

Ispitivanje odziva membrana na bazi FeS: Ag₂S: PTFE

Ivančić, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:869653>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-21**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI FeS: Ag₂S: PTFE

ZAVRŠNI RAD

MONIKA IVANČIĆ

Matični broj: 1150

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI FeS: Ag₂S: PTFE

ZAVRŠNI RAD

MONIKA IVANČIĆ

Mentor: doc. dr. sc. Ante Prkić

Matični broj: 1150

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

**TESTING THE RESPONSES OF MEMBRANES MADE OF
FeS: Ag₂S: PTFE**

BACHELOR THESIS

MONIKA IVANČIĆ

Mentor: Assistant Professor Ante Prkić

Parent number: 1150

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na prihvaćena na 19. sjednici Vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018.

Mentor: doc.dr.sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Josipa Ercegović, laborant i Andrea Sedlar, mag. chem.

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI FeS: Ag₂S: PTFE

Monika Ivančić, 1150

Sažetak: U radu su pripremljene heterogene membranske elektrode i potenciometrijsko određivanje željezovih(II) kationa pri pH=4,00 te pH=4,75. Mjerenja su rađena za svaku membranu kako bi se dobile granice dokazivanja i granica određivanja Fe²⁺ iona.

Membrane koje su se koristile za testiranje metodom slijednog razrjeđivanja tijekom završnog rada sljedećeg su sastava:

- Membrana 1: FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 100-125 μm
- Membrana 2: FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 45-100 μm
- Membrana 3: FeS:Ag₂S:PTFE=1:2:3, veličina 45-100 μm
- Membrana 4: FeS:Ag₂S:PTFE=1:3:4, veličina 45-100 μm
- Membrana 5: FeS:Ag₂S:PTFE=1:4:5, veličina 45-100 μm
- Membrana 6: FeS:Ag₂S:PTFE=1:5:6, veličina 45-100 μm

Membrane su se ispitivale na odziv na ione u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu željezovog(II) sulfata heptahidrata za određivanje željezovih iona metodom slijednog razrjeđivanja. Za ispitivanje odziva i određivanje osjetljivosti na željezove ione, provedena je potenciometrijska metoda kao metoda koja se često koristi radi pristupačnosti, jednostavnosti i niske cijene.

Ključne riječi: potenciometrija, željezovi(II) kationi, membranske ionsko-selektivne elektrode

Rad sadrži: 45 stranica, 22 slike, 15 tablica, 10 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1.izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović – predsjednik

2.doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec – član

3.doc. dr. sc. Ante Prkić – član – mentor

Datum obrane: 27. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) 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 chemical technology

Scientific area: natural science

Scientific filed: chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. November 23rd 2018

Mentor: PhD Ante Prkić, Assistant Professor

Technical assistance: laboratory technician Josipa Ercegović, Andrea Sedlar, mag. chem.

TESTING THE RESPONSES OF MEMBRANES MADE OF FeS: Ag₂S:PTFE

Monika Ivančić, 1150

Abstract: In this thesis the main goal was to prepare heterogenic membrane electrodes and potentiometric defining in pH=4,00 and pH=4,75. The measurements were done for each membrane to obtain the limits of detection and determination limit of Fe²⁺ ions.

The membranes that were used were made of:

- Membrane 1: FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, size 100-125 μm
- Membrane 2: FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, size 45-100 μm
- Membrane 3: FeS:Ag₂S:PTFE=1:2:3, size 45-100 μm
- Membrane 4: FeS:Ag₂S:PTFE=1:3:4, size 45-100 μm
- Membrane 5: FeS:Ag₂S:PTFE=1:4:5, size 45-100 μm
- Membrane 6: FeS:Ag₂S:PTFE=1:5:6, size 45-100 μm

Membrane electrodes were tested for response on primary ion in electrochemical cell by using solution made of ferrous sulphate heptahydrate to determine Fe²⁺ ions using sequential dilution method. The potentiometric method was used to test the response and specific sensitivity of Fe²⁺ ions because of its practicality, simplicity and low cost.

Keywords: potentiometry, ferrous, membrane ion-selective electrodes

Thesis contains: 45 pages, 22 figures, 15 tables, 10 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Josipa Giljanović – PhD, associate professor, chair person

2. Boris-Marko Kukovec – PhD, assistant professor, member

3. Ante Prkić – PhD, assistant professor, supervisor

Defence date: September 27th, 2019

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

Završni rad je izrađen na Kemijsko-tehnološkom fakultetu tijekom travnja i svibnja 2019. godine pod direktnim nadzorom Andree Sedlar, mag. chem. i pod mentorstvom doc. dr. sc. Ante Prkića.

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

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Anti Prkiću na ukazanoj pomoći i stručnim savjetima pri izvedbi ovog završnog rada. Zahvaljujem Andrei Sedlar, mag. chem. na ukazanoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog rada.

Zahvaljujem se obitelji na velikoj podršci tijekom dosadašnjeg školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Testiranje membranskih ionsko-selektivnih elektroda na željezove(II) katione, pri $\text{pH}=4,00$ i $\text{pH}=4,75$. Na osnovu izmjerenih potencijala konstruirani su grafovi odziva pojedine membrane.

SAŽETAK

U radu su pripravljene heterogene membranske elektrode te su korištene za potenciometrijsko određivanje željezovih(II) kationa pri pH=4,00 te pH=4,75. Mjerenja su rađena za svaku membranu kako bi se dobile granice dokazivanja i granica određivanja Fe²⁺ iona.

Membrane koje su se koristile za testiranje metodom slijednog razrjeđivanja tijekom završnog rada sljedećeg su sastava:

- Membrana 1: FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 100-125 μm
- Membrana 2: FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 45-100 μm
- Membrana 3: FeS:Ag₂S:PTFE=1:2:3, veličina 45-100 μm
- Membrana 4: FeS:Ag₂S:PTFE=1:3:4, veličina 45-100 μm
- Membrana 5: FeS:Ag₂S:PTFE=1:4:5, veličina 45-100 μm
- Membrana 6: FeS:Ag₂S:PTFE=1:5:6, veličina 45-100 μm

Membrane su se ispitivale na odziv na ione u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu željezovog(II) sulfata heptahidrata za određivanje željezovih iona metodom slijednog razrjeđivanja. Za ispitivanje odziva i određivanje osjetljivosti na željezove ione, provedena je potenciometrijska metoda kao metoda koja se često koristi radi pristupačnosti, jednostavnosti i niske cijene.

SUMMARY

In this thesis the main goal was to prepare heterogenic membrane electrodes and potentiometric defining in pH=4,00 and pH=4,75. The measurements were done for each membrane to obtain the limits of detection and determination limit of Fe^{2+} ions.

The membranes that were used were made of:

- Membrane 1: $\text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:1:2$, size 100-125 μm
- Membrane 2: $\text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:1:2$, size 45-100 μm
- Membrane 3: $\text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:2:3$, size 45-100 μm
- Membrane 4: $\text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:3:4$, size 45-100 μm
- Membrane 5: $\text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:4:5$, size 45-100 μm
- Membrane 6: $\text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:5:6$, size 45-100 μm

Membrane electrodes were tested for response on primary ion in electrochemical cell by using solution made of ferrous sulphate heptahydrate to determine Fe^{2+} ions using sequential dilution method. The potentiometric method was used to test the response and specific sensitivity of Fe^{2+} ions because of its practicality, simplicity and low cost.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1 Potencimetrija	3
1.1.1 Indikatorske elektrode	4
1.1.2 Metalne (kovinske) elektrode	5
1.1.2.1 Elektrode I.reda.....	5
1.1.2.2 Elektrode II. reda	6
1.1.2.3 Elektrode III.reda	8
1.1.2.4 Inertne metalne elektrode.....	8
1.1.3 Membranske elektrode.....	9
1.1.3.1 Elektrode s kristalnom membranom	11
1.1.3.1.2 Heterogene membrane	12
1.1.3.2 Elektrode s nekristalnom membranom	13
1.1.3.2.1 Staklene elektrode	13
1.1.3.2.2 Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem).....	13
1.1.4 Specijalne ionsko-selektivne elektrode	13
1.1.4.1 Elektrode za plinove	14
1.1.4.2 Biosenzori	14
1.1.5 Referentne elektrode.....	15
1.1.5.1 Standardna vodikova elektroda.....	16
1.1.5.3 Elektroda srebro/srebrov klorid	18
1.2 Željezo.....	20
1.2.1 Kemijska svojstva željeza.....	20
1.2.2 Spojevi željeza.....	21
2.EKSPERIMENTALNI DIO	22
2.1 Oprema i reagensi	23
2.2 Priprava pufera.....	23
2.2.1 Priprava acetatnog pufera pH=4,00	23
2.2.2 Priprava acetatnog pufera pH=4,75	25
2.3 Priprava otopina	26

2.4 Postupak rada	27
2.5 Rezultati	28
3.RASPRAVA	42
4.ZAKLJUČAK	44
5.LITERATURA	45

UVOD

Većina metoda zahtjeva predtretman uzorka i stručno osoblje te ima visoku cijenu, što poskupljuje cijeli proces analize. U usporedbi s drugim tehnikama, potenciometrija pruža brzo, jednostavno te relativno jeftinu mogućnost analize uzoraka. Potenciometri omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalan tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju, uz koju sastav ćelije ostaje nepromijenjen, što omogućava da se smjesa može kasnije koristiti bez ikakvih problema. Iz tog razloga je potenciometrija korisna kvantitativna metoda. Unutar elektrokemijske ćelije nalaze se dvije uronjene elektrode od kojih je jedna indikatorska a druga je referentna elektroda. Analit se može mjeriti u širokom koncentracijskom području i može iznositi i do sedam redova veličine ovisno o analitu. Selektivnost analita se može povećati promjenom reakcijskih uvjeta (npr. pH otopine uzorka, dodatkom kompleksirajućeg sredstva i sl.). Vrijeme koje je potrebno za uspostavljanje ravnoteže potencijala indikatorske elektrode je prilično brzo što omogućuje lako omogućavanje proučavanje kinetičkih reakcija. Glavni nedostatak potenciometrijskih metoda je značajno viša koncentracija dokazivanja, tj. veća detekcijska granica te niža selektivnost.

1.OPČI DIO

1.1 Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se bez toka struje kroz ćeliju, odnosno teče tako malena struja da zanemarivo utječe na ravnotežno stanje na elektrodama. Uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, potencimetrijska metoda omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te aktiviteta odnosno koncentracija i koeficijenta aktiviteta velikog broja molekulskih vrsta u otopinama. Razliku potencijala između elektroda ćelije mjerimo pomoću osjetljivih mjernih uređaja potencimetra ili voltmetra s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH-metra odnosno pIon-metra. Te mjerne naprave omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz ćeliju. Potencimetrijska mjerenja se provode uz uporabu dviju elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potencimetrijskoj ćeliji te se on ne mijenja tijekom mjerenja. Druga elektroda je indikatorska elektroda, njen potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva električna veličina, odnosno razlika potencijala između elektroda.^{1,2}

Kako se eksperimentalno ne mogu odrediti apsolutne vrijednosti pojedinačnih potencijala polučlanaka, određuju se naponi članaka. Elektrokemijski članak se sastoji od dva vodiča, koji se nazivaju elektrodama, uronjena u otopinu elektrolita. U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine da se spriječi njihovo miješanje, a elektricitet se iz jedne otopine u drugu provodi elektrolitnim mostom (elektrolitni most je vodljiva otopina).

Jedan jednostavni članak se može opisati na sljedeći način:

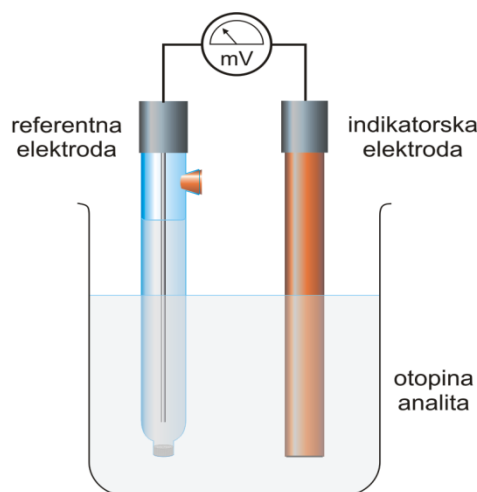
- referentna elektroda | elektrolitni most | otopina analita | indikatorska elektroda²

U ovom prikazu referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom (E_{ref}) koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentraciji drugih iona u otopini. Indikatorska elektroda uronjena u otopinu analita razvija potencijal (E_{ind}) koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potencimetriji daje visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Kontaktni potencijal (E_{kon}) nastaje na granici između dviju tekućina koje stvaraju elektrolitni most, koji sprječava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi.¹

Napon članka može se prikazati jednadžbom:

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

Pri izvođenju potenciometrijske analize potrebno je izmjeriti napon članka, korigirati ga za potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal te iz potencijala indikatorske elektrode izračunati koncentraciju analita.²



Slika 1. Prikaz elektrokemijskog članka²

1.1.1 Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i reproducibilan odziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita. Iako ne postoji indikatorska elektroda koja je potpuno selektivna, na tržištu postoji nekoliko vrlo selektivnih elektroda. Postoje dvije vrste indikatorskih elektroda: metalne i membranske.³

Kod metalnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.⁴

1.1.2 Metalne (kovinske) elektrode

Metalne indikatorske elektrode mogu se razvrstati kao:

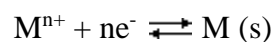
- elektrode I. reda
- elektrode II. reda
- elektrode III. reda
- inertne metalne elektrode

Ponašanje metalne elektrode pri potenciometrijskom mjerenju ovisi o stanju metalne površine. Prije upotrebe, metalne elektrode treba uvijek očistiti. Kratkotrajno uranjanje u dušičnu kiselinu i nakon toga temeljito ispiranje destiliranom vodom postupak je koji se najčešće primjenjuje za čišćenje.¹

1.1.2.1 Elektrode I. reda

Elektrode I. reda su čiste kovine koje su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Takvo brzo uspostavljanje dinamičke ravnoteže između metala i njihovih iona u otopini pokazuju metalne elektrode poput cinka, bakra, bizmuta, srebra, kadmija, kositra, olova, talija i žive.

Primjerice, ravnoteža između kovine M i njezina kationa M^{n+} je



za koju se potencijal računa prema izrazu

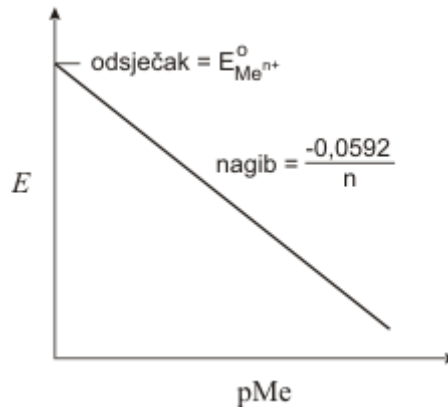
$$E_{\text{ind}} = E_{M^{n+}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E_{M^{n+}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log a_{M^{n+}}$$

umjesto $a_{M^{n+}}$ u razrijeđenim otopinama može se uzeti koncentracija $[M^{n+}]$, pa se elektrodni potencijal može napisati

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{n+}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \text{pM}$$

Iz jednadžbe se zaključuje da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Kod nekih

kovina često nagib odstupa od idealnog što se pripisuje deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.²



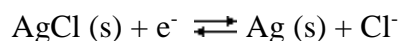
Slika 2. Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda²

1.1.2.2 Elektrode II. reda

Elektrode drugog reda su metalne elektrode kojima je ravnotežni potencijal funkcija koncentracije aniona u otopini. Primjer su srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. U obje elektrode metal je prekriven svojom teško topljivom soli i uronjen u otopinu koja sadrži isti anion kao i teško topljiva sol. Na taj način je koncentracija kationa metala, odnosno elektrodni potencijal, određen koncentracijom aniona preko produkta topljivosti teško topljive soli.⁵

Primjerice, srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.

Elektrodna reakcija u tom je slučaju:



pri čemu je $E^{\circ}_{\text{AgCl}} = 0.222 \text{ V}$. Aktivitet Ag^+ jednak je:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

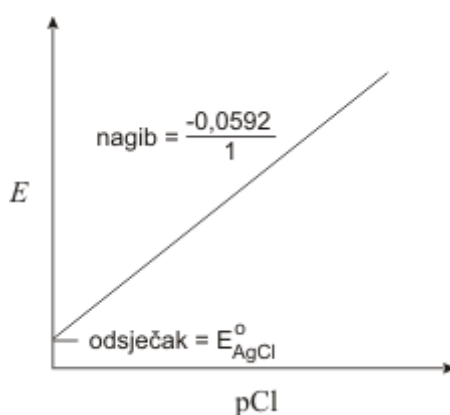
Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode može se prikazati:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

odnosno

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl}}^\circ - 0,059 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 + 0,059 \text{ pCl}$$

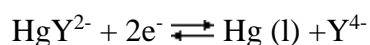
dakle u otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrna elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.²



Slika 3. Ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijale elektrode II. reda²

Živa služi kao indikatorska elektroda drugog reda za anion EDTA, (Y^{4-}).

Kada se mala količina HgY^{2-} doda otopini koja sadrži Y^{4-} , polureakcija se može prikazati:



pri čemu je $E(\text{HgY}^{2-}) = 0,21 \text{ V}$. Potencijal elektrode može se izraziti:

$$E_{\text{ind}} = 0,21 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

Konstanta stabilnosti HgY^{2-} kompleksa je velika ($6,3 \cdot 10^{21}$) pa koncentracija kompleksa ostaje konstantna u širokom području koncentracije Y^{4-} te se Nernstova jednadžba može napisati

$$E_{\text{ind}} = K - \frac{0,059}{2} \log [\text{Y}^{4-}] = K - \frac{0,059}{2} \text{ pY}$$

gdje je

$$K = 0,21 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

dakle živina elektroda se može koristiti kao elektroda drugog reda za praćenje titracije s EDTA.

Elektrode I. i II. reda razvijaju potencijal kao redoks reakcije u kojem metalne elektrode prolaze promjenu oksidacijskog stanja.^{2,5}

1.1.2.3 Elektrode III. reda

Elektrode trećeg reda su metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kation metala od kojeg je elektroda. Potencijal elektroda ovisi o koncentraciji njihovih kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona. Koncentracija zajedničkog aniona opet je u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa. Ove su elektrode vrlo trome i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal.

Živina elektroda može poslužiti i kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) kationa koji s Y^{4-} anionom tvori stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa.²

1.1.2.4 Inertne metalne elektrode

Inertne kovine (zlato, platina ili paladij) i ugljik pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru. Primjerice, potencijal platinske elektrode uronjen u otopinu koja sadrži cerijeve(III) i cerijeve(IV) katione je:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0,059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Dakle redoks elektrodama nazivamo one kovinske elektrode u kojima metal elektrode sam ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi samo kao nosač elektroda drugo redoks para. Njihov standardni elektrodni potencijal je jako pozitivan, uronjene u otopinu

poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini. Inertne metalne elektrode se čiste i elektrolizom te pritom kroz metalnu elektrodu treba provoditi katodnu struju male jakosti.²

Tablica 1. Metalne (kovinske) elektrode¹

Naziv	Simbol	Elektrodna reakcija
Elektroda prvog reda: metal - metalni ion	$Zn Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$
Elektroda drugog reda: metal - teško topljiva sol ili metal - stabilni kompleks	$Ag AgCl Cl^-$ $Hg HgY^{2-}$	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$
Elektroda trećeg reda: metal - teško topljiva sol (1)-teško topljiva sol (2) sa zajedničkim ionom ili metal - stabilni kompleks (1)-stabilni kompleks (2) sa zajedničkim ligandom	$Ag Ag_2S CuS$ $Hg HgY^{2-}, CaY^{2-}$	$Ag_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$ $S^{2-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuS$ $HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$ $Y^{4-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-}$
Redoks-elektroda: inertni metal - redoks-par	$Pt Fe^{3+}, Fe^{2+}$ $Pt H_2 2H^+$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

1.1.3 Membranske elektrode

Selektivne membranske ionske elektrode imaju velike primjenu u potenciometriji. Važno je istaknuti da se membranske elektrode bitno razlikuju od metalnih elektroda u izvedbi i načinu djelovanja. Metalne elektrode djeluju prijelazom elektrona površinom kojom se dodiruju elektroda i otopina. Membranske elektrode djeluju prijelazom iona s jedne strane membrane na drugu.³

Kod ovih elektroda potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Elektrokemijska ćelija se sastoji od dva galvanska polučlanka: ionsko-selektivne elektrode (ISE) i referentne elektrode. Ovisno o izvedbi može biti ionsko-selektivna elektroda s čvrstofaznim kontaktom kada je membrana u direktnom kontaktu s vanjskim vodičem (npr. kod Ag_2S ISE) ili selektivna membrana može biti smještena između dvije vodene faze od kojih je u jednoj aktivitet ciljanog iona konstantan (unutarnja otopina), te je kontakt s vanjskim vodičem ostvaren preko unutarnje referentne elektrode. Često se membranske elektrode nazivaju još i ionsko-selektivne elektrode zbog njihove visoke selektivnosti. Također, nazivaju se još i p-ion elektrode, jer se njihov izlazni signal očitava kao p-funkcija, odnosno negativni logaritam aktiviteta dotičnog iona, odnosno kao pH, pCu, pAg i dr.

U većini membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. Posljedica je razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Da bi membrana mogla služiti kao osjetilo u materijalu same membrane moraju postojati pokretljivi nosioci električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu.⁵ Pretpostavi li se da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani (E_m) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini prikazuje:

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

gdje je a_j aktivitet iona na jednoj strani otopine a a_{ir} aktivitet iona na drugoj strani otopine.

Ako pretpostavimo da je a_{ir} konstantan, E_m možemo izraziti:

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

Potencijal membrane prikazuje se istom relacijom kao i za redoks-sustave iako je način uspostavljanja potencijala različit odnosno membranski potencijal nastaje zamjenom iona, dok na metalnoj elektrodi nastaje zbog redoks reakcije gdje sudjeluju elektroni.^{1,7}

Iako se u osnovi ionsko-selektivne elektrode mogu podijeliti u dvije osnovne grupe, ovisno o tome u kakvom je stanju membrana, tekućem ili čvrstom, ova se podjela, iako jednostavna, ne čini praktičnom jer ne daje uvid u sam sastav membrane, prirodu unutarnjeg kontakta i način prepoznavanja analita.⁷

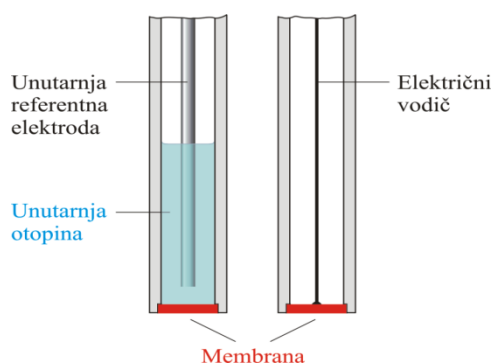
Membranske se elektrode s obzirom na sastav membrane dijele na:

- elektrode s kristalnom membranom koje mogu imati homogene i heterogene membrane,
- elektrode s nekristalnom membranom koje mogu biti staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem

1.1.3.1 Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom mogu biti homogene i nehomogene. Membrana sadrži slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu.⁷

Membrane iz smjese PbS, CdS i CuS sa Ag₂S su selektivne za Pb²⁺, Cd²⁺ te Cu²⁺. Budući da su dvovalentni ioni u kristalima nepokretni, u ovim membranama struju provode ioni srebra koji su nužni. Razvijena je i kristalična elektroda za određivanje fluoridnih iona. Membrana takve elektrode sastoji se od dijela monokristala lantanova fluorida kojem je dodan europijev(II) fluorid kako bi se poboljšala vodljivost. Membrana postavljena između referentne i ispitivane otopine, pokazuje teorijski odziv na promjene aktiviteta fluoridnih iona u području od 10⁰ do 10⁻⁶M. Ta je elektroda za nekoliko redova veličine selektivnija za fluoridne ione nego za ostale anione. Samo hidroksidni ioni unose ozbiljne smetnje, ali samo kad je pH ≥ 8.³



Slika 4. Prikaz elektrode s kristalnom membranom²

1.1.3.1.1 Homogene membrane

Kod ove vrste membrana kristalna tvar je načinjena od jednog spoja ili iz homogene smjese spojeva (npr. Ag_2S , $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$). E. Pungor i K. Toth su predložili da se ovaj tip membrane stavi pod nazivnih taložnih ionsko-selektivnih elektroda, jer se njihovo elektrokemijsko ponašanje može objasniti pomoću ravnoteže na granici faza i konstante produkta topljivosti. Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izrađena od Ag_2S selektivna za ione Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , S^{2-} , F^- , Cl^- , I^- , SCN^- , CN^- . Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane. Iz toga slijedi da su te elektrode selektivne na ione sadržane u kristalu membrane.⁷

1.1.3.1.2 Heterogene membrane

Kod heterogenih membrana, aktivna tvar, tj. kristalna krutina je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena i poli(dimetil-siloksana). Heterogene membrane se pripremaju miješanjem i prešanjem aktivne tvari i inaktivnog nosača u pločicu debljine ≈ 5 mm. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje referentne elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini iona za koje su selektivne. Heterogene membrane se koriste za odeđivanje iona: Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} .⁷

1.1.3.2 Elektrode s nekristalnom membranom

Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene kemijske vrste kao aktivne komponentne membrana u inaktivnom nosaču. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. staklo, PVC).⁷

1.1.3.2.1 Staklene elektrode

Staklena elektroda je jedna od prvih membranskih elektroda s usidrenim veznim mjestima. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH, koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki. Ionsko-selektivne membranske elektrode zasnovane na staklu u kojoj se potencijal razvija kao izmjena reakcija na površini membrane. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka.^{1,2}

Shematski prikaz ovog članka je sljedeći:²

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

1.1.3.2.2 Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem)

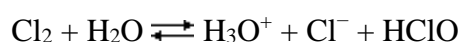
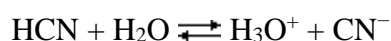
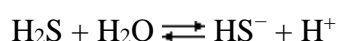
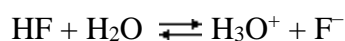
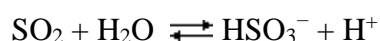
Kod ove vrste elektroda, razlika potencijala uspostavlja se na dodirnoj površini između otopine koja sadrži analit i tekućeg ionskog izmjenjivača koji selektivno veže ion analita. Membrana je hidrofobna, viskozna i sadrži mobilnu aktivnu komponentu, a obično je smještena između dvije vodene faze: uzorka i unutarnje otopine.^{1,7}

1.1.4 Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Specijalne ionsko-selektivne elektrode sadrže obično dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine. Dijelimo ih na elektrode za plinove i enzimske elektrode (biosenzori).²

1.1.4.1 Elektrode za plinove

Razvijen je niz membranskih elektroda koje reagiraju na koncentraciju otopljenih plinova. Koriste se za mjerenje koncentracije (ili parcijalnih tlakova) NH₃, CO₂, SO₂, NO₂, HF, H₂S te HCN. Rad im se temelji na reakciji plinova s vodom. Reakcijom ionizacije molekula plina s vodom nastaju ioni.¹

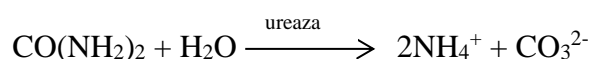


Elektrode za plinove sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojem interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Jednom kad plinoviti analit prolazi kroz membranu, reagira s membranom čija se koncentracija može pratiti pomoću odgovarajuće ionsko-selektivne elektrode.^{2,5}

1.1.4.2 Biosenzori

Biosenzor se može definirati kao uređaj koji povezuje selektivni biološki element i pretvornik u jednu cjelinu. Njegov zadatak je biokemijsku reakciju pretvoriti u električni analogni signal koji se zatim može obrađivati, analizirati i dr. Osnovni elementi biosenzora u praktičnoj primjeni su pretvornik i bioreceptor. Bioreceptor je selektivni osjetljivi dio biosenzora koji predstavlja mehanizam za prepoznavanje analita. Selektivnost biosenzora

zasnovana je na samim mehanizmima za prepoznavanje. Mehanizmi za prepoznavanje mogu biti antitijela, enzimi, bakterije, organska tkiva, organele i drugi biološki elementi koji su u stanju selektivno djelovati na određeni analit i izazvati mjerljivu reakciju. Biosenzori se temelje na interakciji bioreceptor-analit u određenoj matrici, pri čemu je matrica svaki element uzorka mjerenja koji nije analit, dok je analit predmet mjerenja. Pretvornik je zadužen za pretvaranje odzivnog signala biokemijske reakcije u električni signal. Pretvornici mogu biti senzori, elektrode ili drugi osjetilni elementi.⁷ Prva takva elektroda bila je elektroda za mjerenje koncentracije uree:¹



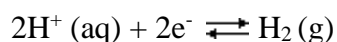
1.1.5 Referentne elektrode

Potenciometrijski elektrokemijski članci konstruirani su tako da je jedan od polučlanaka poznatog potencijala, a potencijal drugog članka se mjeri i pokazuje aktivitet analita. Dogovorno je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek anoda. Referentna elektroda ima točno poznat elektrodni potencijal koji ne ovisi o koncentraciji analita. Idealna referentna elektroda mora imati poznat i stalan potencijal koji ne ovisi o sastavu otopine, mora biti jednostavne izvedbe i pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati. Mora biti konstituirana tako da je njezin sastav stalan i da je reakcija stabilna tijekom vremena, s opaženim promjenama izmjerenog potencijala samo uslijed promjene koncentracije analita. Indikatorska elektroda raspolaže nekim svojstvima koja omogućuju selektivno reagiranje na promjene u aktivnosti analita koji se mjeri.⁵

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuje potencijal ostalih elektroda. Struja plina, potrebna za rad vodikove elektrode, ponekad može biti opasna, zbog mogućnosti izazivanja požara, a priprava i održavanje platinizirane površine su zahtjevni. Zato se standardna vodikova elektroda često zamjenjuje mnogo pogodnijim sekundarnim referentnim elektrodama. Potencijali sekundarnih elektroda u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi su pomno određeni kako bi se mogli prevesti u potencijal standardne vodikove elektrode.³

1.1.5.1 Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda univerzalna je referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali svih ostalih elektroda. Metalni vodič je pločica platine, platinizirana fino usitnjenom platinom (crna platina), čime se dobiva velika površina. Elektroda je uronjena u vodenu otopinu kiseline poznatog aktiviteta vodikovih iona. Otopina se održava zasićena vodikom tako da se plin pod tlakom od 101 325 Pa propušta na površinu elektrode. Standardni elektrodni potencijal neke elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda. Elektrodni potencijal po definiciji je redukcijski potencijal. Dogovorno je uzeto da potencijal redukcije vodika na standardnoj vodikovoj elektrodi (E^0) iznosi 0,000 V na svim temperaturama. Osnovna reakcija polućelije koje se odvija u standardnoj vodikovoj elektrodi je: ^{2,3}

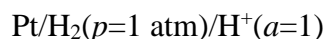


Platinska elektroda je pogodna za upotrebu u standardnoj vodikovoj elektrodi zbog slijedećih faktora:

- inertnost (otpornost prema koroziji)
- mogućnost katalize redukcije vodikovog iona
- visoka gustoća struje izmjene za redukciju hidronijevih kationa u odnosu na druge materijale
- odlična reproducibilnost potencijala (odstupanje manje od 10 μV)

Za konstrukciju elektroda slične funkcije, mogu se, osim platine koristiti i drugi metali, kao što je paladij u paladij-vodikovoj elektrodi.

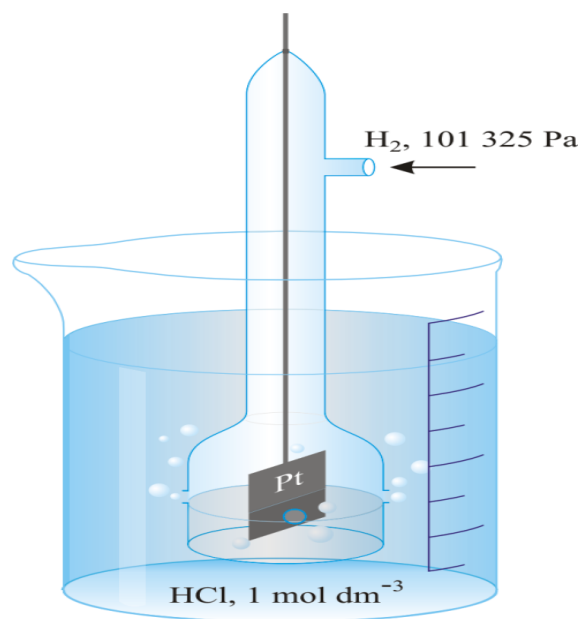
Standardna vodikova elektroda



A potencijal se može prikazati

$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}(\text{g})}{a_{\text{H}^+}^2}$$

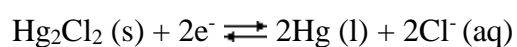
$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \ln \frac{a_{\text{H}_2}(\text{g})}{a_{\text{H}^+}^2}$$



Slika 5. Prikaz standardne vodikove elektrode ²

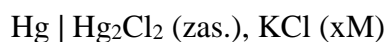
1.1.5.2 Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda se često upotrebljava kao referentna elektroda jer ima točno poznat potencijal koji znatno ovisi o temperaturi. Ova elektroda je jednostavnija za izradu i održavanje u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Sastoji se od krute paste živinog(I) klorida, Hg_2Cl_2 , i tekuće elementarne žive pričvršćene na štapiću koja je uronjena u zasićenu otopinu kalijevog klorida. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinter pločice, porozne vlaknaste britve ili komadićem poroznog stakla. Potrebno je da otopina bude zasićena jer to omogućuje konstantnu ionsku jakost koja se kontrolira kalijevim kloridom te je potencijal niži i bliži standardnoj vodikovoj elektrodi. Ova zasićena otopina omogućuje razmjenu kloridnih iona. Elektroдна reakcija u polučlanku:



Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) ima standardni potencijal 0,244 V pri 25⁰C. Nedostatak ove elektrode je njen veliki temperaturni koeficijent što je potrebno uzeti u obzir ako tijekom mjerenja dolazi do većih temperaturnih promjena.²

Kalomelova elektroda

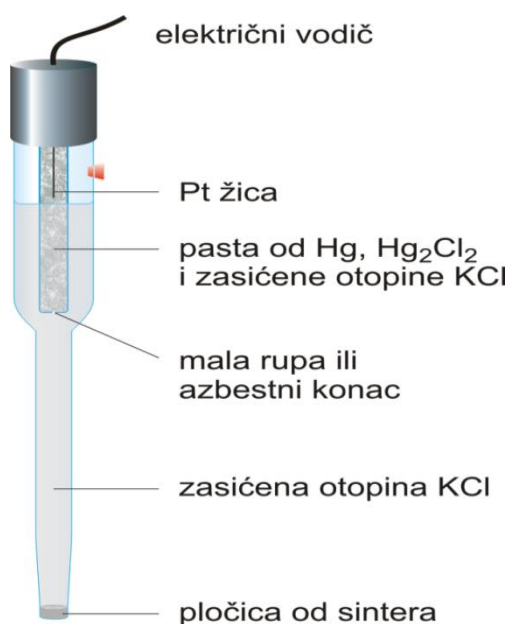


gdje je x molarna koncentracija KCl u otopini. Uobičajene su 3 koncentracije KCl: 0,1 M, 1 M i zasićena otopina (približno 4,6 M).¹

A potencijal se može prikazati:

$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg(l)}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}$$

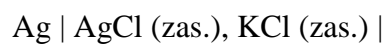
$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$



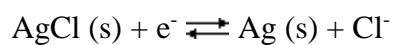
Slika 6. Prikaz kalomelove elektrode ²

1.1.5.3 Elektroda srebro/srebrov klorid

Ovaj sustav je istovjetan zasićenoj kalomel elektrodi, a sastoji se od srebrene elektrode uronjene u kloridnu otopinu zasićenu srebrovim kloridom.



Razvija se sljedeća polureakcija:

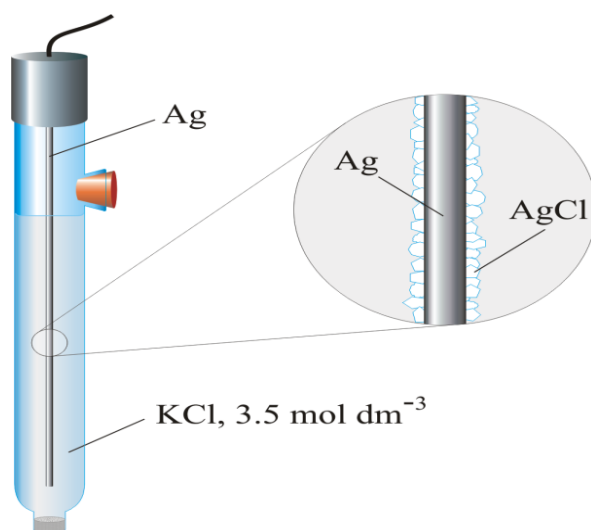


Na 25°C potencijal zasićene srebro/srebrov klorid elektrode prema standardnoj vodikovoj elektrodi iznosi 0,197V.²

Potencijal se može prikazati:

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

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



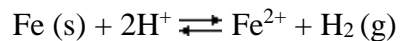
Slika 7. Prikaz srebro/srebrov klorid elektrode ²

1.2 Željezo

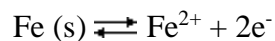
Željezo je tehnički najvažniji metal. U prirodi je vrlo rasprostranjen a u Zemljinoj kori maseni mu je udio 5%. Pojavljuje se uglavnom u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama. Danas se za dobivanje željeza isključivo upotrebljavaju oksidne i karbonatne rude. Glavne oksidne rude željeza jesu: magnetit (Fe_3O_4), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i limonit (α i $\gamma\text{-FeOOH}$), karbonatna ruda je siderit (FeCO_3). Iz oksidnih ruda željezo se dobiva redukcijom ruda koksom, odnosno ugljikovim(II) oksidom u visokim pećima.⁹

1.2.1 Kemijska svojstva željeza

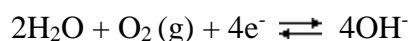
Kao neplemeniti metal, željezo se otapa u neoksidirajućim kiselinama:



Na zraku željezo nije stabilno i nakon nekog vremena prekrije se slojem hrđe. Hrđa nema zaštitna svojstva tako da se reagiranje željeza nastavlja. Hrđanje je proces elektrokemijskog karaktera. Anodna je reakcija otapanja željeza:



a katodnu reakciju sumarno možemo prikazati jednadžbom:



Za katodnu reakciju potrebni su i voda i kisik. Ako nema vode ili kisika, katodna reakcija se zaustavlja, a samim time i anodna reakcija, odnosno hrđanje željeza. Ako je zrak potpuno suh, ili ako u vodi uopće nema kisika, željezo ne hrđa.

Željezovi(II) kationi nastali anodnom oksidacijom daju s OH^- ionima oslobođenim na katodi najprije talog željezovog(II) hidroksida koji se vrlo lako oksidira na hidratizirani željezov(III) oksid.

U kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje željezo se ne otapa. Oksidacijsko djelovanje imaju koncentrirana sumporna kiselina i koncentrirana dušična kiselina. Djelovanjem spomenutih kiselina željezo postaje pasivno.⁹

1.2.2 Spojevi željeza

Kod željeza su poznati spojevi stupnja oksidacije +2, +3 i +6. Najveći broj spojeva željeza pripada stupnjevima oksidacije +2 i +3. Spojevi stupnja oksidacije +2 imaju pretežno ionski karakter, a spojevi stupnja oksidacije +3 kovalentni karakter. Stupnjevima oksidacije +2 i +3 pripada i mnogo kompleksnih spojeva. Od stabilnijih dijamagnetičnih kompleksa željeza(II) i niskospinskih kompleksa željeza(III) ističu se osobito cijano-kompleksi i njihovi derivati. Kalijev heksacijanoferat(II) trihidrat, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, poznatiji kao žuta krvna sol, industrijska je kemikalija koja se koristi za bojenje tkanina, elektroplatanje, graviranje i kemijsku analizu. Kalijev heksacijanoferat(III), $K_3[Fe(CN)_6]$, crvena krvna sol, rabi se za štavljenje kože, proizvodnju pigmenata i kao katalizator. Vodene otopine heksacijanoferat(II) iona i heksacijanoferat(III) iona služe kao vrlo osjetljivi reagensi za dokazivanje Fe^{2+} i Fe^{3+} iona. U oba slučaja nastaje tamnomodra koloidna otopina ili talog potpuno istog sastava i strukture. Berlinsko modriilo je hidratizirani željezov(III) heksacijanoferat(II) promijenjiva sastava, koji ovisi o metodi proizvodnje, uvjetima taloženja te pratećim kationima (K^+ , NH_4^+ , Na^+). Zbog pojednostavnjenja, kompleksni ion $Fe[Fe(CN)_6]^-$ naziva se berlinat ion. Željezov(III) berlinat poznat je pod nazivom netopljivo berlinsko modriilo, a željezov(II) berlinat poznat je pod nazivom netopljivo Turnbullovo modriilo. Berlinsko modriilo prvi je anorganski sintetizirani pigment. Heksacijanoferat(II) ion je vrlo stabilan. Zato cijano-kompleksi željeza(II) teško prave mješovite komplekse i samo se jedna cijanidna skupina može zamijeniti drugim ligandom (H_2O , NH_3 , CO , NO_2^- , NO^+ i NO). Takvi mješoviti kompleksi su poznati pod nazivom prusijati. Najvažniji od prusijata je nitrozilprusijat, $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Poznat je i ferocen, $(C_5H_5)_2Fe$, organometalni kompleksni spoj željeza s tzv. strukturom sendviča, vrlo djelotvoran katalizator reakcija polimerizacije.^{9,10}

2.EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Oprema i reagensi

Pribor koji je korišten tijekom rada

- Ionsko-selektivna elektroda kućne izrade
- Dvospojna referentna elektroda Orion 90-02, Orion, SAD
- Milivoltmetar SevenExcellence, Mettler Toledo, SAD
- Analitička vaga, Mettler Toledo, SAD
- Magnetska miješalica Berghoff, Njemačka
- Mikropipeta 1-5 mL
- pH-metar, Metrohm, Njemačka

Kemikalije i otapala

- željezov(II) sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- askorbinska kiselina ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$)
- octena kiselina (CH_3COOH)
- natrijev nitrat (NaNO_3)
- natrijev acetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$)
- hidroksilamonijev klorid (OHNH_3Cl)

2.2 Priprava pufera

2.2.1 Priprava acetatnog pufera pH=4,00

Koncentracija natrijevog acetata izračunata je prema Henderson-Hasselbalchovoj jednadžbi:

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

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

$$0,1178 = \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01}$$

$$[\text{Ac}^-] = 1,178 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Masa natrijevog acetata izračunata je prema izrazu:

$$m = c \cdot M \cdot V = 1,788 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 82,034 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1,0 \text{ dm}^3 = 0,15 \text{ g}$$

Koncentracija octene kiseline izračunata je prema izrazu:

$$c(\text{HAc})_{\text{u osnovnoj otopini}} = \frac{\rho \cdot W}{M} = \frac{1,050 \text{ kg dm}^{-3} \cdot 1000 \cdot 1,0 \text{ dm}^3}{60,05 \text{ g mol}^{-1}} = 17,49 \text{ mol dm}^{-3}$$

Volumen octene kiseline izračunat je prema izrazu:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$
$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,01 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1 \text{ dm}^3}{17,49 \text{ mol dm}^{-3}} = 0,000572 \text{ dm}^3 = 572 \mu\text{L}$$

Masa natrijevog nitrata potrebnog za održavanje ionske jakosti izračunata je prema izrazu:

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,0 \text{ dm}^3 \cdot 84,99 \text{ g mol}^{-1} = 8,49 \text{ g}$$

Za pripremu 1 L acetatnog pufera pH=4,00 potrebno je:

$$m(\text{NaAc}) = 0,30 \text{ g}$$

$$V(\text{HAc}) = 1,14 \text{ mL}$$

$$m(\text{NaNO}_3) = 16,98 \text{ g}$$

Dobivene mase natrijevog acetata i natrijevog nitrata te volumen octene kiseline izvagane su na analitičkoj vagi i otpipetirane. Kemikalije su prenesene u 2 odmjerne tikvice od 1 L te nadopunjene do oznake sa destiliranom vodom.

2.2.2 Priprava acetatnog pufera pH=4,75

Koncentracija natrijevog acetata izračunata je prema Henderson-Hasselbalchovoj jednadžbi:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$
$$4,75 = 4,75 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[0,01]}$$

$$1,00 = \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01}$$
$$[\text{Ac}^-] = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$$

Masa natrijevog acetata izračunata je prema izrazu:

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,0 \text{ dm}^3 \cdot 82,034 \text{ g mol}^{-1} = 0,82 \text{ g}$$

Koncentracija octene kiseline izračunata je prema izrazu:

$$c(\text{HAc})_{\text{u osnovnoj otopini}} = \frac{\rho \cdot W}{M} = \frac{1,050 \text{ kg dm}^{-3} \cdot 1000 \cdot 1,0 \text{ dm}^3}{60,05 \text{ g mol}^{-1}} = 17,49 \text{ mol dm}^{-3}$$

Volumen octene kiseline izračunat je prema izrazu:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$
$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,01 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1 \text{ dm}^3}{17,49 \text{ mol dm}^{-3}} = 0,000572 \text{ dm}^3 = 572 \text{ }\mu\text{L}$$

Masa natrijevog nitrata potrebnog za održavanje ionske jakosti izračunata je prema izrazu:

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1,0 \text{ dm}^3 \cdot 84,99 \text{ g mol}^{-1} = 8,49 \text{ g}$$

Za pripremu 1 L acetatnog pufera pH=4,75 potrebno je:

$$m(\text{NaAc}) = 0,30 \text{ g}$$

$$V(\text{HAc}) = 1,14 \text{ mL}$$

$$m(\text{NaNO}_3) = 16,98 \text{ g}$$

Dobivene mase natrijevog acetata i natrijevog nitrata te volumen octene kiseline izvagane su na analitičkoj vagi i otpipetirane. Kemikalije su prenesene u 2 odmjerne tikvice od 1 L te nadopunjene do oznake destiliranom vodom.

2.3 Priprava otopina

Za pripremu otopine $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ koja nam služi za testiranje membrana, masa je izračunata prema izrazu:

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 278,01 \text{ g mol}^{-1} = 1,39 \text{ g}$$

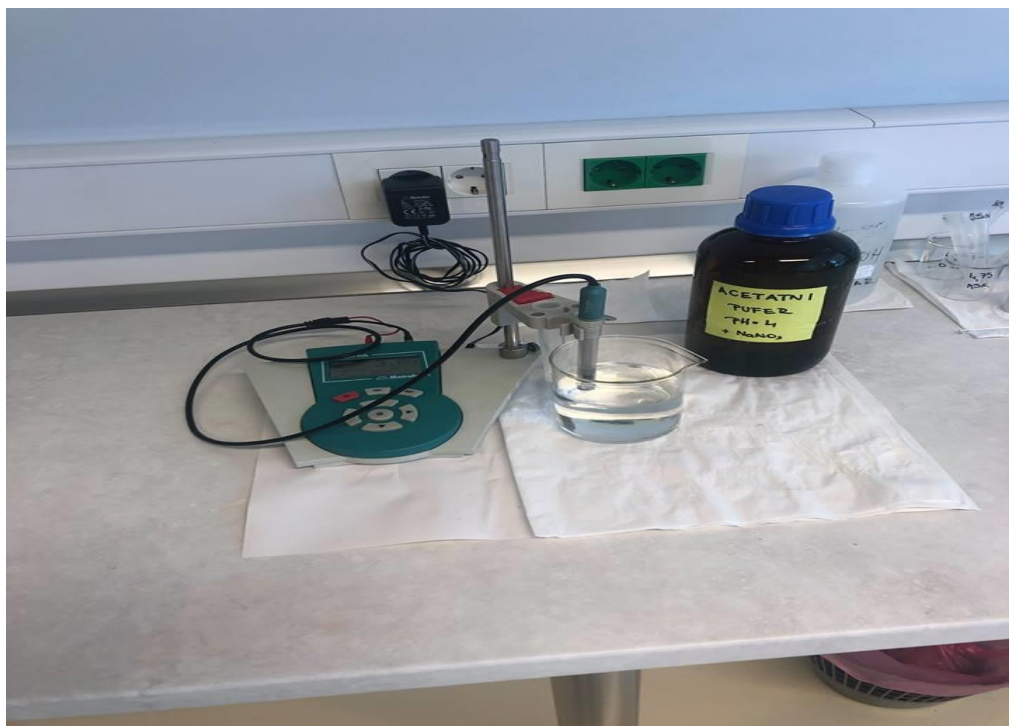
Za 100 mL otopine masa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je 2,7801 g.

Za pripremu otopine FeSO_4 potrebne za redukciju Fe^{3+} askorbinskom kiselinom masa je izračunata prema izrazu:



$$m = c \cdot V \cdot M = 0,055 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,1 \text{ dm}^3 \cdot 26,98 \text{ g mol}^{-1} = 0,1484 \text{ g}$$

Za 250 mL otopine potrebno je 6,9505 g FeSO_4 te 0,3710 g $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$.



Slika 8. Aparatura za potenciometrijsko mjerenje

2.4 Postupak rada

Isprešana i ispolirana membrana napravljena od FeS, Ag₂S i PTFE stavljena je u tijelo elektrode. Prilikom mjerenja korištena je ionsko-selektivna elektroda s kristalnom heterogenom membranom. Mikropipetom se otpipetira 40 mL zadane otopine, spoje se elektrode te se uključi magnetska miješalica. Nakon toga se vrši testiranje na željezove(II) katione.

Ispitivano je šest membrana:

- 1.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 100-125 μm
- 2.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 45-100 μm
- 3.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:2:3, veličina 45-100 μm
- 4.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:3:4, veličina 45-100 μm
- 5.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:4:5, veličina 45-100 μm
- 6.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:5:6, veličina 45-100 μm

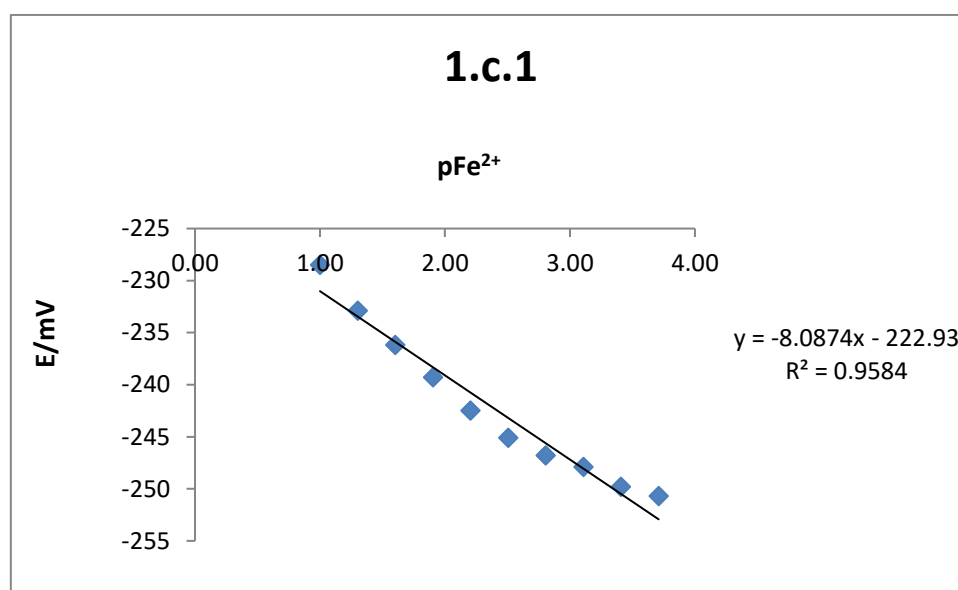
Membrane su prethodno izbrušene brus-papirom te stavljene u elektrodu. Metodom slijednog razrjeđivanja uzima se 20 mL otopine u kojoj se vršilo mjerenje te dodaje 20 mL pufera, pH=4,00. Isto se ponavlja za pH=4,75. Razrjeđenje i mjerenja su provedena sve dok se potencijali nisu ustalili, odnosno dok se vrijednosti između prve i četvrte koncentracije nisu razlikovale za približno 29 mV.

2.5 Rezultati

- **Membrane pri pH=4,00**

Tablica 2. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 1.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 100-125 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

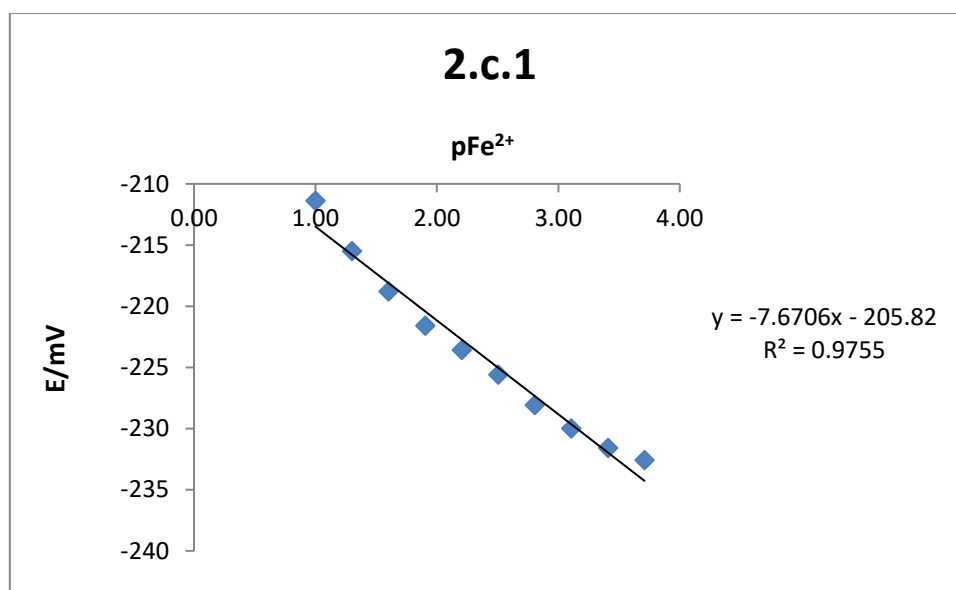
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	-228,5
0,05000	1,30	-232,9
0,02500	1,60	-236,2
0,01250	1,90	-239,3
0,00625	2,20	-242,5
0,00313	2,51	-245,1
0,00156	2,81	-246,8
0,00078	3,11	-247,9
0,00039	3,41	-249,8
0,00020	3,71	-250,7



Slika 9. Prikaz testiranja odziva membrane 1.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 3. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 2.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

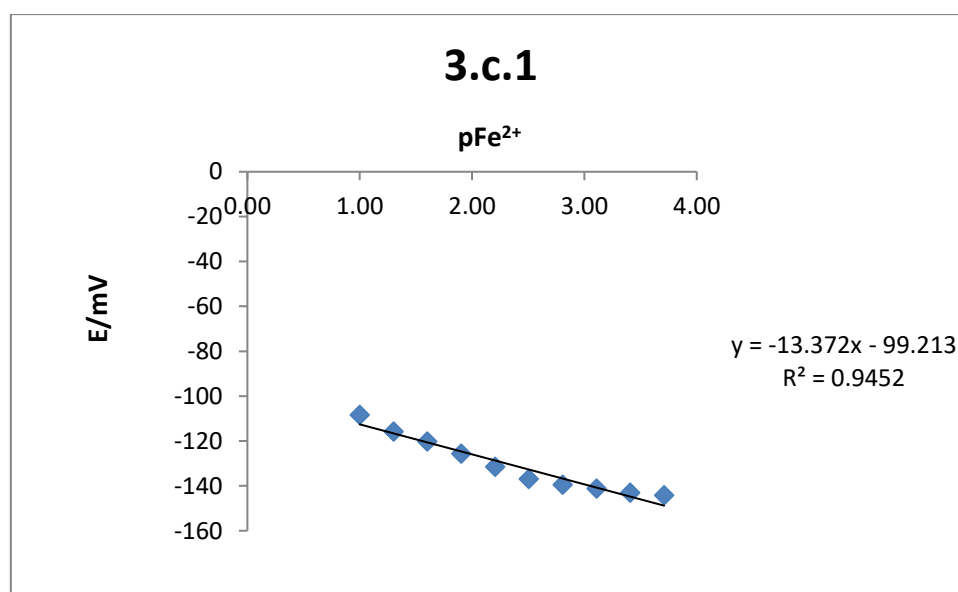
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	-211,4
0,05000	1,30	-215,5
0,02500	1,60	-218,8
0,01250	1,90	-221,6
0,00625	2,20	-223,6
0,00313	2,51	-225,6
0,00156	2,81	-228,1
0,00078	3,11	-230
0,00039	3,41	-231,6
0,00020	3,71	-232,6



Slika 10. Prikaz testiranja odziva membrane 2.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 4. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 3.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:2:3, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

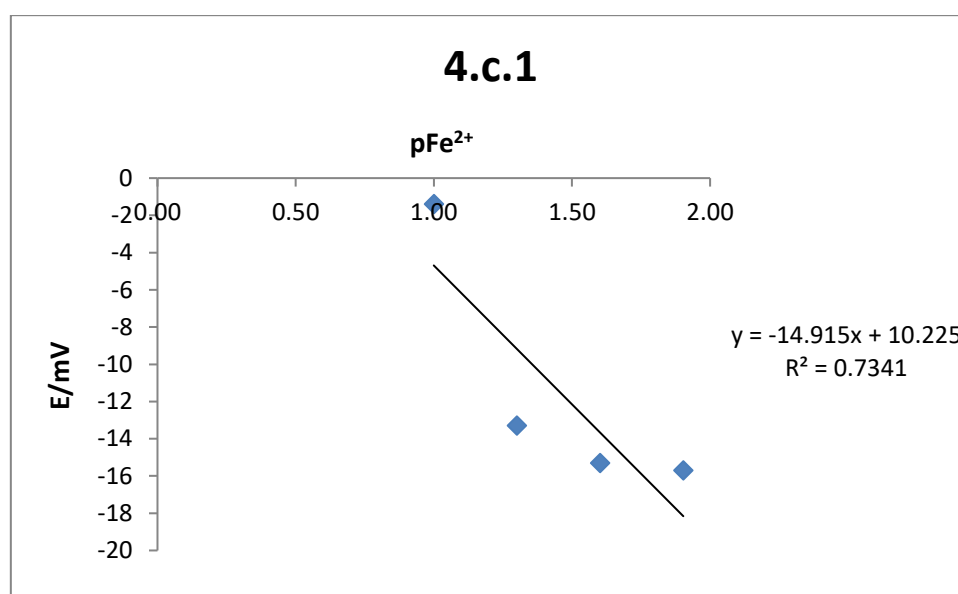
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	-108,5
0,05000	1,30	-115,8
0,02500	1,60	-120,3
0,01250	1,90	-125,7
0,00625	2,20	-131,6
0,00313	2,51	-137
0,00156	2,81	-139,5
0,00078	3,11	-141,3
0,00039	3,41	-143,1
0,00020	3,71	-144,2



Slika 11. Prikaz testiranja odziva membrane 3.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 5. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 4.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:3:4, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

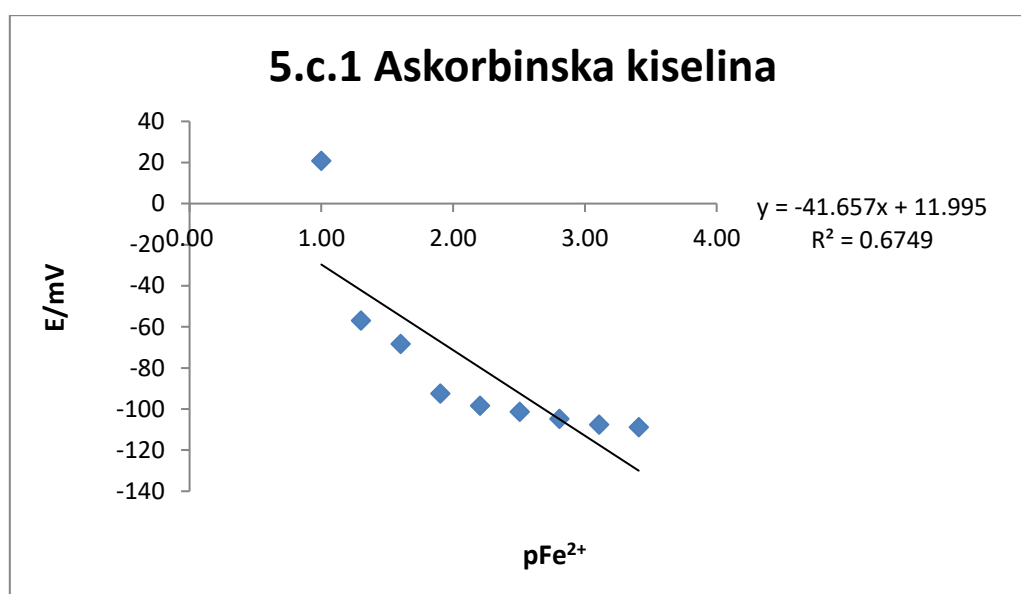
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	-1,4
0,05000	1,30	-13,3
0,02500	1,60	-15,3
0,01250	1,90	-15,7



Slika 12. Prikaz testiranja odziva membrane 4.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 6. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 5.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:4:5, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione u askorbinskoj kiselini

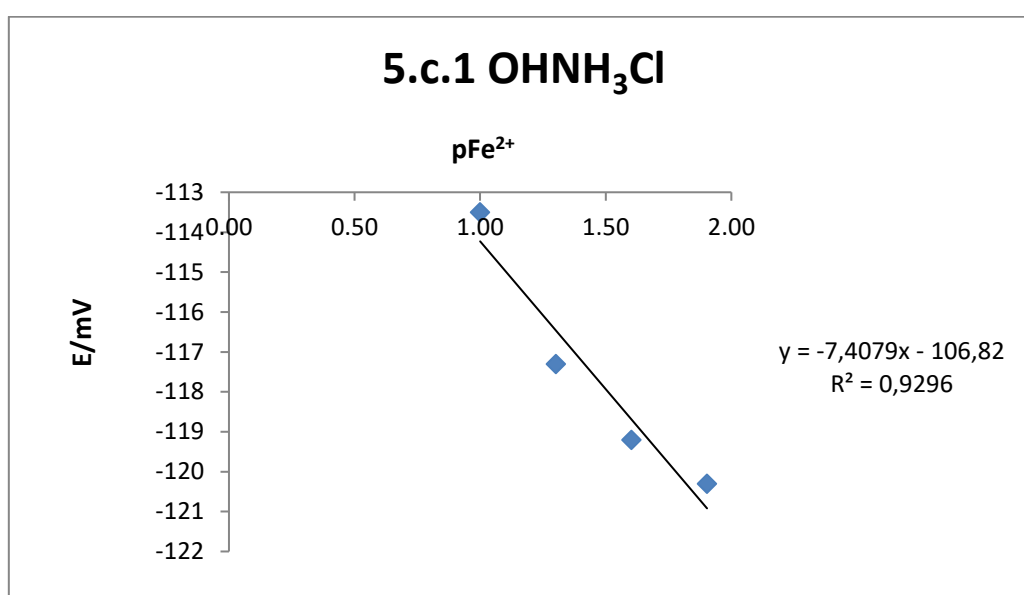
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	20,7
0,05000	1,30	-57
0,02500	1,60	-68,3
0,01250	1,90	-92,5
0,00625	2,20	-98,5
0,00313	2,51	-101,4
0,00156	2,81	-104,8
0,00078	3,11	-107,7
0,00039	3,41	-108,9



Slika 13. Prikaz testiranja odziva membrane 5.c.1 na željezove(II) katione u askorbinskoj kiselini

Tablica 7. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane FeS:Ag₂S:PTFE=1:4:5, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione u OHNH₃Cl

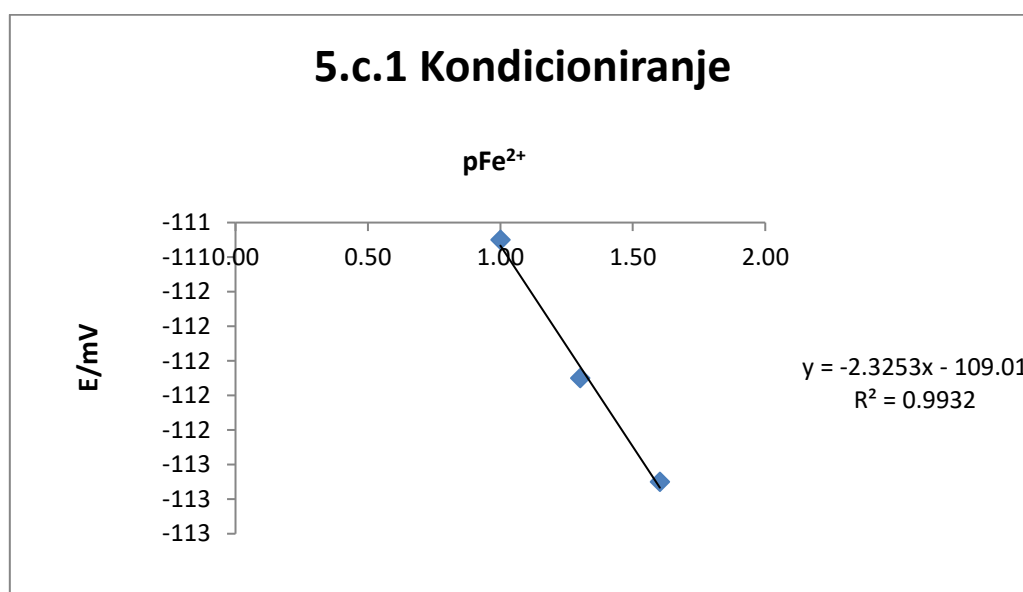
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₂ /mV
0,10000	1,00	-113,5
0,05000	1,30	-117,3
0,02500	1,60	-119,2
0,01250	1,90	-120,3



Slika 14. Prikaz testiranja odziva membrane 5.c.1 na željezove(II) katione u OHNH₃Cl

Tablica 8. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 5.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:4:5, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione metodom kondicioniranja

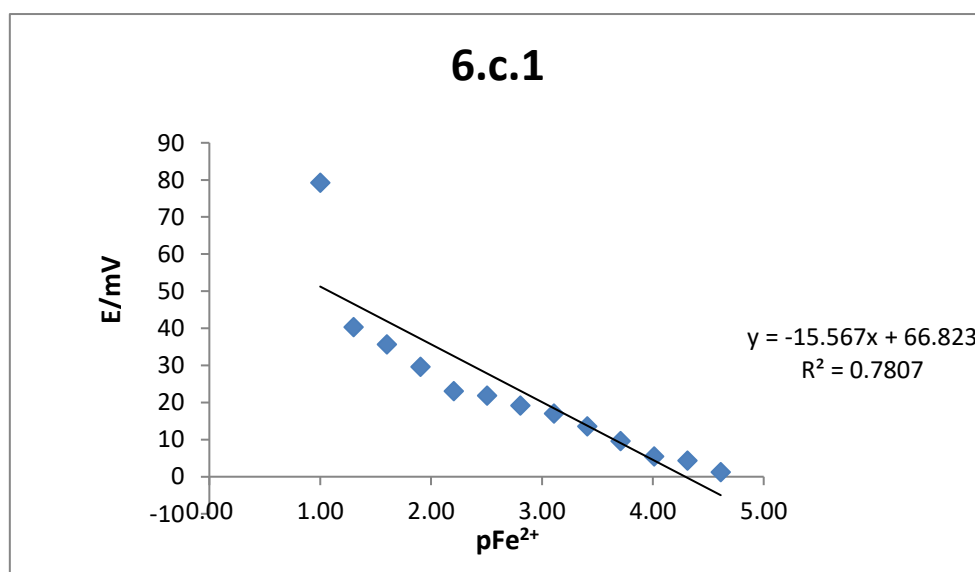
$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol dm}^{-3}$	pFe^{2+}	E_3/mV
0,10000	1,00	-111,3
0,05000	1,30	-112,1
0,02500	1,60	-112,7



Slika 15. Prikaz testiranja odziva membrane 5.c.1 na željezove(II) katione metodom kondicioniranja

Tablica 9. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 6.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:5:6, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	79,3
0,05000	1,30	40,4
0,02500	1,60	35,7
0,01250	1,90	29,7
0,00625	2,20	23,1
0,00313	2,51	21,9
0,00156	2,81	19,2
0,00078	3,11	17,1
0,00039	3,41	13,6
0,00020	3,71	9,6
0,00010	4,01	5,5
0,00005	4,31	4,4
0,00002	4,61	1,3

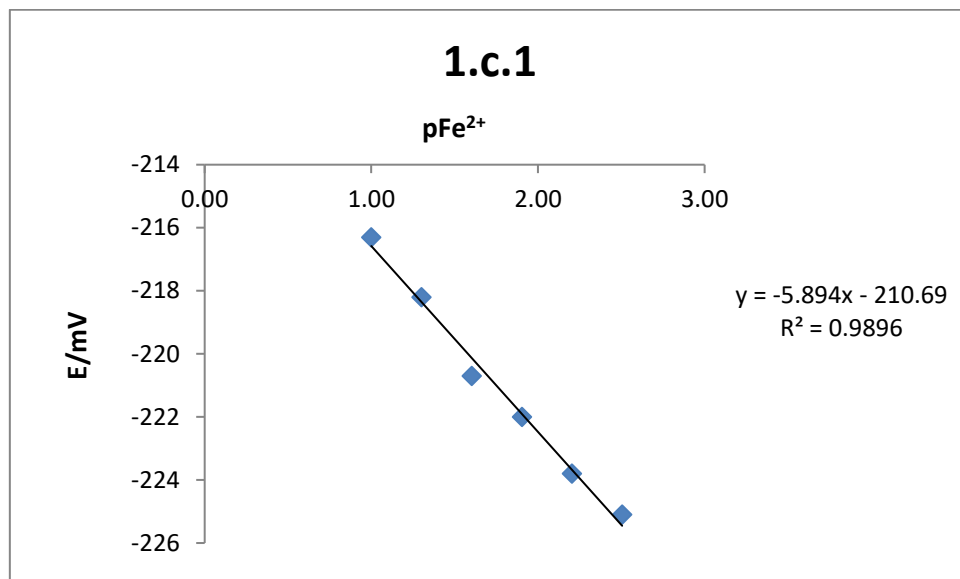


Slika 16. Prikaz testiranja odziva membrane 6.c.1 na željezove(II) katione

- Membrane pri pH=4,75

Tablica 10. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 1.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 100-125 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

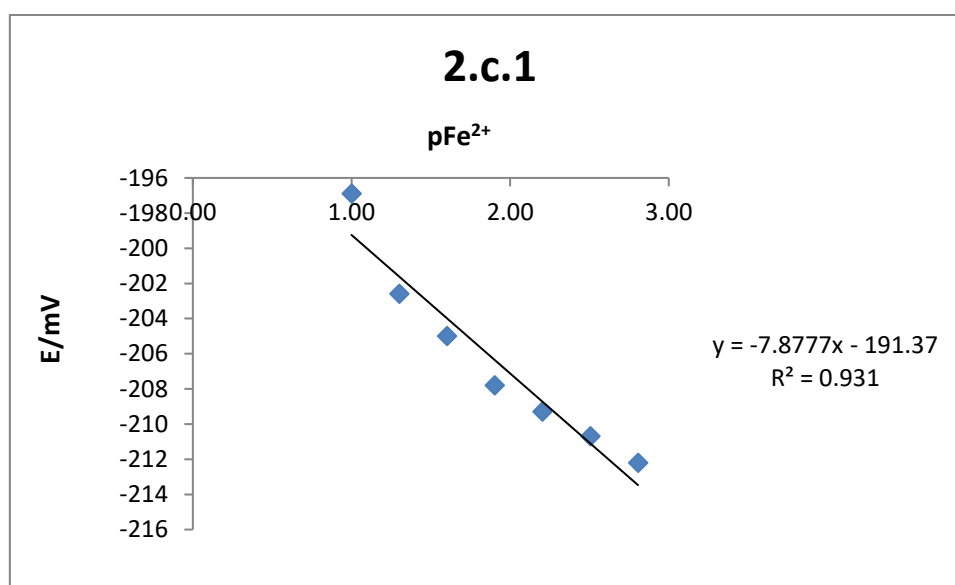
$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol dm}^{-3}$	pFe^{2+}	E_1/mV
0,10000	1,00	-216,3
0,05000	1,30	-218,2
0,02500	1,60	-220,7
0,01250	1,90	-222
0,00625	2,20	-223,8
0,00313	2,51	-225,1



Slika 17. Prikaz testiranja odziva membrane 1.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 11. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 2.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:1:2, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

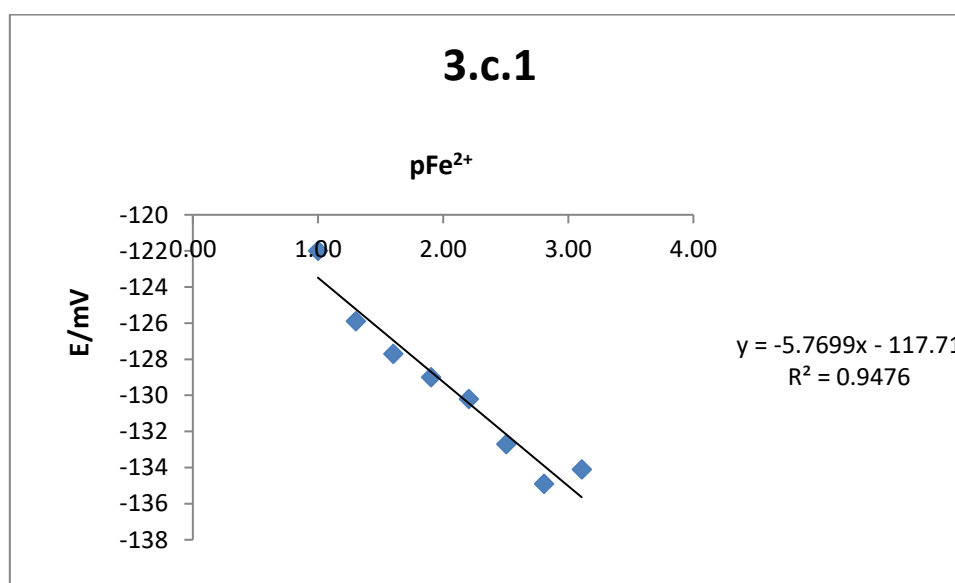
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	-196,9
0,05000	1,30	-202,6
0,02500	1,60	-205,0
0,01250	1,90	-207,8
0,00625	2,20	-209,3
0,00313	2,51	-210,7
0,00156	2,81	-212,2



Slika 18. Prikaz testiranja odziva membrane 2.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 12. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 3.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:2:3, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

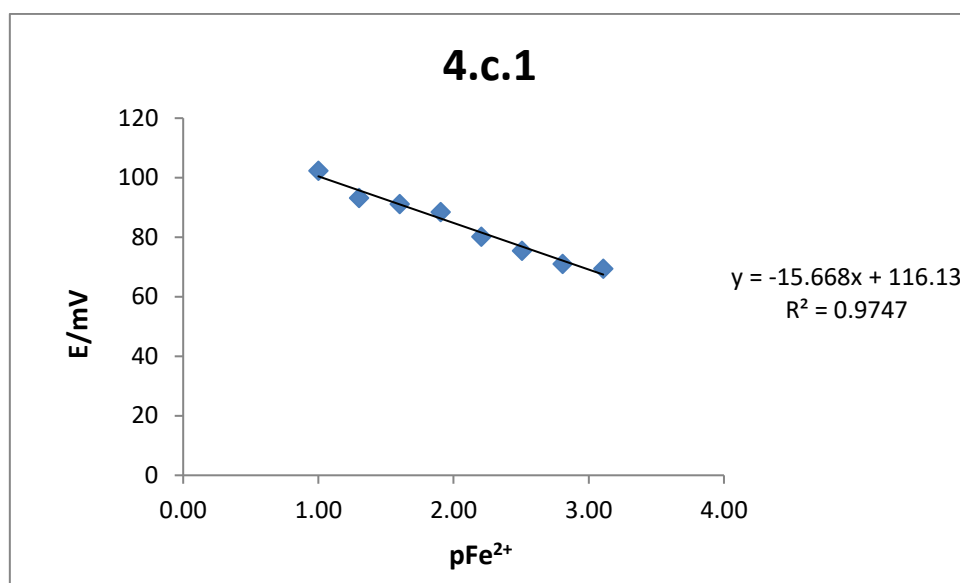
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	-122,0
0,05000	1,30	-125,9
0,02500	1,60	-127,7
0,01250	1,90	-129,0
0,00625	2,20	-130,2
0,00313	2,51	-132,7
0,00156	2,81	-134,9
0,00078	3,11	-134,1



Slika 19. Prikaz testiranja odziva membrane 3.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 13. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 4.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:3:4, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

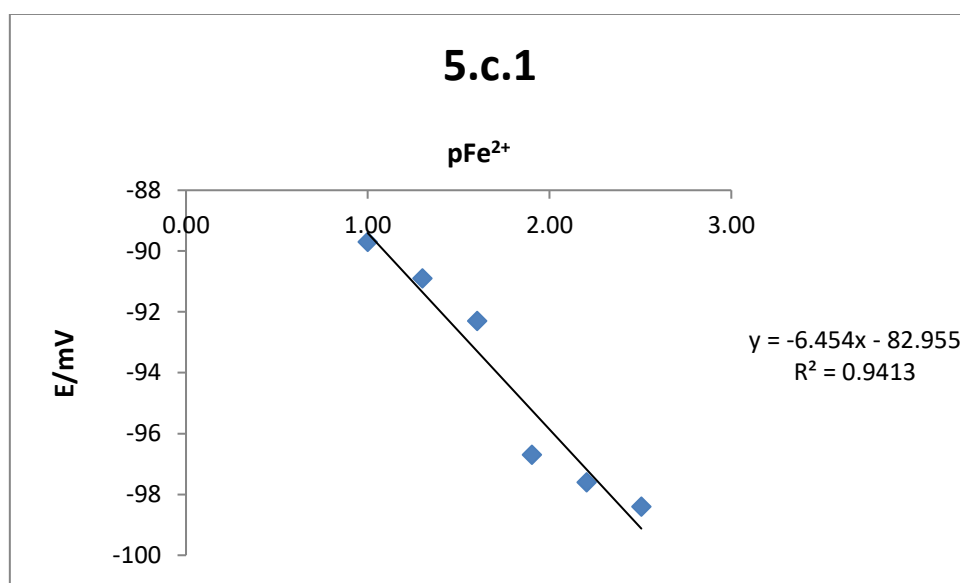
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	102,4
0,05000	1,30	93,2
0,02500	1,60	91,2
0,01250	1,90	88,5
0,00625	2,20	80,2
0,00313	2,51	75,5
0,00156	2,81	71,1
0,00078	3,11	69,5



Slika 20. Prikaz testiranja odziva membrane 4.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 14. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 5.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:4:5, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

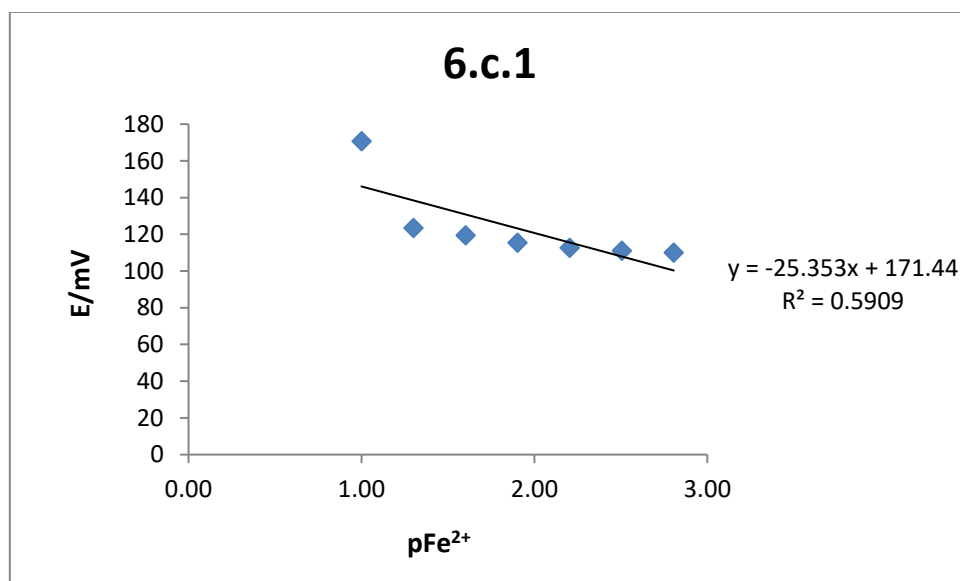
[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	-89,7
0,05000	1,30	-90,9
0,02500	1,60	-92,3
0,01250	1,90	-96,7
0,00625	2,20	-97,6
0,00313	2,51	-98,4



Slika 21. Prikaz testiranja odziva membrane 5.c.1 na željezove(II) katione

Tablica 15. Izmjereni potencijali testiranja odziva membrane 6.c.1 FeS:Ag₂S:PTFE=1:5:6, veličina 45-100 μm odziva elektrona na željezove(II) katione

[Fe ²⁺]/mol dm ⁻³	pFe ²⁺	E ₁ /mV
0,10000	1,00	170,6
0,05000	1,30	123,4
0,02500	1,60	119,4
0,01250	1,90	115,4
0,00625	2,20	112,6
0,00313	2,51	111,0
0,00156	2,81	109,9



Slika 22. Prikaz testiranja odziva membrane 6.c.1 na željezove(II) katione

3.RASPRAVA

U ovom radu opisan je razvoj novih membrana za ion-selektivne elektrode u svrhu testiranja njihovih odziva na željezove(II) katione u ispitivanoj otopini. Ispitivanjem šest različitih membrana pri pH=4,00 i pH=4,75, utvrđeno je da membrane pokazuju slab odziv prema promjeni koncentracije ispitivanih željezovih(II) kationa. Ako pretpostavimo da homogenizacija membrana nije ispravno provedena i nedostatak ili suvišak određene interferencijske vrste utječe loše na odziv membrane, odgovor na tu pretpostavku možemo dobiti koristeći različite spektroskopske tehnike kao što su pretražni elektronski mikroskop (SEM), mikroskopske atomske sile (AFM), rendgenska difrakcija (XRD), infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili pak provođenjem voltametrijskih metoda koje bi potvrdile početne pretpostavke zašto se šest membrana nije pokazalo selektivnim na željezove(II) katione.

Ako se pretpostavi da je prah za membrane dobro homogeniziran, na odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. U ovom slučaju to nije bilo za očekivati jer se srebrov hidroksid počinje taložiti iznad pH=10,00, a željezov(II) hidroksid se potpuno taloži pri pH=7,20. Mjerenja su provedena pri pH= 4,00 te pH= 4,75.

Temeljem eksperimentalnih rezultati, može se zaključiti da testiranjem ionsko-selektivnih membrana na odziv željezovih(II) kationa pri pH=4,00 te pH=4,75, membrane pokazuju slab odziv što upućuje da pH=4,00 i pH=4,75 nisu prikladni za razvoj novih potenciometrijskih metoda te je prijedlog da se istraživanje usmjeri ka testiranju novih membrana, jer mijenjajući pH nećemo utjecati na selektivnost.

4.ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja ovim radom izvedeni su zaključci:

- Opisana potenciometrijska metoda određivanja Fe^{2+} iona, s korištenom referentnom elektrodom (DJRE) za utvrđivanje djelotovitosti šest različitih membrana ne pokazuje dobar odziv pri $\text{pH} = 4,00$ i $\text{pH} = 4,75$
- Daljni razvoj eksperimentalnih mjerenja treba usmjeriti ka razvoju pogodnijeg sustava membrana za dobivanje bolje selektivnosti određivanog željezovog(II) kationa, tj. nezaobilaznog parametra validacije metode kojom se dokazuje odziv analita od interesa. Ovim parametrom želimo dokazati da točno i specifično određujemo željeni analit u prisustvu drugih komponenti u uzorku

5.LITERATURA

1. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010., str. 80-85, 211-236, 250-251, 272-283.
2. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (15.5.2019)
3. D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 382-419.
4. T. Šafarik, Potenciometrijsko određivanje kationskih površinski aktivnih tvari pomoću FIA/SIA sustava vlastite izrade, Završni rad, Osijek, 2015
5. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes) (15.5.2019)
6. F. Španović, Biosenzori, Završni rad, Osijek, 2018.
7. M. Buzuk, Doktorska disertacija, Zagreb, 2010.
8. http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/07/074/07413.htm (14.8.2019)
9. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i Anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 1015-1048.
10. <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/6-645-648.pdf> (11.9.2019)