Ispitivanje odziva membrana na bazi NiS:Ag2S:PTFE=1:1:2 s dodatkom nanočestica hematita i aluminija

Dujmović, Jana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:167:868988

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $NiS:Ag_2S:PTFE = 1:1:2$ S DODATKOM NANOČESTICA HEMATITA I ALUMINIJA

ZAVRŠNI RAD

JANA DUJMOVIĆ

Matični broj: 424

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $NiS:Ag_2S:PTFE = 1:1:2$ S DODATKOM NANOČESTICA HEMATITA I ALUMINIJA

ZAVRŠNI RAD

JANA DUJMOVIĆ

Matični broj: 424

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY

TESTING MEMBRANE RESPONSE BASED ON $NiS:Ag_2S:PTFE = 1:1:2$ WITH THE ADDITION OF HEMATITE AND ALUMINIUM NANOPARTICLES

BACHELOR THESIS

JANA DUJMOVIĆ

Parent number: 424

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Prediplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

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

Mentor: prof. dr. sc. Josipa Giljanović

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI NiS: Ag2S :PTFE = 1 : 2 : 2

Jana Dujmović, 424

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

Ključne riječi: potenciometrija, ion-selektivne membrane, niklov(II) ion, nanočestice

Rad sadrži: 47 stranica, 16 slika, 6 tablica, 16 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 27. rujna 2022.

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

Undergraduate study in Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.25.

Mentor: Josipa Giljanović, PhD, prof.

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI NiS: Ag2S :PTFE = 1 : 2 : 2

Jana Dujmović, 424

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

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

Thesis contains: 47 pages, 16 figures, 6 tables, 16 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: September 27th, 2022.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Josipe Giljanović, te uz nadzor Lucije Guć, mag. chem. u razdoblju veljače do svibnja 2022. godine.

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

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Josipi Giljanović, te Luciji Guć, mag. chem. na pruženoj pomoći, savjetima i podršci prilikom izrade eksperimentalnog rada.

Posebno hvala mojoj obitelji koja mi je pružala podršku tijekom cijelog školovanja i uvijek vjerovala u mene.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada je ispitivanje odziva membrana ionsko-selektivnih elektroda na niklove(II) ione te utvrđivanje moguće praktične primjene pri pH=1 i pH=2.

Odzivi su mjereni potenciometrijski na trinaest membrana s niklovim(II) sulfidom, srebrovim sulfidom i teflonom kao nosačem te sa dodatkom nanočestica željezovih i aluminijevih oksida u različitim postotcima. Na temelju izmjerenih potencijala konstruirani su grafovi odziva membrana koje su se pokazale uspješnima.

SAŽETAK

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

SUMMARY

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

SADRŽAJ

UVOD 1
1.OPĆI DIO 2
1.1. Potenciometrija 3
1.1.1. Referentna elektroda srebro/srebrov klorid 3
1.1.2. Dvospojna referentna elektroda 4
1.1.3. Ionsko-selektivne elektrode 5
1.2. Željezovi oksidi 6
1.2.1. Karakterizacija najvažnijih željezovih oksida 6
1.3. Aluminijevi oksidi 9
1.3.1. Karakterizacija najvažnijih aluminijevih oksida 9
1.4. Nanočestice 11
1.4.1. Načestice u potenciometriji 11
1.5. Instrumentne metode karakterizacije praškastih materijala korištenih za pripremu membrana 12
1.5.1 Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF) 12
2. EKSPERIMENTALNI DIO 14
2.1. Oprema i reagensi 15
2.2. Priprava membrana 15
2.2.1 Taloženje nikovog sulfida, NiS 15
2.2.2. Vaganje i homogenizacija membrana 18
2.3. Priprava otopina za testiranje 20
2.3.1. Otopina perklorne kiseline, pH=1 20
2.3.2. 0,01 M otopina klorovodične kiseline, pH=2 20
2.3.3. Otopina niklovog sulfata 20
2.4. Ispitivanje membrana 21
3. REZULTATI I RASPRAVA 22
3.1. XRF analiza taloga NiS 23
3.2. Membrane testirane pri pH=1 i pH=2 25
3.3. Membrane sa dodatkom nanočestica hematita testirane pri pH=1 26
3.4. Membrane sa dodatkom nanočestica aluminijeva oksida testirane pri pH=1 28
4.ZAKLJUČAK 31
LITERATURA 33

UVOD

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

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

1.OPĆI DIO

1.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između referentne i indikatorske elektrode u otopini elektrolita. Uređaj kojim se provodi mjerenje potencijala naziva se potenciometar. Referentna elektroda je polučlanak čiji potencijal ne ovisi o koncentraciji analita, kao ni o koncentraciji drugih iona u otopini. Kao referentna elektroda najčešće se koristi standardna vodikova elektroda na temelju koje se određuje potencijal ostalih elektroda i iznosi 0,000 V. Zbog složenije izvedbe standardne vodikove elektrode, sve je češća primjena kalomelove i srebro/srebrov klorid elektroda kao referentnih elektroda. Potencijal indikatorske elektrode, za razliku od referentne, nije konstantan već ovisi o koncentraciji analita i drugih vrsta prisutnih u otopini. Apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka nije moguće odrediti eksperimentalno već se određuju naponi članaka.[2] Elektrokemijski članak sastoji se od dvaju vodiča uronjenih u otopinu elektrolita. Kako bi se odredila razlika potencijala između elektroda, one moraju biti spojene elektrolitskim mostom. Elektrolitski most ima dvojaku ulogu, on prenosi elektrone te sprječava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi.[2]

1.1.1. Referentna elektroda srebro/srebrov klorid

Elektroda srebro/srebrov klorid prikazana na Slika 1, jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda zbog svoje jednostavnosti, stabilnosti, niske cijene i neotrovnosti. Sastoji se od srebrene žice presvučene tankim slojem srebrova klorida. Srebrena žica je uronjena u zasićenu otopinu srebrovog klorida i kalijevog klorida poznate koncentracije. Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid također je temperaturno i koncentracijski ovisan, a pri temperaturi od 25°C u zasićenoj otopini srebrovog klorida iznosi 0,199 V. Posebna izvedba elektrode srebro/srebrov klorid naziva se dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode, DJRE) [1]

Ag|AgCl(zas.),KCl(zas.)

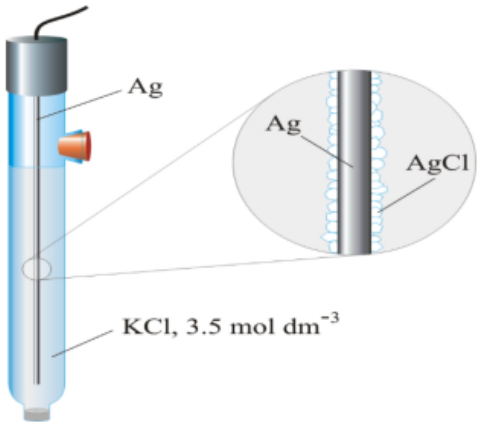
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

AgCl(s) + e− ⇆ Ag(s) + Cl^-

A potencijal se može prikazati:

$E = E^0 - RT\ F \ln a\mathrm{Ag(s)} \times a\mathrm{Cl}- \ a\mathrm{AgCl}$

$E = E^0 - 0{,}0592 \ln a_{Cl-}$[1]



Slika 1. Prikaz srebro/srebro klorid elektrode[1]

1.1.2. Dvospojna referentna elektroda

U današnje vrijeme, često se koristi dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode) prikazana na Slici 2, posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode. Kod ovakve izvedbe elektrode u unutrašnjem dijelu se nalazi ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida (AgCl), a s vanjskom otopinom je povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit. Elektrolit koji se nalazi u vanjskoj cijevi je u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta koji omogućava neometan prolaz struje između dva polučlanka. Kontaminacija unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane je spriječena postojanjem solnog mosta, između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine.[3]

Slika 2. Dvospojna referentna elektroda[3]

1.1.3. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su elektrokemijski senzori koji potenciometrijski određuju površinu aktivnih tvari. Mjerenje potencijala se provodi u elektrokemijskoj motornoj ćeliji, koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: referentne elektrode i ion-selektivne elektrode (Slika 3). Najvažnija komponenta potenciometrijskih senzora je selektivna membrana, koja specifično prepoznaje određenu vrstu iona.

Prema sastavu membrane, razlikujemo dvije vrste ionsko-selektivnih elektroda:

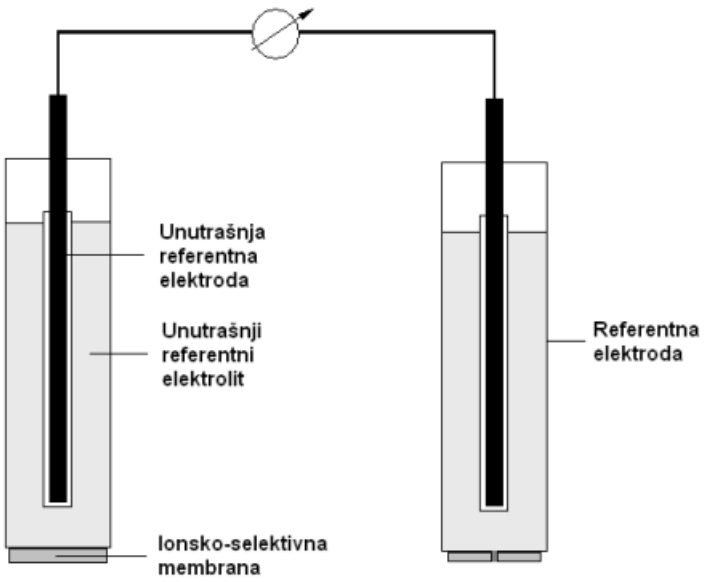
- elektrode s čvrstom kristalnom membranom i
- elektrode s nekristalnom (polimernom) membranom.

Elektrode s kristalnom membranom su elektrode čije se membrane sastoje od kristaličnih tvari, kao što su teško topive soli metala. Elektrode s nekristalnom membranom u membrani sadrže aktivnu tvar koja ima sposobnost izmjene iona.

ISE se vrlo često primjenjuju u laboratorijima zbog svojih dobrih karakteristika, kao što su :

- brz odziv,
- rad kroz duži period,
- vrlo mala analiza se koristi tijekom mjerenja,
- niska granica detekcije,
- niska cijena.

Iako ISE imaju mnogo prednosti, ograničena selektivnost je prisutna kao mana ionsko-selektivne elektrode.[4]



Slika 3. Elektrokemijska motorna ćelija s ionsko-selektivnom elektrodom[4]

1.2. Željezovi oksidi

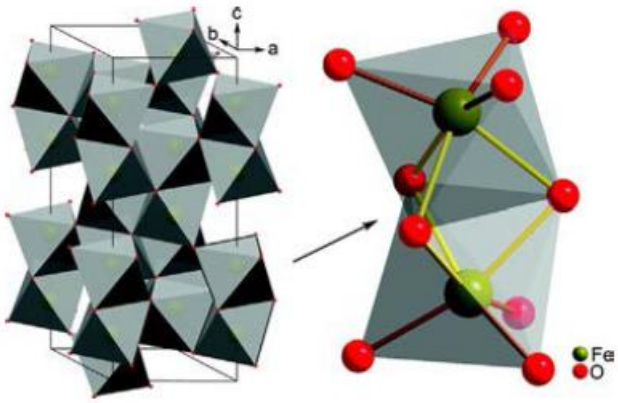
Željezov oksid je zajednički naziv za spojeve željeza koji su oksidi, hidroksidi ili oksihidroksidi. Vrlo su rašireni u prirodi i zbog svojih specifičnih svojstava imaju važnu ulogu u prirodnim procesima i široku primjenu u ljudskoj djelatnosti. Pronalazimo ih u različitim stijenama, tlu i sedimentima kao i u atmosferi i hidrosferi. Željezo je u prirodi u većini spojeva prisutno u trovalentnom stanju, ali postoje iznimke kao što su željezov(II) oksid (FeO), željezov(III) oksid (Fe_3O_4) i željezov(II) hidroksid ($Fe(OH)_2$) gdje je željezo u dvovalentnom stanju. Ukupno postoji šesnaest željezovih oksida, od kojih su u ovom radu detaljniji opisani najvažniji: hematit, getit, akaganeit i magnetit.[5]

1.2.1. Karakterizacija najvažnijih željezovih oksida

Hematit

Hematit (α-Fe_2O_3) je najstariji poznat željezov oksid. U praškastom stanju ima karakterističnu crvenu boju odakle potječe i njegovo ime od riječi *haima* što znači krv. U kristalnom obliku je crne ili sive boje. Često je krajnji proizvod svih ostalih transformacija željeznog oksida. Kristalna struktura hematita se temelji na heksagonalnom pakiranju kisikovih aniona s dvije trećine oktaedarskih šupljina koje su ispunjene željezovim(III) kationima, kao što je prikazano na Slici 4. Hematit je vrlo proučavan kao materijal za izradu fotoanoda zbog sposobnosti prikupljanja svjetlosti, stabilnosti u vodenom okolišu te rasprostranjenosti u prirodi. Apsorbira u regiji bliskoj infracrvenom području i pokazuje energiju zabranjenog pojasa (energijskog

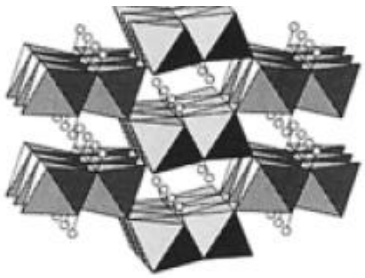
procjepa) od 1,9-2,2 eV, ovisno o metodi sinteze. Iako hematit ima mnoge primjene u znanosti zbog svojih dobrih svojstava kao što je sposobnost prikupljanja svijetla, jedna od njegovih glavnih nedostataka je niska električna vodljivost.[6]



Slika 4. Kristalna struktura hematita[6]

Getit

Getit (α-FeOOH), je vrlo važan mineral koji u svom sastavu sadrži željezo i nalazi se u gotovo svim vrstama tla i sedimenata. Prepoznatljiv je po ortoromskoj kristalnoj strukturi prikazanoj na Slici 5. Struktura se sastoji od središnjeg željezovog (III) iona, kojeg okružuju po tri kisikova aniona i tri hidroksilne skupine. Getit je jedan od termodinamički najstabilniji željezovih oksida, stoga je on ili prvi oksid koji nastaje ili je krajnji član transformacije ostalih željezovih minerala. U kristalima njegova boja je tamnosmeđa do crna, za razliku od praha u kojemu je getit žute boje.[5]



Slika 5. Kristalna struktura getita[5]

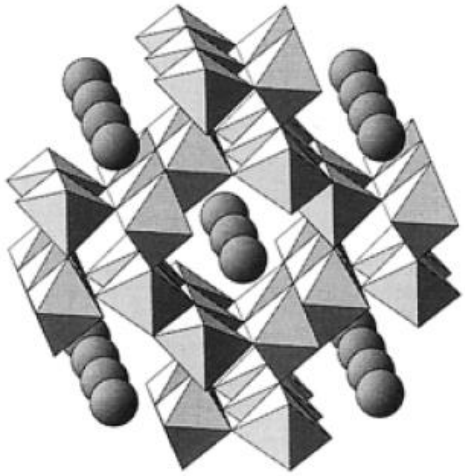
Magnetit

Magnetit (Fe_3O_4) je ferimagnetičan mineral željezovog oksida karakteristično crne boje prikazan na Slici 6. U prirodi se javlja u izobilju, jer nastaje raspadanjem ostalih željezovih oksida. [5]

Slika 6. Mineral magnetita[7]

Akaganeit

Akaganeit (β-FeOOH), nazvan po rudniku Akagane u Japanu gdje je prvi puta i otkriven, ima monoklinski kristalni sustav sa smeđe-žutom prugom. Struktura akaganeita prikazana na Slici 7, sadrži okvir željeznog oksihidroksida koji sadrži tunele djelomično ispunjene kloridnim anionima u kloridnom okruženju. Struktura tunela čini akaganeit posebno zanimljivim materijalom u mnogim područjima primjene, kao što su materijali elektrode, katalizatori, ionska izmjena materijala i adsorbensa. Zbog svojih jedinstvenih svojstava naširoko se koristio kao adsorbent za uklanjanje onečišćenja iz vode i tekućeg opasnog otpada. Akaganeit se vrlo rijetko nalazi u prirodi, obično se nalazi u okolini koja je bogata kloridnim ionima kao što su vruće, slane vode i korozivne morske sredine.[9]



Slika 7. Kristalna struktura akaganeita

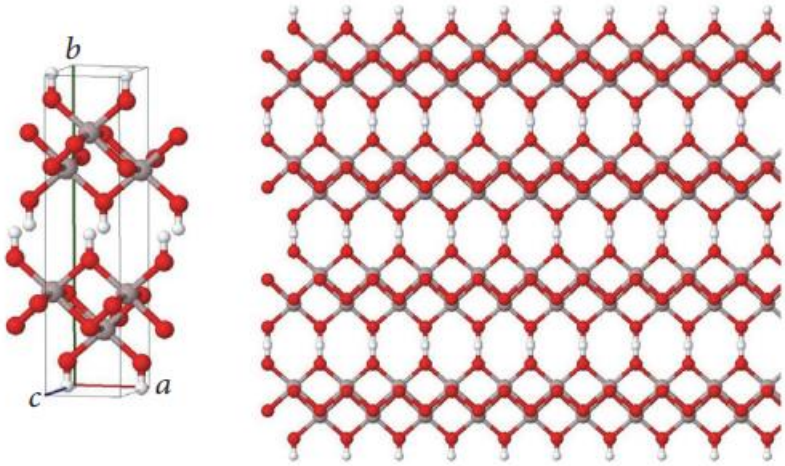
1.3. Aluminijevi oksidi

Aluminijevi oksidi su spojevi aluminija i kisika, koje s obzirom na raspored atoma možemo podijeliti na okside, hidrokside i oksihidrokside. Među najpoznatije okside spada korund, dok su neki od oksihidroksida dijaspor i bohemit, a među hidrokside gipsit. [8]

1.3.1. Karakterizacija najvažnijih aluminijevih oksida

Bohemit

Boehmit je mineral aluminija s ortorombskim jediničnim ćelijama (a = 3,693 A, ˚ b = 12,221 A, i ˚ c = 2,865 A), a klasificiran je kao oksihidroksid (γ-AlO(OH)). Njegova kristalna struktura prikazana na Slici 8, sastoji se od dvostrukih slojeva kisikovih oktaedara sa središnjim atomom aluminija. Izlaz kisika vezan je vodikovim vezama na hidroksilnu skupinu susjednog sloj oktaedara. Zbog slabih veza, bohemit je sklon interkalaciji, odnosno uključivanju malih molekula, obično vode, između ovih slojeva. Nanočestice boemita pokazuju veliki potencijal u poboljšanju mehaničkih svojstava polimera ojačanih vlaknima.[10]



Slika 8. Kristalna struktura bohemita[10]

Aluminijev oksid

Aluminijev oksid, tzv. korund, kemijske formule Al_2O_3 amfoterni je metalni oksid, jer pokazuje kisela i bazična svojstva. Javlja se u više kristalnih struktura, a neke od najznačajnijih metastabilnih faza su: α-Al_2O_3 , γ-Al_2O_3 , θ-Al_2O_3 i δ-Al_2O_3. Najstabilniji oblik aluminijeva oksida je heksagonska modifikacija α-Al_2O_3, koja se dobiva žarenjem aluminijeva hidroksida ili γ-Al_2O_3 na temperaturi višoj od 1100 °C. Obzirom da je kemijski i toplinski inertan, često se upotrebljava kao vatrostalni materijal u staklarskoj industriji. [11]

Aluminijevi oksidi se ubrajaju među najstabilnije anorganske materijale. Njihova primjena u laboratorijima je česta jer su relativno jeftini, netoksični, mehanički čvrsti i otporni na kemijske reagense za čišćenje. Za razliku od običnih polimernih membrana, površina membrane koja sadrži čestice Al_2O_3 može biti znatno hidrofilnija, zbog većeg afiniteta metalnih oskida prema vodi. Isto tako, očekuje se da ugradnja aluminijevih oksida pripomaže optimizaciji svojstava površine membrane. Upravo navedena svojstva nanočestica aluminijevog oksida čine ovu vrstu anorganskog materijala jednom od boljih opcija za pripravu nanokompozitnih membrana.[12]

1.4. Nanočestice

Nanočestice su čestice mikroskopskih dimenzija, veličine od 1 do 100 nm. Nanočestice su u područjima znanosti zadobile veliki interes zbog potencijalnih primjena u biomedicini, optici i drugim područjima. Znanost koja se bavi dizajniranjem i proizvodnjom materijala u nano veličinama naziva se nanotehnologija, a temelji se na činjenici da strukture u nano veličinama poprimaju druge osobine, za razliku od struktura većih dimenzija. Značajke nanočestica su aktivacija i povećanje površine.[13]

Nanočestice metalnih oksida pokazuju različite vrste elekričnih i fotokemijsih svojstava zbog svoje veličine, stabilnosti i velike površine. Glavne funkcije metalnih nanočestica elekroanalizi su katalitička svojstva nanočestica koja omogućuju njihovu ekspanziju s metalima i električni kontakt redoks centara.[13]

1.4.1. Načestice u potenciometriji

Elektroanalitičke metode, s naglaskom na ion-selektivne elektrode, kroz povijest su se brzo razvile zbog širokog raspona primjene te zbog ispunjavanja zahtjevne osjetljivosti, selektivnosti, male veličine, jednostavnosti uporabe, prenosivosti i niske cijene.[14]

Nanotehnologija, odnosno sinteza i uporaba nanomaterijala različitog oblika kao što su nanocijevi, nanovlakna, nanoštapići, nanočestice, nanokompoziti i druge nanostrukture, nedavno se pojavila kao jedna od najzanimljivijih i najbrže razvijajućih područja analitičke i elektroanalitičke kemije. Razni nanomaterijali, posebice nanočestice s različitim svojstvima, našli su široku primjenu u mnogim vrstama elektrokemijskih senzora.[13] Primjena nanomaterijala u kemosenzorima i biosenzorima temelji se na njihovim specifičnim svojstvima, posebice velikom omjeru površine i volumena, koji pogoduje jačoj interakciji s analitima kada su nanostrukture dio površinskog sloja, kao i njihovoj dobroj vodljivosti, elektrokatalitičkoj aktivnosti, i visokoj mehaničkoj čvrstoći.[14]

Nanočestice metalnih oksida uvelike se koriste kao modifikacije senzora i biosenzora zahvaljujući svojim katalitičkim i vodljivim svojstvima i sposobnosti da ojačaju vodljivo sučelje senzora.[13] Ovo područje znanstvenog istraživanja neprestano se razvija. Svojstva nanočestica uglavnom ovise o njihovoj veličini, koja se može kontrolirati različitim metodama sinteze, na fizičkoj ili kemijskoj razini. Naime, brojni metalni oksidi nanočestica, kao što su mangan, cink, kobalt, nikal i željezni oksidi mogu se koristiti u procesu modifikacije elektroda.[14]

Zbog svoje biokompatibilnosti i netoksičnosti, nanočestice željezovih oksida zauzimaju posebno mjesto u poboljšanju svojstava elektrokemijskih senzora. Štoviše, ove nanočestice lako je proizvesti i nude širok raspon biomedicinskih primjena, posebice hematit i magnetit. Nanočestice željeznog oksida koriste se kao modifikatori senzora za određivanje različitih analita, kao što su vodikov peroksid, glukoza, olovo, cink, kadmij, nitriti i neki organski spojevi.[14]

Iako se boemit i nanočestice aluminijeva oksida ne koriste tako često kao elektrokemijski modifikatori, nanoporozni elektrokemijski senzori temeljeni na membranama aluminijevog oksida koriste se kao biosenzori. Ove vrste modificiranih senzora koriste se za otkrivanje virusa, proteina i patogena s iznimnom osjetljivošću.[14]

1.5. Instrumentne metode karakterizacije praškastih materijala korištenih za pripremu membrana

Spektroskopske tehnike kao što su: infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR), pretražni elektronski mikroskop (SEM) ili mikroskopske atomske sile (AFM), rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF), koriste se za karakterizaciju praškastih materijala u svrhu pripreme membrane.[15] Za karakterizaciju istaloženog niklovog(II) sulfida koji se nalazi u sastavu membrana korištena je rendgenska fluorescencijska spektrometrija opisana dalje u tekstu.

1.5.1 Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (XRF)

Rendgenska fluorescencijska spektrometrija (eng, *X-ray fluorescence*, XRF) je sprektrokemijska metoda koja omogućava određivanja elementarnog sastava kao i kvantitativnu analizu širokog spektra anorganskih materijala. Rezultati se mogu prikazivati kao atomski i maseni postotak. Kod analize minerala i kamenja rezultati se prikazuju kao oksidi, gdje je kisik stehiometrijski vezan za određeni kation. XRF sprektokemijska analiza se može provesti kao valna disperzija ili disperzija energije.

U slučaju valne disperzijske analize, ova tehnika se smatra destruktivnom uz rijetka odstupanja zato što se ti uzorci moraju samljeti i biti konstantno tretirani s organskim vezivima ili nekim drugim komponentama, kako bi se mogle održati u obliku praškaste tablete. Količina uzorka koja je potrebna za kemijsku analizu korištenjem ove valne disperzijske analize ovisi o vrsti instrumenata koji su korišteni i o primijenjenoj metodi, ta količina može varirat od nekoliko desetaka miligrama do čak 12 grama.

U nekim slučajevima moguće je koristiti ovu vrstu metode u potpunom nedestruktivnom obliku. U slučaju analize energijskom disperzijom uzorak se obično analizira takav kakav je, bez prethodne pripreme i zato se ova tehnika smatra nedestruktivnom. Ovom vrstom analize možemo dobiti kavntitativne ili polukvantitativne rezultate, čak i kada se koriste uzorci koji imaju nepravilnu površinu zbog svoje geometrijske strukture.[16]

XRF metodom se mogu analizirati različite vrste materijala, od stijena, minerala, industrijskih proizvoda, pa do građevinskih materijala, metala i pigmenata. Ova vrsta analize u većini slučajeva koristi uzorke koji su podvrgnuti primarnim X-zrakama. U ovoj vrsti analize uzorci se podvrgavaju primarnim X-zrakama kako bi analizirali sekundarni spektar X-zraka koji emitira sam uzorak. X-zrake su elektromagnetska radijacija valne duljine između 0,01 i 10 nanometara, njihova energija se izražava u elekrovoltima i direktno je proporcionalna frekvenciji vibracije i obrnuto proporcionalna valnoj duljini, što je vidljivo i iz same formule: $E_{ev} = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot e$

U kojoj h predstavlja Planckovu konstatntu, c brzinu svjetlosti, a λ valnu duljinu.[15]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Oprema i reagensi

Korištena oprema tijekom eksperimentalnog rada:

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

Kemikalije i otapala korišteni tijekom eksperimentalnog rada:

- Natrijev sulfid (Na_2S)
- Natrijev(II) sulfat heptahidrat ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)
- Klorovodična kiselina (HCl)
- Perklorna kiselina ($HClO_4$)
- Politetrafluoretilen (PTFE)
- Ultračista voda

2.2. Priprava membrana

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

2.2.1 Taloženje nikovog sulfida, NiS

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

a) Priprema Na_2S u 0,01M otopini HCl

c (Na_2S) = 0,1M

$M(Na_2SO_4 \cdot 9H_2O) = 240{,}18\ \mathrm{g/mol}$

$m = c \cdot V \cdot M$

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

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

b) Priprema $NiSO_4$ u 0,01M otopini HCl

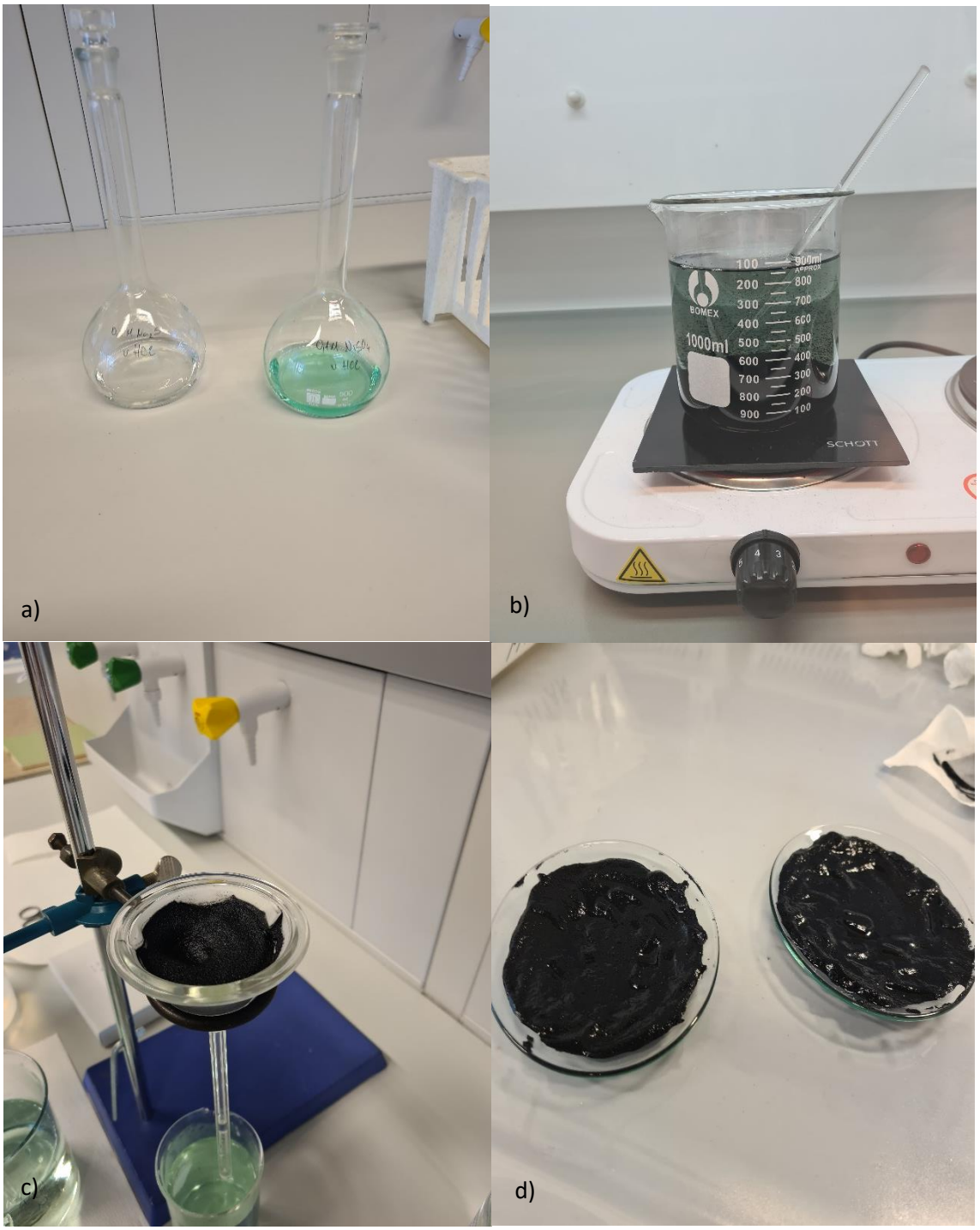
$c(\mathrm{NiSO_4}) = 0{,}1\ \mathrm{M}$

$M(\mathrm{NiSO_4 \cdot 7H_2O}) = 280{,}8\ \mathrm{g/mol}$

$m = \mathrm{c \cdot V \cdot M}$

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

Prethodno prikazani proračuni nam služe kako bismo pripremili potrebne otopine $\mathrm{Na_2S}$ i $\mathrm{NiSO_4}$ (Slika 9a). Izračunatu masu za svaku otopinu smo otapali u 0,01 M otopini HCl-a, te prebacili u odmjerne tikvice koju smo nadopunili do oznake volumena. Otopine su zatim pomiješane na način da je otopina $\mathrm{Na_2S}$ postepeno dodavana u čašu s otopinom $\mathrm{NiSO_4}$ kako bi došlo do stvaranja crnog taloga. Nakon toga, čaša s talogom se stavlja na kuhalo te zagrijava do vrenja uz povremeno miješanje (Slika 9b). Nakon što se otopina ohladila, filtrirana je pomoću staklenog lijevka (Slika 9c). Dobiveni talog (Slika 7d) prebačen je na satno stakalce te ostavljen u vakuum sušioniku na 60 °C preko noći. Talog je nakon suženja usitnjen i pospremljen u plastične posude.



Slika 9. Taloženje niklovog suldida: a) pripremljene otopine Na_2S i $NiSO_4$, b) zagrijavanje taloga na kuhalu, c) filtracija otopine, d) nastali talog NiS

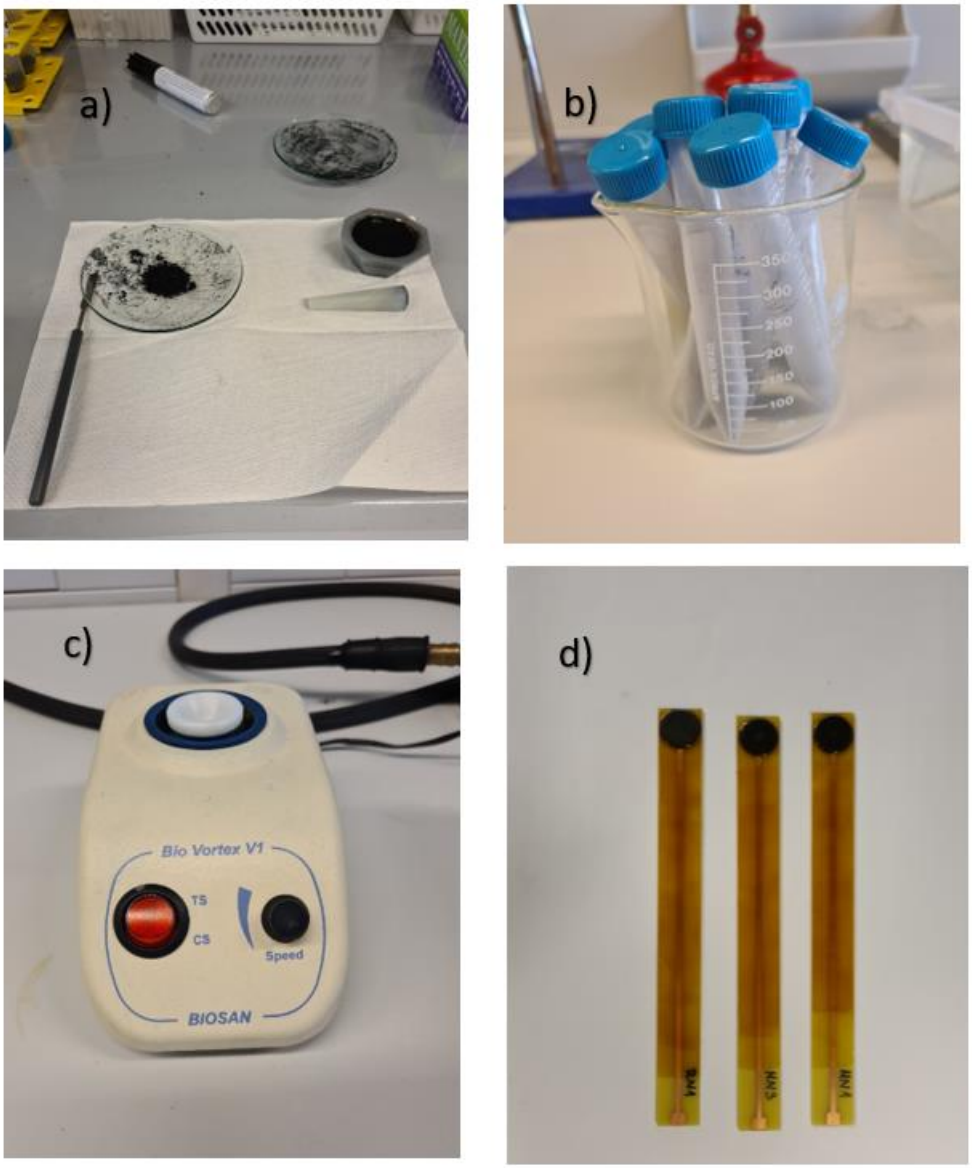
2.2.2. Vaganje i homogenizacija membrana

Za pripremu membrana korišteni su prethodno istaložen niklov(II) sulfid (NiS), srebrov sulfid (Ag_2S), te kao neaktivni nosač korišten je politetrafluoretilen (PTFE), odnosno teflon u omjeru 1:1:2. NiS služi kao aktivni centar, zbog čega je membrana selektivna na katione nikla, a glavna zadaća Ag_2S je da provodi naboj. Kako ne bi došlo do pucanja membrane kao nosač se koristi PTFE koji će osigurati njenu čvrstoću. U membrane su dodavane nanočestice magnetita, hematita, akaganeita te željezovog oksida u 3 različita postotka. Ukupna masa svih sastojaka za jednu membranu iznosi 0,5 g, te je na temelju ukupne mase membrane izračunata masa nanočestica u postotcima kao što je prikazano u Tablica 1.

Tablica 1. Dodatak nanočestica membranama

NAZIV MEMBRANE	Magnetit /%	Hemtait /%	Akaganeit /%	Aluminijev oksid /%
RN1	-	-	-	-
MN1	1	-	-	-
MN2	0,5	-	-	-
MN3	0,25	-	-	-
HN1	-	1	-	-
HN2	-	0,5	-	-
HN3	-	0,25		-
AN1	-	-	1	-
AN2	-	-	0,5	-
AN3	-	-	0,25	-
AlN1	-	-	-	1
AlN2	-	-	-	0,5
AlN3	-	-	-	0,25

Dobiveni talog NiS je usitnjen u tarioniku (Slika 10a) te na analitičkoj vagi, zajedno sa ostalim tvarima, izvagan i prebačen u plastične kivete (Slika 10b). Smjese su homogenizirane koristeći vrtložno miješalo, vortex V1 biosan (Slika 10c). Nakon što su smjese homogenizirane, stavljene su na prešu pod pritiskom od 5 tona u trajanju od 2 sata. Isprešane membrane su zatim ispolirane i zalijepljene elektroprovodnim ljepilom na bakreni printani dio na tijelu elektrode te lakirane neprovodnim lakom (Slika 10d).



Slika 10. Priprema membrana: a) usitnjeni talog NiS, b) izvagana smjesa, c) miješalica Bio Vortex V1, d) tijelo elektrode sa membranom

2.3. Priprava otopina za testiranje

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

2.3.1. Otopina perklorne kiseline, pH=1

Obzirom da je perklorna kiselina jaka kiselina, pripremljena otopina nije klasični pufer. Otopina je pripremljena na način da je u čašu od 500 ml sa ultračistom vodom postepeno dodavana perklorna kiselina do željenog pH. Pripremljena je otopina pH vrijednosti 1, te je njena vrijednost provjerena i umjerena pH metrom.

2.3.2. 0,01 M otopina klorovodične kiseline, pH=2

Priprema 0,01 M HCl iz 37% HCl

$M(HCl) = 36{,}461\ g/mol$

$\varphi(HCl) = 1{,}186\ kg/dm^3$

$W(HCl) = 0{,}37$

Iz jednadžbe $c(HCl) = \frac{n(HCl)}{V(otopine)} \longrightarrow c(HCl) = \frac{\varphi(HCl)}{M(HCl)} \cdot W(HCl) = \frac{1186\frac{g}{dm^3}}{36{,}461\frac{g}{mol}} \cdot 0{,}37$

$$c(HCl) = 12{,}0352\ mol/L$$

$c_1V_1 = c_2V_2$

$V_1 = 0{,}83\ mL$ za 1L

0,4154 ml za 500ml

pH= 2

U odmjernu tikvicu od 500 ml dodana je mala količina ultračiste vode, nakon čega je mikropipetom dodan izračunati volumen 37%-tne klorovodične kiseline, te je odmjerna tikvica nadopunjena do oznake volumena ultračistom vodom. Pripremljenoj otopini je izmjerna pH vrijednost sa pH metrom, te je iznosila 2.

2.3.3. Otopina niklovog sulfata

$c\ (NiSO_4) = 0{,}1\ M$

$M(NiSO_4) = 280{,}88\ g/mol$

$V = 250\ mL$

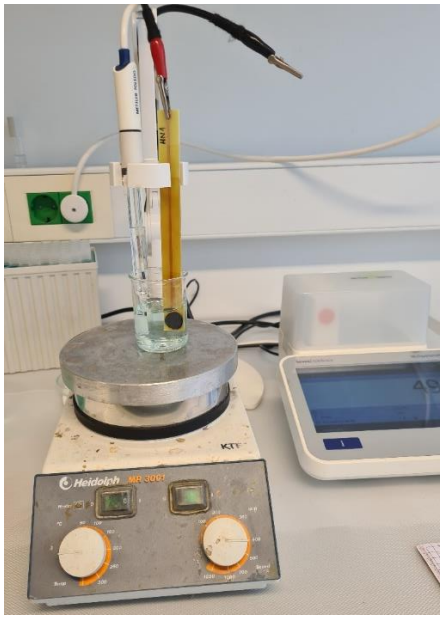
$$m(NiSO_4) = c \cdot M \cdot V$$

$$m(NiSO_4) = 7{,}022\ g$$

Izračunata masa izvagana ja na analitičkoj vagi te otopljena u prethodno pripremljenoj otopini perklorne kiseline pH=1. Otopljeni $NiSO_4$ je prebačen u odmjernu tikvicu te nadopunjen do oznake otopinom perklorne kiseline. Na isti način je pripremljena otopina $NiSO_4$ sa 0,1M otopinom klorovodične kiseline pH=2.

2.4. Ispitivanje membrana

U ovom radu ispitano je ukupno 13 membrana u dva različita pH. Prije testiranja membrane su ispolirane brusnim papirom do granulacije od 5000. Razlika potencijala se mjeri između dvospojne referentne elektrode te radne elektrode kao što je prikazano na Slici 11. Testiranja membrana na niklove(II) ione provedena su na način da se pomoću mikropipete doda 30 mL pripremljene osnovne otopine niklovog(II) sulfata u reakcijsku posudu i uključi magnetska miješalica. Nakon što se potencijal stabilizira, očita se, te se metodom slijednog razrjeđenja iz reakcijske otopine otpipetira 15 mL otopine i doda 15 mL otopine odgovarajuće pH vrijednosti. Razrjeđenja i mjerenja se provode do trenutka kada se potencijali ne ustale, odnosno dok se vrijednosti potencijala ne razlikuju za 0,1 mV. Nakon zabilježenih potencijala napravi se krivulja umjeravanja za svaku membranu. Svaka membrana ispitivana je minimalno 3 puta pri različitim pH vrijednostima. Ispitivanje se vršilo pri pH vrijednostima 1 i 2.

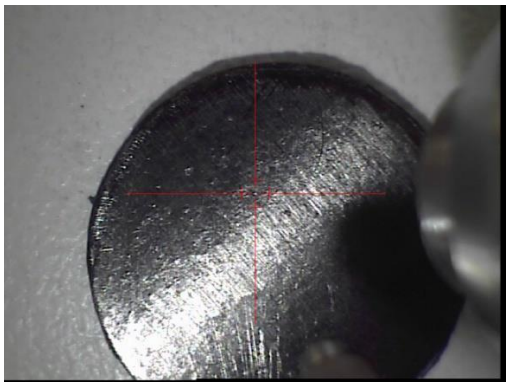


Slika 11. Aparatura za provođenje potenciometrijskog mjerenja

3. REZULTATI I RASPRAVA

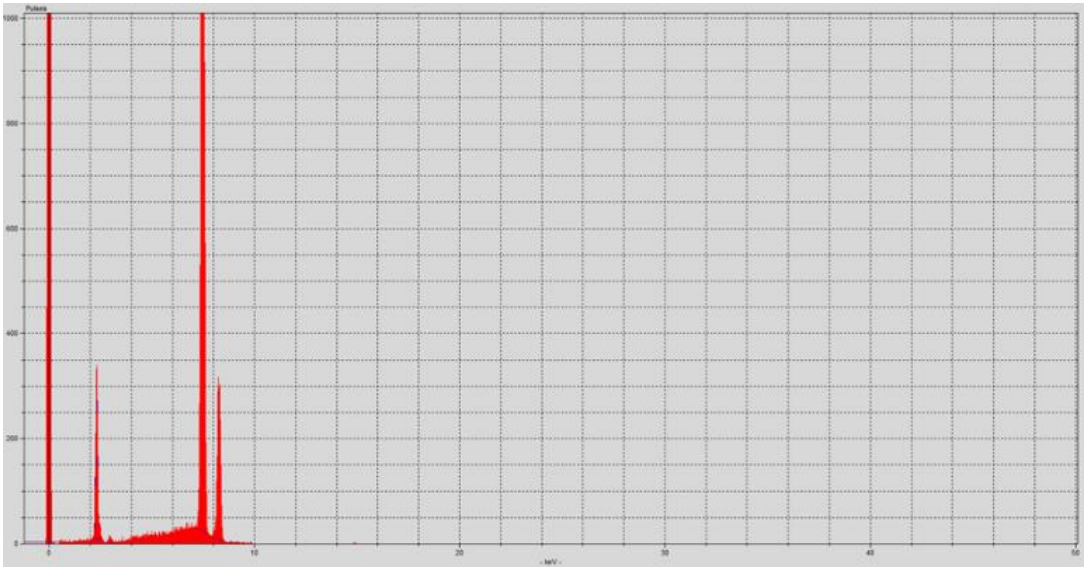
3.1. XRF analiza taloga NiS

Talog NiS je pripremljen za analizu na način da se usitnjeni talog prešao pomoću hidrauličke preše, u pastilu glatke površine prikazanu na Slici 12. Pastila je stavljena na uređaj, te su odrađena snimanja.

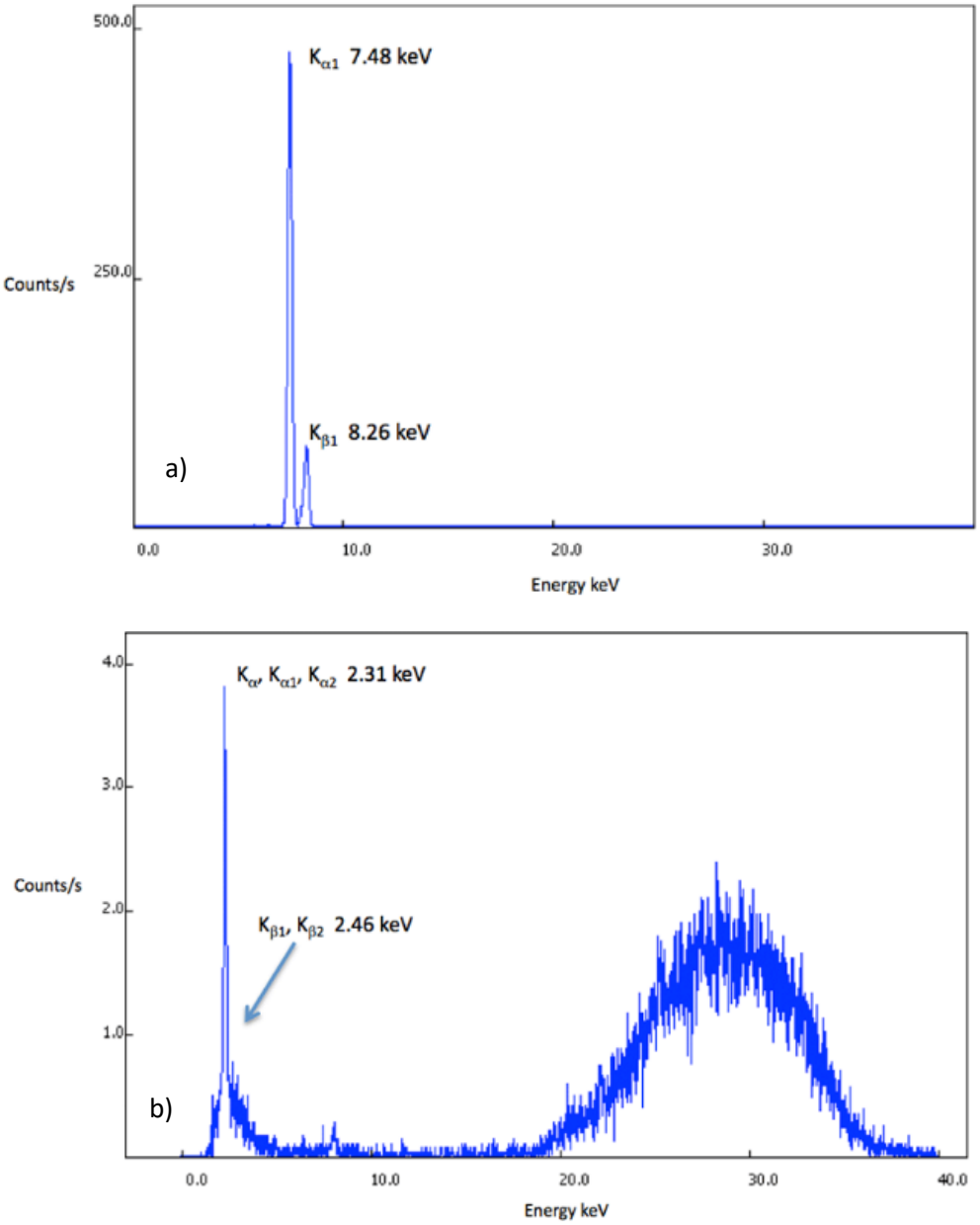


Slika 12. Pastila NiS

Slika 13 prikazuje spektar snimanog taloga te se uspoređujući sa Slikom 14a koja prikazuje spektar standarda za nikal i Slikom 14b koja prikazuje spektar standarda sa sumpor može uočiti kako talog u svom sastavu ima isključivo elemente nikla i sumpora. Navedeno je potvrđeno Tablicom 2 gdje su prikazani maseni udjeli pojedinog elementa, te je potvrđeno da je uspješno istaložen NiS.



Slika 13. XRF spektar taloga NiS



Slika 14. XRF spektar: a) čistog (99,9%) nikla, b) čistog (99,9%) sumpora

Tablica 2. Udjeli elemenata u talogu

Element	Maseni %
S	22,33
Ni	77,67

3.2. Membrane testirane pri pH=1 i pH=2

Tablica 3 prikazuje nagibe pravaca izračunate nakon grafičke obrade rezultat u programu Excel. Prikazani rezultati su dobiveni za mjerenja pri pH=1.

Tablica 3. Nagib pravaca za sva mjerenja svih membrana pri pH=1

NAZIV MEMBRANE	NAGIB PRAVCA		
	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje
RN1	-17,0080	-27,2730	3,0135
MN1	0,7009	0,3582	2,0928
MN2	1,8935	1,0962	20,8570
MN3	32,3890	-15,3140	6,4778
HN1	-23,4550	0,0000	-4,2188
HN2	32,6590	-6,6439	-14,5690
HN3	-36,0100	46,9390	-31,3590
AN1	-13,0880	-24,7480	-9,93260
AN2	-33,3850	5,1490	13,2880
AN3	10,7300	10,9960	6,8100
AlN1	5,6473	4,4846	8,1387
AlN2	11,7930	-19,3580	15,9540
AlN3	-0,4983	-19,3670	6,94280

Tablica 4 prikazuje nagibe pravaca izračunate nakon grafičke obrade rezultat u programu Excel. Prikazani rezultati su dobiveni za mjerenja pri pH=2.

Tablica 4. Nagib pravaca za sva mjerenja svih membrana pri pH =2

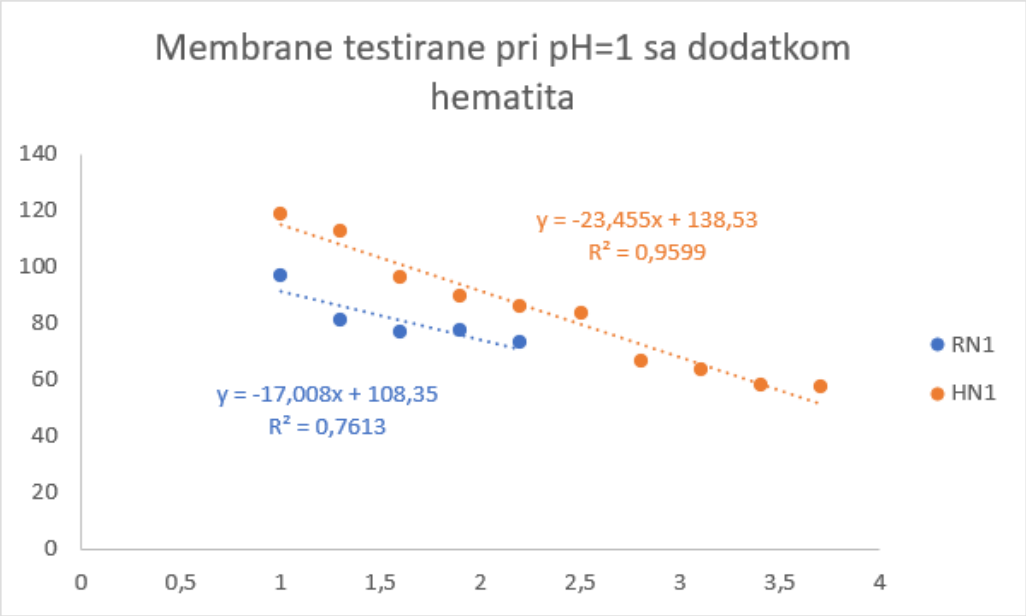
NAZIV MEMBRANE	NAGIM PRAVCA		
	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje
RN1	15,1150	-10,4640	-20,3350
MN1	-13,0120	-11,1870	-13,3940
MN2	-13,2210	-3,3219	-5,9130
MN3	-7,1089	4,7504	0,0000
HN1	-118,5900	1,9932	-0,8305
HN2	7,64040	8,1387	-33,1050
HN3	-20,6960	5,6805	-6,2840
AN1	-14,0470	-8,1609	-7,1943
AN2	39,7630	-0,0664	-8,6702
AN3	8,3048	-5,6805	-7,3747
AlN1	-5,6473	-0,8305	5,4812
AlN2	12,5900	-0,1661	7,0923
AlN3	13,9420	-16,4440	9,7728

3.3. Membrane sa dodatkom nanočestica hematita testirane pri pH=1

Tablica 5 prikazuje dobivene potencijale za membranu MN1 sa dodatkom nanočestica hematita usporedno sa rezultatima referentne membrane RN1. Rezultati iz tablice su grafički prikazani na Slici 15.

Tablica 5. Rezultati testiranja membrane sa dodatkom nanočestica hematita pri pH=1

NAZIV MEMBRANE			RN1		HN1	
Br.	c	pNi	E /mV	t /s	E /mV	t /s
1	0,1	1	96,9	370	118,5	285
2	0,05	1,30103	81,3	76	112,9	327
3	0,025	1,60206	76,7	20	96,4	828
4	0,0125	1,90309	77,3	25	89,4	255
5	0,00625	2,20412	73,3	82	86	182
6	0,003125	2,50515	/	/	83,7	15
7	0,001563	2,80618	/	/	66,7	171
8	0,000781	3,10721	/	/	63,5	86
9	0,000391	3,40824	/	/	58,2	79
10	0,000195	3,70927	/	/	57,7	18



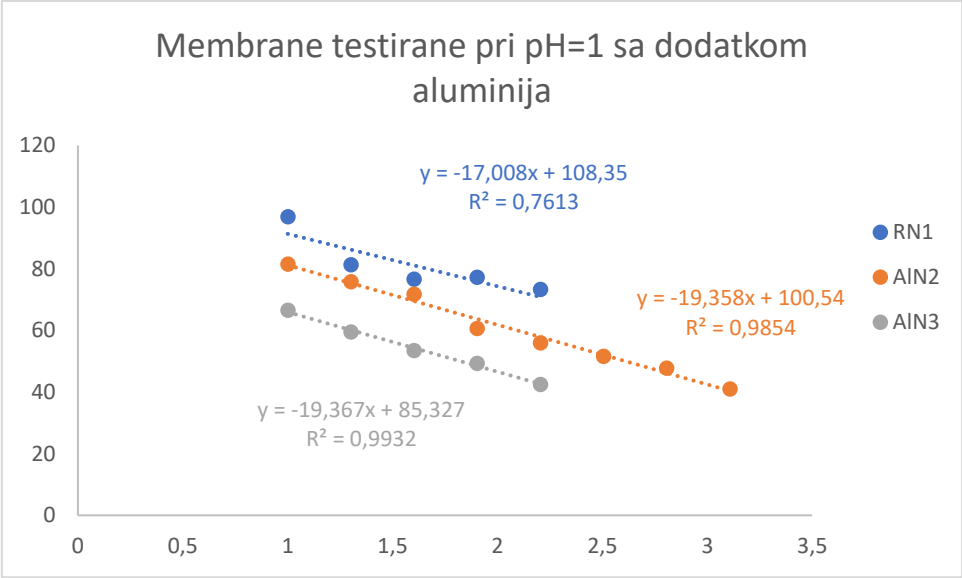
Slika 15. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane HN1 o koncentraciji niklovih iona pri pH=1

3.4. Membrane sa dodatkom nanočestica aluminijeva oksida testirane pri pH=1

Tablica 6 prikazuje dobivene potencijale za membrane sa dodatkom nanočestica aluminijevog oksida (AlN2 i AlN3) usporedno sa rezultatima referentne membrane RN1. Membrana AlN2 sadrži 0,5% dok membrana AlN3 sadrži 0,25% nanočestica aluminijeva oksida. Rezultati iz tablice su grafički prikazani na Slici 16.

Tablica 6. Rezultati testiranja membrane sa dodatkom nanočestica aluminijeva oksida pri pH=1

NAZIV MEMBRANE			**RN1**		**AlN2**		**AlN3**	
Br	c	pNi	E /mV	t /s	E /mV	t /s	E /mV	t /s
1	0,1	1	96,9	370	81,6	197	66,6	547
2	0,05	1,30103	81,3	70	75,8	7	59,5	1207
3	0,025	1,60206	76,7	20	71,8	69	53,5	196
4	0,0125	1,90309	77,3	25	60,7	127	49,4	1351
5	0,00625	2,20412	73,3	82	56	28	42,5	89
6	0,003125	2,50515	/	/	51,6	174	42,5	102
7	0,001563	2,80618	/	/	47,8	30	/	/
8	0,000781	3,10721	/	/	41	113	/	/



Slika 16. Ovisnost elektrodnog potencijala membrana AlN2 i AlN3 o koncentraciji niklovih iona

U ovom radu opisana je priprema membrana za ion-selektivne elektrode u svrhu testiranja njihovih odziva na niklove(II) katione u ispitivanoj otopini $NiSO_4$. U eksperimentalnom radu ispitivano je ukupno trinaest membrana u dva pH područja, pri pH=1 u otopini perklorne kiseline i pri pH=2 u 0,01M otopini klorovodične kiseline. Iako većina membrana pokazuje slab odziv na ispitivane ione, membrane testirane pri pH=1 sa dodatkom nanočestica hematita, te membrane testirane pri istom pH sa dodatkom nanočestica aluminijevog oksida pokazale su bolje rezultate.

Ponašanje membrana razmatra se prema Nernstovom izrazu:

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

gdje je E° standardni potencijal koji je konstantan. U drugom članu jedino se mijenja broj izmijenjenih iona, *z*. Zajednička vrijednost konstanti *R* (opća plinska konstanta) i *F* (Faradayeva konstanta) pri *T* (temperatira) od 25 °C iznosi 0,0592. Taj iznos podijeljen sa brojem elektrona, *z*, koji za niklov(II) kation iznosi 2, iznosi 0,0296. Ako bi tu vrijednost preveli u mV ona bi iznosila 29,6 mV i ta se vrijednost definira kao dobiveni nagib pravca koji je u skladu s Nernstovom jednadžbom za dvovalentne katione. Nagib pravca predstavlja promjenu

potencijala u ovisnosti o promjeni aktiviteta ionske vrste po dekadi. Ako vrijednost uz *x* u jednadžbi pravca iznosi 29,6 mV membrana pokazuje odziv na dvovalentne niklove ione. U suprotnom se pretpostavlja da membrana ne pokazuje odziv.

Mogući problemi sa odzivom mogu biti zbog interferencija u otopini ili nepravilne homogenizacije membrana. Interferencije prilikom mjerenja mogu uzrokovati i ioni iz otopine koji potencijalno sudjeluju u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrana.

Kako bi se dobio podrobniji odgovor što bi mogao biti uzrok slabom odzivu potrebno je koristiti spektroskopske tehnike kao što su transmisijski elektronski mikroskop (TEM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomskih sila (AFM), rendgenska difrakcija ili pak provesti voltametrijske pokuse sa svrhom pojašnjenja reakcije koja se odvija na površini membrane. Na osnovu ovih podataka dobivenih različitim spektroskopskim tehnikama moglo bi se utvrditi jesu li na površini membrane prisutne sve očekivane vrste, te u kolikoj količini.

4.ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja ovim radom dobiveni su sljedeći zaključci:

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

LITERATURA

[1] URL: https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (pristupljeno 14.9.2022.)

[2] R.J. Cremlyn, An Introduction to Organosulfur Chemistry. John Wiley and Sons Chichester, 1996.

[3] A. Prkić, „Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola.“ Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

[4] M. Majić, "Potenciometrijska karakterizacija interakcije amiloze i dodecil-trimetil amonijevog bromida" Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2015. (https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:015297)

[5] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH, Weinheim, 2006, str. 3;5;11;14;20.

[6] K.R. Tolod, S. Hernández, E.A. Quadrelli, N. Russo, Visible Light-Driven Catalysts for Water Oxidation: Towards Solar Fuel Biorefineries. Studies in Surface Science and Catalysis. 2019;178:65-84 (https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00004-5)

[7] S. Papić, Interna skripta za kolegij Tenzidi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.

[8] URL: https://www.ftb.com.hr/info-for-authors/references-guidelines (pristupljeno 10.9.2022.)

[9] K. Ståhl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J.C. Hanson, P. Norby, J. Lanschot, On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts, Corros Sci. 2003;45:2563-2575.

[10] J. Fankhänel, D. Silbernagl, M. Ghasem Zadeh Khorasani, B. Daum, A. Kempe, H. Sturm, R. Rolfes, Mechanical Properties of Boehmite Evaluated by Atomic Force Microscopy Experiments and Molecular Dynamic Finite Element Simulations. Journal of Nanomaterials. 2016;2016:5017213, (https://doi.org/10.1155/2016/5017213)

[11] S. Hoda et al., Priprava aluminij oksidne (α – Al 2 O 3) keramike visoke čvrstoće za oblikovanje ekstrudiranjem, Fakulteti i Gjeoshkencave dhe Teknologjise, Kosovo, 2014.

[12] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, B. Astinchap. Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO 2 coated multiwalled carbon nanotubes, Sep. Purif. Technol., 2012;90:69-82

[13] D. Harangozo, "Potenciometrijski PVC tenzidni senzor obogaćen nanočesticama." Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2016. (https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:700486)

[14] A. Paut, A. Prkić, I. Mitar, L. Guć, M. Marciuš, M. Vrankić, S. Krehula, L. Tomaško, The New Ion-Selective Electrodes Developed for Ferric Cations Determination, Modified with Synthesized Al and Fe−Based Nanoparticles. *Sensors*. 2022;22(1):297. (https://doi.org/10.3390/s22010297)

[15] M. Ivančić. "Ispitivanje odziva membrana na bazi FeS: Ag2S: PTFE" Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019. (https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:869653)

[16] P. Acquafredda, XRF technique. Physical Sciences Reviews. 2019;4(8):20180171 (https://doi.org/10.1515/psr-2018-0171