

# Potenciometrijski senzori s dodatkom nanočestica hematita za određivanje željezovih(III) kationa

---

Škare, Ela

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:277599>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-27**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM  
NANOČESTICA HEMATITA ZA ODREĐIVANJE  
ŽELJEZOVIH(III) KATIONA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ELA ŠKARE**  
**0011170750**

**Split, rujan 2023.**



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

**POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM**  
**NANOČESTICA HEMATITA ZA ODREĐIVANJE**  
**ŽELJEZOVIH(III) KATIONA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**ELA ŠKARE**  
**0011170750**

**Split, rujan, 2023.**

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

**POTENTIOMETRIC SENSORS WITH THE ADDITION OF  
NANOPARTICLES OF HEMATITE FOR THE DETERMINATION  
OF IRON(III) CATIONS**  
**BACHELOR THESIS**

**ELA ŠKARE**  
**0011170750**

**Split, September, 2023.**



**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Preddiplomski sveučilišni studij: Prehrambena tehnologija**

**Znanstveno područje: Prirodne znanosti**

**Znanstveno polje: Kemija**

**Mentor: izv. prof. dr. sc. Ante Prkić**

Pomoć pri izradi. Lucija Guć: mag.chem

**POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM NANOČESTICA HEMATITA ZA ODREĐIVANJE  
ŽELJEZOVII(III) KATIONA**

Ela Škare, 0011170750

**Sažetak:** U ovom završnom radu ispitane su membrane za ionsko-selektivne elektrode potenciometrijskom metodom. Membrane su izrađene od srebrovog sulfida, politetrafluoroetilena i željezova fosfata te obogaćene nanočesticama hematita a služe za potenciometrijsko određivanje željezovih kationa u otopini acetatnog pufera pri pH=4 i pH=5. Korištena metoda je odabrana zbog jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene. Rezultati ispitivanja su prikazani grafički.

**Ključne riječi:** : ionsko-selektivne elektrode, potenciometrija, željezovi(III) kationi, nanočestice

**Rad sadrži:** 30 stranica, 14 slika, 6 tablica, 0 priloga, 20 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:**

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 of Food Technology**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

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

Mentor: PhD Ante Prkić

Technical assistance: Lucija Guć mag.chem.

POTENTIOMETRIC SENSORS WITH THE ADDITION OF NANOPARTICLES OF HEMATITE FOR THE DETERMINATION OF IRON(III) CATIONS

Ela Škare, 0011170750

**Abstract:** In this work, membranes for ion-selective electrodes were tested using the potentiometric method. The membranes were made of silver sulfide, polytetrafluoroethylene and iron(III) phosphate and enriched with hematite nanoparticles. The prepared membranes were tested for the potentiometric determination of iron(III) cations in the acetate buffer solution at pH=4 and pH=5. The method used was chosen due to its simplicity, practicality and low cost. The test results are presented graphically

**Keywords:** : ion-selective electrode, potentiometry, ferrous cations, nanoparticles

Thesis contains: 30 pages, 14 figures, 6 tables, 0 supplements, 20 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: ( .

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited 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 izv.prof.dr.sc. Prkić Ante uz pomoć Lucije Guć, mag. chem. u razdoblju od ožujka do srpnja 2023. 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 koji financira HRZZ.

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

Zadatak završnog rada je testiranje prethodno napravljenih ionsko-selektivnih membrana s dodatkom nanočestica hematita na odziv željezovih (III) kationa u otopini acetatnog pufera pri pH=4 i pH=5.

## **SAŽETAK**

U ovom završnom radu opisano je ispitivanje membrana obogaćene nanočesticama hematita za potenciometrijsko određivanje željezovih kationa pri pH=4 i pH=5. Membrane su napravljene od srebrovog sulfida, politetrafluoroetilena i željezovog(III) fosfata . Potenciometrijska metoda je korištena zbog jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene. Rezultati ispitivanja su prikazani grafički.

## **SUMMARY**

In this work, membranes for ion-selective electrodes were tested using the potentiometric method. The membranes were made of silver sulfide, polytetrafluoroethylene and iron(III) phosphate and enriched with hematite nanoparticles. The prepared membranes were tested for the potentiometric determination of iron(III) cations in the acetate buffer solution at pH=4 and pH=5. The method used was chosen due to its simplicity, practicality and low cost. The test results are presented graphically



Sadržaj	
<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>1.1 POTENCIOMETRIJA</b> .....	2
1.1.2 <i>Dvospojna referentna elektroda</i> .....	3
1.1.3 <i>Ionsko-selektivne elektrode</i> .....	4
<b>1.2 ŽELJEZOVI OKSIDI</b> .....	6
1.2.1 <i>Hematit</i> .....	7
<b>1.3 INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE ŽELJEZOVIH OKSIDA</b> 8	
1.3.1 <i>Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom</i> .....	8
1.3.2 <i>Difrakcija rendgenskih zraka</i> .....	9
1.3.2 <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija</i> .....	10
<b>1.4. Nanočestice u potencijometriji</b> .....	12
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	13
<b>2.1 Pribor i reagensi</b> .....	13
<b>2.2 Karakterizacija nanočestica hematita</b> .....	13
2.2.1 <i>FTIR</i> .....	13
2.2.2 <i>XRD</i> .....	14
2.2.3 <i>SEM</i> .....	15
<b>2.3. Priprava membrana</b> .....	15
2.3.1 <i>Vaganje i homogenizacija membrana</i> .....	16
<b>2.4. Priprava otopina za testiranje</b> .....	16
2.4.1 <i>Otopina pufera</i> .....	16
2.4.2 <i>Otopina željezovog sulfata</i> .....	18
<b>2.5. Ispitivanje membrana</b> .....	19
<b>2.6. Rezultati</b> .....	20
2.6.1 <i>Membrane testirane pri pH=4</i> .....	20
2.5.2 <i>Membrane testirane pri pH=5</i> .....	25
<b>3. RASPRAVA</b> .....	28
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	29
<b>5. LITERATURA</b> .....	30



## UVOD

Elektrokemija je znanstvena disciplina koja proučava zakonitosti po kojima kemijski i električni oblici energije prelaze jedan u drugi, procese u ionskim sustavima i onim kojih se odvijaju na račun električne energije ili služe kao izvor električne energije.<sup>1</sup> Elektroanalitičke metode koje se zasnivaju na elektrodnim reakcijama su potenciometrija, elektrogravimetrija, kulometrija, voltometrija i polarografija.<sup>2</sup> Kod elektrokemijske reakcije reaktanti ne smiju biti u dodiru kako bi prijelaz elektrona bio usmjeren i Gibbsova energija pojavila se u obliku električne energije. Kako bi elektroni mogli putovati istim putem i smjerom elektrode se uranjaju u vodenu otopinu elektrolita povezane metalnim vodičem.<sup>1</sup> Ako se dvije različite elektrode povežu metalnim vodičem zbog razlike u potencijalima doći će do prolaza električne struje, na elektrodama će se odvijati spontana reakcija oksidacije odnosno redukcije. Kako su elektrode uronjene u različite otopine koristi se solni most koji omogućava kretanje elektroda tijekom protoka struje. Postoje dvije vrste elektrokemijskog članka: galvanski i elektrolitički. Galvanski članak ne koristi vanjski izvor električne struje nego dolazi do pretvaranja kemijske energije u električnu energiju. Elektrolitički članak se razlikuje od galvanskog po tome što kao izvor struje elektrolitički članak koristi vanjski izvor i dolazi po pretvorbe električne energije u kemijsku energiju.<sup>3</sup>

# 1. OPĆI DIO

## 1.1 POTENCIOMETRIJA

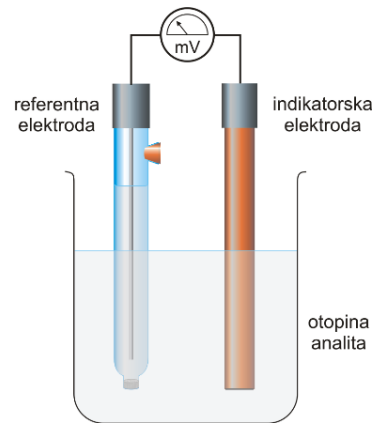
Elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete zove se potenciometrija.<sup>4</sup> Iako se prvobitno koristila za indiciranje završetka titracije potenciometrija danas služi za određivanje koncentracije direktno s potencijala ionsko-selektivnim membranama. Ionsko-selektivne membrane omogućuju brza, praktična i nedestruktivna sredstva za kvantitativno određivanje važnih kationa i aniona.<sup>5</sup>

Oprema za potenciometrijsku metodu je jednostavna i jeftina, uključuje referentnu elektrodu, indikatorsku elektrodu i uređaj za mjerenje potencijala (slika 1-1).<sup>5</sup> Uređaj za mjerenje razlike potencijala omogućuje mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje. Struja ne utječe na stanje ravnoteže u elektrodama tijekom mjerenja napona ćelija jer iznos struje koji teče ima izrazito male vrijednosti.<sup>4</sup> Uređaj za mjerenje potencijala ne mjeri stvarni potencijal polućelije već razliku potencijala između ćelija.<sup>5</sup>

Potenciometrijska mjerenja provode se uz uporabu dviju elektroda: referentna elektroda i indikatorska elektroda.<sup>4</sup> Referentna elektroda je potpuno neovisna o koncentraciji analita ili bilo kojeg drugog iona koji se u otopini proučava te se potencijal ne mijenja tijekom promjene aktiviteta analita u uzorku.<sup>4,6</sup> Najpoznatija je standardna vodikova elektroda, no njezina uporaba je smanjena zbog problema s održavanjem i korištenjem.<sup>5</sup> Osim standardne vodikove elektrode koriste se kalomelova elektroda i srebro/srebro klorid elektroda dok se u modernim laboratorijima koristi se posebna izvedba srebro/srebro klorid elektrode tzv. dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode).

Iako postoje više vrsta indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji kod svih elektroda elektrokemijska reakcija koja se javlja na površini elektrode, je posljedica razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina.<sup>4</sup> Glavne karakteristike indikatorskih elektroda su selektivnost, brz i ponovljiv odaziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Idealna indikatorska elektroda trebala bi dati brz odaziv na promjenu koncentracije u analitu. Osnovna podjela indikatorskih elektroda je na kovinske (metalne) elektrode i membranske (selektivne) elektrode. Glavna razlika između elektroda je nastanak razlike potencijala jer na kovinskim

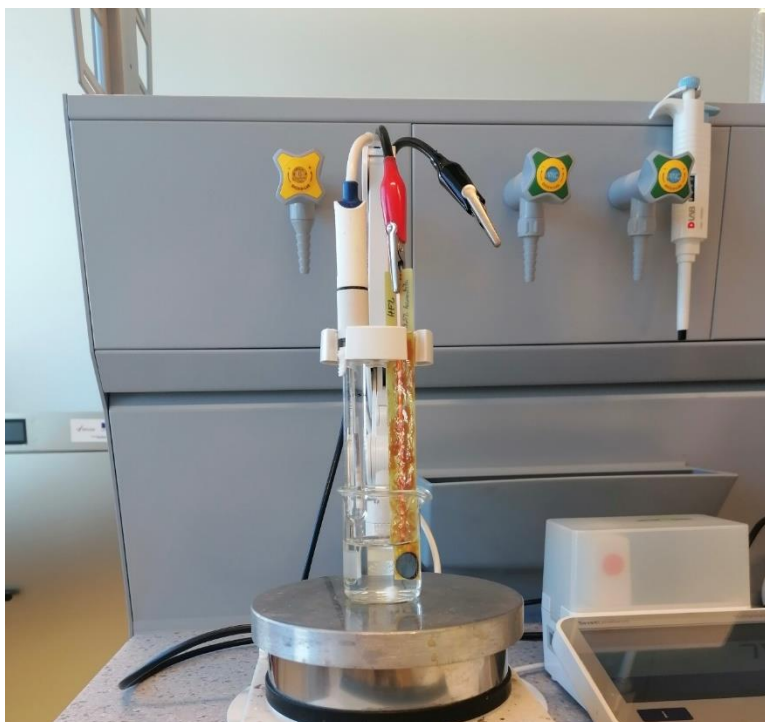
elektrodama razlika potencijala je posljedica redoks reakcije, dok kod kovinskih elektroda potencijal nastaje zbog promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona kroz međusloj membrane otopina.<sup>5</sup>



*Slika 1-1 Indikatorska i referentna elektroda*

#### 1.1.2 Dvospojna referentna elektroda

Dvospojna referentna elektroda ( eng. Double Junction Reference Electrode ) je posebna izvedba srebro/srebro klorid elektrode gdje se u unutrašnjem dijelu nalazi ćelija sa srebrenom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida ( $\text{AgCl}$ ), a s vanjskom otopinom je povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit. Ispitivana otopina je u kontaktu s elektrolitom u vanjskoj cijevi preko poroznog mosta koji omogućava neometan prolaz između polučlanaka. Postavljanje solnog mosta između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine sprječava kontaminaciju unutrašnje otopine.<sup>7</sup> Na slici 1-2 na lijevoj strani može se vidjeti dvospojna referentna elektroda koja se sastoji od srebrenе žice u otopini srebrovog klorida s unutarnje strane, a s vanjske strane se nalazi drugi elektrolit. Potencijal dvospojne referentne elektrode se ne mijenja tijekom mjerenja .



*Slika 1-2 Dvospojna referentna elektroda (lijevo) i indikatorska elektroda (desno)*

### 1.1.3 Ionsko-selektivne elektrode

Određivanje potencijala provodi se pomoću elektrokemijske ćelije koja se sastoji od dva galvanska polučlanka: referentne elektrode i ionsko-selektivne elektrode. Ionsko-selektivne membrane (ISE) su membranske elektrode čiji potencijal ovisi o koncentraciji određene vrste iona u otopini.<sup>8</sup> Najvažnija komponenta potenciometrijskih senzora je selektivna membrana koja specifično prepoznaje određenu vrstu iona.

Primjena ionsko-selektivnih membrana je česta zbog svojih dobrih karakteristika koje su: mala analiza koja se koristi tijekom mjerenja, niska cijena, niska granica detekcije, brz odziv i rad kroz duži period. Ograničena selektivnost predstavlja manu prilikom rada s ISE.

Razlikujemo dvije vrste ionsko-selektivnih elektroda :

- Elektrode s nekristalnom (polimernom) membranom
- Elektrode s čvrstom kristalnom membranom

Elektrode s polimernom membranom sadrže aktivnu tvar u membrani koja ima sposobnost izmjene iona. Elektrode kojima membrana sadrži kristalne tvari kao što su teško topljive soli metala su elektrode s kristalnom membranom.<sup>5</sup>

## 1.2 ŽELJEZOVI OKSIDI

Željezo (lat. *Ferrum*) je kemijski element vrlo raširen na Zemlji atomskog broja 26 i relativne atomske mase 55,847. U elementarnom obliku željezo je mekan i bijel poput srebra dok je u Zemljinoj kori zbog lakog spajanja s kisikom i drugim nemetalima prisutan u spojevima karakteristične crvene, žute ili smeđe bojom. Od 400 minerala u kojima se može pronaći željezo najpoznatiji su hematit (udjel željeza 70,0%), magnetit (71,4%), limonit (do 62%), pirotin (62%), siderit (48,2%) i pirit (46,5%).<sup>9</sup>

Željezovi oksidi su najrasprostranjeniji željezovi spojevi u prirodi i koriste se u različitim znanstvenim područjima. U prirodi su prisutni šesnaest vrsta željezovih oksida i o su spojevi u koje spadaju oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi. Spojevi se sastoje od željeza (Fe) u trovalentnom stanju zajedno sa kisikovim ( $O^{2-}$ ) i/ili hidroksidnim ionom ( $OH^-$ ). To su: getit ( $\alpha$ -FeOOH), lepidokrokite ( $\gamma$ -FeO(OH)), akaganeit ( $\beta$ -FeOOH), Schwertmannit ( $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4) \cdot n H_2O$  ili  $Fe_{16}^{3+}O_{16} (OH,SO_4)_{12-13} \cdot 10-12 H_2O$ ), feroksihit ( $\delta$ -Fe<sup>3+</sup>O(OH)), ferihidrit ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ), bernalit ( $Fe(OH)_3$ ), hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), zelena hrđa, Wustite (FeO), Fe(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), FeOOH nastao pri visokom tlaku.<sup>10</sup> Od šesnaest poznatih oksida u ovom radu je opisan hematit.

Struktura kristala željezova oksida je niz Fe iona i  $O^{2-}$  ili  $OH^-$  iona koja se određuje rendgenskom difrakcijom i visoko rezolucijskom elektronskom mikroskopijom. Veličina aniona koja je znatno veća od kationa određuje kristalnu strukturu i lakoću topološke interkonverzije između željezovih oksida. Uvjeti nastanka kristala određuju veličinu koju tvore svi spojevi željezova(III) oksida osim ferihidrita.<sup>10</sup>

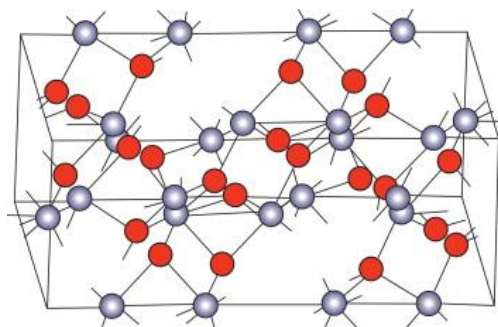
Na površini se nalaze funkcionalne skupine koje su u interakciji sa ostalim oksidima. Specifična površina utječe na reaktivnost oksida u disoluciji i dehidriranim područjima, interakciji sa sorbentima, fazama transformacije i termodinamičkoj stabilnosti. Uz specifičnu površinu poroznost je ključni faktor za određivanje aktivnosti katalize oksida željeza.<sup>10</sup>

### 1.2.1 Hematit

Hematit, najpoznatiji željezov oksid kemijske formule  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , je krvavo- crvene boje po kojoj je dobio ime (grč. haima- krv). Izrazito je stabilan i čest krajnji produkt reakcija drugih željezovih oksida.<sup>10</sup>

Hematit ima heksagonsku kristalnu strukturu gdje su kisikovi anioni ( $\text{O}^{2-}$ ) gusto naslagani a dvije trećine šupljina je popunjeno željezovim(III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ) kationima(slika 1-3). Kristalnost utječe na boju hematita koja se kreće od crvene za fini prah do sive za veće uzroke kristala. Ovisno o uzorku specifična težina hematita se kreće od 4,9 do 5,3  $\text{kg}/\text{dm}^3$  dok tvrdoća prema Mohsovoj skali iznosi od 5 do 5,5. Pri sobnoj temperaturi hematit je slabo feromagnetičan dok pri temperaturi 260K postaje antiferomagnetičan a pri 956K postaje paramagnetičan.<sup>10</sup>

Kako specifična površina utječe na aktivnost katalize važno je znati temperaturu nastanka i uvjete. Hematit nastao pri temperaturi od 800-900°C stupnjeva zbog okupljanja čestica ima specifičnu površinu manju od  $5 \cdot 10^3 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$ . Hematit nastao procesom dehidroksilacije različitih polimorfa  $\text{FeOOH}$  ili ferihidrata pri temperaturama 500-600°C ima specifičnu površinu  $2 \cdot 10^5 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$ . Komercijalni hematiti su nastali kalcifikacijom i imaju manju specifičnu površinu dok hematiti nastali iz sol-gel metode imaju malu površinu. Kod hematita nastalih dehidroksilacijom površina je porozna ako su nastali na temperaturama ispod 500-600°C.<sup>10</sup>



Slika 1-3 Struktura hematit

## 1.3 INSTRUMENTNE METODE KARAKTERIZACIJE ŽELJEZOVIH OKSIDA

Za određivanje željezovih oksida koriste se nedestruktivne metode: spektroskopija, rendgenska difrakcija i mikroskopija. Spektroskopija se bavi identifikacijom, interpretacijom i uporabom spektara koji su u vezi s elektromagnetskim zračenjem prilikom čega se mjeri intenzitet emitiranog, apsorbiranog ili raspršenog zračenja što uvelike ovisi valnim duljinama odnosno frekvenciji.<sup>11</sup> Rendgenska difrakcija je analitička metoda pomoću koje se može odrediti struktura kristala, fizičke i kemijske osobine kristala pomoću rendgenskih zraka zbog čega je najpouzdanija metoda određivanja.<sup>10</sup> Mikroskopija je tehnika opažanja pomoću mikroskopa gdje se ispituju oblici i struktura čestica, broj, veličina i dr.<sup>12</sup>

### 1.3.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrveni spektar nastaje kao rezultat interakcije željezovih oksida sa elektromagnetskom radijacijom pri valnim duljinama od 1-300  $\mu\text{m}$ . Spektroskopija infracrvenog zračenja koristi infracrveno zračenje kao medij proučavanja, koje emitiraju molekule zahvaljujućim svojim vibracijama.<sup>10</sup> Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR) je najčešće korištena vrsta infracrvene spektroskopije zbog preciznosti, osjetljivosti, relativno veće brzine od starih metoda i ne dolazi do uništavanja uzorka. Upotreba Fourierove transformacije i interferometra omogućuje veću brzinu što predstavlja veliku prednost. Fourierova transformacija je matematička funkcija koja rastavlja valove i vraća frekvenciju vala na temelju vremena. Na izlazu interferometra koristi se interferogram a ne spektrometrijski graf.<sup>13</sup> Signal FTIR se pretvara u signal frekvencijske domene i to je interferogram. „Centralni prasak“ ili točka „nulte putanje“ ili ZDP (eng. zero-path-difference) odgovara mjestu gdje pokrenuto zrcalo stvara najveće smetnje te određivanje ovisi o početku prikupljanja informacija tijekom kretanja zrcala. Postavljanje centralnog praska može biti u sredini ili u blizini početka interferograma. „Dvostrani“ ili „simetrični“ interferogram se naziva kada je centralni prasak u sredini dok kad se centralni interferogram namjesti na početku onda se to zove „jednostranim“ ili „asimetričnim“. Kod dvosmjernih podataka



podaci naprijed i prema natrag se moraju kombinirati usrednavanjem jer dva interferograma nisu u fazi te je potrebno neovisno korigirati za fazu.<sup>14</sup>

Koraci pri određivanju interferograma:

1. Normalizirati interferogram
2. Ispuni interferogram nulom
3. Pripremite podatke o faznoj korekciji
4. Uzorak podataka se FFT-om i fazno korigira
5. Omjer i pretvorba u apsorpciju<sup>14</sup>

Za pretvaranje interferograma u dijagram infracrvene spektrometrije se služi Fourierovom transformacijom.<sup>13</sup>

Od određivanja komponenti smjesa do praćenje procesa FTIR ima široku primjenu kao što su organska sinteza, polimerne znanosti, petrokemijsko inženjerstvo, farmaceutska industrija i analiza hrane. Određivanje spektara je određivanje skupine i veze koja odgovara određenim spojevima.<sup>13</sup>

### 1.3.2. Difrakcija rendgenskih zraka

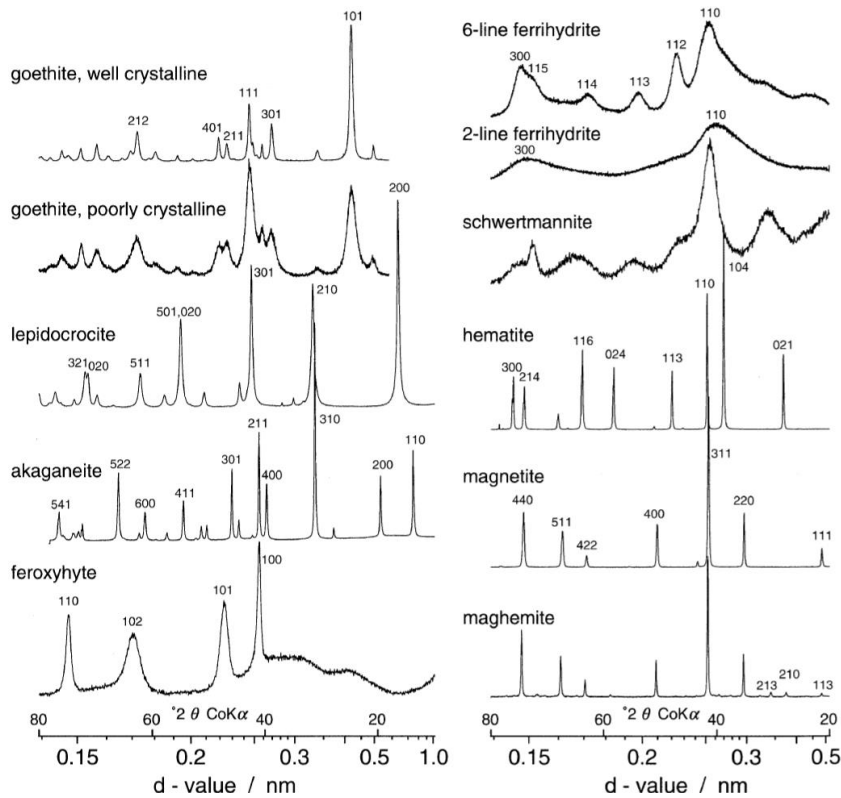
Difrakcija rendgenskih zraka (XRD) uključuje interakciju elektromagnetske radijacije valne duljine otprilike 0.1 nm sa atomima čvrste strukture.<sup>10</sup> Materijal uzorka se ozrači upadnim rendgenskim zrakama te se mjere intenziteti i kutovi raspršenja rendgenskih zraka. Struktura materijala određuje se procjenom položaja, kuta i intenziteta vrhova raspršenog intenziteta koji su ucrtani kao funkcija kuta raspršenja. Moguće je dodatno odstupanje strukture od idealne što može biti posljedica unutarnjeg naprezanja ili nedostatka.<sup>15</sup>

Kutovi raspršenja ( $\theta$ ), razmak rešetke ( $d_{hkl}$ ) i valna duljina( $\lambda$ ) su povezane s Braggovom jednačinom:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Difrakcija rendgenske zrake je dijagram opaženog intenziteta difrakcije u odnosu na Braggov kut. Ovisno o uvjetima interferencije, svaka ravnina atoma proizvodi niz od n refleksija iz kojih je moguće izračunati razmak rešetke. Svaki spoj ima određene d vrijednosti i intenzitete pomoću kojih se može vršiti identifikacija spoja kao što je

prikazano na slici 1-4 za spojeve željezovih oksida. XRD je najpouzdanija metoda određivanja spojeva jer se bazirana na velikom poretku atoma dok druge metode karakteriziraju atome i njihovu maloj okolini.<sup>10</sup>



Slika 1-4 XRD difrakcije željezovih oksida

### 1.3.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Površina kristala željezovih(III) oksida promatra se različitim vrstama optičkih mikroskopa. Zbog male veličine čestica željezovi oksidi pregledavaju se sa skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM).<sup>10</sup> Skenirajuća elektronska mikroskopija(SEM) pruža informacije o topografiji, kristalnoj strukturi, kemijskoj kompoziciji, elektronskom djelovanju i o samoj površini uzorka.<sup>16</sup>

U skenirajućoj elektronskoj mikroskopiji (SEM) iz elektronskog topa se emitira snop elektrona koji se sužava pomoću jedne ili dvije kondenzatorske leće na veličinu od 0,4-5 nm . Zraka prolazi kroz par otklonskih zavojnica kako bi se skrenula prije interakcije s uzorkom što omogućava snimanje u rasterskom obliku. Stupanjem u interakciju s

uzrokom snop elektrona gubi energiju zbog nasumičnog raspršenja i apsorpcije od strane uzorka.<sup>17</sup>

Prednosti SEM nad svjetlosnoj optičkoj mikroskopiji su:

- Prilikom rada SEM koristi veliku dubinu površine koja je u fokusu bez obzira na hrapavost površine dok prilikom korištenja optičkih mikroskopa velikog povećanja kvaliteta slike ovisi o tome jeli površina glatka.
- Krajnja rezolucija moguća prilikom korištenja SEM je do 1 nm ( povećanje 1000000x puta) a kod optičkih mikroskopa je 1000 puta.
- Korištenjem SEM veća je količina informacija dobivena.

Prilikom korištenja SEM i optičkih mikroskopa moguće je dobiti potvrdu informacija jedne metode od druge metode.

Prednosti SEM nad TEM su :

- Moguće je ispitivanje većih uzoraka ( 200mm u promjeru) nasuprot 2,3 mm do 3 mm koja su moguća u TEM.
- Ne dolazi do uništavanja uzorka prilikom korištenja SEM ( prilikom pripreme uzorka za TEM dolazi do uništavanja uzorka).
- Kratko vrijeme pripremanja te nisu potrebne specijalne pripreme uzorka.
- SEM omogućava dobivane 3D slike i informacije o mikrotopografiji i morfologiji a TEM proizvodi 2D sliku.<sup>16</sup>

#### 1.4. Nanočestice u potenciometriji

Od predstavljanja nanotehnologije na predavanju „Ima dosta mjesta na dnu“ nobelovca Richarda P.Feynmana 1959. godine revolucionarni razvoji su se ostvarili u području nanotehnologije. Proizvodi načinjeni nanotehnologijom sadrže čestice široke klase od kojih moraju sadržavati najmanje jednu dimenziju manju od 100nm. Nanočestice se klacificiraju po fizikalnim i kemijskim svojstvima i to su : nanočestice bazirane na ugljiku, keramičke nanočestice, poluvodiče nanočestice, polimerne nanočestice i nanočestice bazirane na lipidima. Tehnike koje omogućavaju klasifikaciju nanočestica su difrakcija rendgenskih zraka, rendgenska fotoelektronska spektroskopija, infracrveno zračenje, SEM, TEM, analiza veličine čestica i Brunauer- Emmett-Teller ( BET).

Materijali obogaćeni nanočesticama imaju bolja električna, mehanička, optička i slikovita svojstva koja su poželjna u ekološkom sektoru, medicini i komercijalnom sektoru. Osim u ekološkom sektoru, medicini i komercijalnom sektoru nanočestice se koriste prilikom proizvodnje materijala, u farmaciji i prilikom dobivanja energije. Nanotehnologija se u budućnosti može koristiti u industriji proizvodnje hrane i pakiranja hrane.<sup>18</sup>

Posljednjih godina u analitičkoj i elektroanalitičkoj kemiji veliki interes predstavljaju nanočestice radi velikog omjera površine i volumena zbog kojeg stvaraju bolje interakcije sa analitom, dobre elektrokatalitičke aktivnosti, vodljivosti i velike mehaničke čvrstoće. Određena svojstva nanočestica ovise o veličini čestice, što se može kontrolirati različitim sintetskim metodama na fizičkoj ili kemijskoj razini. Nanočestice željezovog oksida zauzimaju posebno mjesto u poboljšanju elektrokemijskih senzora zbog svoje netoksičnosti i biokompatibilnosti. Željezo je za zdravlje čovjeka esencijalno no u velikim količinama može biti toksičan. Zbog toga je potrebno razviti jeftine, brze i pouzdane metode odgovarajućih koncentracija željezovih (III) oksida kako bi se mogla određivati koncentracija željeza u hrani, piću i dodacima prehrane.<sup>19</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1 Pribor i reagensi

Korišten pribor tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada:

- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Milipore Simplicity, SAD
- Analitička vaga, Mettler AT 261 ( $\pm 0,1$ mg), Švicarska
- Mikropipete, DragonMed (100-1000)  $\mu$ L/(1-5) mL, Kina
- Milivoltmetar, Toledo Seven Excellence, SAD
- pH metar, Metrohm 827, Njemačka
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Mettler Toledo
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 30001, Njemačka
- Filter papir, brus papir
- Hidraulička preša
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, stakleni lijevci i stakleni štapići

Reagensi korišteni :

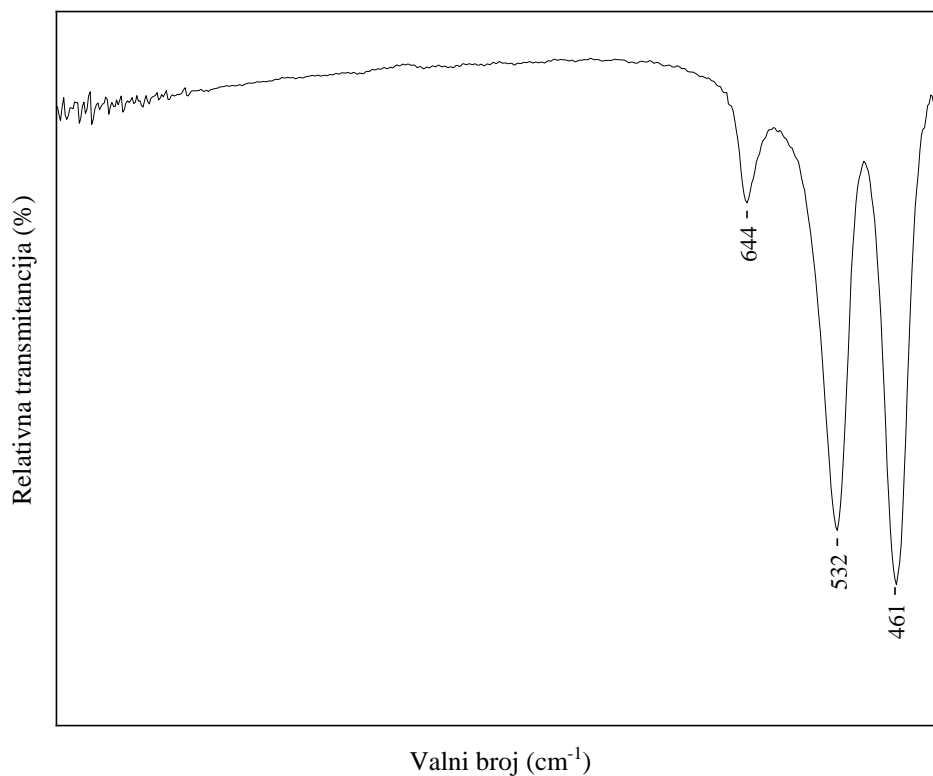
- Natrijev acetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )
- Željezov(II) sulfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )
- Politetrafluoretilen (PTFE)
- Srebrov sulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )
- Nanočestice hematita
- Ultračista voda

### 2.2 Karakterizacija nanočestica hematita

Nanočestice hematita karakteriziraju se pomoću FTIR spektra i XRD koji se dobiva iz kristala dok za uvid u morfologiju nanočestica koristi se SEM.<sup>20</sup>

#### 2.2.1. FTIR

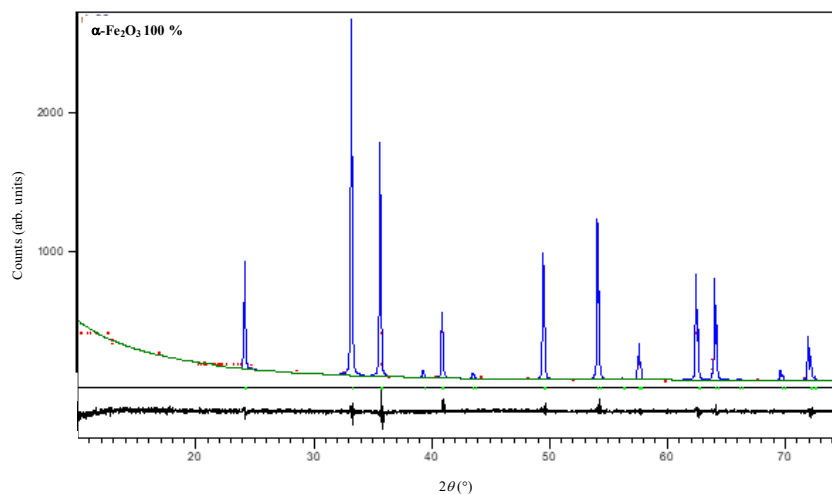
Karakteristične IR vrpce za hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) su pri  $430 \text{ cm}^{-1}$  i  $530 \text{ cm}^{-1}$ , te su posljedica vibracije Fe-O veze. Obzirom da oblik i veličina čestica značajno utječu na intenzitet i odmak IR vrpca, kod uzorka prikazanog na slici 2-1 IR vrpce pri  $461 \text{ cm}^{-1}$  i  $532 \text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati istežanju Fe-O veze hematita. Istežanje pri  $644 \text{ cm}^{-1}$  također se mogu pripisati istežanju Fe-O veze hematita.



Slika 2-1 FTIR hematita

### 2.2.2. XRD

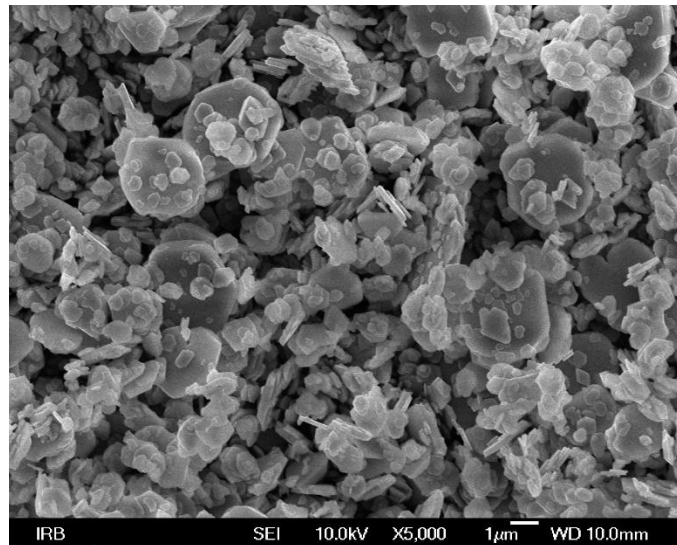
Na slici 2-2 je prikazan PXRD profil uzorka hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dobiven Rietveldovim uočnjavanjem. Plave linije pokazuju položaje refleksije  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dok crna linija prikazuje diferencijalne profile.



Slika 2-2 PXRD hematita

### 2.2.3. SEM

Uzorci na slici prikazuju iregularne čestice hematita nastale kristalizacijom na visokim temperaturama.



Slika 2-3 SEM slika iregularnih čestica hematita

### **2.3. Priprava membrana**

Devet membrana ispitivane u ovom radu sastavljene su od željezovog(III) fosfata, srebrovog sulfata i politetrafluoroetilen (PTFE) u omjeru 1:1:2 uz dodatak nanočestica u različitim omjerima.

Željezov (III) fosfat dobiva se miješanjem željezovog(III) klorida i di-natrijevog hidrogenfosfata pri pH= 1,29. Dobiveni bijeložućkasti talog se centrifugira, suši pomoću vakuum sušionika i usitnjava u tarioniku.

Srebrov sulfid je crni talog koji je dobiven taloženjem iz reakcije otopina srebrovog nitrata i natrijevog sulfida nonahidrata. Talog se filtrira te se ispire otopinom kloroforma. Politetrafluoretilen (PTFE), tzv. Teflon® je polimerni materijal sastavljen od ugljika i flora koja je jako dobar izolator zbog svoje niske dielektrične konstante. Prilikom izrade ovih membrana PTFEE čini membranu kompaktnu i čvrstu odnosno predstavlja neaktivan nosač.

### 2.3.1. Vaganje i homogenizacija membrana

Ukupna masa membrana je 0.5 grama gdje se bazna smjesa izvaga u suvišku, odvoji i dodaju nanočestice. Nakon toga slijedi prešanje membrana na prešu od 5 tona na 2 sata. Na kraju se dobiju membrane koje se koriste za potenciometrijsko mjerenje.

## **2.4. Priprava otopina za testiranje**

### 2.4.1. Otopina pufera

Priprema acetatnog pufera pri pH=4 i pH=5

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

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

$$W = 100\%$$

$$M_r(\text{HAc}) = 60,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

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

$$c_1 = \frac{\delta \cdot w}{M_r} = \frac{1050 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 1}{60,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 17,4854 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

#### **1) NaAc**

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

$$C = ?$$

$$M_r(\text{NaAc}) = 82,034 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_r(\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2) = 136,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

#### **2) HAc**

$$c(\text{HAc})_{\text{u puferu}} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c(\text{HAc})_{\text{u puferu}} \cdot V_2$$



$$V_1 = \frac{c(\text{HAc})_{\text{u puferu}} \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5\text{L}}{17,49 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 2,8588 \cdot 10^{-4}\text{L}$$

$$V_1 = 0,2858 \text{ mL}$$

$$V_1 = 285,8\mu\text{L}$$

Za  $V_2 = 1\text{L}$  :

$$V_1 = 0,5716 \text{ mL}$$

$$V_1 = 572\mu\text{L}$$

**NaAc**

**pH=4**

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

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

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

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

$$m = c \cdot V \cdot M = 1,778 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 82,034 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = 0,0729 \text{ g za } V = 0,5\text{L}$$

$$m = 0,1458\text{g za } V = 1\text{L}$$

**pH=5**

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

$$5,00 = 4,75 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$0,25 = \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01}$$

$$0,17782 = \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01} \rightarrow [\text{Ac}^-] = 0,0178 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$m = c \cdot V \cdot M_r = 0,0178 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{ L} \cdot 82,034 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = 0,7301 \text{ g za } V = 0,5 \text{ L}$$

$$m = 1,4602 \text{ g za } V = 1 \text{ L}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2) = 136, \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,0178 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2) = 2,422 \text{ g za } 1 \text{ L}$$

Za vrijeme provođenja eksperimenta koristio se pufer natrijev acetat. Priprema pufera kreće vaganjem natrijevog acetata na analitičkoj vagi, nakon toga se otapa u ultračistoj vodi .

#### 2.4.2. Otopina željezovog sulfata

0,1M FeSO<sub>4</sub>

$$M_r = 278,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

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

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

$$m = 6,9505 \text{ g za } 250 \text{ mL}$$

$$\text{za } 100 \text{ mL: } m = 2,7802 \text{ g}$$

#### **Redukcijsko sredstvo – 0,055 H<sub>3</sub>NO · HCl**

$$M_r = 69,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

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

$$m = 0,055 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 69,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,25 \text{ L}$$

$$m = 0,9555 \text{ g za } 250 \text{ mL otopine}$$

za 100 mL:  $m = 0,3822 \text{ g}$

za pH=5

$$c = 0,07 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

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

$$m = 0,07 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 69,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,1 \text{L}$$

$m = 0,4864$  za 100 ml

$$c = 0,075 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

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

$$m = 0,075 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 69,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,1 \text{L}$$

$m = 0,5212 \text{g}$  za 100mL

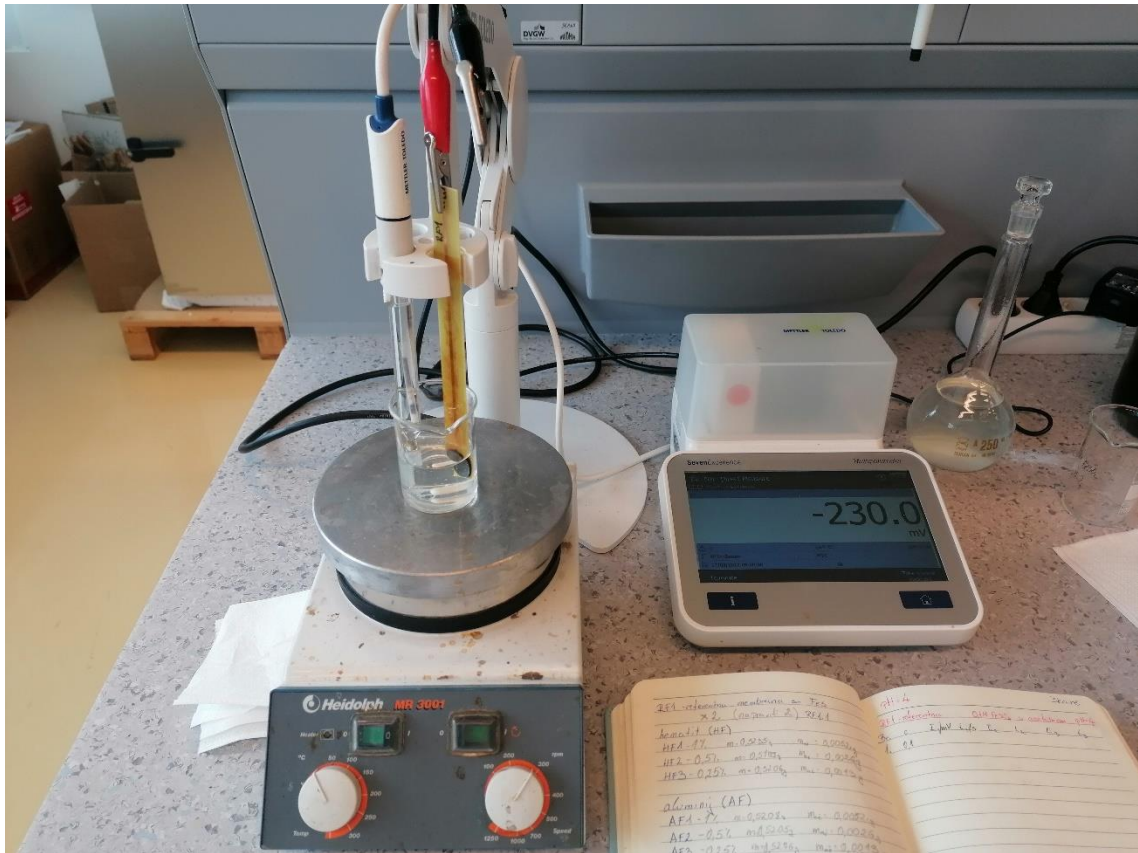
Priprema željezovog sulfata kreće vaganjem redukcijskog sredstva pomoću analitičke vage te otapanje izvagane mase u željenom puferu. Nakon toga važe se željezov sulfata i otapa u otopini pufera sa referentnim sredstvom do oznake na odmjerneoj tikvici.

## 2.5. Ispitivanje membrana

Pripremljene membrane se prije testiranja bruse pomoću papira za brušenje finoće 1500, 3000 i 5000. U elektrokemijskoj ćeliji uronjene su dvije elektrode: indikatorska i referentna elektroda. Referentna dvospojna Ag/AgCl elektroda održava konstantan potencijal za vrijeme mjerenja dok indikatorska elektroda sa membranom mjeri potencijal koji je ovisan o aktivitetu željezovih(III) iona u otopini.

30 mL 0,01M otopine željezovog (III) nitrata nonahidrata otpipetira se pomoću mikropipete i mjeri se potencijal uz konstanto miješanje magnetske miješalice (slika 2-4). Nakon stabiliziranja potencijala očituje se vrijednost te postupkom slijednog razrjeđivanja nastavlja se postupak za vrijeme kojeg se otpipetira 15 mL alikvota i doda 15 mL acetatnog pufera određenog pH. Postupak se provodi dok razlika vrijednosti

potencijala ne bude između 0 i 1 mV . Ispitivanje se vršilo minimalno 3 puta za svaku membranu pri pH 4 i 5.



Slika 2-4 Aparatura za ispitivanje membrana

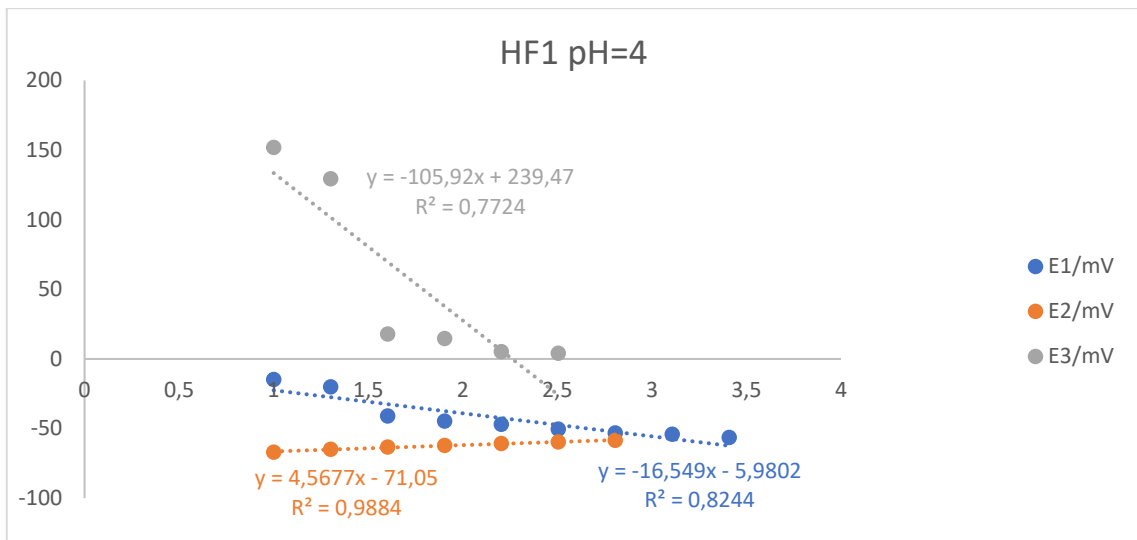
## 2.6. Rezultati

### 2.6.1. Membrane testirane pri pH=4

a) HF1 - 1% hematita

Tablica 1. Rezultati testiranja membrane HF1

Br.	c	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	t1/s	E2/mV	t2/s	E3/mV	t3/s
1	0,1	1	214,5	1421	-67	7	152	696
2	0,05	1,30103	-14,8	223	-65	13	129,4	318
3	0,025	1,60206	-20,1	439	-63,3	13	17,8	1780
4	0,0125	1,90309	-41,1	810	-62,1	13	14,7	90
5	0,00625	2,20412	-44,7	89	-60,9	13	5,1	303
6	0,003125	2,50515	-47,1	13	-59,7	13	4	42
7	0,001563	2,80618	-50,5	78	-58,5	13	3,9	52
8	0,000781	3,10721	-53,1	59	-57,8	14		
9	0,000391	3,40824	-54,2	22				
10	0,000195	3,70927	-56,5	41				
11	$9,77 \times 10^{-5}$	4,0103	-56,9	17				

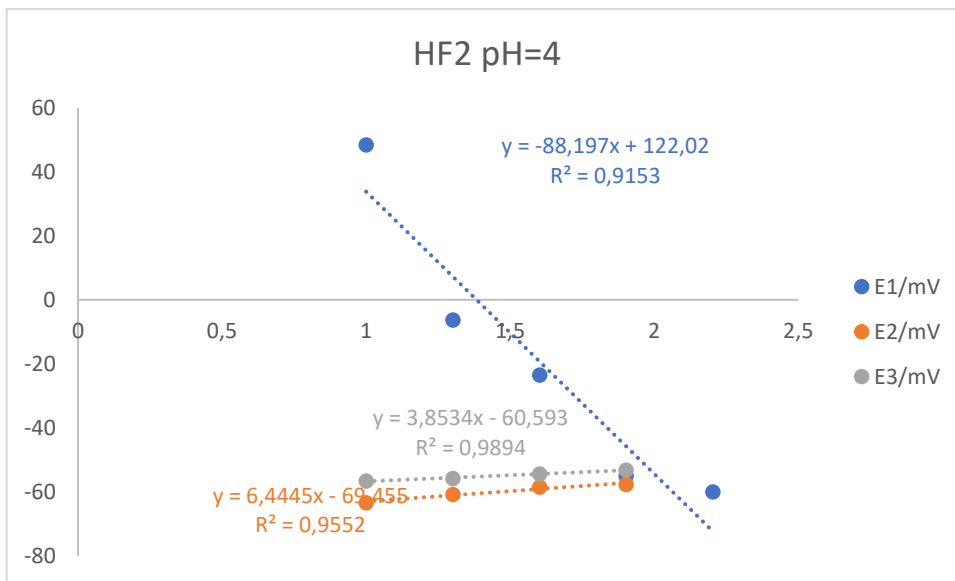


Slika 2-5 Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HF1 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

b) HF1 – 0,5% hematita

Tablica 2.- Rezultati testiranja membrane HF2

Br.	c	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	t1/s	E2/mV	t2/s	E3/mV
1	0,1	1	48,4	954	-63,4	18	-56,6
2	0,05	1,30103	-6,3	2118	-60,8	11	-55,8
3	0,025	1,60206	-23,5	813	-58,5	13	-54,4
4	0,0125	1,90309	-55	837	-57,7	15	-53,2
5	0,00625	2,20412	-60	663	-57,8	9	
6	0,003125	2,50515	-60,2	36			

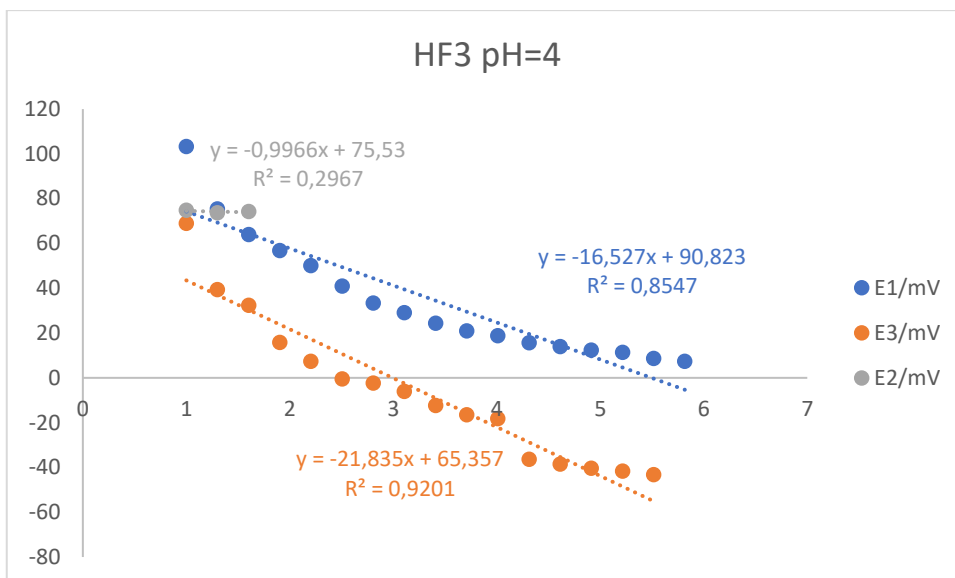


Slika 2-6 Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HF2 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

c) HF3- 0,25% hematita

Tablica 3.- Rezultati testiranja membrane HF3

Br.	c	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	t1/s	E2/mV	t2/s	E3/mV	t3/s
1	0,1	1	103,2	28	74,8	46	68,9	21
2	0,05	1,30103	75,4	313	73,7	13	39,4	678
3	0,025	1,60206	64	237	74,2	7	32,3	1311
4	0,0125	1,90309	56,8	11			15,8	730
5	0,00625	2,20412	50,1	7			7,4	154
6	0,003125	2,50515	41	30			-0,5	352
7	0,001563	2,80618	33,3	41			-2,3	86
8	0,000781	3,10721	29,1	17			-6,1	80
9	0,000391	3,40824	24,4	26			-12,3	73
10	0,000195	3,70927	21	10			-16,5	209
11	$9,77 \times 10^{-5}$	4,0103	18,8	30			-18,2	43
12	$4,88 \times 10^{-5}$	4,31133	15,6	24			-36,4	947
13	$2,44 \times 10^{-5}$	4,61236	14	35			-38,5	18
14	$1,22 \times 10^{-5}$	4,91339	12,4	29			-40,4	13
15	$6,1 \times 10^{-6}$	5,21442	11,3	34			-41,7	12
16	$3,05 \times 10^{-6}$	5,51545	8,6	26			-43,3	14
17	$1,53 \times 10^{-6}$	5,81648	7,4	37			-44,3	30
18	$7,63 \times 10^{-7}$	6,11751	6,4	10				



Slika 2-7 Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HF3 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

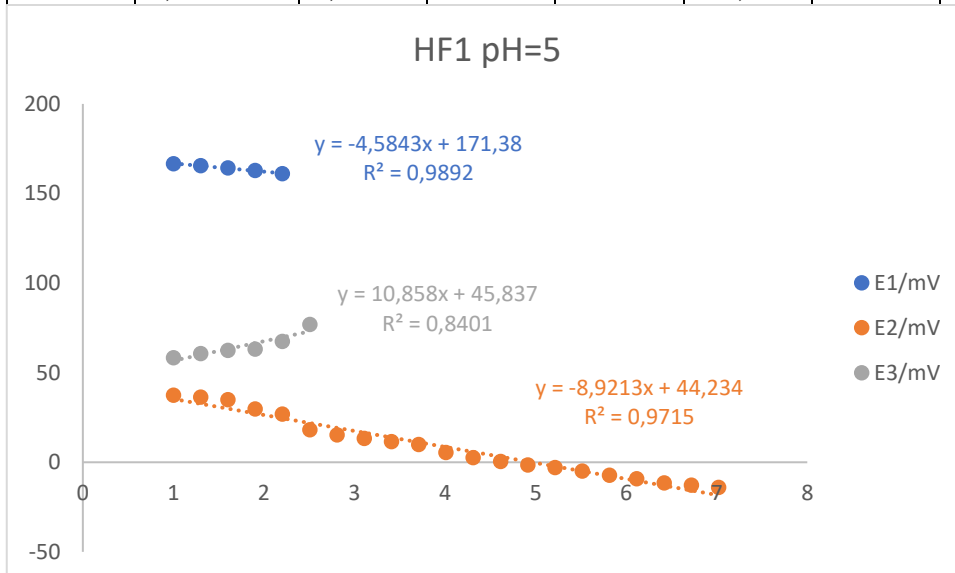


### 2.5.2. Membrane testirane pri pH=5

a) HF1 - 1% hematita

Tablica 4.- Rezultati testiranja membrane HF1

Br.	c	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	t1/s	E2/mV	t2/s	E3/mV	t3/s
1	0,1	1	166,6	338	37,4	80	58,4	77
2	0,05	1,30103	165,5	50	36,3	14	60,6	26
3	0,025	1,60206	164,2	21	34,9	19	62,5	13
4	0,0125	1,90309	162,9	12	29,8	184	63,2	13
5	0,00625	2,20412	161	14	26,9	26	67,5	21
6	0,003125	2,50515	160	10	18,1	456	77	46
7	0,001563	2,80618			15,3	111	71,6	148
8	0,000781	3,10721			13,3	40		
9	0,000391	3,40824			11,5	30		
10	0,000195	3,70927			9,9	15		
11	$9,77 \times 10^{-5}$	4,0103			5,5	13		
12	$4,88 \times 10^{-5}$	4,31133			2,5	13		
13	$2,44 \times 10^{-5}$	4,61236			0,4	15		
14	$1,22 \times 10^{-5}$	4,91339			-1,5	12		
15	$6,1 \times 10^{-6}$	5,21442			-3	15		
16	$3,05 \times 10^{-6}$	5,51545			-4,9	18		
17	$1,53 \times 10^{-6}$	5,81648			-7,2	13		
18	$7,63 \times 10^{-7}$	6,11751			-9,2	16		
19	$3,81 \times 10^{-7}$	6,41854			-11,5	17		
20	$1,91 \times 10^{-7}$	6,71957			-12,8	17		
21	$9,54 \times 10^{-8}$	7,0206			-14,1	19		
22	$4,77 \times 10^{-8}$	7,32163			-15,1	13		

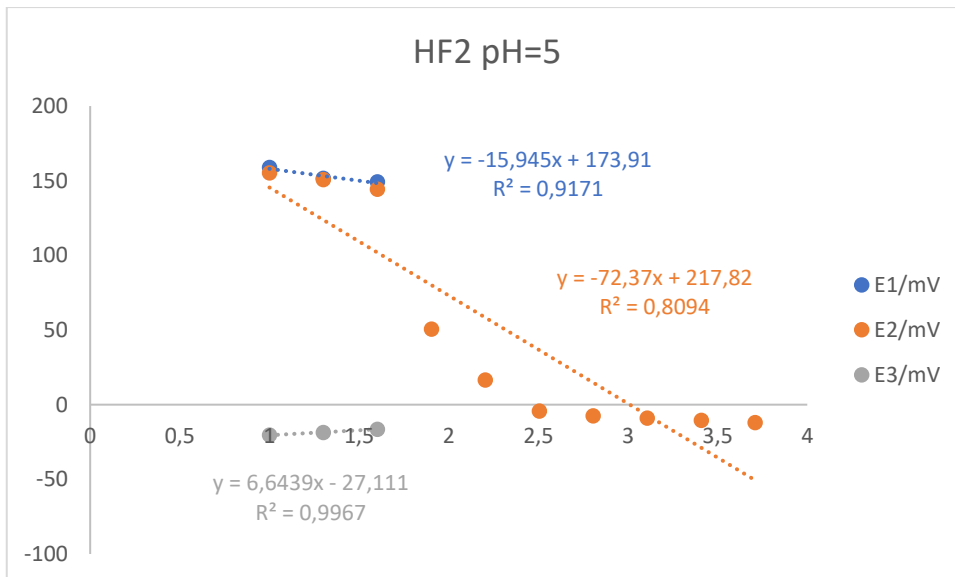


Slika 2-8 Grafički prikaz odvisnosti elektrodnega potenciala membrane HF1 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

b) HF2 - 0,5% hematita

Tablica 5. Rezultati testiranja membrane HF2

Br.	c	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	t1/s	E2/mV	t2/s	E3/mV	t3/s
1	0,1	1	158,8	394	155,2	179	-20,4	26
2	0,05	1,30103	151,5	88	150,7	168	-18,6	12
3	0,025	1,60206	149,2	34	144,3	274	-16,4	20
4	0,0125	1,90309	149	12	50,6	3210	-16,2	15
5	0,00625	2,20412			16,6	1263		
6	0,003125	2,50515			-4,2	1104		
7	0,001563	2,80618			-7,5	238		
8	0,000781	3,10721			-9,1	106		
9	0,000391	3,40824			-10,4	74		
10	0,000195	3,70927			-12	73		
11	$9,77 \times 10^{-5}$	4,0103			-13,1	18		
12	$4,88 \times 10^{-5}$	4,31133			-13,8	21		

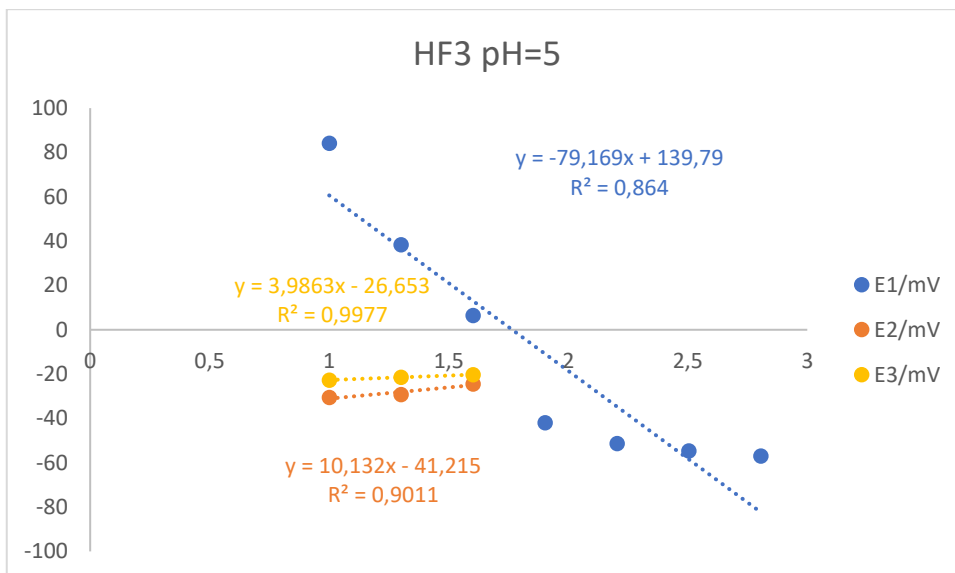


Slika 2-9 -Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HF2 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

c) HF3 - 0,25% hematita

Tablica 6.- Rezultati testiranja membrane HF3

Br.	c	pFe <sup>2+</sup>	E1/mV	t1/s	E2/mV	t2/s	E3/mV	t3/s
1	0,1	1	84,2	746	-30,5	30	-22,7	22
2	0,05	1,30103	38,3	1026	-29,2	19	-21,4	14
3	0,025	1,60206	6,4	1091	-24,4	31	-20,3	13
4	0,0125	1,90309	-42	2470	-27,9	27	-20,1	12
5	0,00625	2,20412	-51,3	711				
6	0,003125	2,50515	-54,7	376				
7	0,001563	2,80618	-57	315				
8	0,000781	3,10721	-56,9	94				



Slika 2-10 Grafički prikaz ovisnosti elektrodnog potencijala membrane HF3 o koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona

### 3. RASPRAVA

U ovom završnom radu je opisana priprema membrane za ionsko-selektivne elektrode u svrhu testiranja odaziva na željezove(III) katione u ispitivanoj otopini. U potenciometrijskim, amperometrijskim i konduktometrijskim metodama koriste se ionsko-selektivne elektrode koje su brzo prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog svoje ekonomičnosti, pouzdanosti i jednostavnosti. Elektrode omogućavaju kontinuirano praćenje analita u sustavu kroz određeno realno vrijeme jer reagiraju na aktivitet određenog iona u otopini. Tijekom ispitivanja pratila se promjena potencijala s promjenom koncentracije i očekivalo se da promjena koncentracije prati Nernstovu jednadžbu:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha (\text{Fe}^{3+})$$

Gdje  $E^{\circ}$  predstavlja konstantni standardni potencijal i pri temperaturi od 25 °C zajednička vrijednost Faradayeve konstante (F) i opće plinske konstante (R) je konstantna i iznosi 0,0592. Jedini broj koji se mijenja je broj izmijenjenih iona,  $z$ , koji podijeljen s brojem elektrona željezovih (III) kationa iznosi 0,0197 a u mV iznosi 19,7. Očekivalo se da će membrana biti podložna zahtjevima Nernstove jednadžbe. Promjenom koncentracije razlika potencijala se nije značajnije mijenjala pa nagibi pravaca ne prate nagib pravca Nernstove jednadžbe što upućuje na slab odziv membrana s dodatkom nanočestica hematita. U ovom eksperimentu najbolji odziv su imale membrane s udjelom nanočestica 0,5% pri pH=4. Senzor HF1 sastava s dodatkom 1% nanočestica hematita pri pH=5 pokazao je relativno dobar odziv gdje u sva tri mjerenja faktor korelacije je približan jedinici. Uzrok znatnog lošijeg faktora korelacije ostalih membrana može biti loše uzimanje uzorka ili posljedica same pH vrijednosti. Na slab odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane, ili možemo pretpostaviti da homogenizacija praha prije prešanja membrane nije ispravno provedena ili pak suvišak određene vrste utječe na loš odziv membrane. Loše rezultate preostalih senzora može biti suvišak pojedine vrste nanočestica, nepravilna homogenizacija ili je moguće ometanje prilikom mjerenja iona iz otopine prilikom sudjelovanja u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrana.

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju dobiveni su sljedeći rezultati:

- Pri pH=4 i pH=5 opisana potenciometrijska metoda za određivanje  $\text{Fe}^{3+}$  iona ne pokazuje prihvatljiv odaziv membrana
- Dodatak nanočestica i promjena pH vrijednosti ne utječu značajno na odaziv membrana
- Potencijalan nastavak istraživanja pokazuje dodatak 0,5% nanočestoca hematita u sastavu membrane pri pH=4

## 5. LITERATURA

- [ 1.] Dr. sc. Mirjana Metikoš-Huković, red. prof. -ELEKTROKEMIJA, Zagreb, 2000. str: 1-2
- [ 2.] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17598> ( datum:20. srpnja 2023)
- [ 3.] [elektroda | Hrvatska enciklopedija](#) (datum: 29.kolovoza 2023)
- [ 4.] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, MediaPrint, Zagreb, 2010. str: 25-48; 75-89
- [ 5.] D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [6.] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=referentna+elektroda> (datum:1. travnja 2023)
- [7.] A. Prkić, „Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola.“ Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [8.]<https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=ion+selective+electrode> (datum:1. travnja 2023)
- [ 9.] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=67686> (datum : 5.travnja 2023)
- [ 10.] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH, Weinheim, 2006
- [ 11.] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=57380> ( datum : 3.svibnja 2023)
- [ 12.] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=40776> (datum:4.svibnja2023)
- [13.]<https://www.sigmaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy>(datum: 5. svibnja 2023)
- [ 14.] <https://www.essentialftir.com/fftTutorial.html> ( datum: 5. svibnja2023)
- [ 15.] <https://www.jove.com/v/10446/x-ray-diffraction> (datum: 7. svibnja 2023)
- [ 16.] K D Vernon-Parry, Centre for Electronic Materials, UMIST: Scanning Electron Microscopy: an introduction, 2000

- [17.] [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Electron\\_and\\_Probe\\_Microscopy/Scanning\\_electron\\_microscopy\\_\(SEM\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Electron_and_Probe_Microscopy/Scanning_electron_microscopy_(SEM)) (datum:15. svibnja 2023)
- [ 18.] Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idrees Khan : Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, King Saud University Arabian Journal of Chemistry, (2019) 12, 908–931 doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- [ 19.] Ante Prkić , Ivana Mitar, Lucija Guć, Marijan Marciuš, Martina Vrankić , Stjepko Krehula and Lara Tomaško: The New Ion-Selective Electrodes Developed for Ferric Cations Determination, Modified with Synthesized Al and Fe-Based Nanoparticles, Faculty of Chemistry and Technology (2022), 22, 297. doi: <https://doi.org/10.3390/s22010297>
- [ 20.] <https://rtlab.com/techniques/ftir-analysis/> (datum:26.lipnja 2023)