

# Ispitivanje odziva membrana na bazi FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE = 1 : 2 : 3 i FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE = 1 : 3 : 4 pri pH = 1

---

**Brajković, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*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:167:537766>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-04**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**

**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1 : 2 : 3 I FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1 : 3 : 4**

**PRI pH=1**

**ZAVRŠNI RAD**

**PETRA BRAJKOVIĆ**

**Matični broj: 1217**

**Split, srpanj 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE**  
**TEHNOLOGIJE**

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1 : 2 : 3 I FePO<sub>4</sub> : Ag<sub>2</sub>S : PTFE= 1 : 3 : 4**  
**PRI pH=1**

**ZAVRŠNI RAD**

**PETRA BRAJKOVIĆ**

**Matični broj: 1217**

**Split, srpanj 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMICAL TECHNOLOGY**

**STUDY OF THE RESPONSES OF THE MEMBRANE BASED**  
**ON  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE= 1 : 2 : 3**  
**AND  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE= 1 : 3 : 4 AT pH=1**

**BACHELOR THESIS**

**PETRA BRAJKOVIĆ**

**Parent number: 1217**

**Split, July 2020.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA LISTA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada: prihvaćena na 28. sjednici Vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Andrea Paut, mag. chem.

### ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $\text{FePO}_4$ : $\text{Ag}_2\text{S}$ : PTFE = 1 : 2 : 3

i  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 3 : 4 pri pH=1

Petra Brajković, 1217

**Sažetak:** Provedeno je testiranje membranskih elektroda napravljenih od mješavine željezovog(III) fosfata i srebrvog sulfida uz dodatak teflona koji je odgovoran za kompaktnost. Opisano je testiranje dvije prethodno napravljene membrane u otopini željezovog(III) klorida, te ispitivanje odziva na željezove(III) katione potencijometrijskom metodom, kojoj je prednost jednostavnost i niska cijena. Testiranje se provodi u kiselom području pri pH=1. Osnovni cilj bio je testirati membrane zadanih sastava i donošenje zaključka o mogućnosti praktične primjene takvih membrana. Odziv na željezove(III) katione ispituje se kod membrana sljedećeg sastava:

- Membrana 1 :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 2 : 3
- Membrana 2 :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 3 : 4

Membrane su ispitane na odziv na željezove(III) katione u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu željezovog(III) klorida metodom slijednog razrjeđivanja puferom sumporne kiseline pH vrijednosti 1. Dobivene vrijednosti odziva zatim su grafički obrađene.

**Ključne riječi:** membranske elektrode, željezov(III) klorid, željezovi(III) kationi, potencijometrija

**Rad sadrži:** 45 stranica, 21 slika, 10 tablica, 0 priloga, 17 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

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

3. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić – član-mentor

**Datum obrane:** 17. srpnja 2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Chemical Technology**

**Scientific area: Natural sciences**

**Scientific field: Chemistry**

**Thesis subject:** was approved by Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28. held on September 25th 2019

**Mentor:** PhD Ante Prkić, Associate Professor

**Assistant Professor Technical assistance:** Andrea Paut, mag. chem.

**STUDY OF THE RESPONSE OF THE MEMBRANE BASED ON  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 2 : 3**

**AND  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 3 : 4 AT pH=1**

**Petra Brajković, 1217**

**ABSTRACT:** The testing has been carried out of membrane electrodes made of mixture of ferric phosphate and silver sulfide with the addition of polytetrafluoroethylene which is responsible for compactness. Testing of two pre-made membranes in the solution of iron(III) chloride, and testing the response to iron(III) cations by potentiometric method, which has advantage of simplicity and low cost. Testings are carried out in the acidic region at pH=1. The main goal was to test membrane electrodes of the given composition and to reach a conclusion on the practical application of such membranes. The response to iron(III) cations is tested for membranes of the following composition:

- Membrane 1 :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 2 : 3
- Membrane 2 :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 3 : 4

The membranes were tested for response to ferric cations in electrochemical cell using a solution of ferric chloride by sequential dilution method with sulfuric acid buffer. The resulting response values were graphically analyzed.

**Keywords:** membrane electrodes, iron(III) chloride, iron(III) cations, potentiometry

**Thesis contains:** 45 pages, 21 figures, 10 tables, 0 supplements, 17 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- 1. Josipa Giljanović – PhD, full professor, chair person**
- 2. Boris-Marko Kukovec – PhD, assistant professor, member**
- 3. Ante Prkić – PhD, associate professor, supervisor**

**Defence date:** 17<sup>th</sup> July 2020.

**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 u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkoga fakulteta pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića, uz pomoć Andree Paut, mag. chem., tijekom mjeseca prosinca 2019. godine.

Ovaj završni 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**

*Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću na predloženoj temi, savjetima i susretljivosti prilikom izrade završnog rada. Također se zahvaljujem, Andrei Paut, mag. chem. na posvećenom vremenu, znanju i strpljenju tijekom provedbe eksperimentalnog rada.*

*Od srca se zahvaljujem svojoj obitelji, dečku i prijateljima na nesebičnoj podršci tijekom cijelog školovanja.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Potenciometrijsko testiranje membrana za ionsko-selektivne elektrode na željezove(III) ione u otopini željezovog(III) klorida te utvrđivanje mogućnosti njihove praktične primjene pri pH=1.
- Testiranje se provodi metodom slijednog razrjeđivanja uz dodatak pufera sumporne kiseline pH vrijednosti 1.
- Na osnovu izmjerenih potencijala konstruirani su grafovi odziva pojedine membrane.

## SAŽETAK

Provedeno je testiranje membranskih elektroda napravljenih od mješavine željezovog(III) fosfata i srebrovog sulfida uz dodatak teflona koji je odgovoran za kompaktnost. Opisano je testiranje dvije prethodno napravljene membrane u otopini željezovog(III) klorida, te ispitivanje odziva na željezove(III) katione potenciometrijskom metodom, kojoj je prednost jednostavnost i niska cijena. Testiranje se provodi u kiselom području pri pH=1. Osnovni cilj bio je testirati membrane zadanih sastava i donošenje zaključka o mogućnosti praktične primjene takvih membrana.

Odziv na željezove(III) katione ispituje se kod membrana sljedećeg sastava:

- Membrana 1 :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 2 : 3
- Membrana 2 :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{Ag}_2\text{S}$  : PTFE = 1 : 3 : 4

Membrane su ispitane na odziv na željezove(III) katione u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu željezovog(III) klorida metodom slijednog razrjeđivanja puferom sumporne kiseline pH vrijednosti 1. Dobivene vrijednosti odziva zatim su grafički obrađene.

## ABSTRACT

The testing has been carried out of membrane electrodes made of mixture of ferric phosphate and silver sulfide with the addition of polytetrafluoroethylene which is responsible for compactness. Testing of two pre-made membranes in the solution of iron(III) chloride, and testing the response to iron(III) cations by the potentiometric method, which has advantage of simplicity and low cost. Testings are carried out in the acidic region at pH=1. The main goal was to test membrane electrodes of the given composition and to reach a conclusion on the practical application of such membranes.

The response to iron(III) cations is tested for membranes of the following composition:

- Membrane 1 :  $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1 : 2 : 3$
- Membrane 2 :  $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1 : 3 : 4$

The membranes were tested for response to ferric cations in electrochemical cell using a solution of ferric chloride by sequential dilution method with sulfuric acid buffer. The resulting response values were graphically analyzed.

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. Potenciometrija.....	3
1.2. Referentne elektrode .....	5
1.2.1. Standardna vodikova elektroda .....	6
1.2.2. Kalomelova elektroda.....	8
1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid.....	9
1.3. Indikatorske elektrode .....	11
1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode .....	11
1.3.1.1. Elektrode I. reda .....	11
1.3.1.2. Elektrode II. reda.....	13
1.3.1.3. Elektrode III. reda.....	14
1.3.1.4. Inertne metalne elektrode za redoks sustav .....	14
1.3.2. Membranske (selektivne) elektrode .....	15
1.3.2.1. Elektrode s kristalnom membrana.....	16
1.3.2.1.1. Homogene membrane .....	17
1.3.2.1.2. Heterogene membrane.....	18
1.3.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom.....	18
1.3.2.2.1. Staklena elektroda .....	19
1.3.2.2.2. Elektrode s mobilnim prenositeljem.....	21
1.3.2.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode .....	21
1.3.2.3.1. Elektrode za plinove .....	22
1.3.2.3.2. Biosenzori (enzimske elektrode).....	22
1.4. Željezo .....	23
1.4.1. Kemijska svojstva željeza .....	23
1.4.2. Spojevi željeza.....	24

1.5. Određivanje koncentracije direktnom potenciometrijom.....	25
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
2.1. Pribor i kemikalije.....	27
2.2. Priprema otopina .....	28
2.2.1. Priprava pufera $H_2SO_4$ (pH=1).....	28
2.2.2. Priprema otopine $FeCl_3$ u pH=1 .....	29
2.3. Postupak rada .....	30
2.4. Rezultati .....	31
3. RASPRAVA.....	40
4. ZAKLJUČAK .....	43

## UVOD

U ovom završnom radu opisano je testiranje membrana izrađenih od željezovog(III) fosfata, srebrova sulfida i teflona, metodom direktnog potenciometrijskog određivanja željezovih(III) kationa u otopini željezova(III) klorida pri  $\text{pH}=1$ . Potenciometrijska određivanja temelje se na mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode, indikatorske i referentne, uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom. Promjena potencijala indikatorske elektrode odgovor je na promjenu aktiviteta željezovih(III) kationa. U ovom radu kao indikatorska elektroda korištena je ionsko-selektivna elektroda, dok je kao referentna elektroda korištena dvospojna Ag/AgCl elektroda.

Premda je materijal od kojeg se izrađuju ionsko-selektivne elektrode različit, teorija određivanja je razrađena i osnovni procesi uspostavljanja razlike potencijala su u suštini poznati. Temelje se na procesima ionske izmjene, difuzije, odnosno prijenosa iona. Ionsko-selektivna elektroda poprima određeni potencijal kao odgovor na promjenu aktiviteta iona u otopini na koji je elektroda selektivna.<sup>1</sup> Željezo je nužan mikronutrijent za stanične procese poput disanja i fotosinteze. Također je prisutno u brojnim enzimima kao što su citokrom C, aldolaza i katalaza. U ljudskom metabolizmu približno 90% željeza svakodnevno se čuva i ponovno upotrebljava, dok se ostatak izbacuje iz naših tijela. Balans unešene količine željeza je od velike važnosti, jer male ili prekomjerne količine željeza rezultiraju anemijom, rakom, srčanim bolestima, te jetrenim i bubrežnim oštećenjima kod ljudi. Željezo se kategorizira kao umjereno toksičan element u odnosu na druge prijelazne metale. Može prodrijeti u prirodne vode kao onečišćujuća tvar i to predstavlja globalni problem jer njegova prisutnost u vodama izaziva razmnožavanje mikroorganizama koji energiju za opstanak crpe iz željezovih oksida. Kako je kvantitativna detekcija željezovih(III) iona presudna i u biološkim i u okolišnim uzorcima, ionsko-selektivne elektrode kao mobilni, brzi, jednostavni i jeftini uređaji mogu se koristiti za određivanje željezovih(III) iona. Međutim, broj radova o razvoju ionsko-selektivnih elektroda za određivanje željezovih(III) kationa je ograničen. Zato je izazovno i još uvijek zanimljivo projektirati ionsko-selektivne elektrode za željezove(III) katione.<sup>2</sup>



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Potencimetrija

Potencimetrija spada u skupinu klasičnih analitičkih tehnika, s korijenima prije početka dvadesetog stoljeća. Brz razvoj tehnike, a samim time i razvoj novih selektivnih elektroda s osjetljivijim i stabilnijim elektroničkim komponentama tijekom posljednjih 25 godina dvadesetog stoljeća doveo je do ekspanzije analitičkih primjena potencimetrijskih mjerenja.<sup>3</sup> Potencimetrija se kao i ostale elektrokemijske tehnike, zasniva na mjerenjima u dvofaznom sustavu elektroda-otopina, jer tu dolazi do prijenosa elektrona u kojem sudjeluju ioni. Poznavanje same metode i međusobnih odnosa između iona važan je faktor za uspješno korištenje elektrokemijskih mjernih tehnika. Potencimetrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između elektroda smještenih u elektrokemijsku ćeliju, uz ravnotežne uvjete. Ravnotežni uvjeti definirani su ravnotežom u redoks-sustavu koji se sastoji od metala uronjenog u otopinu svoje soli, odnosno:  $\text{Me(s)} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + z\text{e}^-$ .<sup>4</sup>

Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju teče zanemarivo mala električna struja koja ne utječe značajno na stanje ravnoteže na elektrodama. Uvjet za određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija, te aktiviteta velikog broja molekularnih vrsta prisutnih u otopinama je elektrokemijska reverzibilnost reakcija na elektrodama.<sup>5</sup> Kissinger i Bott su zaključili da je elektrokemija s jednom elektrodom poput zvuka pljeskanja jedne ruke i jasno dali do znanja da su najmanje dvije elektrode potrebne za potencimetrijska mjerenja. Te elektrode se nazivaju indikatorska i referentna.<sup>6</sup>

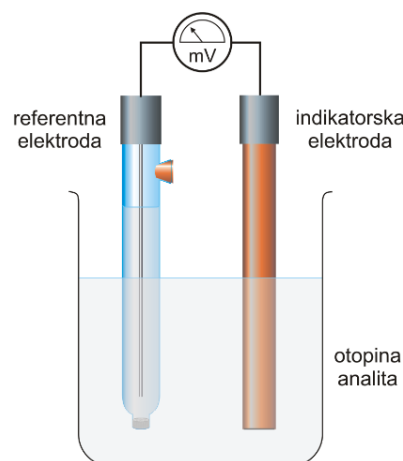
Mjerni sustav sastoji se od dviju elektroda, referentne i indikatorske elektrode, otopine analita i voltmetra.

Pomoću osjetljivih mjernih uređaja, potencimetra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH-metara, odnosno pI<sub>on</sub>-metara mjeri se razlika potencijala između elektroda smještenih u elektrokemijskoj ćeliji. Potencijal referentne elektrode ima točno određenu vrijednost, jer ne ovisi o aktivitetima molekularnih vrsta u potencimetrijskoj ćeliji i služi kao standard prema kojem mjerimo potencijal indikatorske elektrode. Za razliku od referentne elektrode, potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu odnosno koncentraciji jedne ili više molekularnih vrsta u potencimetrijskoj ćeliji.<sup>5</sup>

Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva razlika potencijala između elektroda. Budući da se apsolutne vrijednosti pojedinih polučlanaka eksperimentalno ne mogu utvrditi zbog nemogućnosti spajanja dviju faza na elektrodu u sustavu a da se pri tome ne stvori nova granična faza s dodatnom razlikom potencijala, određuju se naponi članaka. Vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala određuju se prema referentnoj, standardnoj vodikovoj elektrodi, čiji je potencijal dogovorno iznosi 0,000 V pri svim temperaturama. Temeljna podjela elektrokemijskih članaka je na elektrolitičke i galvanske, koji se dalje dijele na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Galvanski ili voltin članak sastoji se od dva polučlanaka koji ostvaruju kontakt preko elektrolita, proizvodi električnu struju na temelju spontanijih reakcija na elektrodama, gdje se tok elektrona kreće od anode prema katodi pomoću vanjskog vodiča. Dok se kod elektrolitičkih članaka pod utjecajem vanjskog izvora električne energije odvijaju elektrokemijske reakcije. Ako se obrnu polovi elektroda, elektrokemijska reakcija u galvanskom članku može se preokrenuti. Promjena smjera struje kod ireverzibilnih članaka uzrokuje različite reakcije na jednoj ili objema elektrodama, dok se kod reverzibilnih članaka ta promjena očituje kroz promjenu toka elektrona. Većinom su elektrode uronjene u različite otopine kako bi se spriječilo njihovo miješanje, a elektrolitni most osigurava električni kontakt između otopina.<sup>7</sup>

Jednostavni elektrokemijski članak slikovito je prikazan na *Slici 1.*, dok se shematski prikazuje:

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



*Slika 1.* Prikaz jednostavnog elektrokemijskog članka<sup>8</sup>

## 1.2. Referentne elektrode

Elektrokemijske ćelije dizajnirane su na način da jedna polovica ćelije upućuje na koncentraciju analita, a druga polovica ćelije daje poznati referentni potencijal. Dogovoreno je da se referentna elektroda u potenciometrijskim mjerenjima uvijek smatra anodom, prema tome skraćena za potenciometrijsku elektrokemijsku ćeliju je referenca || indikator dok je potencijal ćelije dan izrazom:  $E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{kon}}$ .

U navedenom izrazu  $E_{\text{cel}}$  označava potencijal elektrokemijske ćelije,  $E_{\text{ref}}$  označava potencijal referentne elektrode koji ne ovisi o koncentraciji analita ili drugih iona prisutnih u otopini, dok  $E_{\text{kon}}$  predstavlja kontaktni potencijal koji nastaje na granici između dvije tekućine.

Idealna referentna elektroda mora biti konstruirana tako da osigurava konstantan potencijal i samim tim se svaka promjena potencijala u elektrokemijskoj ćeliji pripisuje indikatorskoj elektrodi. Između ostalog mora biti jednostavna za izradu i uporabu.<sup>9</sup>

Najpoznatije referentne elektrode su elektroda srebro/srebrov klorid, kalomelova elektroda i standardna vodikova elektroda.

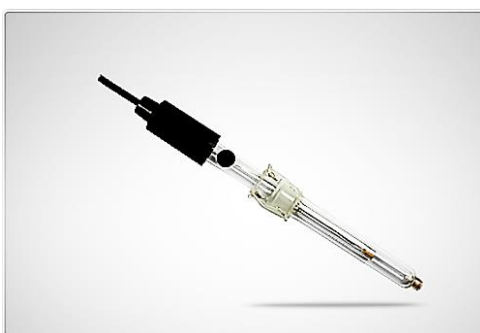
Iako se potencijali svih elektroda iskazuju prema potencijalu standardne vodikove elektrode, zbog složene izvedbe njena primjena u svakodnevnom radu je ograničena, pa se kao referentne elektrode češće koriste srebro/srebrov klorid elektroda i kalomelova elektroda.<sup>7</sup>

U *Tablici 1.* prikazane su vrijednosti potencijala kalomelove elektrode i Ag/AgCl elektrode u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji KCl-a. Iz prikazanog se vidi da potencijal kalomelove elektrode znatnije ovisi o temperaturi.<sup>4</sup>

	$E/V$ , kalomel	$E/V$ , Ag/AgCl
Zasićena, 25°C	+0.2444	+0.199
Zasićena, 35°C	+0.2376	+0.189
3M, 25°C	+0.2578	+0.2119

*Tablica 1.* Vrijednosti potencijala standardnih elektroda<sup>4</sup>

Specifična izvedba srebro/srebrov klorid elektrode, nosi naziv dvospojna referentna elektroda (eng. *Double Junction Reference Electrode, DJRE*) i sve češće je zastupljena u modernim laboratorijima. Jedna takva elektroda prikazana je na *Slici 2*. Osnovna značajka ovih elektroda je u tome da se ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom nalazi u unutrašnjosti elektrode, dok je pomoću vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit povezana s vanjskom otopinom. Povezivanje je ostvareno pomoću elektrolitskog mosta, popularno nazvanog “frita”. Nemogućnost kontaminacije unutrašnje otopine referentne elektrode s ionima analizirane otopine omogućuje “solni most” između otopine u vanjskom omotaču referentne i ispitivane otopine.<sup>7</sup>

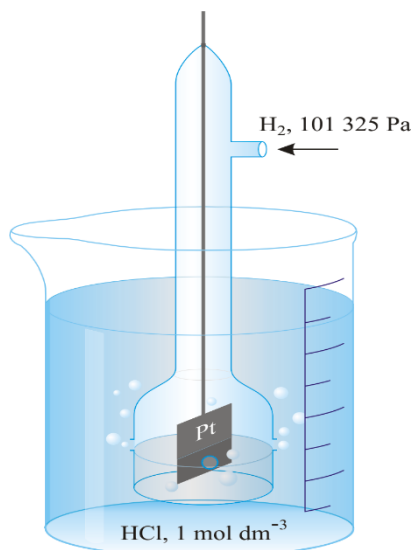


*Slika 2.* Dvospojna referentna elektroda<sup>10</sup>

### *1.2.1. Standardna vodikova elektroda*

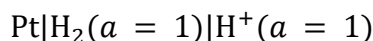
Iako se standardna vodikova elektroda (SVE) rijetko koristi za rutinski analitički rad, njezina uloga je važna jer se upotrebljava za uspostavljanje standardnih potencijala za ostale polu-reakcije. Sastoji se od platinske elektrode uronjene u otopinu vodikovih iona, aktiviteta  $a = 1$ , kroz koju se propuhuje plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa.<sup>9</sup> Pripravljanje platinirane površine, odnosno spužvaste platine ostvaruje se prekrivanjem s fino razdijeljenom platinom postupkom elektrotaloženja platine iz otopine di-vodikovog heksaklorplatinata. Izlučeni metal daje elektrodi tamniju boju, dok elektrodna prevlaka mora biti slobodna od uklonjenih soli i jednolika. Za dobivanje prikladne platinirane površine potrebno je pola sata, dok u današnje vrijeme znanstvenici prakticiraju jednominutno trajanje zbog dobivanja tankih prevlaka. Kada elektroda nije u upotrebi čuva se u zatvorenoj posudi ispunjenoj destiliranom vodom, jer tako održava njena djelotvornost, budući da na zraku prašina može elektrodu učiniti

ireverzibilnom. Standardni potencijal vodikove elektrode prema IUPAC-ovoj konvenciji iznosi 0,000 V, pri svim temperaturama. Standardna vodikova elektroda napravljena od spužvaste platine prikazana je na *Slici 3*. Osim platinizirane platine, standardna vodikova elektroda može se izraditi od platiniranog zlata, spužvastog iridija, crnog nikla ili paladiziranog paladija.<sup>11</sup>

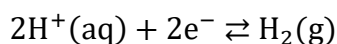


*Slika 3.* Standardna vodikova elektroda<sup>8</sup>

Standardna vodikova elektroda shematski se prikazuje kao polučlanak:<sup>7</sup>



Reakcija na elektrodi u polučlanku je:



Potencijal se prikazuje Nernstovim izrazom:

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

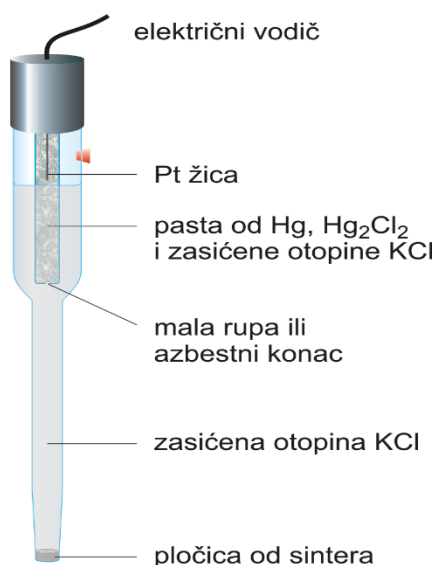
$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

U navedenom izrazu  $E_{\text{ind}}$  označava potencijal indikatorske elektrode,  $E^\circ$  označava standardni elektrodni potencijal redoks-sustava,  $R$  označava univerzalnu plinsku konstantu,  $T$  označava termodinamičku temperaturu,  $F$  označava Faradayevu konstantu, broj 2 predstavlja broj elektrona izmijenjenih u redoks reakciji. Dok je u

brojniku prikazan aktivitet oksidiranog oblika, a u nazivniku aktivitet reduciranog oblika.

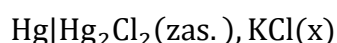
### 1.2.2. Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda često se upotrebljava u potenciometrijskim mjerenjima, zbog jednostavnosti i pouzdanosti. Sastavljena je od mase žive prekrivene slojem paste živinog(I) klorida (kalomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) i otopine kalijeva klorida određene koncentracije koja ima ulogu elektrolita. Pomoću platinske žice utaljene kroz staklenu stijenku posudice, ostvaruje se električni kontakt s živom.<sup>11</sup> Preko sintetirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve postiže se veza s otopinom analita.<sup>7</sup> U praksi se većinom koristi zasićena kalomelova elektroda (ZKE) zbog jednostavnosti, a elektrodni potencijal takve elektrode iznosi 0,244 V kod 25°C. Temeljni nedostatak kalomelovih elektroda je relativno velik temperaturni koeficijent promjene potencijala. Promjena potencijala posljedica je promjene topljivosti kalomela, shodno tome korištenje ovih elektroda ograničeno je do 80°C.<sup>5,12</sup> Slika 4. prikazuje zasićenu kalomelovu elektrodu.

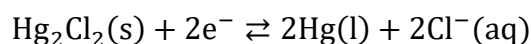


Slika 4. Zasićena kalomelova elektroda<sup>8</sup>

Zasićena kalomelova elektroda shematski se prikazuje kao polučlanak:<sup>7</sup>



Reakcija na elektrodi u polučlanku je:



Potencijal se prikazuje Nernstovim izrazom:

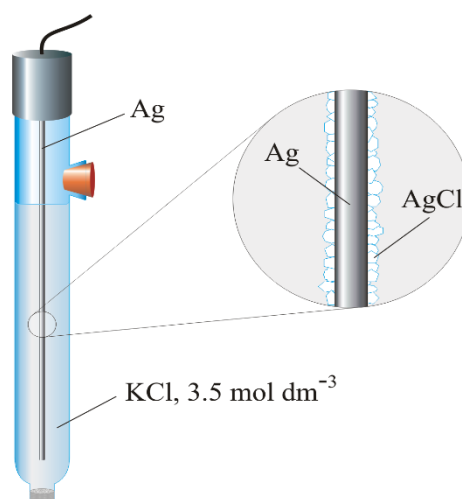
$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg(l)}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}$$

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

### 1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

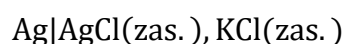
Karakteristična srebro/srebrov klorid elektroda sastoji se od srebrene žice, čiji je kraj presvučen tankim slojem AgCl-a, uronjene u otopinu koja sadrži odgovarajuću koncentraciju kalijevog klorida zasićenu srebrovim kloridom. Zbog jednostavne izrade, mogućnosti korištenja odmah nakon sastavljanja izravnim uranjanjem u elektrokemijsku ćeliju, niske cijene, stabilnosti i upotrebe pri višim temperaturama srebro/srebrov klorid elektroda je najkorištenija elektroda u praksi.<sup>9</sup> Izgled srebro/srebrov klorid elektrode prikazan je na *Slici 5*.

Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid je temperaturno i koncentracijski ovisan, a u zasićenoj otopini srebrova klorida, pri temperaturi od 25°C iznosi 0,199 V.<sup>7</sup>



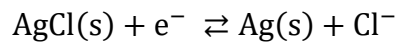
*Slika 5.* Ag/AgCl elektroda<sup>8</sup>

Elektroda srebro/srebrov klorid shematski se prikazuje kao polučlanak:<sup>7</sup>



Reakcija na elektrodi u polučlanku je:





Potencijal se prikazuje Nernstovim izrazom:

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

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

### ***1.3. Indikatorske elektrode***

Idealna indikatorska elektroda daje brz i reproducibilan odziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Na dodirnoj površini elektroda-otopina nastaje razlika potencijala kao popratna pojava elektrokemijske reakcije. Istovremeno dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a samim time i razlike potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu. Iako indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji mogu biti raznovrsne, dvije su glavne vrste: metalne (kovinske) elektrode i membranske (selektivne) elektrode. Temeljna razlika između navedenih elektroda je u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini. Kod metalnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina rezultat je redoks-reakcije na elektrodi, dok je kod membranskih elektroda potencijal elektrode rezultat promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim procesima kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.<sup>5,7</sup>

Prilikom izbora indikatorske elektrode za potenciometrijsko mjerenje treba voditi računa da željena elektroda pokazuje Nernstov odziv na promjenu koncentracije analita, da bude selektivna, da površina ostane nepromijenjena, da elektroda kemijski ne reagira s drugim tvarima prisutnim u uzorku. Najveći problem pri mjerenjima predstavlja selektivnost, stoga je ovo područje znanstvenicima izrazito zanimljivo. Zato je razvoj novih ionsko-selektivnih elektroda i dalje aktivno područje istraživanja.<sup>4,9</sup>

#### ***1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode***

Svi metali uronjeni u otopinu elektrolita pokazuju tendenciju izmjenjivanja elektrona s odgovarajućim ionima prisutnim u otopini, uspostavljajući elektrodni potencijal. Dakle, pokazuju elektrokemijski aktivitet.<sup>11</sup>

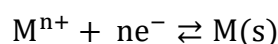
Metalne elektrode grupiraju se u 4 skupine: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda i inertne metalne elektrode za redoks sustave.<sup>5</sup>

##### ***1.3.1.1. Elektrode I. reda***

Čisti metali koji se nalaze u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima spadaju u skupinu elektroda I. reda. Brzo uspostavljanje dinamičke ravnoteže između metala i

njegovih iona prisutnih u otopini, pokazuju metalne elektrode bakra, bizmuta, cinka, kadmija, kositra, srebra, olova, talija i žive. U kiselim otopinama dolazi do otapanja cinka, stoga se cink rijetko upotrebljava kao elektroda I. reda. Ostali metali ne pokazuju Nernstov odziv, jer se na njihovoj površini dinamička ravnoteža između metala i njegovih iona prisutnih u otopini ne uspostavlja dovoljno brzo. Zbog toga potencijali tih metalnih elektroda ne slijede Nernstovu jednadžbu za redoks sustav, a to je najčešće uzrokovano naprezanjima u kristalnoj strukturi metala, onečišćenjima površine odnosno postojanjem kompaktnog oksidnog sloja na površini metala.<sup>5,7</sup>

Ravnoteža između metala M i njegovih kationa  $M^{n+}$  prikazuje se jednadžbom:



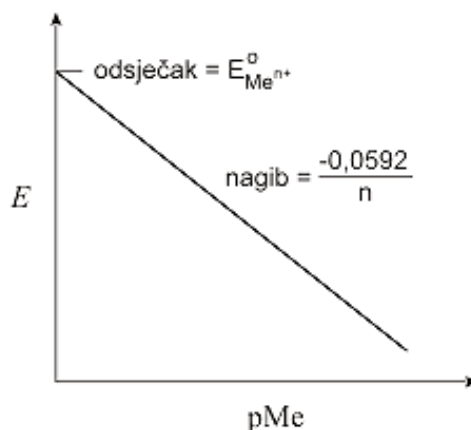
Potencijal elektrode se izražava Nernstovom jednadžbom:

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

U razrijeđenim otopinama umjesto  $a_{M^{n+}}$  može se uzeti koncentracija  $[M^{n+}]$ , te izraz poprima novi oblik:

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

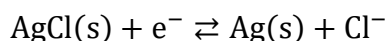
Iz jednadžbe se može zaključiti da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Prethodno navedeno prikazano je na *Slici 6*.<sup>7</sup>



*Slika 6.* Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda<sup>8</sup>

### 1.3.1.2. Elektrode II. reda

Metalne elektrode II. reda ne upotrebljavaju se samo kao indikatorske elektrode za svoje vlastite katione, budući da pokazuju odaziv i na koncentraciju aniona koji s kationom metala stvaraju slabo topljive taloge ili stabilne komplekse.<sup>12</sup> Ako metalni ion u otopini stvara slabo topljivu sol ili stabilan kompleks s drugom molekulskom vrstom prisutnom u otopini, potencijal metalne elektrode ovisit će o dosegu kemijske reakcije i o aktivitetu molekulske vrste s kojom metalni ion kemijski reagira. Shodno tome, srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu slabo topljivog AgCl-a, pokazivat će promjenu potencijala u ovisnosti o aktivitetu (koncentraciji) kloridnih iona u otopini, što je prikazano na *Slici 7*.<sup>5</sup> Elektrodna reakcija prikazuje se:



Pri čemu je  $E_{\text{AgCl}} = 0,222 \text{ V}$ , a aktivitet srebrovih iona izražen je omjerom produkta topljivosti i aktiviteta kloridnih iona u otopini:

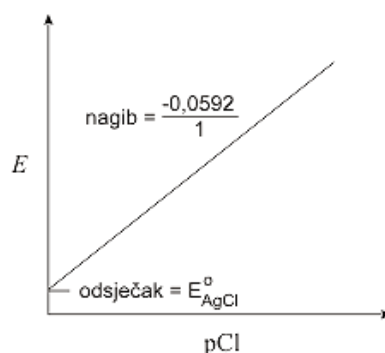
$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}^\circ}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Potencijal elektrode se izražava Nernstovom jednačinom:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}}^\circ + 0,0592 \log \frac{K_{\text{sp}}^\circ}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag(s)}}^\circ - 0,0592 \log[\text{Cl}^-] = 0,222 + 0,0592 \text{pCl}$$

Metalne elektrode II. reda često se koriste u taložnoj potenciometriji i kao potenciometrijski senzori. Prilikom korištenja ovih elektroda dovoljno je da otopina uz površinu elektrode bude zasićena slabo topljivom soli, nije nužno da cijela otopina potenciometrijske ćelije bude zasićena.<sup>5</sup> U ovu skupinu elektroda ubrajaju se prethodno opisane elektrode u poglavljima 1.2.2 i 1.2.3, elektroda srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. Također, elektrode druge vrste mogu se temeljiti na reakcijama kompleksacije, elektroda za EDTA konstruirana se spajanjem  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$  elektrode.<sup>9</sup>



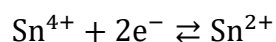
Slika 7. Ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. Reda<sup>8</sup>

### 1.3.1.3. Elektrode III. reda

Metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, a ne kationa metala od kojeg je elektroda izrađena, nazivaju se elektrodama III. reda. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, a ta koncentracija kontrolirana je koncentracijom zajedničkog aniona, čija koncentracija ovisi o koncentraciji drugog kationa. Tromost i nestabilnost ovih elektroda posljedica je serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego se dobije stabilni potencijal. Primjer elektrode III. reda je živina elektroda, koja može poslužiti za mjerenje aktiviteta kationa koji s  $Y^{4-}$  anionom tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od  $HgY^{2-}$  kompleksa.<sup>7</sup>

### 1.3.1.4. Inertne metalne elektrode za redoks sustav

Elektrode kod kojih se redoks potencijal uspostavlja nakon uranjanja u otopinu u kojoj se određena ionska vrsta nalazi u dva oksidacijska stanja, nazivaju se inertne elektrode. Kositar se u otopini može pojaviti u obliku četverovalentnih i dvovalentnih iona,  $Sn^{4+}$  i  $Sn^{2+}$ , te se reakcija odvija prema jednadžbi:



U ovom slučaju  $Sn^{4+}$  ioni su reaktanti, a  $Sn^{2+}$  ioni produkti, te se za izračun potencijala elektrode može primijeniti Nernstova jednadžba:

$$E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}$$

Potencijal je prema izrazu određen aktivitetom višeg oksidacijskog stanja u brojniku i nižeg oksidacijskog stanja u nazivniku. Budući da se većina metala pojavljuje se u više oksidacijskih stanja, redoks-potencijali su često zastupljeni u elektrokemijskim sustavima. Organske tvari također formiraju redoks-potencijale, primjerice, smjesa kinolina (Q) i hidrokina (H<sub>2</sub>Q) pokazuje reproducibilne i stabilne potencijale.<sup>11</sup>

Kod elektroda I., II. i III. reda potencijal elektrode proizlazi iz redoks-reakcije na elektrodi, dok kod inertnih redoks elektroda metal od kojeg je izrađena elektroda ne sudjeluje u redoks-reakciji, nego služi kao nositelj elektrona drugog redoks-sustava. To su elektrode inertnih metala čiji je standardni potencijal jako pozitivan, tako da uronjene u otopinu koja sadrži reducirani i oksidiran oblik redoks-sustava poprimaju potencijal koji ovisi o svojstvima redoks-sustava u otopini.<sup>5</sup>

### 1.3.2. Membranske (selektivne) elektrode

Da su metalne elektrode jedine razvijene indikatorske elektrode, potenciometrija bi bila ograničena. Otkriće iz 1906. godine da staklena membrana razvija membranski potencijal kada je u kontaktu s otopinama različitih pH vrijednosti dovelo je do razvoja nove vrste indikatorskih elektroda, ionsko-selektivnih elektroda (ISE). Nakon otkrića staklene pH elektrode, uslijedio je razvoj ionsko-selektivnih elektroda za širok raspon iona, te je i danas aktivno područje istraživanja.<sup>9</sup>

Membranske elektrode dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu određene ionske ili molekulske vrste u elektrokemijskoj ćeliji. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina rezultat je razlike u broju aktivnih iona koji prelaze iz jedne u drugu fazu, i obrnuto. Prirodno je da aktivni ioni prelaze iz faze u kojoj imaju veći aktivitet u fazu u kojoj je njihov aktivitet manji. Do uspostavljanja dinamičke ravnoteže dolazi kada je razlika potencijala na dodirnoj površini tolika da su brzine prijelaza aktivnih iona u oba smjera izjednačene. Ako se pretpostavi da je idealnom membranom ostvareno selektivno ponašanje granične površine, razlika potencijala na membrani,  $E_m$ , pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini može se prikazati izrazom:

$$E_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_{i,r}}$$

Gdje je  $a_i$  aktivitet aktivnih iona na jednoj strani, a  $a_{i,r}$  aktivitet iona na drugoj strani membrane. Slijedom navedenog ako se pretpostavi da je  $a_{i,r}$  konstantan, razlika potencijala na membrani prikazuje se izrazom:

$$E_m = K + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Iako je potencijal membrane iskazan izrazom istog oblika kao što je Nernstova jednadžba za redoks sustav  $\text{Me}^+/\text{M}$ , načini uspostavljanja potencijala na metalnoj elektrodi i membrani se znatno razlikuju. Na membrani nastaje zamjenom iona, a na metalnoj elektrodi zbog redoks-reakcije. Za membranske elektrode kojima se potencijal mijenja u skladu s navedenim izrazom kaže se da ima da imaju Nernstov odziv.<sup>11</sup>

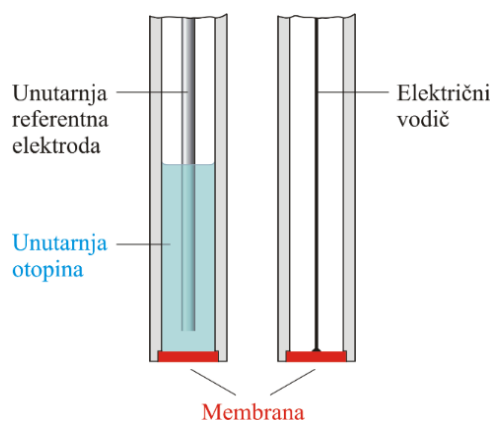
Membrane nisu 2D sita koja propuštaju točno određenu vrstu iona, to su tijela određene debljine i zbog toga dolazi do izmjene iona na obje strane membrane između dva elektrolita, što za posljedicu ima pojavu razlike potencijala na obje strane. U materijal membrane ugrađuju se pokretni nositelji električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu.<sup>13</sup>

Membranske elektrode dijele se s obzirom na sastav membrane:

- Elektrode s kristalnom membranom: homogene i heterogene membrane
- Elektrode s nekristalnom membranom: staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem
- Specijalne ionsko-selektivne elektrode: elektrode za plinove i biosenzori

### 1.3.2.1. Elektrode s kristalnom membranom

Membrana ovih elektroda sadrži slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Kako su elektrode selektivne na prisutnost određenih iona u membrani, konstanta produkta topljivosti slabo topljive soli koja čini membranu važan je parametar koji određuje selektivnost. Potencijal elektroda s kristalnom membranom posljedica je stanja ravnoteže reakcije izmjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode dijele se na homogene i heterogene.<sup>14</sup> Na *Slici 8.* prikazan je izgled elektrode s kristalnom membranom.



Slika 8. Elektroda s kristalnom membranom<sup>8</sup>

### 1.3.2.1.1. Homogene membrane

Kristalna tvar sadržana u membrani napravljena je od jednog spoja ili iz homogene smjese spojeva (npr.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ). No, najčešće se izrađuju od smjese dviju kristalnih tvari, od kojih samo jedna pokazuje elektrokemijsku aktivnost. E. Pungor i K. Toth su stavili ovaj tip membrane pod nazivnik taložnih ionsko-selektivnih elektroda, jer je njihovo elektrokemijsko ponašanje moguće objasniti uz pomoć ravnoteže na granici faza i konstante produkta topljivosti. 1937. godine Kolthoff i Sanders otkrili su da je čvrsta pločica izrađena od rastaljenog srebrova klorida selektivna na  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  ione. Nakon toga istražen je velik broj materijala za homogene membrane s Nernstovim odzivom za određene anione i katione, te je utvrđeno da najbolje rezultate daju slabo topljive soli. Danas postoje ionsko-selektivne elektrode s homogenom membranom selektivne na:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  ione. Međutim površina elektrode selektivna je i na druge molekulske vrste koje s ionima sadržanim u membrani tvore slabo topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Primjerice, membrana koja sadrži  $\text{Ag}_2\text{S}$  kao elektrokemijski aktivnu komponentu, selektivna je na  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  i druge ione koji tvore slabo topljive spojeve s ionima srebra ili sulfidnim ionima. U vodljivim membranama s Ag solima, električni kontakt se ostvaruje izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.<sup>7,14</sup>

Opisane membrane jednostavne su za izradu u laboratorijskim uvjetima. Prvo se istalože potrebne soli, pomiješaju u željenom omjeru uz dodatak inaktivne komponente (teflon, polietilen, polistiren, polipropilen u prahu), te prešaju u membranu. Izrađuju se u obliku prešanih monokristalnih ili polikristalnih pločica debljine  $\approx 3$  mm. Tijela



elektrode izrađuju se cementiranjem pločice membrane u stakleni ili plastični nosač elektrode. A električni kontakt s unutrašnjom stranom elektrode se ostvaruje preko elektrolitne otopine u koju se uranja referentna elektroda.<sup>7,14</sup>

Prije upotrebe ovih elektroda nije potrebno provesti kondicioniranje, jer elektrokemijska svojstva, posebno brzina odziva, ovise o mehaničkom stanju površine. Dakle, fino polirane membrane pokazuju brži odziv.<sup>5</sup>

Danas su na tržištu dostupne ionsko-selektivne elektrode za srebrove, floridne, jodidne i druge ione s tim da su većinom ponuđene ionsko-selektivne elektrode u kombiniranoj izvedbi (indikatorska i referentna elektroda u istoj elektrodi) što omogućuje jednostavniju provedbu eksperimentalnog i praktičnog rada.<sup>7</sup>

#### 1.3.2.1.2. Heterogene membrane

Aktivna tvar kod heterogenih membrana dispergirana je u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosaču. Najčešće se kao nosivi materijal upotrebljava silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana. Membrane se izrađuju miješanjem, te prešanjem aktivnog materijala s nosivim materijalom, u pločicu debljine  $\approx 5$  mm. Nakon stvrdnjavanja, membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača i spremne su za uporabu. Dok se električni kontakt ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine ili unutrašnje referentne elektrode. Danas postoje razvijene ionsko-selektivne elektrode s heterogenom membranom selektivne na:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  ione, te se prije uporabe moraju kondicionirati u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini iona za koje su selektivne.<sup>5,14</sup>

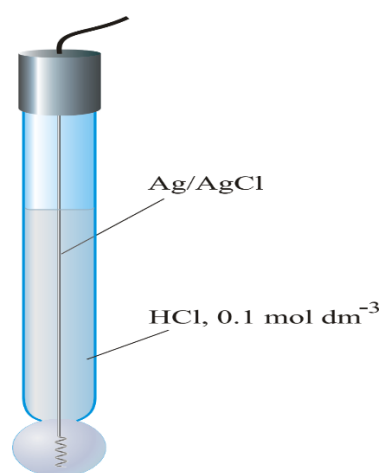
U odnosu na homogene membrane, heterogene membrane zahtijevaju pažljiviji rad.<sup>5</sup>

#### 1.3.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene kemijske vrste kao aktivne komponente membrana. Te aktivne komponente nalaze su u inaktivnom nosaču koji može biti makroporozan npr. poli(propilen karbonat) filter ili mikroporozan npr. staklo, PVC.<sup>14</sup>

### 1.3.2.2.1. Staklena elektroda

Tanki komadić specijalnog stakla predstavlja osjetilnu membranu staklene ionsko-selektivne elektrode. Staklena elektroda prikazana na *Slici 9.* sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalne pH vrijednosti unutar posudice tankih staklenih stijenki. Prilikom određivanja pH vrijednosti staklena elektroda spaja se s referentom elektrodom zbog mjerenja elektromotorne sile članka (*EMS*).



*Slika 9.* Izgled staklene elektrode<sup>15</sup>

Shematski prikaz članka je:

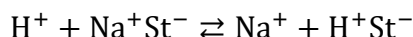
ZKE |  $[H_3O^+] = a_1$  | staklena membrana |  $[H_3O^+] = a_2, [Cl^-] = 1,0M, AgCl(zas.) | Ag$

Gdje  $a_1$  predstavlja aktivitet vanjske otopine koji je nepoznat, a  $a_2$  aktivitet unutrašnje otopine koji je poznat.<sup>7</sup>

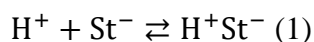
Membrane za staklene elektrode izrađuju se od posebnog stakla, a najpoznatija vrsta stakla je Corning 015 koje se sastoji od približno 22%  $Na_2O$ , 6%  $CaO$  i 72%  $SiO_2$ . Membrane izrađene od Corning 015 stakla pokazuju izvrsna svojstva prema vodikovim ionima do pH vrijednosti 9, no pri većim pH vrijednostima počinje pokazivati odziv na jednostruko nabijene katione. Stoga se danas za izradu membrana najčešće koristi litijevo i barijevo staklo i te su membrane pouzdane iznad  $pH=12$ .

Staklena elektroda služi za mjerenje pH vrijednosti, a da bi djelovala kao pH elektroda površina joj mora biti hidratizirana. Hidratiziranost površine postiže se s približno 50 mg vode po kubičnom centimetru stakla. Prije upotrebe staklene elektrode obvezno se vrši kondicioniranje nekoliko sati u otopini koja sadrži analit, te se elektroda ne smije

osušiti, jer se tako uništava hidratizirani sloj na površini membrane. Hidratacija membrane podrazumijeva reakciju ionske izmjene između jednostruko nabijenih kationa u staklenoj rešetci i protona iz otopine u koju je elektroda uronjena. Kako su dvovalentni i trovalentni kationi u silikatnoj strukturi čvrsto vezani, proces teče samo s jednovalentnim kationima. Reakcija ionske izmjene odvija se prema reakciji:



Konstanta ravnoteže ionske izmjene tako je velika da se površina hidratizirane membrane sve češće sastoji od silikatne kiseline ( $\text{H}^+\text{St}^-$ ). Električna provodnost kroz elektrodu posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi kationi nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane, dok se protoni gibaju u sloju gela. Električna provodnost kroz sloj otopina/gel opisana je reakcijama:



Gdje se oznaka 1 odnosi na granicu faza staklo/otopina analita, a oznaka 2 na granicu faza unutrašnja otopina/staklo. Koncentracija vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane važan je faktor koji određuje položaj ravnoteža u fazama staklo/otopina analita i unutrašnja otopina/staklo. U slučaju da se položaji razlikuju, površina na kojoj je stupanj disocijacije veći negativna je u odnosu na drugu površinu, na taj način nastaje granični potencijal,  $E_b$ , na membrani. Granični potencijal predstavlja razliku između potencijala koji nastaju na granici faza gel-otopina, a njegova veličina ovisi o odnosu koncentracija vodikovih iona u tim otopinama. Granični potencijal može se iskazati:

$$E_b = E_1 - E_2$$

Potencijal  $E_1$  određen je odnosom aktiviteta vodikovih iona  $a_1$  u otopini analita i aktiviteta vodikovih iona na površini gela, dok je potencijal  $E_2$  određen odnosom aktiviteta vodikovih iona u unutrašnjoj referentnoj otopini i u odgovarajućoj površini gela. Odnos između graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona može se prikazati na sljedeći način:

$$E_b = E_1 - E_2 = 0,0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

Aktivitet iona u unutrašnjoj otopini je poznat i stalan, tako da se jednadžba pojednostavnjuje na:

$$E_b = E_1 - E_2 = L' - 0,0592\text{pH}$$

$$L' = -0,0592a_2$$

Kad bi se s obje strane postavile otopine jednakog aktiviteta  $E_b$  bi iznosio 0. No javlja se asimetrični potencijal koji se s vremenom mijenja i njegovo nastajanje nije u potpunosti objašnjeno, smatra se da je posljedica razlike u napetosti površine membrane koja nastaje pri proizvodnji, ali zbog grešaka koje prouzroči svi pH-metri baždare u jednoj ili više otopina pufera.<sup>12</sup>

#### 1.3.2.2.2. Elektrode s mobilnim prenositeljem

Razlika potencijala kod elektroda s mobilnim prenositeljem uspostavlja se na dodirnoj površini između ispitivane otopine i tekuće polimerne membrane s mobilnom aktivnom komponentom.<sup>14</sup> Membrana se nalazi između uzorka i unutarnje otopine, a odlikuje je viskoznost i hidrofobnost. Dijafragma postavljena između hidrofobne tekućine membrane i ispitivane otopine sprječava njihovo miješanje, dok je istodobno na taj način omogućen prijelaz iona iz jedne u drugu fazu. Za izradu dijafragmi najčešće se upotrebljavaju porozne staklene ili keramičke pločice. Kao aktivne komponente u tekućim polimernim membranama primjenjuju se neutralne makromolekule ili ionski spojevi koji s određenim ionima stvaraju komplekse. Na taj način postiže se selektivnost membrane, kroz granicu membrana-otopina prolaze samo oni ioni koji s aktivnom tvari membrane stvaraju komplekse. Najpoznatija elektroda s mobilnim prenositeljem jest elektroda selektivna na  $\text{Ca}^{2+}$  ione, a komercijalno se proizvode i elektrode selektivne na  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ione. Također se izrađuju elektrode s aktivnom komponentom imobiliziranom u hidrofobnoj polimernoj membrani i u odnosu na elektrode s mobilnim prenositeljem su kompaktnije.<sup>11</sup>

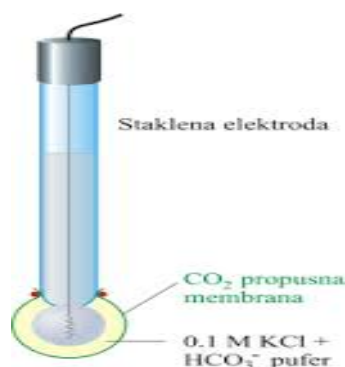
#### 1.3.2.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Specijalne ionsko-selektivne elektrode sadrže dvije membrane koje su odvojene tankim slojem elektrolitske otopine. Postoje dvije vrste ovih elektroda: elektrode za plinove i

biosenzori. Biosenzor je senzor čiji je osjetni dio izrađen od enzima, antitijela, stanica, tkiva ili nekakvog mikroorganizma.<sup>7</sup>

#### 1.3.2.3.1. Elektrode za plinove

Elektrode za plinove sadrže dvije membrane, hidrofobnu, za plin propusnu membranu i membranu selektivnu za ione, najčešće staklena membrana pH elektrode. Između membrana nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode proporcionalan je parcijalnom tlaku mjerelog plina u uzorku.<sup>7</sup> Ova vrsta elektroda upotrebljava se za određivanje koncentracije otopljenog plina u vodenim otopinama, te za određivanje parcijalnog tlaka u plinskim smjesama. Točnije, za mjerenje koncentracije, odnosno parcijalnog tlaka  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$ , a nalaze široku primjenu u kliničkoj analitičkoj praksi.<sup>5</sup> Na *Slici 10.* prikazan je izgled elektrode za plinove.



*Slika 10.* Elektroda za plinove<sup>8</sup>

#### 1.3.2.3.2. Biosenzori (enzimske elektrode)

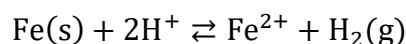
Princip rada enzimskih elektroda zasniva se na specifičnom katalitičkom djelovanju biološke tvari za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme prazni prostor ispunjen je materijalom u kojem je enzim imobiliziran. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira iz ispitivanog uzorka u taj prostor, formira se produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Prva implementirana enzimska elektroda bila je elektroda za mjerenje mokraćevine pod djelovanjem enzima ureaze.<sup>7,9,14</sup>

## 1.4. Željezo

Željezo je tehnički najvažniji metal koji je u prirodi vrlo rasprostranjen, a u Zemljinoj kori jedan je od najzastupljenijih metala s udjelom oko 5%. Pojavljuje se u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama, ali se danas za dobivanje željeza pretežno upotrebljavaju oksidne i karbonatne rude. Glavne oksidne rude željeza su magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hematit,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i limonit,  $\alpha$ - i  $\gamma$ -  $\text{FeOOH}$ , a karbonatna ruda je siderit,  $\text{FeCO}_3$ . Iz oksidnih ruda, redukcijom željeza s ugljikovim(II) oksidom dobiva se sirovo željezo s primjesama ugljika, silicija, fosfora, mangana i sumpora. Elementarno željezo javlja se u tri enantiotropne modifikacije:  $\alpha$ ,  $\gamma$  i  $\delta$ , sve su stabilne u odgovarajućem temperaturnom području, a odlikuju se i karakterističnom strukturom.<sup>16</sup>

### 1.4.1. Kemijska svojstva željeza

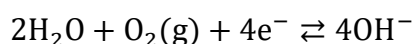
Kao neplemeniti metal, željezo se u neoksidirajućim kiselinama otapa prema relaciji:



Na zraku nije stabilno i nakon nekog vremena prekrije se slojem hrđe. Hrđa uzrokuje materijalne štete i nema zaštitna svojstva tako da se reagiranje željeza nastavlja. Kemijska formula hrđe je  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , jer količina vode varira. Hrđanje je proces elektrokemijskog karaktera. Anodna reakcija otapanja željeza opisana je jednadžbom:



A katodna reakcije se sumarno može prikazati jednadžbom:



Za katodnu reakciju potrebni su i kisik i voda. Ako jedno od njih nije prisutno, katodna reakcija se zaustavlja, a istovremeno i anodna reakcija. I zaista ako je zrak u potpunosti suh ili ako u vodi nema kisika, željezo ne hrđa. Željezovi(II) kationi nastali anodnom reakcijom daju s  $\text{OH}^-$  ionima oslobođenim na katodi željezov(II) hidroksid, koji se lako oksidira u željezov(III) hidroksid.

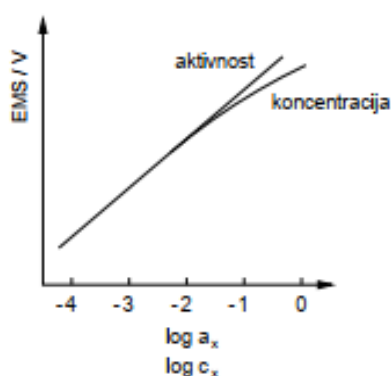
U oksidirajućim kiselinama se željezo ne otapa, primjerice, koncentrirana sulfatna i koncentrirana nitratna kiselina, jer dolazi do stvaranja pasivizirajućeg oksidnog sloja.<sup>16</sup>

#### 1.4.2. *Spojevi željeza*

Željezo se najčešće javlja u spojevima stupnja oksidacije +2, +3 i +6, od kojih najveći broj spojeva pripada stupnjevima oksidacije +2 i +3. Spojevi stupnja oksidacije +2 imaju pretežito ionski karakter, a spojevi stupnja oksidacije +3 pretežito kovalentni karakter. Stupnjevima oksidacije +2 i +3 pripada i mnogo kompleksnih spojeva.<sup>16</sup>

### 1.5. Određivanje koncentracije direktnom potenciometrijom

Potenciometrijska određivanja koncentracije određenog iona pomoću ionsko-selektivnih elektroda provode se na dva načina: direktna potenciometrijska određivanja na temelju Nernstovog logaritamskog odnosa između elektromotorne sile ( $EMS$ ) i ionske aktivnosti, te potenciometrijske titracije koja je preciznija. U ovom radu korištena je metoda direktne potenciometrije. Budući da potencijal ionsko-selektivne elektrode ovisi o aktivitetu određenog iona, može se opisati Nernstovom jednadžbom. Primjena Nernstove jednadžbe eksperimentalno je vrlo jednostavna, podrazumjeva mjerenje  $EMS$  ćelije koja se sastoji od ionsko-selektivne elektrode i prikladne referentne elektrode čiji je potencijal poznat i stabilan. Opće prihvaćena metoda za izravno povezivanje potencijala elektrode s aktivnosti (koncentracijom) je konstrukcija empirijske kalibracijske krivulje. Podatci se crtaju na polu-logaritamskom grafu ( $EMS-\log a_i$ ) što rezultira linearnom kalibracijom s nagibom koji ovisi o ponašanju iona i elektrode. Nernstov izraz dobiven je na temelju teorijskih razmatranja, stoga je u praksi čest slučaj da ionsko-selektivna elektroda pokazuje malo odstupanje od Nernstove jednadžbe. Ipak, dokle god je odstupanje reproducibilno elektroda se može koristiti u analitičke svrhe. Na *Slici 11.* prikazana je baždarna krivulja koja pokazuje promjenu potencijala ionsko-selektivne elektrode kao funkciju promjene aktiviteta, odnosno koncentracije mjerenog analita. Ako se prikaže ovisnost  $EMS$  o  $\log c_x$  dobiva se pravac, linearna ovisnost pri nižim koncentracijama zbog male ionske jakosti, koji se pri višim vrijednostima zakrivljuje. Dok se za ovisnost  $EMS$  o  $\log a_x$  dobiva pravac na cijelom koncentracijskom području. Nernstova jednadžba grafički se prikazuje pravcem čiji je odsječak na ordinati jednak  $E^\circ$ , a nagib  $2,303RT/zF$ .<sup>4,17</sup>



*Slika 11.* Baždarne krivulje za ISE,  $EMS$  kao funkcija  $\log a_x$  i  $EMS$  kao funkcija  $\log c_x$ <sup>4</sup>



## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Pribor i kemikalije

Pribor korišten tijekom eksperimentalnog rada:

- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 30001, Njemačka
- Milivoltmetar, Mettler – Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Mikropipete, DragonMed (100-1000)  $\mu\text{L}$ /(1-5) mL, Kina
- Analitička vaga, Mettler AT 261 ( $\pm 0,1\text{mg}$ ), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Milipore Simplicity, SAD
- pH-metar, Metrohm 827, Njemačka
- Papir za brušenje
- Laboratorijske čaše, lijevak, odmjerna tikvica

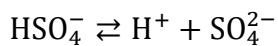
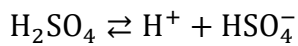
Kemikalije i otapala korišteni prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela:

- Bezvodni željezov(III) klorid  $\text{FeCl}_3$
- Željezov(III) fosfat  $\text{FePO}_4$
- Srebrov sulfid  $\text{Ag}_2\text{S}$
- Sumporna kiselina  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Politetrafluoretilen PTFE
- Ultračista voda

## 2.2. Priprema otopina

### 2.2.1. Priprava pufera $H_2SO_4$ ( $pH=1$ )

Sumporna kiselina je diprotonska kiselina kod koje se jedan proton ponaša kao jaka, a drugi kao slaba kiselina s konstantom ravnoteže  $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$ .



$$c(H_2SO_4) \approx [H^+] \approx [HSO_4^-]$$

$$[H^+]_{UK} = c(H_2SO_4) + [SO_4^{2-}]$$

$$c(H_2SO_4) = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(c(H_2SO_4) + [SO_4^{2-}]) \times [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

$$[HSO_4^-] = c(H_2SO_4) - [SO_4^{2-}]$$

$$K_{a2} = \frac{(c(H_2SO_4) + [SO_4^{2-}]) \times [SO_4^{2-}]}{c(H_2SO_4) - [SO_4^{2-}]}$$

$$[SO_4^{2-}] = [H^+] - c(H_2SO_4)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \times ([H^+] - c(H_2SO_4))}{2c(H_2SO_4) - [H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-1} = 0,1$$

$$1,02 \times 10^{-2} = \frac{0,1(0,1 - c_u)}{2c_u - 0,1} = 0,01 - 0,1c_u = 0,0204c_u - 1,02 \times 10^{-3}$$

$$0,01 + 1,02 \times 10^{-3} = 0,0204c_u + 0,1c_u$$

$$0,01102 = 0,1204c_u$$

$$c_u = 0,09153$$

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2$$

$$0,09153 \times 1 \text{ L} = 18 \text{ mol L}^{-1} \times V_2$$

$$V_2 = 5 \text{ mL}$$

Izračunati volumen sumporne kiseline potrebno je dodati u 1 L redestilirane vode za postizanje pufera pH vrijednosti 1.

### 2.2.2. Priprema otopine $\text{FeCl}_3$ u $\text{pH}=1$

Masa  $\text{FeCl}_3$  izračunata je prema izrazu:

$$c(\text{FeCl}_3) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$M(\text{FeCl}_3) = 162,21 \text{ g mol}^{-1}$$

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

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \times V}$$

$$m = c \times V \times M$$

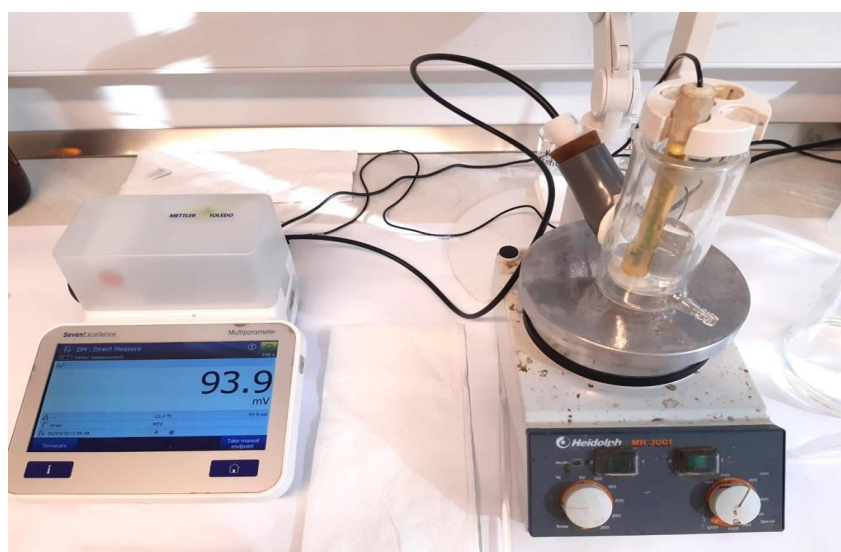
$$m = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \times 0,5 \text{ L} \times 162,21 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = 0,81105 \text{ g}$$

Pripravljen je volumen 0,5 L otopine željezovog(III) klorida koncentracije 0,01 mol L<sup>-1</sup> u prethodno pripremljenoj otopini sumporne kiseline pH vrijednosti 1.

### 2.3. Postupak rada

Za izradu membrana korišteni su prethodno istaloženi  $\text{FePO}_4$  i  $\text{Ag}_2\text{S}$ , te komercijalno dostupni politetrafluoretilen (PTFE). Membrana M2 sastava  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 2 : 3$ , te membrana M3 sastava  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 3 : 4$ . Dakle, membrane su dobivene miješanjem  $\text{Ag}_2\text{S}$  i  $\text{FePO}_4$ , uz dodatak PTFE koji je odgovoran za održavanje kompaktnosti i čvrstoće membrane. Prešane su pod pritiskom od 5 t u trajanju od 2 h. Nakon prešanja membrane su ispolirane papirom za brušenje i kao takve stavljene u posebno dizajnirano tijelo elektrode koje predstavlja indikatorsku elektrodu. Pripravljene su otopine željezova(III) klorida i pufer sumporne kiseline pH vrijednosti 1. Membrane su testirane na željezove(III) katione u otopini željezova(III) klorida. Mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji u koju su uronjene dvije elektrode, indikatorska elektroda kojoj se potencijal mijenja ovisno o aktivitetu željezovih(III) kationa prisutnih u otopini i referentna dvospojna  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektroda čiji je potencijal konstantan. Elektrokemijska ćelija postavljena je na magnetsku miješalicu. U elektrokemijsku ćeliju dodaje se 50 mL 0,01 M otopine željezova(III) klorida pomoću mikropipete, elektrode se spoje na milivoltmetar i uključi se magnetska miješalica. Zatim se metodom slijednog razrjeđivanja otopina razrjeđuje na upola manju koncentraciju, uzima se 25 mL ispitivane otopine, te se dodaje 25 mL prethodno pripremljenog pufera sumporne kiseline pH=1. Nakon svake promjene koncentracije očita se razlika potencijala na milivoltmetru, te se dobiveni podaci grafički obrade. Potenciometrijska mjerenja provedena su aparaturom prikazanom na *Slici 12*.



*Slika 12.* Prikaz aparature za potenciometrijsko mjerenje

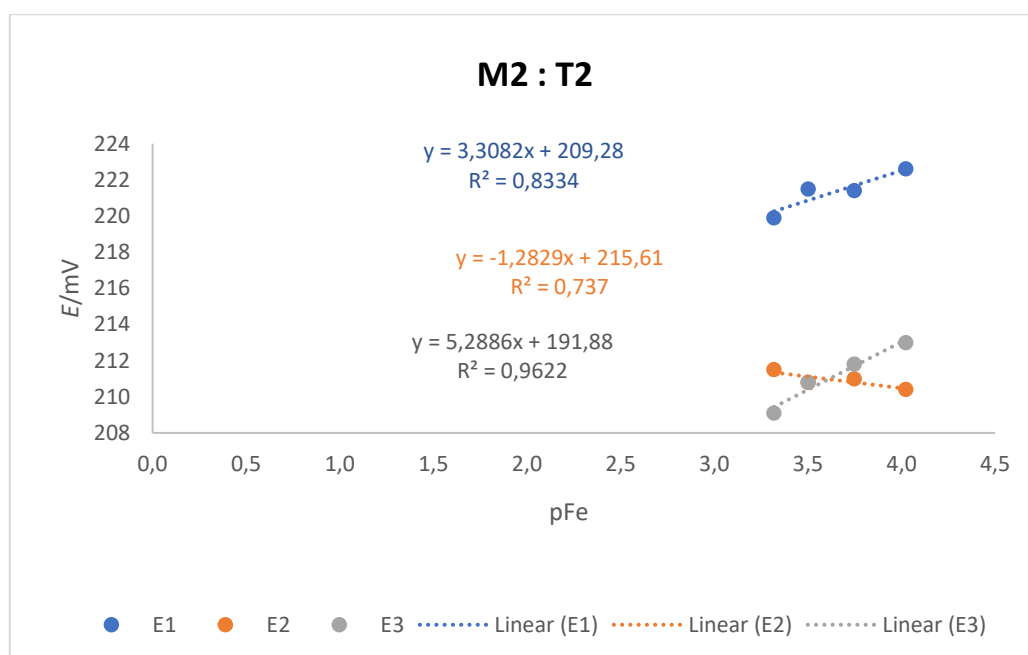
## 2.4. Rezultati

Rezultati odziva membrane M2 na željezove(III) katione pri pH=1

Testiranje membrane M2 uz kondicioniranje (I. ciklus mjerenja):

Broj mjerenja	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	219,9	211,5	209,1
2.	0,005	3,5	221,5	210,8	210,8
3.	0,0025	3,7	221,4	211,0	211,8
4.	0,00125	4,0	222,6	210,4	213

Tablica 2. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M2 na željezove(III) katione uz kondicioniranje-I. ciklus mjerenja

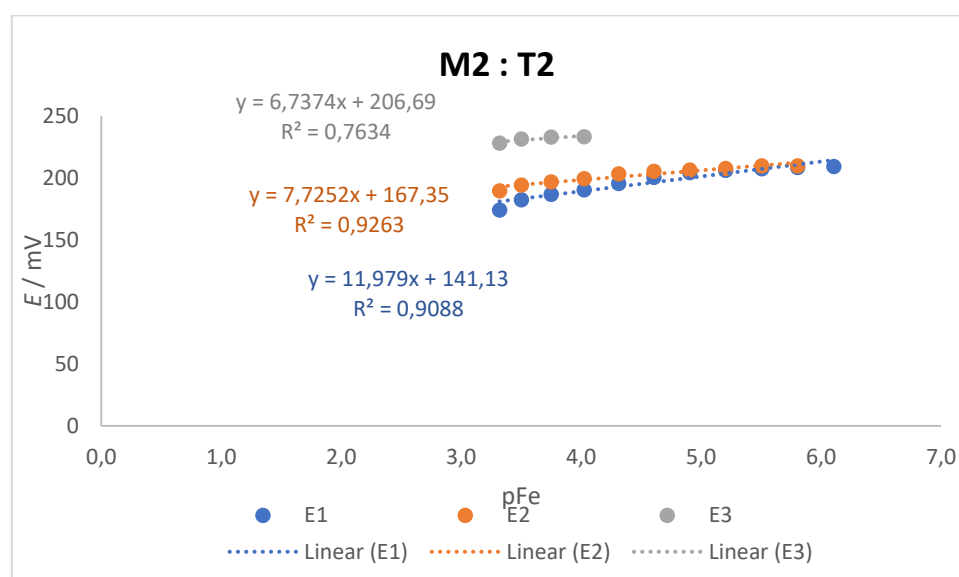


Slika 13. Prikaz testiranja odziva membrane M2 na željezove(III) katione uz kondicioniranje-I. ciklus mjerenja

Testiranje membrane M2 bez kondicioniranja (II. ciklus mjerenja):

Broj mjerenja	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	174,1	189,6	227,9
2.	0,005	3,5	182,3	194,0	231,4
3.	0,0025	3,7	186,6	196,8	232,8
4.	0,00125	4,0	190,3	199,2	233,0
5.	0,000625	4,3	195,5	203,1	/
6.	0,000313	4,6	200,4	205,1	/
7.	0,000156	4,9	204,1	206,2	/
8.	$7,81 \cdot 10^{-5}$	5,2	206,0	207,5	/
9.	$3,91 \cdot 10^{-5}$	5,5	207,3	209,6	/
10.	$1,95 \cdot 10^{-5}$	5,8	208,2	209,5	/
11.	$9,77 \cdot 10^{-6}$	6,1	209,1	/	/

Tablica 3. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M2 na željezove(III) katione bez kondicioniranja-II. ciklus mjerenja

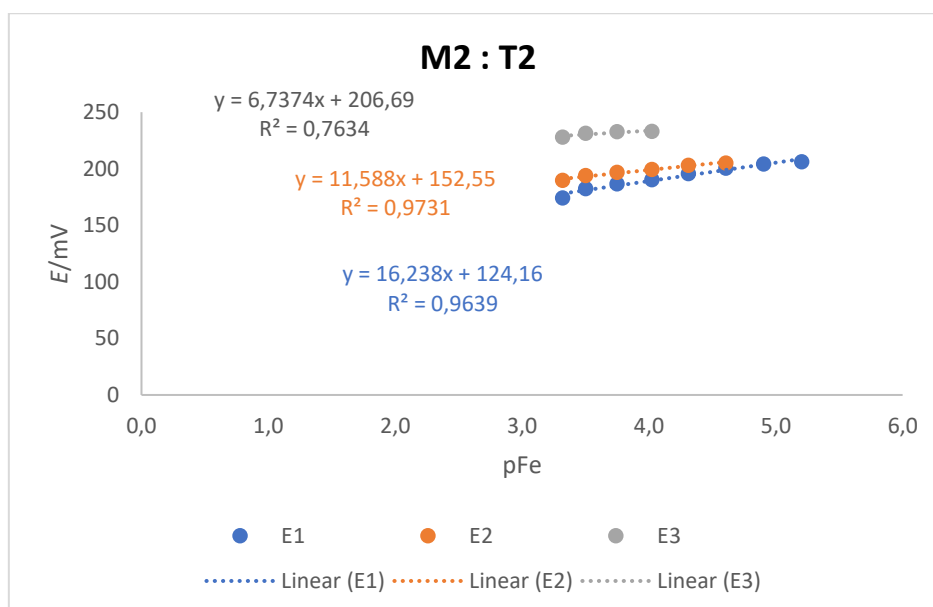


Slika 14. Prikaz testiranja odziva membrane M2 na željezove(III) katione bez kondicioniranja- II. ciklus mjerenja

Prikaz testiranja membrane M2 (II. ciklus mjerenja) u suženom koncentracijskom području:

Broj mjerenja	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	174,1	189,6	227,9
2.	0,005	3,5	182,3	194,0	231,4
3.	0,0025	3,7	186,6	196,8	232,8
4.	0,00125	4,0	190,3	199,2	233,0
5.	0,000625	4,3	195,5	203,1	/
6.	0,000313	4,6	200,4	205,1	/
7.	0,000156	4,9	204,1	/	/
8.	$7,81 \cdot 10^{-5}$	5,2	206,0	/	/

Tablica 4. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M2 na željezove(III) katione bez kondicioniranja- u području  $(0,01-7,81 \cdot 10^{-5}) \text{ mol L}^{-1}$  za prvo mjerenje, u području  $(0,01-3,13 \cdot 10^{-4}) \text{ mol L}^{-1}$  za drugo mjerenje, te u području  $(0,01-1,25 \cdot 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$  za treće mjerenje-II. ciklus mjerenja



Slika 15. Prikaz testiranja membrane M2 na željezove(III) katione bez kondicioniranja- II. ciklus mjerenja

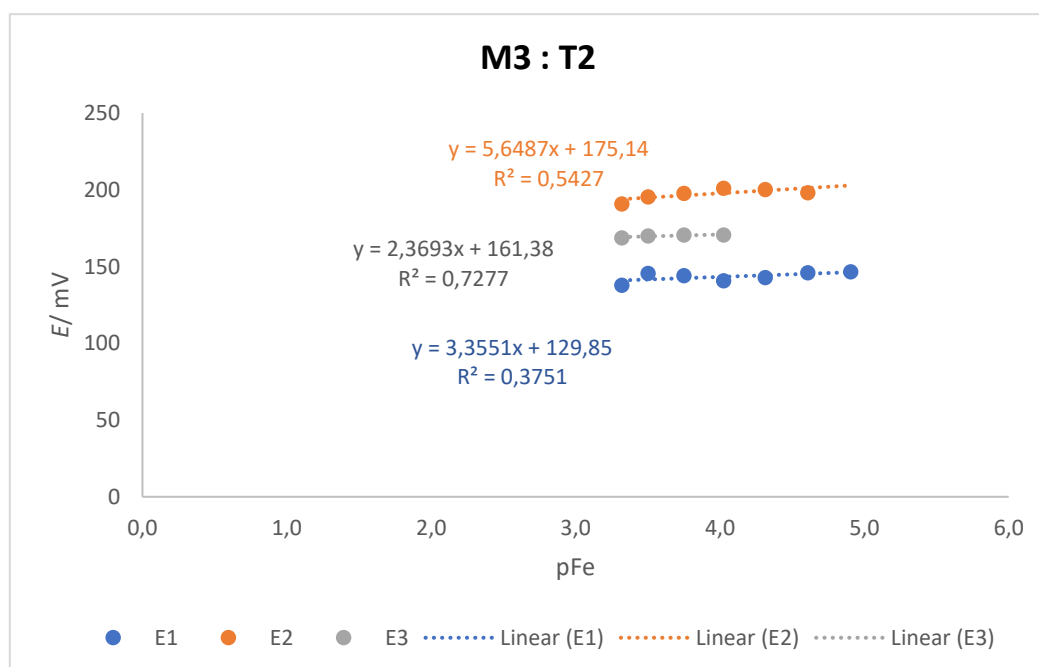


Rezultati odziva membrane M3 na željezove(III) katione pri pH=1

Testiranje membrane M3 (I. ciklus mjerenja):

Broj mjerenje	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	137,9	190,8	168,8
2.	0,005	3,5	145,7	195,5	170,1
3.	0,0025	3,7	144,1	197,7	170,6
4.	0,00125	4,0	140,8	201,2	170,6
5.	0,000625	4,3	143,0	200,3	/
6.	0,000313	4,6	146,1	198,2	/
7.	0,0000156	4,9	146,7	/	/

Tablica 5. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione-I. ciklus mjerenja

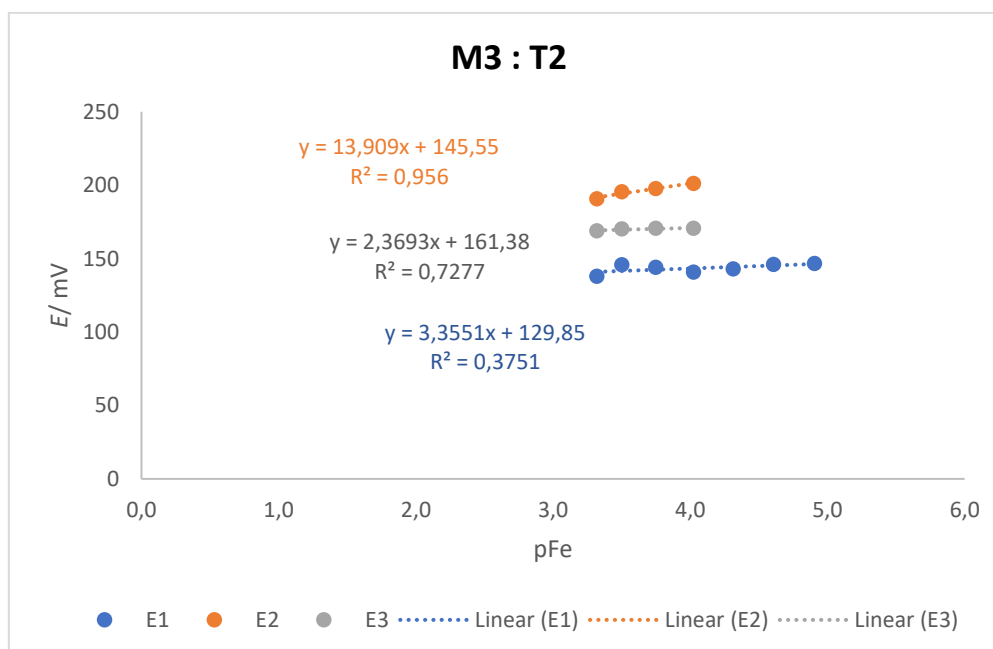


Slika 16. Prikaz testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione-I. ciklus mjerenja

Prikaz testiranja membrane M3(I. ciklus mjerenja) u suženom koncentracijskom području:

Broj mjerenja	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	137,9	190,8	168,8
2.	0,005	3,5	145,7	195,5	170,1
3.	0,0025	3,7	144,1	197,7	170,6
4.	0,00125	4,0	140,8	201,2	170,6
5.	0,000625	4,3	143,0	/	/
6.	0,000313	4,6	146,1	/	/
7.	0,0000156	4,9	146,7	/	/

Tablica 6. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione- u području  $(0,01-1,56 \cdot 10^{-5}) \text{ mol L}^{-1}$  za prvo mjerenje, u području  $(0,01-1,25 \cdot 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$  za drugo i treće mjerenje-I. ciklus mjerenja

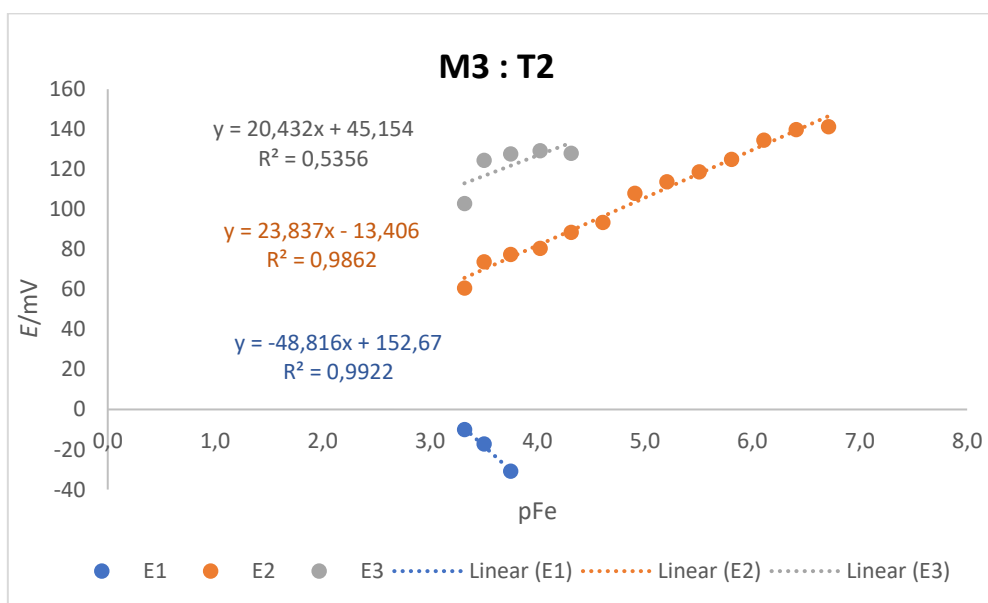


Slika 17. Prikaz testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione- I. ciklus mjerenja

Testiranje membrane M3 (II. ciklus mjerenja):

Broj mjerenja	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	-10,0	60,6	102,8
2.	0,005	3,5	-17,2	73,8	124,4
3.	0,0025	3,7	-30,8	77,4	127,7
4.	0,00125	4,0	/	80,4	129,2
5.	0,000625	4,3	/	88,4	128,0
6.	0,000313	4,6	/	93,5	/
7.	0,000156	4,9	/	108,0	/
8.	$7,81 \cdot 10^{-5}$	5,2	/	113,8	/
9.	$3,91 \cdot 10^{-5}$	5,5	/	118,7	/
10.	$1,95 \cdot 10^{-5}$	5,8	/	125,0	/
11.	$9,77 \cdot 10^{-6}$	6,1	/	134,5	/
12.	$4,88 \cdot 10^{-6}$	6,4	/	139,8	/
13.	$2,44 \cdot 10^{-6}$	6,7	/	141,2	/
14.	$1,22 \cdot 10^{-6}$	7,0	/	140,8	/

Tablica 7. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione-II. ciklus mjerenja

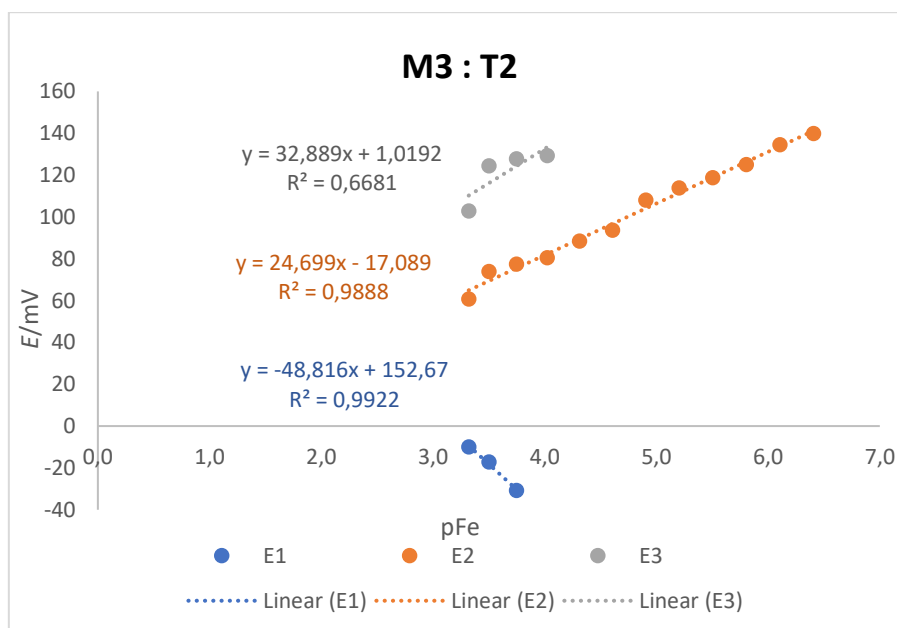


Slika 18. Prikaz testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione- II. ciklus mjerenja

Prikaz testiranja membrane M3(II. ciklus mjerenja) u suženom koncentracijskom području:

Broj mjerenja	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	-10	60,6	102,8
2.	0,005	3,5	-17,2	73,8	124,4
3.	0,0025	3,7	-30,8	77,4	127,7
4.	0,00125	4,0	/	80,4	129,2
5.	0,000625	4,3	/	88,4	/
6.	0,000313	4,6	/	93,5	/
7.	0,000156	4,9	/	108,0	/
8.	$7,81 \cdot 10^{-5}$	5,2	/	113,8	/
9.	$3,91 \cdot 10^{-5}$	5,5	/	118,7	/
10.	$1,95 \cdot 10^{-5}$	5,8	/	125,0	/
11.	$9,77 \cdot 10^{-6}$	6,1	/	134,5	/
12.	$4,88 \cdot 10^{-6}$	6,4	/	139,8	/

Tablica 8. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione- u području ( $0,01-2,5 \cdot 10^{-3}$ ) mol L<sup>-1</sup> za prvo mjerenje, u području ( $0,01-4,88 \cdot 10^{-6}$ ) mol L<sup>-1</sup>, te u području ( $0,01-1,25 \cdot 10^{-3}$ ) mol L<sup>-1</sup> za drugo mjerenje-II. ciklus mjerenja

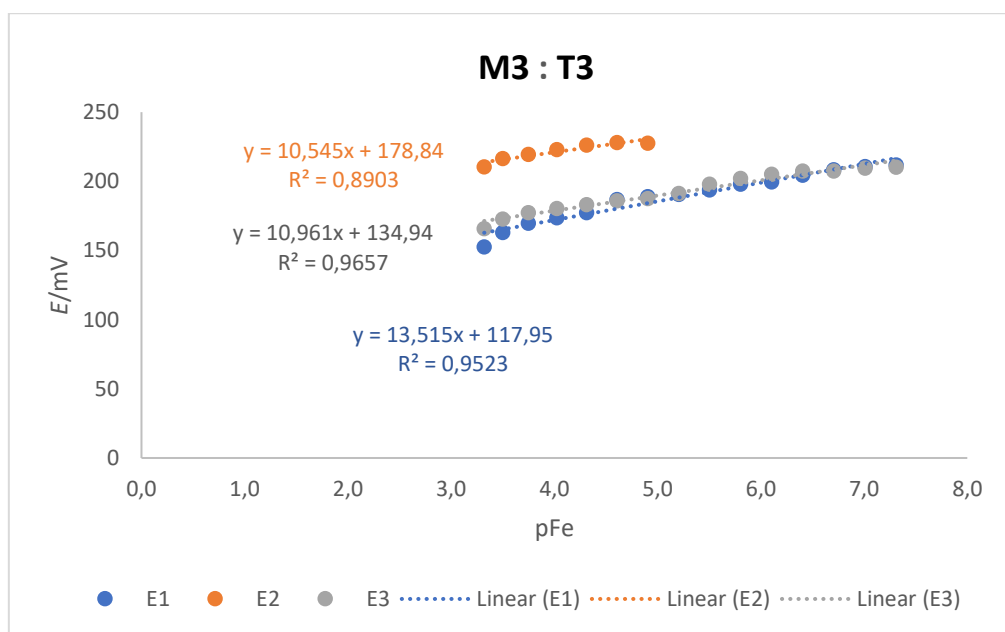


Slika 19. Prikaz testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione- II. ciklus mjerenja

Testiranje membrane M3 (III. ciklus mjerenja) :

Broj mjerenja	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	152,6	210,6	165,8
2.	0,005	3,5	163,0	216,4	172,8
3.	0,0025	3,7	169,7	219,6	177,4
4.	0,00125	4,0	173,7	223,0	180,4
5.	0,000625	4,3	177,4	226,3	183,1
6.	0,000313	4,6	186,8	228,0	185,9
7.	0,000156	4,9	188,9	227,7	187,6
8.	$7,81 \cdot 10^{-5}$	5,2	190,7	/	191,3
9.	$3,91 \cdot 10^{-5}$	5,5	193,8	/	198,0
10.	$1,95 \cdot 10^{-5}$	5,8	198,1	/	202,2
11.	$9,77 \cdot 10^{-6}$	6,1	199,7	/	205,1
12.	$4,88 \cdot 10^{-6}$	6,4	204,5	/	207,4
13.	$2,44 \cdot 10^{-6}$	6,7	208,3	/	207,4
14.	$1,22 \cdot 10^{-6}$	7,0	210,8	/	209,6
15.	$6,1 \cdot 10^{-7}$	7,3	211,8	/	210,3

Tablica 9. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione-III. ciklus mjerenja

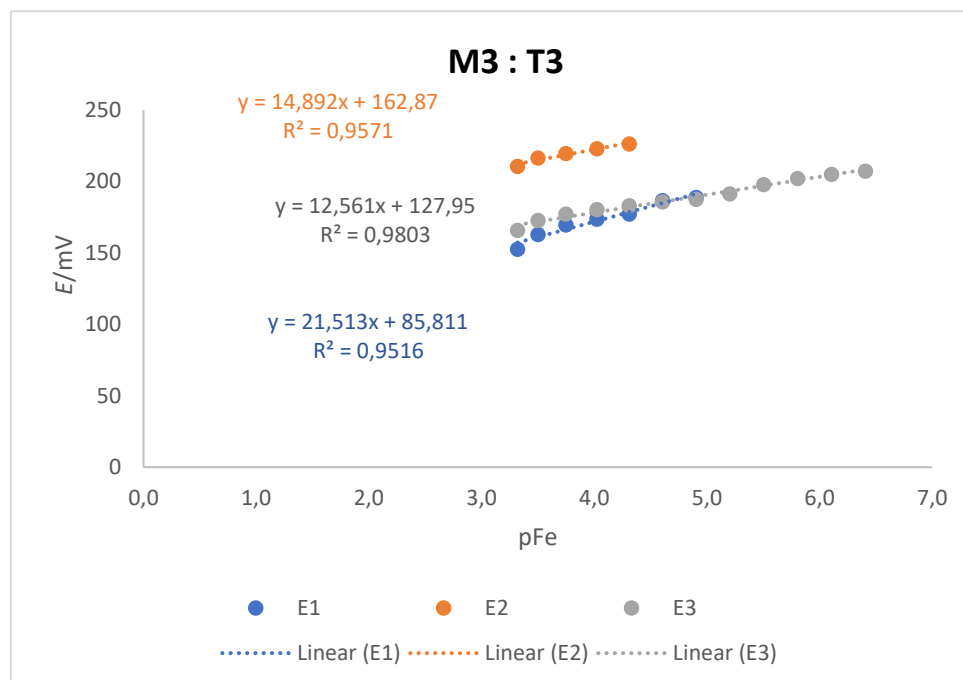


Slika 20. Prikaz testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione- III. ciklus mjerenja

Prikaz testiranja membrane M3(III. ciklus mjerenja) u suženom koncentracijskom području

Broj mjerenja	$c(\text{Fe}^{3+})/\text{mol L}^{-1}$	pFe	$E_1/\text{mV}$	$E_2/\text{mV}$	$E_3/\text{mV}$
1.	0,01	3,3	152,6	210,6	165,8
2.	0,005	3,5	163,0	216,4	172,8
3.	0,0025	3,7	169,7	219,6	177,4
4.	0,00125	4,0	173,7	223,0	180,4
5.	0,000625	4,3	177,4	226,3	183,1
6.	0,000313	4,6	186,8	/	185,9
7.	0,000156	4,9	/	/	187,6

Tablica 10. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione- u području  $(0,01-3,13 \cdot 10^{-4}) \text{ mol L}^{-1}$  za prvo mjerenje, u području  $(0,01-6,25 \cdot 10^{-4}) \text{ mol L}^{-1}$  za drugo mjerenje, te u području  $(0,01-1,56 \cdot 10^{-4}) \text{ mol L}^{-1}$  za treće mjerenje-III. ciklus mjerenja



Slika 21. Prikaz testiranja odziva membrane M3 na željezove(III) katione- III. ciklus mjerenja

### **3. RASPRAVA**

Ionsko-selektivne elektrode predstavljaju senzore temeljene na potenciometrijskim, amperometrijskim, konduktometrijskim tehnikama, premda se sam pojam odnosi na potenciometrijske senzore. Brzo su prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti i pouzdanosti, što uvelike smanjuje troškove i vrijeme analize i omogućava kontinuirano praćenje analita u nekom sustavu, te dobivanje informacija u realnom vremenu. Ionsko-selektivne elektrode kao elektrode reagiraju na aktivnost određenog iona (analita ili primarnog iona) u otopini. Daju brz odziv i široko koncentracijsko područje mjerenja. U ovom radu opisan je razvoj ionsko-selektivnih membrana, te ispitivanje odziva istih na željezove(III) katione. Membrana M2 testirana je 6 puta u tijelu T2 od kojih su 3 provedena uz kondicioniranje a 3 bez kondicioniranja. Dok je membrana M3 testirana u tijelu T2 6 puta, te 3 puta u tijelu T3. Obe membrane testirane su u otopini željezova(III) klorida pri pH=1. Prva testirana membrana je membrana M2 sastava  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 2 : 3$ , a druga testirana membrana je membrana M3 sastava  $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 3 : 4$ . Ispitivanjem je utvrđeno da pripremljene membrane pokazuju zadovoljavajući odziv u nešto većim koncentracijama željezovih(III) klorida. Uspoređujući grafove dobivene na temelju laboratorijskih mjerenja u nešto širem području koncentracija ( $0,01 - 6,1 \cdot 10^{-7}$ ) mol L<sup>-1</sup> i grafove dobivene na temelju koncentracijskih područja u kojima membrane pokazuju najbolji odziv ( $0,01 - 1,25 \cdot 10^{-3}$ ) mol L<sup>-1</sup> nameće se zaključak da obje membrane imaju isti trend ponašanja. Membrana M2 podvrgnuta je potenciometrijskom testiranju nakon 24- satnog kondicioniranja. Ovo testiranje ponovljeno je 3 puta i na temelju odziva zaključeno je da membrana M2 nakon kondicioniranja slabo prepoznaje promjenu koncentracije željezovih(III) kationa. Iduća 3 mjerenja provedena su bez prethodnog kondicioniranja i dobiveni odzivi su bolji, ali još uvijek nisu u skladu sa Nernstovim odzivom. Membrana M3 testirana je u dva različita tijela, T2 i T3, i pokazuje slične rezultate na oba tijela. Prihvatljiv odziv može se primijetiti kod testiranja membrane M3 u tijelu T2 sa  $E_2$  mjerenim potencijalom, II. ciklus mjerenja, gdje je faktor korelacije gotovo idealan (0,9888), a nagib prema Nernstovoj jednadžbi zadovoljavajući. Dakle, u membranama se javlja Nernstov odziv u užem linearnom području koncentracija ( $0,01 - 1,25 \cdot 10^{-3}$ ) mol L<sup>-1</sup>, dok pri nižim koncentracijama dolazi do gubitka linearne ovisnosti sukladne zahtjevima Nernstove jednadžbe. Kod obje membrane vidljivo je da se stabilan potencijal brže uspostavlja povećanjem koncentracije željezovih(III) kationa u otopini. U nižem koncentracijskom području membrane pokazuju odziv koji je više u skladu s teorijskim Nernstovim, ali uz nezadovoljavajući faktor korelacije dok pri višim koncentracijama nagib pravca odstupa od Nernstovog, ali je faktor korelacije bolji, iako nije idealan. Pretpostavljajući da je prah za membranu 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 je otopina željezovih(III) kationa pripremljena u otopini sumporne kiseline pri pH=1 kako bi se izbjeglo taloženje željezovog(III) hidroksida. Također tijekom ispitivanja nije dolazilo do promjene oksidacijskog stanja analita i nisu dodavani reagensi koji će sudjelovati u paralelnim reakcijama kompleksiranja ili taloženja. Mjerenja treba nastaviti u smjeru promjene sastava membrana.

## **4. ZAKLJUČAK**

- Membrane prikazuju prihvatljiv odziv na željezove(III) katione pri pH=1.
- Detaljnim proučavanjem eksperimentalnih podataka te grafičkih prikaza svih rezultata, nameće se zaključak kako je membrana M3, prema željezovim(III) kationima pokazala odziv u skladu sa zahtjevima Nernstove jednadžbe, ali uz nezadovoljavajuću reproducibilnost.
- Obe membrane pokazale su nagib približan Nernstovom nagibu do koncentracije reda veličine  $10^{-5}$  dok je do koncentracije  $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  nagib gotovo idealan. Što znači da bi se u području koncentracija od  $(0,01 - 1,25 \cdot 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$  membrane mogle koristiti za određivanje željezovih(III) kationa u realnom uzorku.

## LITERATURA

1. A. J. M Horvat, K. Margeta, *Procesna i instrumentalna analiza*, radni materijal za internu uporabu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
2. T. Ozer, I. Isildak, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13** (2018) 11375
3. J. Wang, *Analytical electrochemistry*, Wiley-VCH, New York, 2000., 140-152.
4. I. Kereković, S. Milardović, *Vježbe iz kemije okoliša*, Zagreb, 2008.
5. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010. 80-99., 211-241., 272-289.
6. [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) (7.4.2020.)
7. A. Prkić, *Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2013., 17-36.
8. [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (21.3.2020.)
9. D. Harvey, *Modern analytical chemistry*, London, 2000., 462-485.
10. <http://corp.sechang.com/en/> (21.3.2020.)
11. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, interni udžbenik, Zagreb, 2000., 78-117.
12. D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., 382-410.
13. N. Đongalić, *Elektroanalitičke metode*, Seminarski rad, Tuzla, 2004. (21.3.2020.)
14. M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2010., 5-13.
15. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=staklena+elektroda> (21.3.2020.)
16. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1988., 1015-1029.
17. R. A. Durst, *Ion-selective electrodes*, National Bureau of Standards Gaithersburg Maryland, siječanj 1969.