

# Potenciometrijski senzori s dodatkom nanočestica magnetita za određivanje željezovih(II) iona

---

**Budimir, Klaudija**

**Master's thesis / Diplomski 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:167:926291>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM**  
**NANOČESTICA MAGNETITA ZA ODREĐIVANJE**  
**ŽELJEZOVIIH(II) IONA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Klaudija Budimir**

**Matični broj: 362**

**Split, rujan 2023.**



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

**POTENCIOMETRIJSKI SENZORI S DODATKOM**  
**NANOČESTICA MAGNETITA ZA ODREĐIVANJE**  
**ŽELJEZOVIH(II) IONA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Klaudija Budimir**

**Matični broj: 362**

**Split, rujan 2023.**

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

**POTENTIOMETRIC SENSORS WITH THE ADDITION  
OF MAGNETITE NANOPARTICLES FOR DETERMINATION  
OF IRON(II) IONS**

**MASTER THESIS**

**Klaudija Budimir**  
**Parent number: 362**

**Split, September 2023.**

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij: Materijali

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Tema rada** je Potenciometrijski senzori s dodatkom nanočestica magnetita za određivanje željezovih(II) iona

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

**Pomoć pri izradi:** Lucija Guć, mag. chem.

**Potenciometrijski senzori s dodatkom nanočestica magnetita za određivanje željezovih(II) iona**

Klaudija Budimir, 362

**Sažetak:** Ion-selektivne membrane pripravljene su od željezova(II) sulfida, srebrova(II) sulfida i politetrafluoretilena uz dodatak različitih udjela magnetita. Ispitivane su u otopini željezova(II) sulfata pri pH=4 i pri pH=5. Potenciometrijska metoda je korištena iz razloga što je jednostavna za provesti te ekonomski isplativa. Metodom slijednog razrjeđenja se provelo ispitivanje na odziv prema željezovim(II) ionima. Selektivnost potenciometrijske metode razmotrena je promjenom parametara koncentracije i pH otopine analita. Mjerenja se vrše dok vrijednost potencijala između dva mjerenja ne postigne vrijednost 1 mV. Rezultati su se pokazali negativnim te je poželjno nastaviti daljnje ispitivanje odziva željezovih(II) iona pri različitim uvjetima.

**Ključne riječi:** potenciometrija, nanočestice, ion-selektivne elektrode, željezovi(II) ioni

**Rad sadrži:** 66 stranica, 38 slika, 21 tablica, 35 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 22.09.2023.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Graduate university study: Materials

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was Potentiometric sensors with the addition of magnetite nanoparticles for determination of iron(II) ions

**Mentor:** Ante Prkić, PhD, associate professor

**Technical assistance:** Lucija Guć, mag.chem.

**Potentiometric sensors with the addition of magnetite nanoparticles for determination of iron(II) ions**

Klaudija Budimir, 362

**Abstract:** Ion-selective electrodes were prepared from iron sulfide, silver sulfide and polytetrafluoroethylene with the addition of different percentages of magnetite. They were tested in iron(II) sulfate solution at pH=4 and pH=5. The reason why the potentiometric method was used is its simplicity of implementation, low price or good profitability. The test was carried out by the method of sequential dilution on the response to iron(II) ions. The selectivity of potentiometry was considered by changing the concentration and pH parameters of the analyte solution. Measurements are made until the potential value between two measurements reaches a value of 1 mV. The results turned out to be negative and it is desirable to continue further testing of iron(II) ions under different conditions.

**Keywords:** potentiometry, nanoparticles, ion-selective electrode, ferric

**Thesis contains:** 66 pages, 38 figures, 21 tables, 35 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** 22.09.2023.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkoga fakulteta pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića, uz pomoć Lucije Guć, mag. chem., u razdoblju od studenog 2022. do ožujka 2023. godine.*

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



## **Zahvala**

*Prije svega, velika zahvala mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću na prihvaćenom mentorstvu tijekom studiranja. Iznimna mi je čast bila surađivati tijekom diplomskog, ali i završnog rada, sa znanstvenikom kao što je profesor Ante Prkić.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima koji su me uvijek gurali i pobodili u svakom segmentu studiranja, pa i onda kada sam i sama htjela odustati. Zauvijek zahvalna na podršci.*

*Zahvala mojoj starijoj sestri Martini koja je uvijek bila tu za pomoć pri rješavanju raznoraznih kemijsko-inženjerskih problema. Njezin vedri, jednostavni karakter uvijek je bio smirenje pred važan ispit.*

*Zahvala mojoj drugoj sestri Nini na bezbroj vožnji koje su mi skratile vrijeme i uvelike pomogle.*

*Zahvala mojim prijateljima koji su uvijek bili tu puni razumijevanja i spremni pomoći. Hvala na svakom zajedničkom učenju, na svakom slučajnom partyu, na novim poznanstvima i na mnogo čemu drugome.*

*Zahvaljujem se mag. chem. Luciji Guć na izdvojenom trudu i vremenu.*

*Za kraj, zahvalna samoj sebi što sam provela cilj u djelo.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripraviti ion-selektivne membrane sastavljene od željezova(II) sulfida, srebrova(II) sulfida te politetrafluoretilena u omjeru 1:1:2 s dodatkom nanočestica magnetita.
- Provesti ispitivanje membrana na odziv prema željezovim(II) ionima pri pH=4 i pH=5
- Prema izmjenom potencijalu cilj je konstruirati graf odziva pojedinačne membrane i utvrditi primjenu senzora za određivanje željeza u različitim uzorcima

## SAŽETAK

Ion-selektivne membrane pripravljene su od željezova(II) sulfida, srebrova(II) sulfida i politetrafluoretilena uz dodatak različitih udjela magnetita. Ispitivane su u otopini željezova(II) sulfata pri pH=4 i pri pH=5. Potenciometrijska metoda je korištena iz razloga što je jednostavna za provesti te ekonomski isplativa. Metodom slijednog razrjeđenja se provelo ispitivanje na odziv prema željezovim(II) ionima. Selektivnost potenciometrijske metode razmotrena je promjenom parametara koncentracije i pH otopine analita. Mjerenja se vrše dok vrijednost potencijala između dva mjerenja ne postigne vrijednost 1 mV. Rezultati su se pokazali negativnim te je poželjno nastaviti daljnje ispitivanje odziva željezovih(II) iona pri različitim uvjetima.

## SUMMARY

Ion-selective electrodes were prepared from iron sulfide, silver sulfide and polytetrafluoroethylene with the addition of different percentages of magnetite. They were tested in iron(II) sulfate solution at pH=4 and pH=5. The reason why the potentiometric method was used is its simplicity of implementation, low price or good profitability. The test was carried out by the method of sequential dilution on the response to iron(II) ions. The selectivity of potentiometry was considered by changing the concentration and pH parameters of the analyte solution. Measurements are made until the potential value between two measurements reaches a value of 1 mV. The results turned out to be negative and it is desirable to continue further testing of iron(II) ions under different conditions.

# Sadržaj

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Potencimetrija	2
1.1.1. Dvospojna referentna elektroda	3
1.1.2. Ion selektivne elektrode	5
1.2. Nanočestice metalnih oksida	8
1.2.1. Magnetit	10
1.3. Nanočestice željezovih oksida u potencimetriji	11
1.4. Metode sinteze željezovih oksida	11
1.4.1. Mikrovalna sinteza nanočestica	13
1.5. Instrumentne metode karakterizacije željezovih oksida	14
1.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	14
1.5.2. Rendgenska difrakcija (XRD)	15
1.5.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)	16
1.6. Instrumentne metode karakterizacije praškastih materijala korištenih za pripremu membrana	17
1.6.1. Rendgenska fluorescencija (XRF)	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO	18
2.1. Oprema i reagensi	18
2.2. Mikrovalna sinteza magnetita	19
2.3. Taloženje željezova(II) sulfida (FeS)	20
2.4. Analiza uzoraka korištenih za pripremu membrana	21
2.4.1. FTIR analiza magnetita	21
2.4.2. XRD analiza magnetita	23
2.4.3. SEM analiza magnetita	23
2.4.4. XRF analiza željezova(II) sulfida	24
2.5. Izrada membrana	26
2.6. Priprava otopina za testiranje	28
2.6.1. Priprava acetatnog pufera pri pH=4 i pH=5	28
2.6.2. Priprava otopine željezova(II) sulfida	29
2.7. Postupak rada	30
2.8. Rezultati	32
2.8.1. Ispitivanje membrana na odziv prema Fe <sup>2+</sup> iona pri pH=4	32
2.8.2. Ispitivanje membrana na odziv prema Fe <sup>2+</sup> iona pri pH=5	40

3.	RASPRAVA	48
4.	ZAKLJUČAK	50
5.	Literatura	51

## UVOD

Potenciometrija, koja spada u elektroanalitičke metode, korištena je za ispitivanje ion-selektivnih membrana na odziv prema željezovim(II) ionima. Prednosti ove metode su niska cijena, široko mjerno područje i osjetljivost te jednostavna izrada. Loša strana potenciometrijske metode je selektivnost senzora, odnosno može doći do interferencija drugih kemijskih vrsta. Pri provođenju eksperimentalnog dijela koristi se elektrokemijska ćelija sastavljena od referentne i indikatorske elektrode uronjene u elektrolit. Odziv željezovih(II) iona se pratio uz pomoć razlike potencijala koji se javlja između spomenutih elektroda. Milivoltmetar je uređaj koji mjeri razliku potencijala uz minimalan tok struje koji prolazi kroz elektrokemijsku ćeliju. Indikatorska elektroda, odnosno korištena ion-selektivna elektroda stvara potencijal proporcionalan logaritmu aktiviteta analita u otopini. Ion-selektivna elektroda reagira samo s određenom vrstom iona. Ispitivanje niza membrana se odvijalo u analitu širokog koncentracijskog područja. Potenciometrijska metoda rabi se u analizi farmaceutskih pripravaka, površinskih voda, voda iz tehnoloških procesa, isto tako i za analizu pitke vode te u prehrambenoj tehnologiji.

Membrane sastavljene od srebrova(II) sulfida, željezova(II) sulfida te PTFE sadržavaju i nanočestice magnetita. Nanočestice magnetita dodane su u navedenu smjesu te homogenizirane s drugim komponentama s osnovnom funkcijom poboljšanja selektivnosti membrana. Magnetit je po kemijskoj formuli željezov oksid kristalne strukture. Dodatak nanomaterijala prema znanstvenim istraživanjima uvelike utječe na selektivnost elektroda, odnosno na njihovo modificiranje kako bi se detektirala određena vrsta analita. Osim nanomaterijala, na povećanje selektivnosti utječe pH analita ili pak dodatak kompleksirajućeg sredstva. Važno je eksperimentiranjem doći do odgovarajućih radnih uvjeta kako bi elektroda pokazivala odziv na željene ione.

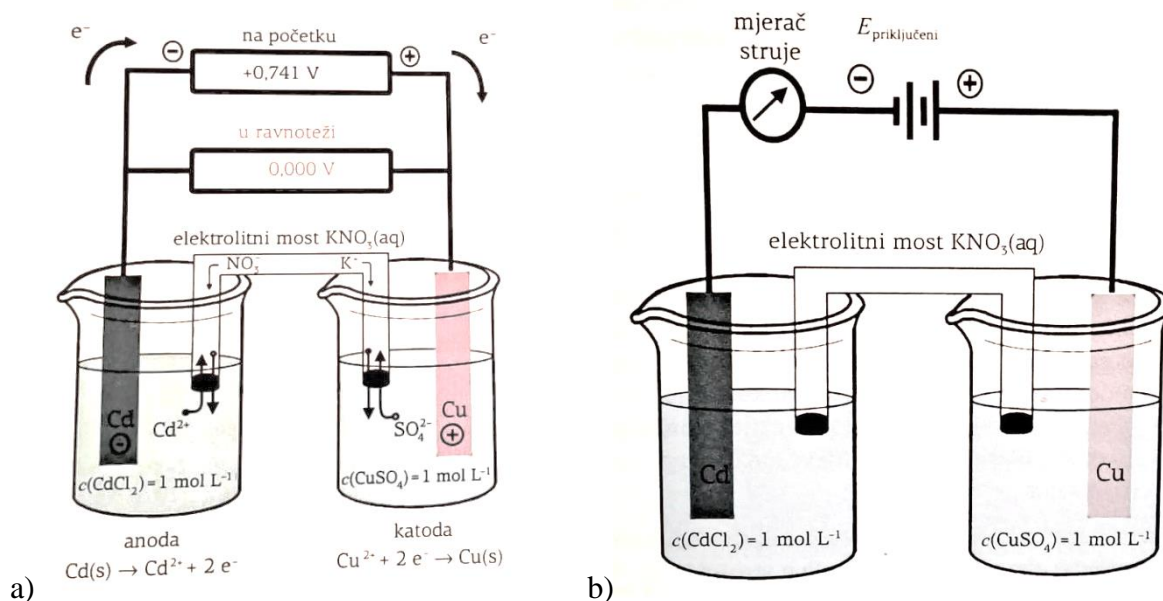
# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se potencijal indikatorske elektrode mjeri u odnosu na referentnu elektrodu, pri čemu su elektrode uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom kako je prikazano na Slici 1. [1, 2] Signal pobude dolazi iz kemijske reakcije, a signal odziva označava električna veličina, točnije razlika potencijala između elektroda. [3] Kako je isključeno definiranje apsolutnih vrijednosti pojedinačnih potencijala polučlanka, pri spajanju dviju faza na elektrodu u ispitivanom sustavu, eksperimentalno je moguće odrediti samo napone članaka. [2] Iz tog razloga dogovoreno je da potencijal standardne vodikove elektrode iznosi 0,000 V pri svim temperaturama, a potencijali svih drugih polureakcija mjere se prema spomenutoj elektrodi. [3, 4] Elektrodni potencijal referentne elektrode neovisan je o aktivitetu analita u otopini te ostaje nepromijenjen prilikom mjerenja. Suprotno tome, indikatorska elektroda stvara potencijal koji je razmjeran logaritmu aktiviteta analita u otopini. [5]

Elektrokemijski članci dijele se na galvanske (voltne) i elektrolizne (elektrolitičke) te na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Električna energija se kod galvanskog članka skladišti, dok ju elektrolizni članak troši. Razlika između galvanskog i elektrolitičkog članka je ta što elektrolitički članak koristi vanjski izvor energije za rad. Isto tako za dobivanje električne energije galvanski članak upotrebljava spontanu elektrokemijsku reakciju, dok u slučaju elektroliznog članka radi se o nespontanoj elektrokemijskoj reakciji. [4]





Slika 1. a) Galvanski članak, b) Elektrolizni članak [4]

### 1.1.1. Dvospojna referentna elektroda

Referentna elektroda je elektroda u elektrokemijskoj ćeliji čiji je potencijal stalan, a ujedno kontrolira potencijal radne, odnosno indikatorske elektrode. Odluke koje referentna elektroda mora sadržavati su :

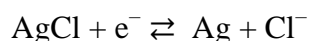
- konstantan potencijal
- potencijal mora ostati stalan uz prolasku malih struja
- koeficijent prolaska topline trebao bi biti nizak. [2]

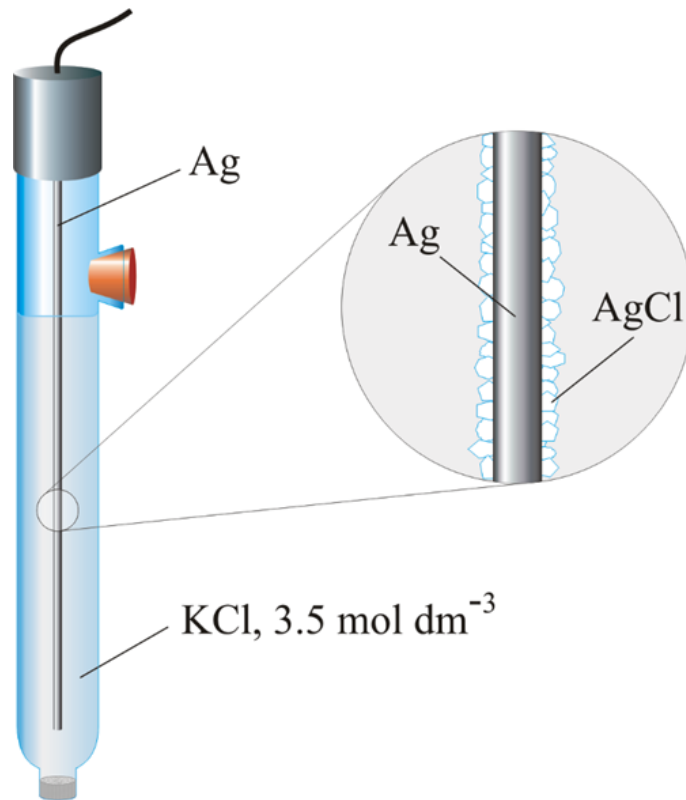
Sukladno konvekcijski propisano je kako je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda anoda. [6]

Kao referentne elektrode koriste se standardna vodikova elektroda, kalomel elektroda i srebro/srebrov klorid elektroda. [1]

Elektroda srebro/srebrov klorid prikazana na Slici 4. sačinjena je od srebrne žice u obliku spirale uronjene u otopinu kalijeva klorida ili klorovodične kiseline te obložena slojem teško topljivog srebrovog(I) klorida. [7] Pogodna je za sva mjerenja zbog svoje niske cijene, praktičnosti te netoksičnosti. [3]

Zasniva se na reakciji:



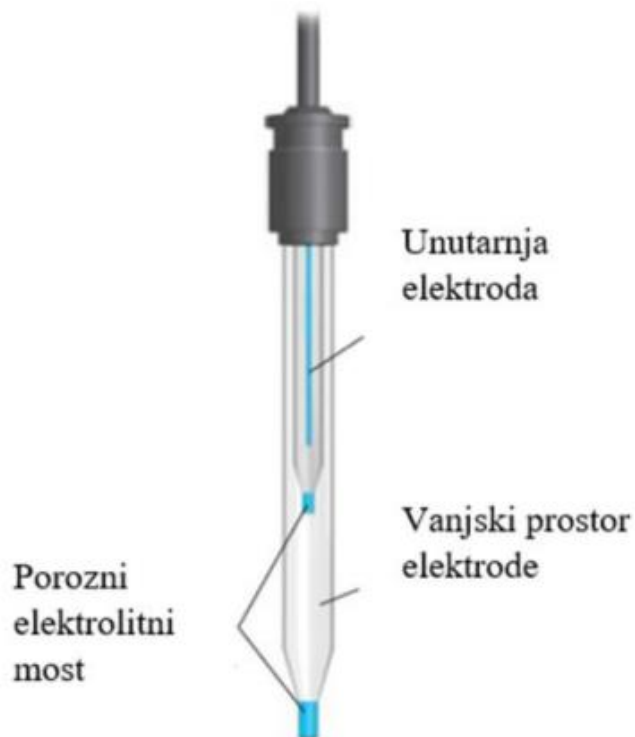


Slika 2. Elektroda srebro/srebrov klorid [8]

Elektrodni potencijal srebro/srebrov elektrode u zavisnosti prema standardnoj vodikovoj elektrodi iznosi +0.197 V.

U odnosu na kalomelovu elektrodu ima niži temperaturni koeficijent te se upotrebljava kao referentna elektroda u nevodnim otopinama. [1] Nedostatak navedene elektrode je mogućnost stvaranja slabo topljivih srebrovih halogenida uslijed reakcije s otopinom, što dovodi do začepjenja solnog mosta. [9]

Dvospojna referentna elektroda je bolja izvedba srebro/srebrov klorid elektrode koja rješava njezin nedostatak. Unutrašnji dio tijela elektrode sastavljen je od srebrne žice i zasićene otopine srebrovog klorida, povezan s vanjskom otopinom posredstvom vanjske cijevi, uz pomoć poroznog elektrolitnog mosta, a unutar koje se nalazi elektrolit koji je u doticaju s otopinom analita. Važnost dvospojne referentne elektrode prikazane na Slici 3. je ta što minimalno sprječava kontakt između iona u analitu i unutrašnje otopine referentne elektrode, odnosno kalijeva klorida. [3]



Slika 3. Prikaz dvospojne referentne elektrode [10]

### 1.1.2. Ion selektivne elektrode

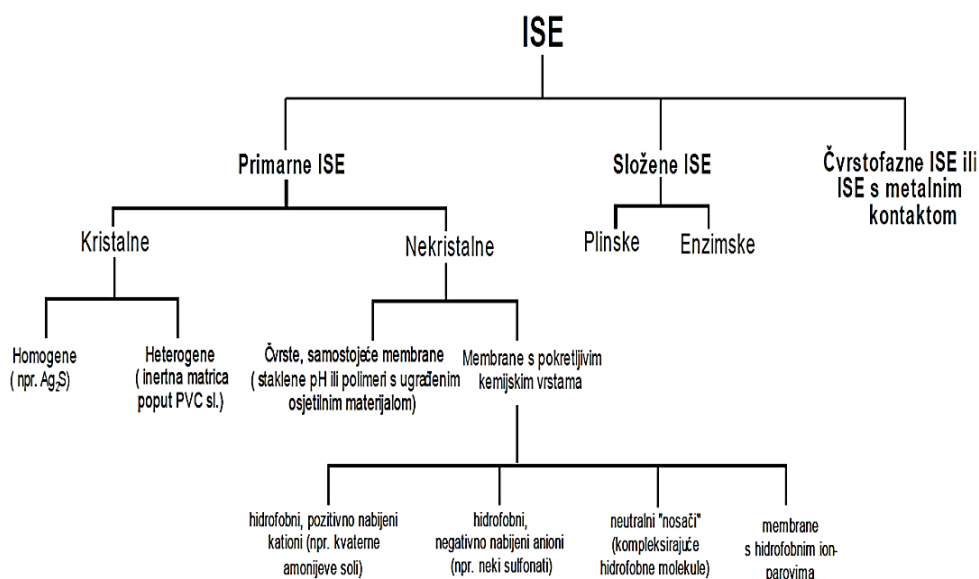
Ion-selektivne elektrode (ISE) najčešće se koriste u potenciometriji za mjerenje potencijala s obzirom na referentnu elektrodu pri kontaktu s otopinom. Nazivaju se još i potenciometrijski senzori. [11] Potencijal ISE pokorava se Nernstovom izrazu:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_i$$

$E$  predstavlja elektrodni potencijal,  $E^{\circ}$  je standardni elektrodni potencijal,  $a$  je aktivitet,  $R$  je plinska konstanta,  $T$  je temperatura,  $z$  jest broj elektrona te  $F$  je Faradayeva konstanta. Samo ime elektrode opisuje njen zadatak, odnosno to je elektroda koja odgovara na jednu vrstu specija u ispitivanoj otopini. [12] Važne značajke koje ove elektrode imaju su: niska cijena ujedno i najvažnija odlika, jednostavna izvedba te vrlo dobra učinkovitost. Koriste se za ispitivanje u širokom koncentracijskom području uz brzi odziv. [13]

ISE kategorizirane su prema prirodi, sastavu selektivne membrane i tipu te prema formi unutarnjeg kontakta.

Shematski prikaz ionsko-selektivnih elektroda vidljiv je na Slici 4.



Slika 4. Podjela ionsko-selektivnih elektroda [13]

## 1. Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom dijele se na dvije grupe, odnosno na homogene i heterogene membrane. Unutar membrane se nalaze polikristalni ili monokristalni materijali. Takav materijal pridonosi važnosti zbog izrazito niskog otpora u odnosu na staklo ili polimer. Među prednostima spada i kemijska inertnost kristalne membrane što znači da se mogu koristiti i u nevodenom mediju. Kao nedostatak može se spomenuti visoka cijena sirovina za kristalne membrane u odnosu na membrane od silikatnog stakla. [12]

- Homogene membrane

Kristalna tvar kod homogene membrane sačinjena je od jednog spoja ili iz homogene smjese spojeva. Smjesa od koje se izrađuju se sastoji od dviju kristalnih tvari, odnosno među kojima je jedna elektrokemijski aktivna. Molekulske vrste mogu stvarati teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse zajedno s ionima membrane što dovodi do odziva površine elektrode i na druge vrste. Ion-selektivne elektrode napravljene od spomenutih membrana služe za ispitivanje iona  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ . Za izradu membrana potrebno je tek istaložiti potrebite soli, koje se miješaju te homogeniziraju u određenom omjeru, a potom prešaju pomoću hidraulične preše. Elektrode ne treba kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne, već ih je potrebno ispolirati finim brusnim papirom. [13, 3, 7]

- Heterogene membrane

Kristalna krutina odnosno aktivna tvar raspršena je u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosaču koji je najčešće silikonska guma ili polimerni materijal na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana. Svrha heterogenih membrana je ispitivanje iona:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . [13] Potrebno je kondicioniranje elektrode u otopini 0.1 M otopini iona za koje je selektivna. [7]

## 2. Elektrode s nekristalnom membranom

Aktivna tvar koja se nalazi u inaktivnom nosaču elektrode s nekristalnom membranom je ionska ili nenabijena kemijska vrsta. Kao nosač upotrebljava se mikroporozan ili makroporozan materijal.

- Elektrode sa čvrstom membranom

Nazivaju se još i staklene elektrode zbog membrane koja je pretežno tanki polimerni film ili staklo. Ispuna unutar membrana je otopina kalijevog klorida ili 0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopina klorovodične kiseline.

- Elektrode s mobilnim prenositeljem

Razlika potencijala kod elektroda s mobilnim prenositeljem razvija se na kontaktnoj površini između tekuće polimerne membrane i ispitivane membrane.

Razlikuju se četiri vrste s obzirom na vrstu membrana:

- a) Membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac kao aktivnu tvar membrane, otopljeni u prikladnom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.
- b) Membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.
- c) Membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane. Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.
- d) Membrane s otopljenim hidrofobnim ion-parom u polimernoj matrici, koja je selektivna na ione prisutne u otopini. [13]

### 3. Specijalne ion-selektivne elektrode

- Elektrode za plinove

Ove elektrode koriste se za mjerenje koncentracije, odnosno parcijalnog tlaka navedenih plinova: NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HF, H<sub>2</sub>S, i HCN. Sastoji se od dvije membrane, propusne membrane za plin te membrane selektivne za ione. Tanki film elektrolitne otopine se nalazi između dvije membrane te prilikom dodira s plinom dolazi do stvaranja iona koji imaju utjecaj na potencijal elektrode. [13]

- Enzimske elektrode

Enzimske elektrode ili biosenzori služe za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste uz pomoć katalitičkog djelovanja enzima. Enzim je imobiliziran u materijalu koji se nalazi unutar prostora između osjetljive površine selektivne membrane i dijafragme. Određena molekulska vrsta difundira u međuprostor na koju pritom enzim djeluje katalitički te daje produkte za koje je indikatorska elektroda selektivna. [13]

## 1.2. Nanočestice metalnih oksida

Nanotehnologija je znanost temeljena na proučavanju čestica reda veličine u području do 100 nm. Zbog svojih malih dimenzija imaju posebna svojstva te se primjenjuju u raznim područjima kao što su elektronika, medicina, znanost o materijalima, kemija kataliza i drugima. [14] Uslijed činjenice da su nanočestice veličine između 1 i 100 nanometara važno je naglasiti njihovo lakše apsorpiranje kroz biološke membrane. Isto tako velika specifična površina utječe na reaktivnost, prijenos mase i topline između čestica, topljivost te ostala važna svojstva. Glavna odlika nanotehnologije jest da čestice u većim dimenzijama ne pokazuju ista svojstva i karakteristike kao u umanjenoj verziji, odnosno nano veličini. [15] Smanjenjem veličina čestica raste omjer između broja atoma na površini i u masi što dovodi do veće učinkovitosti i reaktivnosti. Prema nastanku nanočestice se mogu podijeliti u dvije skupine: namjerno načinjene i slučajne. Tehničke, odnosno namjerno načinjene nanočestice formirane su zbog iskorištavanja svojstava inherentnih nanorazini kao što su vodljivost, spektralna svojstva, bioraspodjela i ostala. Antropogeni i prirodni izvori mogu biti ishodište nenamjerno načinjenih nanočestica. Što se tiče fulerena i ugljikovih nanocjevčica mogu se svrstati u obe grupe. [16] Ono po čemu

se nanočestice razlikuju su jedinstvene karakteristike u morfološkim/strukturnim svojstvima, optičkim, elektromagnetskim, toplinskim te mehaničkim svojstvima. [15]

Svojstva nanočestica kao što su električna vodljivost, talište, fluorescencija, kemijska reaktivnost i magnetska permeabilnost funkcija su veličine čestica. [17]

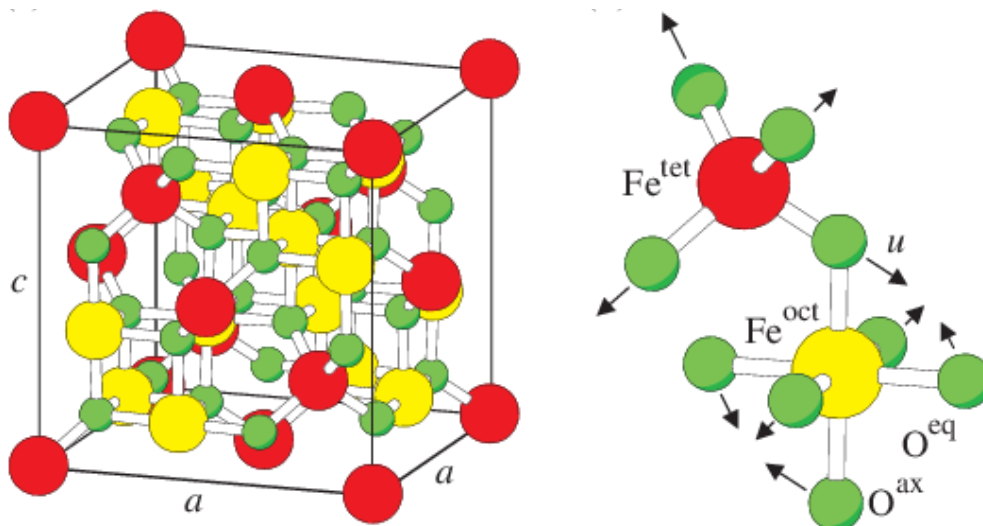
Nanočestice željezovih oksida mogu se pronaći u prirodnom obliku, međutim često su sintetizirane u laboratoriju. Prilikom stvaranja željezova(III) oksida prisutno je aerobno trošenje magmatskih stijena, što u kopnenom, tako i u morskom okruženju. Također procesi mogu obuhvatiti mehanički prijenos erozijom uz pomoć vjetera ili vode iz pedosfere u hidrosferu, odnosno atmosferu. Najvažniji proces, pak je redukcijsko otapanje prilikom čega dolazi do migracije željezovih(II) iona i ponovnog taloženja. Postoji 16 vrsta željezovih oksida u koje se broje oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi. Sastavljeni su od željeza zajedno sa kisikom ili OH. Željezovi oksidi su po kemijskoj strukturi kristali, čiji stupanj kristalnosti te veličina kristala ovise o uvjetima pri kojima je kristal nastao. Različite vrste željezovih oksida prikazane su u Tablici 1. [18]

Tablica 1. Prikaz željezovih oksida [18]

<i>Oksihidroksidi i hidroksidi</i>	<i>Oksidi</i>
<i>Getit <math>\alpha</math>-FeOOH</i>	Hematit
<i>Lepidokrokrit <math>\gamma</math>-FeOOH</i>	Magnetit
<i>Akaganeit <math>\beta</math>-FeOOH</i>	Maghemit
<i>Schwertmannit</i>	B-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i><math>\delta</math>-FeOOH</i>	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>Feroksihit <math>\delta'</math>-FeOOH</i>	Wüstit FeO
<i>FeOOH</i>	
<i>Ferihidrit Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub> * 4 H<sub>2</sub>O</i>	
<i>Bernalit Fe(OH)<sub>3</sub></i>	
<i>Fe(OH)<sub>2</sub></i>	

### 1.2.1. Magnetit

Magnetit kemijske formule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crni je feromagnetični mineral pri sobnoj temperaturi. Ono po čemu se razlikuje od ostalih željezovih oksida je po tome što sadrži željezo u dva oksidacijska stanja, u obliku  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Naziva se još i crni željezov oksid, magnetna željezna ruda, tri-ion tetroksid te Herkulov kamen. [18] Magnetit u tlu potječe od eruptivnih, taložnih i metamorfnih stijena, međutim može nastati i biološkim procesima. [19] Uglavnom je nestehiometrijski što rezultira viškom  $\text{Fe(II)}$  iona u sloju. Kod stehiometrijskog oblika magnetita omjer  $\text{Fe(II)}$  i  $\text{Fe(III)}$  unutar formulske jedinice iznosi 1:2. Polovica  $\text{Fe(III)}$  iona i  $\text{Fe(II)}$  ioni u kristalnoj strukturi zauzimaju oktaedarsku poziciju, dok druga polovica  $\text{Fe(III)}$  iona pozicionira se kao tetraedar, kao što je prikazano na Slici 5. Razlog zašto  $\text{Fe(II)}$  ioni zauzimaju oktaedarsku strukturu je veća energija stabilizacije kristalnog polja, za razliku od  $\text{Fe(III)}$  atoma čija je energija stabilizacije kristalnog polja u oba slučaja jednaka nula. [20] Često se nanočestice magnetita upotrebljavaju samostalno, međutim mogu se dispergirati u primjereno otapalo i tako formirati homogene suspenzije. Magnetit je mineral koji se najviše istražuje u polju malignih novotvorina, odnosno njihovu dijagnozu i terapiju. Koristi se prilikom izvođenja metode magnetske rezonance određenog dijela tijela ili organa kao kontrast u svrhu boljeg i lagodnijeg načina otkrivanja tumora te kao sredstvo za prijenos lijeka. [15]



Slika 5. Prikaz strukture magnetita [21]



### 1.3. Nanočestice željezovih oksida u potenciometriji

Svrha korištenja nanočestica željezovih oksida izražena je u modificiranju elektroda za identificiranje različitih analita kao što su glukoza,  $H_2O_2$ , teških metala, nitrita, nitrata i ostalih. Vrlo često se upotrebljavaju čisti željezovi oksidi odgovarajuće veličine i oblika za modificiranje elektroda kako bi se povećala osjetljivost i granica detekcije radne elektrode. Svrha kombiniranja željezovih oksida zajedno sa metalima, ugljičnim te organskim spojevima jest formiranje kompozita koji pokazuju veliku elektrolitičku učinkovitost prema različitim analitima. Uloga ugljikove matrice je da djeluje selektivno na nanočestice kako ne bi došlo do njihova nakupljanja, pokazuje veliku mehaničku čvrstoću, omogućava brži prijenos elektrona, odličnu mehaničku i toplinsku vodljivost, što zauzvrat povećava elektrokatalitičku aktivnost. [22] Nanočestice magnetita koriste se kao modifikatori u potenciometriji zbog sposobnosti sprječavanja agregacije nanočestica željezovih oksida te povećanja njihove toplinske stabilnosti i ujedno zbog dobre toplinske vodljivosti. Prilikom kombinacije nanočestica srebra i magnetita dobivaju se senzori pogodni za određivanje nitrata i olanzapina. Ostali metali poput zlata i platine mogu se također kombinirati sa nanočesticama magnetita i dobiveni senzori mogu služiti za detektiranje katehola i hidrokinona, arsena(III) i L-cisteina. [23] Prednosti korištenja željezovih oksida u potenciometriji su njihova netoksičnost i biokompaktibilnost što dovodi do poboljšanja elektrokemijskih svojstava senzora. [24]

### 1.4. Metode sinteze željezovih oksida

Istraživanjem novih metoda u pripremi željezovih oksida došlo se do zaključka kako je moguće sintetizirati čestice određenog oblika, veličina te prikladnih magnetskih svojstava. Prilikom provedbe sinteze željezovih oksida važan utjecaj imaju pH, temperatura, tlak te željezove soli, za dobivanje produkta specifičnih svojstava. Razvoj se bazira na novim primjenama željezovih oksida kao i samog napretka istraživanja njihovih karakteristika. [25] Prvenstveno su industrijske sinteze proizvodile željezove okside u svrhu korištenja kao boje, magnetski pigmenti i kemikalije, pri čemu je osobito važno dobiti proizvod strogo određenih svojstava, veličina čestica i njihove raspodjele te morfologije. Uglavnom se koriste željezove(II) soli kao sirovina s obzirom na manju cijenu. Najviše su korištene sljedeće metode sinteze. [18, 19]

1. **Metoda koprecipitacije** se obično koristi za dobivanje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  odnosno  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Postupak sinteze magnetita se provodi pri sobnoj ili povišenoj temperaturi na način da se željezovi(III) i željezovi(II) ioni miješaju u lužnatoj otopini u omjeru 1:2. Kriteriji koji utječu na veličinu i oblik željezovih oksida su: vrsta soli (kloridi, sulfati, nitrati, perklorati i ostale), reakcijska temperatura, pH vrijednost, omjer željezovih(III) i željezovih(II) iona, ionska jakost medija te ostali parametri. Koprecipitacija djeluje na fizička i kemijska svojstva nanočestica željezovih oksida. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) je vrlo nestabilan te biva otopljen u kiselom mediju ili pak oksidira u  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sinteza se treba vršiti u anaerobnim uvjetima kako bi se izbjegla mogućnost oksidacije na zraku. Prilikom metode koprecipitacije otežana je kontrola raspodjele veličina čestica uslijed utjecaja kinetičkih faktora na rast kristala. [25]
2. **Hidrotermalno taloženje** je proces koji se provodi u vodenim otopinama pri visokim tlakom (1-3 Kbar) te visokom temperaturom ( $>100^\circ\text{C}$ ) u autoklavu ili reaktoru. Koristi se činjenicom da tvari koje su netopljive u vodi pri sobnoj temperaturi ukazuju na bolju topljivost pri visokim temperaturama i tlakovima. Primjera radi, getit se u autoklavu pri visokom tlaku i temperaturi iznad  $180^\circ\text{C}$  može pretvoriti u hematit, prilikom provedbe procesa u alkalnom mediju. Prednost hidrotermalne kristalizacije jest dobivanje većih kristala u što manjem vremenskom periodu. [19]
3. **Mikroemulzije** su termodinamički stabilne i izotropne disperzije sastavljene od dvije nemješljive faze uz dodatak surfaktanta. Surfaktanti su sredstva koja utječu na međufaznu površinu uljne i vodene faze, na način da ju nastoje smanjiti. Formira se jednosloj na granici između ulja i vode, prilikom čega se hidrofobni repovi okreću prema uljnoj fazi, dok se hidrofilna glava grupira u vodenoj fazi. [25]
4. **Sol/gel metoda** podrazumjeva takozvano starenje koncentriranog gela ili polinuklearne vrste željeza pri  $100^\circ\text{C}$  nekoliko dana. Uglavnom se ova metoda najviše koristi pri sintezi hematita, iako moguće je proizvesti i malene, štapičaste akaganeite. [20]
5. **Elektrokemijska metoda** je metoda u kojoj elektroni služe kao reaktanti. Manjkavost se očituje u ekonomski neisplativim platinskim elektrodama te nastalim malim količinama produkta. Prednost je korištenje električne struje na elektrode koje su uronjene u elektrolitnu otopinu, pri čemu je smanjeno zagađenje, a samim time je i ekološki prihvatljivo. [20]
6. **Mikrovalna sinteza** vrlo je jednostavna, brza i učinkovita metoda sinteze metalnih oksida. [26] Poblje rečeno, mnoge su prednosti mikrovalne sinteze među kojima je

kraće vrijeme reakcije i manji troškovi energije. Prilikom izvođenja procesa ne dolazi do neželjenih reakcije, a samim time dobivaju se čišći produkti uz veći prinos. [27]

#### 1.4.1. Mikrovalna sinteza nanočestica

Proučavana je upotreba mikrovalova kao izvora energije za kemijske reakcije i procese za širok spektar predmeta. Neophodno je razlikovati princip mikrovalne radijacije od onog prilikom mikrovalnog zagrijavanja. Velik broj kemijskih reakcija pokazuje različitu selektivnost proizvoda kao i brzinu reakcije pri mikrovalnom zagrijavanju usporedbi s konvekcionalnim. U usporedbi s drugim, mikrovalna zračenja su niske energije.

Slijedećim izrazom može se opisati princip mikrovalova:

$$\lambda_0 = \frac{c}{f}$$

Slovo f označava frekvenciju, odnosno broj oscilacija električnog i magnetskog polja u jednoj sekundi. Mikrovalovi su elektromagnetski valovi valnih duljina od 0,01 do 1 m.

Dva su glavna mehanizma apsorpcije mikrovalnog zračenja: rotacija dipola i ionska kondukcija.

Do molekularne rotacije dolazi kod materijala koji sadrži polarne molekule s električnim dipolnim momentom. Okretanjem elektromagnetskog polja za posljedicu molekule mijenjaju svoj smjer. Rotacija ovisi o veličini i dielektričnom koeficijentu molekula. Često se energetska polje pretvara u kinetičku i termalnu energiju ovisno i vrijednosti dielektrične konstante.

Ionska kondukcija je mehanizam za koji se podrazumjeva kretanje iona zajedno s električnim poljem. Prilikom promjene električnog polja, ioni se udaljavaju. Kretanje iona utječe na smjer kemijske reakcije, pa će se ona tako odvijati u suprotnom smjeru od onog pod konvekcionalnim zagrijavanjem. [28]

Metoda mikrovalne sinteze posjeduje mnoge prednosti, a rezultat su učinkovitog unutarnjeg zagrijavanja što dovodi do izravnog spajanja mikrovalne energije s molekulama, a temperatura se ne mijenja te je ujednačena kroz cijeli uzorak. Postoji i bitan podatak, odnosno nedostatak same sinteze, a to su visoki troškovi. Kada se radi o profesionalnim mikrovalnim reaktorima procesni uvjeti autoklava su 300 °C i 100 bara, ali pri kontroliranim uvjetima uz istovremenu kontinuiranu rotaciju uzoraka unutar šupljine i

njihovo miješanje u reakcijskoj posudi. Dva su načina izravnog mjerenja temperature u mikrovalnom polju. Prvo je moguće mjerenje uz pomoć IR senzora ili druga varijanta u reakcijskoj smjesi uporabom optičkih senzora i softvera kada se temperatura regulira podešavanjem mikrovalne snage zagrijavanjem ili hlađenjem. [27]

## 1.5. Instrumentne metode karakterizacije željezovih oksida

Različite metode se koriste za karakterizaciju željezovih oksida od kojih je većina nedestruktivna. Željezovi oksidi obično ostaju nepromijenjeni prilikom ispitivanja, odnosno pri korištenju metoda kao što su spektroskopija, difrakcija, mikroskopija, magnetometrija. Metode otapanja i termalne sinteze pak uništavaju uzorak prilikom ispitivanja.

Spektroskopija je metoda pri kojoj dolazi do nastajanja različitih spektra uslijed utjecaja elektromagnetskog zračenja na atome i molekule kemijskih tvari. Ovisno o valnoj duljini zračenja javlja se gubitak elektrona, vibracija molekula ili neka druga vrsta interakcije. Infracrveno (IR), ultraljubičasto vidljivo (UV-Vis) te različite forme absorpcije X-zraka su najraširenije tehnike.

Difraktometrija uključuje međudjelovanja X-zraka, elektrona ili neutrona sa atomima čvrste tvari.

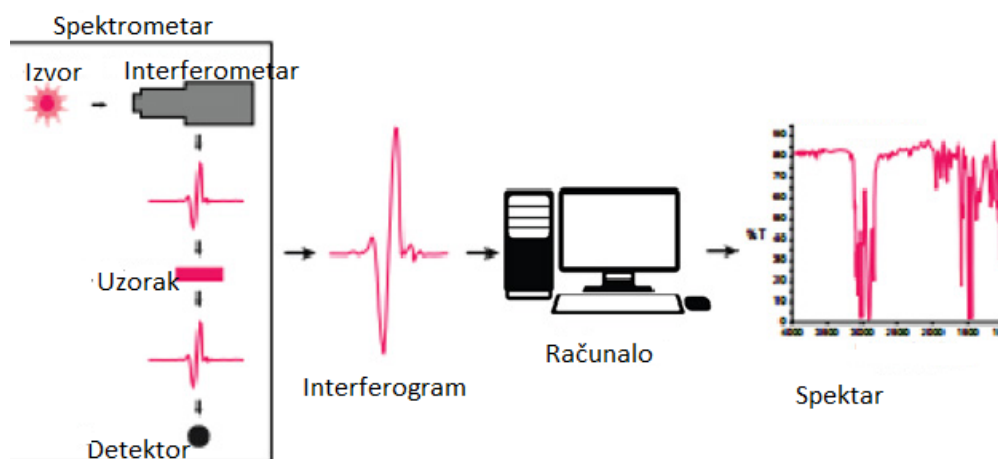
U skupinu termalne analize spadaju diferencijalna termalna analiza (DTA), termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).

Među najvažnijim instrumentnim metodama analize su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakcijska analiza (XDR) te pretražna elektronska mikroskopija (SEM). [19]

### 1.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je tehnika uz pomoć koje se dobiva širok spektar te daje bolji odziv i veću osjetljivost u usporedbi s konvekcionalnom IR spektroskopijom. Metoda je to koja služi za istraživanje karakterizacije funkcionalnih skupina željezovih oksida. Ujedno, ova metoda daje uvid u kristalnu morfologiju, stupanj kristalizacije te opsegu supstitucije metala zbog njihova utjecaja na pomake apsorpcijskih

vrpci. Nečistoće koje su nastale prilikom pripreme uzoraka ili pak zbog adsorpcije atmosferilija mogu razviti različite vrpce u spektru željezovih oksida, oksalati na  $1700\text{ cm}^{-1}$ , nitrati na  $1400\text{ cm}^{-1}$ , i karbonatni spojevi na  $1300\text{ cm}^{-1}$  i  $1500\text{ cm}^{-1}$ . [18] Infracrveni spektar čiji je mehanizam prikazan na Slici 6. predstavlja izrazito važno svojstvo neke tvari jer položaj i intenzitet apsorpcijskih vrpca su karakteristike koje služe za identifikaciju tvari. Interakcijom elektromagnetskog zračenja s materijom dolazi do apsorpcije energije zračenja u molekulskom sustavu materije. Molekula može apsorbirati elektromagnetsko zračenje određene frekvencije jedino u slučaju kada je frekvencija ulaznog zračenja IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule i ako je s pobuđenom vibracijom spomenute molekule ili atomske skupine povezana promjena dipolnog momenta. Intenzitet apsorpcijske vrste raste što je promjena dipolnog momenta veća. Raspon valnih duljina od  $4000$  do  $400\text{ cm}^{-1}$  označava područje u kojem se zbog apsorpcije energije zračenja istežanje i savijanje veze. U IR spektroskopiji uspoređuje se količina zračenja propuštenog kroz uzorak s pozadinskom propusnošću IR spektroskopa. [29]

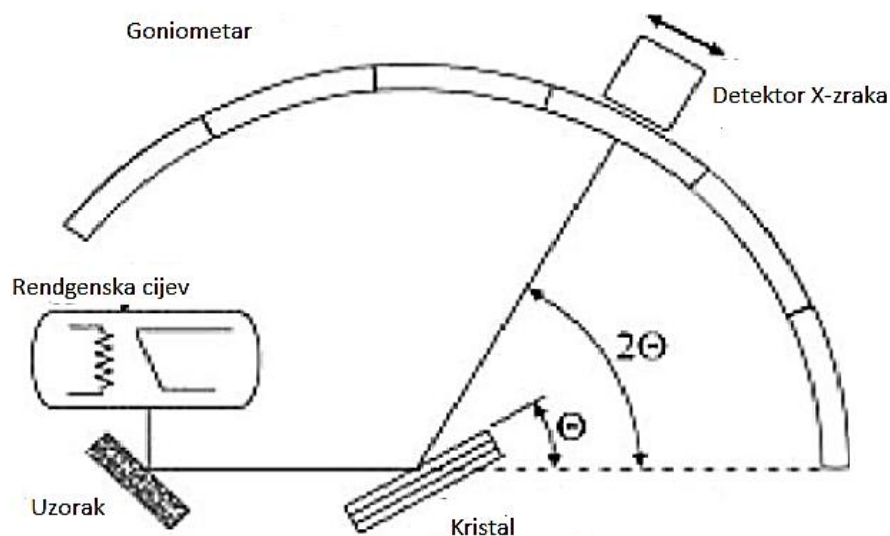


Slika 6. Prikaz mehanizma FTIR analize [30]

### 1.5.2. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakcija u prahu je tehnika prilikom koje dolazi do interakcije između X-zraka, elektrona, neutrona i atoma krute tvari. [31] Prema Braggovom pravilu kada X-zraka udari od površinu pod određenim kutem jedan dio zrake se rasprši slojem atoma na površini, a neraspršeni dio prodire u drugi sloj atoma prilikom čega se djelić ponovno rasprši. Ostatak zrake odlazi u treći sloj i tako sve dok se potpuno ne rasprši. Na Slici 7. prikazan je shematski dijagram sustava difraktometra. [32] Spada u nedestruktivne metode za

karakterizaciju kristalnog materijala. Tehnika je to koja daje informacije o strukturi, fazama, orijentaciji kristala i ostalih strukturnih parametara kao što su prosječna veličina zrna, kristalnost te ostali. Pikovi prilikom XRD difrakcije nastaju kao posljedica konstruktivnih interferencija monokromatskog snopa X-zraka koje su razbacane u različite uglove iz svakog seta ravnine rešetke u uzorak. Jačina pika definirana je raspodjelom atoma unutar rešetke. [31] Instrument XRD se sastoji od izvora, uređaja za ograničavanje dometa valne duljine upadnog zračenja, držača uzorka, detektor zračenja, procesor signala te čitač. [32] Najvažniji dio u analizi uzorka rendgenskom difrakcijom jest priprema uzorka koja uključuje uklanjanje nepoželjnih tvari i tehnike za dobivanje željene veličine čestica, debljine, orijentacije i ostalih parametara. Važno je da prah koji se analizira bude fino zrnat materijal kako bi se postigao dobar omjer signal-šum. Preporuča se da veličina čestica iznosi 1-5  $\mu$ m. Proces mljevenja se izvodi ručno ili pomoću mehaničkog mlina. [31]



Slika 7. Shematski dijagram difraktometarskog sustava [31]

### 1.5.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

Pretražni elektronski mikroskop vrsta je prilagodljivog elektronskog mikroskopa koji se često koristi za ispitivanje grube ili fine strukturne površine ili pak potpovršine uzorka. Prednost SEM snimke je velika dubinska oština i visoka rezolucija što je razlog jednostavnijeg objašnjenja same snimke. Niz zračenja se emitira kao posljedica djelovanja između snopa elektrona i površine uzorka. [33] Sama riječ pretražni, odnosno skenirajući elektronski mikroskop opisuje rad uređaja. Snop elektrona jako usredotočeno i precizno skenira površinu ispitivanog uzorka. Elektroni koji se nalaze u sastavu atoma uzorka bivaju

pobuđeni djelovanjem snopa elektrona te je energija elektrona iz snopa proporcionalna pobuđenim elektronima iz uzorka. [34] Za razliku od transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) koji pruža 2D snimku te se primjenjuje za vrlo male kristale, SEM uređaj omogućuje 3D snimku i nudi informacije o morfologiji i mikrotopografiji. [19] SEM uređaj nikad ne stvara realnu sliku uzorka, već kreira virtualnu sliku iz signala emitiranih iz uzorka. [34]

## 1.6. Instrumentne metode karakterizacije praškastih materijala korištenih za pripravu membrana

Ispitivanje praškastih materijala vrši se metodama elementarne i strukturne analize. Najpoznatija metoda je rendgenska fluorescencija odnosno XRF.

### 1.6.1. Rendgenska fluorescencija (XRF)

Rendgenska fluorescencija je analitička metoda koja služi za ispitivanje kemijskog sastava različitog materijala, bilo to u krutom, tekućem, praškastom obliku ili u nekoj drugoj formi. Smatra se nedestruktivnom metodom te nije potrebno puno vremena za pripravu uzorka, što je od velike koristi za uštedu vremena. Između ostalog, uz moguću uštedu vremena, prednost je visoka preciznost te ponovljivost metode. Koristi se u različitim granama, među kojima su forenzika, metalurgija, elektronika, arheologija, za analizu okoliša te ostale. Sustav se može podijeliti u dvije važne skupine: sustav disperzivne energije (EDXRF) i sustav valne duljine disperzije. EDXRF se upotrebljava za elemente od natrija do uranija, dok WDXRF se koristi za viši raspon elemenata, od berilija do uranija. Elementi sa većom molekulskom masom imaju bolju granicu detekcije od lakših elemenata. X-zrake nastaju iz izvora koji je najčešće rendgenska cijev te zrače uzorak. Kako se u uzorku nalaze različiti elementi, emitirati će fluorescentno rendgensko zračenje karakteristično za pojedini element. Različita energija koja se emitira ekvivalentna je određenoj boji te na takav način mogu se detektirati elementi koji se nalaze u uzorku. [35]

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Oprema i reagensi

#### **Korištena oprema i posuđe**

- Milivoltmetar, Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Mettler Toledo, SAD
- Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 ( $\pm 0,1$  mg), Švicarska
- Mikropipeta, DragonMed, (100-1000)  $\mu$ L/ (5) mL
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity, SAD
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, stakleni štapići
- Ručna hidraulička preša, 25t
- Mikrovalna pećnica za sintezu i razlaganje uzoraka, Milestone, SAD
- Vakuum sušionik, Thermo Fisher Scientific, SAD
- Mlin za homogenizaciju - Retsch MM400, Germany
- Disperzivni rendgenski fluorescencijski spektrometar (XRF) – Bruker Artax  $\mu$ -XRF Spectrometar, Ujedinjeno Kraljevstvo Velike Britanije i Sjeverne Irske
- Fourier transformirani infracrveni spektrometar (FTIR) – ALPHA II, Bruker Optik GmbH, Njemačka
- Difraktometar X-zraka (XRD), Empyrean X-ray diffractometer with Cu  $K\alpha 1$  radiation,  $\lambda = 1.5406$  Å, Malvern Panalytical Ltd. Malvern, Worcestershire, UK
- Pretražni elektronski mikroskop (FE-SEM), JEOL JSM-7000F, Tokyo, Japan

#### **Reagensi i otapala**

- Octena kiselina ( $C_2H_4O_2$ ), BDH PROLABO, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Bezvodni natrijev acetat ( $CH_3COONa$ ), Kemika, Hrvatska
- Natrij sulfid nonahidrat ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ); ALFA AESAR GmbH&Co KG, Hrvatska



- Željezo(II) sulfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); BDH PROLABO, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Poli(tetrafluoroetilen) ; ACROS ORGANICS BVBA, Belgija
- Željezo(II) klorid tetrahidrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); BDH PROLABO, Ujedinjeno Kraljevstvo
- Hidroksilamonij hidroksiklorid, ALFA AESAR, Njemačka
- Kalijev bromid (KBr); Alfa Aesar GmbH&Co KG, Njemačka

## 2.2. Mikrovalna sinteza magnetita

Za sintezu magnetita korištene su 0,1 M otopina  $\text{FeCl}_2$ , 1 M otopina  $\text{FeCl}_3$ , ultračista voda te 8 M otopina NaOH kako je prikazano u Tablici 2. Nakon pripreme uzoraka koji se prebace u autoklav s teflonskim podloškom postupak sinteze se vrši u mikrovalnoj peći prikazanoj na Slici 8. pri temperaturi od 200 °C u trajanju od 20 minuta. Po završetku autoklavi su hlađeni nekoliko sati, a zatim je pomoću podne centrifuge talog centrifugiran 10 minuta pri brzini od 1000 okretaja u minuti. Produkti su isprani ultračistom vodom nekoliko puta te jedanput etanolom kako bi se ostvarilo uklanjanje „neutralnih“ elektrolita iz otopine. Uzorci se suše u vakuum sušioniku prikazan na Slici 9. pri 60 °C nekoliko dana. Iako su uzorci isprani nekoliko puta i dalje je moguća prisutnost klorida koje je jako teško ukloniti. IR spektroskopija je inicijana tehnika koja služi za određivanje željenog spoja i ujedno je prikladna metoda za određivanje nečistoća. Uzorci se čuvaju u eksikatoru kako ne bih došlo do njihova vlaženja.

Tablica 2. Eksperimentalni uvjeti pripreme uzorka

Uzorak	0,1 M $\text{FeCl}_2$ (g)	1M $\text{FeCl}_3$ (mL)	$\text{H}_2\text{O}$ (mL)	25% $\text{NH}_3$ (mL)	Vrijeme sinteze (min)	T (°C)
RS1	0,7952	8	Do volumena od 40 ml	5,4	10	200



*Slika 8. Prikaz mikrovalne peći*

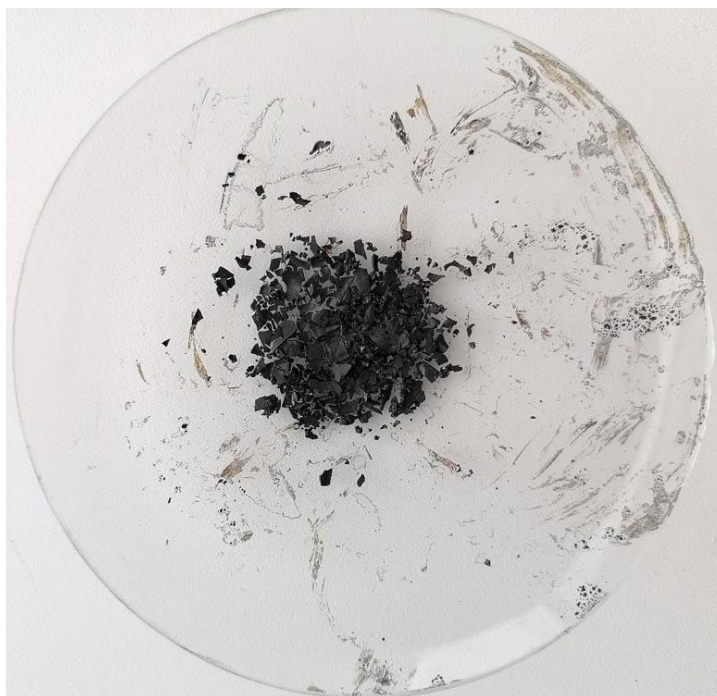


*Slika 9. Prikaz vakuum sušionika*

### 2.3. Taloženje željezova(II) sulfida (FeS)

Za provedbu taloženja FeS pripravljene su otopine, odnosno 0,05 M otopina  $\text{OHNH}_3\text{Cl}$  (reducens), 0,1 M otopina  $\text{FeSO}_4$  te 0,1 M otopina  $\text{Na}_2\text{S}$ . Za početak se izvaže potrebna masa spomenutih kemikalija. Prvo, slijedi otapanje  $\text{OHNH}_3\text{Cl}$  u malo vode, a zatim otapanje  $\text{FeSO}_4$  u otopini reducensa kako ne bi došlo do oksidacije iz  $\text{Fe}^{2+}$  iona u  $\text{Fe}^{3+}$  ione. Otopljeni  $\text{FeSO}_4$  prebacuje se u odmjernu tikvicu te nadopunjava do oznake. Vršiti se provjera pH vrijednosti otopine te se podiže na  $\text{pH} = 6,9$  uz pomoć natrijeva hidroksida. Druga otopina se priprema otapanjem izračunate mase  $\text{Na}_2\text{S}$  u vodi te se također odmjerna tikvica nadopunjava do oznake. Obje pripremljene otopine se pomiješaju pri

čemu dolazi do stvaranja taloga, odnosno željezova(II) sulfida. Talog se filtrira preko Buchnerova lijevka i suši u vakuum sušioniku na 60 °C. Dobiveni talog prikazan je na Slici 10.

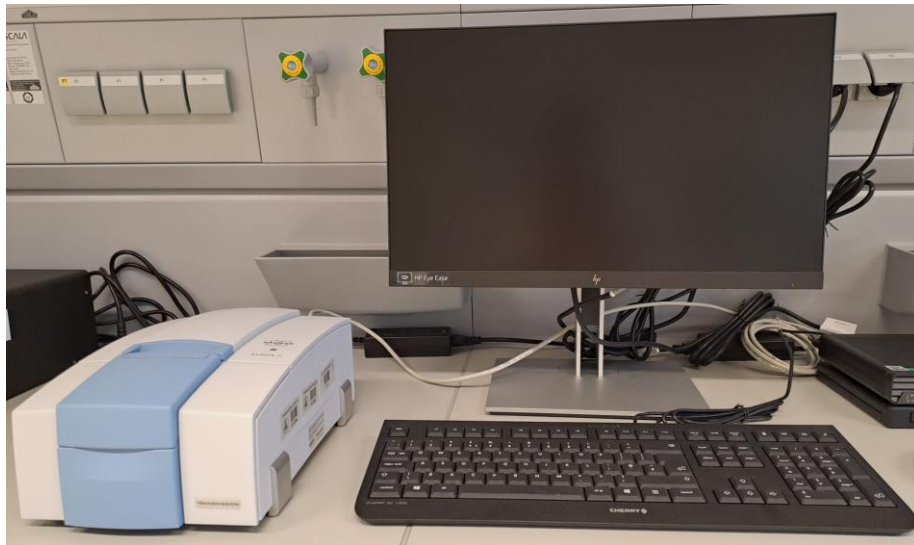


*Slika 10. Talog Željezova (II) sulfida*

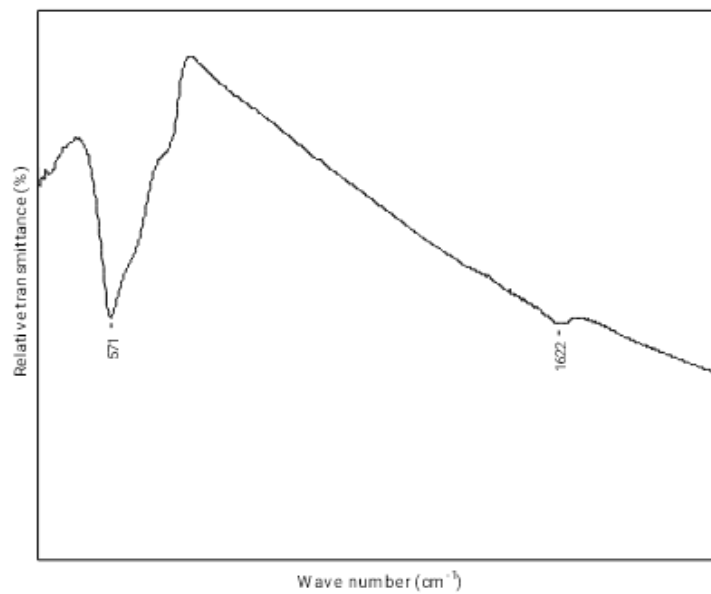
## 2.4. Analiza uzoraka korištenih za pripravu membrana

### 2.4.1. FTIR analiza magnetita

Vrši se analiza uzoraka pomoću FTIR uređaja prikazan na Slici 11. Prije svega, snima se pozadinski spektar kalijeva bromida (KBr) te dobivene IR vrpce se pripisuju apsorpcijskim spektrima CO<sub>2</sub> i vlage iz zraka. Prilikom provedbe analize FTIR tehnikom provodi se usitnjavanje praškastih komponenata, homogenizacija te njihovo prešanje pomoću hidrauličke preše pod tlakom od 400 MPa. Kao produkt dobiva se pastila koja se postavlja na nosač pastila u instrumentu. Software uređaja uslijed snimanja pastile uzorka oduzima pozadinski spektar te prikazuje IR vrpce samog uzorka.



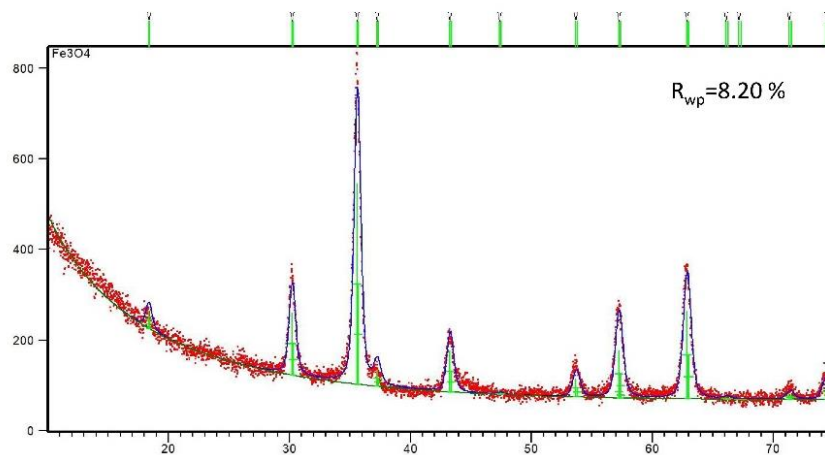
*Slika 11. Prikaz FTIR uređaja*



*Slika 12. FTIR magnetita*

Vidljiv je izraziti pik pri  $571\text{ cm}^{-1}$  prikazan na Slici 12., a prema literaturi karakteristične IR vrpce za magnetit su pri  $580\text{ cm}^{-1}$  kao posljedica vibracije Fe-O veze.

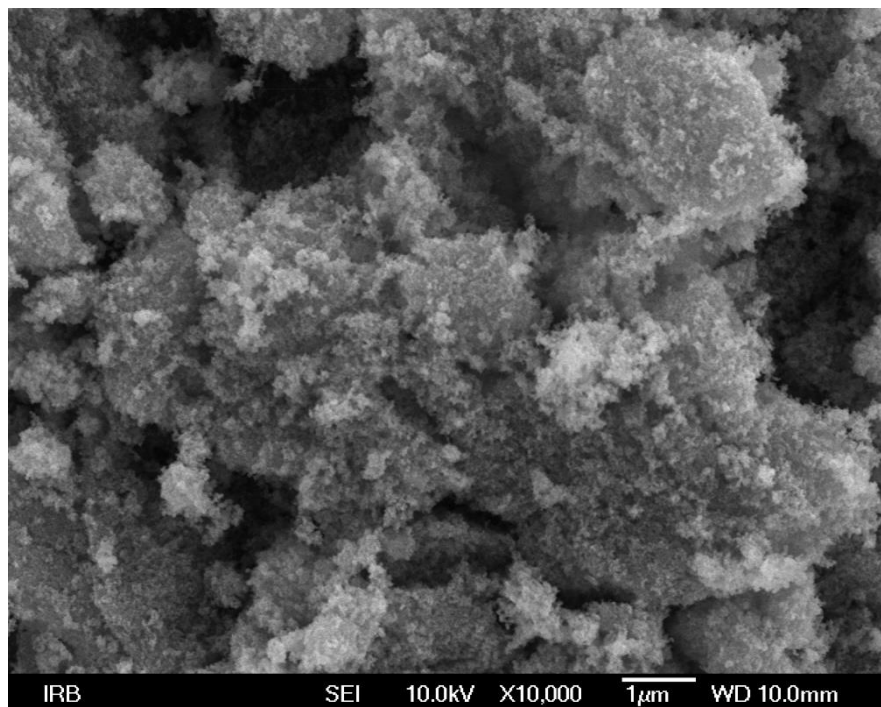
### 2.4.2. XRD analiza magnetita



Slika 13. XRD magnetita

Rendgenska difrakcija uzorka magnetita prikazana na Slici 13. potvrđuje formaciju faze čistog uzorka, to jest jednofaznog magnetita. Prema snimci vidljivo je kako se radi se o 100%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , odnosno magnetitu, sa mikronapreznanjima od 0,0014% te veličinom kristalita od 14,2 nm.

### 2.4.3. SEM analiza magnetita



Slika 14. SEM snimka magnetita

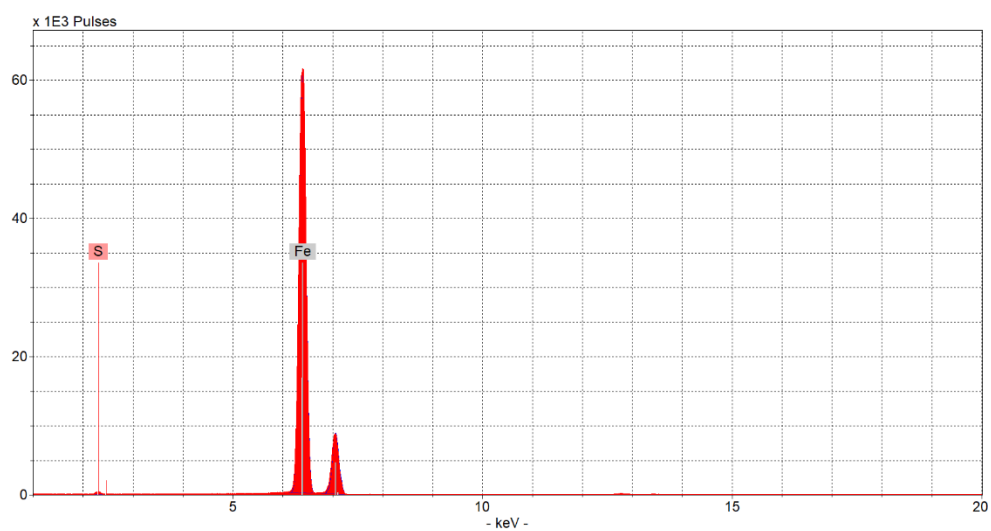
SEM snimka uvećanja od 10 000x prikazana na Slici 14. prikazuje agregate čestica magnetita nepravilnog oblika.

#### 2.4.4. XRF analiza železova(II) sulfida

##### A. FeS\_B- sa 5 puta manje redukcijskog sredstva



Slika 15. Snimka uzorka sa instrumenta



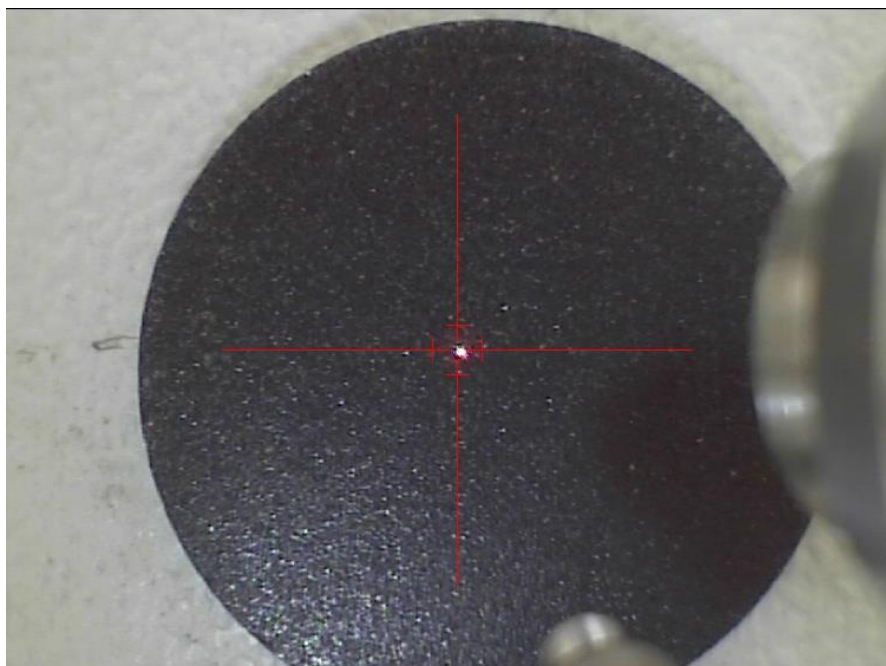
Slika 16. Spektar taloga

Tablica 3. Elementarna analiza taloga

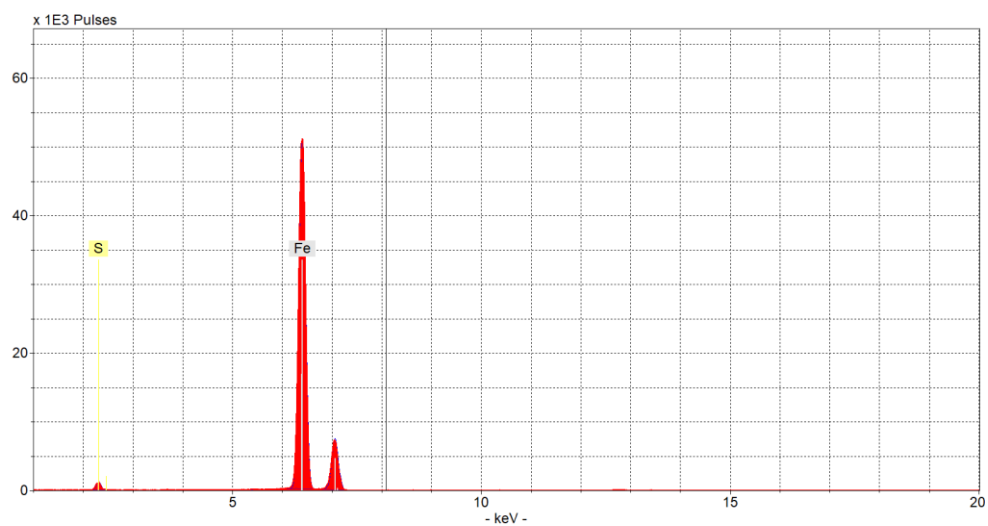
Elem.	Wt-%
S	25,63
Fe	74,37



## B. FeS\_C – sa 10 puta manje redukcijskog sredstva



Slika 17. Snimka uzorka sa instrumenta



Slika 18. Spektar taloga

Tablica 4. Elementarna analiza taloga

Elem.	Wt-%
S	26,09
Ti	0,06
Fe	73,85

Usporedbom XRF analize željezova(II) sulfida uzorka sa 5 puta manje redukcijskog sredstva i uzorka sa 10 puta manje redukcijskog sredstva iz Tablice 3. i Tablice 4. može se zaključiti kako se udio elementa S ne mijenja. Međutim, pik koji označava Fe se znatno razlikuje kod uzorka sa 5 puta manje redukcijskog sredstva. Isto tako, u uzorku sa 10 puta manje redukcijskog sredstva detektiran je titanij što znači da je došlo do onečišćenja, odnosno kontaminacije.

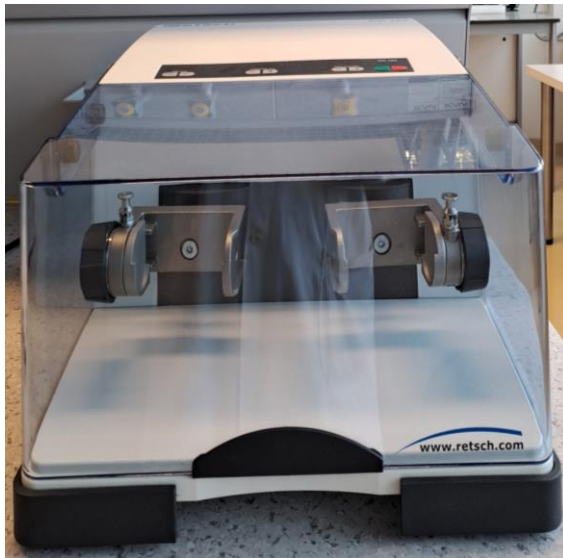
## 2.5. Izrada membrana

Nakon pripreme taloga željezova(II) sulfida te provedenih analiza moglo se započeti sa izradom membrana. Prikaz sastava izrađenih membrana nalazi se u Tablici 5. Priprava te izrada membrana se provodi na način da se na analitičkoj vagi izvažu potrebne količine praškastih materijala, koji su sastavni dio tzv. ion-selektivne membrane. Mlin homogenizator prikazan na Slici 19. služi za homogenizaciju odvaganih komponenti nakon čega slijedi njihovo prešanje na hidrauličnoj preši prikazanoj na Slici 20. Pastila se preša pod pritiskom od 5 tona u vremenskom periodu od 2 sata. Dobivene membrane posjeduju hrapavu površinu, što otežava odziv potencijala, te se stoga vrši poliranje brusnim papirom. Polirane membrane se pomoću grafitnog ljepila zalijepe na bakrenu površinu. Membrana prikazana na Slici 21. nakon sušenja je spremna za ispitivanje.

Tablica 5. Sastav membrana i omjer sastojaka

Naziv membrane	Udio Ag <sub>2</sub> S	Udio FeS	Udio PTFE	Mas. % magnetita	Redukcijsko sredstvo
RFA1	1	1	2	/	5x manje
MFA1	1	1	2	1	5x manje
MFA2	1	1	2	0,5	5x manje
MFA3	1	1	2	0,25	5x manje
RFB2	1	1	2	/	10x manje
MFB1	1	1	2	1	10x manje
MFB2	1	1	2	0,5	10x manje
MFB3	1	1	2	0,25	10x manje





*Slika 19. Mlin homogenizator*



*Slika 20. Hidraulična preša*



*Slika 21. Elektroda spremna za mjerenje*

## 2.6. Priprava otopina za testiranje

### 2.6.1. Priprava acetatnog pufera pri pH=4 i pH=5

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

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

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

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

$$\varphi = 100\%$$

$\varphi$  – volumni udio

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

$$c(\text{HAc}) \text{ u osnovnoj otopini} = \frac{\rho \cdot \varphi}{M} = \frac{1,05 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot 1 \cdot 1000}{60,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 17,4854 \text{ mol L}^{-1}$$

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

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

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

$$\text{pH} = 4$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Priprema acetatnog pufera pri pH=4 se odvija na način da se odvaži 0,1459 g natrijeva acetata te otopi u maloj količini destilirane vode, a zatim prenese u odmjernu tikvicu od 1 L. Na kraju se doda izračunati volumen octene kisele od 0,572 mL za postizanje 0,01 M koncentracije.

$$\text{pH} = 5$$

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

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

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

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

$$5,00 = 4,75 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01}$$

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

$$1,7782 = \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01} \Rightarrow [\text{Ac}^-] = 0,0178 \text{ mol L}^{-1}$$

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

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

Priprema acetatnog pufera pri pH=5 izvodi se na isti način kao i pri pH=4 uz upotrebu izračunate količine natrijeva acetata.

### 2.6.2. Priprava otopine željezova(II) sulfida

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

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

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

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = c \cdot M \cdot V = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 278,01 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 2,7801 \text{ g}$$

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

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

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

$$m(\text{OHNH}_3\text{Cl}) = c \cdot V \cdot M = 0,055 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} \cdot 69,49 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{OHNH}_3\text{Cl}) = 0,34745 \text{ g}$$

Priprava osnovne otopine  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  provodi se na način da se 0,34745 g redukcijskog sredstva otopi u maloj količini acetatnog pufera određene pH vrijednosti, a zatim u istoj otopi 2,7801 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Otopina se prelije u odmjernu tikvicu od 100 mL te nadoda acetatnog pufera do oznake.

## 2.7. Postupak rada

Korišteno je osam membrana, a ono po čemu se razlikuju jest udio magnetita kao i količina redukcijskog sredstva dodanog prilikom taloženja željezova(II) sulfida. Provedeno je ispitivanje membrana na aparaturi prikazanoj na Slici 22. Ispitivanjem se daje odziv prema promjeni aktiviteta željezovih(II) iona u otopini željezova(II) sulfata pri pH=4 i pH=5. Postupak se izvodi na način da se izrađena elektrona zajedno sa referentnom postavlja u elektrokemijsku ćeliju u kojoj se nalazi miješalo te otopina željezova(II) sulfata. Elektrokemijska ćelija se nalazi postavljena na magnetskoj miješalici i povezana je s milivoltmetrom kako bi se mogla pratiti razlika potencijala. Prilikom početka eksperimenta u elektrokemijsku ćeliju se doda 30 ml analita (otopine željezova(II) sulfata) te se uključi miješalica i pričekava da se vrijednost potencijala ustali. Nakon što se postigne konstantna vrijednost potencijala provodi se metoda slijednog razrjeđenja tako da se 15 mL otpipetira iz reakcijske otopine, a potom doda 15 mL acetatnog pufera. Očitavanje se smatra završenim kada se vrijednost elektrodnog potencijala ne razlikuje za 1 mV. Za svaku membranu potrebno je provesti tri mjerenja pri pH vrijednostima 4 i 5.



*Slika 22. Aparatura korištena za potenciometrijska mjerenja*

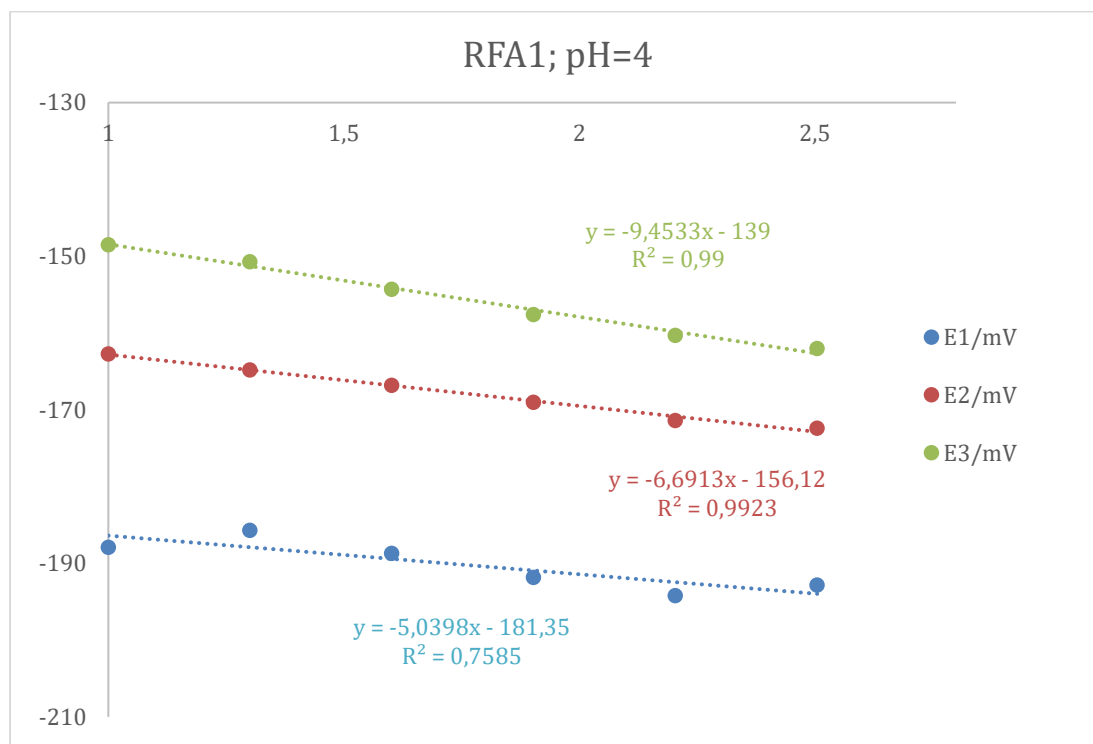
## 2.8. Rezultati

### 2.8.1. Ispitivanje membrana na odziv prema $\text{Fe}^{2+}$ iona pri $\text{pH}=4$

#### a) Membrana RFA1

Tablica 6. Prikaz odziva membrane RFA1 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri  $\text{pH}=4$

$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-187,9	-162,7	-148,5
0,05	1,30103	-185,7	-164,8	-150,7
0,025	1,60206	-188,7	-166,8	-154,3
0,0125	1,90309	-191,8	-169	-157,6
0,00625	2,20412	-194,2	-171,4	-160,3
0,003125	2,50515	-192,8	-172,4	-162

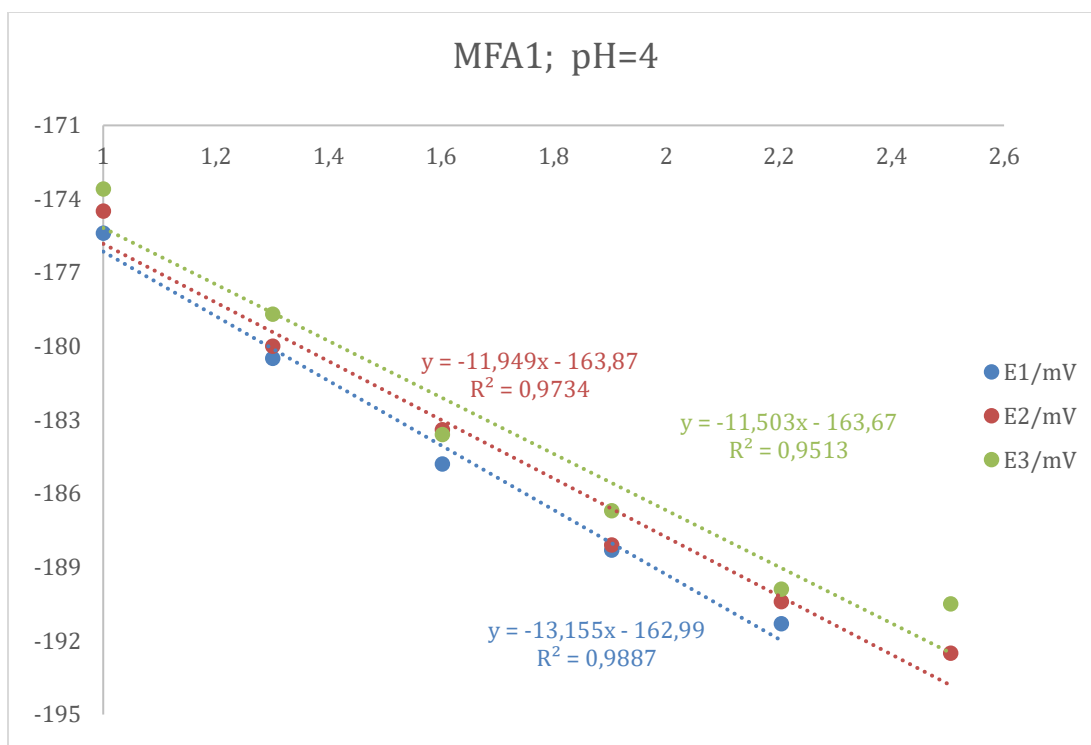


Slika 23. Grafički prikaz membrane RFA1;  $\text{pH}$

b) Membrana MFA1

Tablica 7. Prikaz odziva membrane MFA1 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-175,4	-174,5	-173,6
0,05	1,30103	-180,5	-180	-178,7
0,025	1,60206	-184,8	-183,4	-183,6
0,0125	1,90309	-188,3	-188,1	-186,7
0,00625	2,20412	-191,3	-190,4	-189,9
0,003125	2,50515		-192,5	-190,5

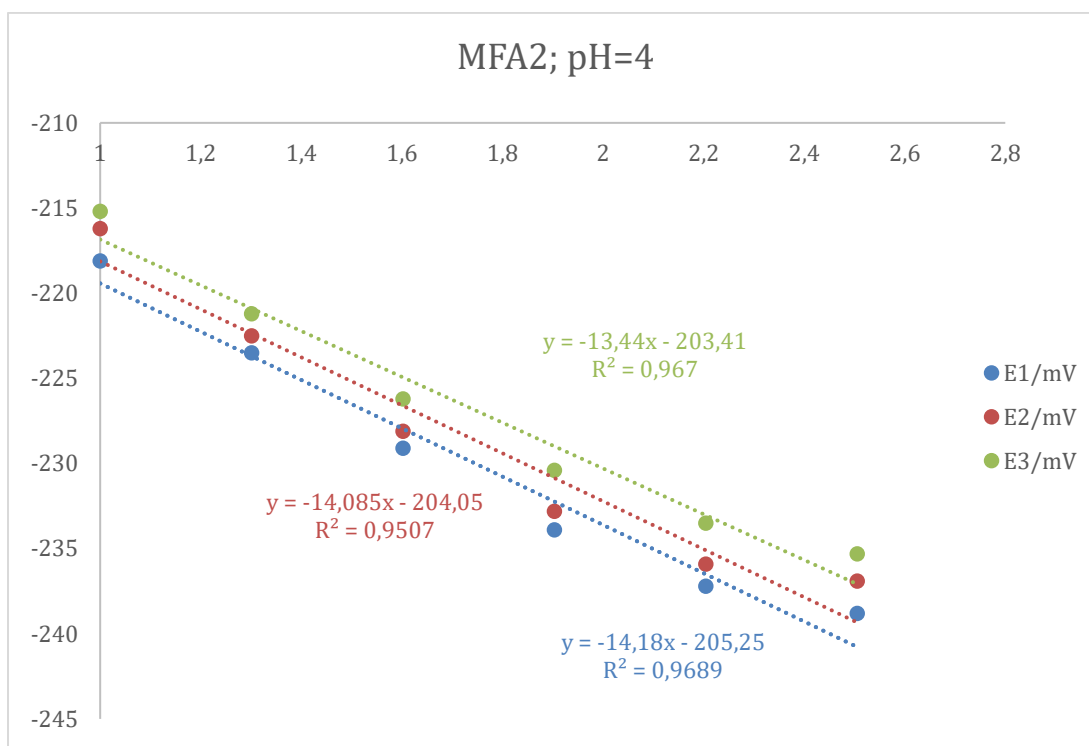


Slika 24. Grafički prikaz membrane MFA1; pH=4

c) Membrana MFA2

Tablica 8. Prikaz odziva membrane na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-218,1	-216,2	-215,2
0,05	1,30103	-223,5	-222,5	-221,2
0,025	1,60206	-229,1	-228,1	-226,2
0,0125	1,90309	-233,9	-232,8	-230,4
0,00625	2,20412	-237,2	-235,9	-233,5
0,003125	2,50515	-238,8	-236,9	-235,3



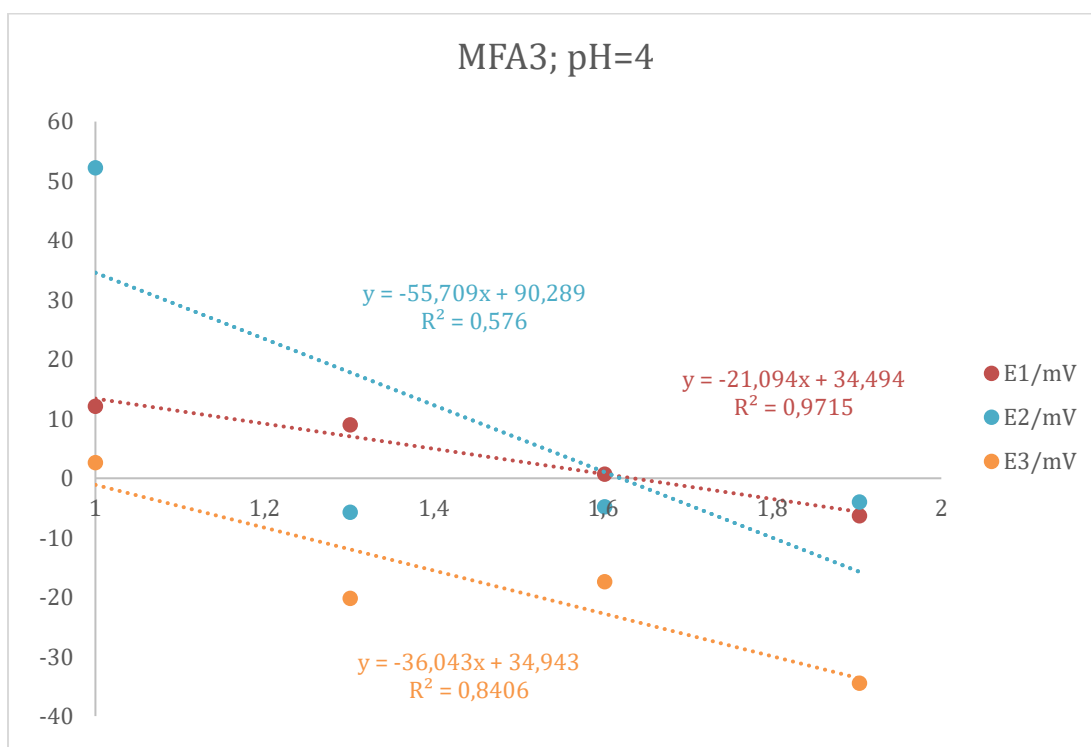
Slika 25. Grafički prikaz membrane MFA2; pH=4



d) Membrana MFA3

Tablica 9. Prikaz odziva membrane na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	12,1	52,2	2,6
0,05	1,30103	9	-5,7	-20,2
0,025	1,60206	0,7	-4,8	-17,4
0,0125	1,90309	-6,3	-4	-34,5



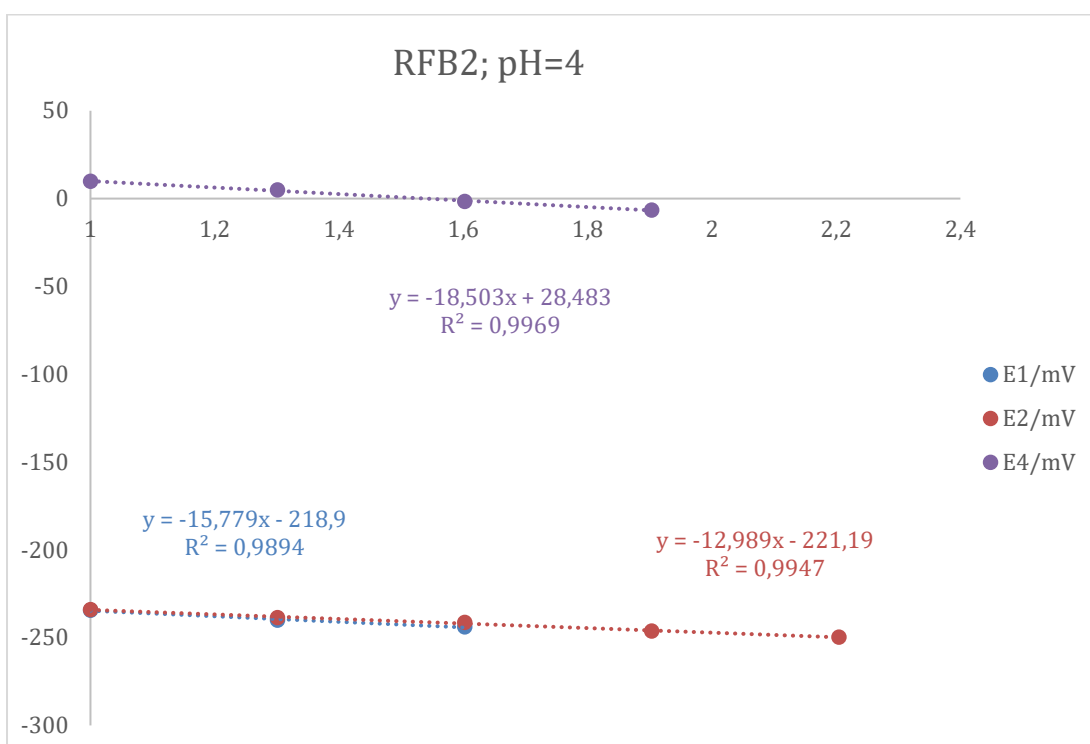
Slika 26. Grafički prikaz membrane MFA3; pH=4

e) Membrana RFB2

Tablica 10. Prikaz odziva membrane RFB2 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-234,4	-234	9,8

0,05	1,30103	-240	-238,6	4,9
0,025	1,60206	-243,9	-241,4	-1,6
0,0125	1,90309		-246,3	-6,6
0,00625	2,20412		-249,7	



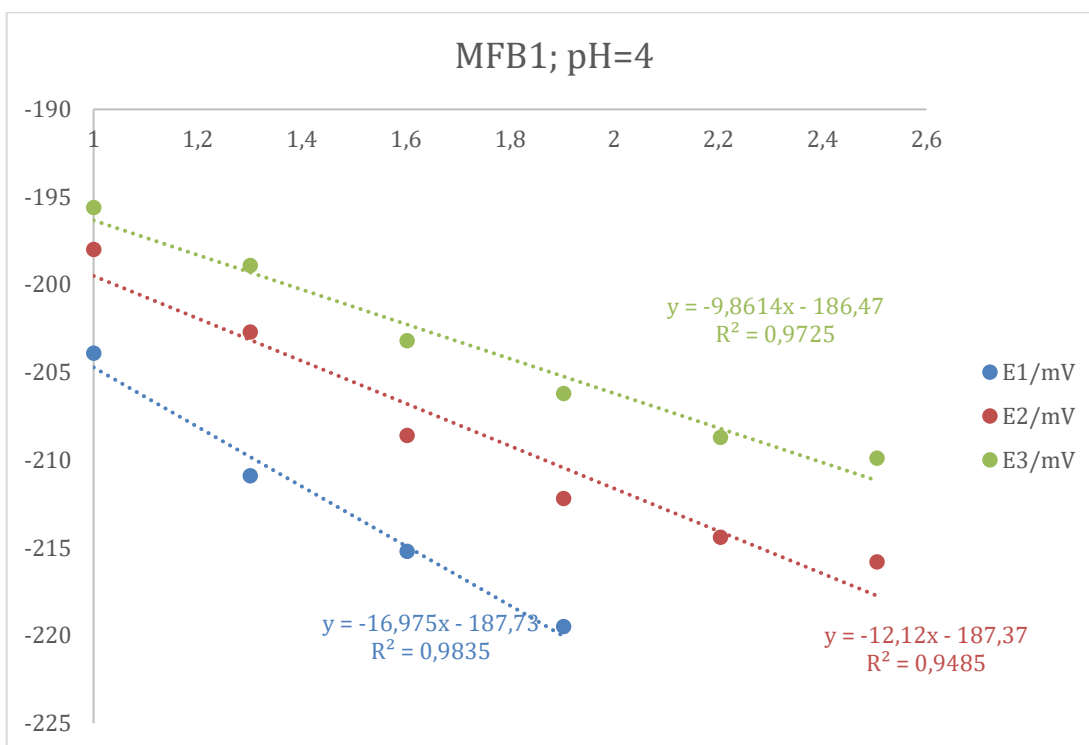
Slika 27. Grafički prikaz membrane RFB2; pH=4

f) Membrana MFB1

Tablica 11. Prikaz odziva membrane MFB1 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-203,9	-198	-195,6
0,05	1,30103	-210,9	-202,7	-198,9
0,025	1,60206	-215,2	-208,6	-203,2

0,0125	1,90309	-219,5	-212,2	-206,2
0,00625	2,20412		-214,4	-208,7
0,003125	2,50515		-215,8	-209,9



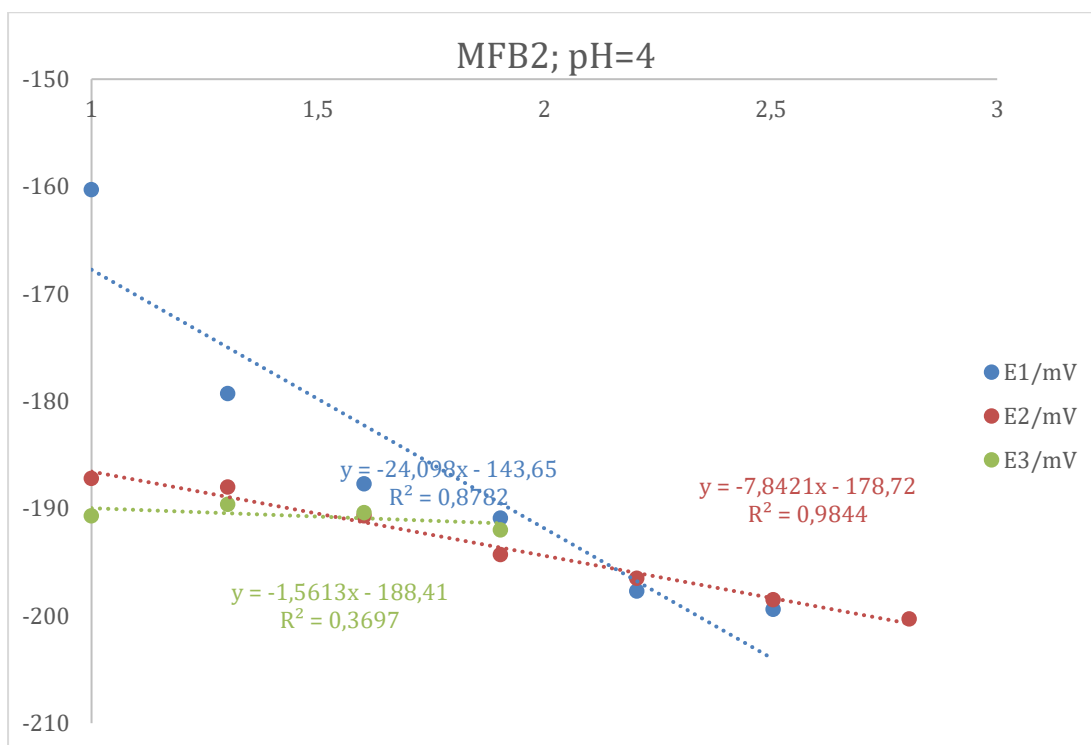
Slika 28. Grafički prikaz membrane MFB1; pH=4

g) Membrana MFB2

Tablica 12. Prikaz odziva membrane MFB2 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/Mv
0,1	1	-160,3	-187,2	-190,7
0,05	1,30103	-179,3	-188	-189,6
0,025	1,60206	-187,7	-190,7	-190,4
0,0125	1,90309	-190,9	-194,3	-192

0,00625	2,20412	-197,7	-196,5	
0,003125	2,50515	-199,4	-198,5	
0,001563	2,80618		-200,3	



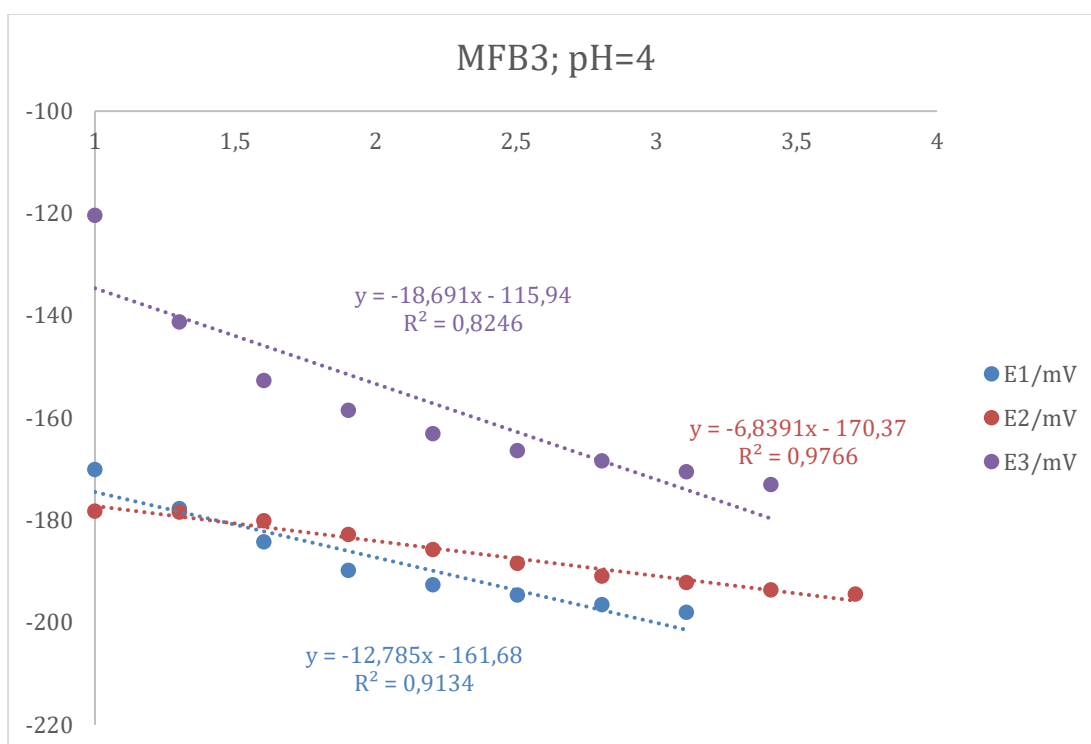
Slika 29. Grafički prikaz membrane MFB2; pH=4

#### h) Membrana MFB3

Tablica 13. Prikaz odziva membrane MFB3 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=4

$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-170,1	-178,2	-120,4
0,05	1,30103	-177,7	-178,4	-141,2
0,025	1,60206	-184,2	-180,1	-152,7
0,0125	1,90309	-189,8	-182,8	-158,5

0,00625	2,20412	-192,6	-185,7	-163,1
0,003125	2,50515	-194,6	-188,4	-166,4
0,001563	2,80618	-196,5	-190,9	-168,4
0,000781	3,10721	-198	-192,2	-170,5
0,00625	2,20412		-193,6	-173
0,003125	2,50515		-194,4	-173,9



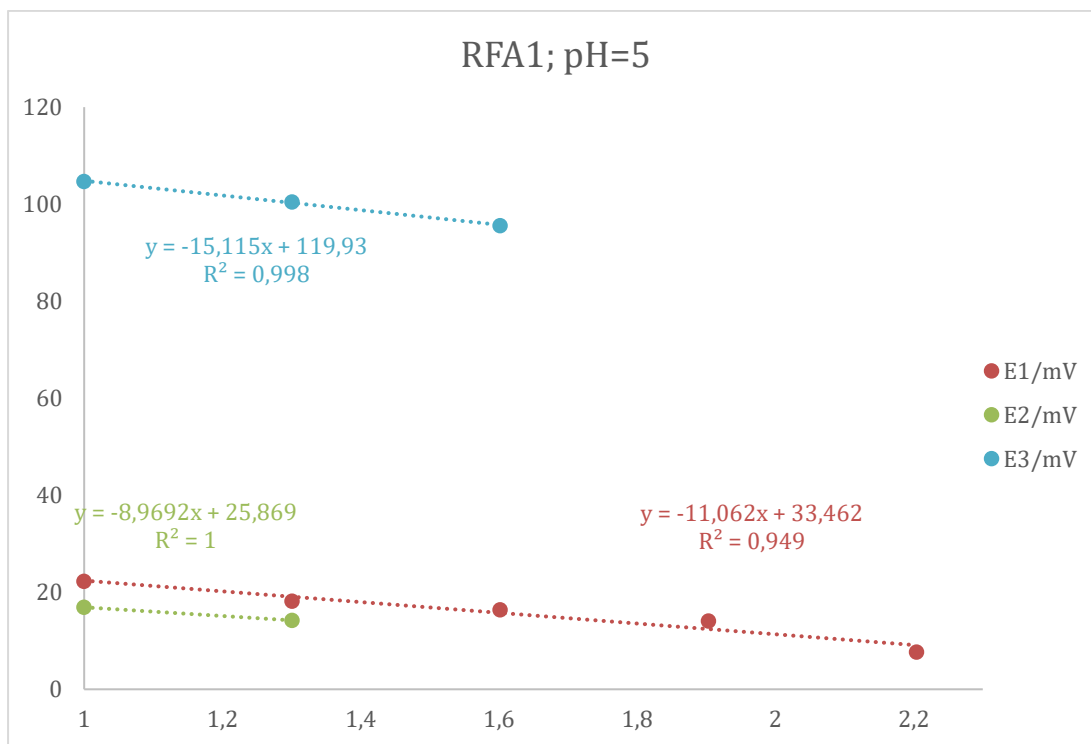
Slika 30. Grafički prikaz membrane MFB3; pH=4

## 2.8.2. Ispitivanje membrana na odziv prema Fe<sup>2+</sup> iona pri pH=5

### a) Membrana RFA1

Tablica 14. Prikaz odziva membrane RFA1 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=5

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	22,3	16,9	104,7
0,05	1,30103	18,2	14,2	100,5
0,025	1,60206	16,4		95,6
0,0125	1,90309	14,1		
0,00625	2,20412	7,7		

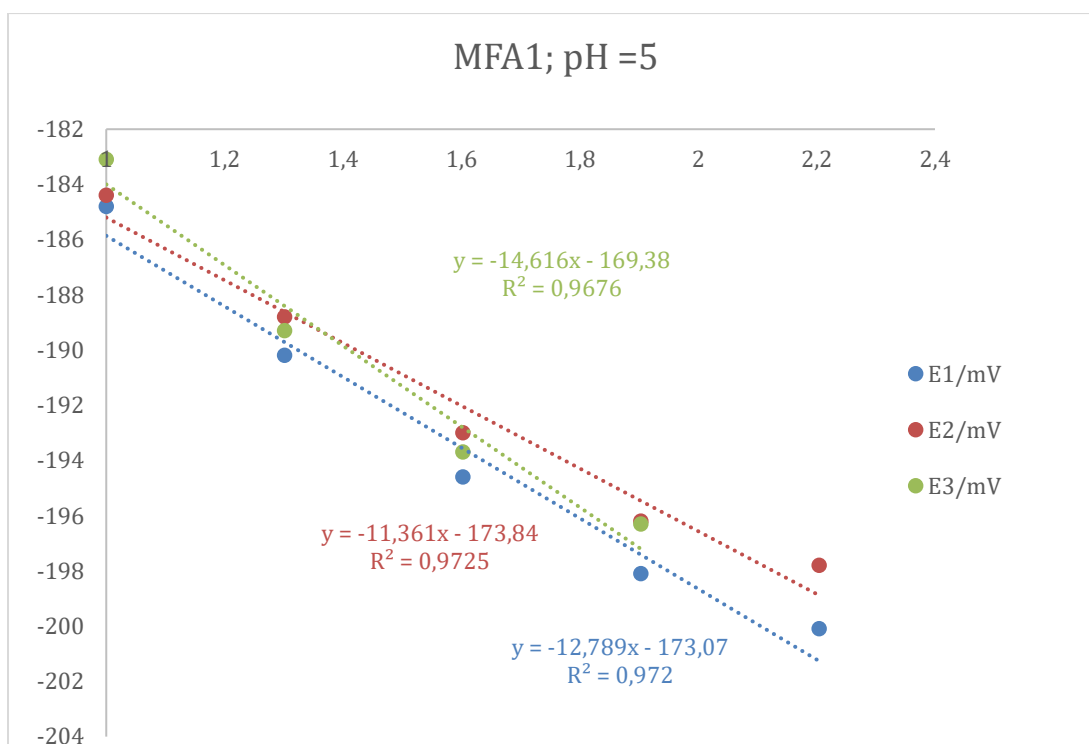


Slika 31. Grafički prikaz membrane RFA1; pH=5

## b) Membrana MFA1

Tablica 15. Prikaz odziva membrane MFA1 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=5

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-184,8	-184,4	-183,1
0,05	1,30103	-190,2	-188,8	-189,3
0,025	1,60206	-194,6	-193	-193,7
0,0125	1,90309	-198,1	-196,2	-196,3
0,00625	2,20412	-200,1	-197,8	



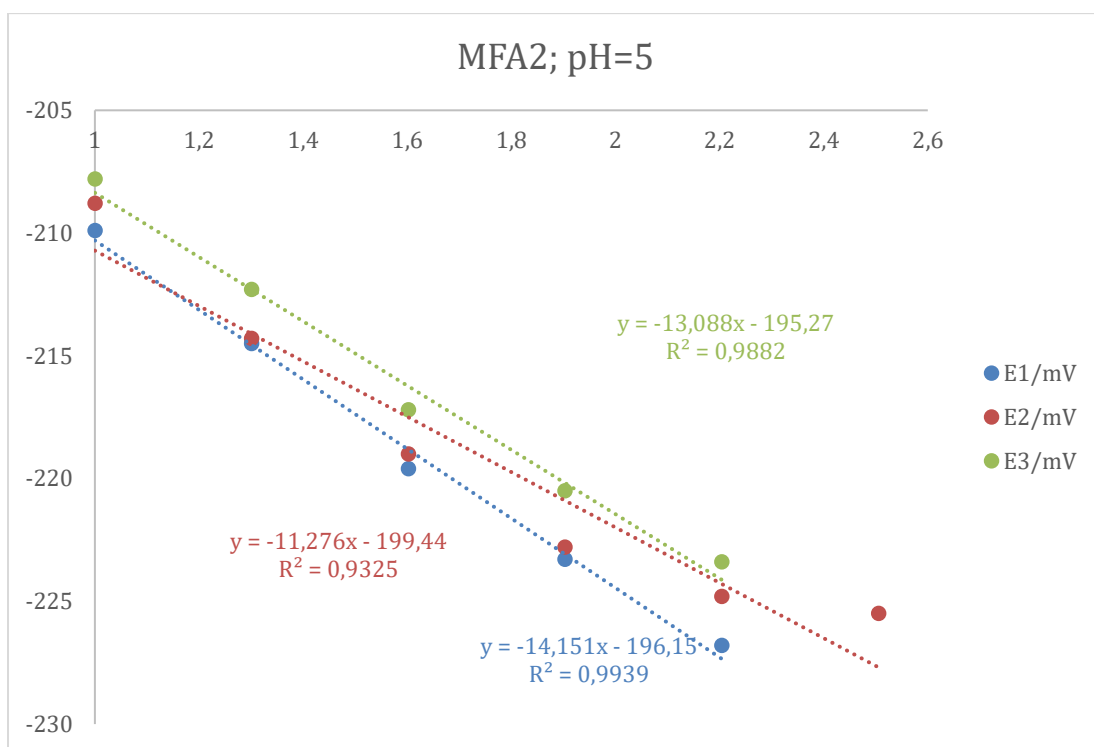
Slika 32. Grafički prikaz membrane MFA1; pH=5

## c) Membrana MFA2

Tablica 16. Prikaz odziva membrane MFA2 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=5

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
---	-----	-------	-------	-------

0,1	1	-209,9	-208,8	-207,8
0,05	1,30103	-214,5	-214,3	-212,3
0,025	1,60206	-219,6	-219	-217,2
0,0125	1,90309	-223,3	-222,8	-220,5
0,00625	2,20412	-226,8	-224,8	-223,4
0,003125	2,50515		-225,8	



Slika 33. Grafički prikaz membrane MFA2; pH=5

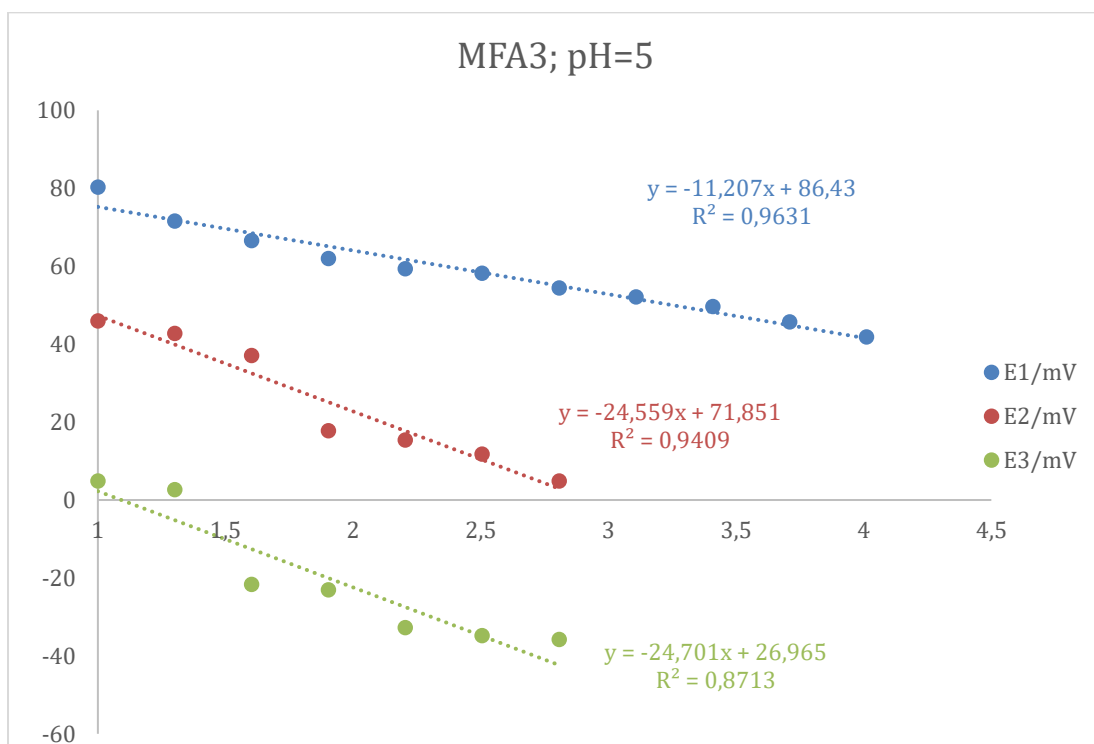
#### d) Membrana MFA3

Tablica 17. Prikaz odziva membrane MFA3 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=5

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/Mv	E3/mV
0,1	1	80,3	46	4,9
0,05	1,30103	71,6	42,8	2,7



0,025	1,60206	66,6	37,1	-21,6
0,0125	1,90309	62	17,8	-23
0,00625	2,20412	59,4	15,4	-32,7
0,003125	2,50515	58,2	11,8	-34,8
0,001563	2,80618	54,4	4,9	-35,8
0,000781	3,10721	52,1		
0,000391	3,40824	49,7		
0,000195	3,70927	45,7		
9,77E-05	4,0103	41,9		

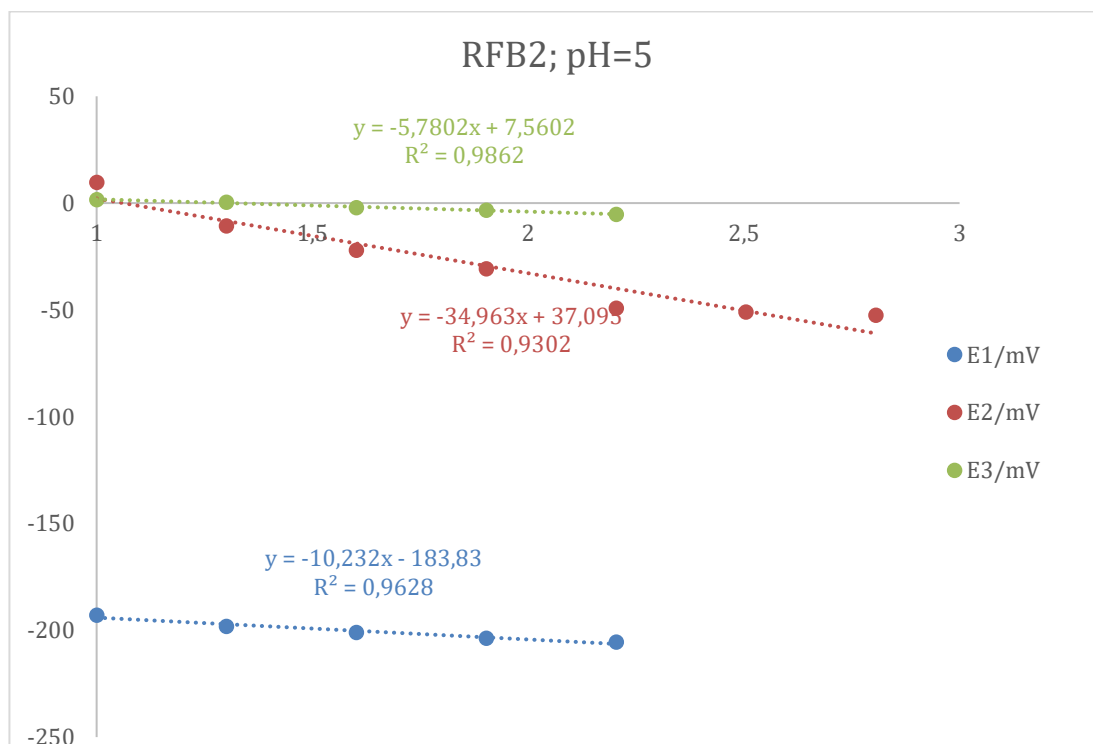


Slika 34. Grafički prikaz membrane MFA3; pH=5

e) Membrana RFB2

Tablica 18. Prikaz odziva membrane RFB2 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=5

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/Mv	E3/mV
0,1	1	-192,9	9,8	1,6
0,05	1,30103	-198,1	-10,6	0,5
0,025	1,60206	-200,9	-22	-2,1
0,0125	1,90309	-203,7	-30,7	-3,3
0,00625	2,20412	-205,5	-49,2	-5,2
			-50,9	
			-52,5	

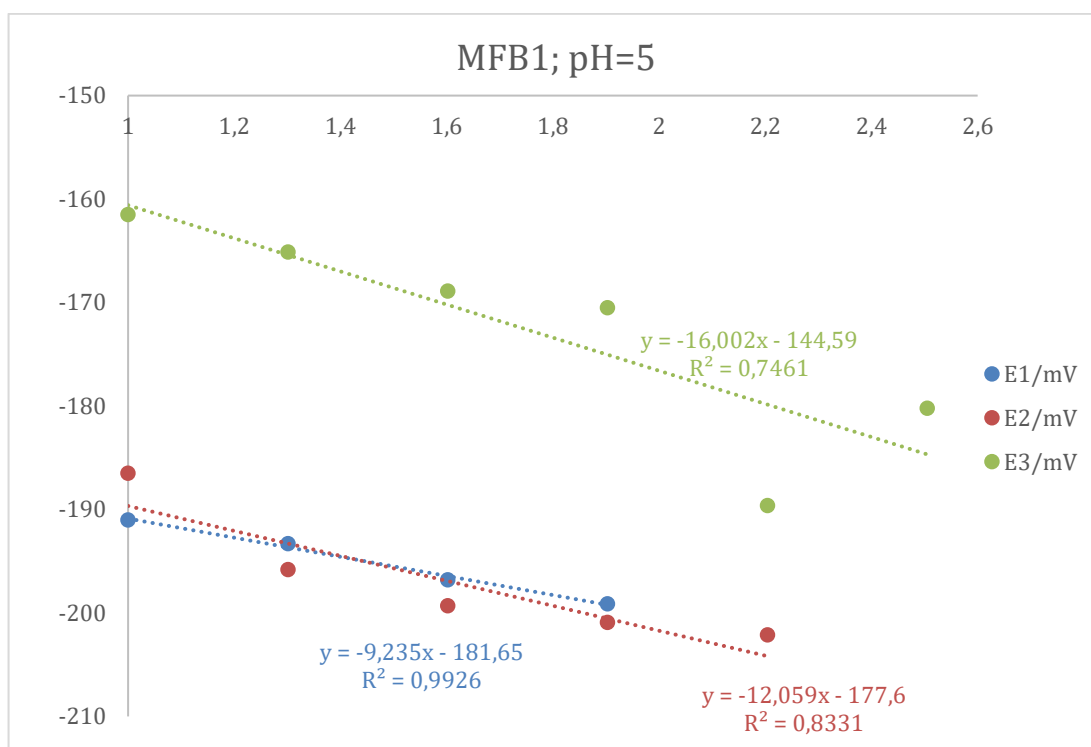


Slika 35. Grafički prikaz membrane RFB1; pH=5

f) Membrana MFB1

Tablica 19. Prikaz odziva membrane MFB1 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=5

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	-191	-186,5	-161,5
0,05	1,30103	-193,3	-195,8	-165,1
0,025	1,60206	-196,8	-199,3	-168,9
0,0125	1,90309	-199,1	-200,9	-170,5
0,00625	2,20412		-202,1	-189,6
				-180,2

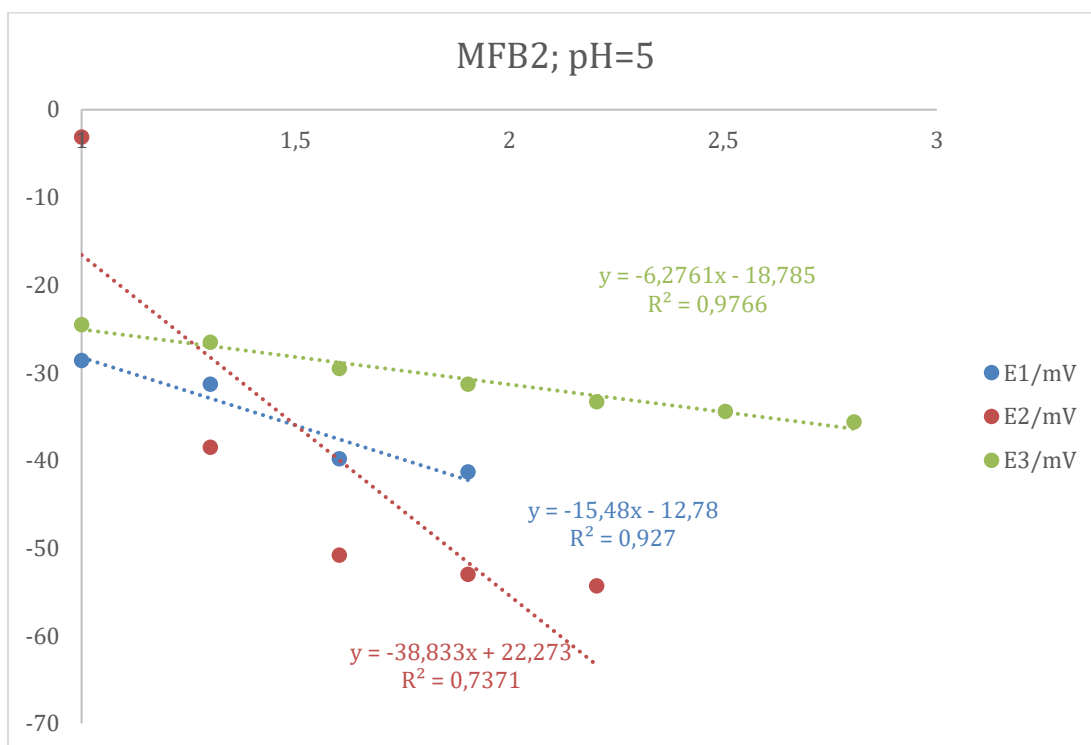


Slika 36. Grafički prikaz membrane MFB1; pH=5

g) Membrana MFB2

Tablica 20. Prikaz odziva membrane MFB2 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=5

[Fe <sup>2+</sup> ]/mol L <sup>-1</sup>	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1		-3,1	-24,5
0,05	1,30103	-28,6	-38,5	-26,5
0,025	1,60206	-31,3	-50,8	-29,5
0,0125	1,90309	-39,8	-53	-31,3
0,00625	2,20412	-41,3	-54,3	-33,3
				-34,4
				-35,6

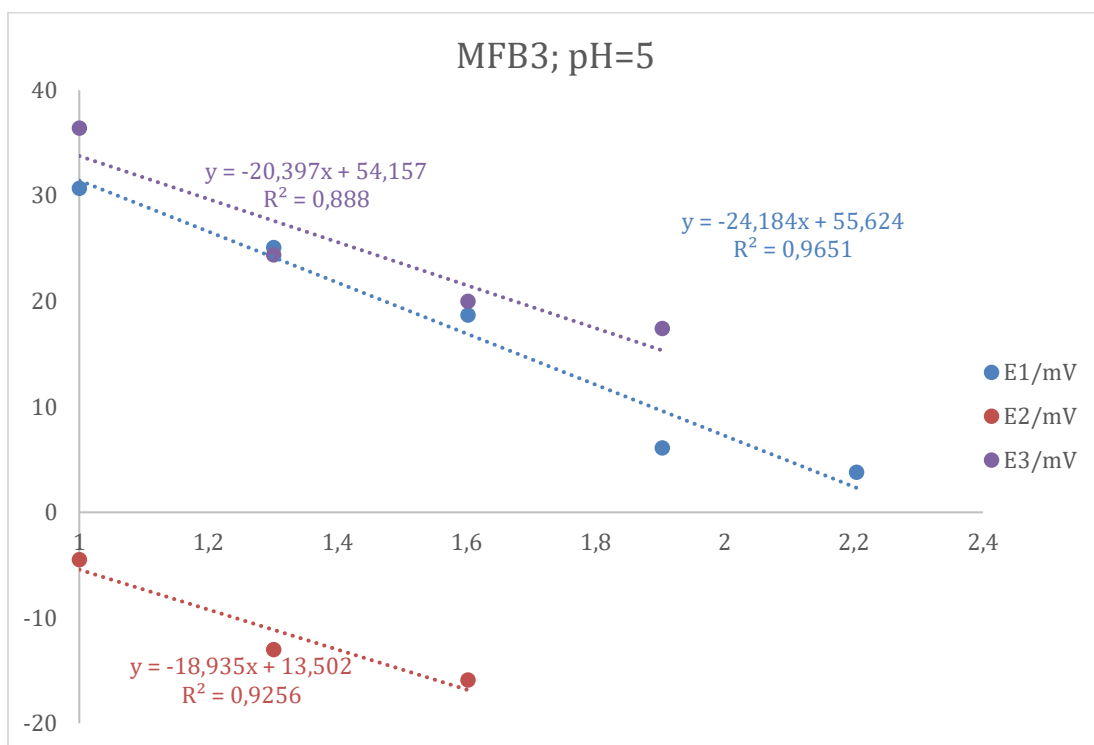


Slika 37. Grafički prikaz membrane MFB2; pH=5

## h) Membrana MFB3

Tablica 21. Prikaz odziva membrane MFB3 na željezove(II) katione u otopini željezova(II) sulfata početne koncentracije 0,1 M pri pH=5

$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV	E3/mV
0,1	1	30,7	-4,5	36,4
0,05	1,30103	25,1	-13	24,4
0,025	1,60206	18,7	-15,9	20
0,0125	1,90309	6,1		17,4



Slika 38. Grafički prikaz membrane MFB3; pH=5

### 3. RASPRAVA

Potenciometrijski senzori, odnosno ion-selektivne membrane smatraju se sensorima koji daju odziv na aktivitet određenog iona, u ovom slučaju radi se o željezovim(II) ionima. Relativno brz odziv i široko koncentracijsko područje su im najveće prednosti.

Kako bi se omogućila pouzdanost spomenute elektroanalitičke metode važno je provesti validaciju analitičkih instrumenata. Validacija je proces koji služi kao pokazatelj, to jest kontinuirano donosi rezultate koji moraju biti usklađeni sa zahtjevima norme.

Nernstova jednadžba je opći zakon prema kojem se analizira ponašanje membrana, a prikazuje se na sljedeći način :

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

$E^\circ$  - standardni potencijal koji uključuje sve konstantne potencijale

Jednadžba sadrži konstante vrijednosti, od kojih su opća plinska konstanta (R), temperatura (T) i Faradayeva konstanta (K), izračunom se dobiva vrijednost 0,0592. Oznaka z mijenja se ovisno o broju izmijenjenih iona.

Pojednostavljena jednadžba se piše:

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

U slučaju za željezove (II) ione z iznosi 2, što znači kada se podijeli razlomak  $\frac{0,0592}{2}$ , dobije se vrijednost 0,0296. Za dvovalentne ione, nagib u skladu sa Nernstovom jednadžbom iznosi 29,6 mV, odnosno dobivena vrijednost pretvorena u mV.

Jednadžba pravca:  $y = ax + b$  jest u stvari izraz preko kojeg se može opisati Nernstov izraz.

y- predstavlja E

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

x – predstavlja član  $\ln a(M^{n+})$

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

Ukoliko se uz oznaku x nalazi vrijednost 29,6 možemo zaključiti da membrana daje odziv prema željezovim(II) ionima.

U ovom radu korišteno je osam različitih membrana, odnosno dvije grupe. Prva grupa sadrži željezo (II) sulfid sa 5x manje redukcijskog sredstva, dok druga grupa sadrži željezo (II) sulfid sa 10x manje redukcijskog sredstva. Svaka grupa sadrži jednu membranu bez dodatka nanočestica, dok ostale sadrže 0,25%, 0,5% i 1% magnetita. Nanočestice prema ostalim istraživanjima znatno utječu na odziv membrana.

Membrane su ispitivane pri različitim pH, međutim prema dobivenim rezultatima vidljivim na grafičkim prikazima rezultata (Slika 23.- Slika 38.) nisu pokazale dobar odziv prema željezovim(II) ionima. Kako se postupak taloženja željeza provodio na zraku, odnosno filtracijom preko Buchnera postoji velika vjerojatnost kako je došlo do brze oksidacije iz željeza(II) u željezo(III). Rendgenskom difrakcijom ustanovljena je prisutnost titanija što također može utjecati na odziv same membrane. Ioni iz otopine mogu sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. Na odziv membrana utječe i pH vrijednost analita, kako je ispitivanje provedeno pri pH=4 i pri pH=5 moguće da se radilo o dosta visokoj pH vrijednosti. Kako je kemikalija željezova(II) sulfata heptahidrata izrazito nestabilna, prilikom odvage i stajanjem na zraku moglo je doći do oksidacije u željezo(III).

Ispitivanjem ion-selektivnih membrana sa dodatkom magnetita na željezove(II) ione došlo se do zaključka kako membrane ne pokazuju dobar odziv te se ne mogu upotrijebiti za daljnja određivanja. Potrebno je provesti ispitivanja promjenom radnih uvjeta, odnosno promjenom pH otopine te uz što manju izloženost zraku. Najidealnije bi bilo kada bi se ispitivanje provodilo u anaerobnim uvjetima, međutim tu dolazimo do financijskog troška.

## 4. ZAKLJUČAK

Temeljem provedenih eksperimenata, to jest ispitivanja ion-selektivnih membrana može se zaključiti:

- Pripravljene membrane ne pokazuju odziv prema željezovim(II) ionima
- Dodatak nanomaterijala, odnosno magnetita, nije uvelike utjecao na odziv
- Promjenom pH vrijednosti kao i količine redukcijskog sredstva mogla bi se provesti nova ispitivanja u cilja dobivanja boljeg odziva



## 5. Literatura

- [1] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb: Tiskara Hrastić, 2010.
- [2] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, 2nd Edition, Berlin: Springer, 2010.
- [3] A. Prkić, *Doktorska disertacija*, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.
- [4] L. K. M. Njegomir Radić, *Uvod u analitičku kemiju*, Zagreb: Školska knjiga, 2016.
- [5] D. W. J. H. D. Skoog, *Osnove analitičke kemije*, Zagreb: Školska knjiga, 1999.
- [6] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, DePauw University, 2000.
- [7] M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Zagreb: FKIT, 2000.
- [8] »Potenciometrijski senzori,« [Mrežno]. Available: [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html).
- [9] T. Vukušić, *Razvoj i primjena membrana za ionsko-selektivne elektrode na bazi srebrnih soli obogaćenih nanočesticama metala i metalnih oksida*, Zagreb: FKIT, 2021.
- [10] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th Edition, New York: W. H. Freeman and Company, 2010.
- [11] R. D. M. G. Clarke, *Ion-Selective Electrodes*, Perth: Curtin University of Technology, 2009.
- [12] K. N. Mikhelson, *Ion Selective Electrodes*, St. Petersburg: St. Petersburg State University, 2010.
- [13] M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Zagreb: FKIT, 2010.
- [14] <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=42898>.
- [15] T. Y. K. H. K. N. M. Naito, *Nanoparticle Technology Handbook*, third edition, Cambridge: Elsevier, 2018.
- [16] M. Ivanković, *Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici*, Zagreb: FKIT, 2011.
- [17] X. X. H. C. Z. C. G. Li, *Biosynthesis of Nanoparticles by Microorganisms and Their Applications*, Volume, 2011.

- [18] U. S. R. M. Cornell, *The Iron Oxides*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, 2003.
- [19] R. C. U. Schwertmann, *Iron Oxides In Laboratory*, Second Edition, Munchen: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [20] S. A. M. Mohapatra, *Synthesis and applications of nano-structured ion oxides/hydroxides*, Bhubaneswar: International Journal of Engineering Science and Technology, 2010.
- [21] A. S. M. S. Martin Friak, *Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite*, Berlin: DEUTSCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT, 2007.
- [22] A. A. B. M. Jaise Mariya George, *Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing*, Springer-Verlag, 2018.
- [23] P. A. P. I. M. L. G. A., *Modifikacija elektrokemijskih senzora nanočesticama metalnih oksida*, Split, 2022.
- [24] A. P. I. M. L. T. M. M. L. G. M. V. S. K. A. Paut, *The New Ion-Selective Electrodes Developed for Ferric Cations Determination, Modified with Synthesized Al and Fe-Based Nanoparticles*, Split, 2021.
- [25] Q. H. C. J. Wei Wu, *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface*, Wuhan: Springer, 2008.
- [26] M. V. A. P. M. M. A. P. S. K. A. M. J. R. P. Ć. I. Mitar, *The Effects of Surfactants and Essential Oils on Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Iron Oxides*, Split, 2022.
- [27] L. G. A. P. Ž. S. M. V. A. P. S. K. I. Mitar, *Rapid Microwave Method for Synthesis of Iron Oxide Particles under Specific Conditions*, Split, 2021.
- [28] W. Y. Jingping Zhao, *Microwave-assisted Inorganic Syntheses*, China: Jilin University.
- [29] M. Erceg, *STRUKTURA I SVOJSTVA POLIMERA – priručnik za laboratorijske vježbe*, Split: Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.
- [30] <https://www.machinerylubrication.com/Read/30205/ftir-oil-analysis>.
- [31] A. A. B. E. G. U. Hassan Y. Aboul-Enien, *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*, Cairo: Taylor & Francis, 2015.
- [32] D. A. S. S. R. C. F. J. Holler, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th Edition, Cengage Learning, 2007.
- [33] D. G. S. J. B. Joe B. Daixon, *Iron Oxides*, Pardue University, 2002.
- [34] S. Ž. G. Mršić, *Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa*, Zagreb, 2007.

[35] P. Brouwer, Theory of XRF, PANalytical, 2003.