potencijal  $E_{kon}$ .<sup>6</sup>

U odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SHE) određuju se iznosi potencijala za sve referentne elektrode, kao što su primjerice kalomelova ( $Hg/Hg_2Cl_2$ ) te  $Ag/AgCl$  elektroda koje redom imaju iznose standardnih elektrodnih potencijala  $E^\circ = 0,242$  V te  $E^\circ = 0,197$  V. Dogovorno je uzeto da standardni elektrodni potencijal vodikove elektrode iznosi  $E^\circ = 0,000$  V pri svim temperaturama.<sup>6</sup>



Slika 2. Prikaz elektrokemijskog članka s elektrodnim parom<sup>6</sup>

Napon članka izračunava se preko relacije:

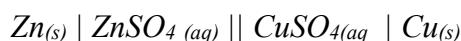
$$E_{\text{članka}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{kon}}$$

Elektrokemijski članci se dijele na galvanske (slika 3.) i elektrolitičke koji dalje mogu biti reverzibilni ili ireverzibilni. U reverzibilnom članku promjena smjera struje mijenja i smjer reakcije, dok kod ireverzibilnog promjena smjera struje uzrokuje odvijanje potpuno različitih polureakcija na jednoj ili obje elektrode. Negativan napon članka ukazuje da je članak elektrolitički, a pozitivan napon da se radi o galvanskom članku.<sup>6</sup>

U galvanskim člancima se odvija spontan proces pretvorbe kemijske energije u električnu, oni su baterije koje pohranjuju elektricitet. Sastoji se od dva polučlanka koji su uronjeni u elektrolit i povezani elektrolitskim mostom (ili polupropusnom membranom). Taj elektrolit može biti isti za obje elektrode ili različit. Shema galvanskog članka je sadržana u sljedećem prikazu<sup>7</sup>:

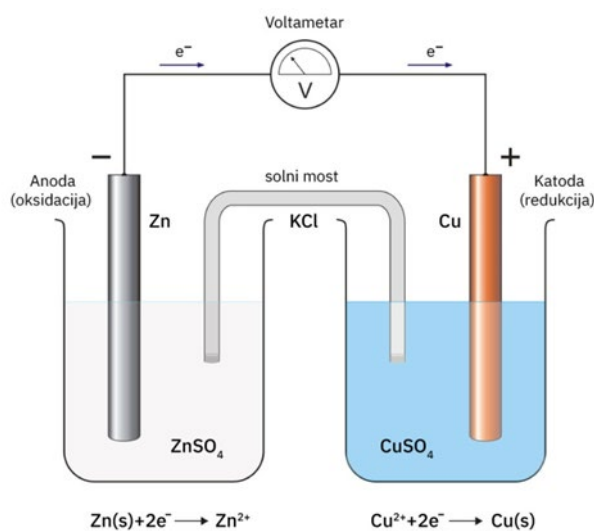
referentna elektroda   otopina 1   elektrolitni most   otopina 2   indikatorska elektroda
---

Što se direktno može primjeniti na prikazanu sliku 3.:



Tok elektrona preko vanjskog vodiča je uvijek od anode na kojoj se odvija oksidacija prema katodi na kojoj je redukcija. Iz razlike redoks potencijala moguće je izračunati elektromotornu silu prikazanu izrazom<sup>9</sup>:

$$\text{EMS} = E^\circ(\text{red}) - E^\circ(\text{oks})$$



Slika 3. Galvanski članak<sup>9</sup>

Kod elektrolitičkih članaka ne postoji spontani proces jer je za pokretanje tog članka potreban vanjski izvor električne energije. Elektrode su priključene na izvor istosmjerne struje, a proces koji se odvija u elektrolitičkom članku se naziva elektroliza jer se elektrolit (primjerice CuCl) razlaže pomoću električne energije.<sup>8</sup>

### 1.2.1. Indikatorske elektrode

Indikatorska elektroda koja se zove i radna elektroda je jedna od dvije elektrode u potenciometrijskom sustavu mjerenja. Njen potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) analita (koji može biti jedna ili više ionskih vrsta u otopini), a njen se potencijal označava kao  $E_{ind}$ .

Spomenute elektrode uglavnom imaju visoko selektivan odziv prema ispitivanim ionima, a kod onih idealnih, taj bi odziv trebao biti brz, pouzdan i ponovljiv. Ipak, potpuno selektivna elektroda, koja pokazuje odziv isključivo prema jednoj ionskoj vrsti, ne postoji.

Njihova klasifikacija se temelji na načinu nastajanja razlike potencijala koji se zbiva kontaktom na površini elektroda–otopina, a razlika potencijala je posljedica elektrokemijske reakcije na površini elektrode. <sup>6</sup>

Temeljna podjela podrazumijeva:

- METALNE (KOVINSKE) ELEKTRODE
- SELEKTIVNE (MEMBRANSKE) ELEKTRODE

Potencijal indikatorske elektrode je određen Nernstovim izrazom:

$$E = E^{\circ} \pm \frac{0,0592}{z} \log a$$

Aktivitet je jednostavno izračunati koristeći izraz :

$$a_x = f_x \cdot [X]$$

$a_x$  – aktivitet iona

$f_x$  – koeficijent aktiviteta

$[X]$  – molarna koncentracija iona

### 1.2.1.1. Metalne (kovinske) elektrode

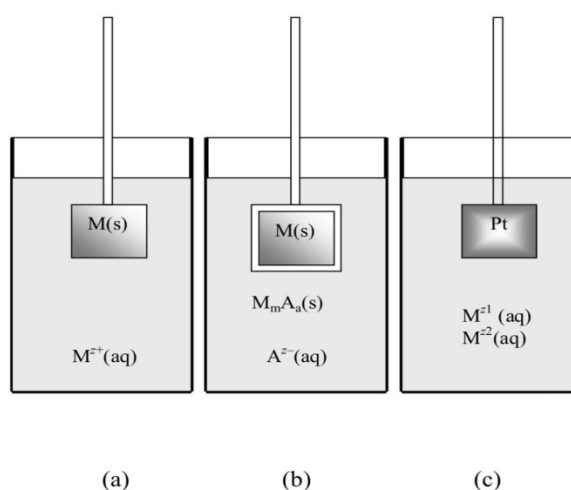
Kod metalnih elektroda, redoks–reakcija na elektrodi izaziva razliku potencijala na kontaktnoj površini elektroda – otopina.

Izuzetno je važna čistoća elektroda jer bilo kakva nečistoća može izazvati pogreške u mjerenju. Samo ponašanje elektrode ovisi o njenoj metalnoj površini, pa dolazi do netočnih rezultata ukoliko elektroda nije pripremljena za mjerenje na adekvatan način. Očistiti se može kratkotrajnim uranjanjem u  $\text{HNO}_3$ , temeljitim ispiranjem destiliranom vodom ili pak elektrolitički.<sup>10</sup>

Elektrode mogu biti izrađene od raznih metala kao što su: platina, bakar, titan, srebro, itd., koji se mogu koristiti kao legure da bi mjerenje bilo ekonomičnije ili da bi se određena svojstva poboljšala. Primjerice, srebro je mekan materijal za izradu elektroda pa se radije koristi njegova legura.<sup>11</sup>

Metalne elektrode (slika 4.) dijele se na:

- Elektrode I. reda
- Elektrode II. reda
- Elektrode III. reda
- Inertne redoks elektrode



Slika 4. Prikaz metalnih elektroda s pripadajućim otopinama: a) elektroda I. reda, b) elektroda II. reda, c) elektroda III. reda<sup>12</sup>

### 1.2.1.1.1. Elektrode I. reda

Za elektrode I. reda je karakteristično da njihov potencijal ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini. Elektrode I. reda su čisti metali koji su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima, a to vrijedi za: bakar, cink, kositar, bizmut, olovo, srebro, talij i živu.

Cink se ne može primjenjivati u kiselim uvjetima kao elektrodu I. reda jer bi došlo do njegovog otapanja.

Primjer elektrode I. reda je bakar uronjen u otopinu svojih iona  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ravnoteža između metala M i njegovih iona u otopini  $\text{M}^{z+}$  prikazuje se izrazom:

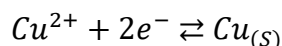


Znajući da je aktivitet čistog metala jednak jedan, potencijal metalne elektrode ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini.<sup>12</sup>

Potencijal se računa preko izraza:

$$E_{ind} = E^{\circ}_{\text{M}^{z+}/\text{M}_{(s)}} - \frac{0,0592 \text{ V}}{z} \log \frac{1}{a_{\text{M}^{z+}}} = E^{\circ}_{\text{M}^{z+}/\text{M}_{(s)}} + \frac{0,0592 \text{ V}}{z} \log a_{\text{M}^{z+}}$$

Već navedeni primjer s bakrom može se prikazati gore navedenim relacijama:



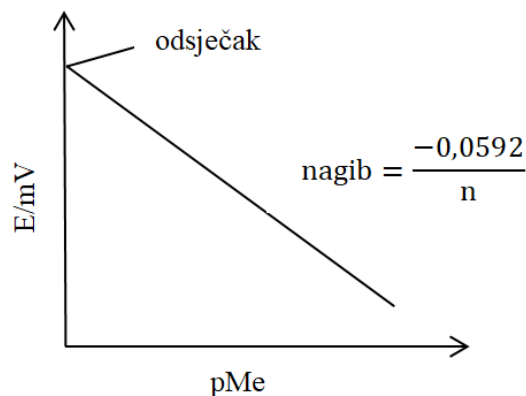
$$E_{ind} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Umjesto aktiviteta, u razrijeđenim otopinama može se koristiti koncentracija  $[\text{M}^{z+}]$  pa se elektrodni potencijal izražava kao p-funkcija kationa:

$$E_{ind} = E^{\circ}_{\text{M}^{z+}/\text{M}_{(s)}} - \frac{0,0592}{z} \text{pM}$$

Ovisnost potencijala elektrode I. reda o negativnom logaritmu aktiviteta metalnih iona je vidljiva na slici 5.





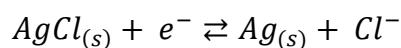
Slika 5. Ovisnost potencijala elektrode I. reda o negativnom logaritmu aktiviteta metalnih iona<sup>13</sup>

Povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, raste potencijal elektrode, tj. on postaje pozitivniji. Isto tako, smanjenjem koncentracije je negativniji.<sup>11,13</sup>

#### 1.2.1.1.2. Elektrode II. reda

Metali (kovine) pokazuju odziv i na koncentraciju aniona nastalih stvaranjem slabo topljivih taloga ili stvaranjem stabilnih kompleksa s vlastitim kationima. Tako kod elektroda I. reda ravnotežni potencijal ovisi o koncentraciji vlastitih kationa u otopini, a kod elektroda II. reda o koncentraciji aniona u otopini.<sup>6</sup>

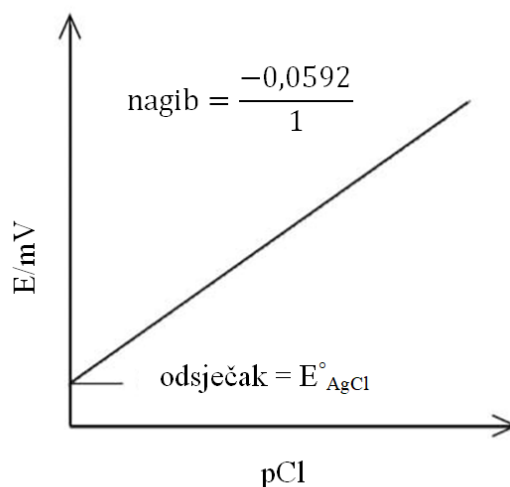
Primjer jedne elektrode II. reda je srebrna elektroda, njezina se elektrodna reakcija piše kao:



Za navedenu reakciju prikazana je Nernstova jednačba, a grafički prikaz se nalazi na slici 6.:

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

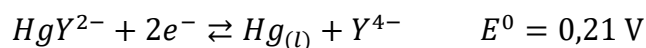
U otopini zasićenoj srebrovim kloridom, srebrna elektroda može se primjenjivati kao elektroda II. reda za kloridne ione.<sup>6</sup>



Slika 6. Grafički prikaz Nernstove jednadžbe za elektrodu II. reda<sup>13</sup>

Drugi primjer elektrode II. reda je živa koja služi kao indikatorska elektroda II. reda za anion EDTA,  $Y^{4-}$ .

Kad se mala količina  $HgY^{2-}$  doda u otopinu koja sadrži  $Y^{4-}$ , polureakcija na živinoj elektrodi se piše:



Slijedi Nernstov izraz:

$$E_{ind} = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

Obzirom da je konstanta nastajanja  $HgY^{2-}$  iznimno velika ( $6,3 \cdot 10^{21}$ ) koncentracija kompleksa ostaje konstantna u širokom području koncentracija  $Y^{4-}$  pa se gore navedena Nernstova jednadžba može drukčije prikazati:

$$E = K - \frac{0,0592}{2} \log [Y^{4-}] = K + \frac{0,0592}{2} pY$$

Gdje je:

$$K = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

Živina elektroda se pokazala kao dobra elektroda II. reda za titracije s EDTA.<sup>6</sup>

### 1.2.1.1.3. Elektrode III. reda

Elektrode III. reda reagiraju na različite vrste kationa. Njihov elektrodni potencijal je funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne i od kationa od kojeg je načinjena elektroda.

Potencijal elektrode ovisi o koncentraciji njenog kationa u otopini, ali je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona, a ta koncentracija zajedničkog aniona je u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa.

Ove se elektrode sve manje koriste jer su trome i nestabilne. Treba se odvititi serija uspostave ravnoteža do stabilnog potencijala.<sup>11</sup>

Živina elektroda služi kao elektroda III. reda za mjerenje aktiviteta  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , i dr.<sup>14</sup>

### 1.2.1.1.4. Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Inertne metalne elektrode služe samo kao izvor elektrona. Inače, materijal od kojeg je izrađena elektroda ne sudjeluje u redoks reakciji pa se te elektrode nazivaju inertne. Uglavnom se rabe pri izvođenju redoks – potenciometrijske titracije.

Inertne kovine kao što su platina, paladij, zlato ili ugljik, pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru.

Potencijal platinske elektrode uronjene u otopinu koja sadrži cerij(III) i cerij(IV) piše se:

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

Platinska elektroda pogodna je kao indikatorska elektroda za titracije sa standardnim otopinama cerijevih(IV) iona.<sup>13</sup>

### 1.2.1.2. Membranske elektrode

Membranske elektrode kao ionsko-selektivne elektrode imaju široku primjenu u potencijometriji. Njihov potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u potencijometrijskoj ćeliji.

Ako se pretpostavi granična površina koja se nalazi između dvije elektrolitne faze kroz koju prolazi određena (jedna) ionska vrsta, tada se ovisno o aktivitetu iona na stranama granične površine javlja razlika potencijala. Uz pretpostavku da je pomoću idealne membrane dobiveno selektivno ponašanje granične površine, onda se razlika potencijala koja se uspostavlja na membrani na kojoj se formirala dinamička ravnoteža prikazuje kao:

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j}{a_{ir}}$$

$a_j$  - aktivitet iona na jednoj strani

$a_{ir}$  – aktivitet iona na drugoj strani

Ukoliko je  $a_{ir}$  konstantan, dobiven je izraz :

$$E_m = K + \frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

$$K = -\frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

Katkad se nazivaju p-ionskim elektrodama jer se podaci dobiveni njihovom upotrebom prikazuju u obliku p-funkcija, primjerice pH, pNO<sub>3</sub>, pCa, itd.<sup>6</sup>

Dijele se na:

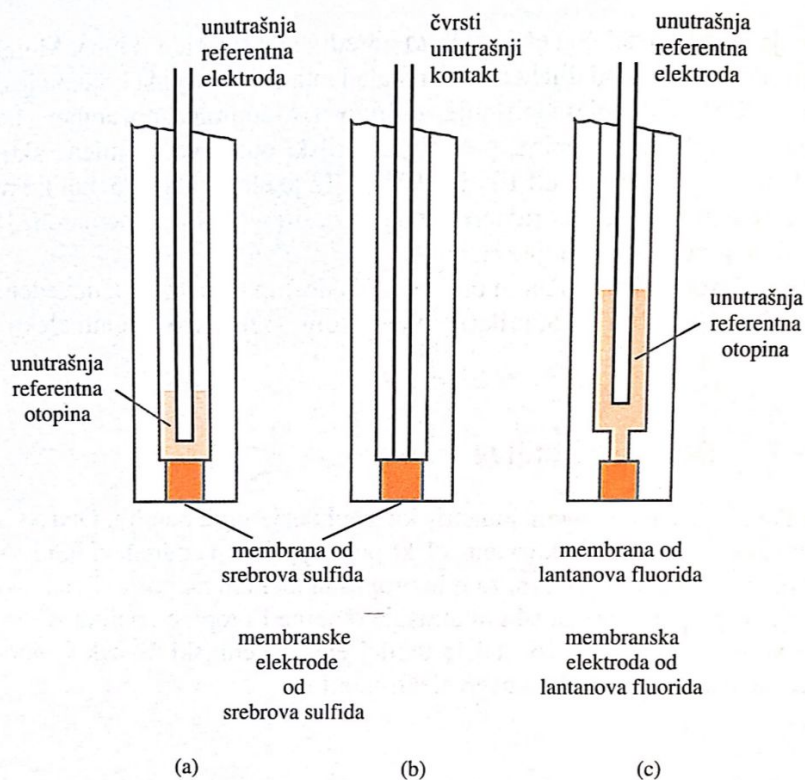
- a) Kristalične – mogu imati homogene i heterogene membrane
- b) Nekristalične – dalje se dijele na staklo, tekućinu i nepokretnu ili imobiliziranu tekućinu.<sup>6</sup>

### 1.2.1.2.1. Elektrode s kristalnom membranom

To su elektrode čija membrana sadrži teško topivu sol metala kao aktivnu komponentu (slika 7.), ta membrana sadrži slobodna kationska mjesta na koja se selektivno vežu anioni. Konstanta produkta topljivosti teško topive soli direktno utječe na selektivnost membrane.<sup>13</sup>

Primjerice, elektroda za određivanje fluoridnih iona sadrži membranu načinjenu od monokristala lantanovog fluorida kojemu je dodan europijev(II) fluorid s ciljem poboljšanja provodnosti. Membrana se postavlja između referentne otopine i otopine analita, a pokazuje odziv na promjene aktiviteta fluoridnih iona u području od  $10^0 - 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Jedino hidroksidni ioni predstavljaju ozbiljniju smetnju.

Još jedan primjer elektrode s kristalnom membranom je elektroda s polikristaličnom membranom načinjenju od Ag<sub>2</sub>S za određivanje sulfidnih iona jer srebro dobro provodi struju kroz čvrste tvari.<sup>16</sup>



Slika 7. a) elektroda s čvrstom membranom osjetljiva na Ag<sup>+</sup> i S<sup>2-</sup>, b) sve čvrste elektrode s čvrstom membranom osjetljivom na Ag<sup>+</sup> i S<sup>2-</sup>, c) izgled elektrode osjetljive na fluoridne ione<sup>6</sup>

#### a) Homogene membrane

Čvrste homogene membrane dolaze u formi pločica monokristala ili polikristala debljine otprilike 3 mm. Monokristalna je već navedena fluoridna elektroda izrađena od  $\text{LaF}_3$  s dodatkom  $\text{Eu}^{2+}$  iona i ima izvrsnu selektivnost za fluoridne ione. Može se koristiti za neizravno određivanje široke palete kationa s kojima fluorid tvori stabilne komplekse, a to su  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Li}^+$ , itd.

Ostale homogene membrane se izrađuju od taloga, točnije polikristanog praha  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$  koji se preša u pločice. Elektrode se izrađuju cementiranjem pločice membrane u stakleni ili plastični nosač elektrode.

Izuzetno je važno da su elektrode fino ispolirane radi boljeg odziva.<sup>15</sup>

#### b) Heterogene membrane

Aktivna tvar heterogenih membrana je dispergirana u čvrstom, kemijski inaktivnom nosivom materijalu, a kao nosivi materijal može poslužiti silikonska guma ili određeni polimerni materijali. Nosivi materijal se prilikom pripreme miješa s aktivnom tvari te se smjesa preša u obliku pločica debljine 0,5 mm. Prema debljini pločice može se primjetiti da su heterogene membrane dosta mehanički osjetljivije od homogenih kojima je debljina oko 3 mm stoga je potreban oprez u radu s njima.

Elektrode s heterogenom membranom se prvo moraju kondicionirati u 0,1 M otopini iona za koje su selektivne, a to su ioni  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  i  $\text{SCN}^-$ <sup>15</sup>

#### 1.2.1.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektroda s nekristalnom membranom u svom sastavu kao aktivnu komponentu sadrži ionske ili nenabijene čestice. Sama membrana mora biti na nosaču koji je inaktivan, a može biti porozan ili neporozan (staklo, plastika).<sup>6,15</sup>

Najpoznatija elektroda s nekristalnom membranom, i naposljetku najkorištenija je staklena elektroda (slika 8.). Već 1906.godine, Max Cremer je primjetio ovisnost elektrodnog potencijala o koncentraciji vodikovih iona s obje strane staklene membrane.<sup>17</sup>

Staklena elektroda se sastoji od staklene membrane debljine 100-300  $\mu\text{m}$  i ima električni otpor od  $10^6$  do  $10^9 \Omega$  ovisno o vrsti stakla i debljini stijenke, unutar nje se nalazi referentna elektroda Ag/AgCl te 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  koncentracija klorovodične kiseline, pH iznosi 7 i treba ga održavati konstantnim.<sup>15</sup>

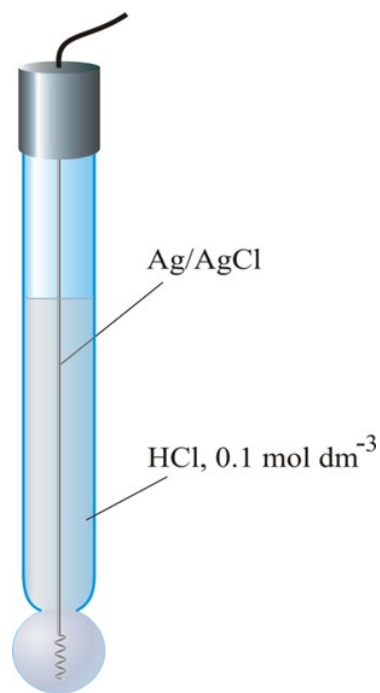
Kad se određuje pH vrijednost, staklena elektroda se mora spojiti s određenom referentnom elektrodom da bi se izmjerila elektromotorna sila članka.<sup>15</sup>

Shematski se može prikazati:

$ZKE \mid [H_3O^+] = a_1 \mid \text{staklena membrana} \mid [H_3O^+] = a_2, [Cl^-] = 1.0 \text{ M}, AgCl(\text{zas}) \mid Ag$

$a_1$  - aktivitet vanjske otopine (nepoznat)

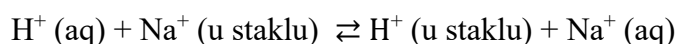
$a_2$  – aktivitet unutarnje otopine (konstantan)



Slika 8. Staklena elektroda<sup>13</sup>

Membrane su izrađene od posebnog stakla koje podnosi vrijednosti do  $\text{pH} = 12$ , a ako je potrebno mjeriti preko navedenog pH koriste se membrane od litijevo stakla.

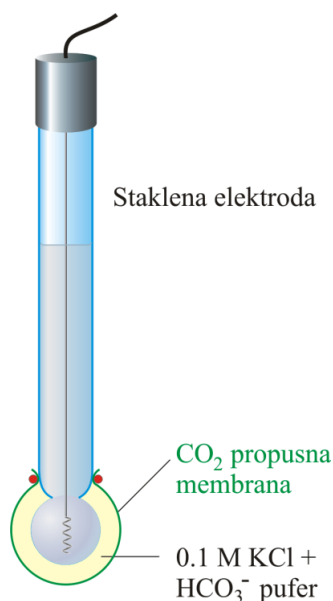
Da bi se staklena elektroda mogla koristiti za pH mjerenja, ona treba biti hidratizirana, točnije njezina površina. Kad se staklena membrana (npr. sastavljena od  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  stakla) uroni u vodu, događa se izmjena kationa iz  $\text{SiO}_2$  rešetke s  $\text{H}^+$  ionima iz površinskog sloja čime se površina staklene membrane hidratizira. Eksperimentalno je pokazano da je hidratacija staklene membrane selektivne na  $\text{H}^+$  ion praćena zamjenom kationa stakla s protonima iz vodene otopine:



### 1.2.1.2.3. Elektrode za plinove

Elektrode za plinove sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode (slika 9.).

Potencijal elektrode je proporcionalan parcijalnom tlaku mjenenog plina u uzorku.<sup>13</sup>



Slika 9. Prikaz staklene elektrode za plinove<sup>1</sup>

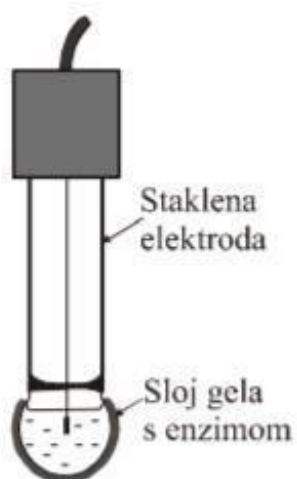


#### 1.2.1.2.4. Biosenzori (enzimske elektrode)

Enzimske elektrode (slika 10.) temelje se na katalitičkom djelovanju enzima kako bi se odredila koncentracija ispitivanog analita.

Na samoj površini tijela staklene elektrode nalazi se sloj polimernog gela koji sadrži enzim, primjerice, ako se određuje urea, elektroda se treba premazati slojem gela koji sadrži enzim ureazu.

Kada se tijelo elektrode uroni u uzorak, analit difundira kroz gel do enzima, prilikom čega dolazi do katalitičke reakcije enzim-supstrat. Do promjene potencijala dolazi kada dođe do stvaranja produkta, tj. ionske vrste za koju je indikatorska elektroda selektivna.<sup>18</sup>



Slika 10. Prikaz enzimske elektrode<sup>18</sup>

## 1.2.2. Referentne elektrode

Referentna elektroda je neizostavan dio članka jer je potrebna kako bi se izmjerio potencijal članka.

Referentna elektroda je neovisna o koncentraciji iona u otopini. Pod karakteristikama idealne referentne elektrode, smatra se da ona mora imati poznat i stalan potencijal, neovisan o sastavu otopine analita. Također, njena izvedba treba biti što jednostavnija, a sama elektroda mora imati konstantan potencijal pri niskim vrijednostima struje koja prolazi kroz sustav.

Dogovorom je određeno da je referentna elektroda uvijek anoda.

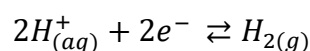
Najpoznatija od svih je standardna vodikova elektroda koja se i ne primjenjuje toliko često zbog opasnosti od izazivanja požara prilikom nespretnog rukovanja, naime, može doći do nastanka plina praskavca koji je eksplozivan, a i njeno održavanje je zahtjevno. Ostale poznatije referentne elektrode koje se koriste su kalomelova elektroda te elektroda srebro/srebrov klorid.<sup>15</sup>

### 1.2.2.1. Standardna vodikova elektroda (SHE)

Standardna vodikova elektroda je najpoznatija referentna elektroda, no kao što je već gore navedeno, nije prikladna za svakodnevna mjerenja.

Standardna vodikova elektroda (slika 11.) sastoji se od spužvaste platinske pločice (elektrode) koja je uronjena u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta unutar staklenog tijela unutar kojeg se izvana propuhuje plinoviti vodik pod tlakom od 1atm.

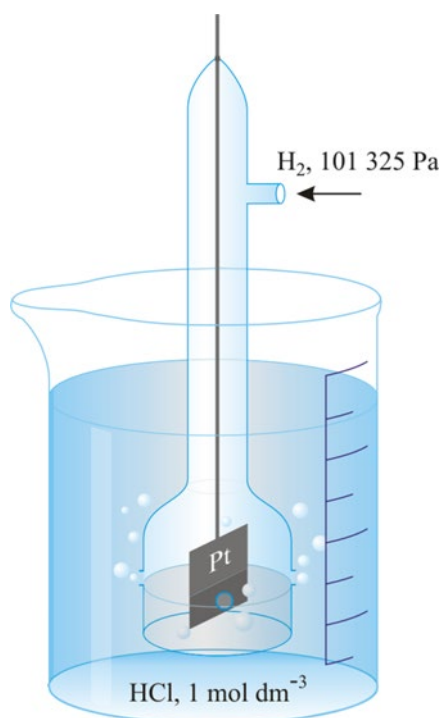
Rad elektrode se zasniva na redukciji  $H^+$  iona iz otopine u plinoviti vodik što se može prikazati jednadžbom:



Elektrodni potencijal standardne vodikove elektrode pri bilo kojem tlaku plinovitog vodika i koncentraciji vodikovih iona u otopini može se izračunati preko Nernstove jednadžbe:

$$E_H = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{a_{H_2}}$$

Prema IUPAC-ovoj konvenciji dogovorno je odlučeno da standardni potencijal vodikove elektrode iznosi  $E^0 = 0,000 \text{ V}$ .<sup>15</sup>



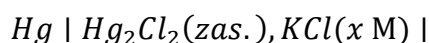
Slika 11. *SHE*<sup>19</sup>

### 1.2.2.2. *Zasićena kalomel elektroda*

Zasićena kalomel elektroda (ZKE) je zapravo živa-živin(I) klorid elektroda, a kalomel je njen trivijalni naziv. Važno je napomenuti da se izraz zasićena u samom imenu elektrode odnosi na koncentraciju KCl. Ovo je jedna od najkorištenijih elektroda obzirom na svoju jednostavnost i pouzdane rezultate mjerenja. Njena prednost je također u tome što ju je lako prirediti na način da se ostvari točno određen potencijal. Standardni potencijal zasićene kalomel elektrode pri 25 °C iznosi 0.244 V.<sup>6,20</sup>

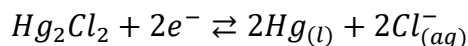
Mana je njen veći temperaturni koeficijent, ali to ne predstavlja problem kod većine mjerenja. Potreban je oprez ukoliko tijekom mjerenja dolazi do većih temperaturnih promjena. Elektroda podnosi temperature do 80 °C.

Kalomelova elektroda se može shematski prikazati ovako:



$x$  je molarna koncentracija KCl u otopini koja može biti 0,1 M, 1 M i oko 4,6 M.

Na površini kalomel elektrode odvija se reakcija redukcije.  $Hg_2Cl_2$  se reducira do  $Hg(l)$  u vodenoj otopini zasićenoj kalijevim kloridom. Ta reakcija glasi:



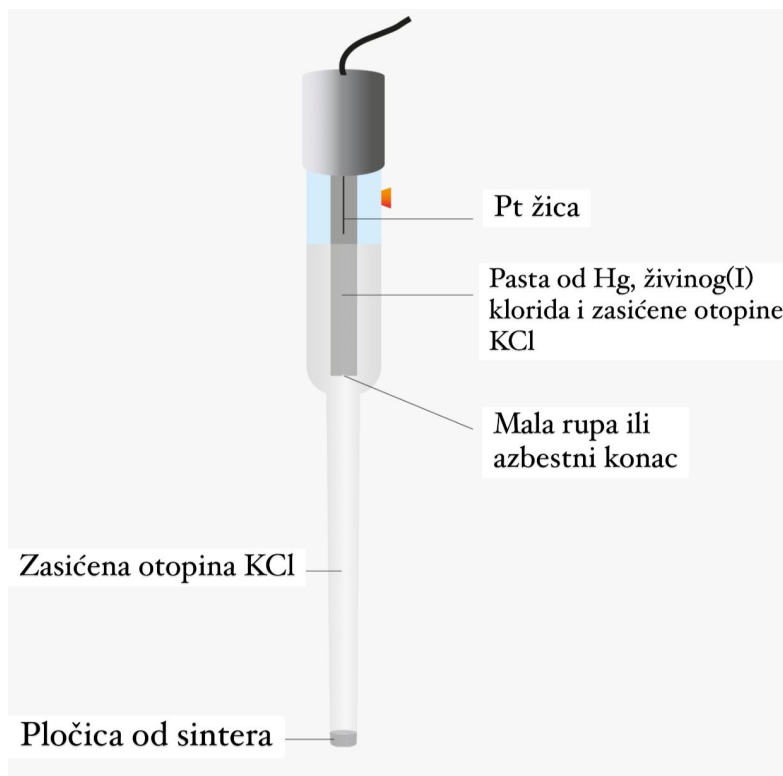
Nernstov izraz:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg(l)}^2}{a_{Hg_2Cl_2}} \cdot a_{Cl^-}^2$$

Potencijal ovisi o koncentraciji  $Cl^-$  iona.

ZKE elektroda (slika 12.) se sastoji od vanjske cijevi duljine 5-15 cm te promjera oko 0.5-1 cm. Unutar cijevi postoji i tuba u kojoj se nalazi masa žive u sloju kalomela koja je u kontaktu s otopinom KCl koja ima ulogu elektrolita.

Električni kontakt sa živom se ostvaruje preko platinske žice. Na samom dnu vanjske cijevi nalazi se sinter pločica (može biti i azbestna mrežica) koja je direktna veza s otopinom analita.<sup>6,15</sup>

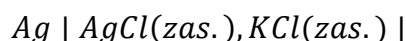


Slika 12. Zasićena kalomel elektroda<sup>20</sup>

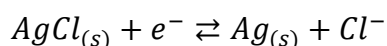
### 1.2.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

Elektroda Ag/AgCl jako je slična kalomelovoj elektrodi. Najčešće je korištena zbog svoje neotrovnosti, jednostavnosti, prihvatljive cijene i stabilnosti. Posebna prednost naspram kalomel elektrode je u tome što se može koristiti pri temperaturama višim od 80 °C. Na elektrodi se odvija redukcija AgCl do čistog srebra Ag, a potencijal ovisi o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona. Standardni potencijal ove elektrode pri 25 °C iznosi 0,197 V.

Shematski prikaz Ag/AgCl elektrode:



Polureakcija na elektrodi glasi:



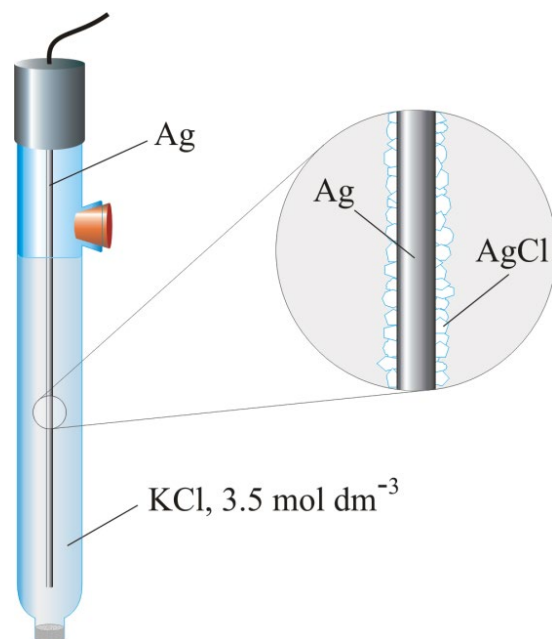
Nastavno na reakciju može se prikazati Nernstov izraz:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag(s)}}{a_{AgCl}} \cdot a_{Cl^-}$$

Poznavajući da aktivitet čvrste tvari iznosi jedan, Nernstov izraz se bitno pojednostavljuje:

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

Kao što je vidljivo na slici 13., elektroda se sastoji od srebrne žice presvučene finim slojem AgCl koja je uronjena u elektrolitnu otopinu 3.5 M KCl.<sup>6,15</sup>



Slika 13. Prikaz Ag/AgCl elektrode

### 1.3. NANOČESTICE

Europska Komisija je iznijela definiciju o nanomaterijalima, ona glasi da je nanomaterijal prirodni, slučajni ili proizvedeni materijal koji sadrži čestice u slobodnom, agregatnom ili aglomeriranom obliku gdje 50% ili više čestica ima jednu ili više vanjskih dimenzija između 1-100 nm.<sup>21</sup>

U postojeće četiri skupine nanočestica ubrajaju se:

- METALNE
- OKSIDNE
- SULFIDNE
- OSTALE

U metalne nanočestice ubrajaju se nanočestice zlata, srebra, legure i ostali metali. Nanočestice zlata su se od davnina koristile u medicini, ali i u dekorativne svrhe. Nanočestice srebra su također korištene u medicini zbog svog visokog antimikrobnog djelovanja. Nanočestice teških metala se mogu proizvesti uz pomoć mikroorganizama što je puno ekološki prihvatljivije u odnosu na klasične kemijske sinteze.<sup>22</sup>

Nanočestice oksida mogu biti magnetične i nemagnetične. Magnetične su  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a nemagnetične su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{ZrO}_2$ . Magnetske nanočestice imaju magnetski moment, dok nemagnetske nemaju. Nanočestice oksida se istražuju radi ciljanog liječenja raka (magnetska hipertermija), sortiranja i manipulacije matičnim stanicama, vođene dostave lijekova, genske terapije, DNA analize i magnetske rezonancije.<sup>22</sup>

Sulfidne nanočestice su interesantne zbog svoje fluorescencije, pa se mogu koristiti kao biomarkeri. CdS nanokristal je jedna tipična vrsta sulfidne nanočestice koju su sintetizirali mikroorganizmi. Neke stabilne nanočestice metalnog sulfida, poput CdS, ZnS, PbS i MoS<sub>2</sub>, gljiva *F. oxysporum* može izvanstanično proizvesti kada je izložena vodenoj otopini metalnog sulfata.<sup>22</sup>

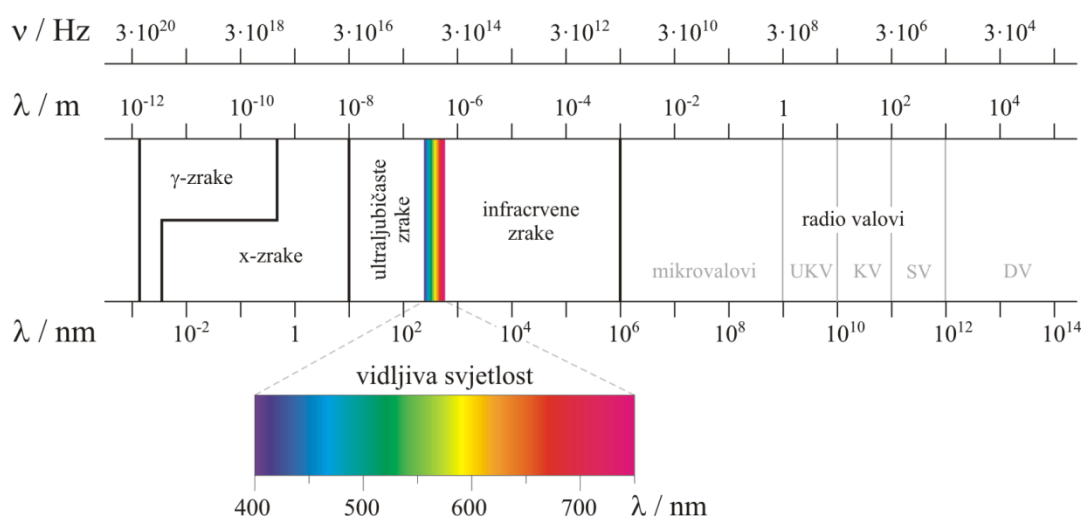
Svojstva čestica u nanosvijetu mijenjaju se kao funkcija veličine čestica, ta svojstva su: talište, električna vodljivost, fluorescencija, magnetska permeabilnost i kemijska reaktivnost.

## 1.4. MIKROVALNA SINTEZA

Mikrovalna sinteza je revolucija u ekološki prihvatljivim putevima sinteze, sama mikrovalna kemija je grana zelene kemije.

Princip mikrovalne sinteze je primjena mikrovalnog zračenja u kemijskim reakcijama.

Mikrovalno zagrijavanje se davnih 1950.-ih godina provodilo isključivo za zagrijavanje hrane, a 1980. godine se prvi put primijenilo u svrhu organske sinteze.<sup>25</sup>



Slika 14. *Elektromagnetski spektar*<sup>23</sup>

Iz slike 14. jasno je vidljivo područje mikrovalova, nalazi se između infracrvenog zračenja i radiovalova. Njegova valna duljina ima raspon od 1 mm do 1 m.

Elektromagnetski valovi se odašilju frekvencijom kojom titra dipol, dok njihov intenzitet ovisi o promjeni dipolnog momenta. Svako tijelo koje titra, ne ide jednolikom brzinom, svaki naboj koji se giba akceleracijom zrači elektromagnetski val, a on nosi energiju, točnije zrači energiju. Iz tog razloga atom u stacionarnom stanju ne može emitirati elektromagnetsko zračenje.<sup>24</sup>

Prednosti mikrovalne sinteze su sljedeće:

- Mogu se postići visoke temperature što bitno skraćuje reakcijsko vrijeme
- Visoko iskorištenje



- Smanjen je broj nusprodukata, separacija nastalih produkata je bitno olakšana
- Jako dobra ponovljivost zbog homogenosti polja mikrovalnog zračenja, dobra regulacija temperature
- Lako postizanje reakcijskih uvjeta

Klasično zagrijavanje (slika 15.) koje se provodi u organskim sintezama ima više mana. Jedna od njih je sporo zagrijavanje reakcijske smjese, naime, radi se o kondukcijskom zagrijavanju. Toplina se dovodi putem nekakvog vanjskog izvora, koji je najčešće plamenik, uljna ili vodena kupelj. Taj način je spor jer se toplina prvo prenosi na stijenke reakcijske posude pa sa stijenki u reakcijsku posudu. Još jedna mana je što može doći do nehomogenosti smjese zbog nejednolikog zagrijavanja što direktno utječe na iskorištenje reakcije.

Mikrovalno zračenje istodobno povisuje temperaturu potpunog volumena reakcijske smjese jer smjesa direktno apsorbira mikrovalno zračenje. Reakcijske posude su izrađene od borosilikatnog ili kvarcnog stakla ili od teflona koji propuštaju mikrovalove.

Zagrijavanje je homogeno i jednoliko. Mikrovalnim zagrijavanjem se postiže idealni temperaturni profil, a zagrijavanje je visoko kontrolirano.<sup>25</sup>



Slika 15. Usporedba klasičnog i mikrovalnog zagrijavanja<sup>25</sup>

## 1.5. ŽELJEZO

Željezo je tehnički jako važan metal, a u prirodi je vrlo rasprostranjeno. Pojavljuje se najčešće u karbonatnim, silikatnim, oksidnim i sulfidnim rudama.

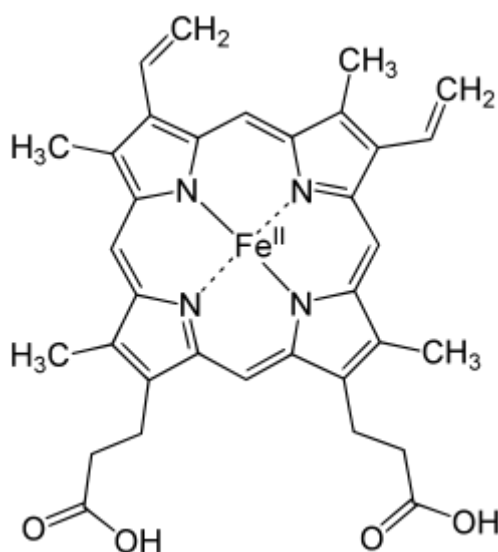
Otapa se u neoksidirajućim kiselinama, na zraku je nestabilno i tokom izlaganja vanjskim utjecajima s vremenom zahrđa.

Postoji u stupnjevima oksidacije +2, +3 i +6.<sup>27</sup>

Željezo je neophodan mineral u ljudskom organizmu. Putem krvožilnog sustava hemoglobin u čijem sastavu je vezano željezo prenosi kisik od pluća do tkiva. Mioglobin lokalno povećava sadržaj kisika u mišićima. Kad nedostaje željezo, zaostaje sinteza hema i zbog anoksije tkiva pojavljuju se simptomi anemije. Željezo je također i u sastavu određenih enzima koji su bitni u procesu oksidacijske fosforilacije kao prijenosnici elektrona, a željezo sadržavaju i citokromi.<sup>28</sup>

Raspodjela željeza u organizmu:

- 60% u hemoglobinu
- 8% u mioglobinu
- 2% u enzimima
- 0,1% transportno željezo
- Ostatak je pohranjen u jetri, koštanoj srži i slezeni.<sup>28</sup>



Slika 16. Struktura hema<sup>29</sup>

Na slici 16. jasno se vidi struktura hema, njene sastavnice su dvije vinilne, dvije propionatne i četiri metilne skupine te pirolni prstenovi, a u samom središtu protoporfirina je vezano željezo koje je povezano s četiri pirolna dušikova atoma.

Hem daje mišićima i krvi njihovu karakterističnu crvenu boju.<sup>30</sup>

Izvor hem-željeza je crveno meso koje je puno iskoristljivije od ne-hem željeza koje se nalazi u namirnicama biljnog podrijetla (špinat, grah, leća itd.). Željezo iz mesa se apsorbira u organizmu u količinama od 15 do 35%, dok se željezo iz namirnica biljnog podrijetla apsorbira od 2 do 20%.

Vitamin C poboljšava apsorpciju željeza pa je poželjno konzumirati što više namirnica bogatih vitaminom C ili u krajnjem slučaju uzimati suplemente vitamina C.

Isto tako, važno je naglasiti da kofeinski napitci te kalcij iz mlijeka i mliječnih proizvoda negativno utječu na apsorpciju željeza pa je preporuka izbjegavati ih prilikom konzumiranja hrane bogatom željezom ili uz propisanu terapiju željezom.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Oprema i kemikalije

Pribor koji je korišten tijekom rada :

- Laboratorijski izrađeno tijelo elektrode
- Dvospojna referentna elektroda – Orion DJERE 90 – 02, Sjedinjene Američke Države
- Milivoltmetar – Melter Toledo Seven Excellence, Sjedinjene Američke Države
- Analitička vaga – Mettler – Toledo, AT 261, Sjedinjene Američke Države
- Magnetska miješalica – Heildolf, Njemačka
- Mikropipete 1-5 mL, DragonMed, Kina

Korištene kemikalije:

- |  |                  |
|--|------------------|
| • Željezov(III) nitrat nonahidrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) | Kemika, Hrvatska |
| • Natrijev acetat ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ )                                   | Kemika, Hrvatska |
| • Octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )   | Kemika, Hrvatska |
| • Nitratna kiselina ( $\text{HNO}_3$ )   | Kemika, Hrvatska |

## 2.2. Priprava otopina

1) Priprava osnovne otopine:

Masa željezovog(III) nitrata nonahidrata dobije se izračunom:

$$c = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$M = 404 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 0,1 \text{ L}$$

$$m (\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = c \cdot V \cdot M = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot 404 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,404 \text{ g}$$

Potrebna masa željezovog(III) nitrata nonahidrata za pripravu osnovne otopine volumena 100 mL iznosi 0,404 g.

2) Priprava otopine dušične kiseline, pH vrijednosti 1 i 1,5

U destiliranu vodu dodan je određeni volumen dušične kiseline do postizanja pH vrijednosti 1 ili 1.5 uz kontrolu iste pH metrom.

3) Priprava 1 L acetatnog pufera pH = 3

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

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

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

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L}}{17,4854 \text{ mol L}^{-1}} = 5,72 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,72 \text{ mL}$$

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

$$3 = 4,75 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,1}$$

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

$$[\text{Ac}^-] = 1,7783^{-3}$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,001778 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 136,08 \text{ g mol}^{-1} = 0,2419 \text{ g}$$

Dodatak  $\text{KNO}_3$

$$c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$M = 101,10 \text{ g mol}^{-1}$$



$$m = c \cdot V \cdot M = 10,11 \text{ g}$$

4) Priprava 1 L acetatnog pufera pH = 4

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

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

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

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L}}{17,4854 \text{ mol L}^{-1}} = 5,72 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,72 \text{ mL}$$

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

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

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

$$[\text{Ac}^-] = 0,01778$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,01778 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 136,08 \text{ g mol}^{-1} = 2,4199 \text{ g}$$

Dodatak KNO<sub>3</sub>

$$c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$M = 101,10 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 10,11 \text{ g}$$

5) Piprava 1L acetatnog pufera pH = 5

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

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

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

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L}}{17,4854 \text{ mol L}^{-1}} = 5,72 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,72 \text{ mL}$$

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

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

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

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

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,17783 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 136,08 \text{ g mol}^{-1} = 24,1988 \text{ g}$$

Dodatak KNO<sub>3</sub>

$$c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$M = 101,10 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 10,11 \text{ g}$$



### 2.3. Postupak rada

Izvršeno je potenciometrijsko mjerenje odziva triju ionsko selektivnih elektroda laboratorijske izrade na promjenu koncentracije željezovih(III) kationa.

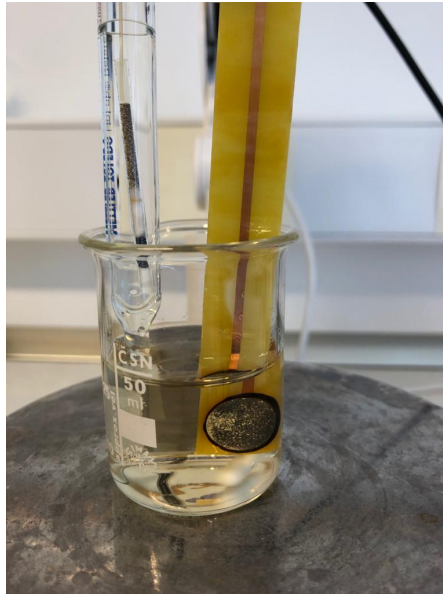
- 1) MEMBRANA PNF10 sastava  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1:1:2$  uz dodatak 0,25% getita
- 2) MEMBRANA PNF11 sastava  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1:1:2$  uz dodatak 0,5% getita
- 3) MEMBRANA PNF12 sastava  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1:1:2$  uz dodatak 1% getita

Dizajnirano tijelo elektrode koje je korišteno u ovom radu (slika 17.) ima određene prednosti u odnosu na neke druge izvedbe istog. Naime, tanki sloj bakrenog fima koji je nanešen na epoksidnu pločicu osigurava neometan prijenos naboja. Zahvaljujući potpunom prijanjanju membrane za bakar na tijelu elektrode, što je osigurano posebnim vodljivim grafitnim ljepilom, osiguran je potpun prijenos naboja bez gubitaka. Zahvaljujući jednostavnom rukovanju i minijaturizaciji senzora, ovakav senzor je moguće testirati u širokom spektru uzoraka smještenih u običnim laboratorijskim čašama.



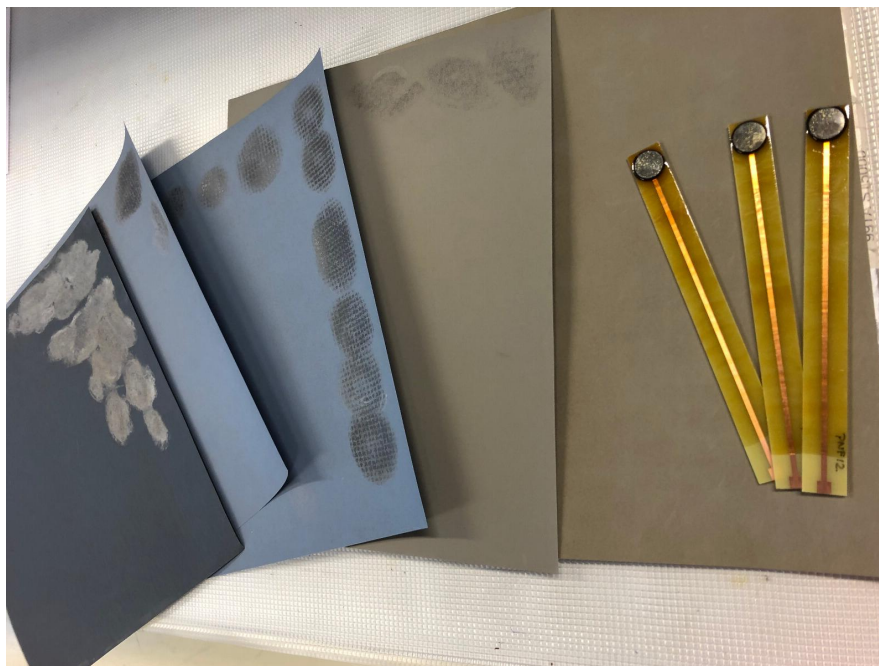
Slika 17. Prikaz ionsko selektivnih elektroda laboratorijske izrade

Na slici 18. Prikazana je referentna i ion-selektivna elektroda uronjene u otopinu analita koji se nalazi u staklenoj laboratorijskoj čaši od 50 mL.

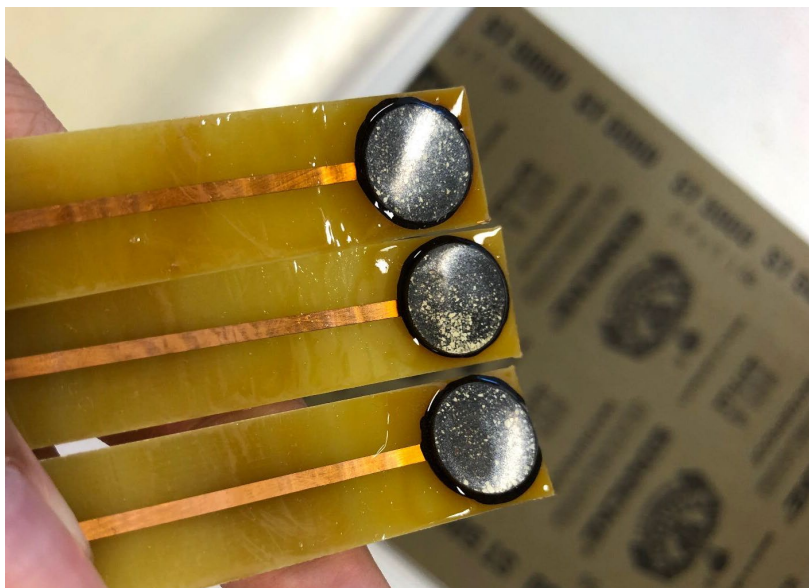


Slika 18. Prikaz referentne i ion-selektivne elektrode u otopini analita

Membrane je za sam početak eksperimentalnog rada trebalo ispolirati. Korišteni su brusni papiri granulacije 1000, 1500, 2000, 3000, 5000, (slika 19.) membrane su polirane od najgrubljeg do najfinijeg papira. Na slici su prikazane membrane nakon poliranja (slika 20.).



Slika 19. Prikaz ion-selektivnih elektroda i korištenih brusnih papira



Slika 20. Ispolirane membrane

U nastavku eksperimentalnog rada bilo je potrebno pripremiti osnovnu otopinu i otopine pufera. Potom je otpipetirano 30 mL osnovne otopine i prenešeno u staklenu laboratorijsku čašu te je pokrenuta magnetska miješalica. U opisanu otopinu su uronjene indikatorska i referentna elektroda te je testiranje započelo. Sve su membrane testirane uz konstantno miješanje pri sobnoj temperaturi, metodom slijednog razrijeđenja. Svaka se promjena potencijala u ovisnosti o promjeni aktiviteta analita, bilježi te se testiranje svake membrane ponavlja tri puta.

Prikaz potencijometrijskog mjerenja tijekom eksperimentalnog rada (slika 21.).



Slika 21. Potencijometrijsko mjerenje

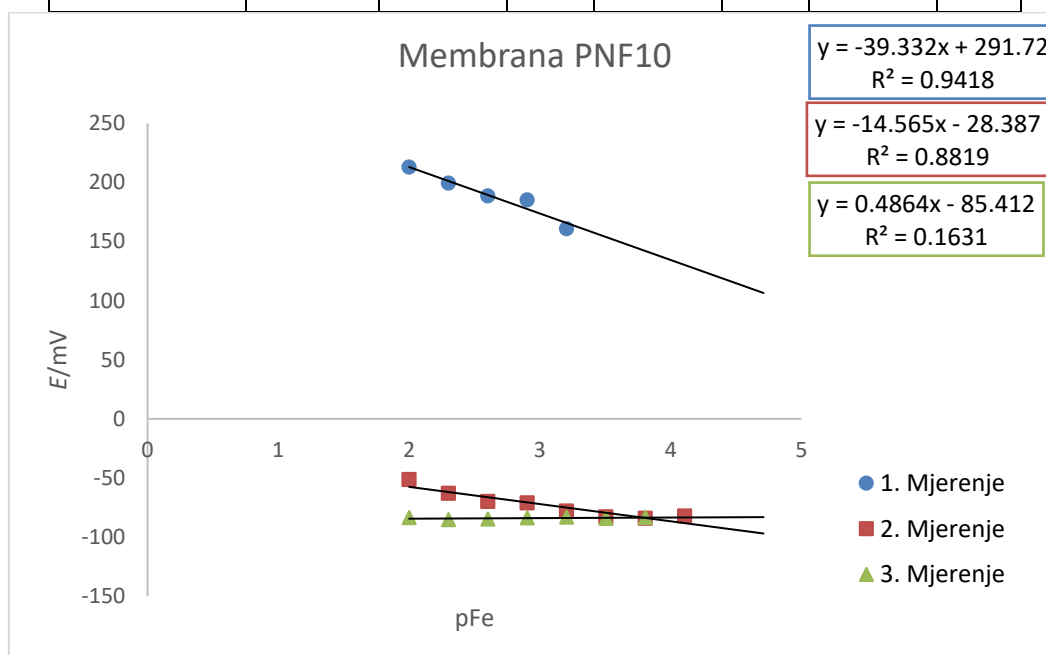
### 3. REZULTATI

#### 3.1. Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri $\text{pH} = 1$

- 1) Testiranje odziva membrane PNF10 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 1$   
 Prikazani su rezultati testiranja membrane PNF10 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 1$ . U tablici 1. prikazana je razlika potencijala i vrijeme potrebno da se potencijal stabilizira. Iz nagiba pravca i faktora korelacije je jasno vidljivo da su rezultati daleko od očekivanih. Željeni nagib treba iznositi -19,7, a faktor korelacije  $R = 1$ .

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

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	212,9	96	-51,4	37	-83,5	13
0,005	2,301	199,4	134	-63	16	-85,3	19
0,0025	2,602	188,6	85	-69,9	148	-84,7	29
0,00125	2,90309	185,2	43	-71,1	57	-83,8	13
0,000625	3,20412	160,8	256	-78,1	82	-83,1	20
0,0003125	3,50515			-82,9	32	-84,2	40
0,00015625	3,80618			-84,2	14	-83,4	44
0,000078125	4,10720			-82,3	17		



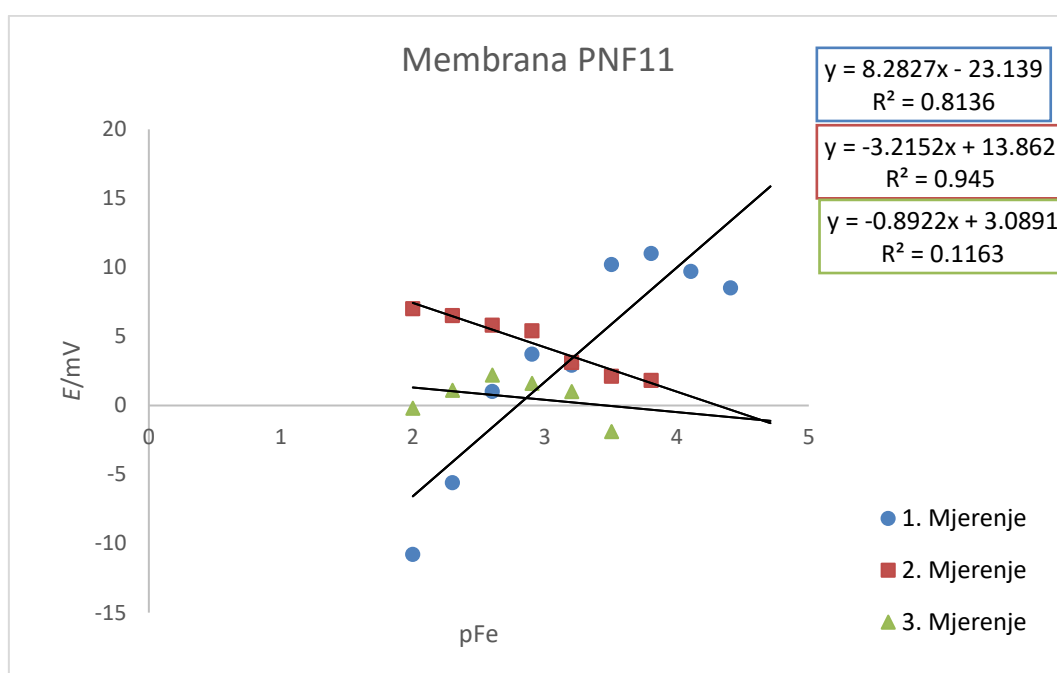
Graf 1. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF10 pri  $\text{pH} = 1$

2) Testiranje odziva membrane PNF11 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH}=1$

Prikazani su rezultati testiranja membrane PNF11 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 1$ . Tablica 2. i graf 2. predočuju jako loše rezultate. Može se primjetiti da je u drugom mjerenju korelacijski faktor iznosa 0,945 blizu zadovoljavajućeg.

Tablica 2. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 1$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	-10,8	9	7	44	-0,2	23
0,005	2,301	-5,6	40	6,5	12	1,1	13
0,0025	2,602	1	50	5,8	18	2,2	14
0,00125	2,90309	3,7	22	5,4	18	1,6	51
0,000625	3,20412	2,9	47	3,1	46	1	113
0,0003125	3,50515	10,2	38	2,1	22	-1,9	25
0,00015625	3,80618	11	52	1,8	25		
0,000078125	4,10720	9,7	26				
0,000039063	4,40824	8,5	21				



Graf 2. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF11 pri  $\text{pH} = 1$

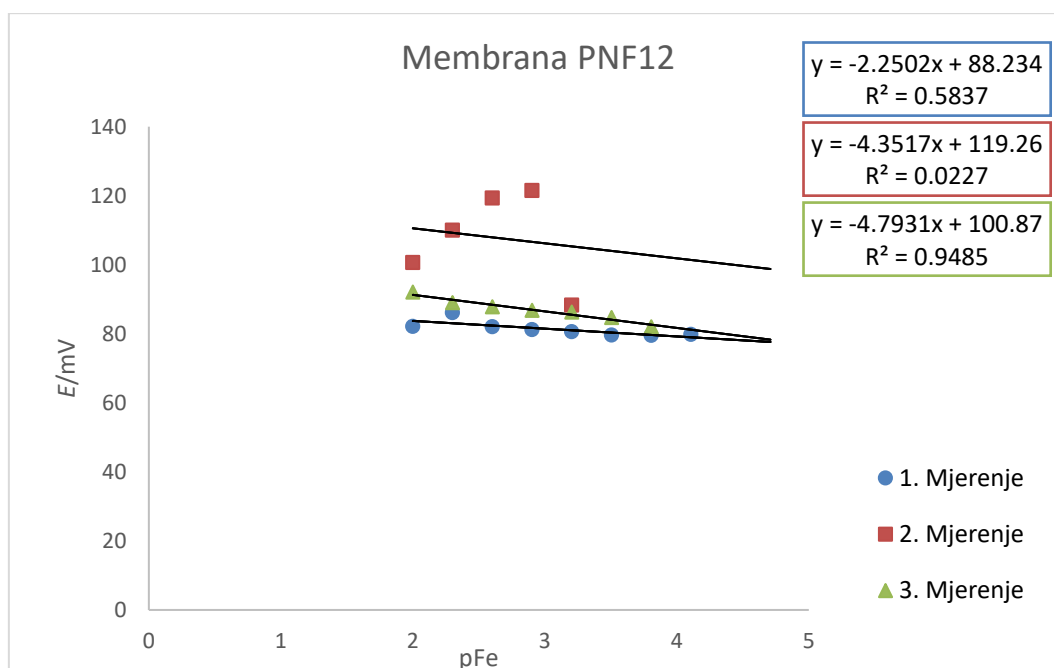


3) Testiranje odziva membrane PNF12 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 1$

Prikazani su rezultati testiranja membrane PNF12 na odziv željezovih (III) kationa pri  $\text{pH} = 1$ . Tablica 3. i graf 3. prikazuju dobivene rezultate koji nisu zadovoljavajući. Faktor korelacije u trećem mjerenju iznosi  $R = 0,9485$  što nije loše, no nagib pravca koji iznosi  $-4,7931$  nije zadovoljavajuć. Da je nagib pravca bio blizu  $-19,7$ , to bi bio dobar rezultat.

Tablica 3. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 1$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	82,1	477	100,6	261	92,1	94
0,005	2,301	86,1	762	110	45	89	115
0,0025	2,602	82	73	119,3	430	87,8	45
0,00125	2,90309	81,2	50	121,5	96	86,8	50
0,000625	3,20412	80,6	50	88,3	523	86,3	38
0,0003125	3,50515	79,6	35			84,7	41
0,00015625	3,80618	79,5	14			82	110
0,000078125	4,10720	79,8	15				



Graf 3. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF12 pri  $\text{pH} = 1$

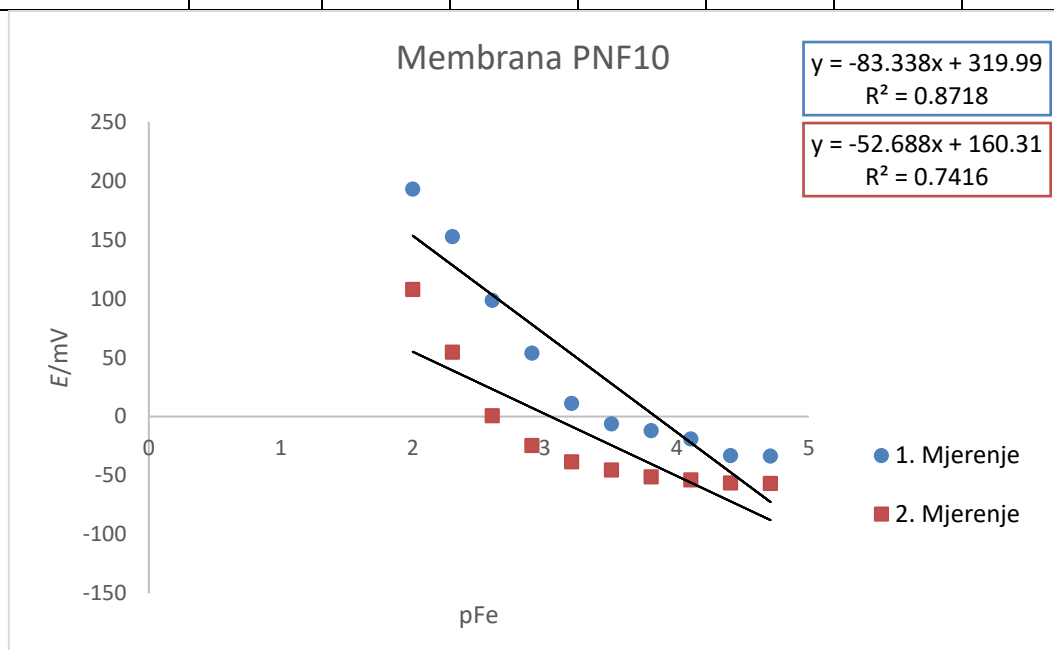
### 3.2. Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije Fe<sup>3+</sup> iona pri pH = 1,5

- 1) Testiranje odziva membrane PNF10 na promjenu koncentracije Fe<sup>3+</sup> iona pri pH = 1,5

U tablici 4. i grafu 4. su prikazani rezultati testiranja membrane PNF10 na odziv željezovih(III) kationa pri pH = 1,5. Rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 4. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 1,5

[Fe <sup>3+</sup> ]	pFe	E <sub>1</sub> /mV	t <sub>1</sub> /s	E <sub>2</sub> / mV	t <sub>2</sub> /s	E <sub>3</sub> /mV	t <sub>3</sub> /s
0,01	2	192,8	687	107,7	621	/	/
0,005	2,301	152,5	335	54,5	755	/	/
0,0025	2,602	98,4	292	0,6	870	/	/
0,00125	2,90309	53,7	484	-24,7	324	/	/
0,000625	3,20412	11	405	-38,5	128	/	/
0,0003125	3,50515	-6,3	165	-45,5	54	/	/
0,00015625	3,80618	-12	89	-51,3	131	/	/
0,000078125	4,10720	-19,1	105	-53,9	77	/	/
0,000039063	4,40824	-33,2	64	-56,4	82	/	/
0,000019531	4,70927	-33,6	17	-56,9	15	/	/



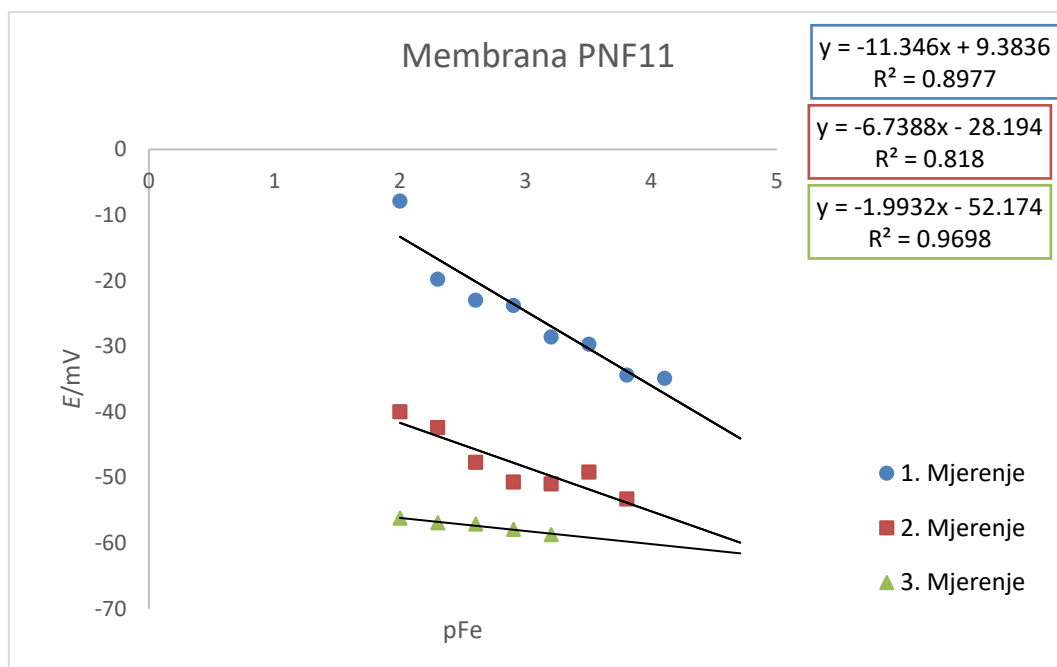
Graf 4. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF10 pri pH = 1,5

1) Testiranje odziva membrane PNF11 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 1,5$

U tablici 5. i grafu 5. su prikazani rezultati testiranja membrane PNF11 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 1,5$ . Kod svih pravaca se može vidjeti dobar faktor korelacije, no nagibi pravaca nisu dobri.

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

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	-7,9	93	-40	52	-56,2	20
0,005	2,30103	-19,8	95	-42,4	24	-56,9	13
0,0025	2,60206	-23	35	-47,7	376	-57,1	62
0,00125	2,90309	-23,8	27	-50,7	35	-57,9	92
0,000625	3,20412	-28,6	116	-51	19	-58,7	21
0,0003125	3,50515	-29,7	30	-49,2	23		
0,00015625	3,80618	-34,4	73	-53,3	123		
0,000078125	4,10720	-34,9	21				



Graf 5. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF11 pri  $\text{pH} = 1,5$

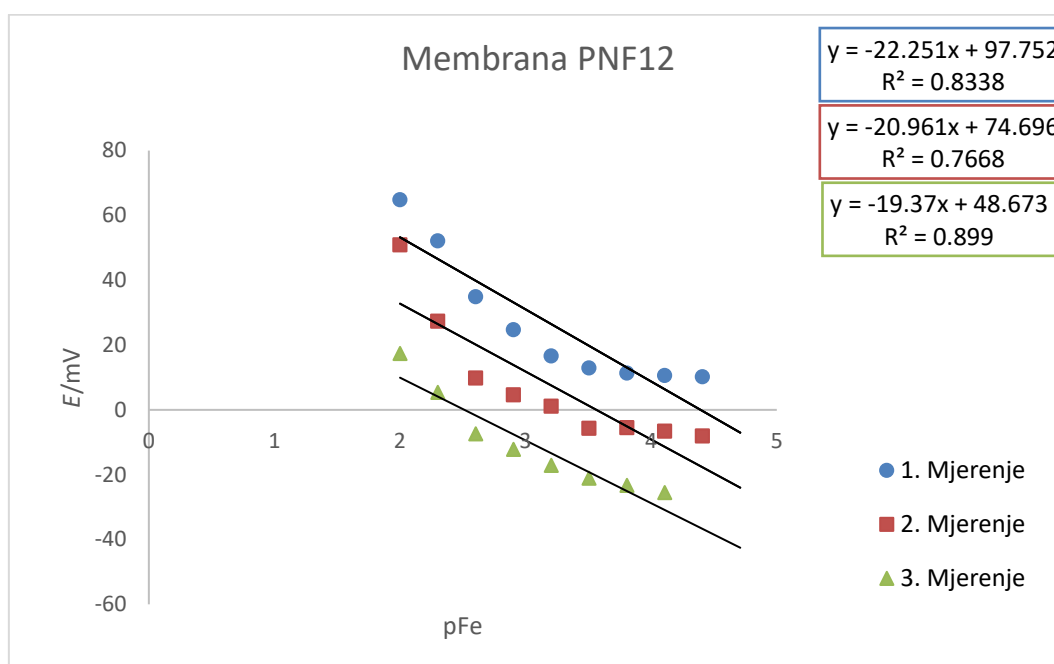


2) Testiranje odziva membrane PNF12 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 1,5$

Prikazani rezultati testiranja membrane PNF12 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 1,5$  u tablici 6. i grafu 6. nisu loši kao prethodni. Nagibi pravaca su vrlo blizu priželjkivanog, no faktori korelacije bi morali biti približno  $R = 1$ . 3. mjerenje je pokazalo vrlo dobre rezultate jer je nagib pravca  $-19,37$ . Trebalo bi poraditi na sastavu ove membrane ili ponoviti mjerenja s istom.

Tablica 6. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 1,5$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	64,8	1317	50,9	728	17,4	224
0,005	2,301	52,1	150	27,3	251	5,4	124
0,0025	2,602	34,9	202	9,8	29	-7,4	178
0,00125	2,90309	24,7	118	4,6	75	-12,2	61
0,000625	3,20412	16,6	201	1,1	70	-17,1	83
0,0003125	3,50515	12,9	100	-5,7	38	-21,1	31
0,00015625	3,80618	11,3	50	-5,5	31	-23,3	13
0,000078125	4,10720	10,6	20	-6,6	30	-25,5	65
0,000039063	4,40824	10,2	12	-8,1	23	-21,6	71



Graf 6. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF12 pri  $\text{pH} = 1,5$

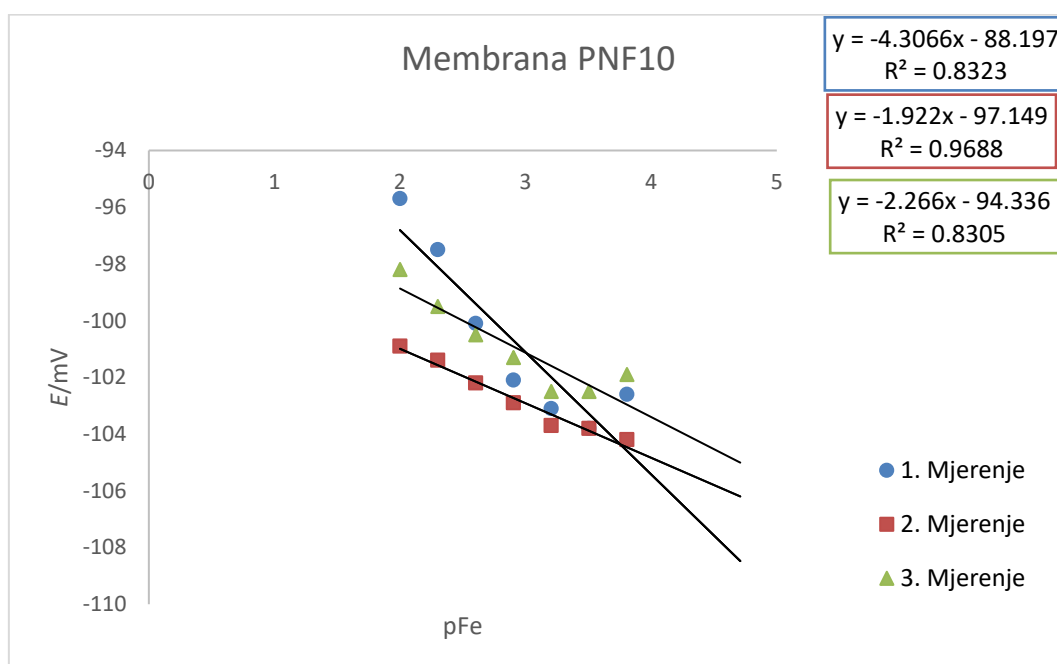
### 3.3. Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri $\text{pH} = 3$

1) Testiranje odziva membrane PNF10 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 3$

Rezultati testiranja membrane PNF10 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH}=3$  prikazani su u tablici 7. i grafu 7. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 7. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 3$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	-95,7	429	-100,9	13	-98,2	47
0,005	2,301	-97,5	24	-101,4	17	-99,5	13
0,0025	2,602	-100,1	15	-102,2	22	-100,5	13
0,00125	2,90309	-102,1	13	-102,9	13	-101,3	22
0,000625	3,20412	-103,1	13	-103,7	33	-102,5	39
0,0003125	3,50515	-103,8	12	-103,8	14	-102,5	7
0,00015625	3,80618	-102,6	23	-104,2	13	-101,9	12



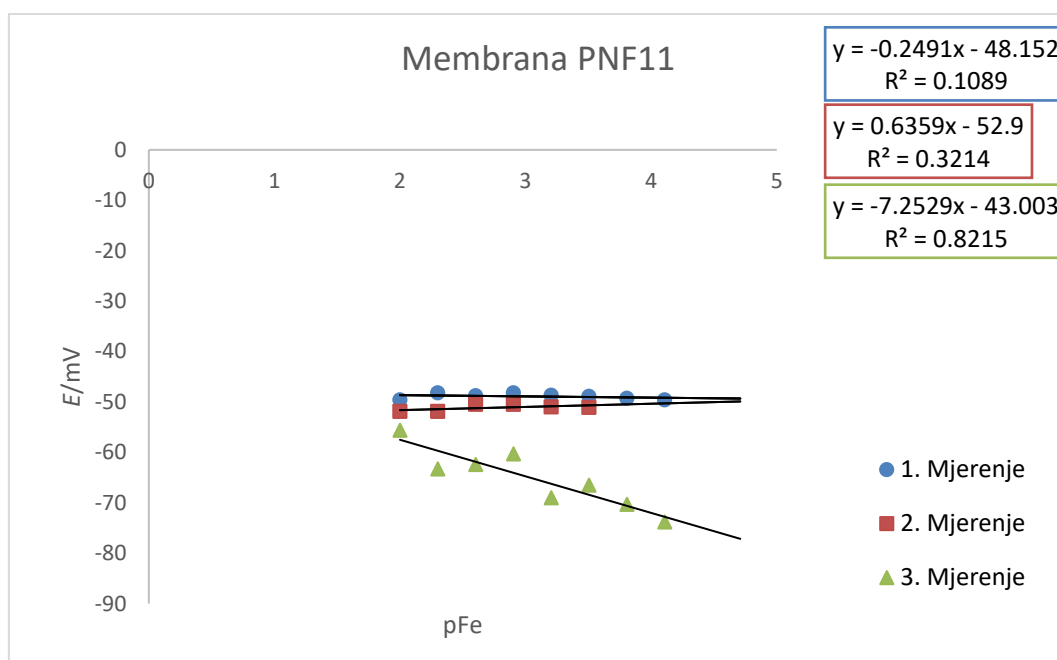
Graf 7. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF10 pri  $\text{pH} = 3$

2) Testiranje odziva membrane PNF11 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 3$

Rezultati testiranja membrane PNF10 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 3$  prikazani su u tablici 8. i grafu 8. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 8. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 3$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	-49,6	351	-51,9	30	-55,6	13
0,005	2,301	-48,2	13	-51,9	19	-63,3	62
0,0025	2,602	-48,8	25	-50,5	13	-62,4	23
0,00125	2,90309	-48,2	17	-50,5	8	-60,3	104
0,000625	3,20412	-48,7	20	-51	19	-69	116
0,0003125	3,50515	-48,9	12	-51,1	66	-66,5	23
0,00015625	3,80618	-49,3	12			-70,3	56
0,000078125	4,10720	-49,6	11			-73,8	35



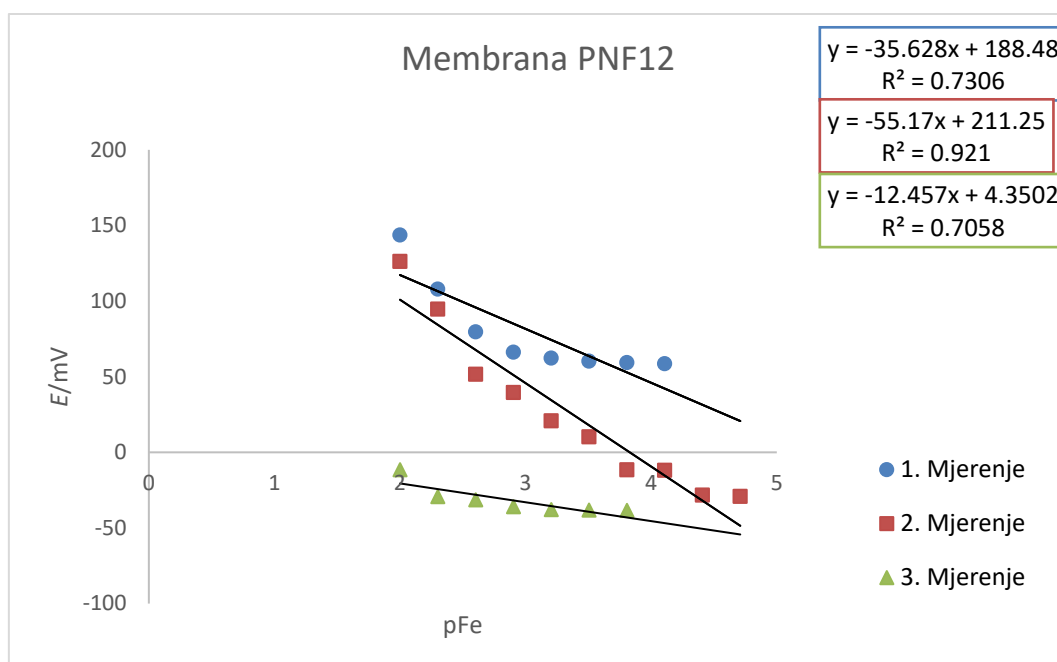
Graf 8. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF11 pri  $\text{pH} = 3$

3) Testiranje odziva membrane PNF12 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 3$

Rezultati testiranja membrane PNF12 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 3$  prikazani su u tablici 9. i grafu 9. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 9. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 3$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	143,6	463	126,2	393	-11,5	198
0,005	2,301	107,9	314	94,6	397	-29,3	152
0,0025	2,602	79,6	240	51,5	645	-31,4	48
0,00125	2,90309	66,2	203	39,5	55	-36	29
0,000625	3,20412	62,2	82	20,8	135	-37,9	48
0,0003125	3,50515	60,2	72	10,2	157	-38,2	12
0,00015625	3,80618	59,3	26	-11,6	27	-38,4	12
0,000078125	4,10720	58,5	30	-12	13		
0,000039063	4,40824			-28,3	120		
0,000019531	4,70927			-29,2	24		



Graf 9. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF12 pri  $\text{pH} = 3$

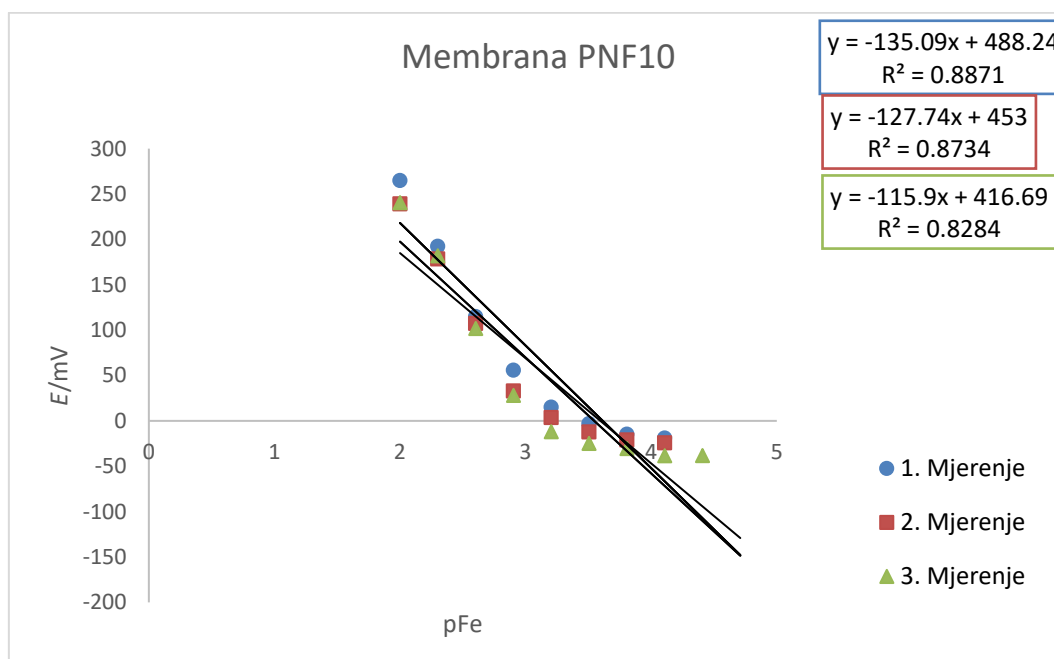
### 3.4. Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri pH = 4

1) Testiranje odziva membrane PNF10 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri pH = 4

Rezultati testiranja membrane PNF10 na odziv željezovih(III) kationa pri pH=4 prikazani su u tablici 10. i grafu 10. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 10. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	264,8	547	239,1	288	240,4	982
0,005	2,301	192,2	442	178,4	56	181,9	47
0,0025	2,602	114,9	278	107,3	179	101,8	438
0,00125	2,90309	55,8	99	32,9	366	28,1	386
0,000625	3,20412	15	73	3,6	95	-12	277
0,0003125	3,50515	-3,1	52	-12,3	102	-24,9	53
0,00015625	3,80618	-14,7	86	-21,1	152	-30,5	61
0,000078125	4,10720	-19	56	-24,4	67	-38,4	10
0,000039063	4,40824					-38,3	29



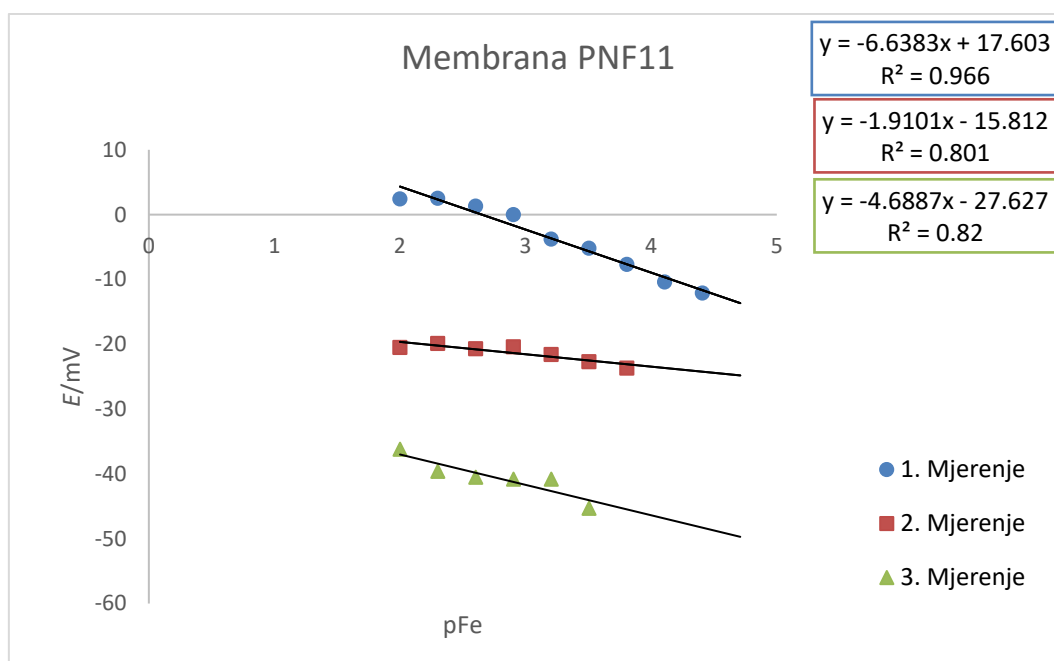
Graf 10. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF10 pri pH = 4

2) Testiranje odziva membrane PNF11 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 4$

Rezultati testiranja membrane PNF11 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 4$  prikazani su u tablici 11. i grafu 11. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 11. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	2,4	84	-20,5	57	-36,2	237
0,005	2,301	2,5	69	-19,9	18	-39,6	43
0,0025	2,602	1,3	13	-20,7	66	-40,5	13
0,00125	2,90309	0	83	-20,4	22	-40,8	276
0,000625	3,20412	-3,8	67	-21,6	12	-40,8	91
0,0003125	3,50515	-5,2	23	-22,7	13	-45,3	127
0,00015625	3,80618	-7,7	51	-23,7	22		
0,000078125	4,10720	-10,4	125				
0,000039063	4,40824	-12,1	34				



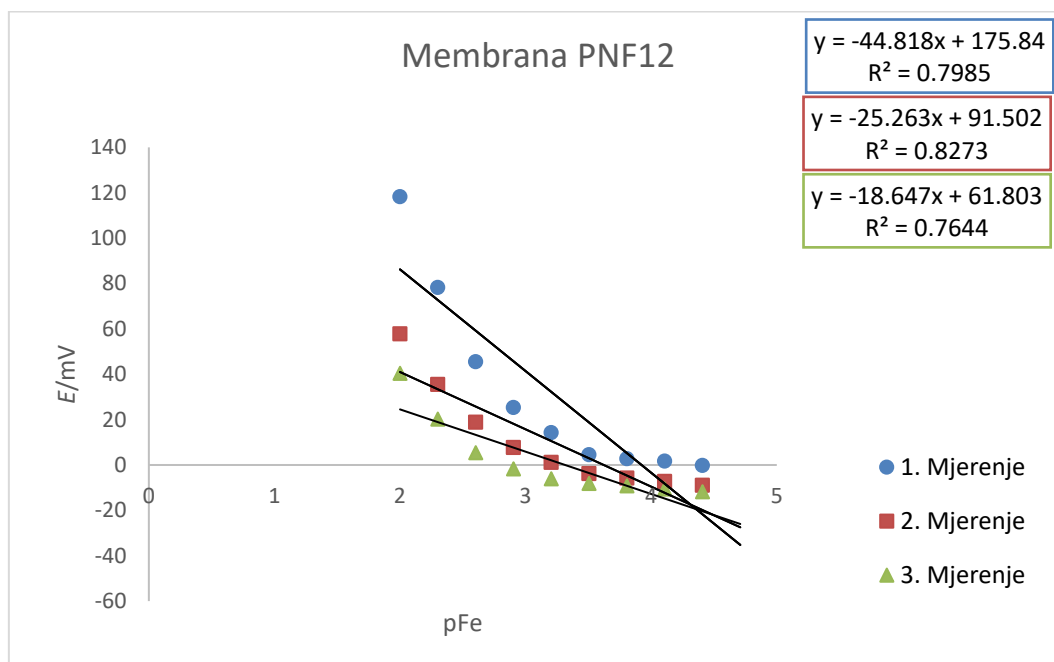
Graf 11. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF11 pri  $\text{pH} = 4$

3) Testiranje odziva membrane PNF12 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 4$

Rezultati testiranja membrane PNF12 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 4$  prikazani su u tablici 12. i grafu 12. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući, osim trećeg mjerenja koje ima približnu vrijednost nagiba pravca koja se treba postići, no faktor korelacije nije zadovoljavajući.

Tablica 12. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	118,2	2347	57,8	371	40,4	379
0,005	2,301	78,2	139	35,5	217	20,2	228
0,0025	2,602	45,5	161	18,8	183	5,4	112
0,00125	2,90309	25,3	180	7,7	136	-1,7	87
0,000625	3,20412	14,2	237	1,1	129	-6,1	31
0,0003125	3,50515	4,5	21	-3,8	25	-8,1	15
0,00015625	3,80618	2,7	21	-5,8	22	-9,2	27
0,000078125	4,10720	1,7	30	-7,3	35	-10,6	45
0,000039063	4,40824	-0,2	37	-9	59	-11,8	42



Graf 12. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF12 pri  $\text{pH} = 4$

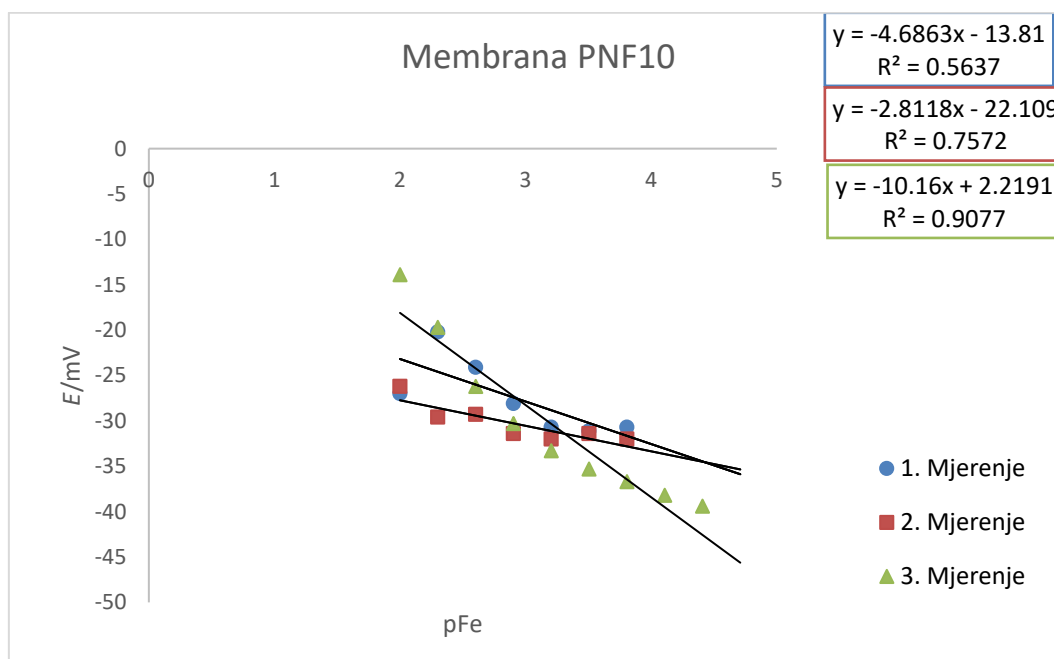
### 3.5. Testiranje odziva membrana na promjenu koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ iona pri pH = 5

1) Testiranje odziva membrane PNF10 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri pH = 5

Rezultati testiranja membrane PNF10 na odziv željezovih(III) kationa pri pH = 5 prikazani su u tablici 13. i grafu 13. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 13. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 5

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	-27	17	-26,2	12	-13,9	111
0,005	2,301	-20,2	85	-29,6	30	-19,7	85
0,0025	2,602	-24,1	27	-29,3	12	-26,2	106
0,00125	2,90309	-28,1	41	-31,4	53	-30,3	76
0,000625	3,20412	-30,7	28	-32	13	-33,3	66
0,0003125	3,50515	-31,1	12	-31,4	12	-35,3	48
0,00015625	3,80618	-30,7	12	-32	22	-36,7	17
0,000078125	4,10720					-38,2	44
0,000039063	4,40824					-39,4	25



Graf 13. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF10 pri pH = 5

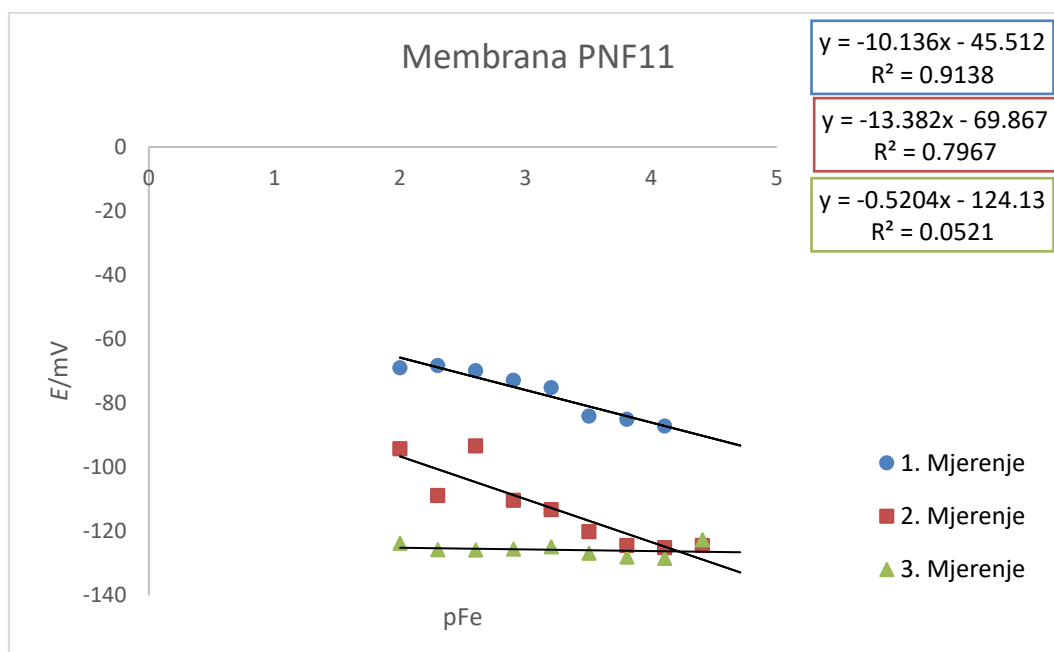


2) Testiranje odziva membrane PNF11 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 5$

Rezultati testiranja membrane PNF11 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 5$  prikazani su u tablici 14. i grafu 14. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 14. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 5$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	-69	27	-94,3	153	-123,8	55
0,005	2,301	-68,3	12	-108,9	159	-125,8	31
0,0025	2,602	-69,9	13	-93,4	134	-125,9	27
0,00125	2,90309	-72,9	60	-110,4	119	-125,6	15
0,000625	3,20412	-75,2	50	-113,3	375	-124,9	30
0,0003125	3,50515	-84,1	28	-120,2	115	-126,9	16
0,00015625	3,80618	-85,1	13	-124,5	13	-128,1	13
0,000078125	4,10720	-87,2	13	-125,2	28	-128,5	25
0,000039063	4,40824			-124,5	12	-122,7	66



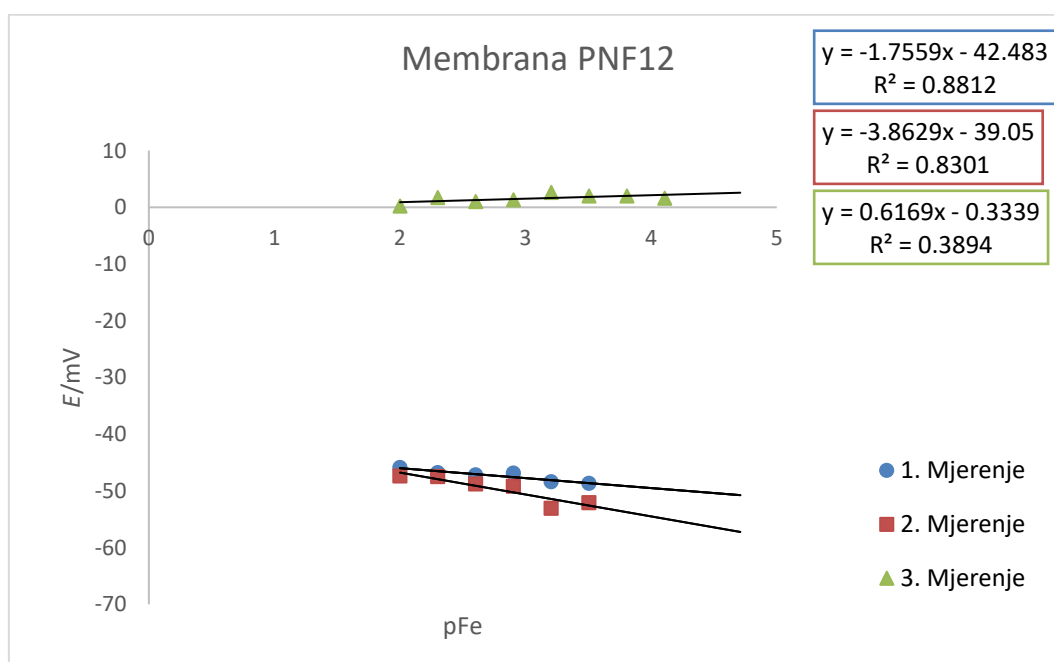
Graf 14. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF11 pri  $\text{pH} = 5$

3) Testiranje odziva membrane PNF12 na promjenu koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri  $\text{pH} = 5$

Rezultati testiranja membrane PNF12 na odziv željezovih(III) kationa pri  $\text{pH} = 5$  prikazani su u tablici 15. i grafu 15. Dobiveni rezultati nisu zadovoljavajući.

Tablica 15. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 5$

$[\text{Fe}^{3+}]$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$t_1/\text{s}$	$E_2/\text{mV}$	$t_2/\text{s}$	$E_3/\text{mV}$	$t_3/\text{s}$
0,01	2	-45,9	39	-47,4	22	0,2	69
0,005	2,301	-46,8	12	-47,5	12	1,7	21
0,0025	2,602	-47,2	13	-48,8	13	1	18
0,00125	2,90309	-46,9	34	-49,2	15	1,3	12
0,000625	3,20412	-48,4	28	-53,1	13	2,6	21
0,0003125	3,50515	-48,7	14	-52,1	16	2	29
0,00015625	3,80618					2	12
0,000078125	4,10720					1,6	12



Graf 15. Prikaz odziva željezovih(III) kationa na membrani PNF12 pri  $\text{pH} = 5$

#### **4. RASPRAVA**

Svako analitičko, pa tako i potenciometrijsko mjerenje zahtijeva preciznost. Rezultati moraju biti vjerodostojni, poželjan je brz odziv, a točnost i pouzdanost rezultata mjerenja je obavezna.

U ovom radu se potenciometrijski određivao odziv na željezove(III) katione upotrebom ion-selektivne elektrode laboratorijske izrade. Potenciometrija kao jedna od temeljnih analitičkih metoda je bila dobar izbor za ovu vrstu određivanja obzirom na visoku točnost i osjetljivost. Posebna prednost naspram ostalih metoda je njena jednostavnost, brzina i prihvatljiva cijena. Još jedna prednost, isto jako bitna je što je potenciometrijska metoda mjerenja neinvazivna, tj. analit se ne uništava i ne mijenja se sami sastav otopine pa se otopina koja se određivala može ponovno koristiti.

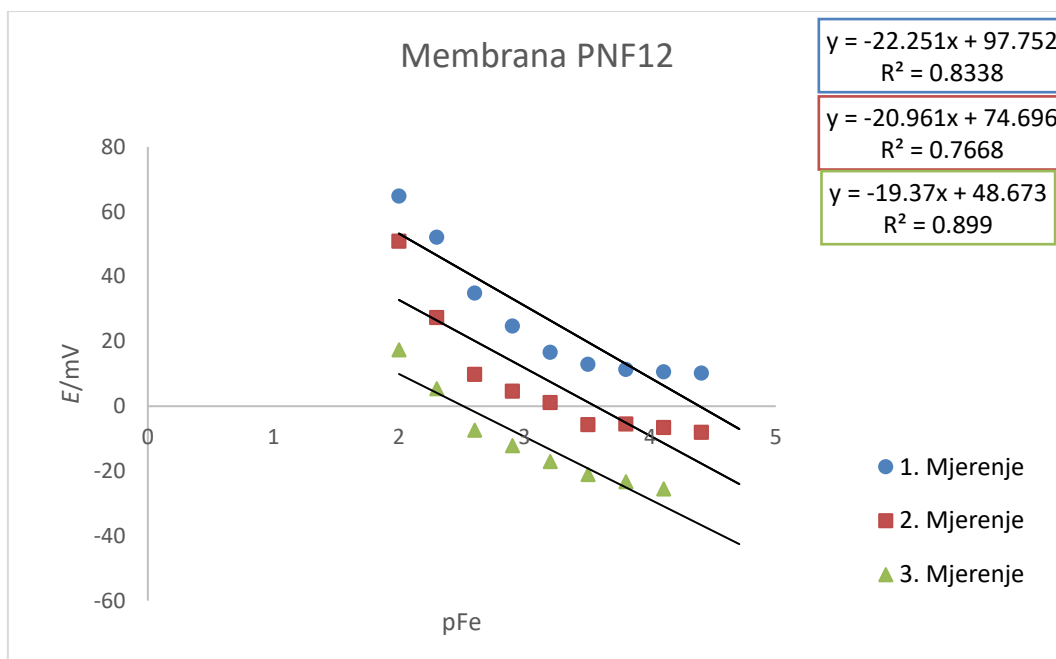
Željezovi kationi se mogu određivati i putem atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS), no potenciometrija je bila daleko prikladnija. AAS je destruktivna metoda, zahtjevnija i cjenovno manje prihvatljiva od potenciometrijske metode. Bitan nedostatak je što se ne mogu određivati nemetali, a vrlo često nije dovoljno osjetljiva.

Inovacija u potenciometrijskim mjerenjima je svakako u radu korištena ion-selektivna elektroda laboratorijske izvedbe. Njen izgled je opisan i slikovito prikazan u eksperimentalnom dijelu. Membrana na tijelu elektrode je čvrsto fiksirana što je čini sigurnijom tokom mjerenja, vjerojatnost mehaničkog uništavanja je minimalna. Sve navedeno je dovoljan razlog upotrebe nove ion-selektivne elektrode.

Dobiveni rezultati testiranja membrana PNF10, PNF11 i PNF12 pri pH vrijednostima 1, 1.5, 3, 4 i 5 nisu u skladu s očekivanim vrijednostima.

Priželjkivani nagib pravca iznosi -19,7, a faktor korelacije  $R = 1$ . Te vrijednosti ni pri jednoj pH vrijednosti nisu postignute. Pri  $pH = 1$  su dobivena velika odstupanja, a najpribližnja vrijednost je bila u drugom mjerenju za membranu PNF10 i iznosila je -14,565 za nagib pravca, a faktor korelacije je iznosio 0,8819, ali ni to nije zadovoljavajuće.

Pri  $pH = 1,5$  za membranu PNF12 dobivene vrijednosti prikazane su na priloženom grafu 16. Vide se manja odstupanja od željenog nagiba pravca za razliku od ostalih membrana. U trećem mjerenju su postignuti dobri rezultati uz nagib pravca u iznosu -19,37 što je najbliže idealnom, ali faktor korelacije ni u ovom mjernju nije zadovoljavajuć.



Graf 16. Prikaz dobivenih rezultata testiranja membrane PNF12 pri pH = 1,5

Ostale dobivene vrijednosti testiranja membrana na promjenu koncentracije željezovih(III) kationa za pH = 3,4 i 5 su loše. Jedini približni željeni rezultati su dobiveni s membranom PNF12 pri pH = 4, no samo pri drugom mjerenju, radi se o nagibu pravca s iznosom -18,647 i lošim korelacijskim faktorom od 0,7644. Ista membrana pri ostala dva mjerenja nije pokazala sličan rezultat.

Korištene membrane nisu prikladne za aktivno korištenje u analitičkom laboratoriju za potenciometrijsko mjerenje odziva na promjenu koncentracije željezovih(III) kationa. Membrana PNF12 pri pH = 1,5 bi se još trebala dodatno razmotriti jer su dobivene približne vrijednosti koje su se priželjkivale pa je moguće da bi uz male preinake ovo bila dobra membrana za testiranje odziva prema željezovim(III) kationima.

Potrebno je utvrditi je li prah za membrane bio dovoljno homogeniziran, a isto tako moguće je da je došlo do interferencije s drugim ionskim vrstama u otopini.

## **5. ZAKLJUČAK**

Na osnovu provedenog mjerenja može se zaključiti:

- Testirane membrane ne pokazuju prihvatljiv odziv na  $\text{Fe}^{3+}$  ione pri pH vrijednostima: 1, 1.5, 3, 4, 5.
- Nanočestice getita nisu pogodno utjecale na odziv membrana, postoji mogućnost negativnog učinka
- Potrebno je izvesti preinake u sastavu membrana za daljna eksperimentalna mjerenja.

## 6. LITERATURA

1. *A. Paut, A. Prkić, I. Mitar, P. Bošković, D. Jozić, M. Jakić, T. Vukušić,* Potentiometric Response of Solid-State Sensors Based on Ferric Phosphate for Iron(III) Determination
2. *Bakker, E., & Pretsch, E.,* Potentiometric sensors for trace-level analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2002.
3. *A. Hulanicki, S. Glab and F. Ingman:* Chemical sensors: definitions and classification, 1991.
4. *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers , Peter Gründler ,* Springer, New York, 2007.
5. *D. Wencel, T. Abel, C. McDonagh:* Optical chemical pH sensors, 2014.
6. *D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler,* Osnove analitičke kemije, Školska knjiga Zagreb, 1999.
7. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektrokemija> (17.8.2021.)
8. *I. Filipović, S.Lipanović:* Opća i anorganska kemija I. dio, Školska knjiga Zagreb, 1995.
9. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak> (17.8.2021.)
10. *I. Piljac :* Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Mediaprint, Zagreb, 2010.
11. *N. Štavlić,* Ispitivanje odziva potenciometrijskih senzora za sulfatne ione, Završni rad, Split, 2018.
12. <https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/elektrokemija2.pdf> (19.8.2021.)
13. [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (19.8.2021.)
14. *A. Prkić,* Doktorska disertacija, 2013.
15. *M. Metikos-Huković:* Elektrokemija, interni udžbenik, Zagreb, 2000.
16. *D. Harvey,* Modern analytical chemistry, London, 2000.
17. *Anatolii A. Belyustin:*The centenary of glass electrode: from Max Cremerto F. G. K. Baucke
18. *Španović.F :* Biosenzori, završni rad, Osijek, 2018.
19. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=standardna+vodikova+elektroda> (9.9.2021.)
20. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kalomel+elektroda>(9.9.2021.)
21. Official Journal of the European Union: COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial
22. *Li, X., Xu, H., Chen, Z.S., Chen, G.,:* Biosynthesis of Nanoparticles by Microorganisms and Their Applications, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2011 (2011)



23. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar> (9.9.2021.)
24. *M. Lučić-Lavčević* : Predavanja iz kvantne kemije
25. *M. Hranjc.*, Sinteze potpomognute mikrovalovima – nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
26. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2015.00048/full> (11.9.2021.)
27. *I. Filipović, S. Lipanović*: Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga Zagreb, 1995.
28. *J. F. Zilva, P.R. Pannall* : Klinička kemija u dijagnostici i terapiji, Školska knjiga Zagreb, 1979.
29. <https://bs.wikipedia.org/wiki/Hem> (11.9.2021.)
30. *J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L.Stryer* : Biokemija, Zagreb, 2013.