Ispitivanje odziva membrana na bazi FePO4 Ag2S : PTFE = 1 : 1 : 2 uz dodatak nanočestica cinkovog oksida i aluminijevog oksihidroksida pri pH = 1 i pH = 1.5

Varvodić, Karmela

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:668259

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $FePO_4 : Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2$ S DODATKOM NANOČESTICA CINKOVOG OKSIDA I ALUMINIJEVOG OKSIHIDROKSIDA PRI pH=1 i pH=1,5

ZAVRŠNI RAD

KARMELA VARVODIĆ

Matični broj: 1173

Split, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $FePO_4 : Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2$ S DODATKOM NANOČESTICA CINKOVOG OKSIDA I ALUMINIJEVOG OKSIHIDROKSIDA PRI pH=1 i pH=1,5

ZAVRŠNI RAD

KARMELA VARVODIĆ

Matični broj: 1173

Split, rujan 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY OF THE RESPONSES OF THE MEMBRANE BASED ON $FePO_4$: Ag_2S : PTFE= 1 : 1 : 2 WITH NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE AND ALUMINIUM OXYHYDROXIDE AT pH=1 and pH=1,5

BACHELOR TESIS

KARMELA VARVODIĆ

Parent number: 1173

Split, September 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA LISTA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada:

Mentor: prof. dr. sc. Josipa Giljanović

Pomoćpri izradi: Andrea Paut, mag. chem.

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 UZ DODATAK NANOČESTICA CINKOVOG OKSIDA I ALUMINIJEVOG OKSIHIDROKSIDA PRI pH=1 i pH=1,5

Karmela Varvodić, 1173

SAŽETAK: Glavni cilj ovoga završnog rada je testiranje odziva membrana za ion-selektivne elektrode na Fe^{3+} katione u otopini željezova(III) nitrata pri pH=1 i pH=1,5 kao i utvrđivanje mogućnosti njihove praktične primjene. Testiranje odziva membrana izrađenih od mješavine željezova fosfata, srebrova sulfida i politetrafluoroetilena u omjeru 1 : 1 : 2 uz dodatak nanočestica cinkovog oksida i aluminijevog okshidroksida izvršeno je potenciometrijskom metodom upravo zbog ekonomičnosti postupka te jednostavnosti izvedbe. Odziv na željezove(III) katione ispitan je kod 6 različitih membrana pri pH=1 te pH=1,5:

- Membrana **PNA4, PNA5 i PNA6** sastava $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 sa 0,25%, 0,5% i 1% nanočestica aluminijeva okshidroksida
- Membrana **PNZ1, PNZ2, PNZ3** sastava $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 sa 0,5%, 1% i 1,5% nanočestica cinkova oksida

Ispitan je odziv na Fe^{3+} katione u otopini željezova(III) nitrata metodom slijednog razrijeđenja uz pufer nitratnu kiselinu-HNO3 (pH=1 i pH=1,5). Mjerenja su uglavnom ponavljana 3 puta uz bilježenje promjene potencijala te vremena odziva. Rezultati testiranja odziva na poslijetku su prikazani grafički.

Ključne riječi: potenciometrija, željezovi(III) kationi, membrane, željezov(III) nitrat

Rad sadrži: 50 stranica, 35 slika, 16 tablica, 0 priloga, 12 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Ante Prkić - predsjednik

2. prof. dr. sc. Marija Bralić - član

3. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - član-mentor

Datum obrane: 27. rujna 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR TESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Chemical Technology

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject:

Mentor: PhD Josipa Giljanović, Full Professor

Assistant Prrofessor Technical Assistance: Andrea Paut, mag. chem.

STUDY OF THE RESPONSE OF THE MEMBRANE BASED ON $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 WITH NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE AND ALUMINIUM OXYHYDROXIDE AT pH=1 and pH=1,5

Karmela Varvodić, 1173

SUMARRY: The main goal of this bachelor tesis is to test the response of membranes for ion-selective-electrodes to Fe3+ cations in a solution of iron(III) nitrate at pH=1 and pH=1,5, as well as to determine the possibility of their practical use. Testing the response of membranes made of a mixture of iron phosphate, silver sulfide and Teflon in a ratio of 1: 1: 2. was performed by the potentiometric method precisely because of the economic procedure and simplicity of performance. The response to iron(III) cations is tested for 6 different membranes at pH=1 and pH=1,5:

- Membranes **PNA4, PNA5 and PNA6** composition $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 with 0,25%, 0,5% and 1% nanoparticles of aluminium oxyhydroxide
- Membrane **PNZ1,PNZ2 and PNZ3** composition $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 with 0,5% , 1% and 1,5 % nanoparticles of zinc oxide

The response to Fe^{3+} cations was tested in a solution of iron(III) nitrate by sequential dilution with nitric acid pufer-HNO_3 (pH=1 and pH=1,5). Measurements are generally repeated 3 times, writing down the changes in potential and response time. The test results of the responses in the end were shown graphically.

Keywords: potentiometry, iron(III) cations, membranes, iron(III) nitrate

Thesis contains; 50 pages, 35 figures, 16 tables, 0 supplements, 12 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ante Prkić - PhD, associate professor, chair person

2. Marija Bralić – PhD, full professor, member

3. Josipa Giljanović – PhD, full professor, supervisor

Defence date: 27th September, 2021.

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

Završni rad je izrađen na Zavodu za Analitičku kemiju, Kemijskog-tehnološkog fakulteta pod mentvorstvom prof. dr. sc. Josipe Giljanović te uz pomoć Andree Paut, mag. chem., tijekom mjeseca ožujka 2021. godine.

Ovaj završni rad je izrađen u sklopu projekta UIP-2017-05-6282 Razvoj novih membrana za ionsko selektivne elektrode s dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida koji je financiran od strane HRZZ-a.

Zahvala

Od srca se zahvaljujem prof. dr. sc. Josipi Giljanović na prhvaćenom mentorstvu te predloženoj temi završnog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem i Andrei Paut, mag. chem. bez čije pomoći, strpljenja i truda provedba eksperimentalnog dijela ovog završnog rada ne bi bila moguća.

Također zahvaljujem svojoj obitelji te prijateljima koji su mi tijekom cijelog školovanja bili najveća podrška i oslonac.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Testiranje membrana za ion-selektivne elektrode PNZ1, PNZ2 I PNZ3 (sastava $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 sa udjelom nanočestica cinkova oksida 0,5, 1 i 1,5%) na željezove(III) katione u otopini željezova (III) nitrata pri pH=1 te pH=1,5.
- Testiranje membrana za ion-selektivne elektrode PNA4, PNA5 i PNA6 (sastava $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 sa udjelom nanočestica aluminijeva oksihidroksida 0,25, 0,5 i 1%) na željezove(III) katione u otopini željezova(III) nitrata pri pH=1 te pH=1,5.
- Potenciometrijskom metodom odrediti te zabilježiti promjenu elektrodnog potencijala prilikom testiranja odziva gore spomenutih membrana na željezove(III) ione.
- Na temelju grafičkog prikaza odziva pojedine membrane, utvrditi mogućnost njene praktične primjene.

SAŽETAK

Glavni cilj ovoga završnog rada je testiranje odziva membrana za ion-selektivne elektrode na Fe^{3+} katione u otopini željezova(III) nitrata pri pH=1 i pH=1,5 kao i utvrđivanje mogućnosti njihove praktične primjene. Testiranje odziva membrana izrađenih od mješavine željezova fosfata, srebrova sulfida i teflona u omjeru 1 : 1 : 2 uz dodatak nanočestica cinkovog i aluminijevog oksihidroksida, izvršeno je potenciometrijskom metodom upravo zbog ekonomičnosti postupka te jednostavnosti izvedbe.

Odziv na željezove(III) katione ispitan je kod 6 različitih membrana pri pH=1 te pH=1,5

- Membrane **PNA4, PNA5 i PNA6** sastava $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 uz dodatak 0,25%, 0,5% i 1% nanočestica aluminijeva oksihidroksida
- Membrane **PNZ1, PNZ2, PNZ3** sastava $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 uz dodatak 0,5%, 1% i 1,5% nanočestica cinkova oksida

Ispitan je odziv na Fe^{3+} katione u otopini željezova(III) nitrata metodom slijednog razrijeđenja uz pufer nitratne kiseline (HNO_3) (pH=1 i pH=1,5). Mjerenja su uglavnom ponavljana 3 puta uz bilježenje promjene potencijala te vremena odziva. Rezultati testiranja odziva naposlijetku su prikazani grafički.

SUMMARY

The main goal of this bachelor tesis is to test the response of membranes for ion-selective-electrodes to Fe3+ cations in a solution of iron(III) nitrate at pH=1 and pH=1,5, as well as to determine the possibility of their practical use. Testing the response of membranes made of a mixture of iron phosphate, silver sulfide and polytetrafluoroethylene in a ratio of 1: 1: 2 with addition of zinc and aluminum oxyhydroxide nanoparticles was performed by the potentiometric method precisely because of the economic procedure and simplicity of performance.

The response to iron(III) cations is tested for 6 different membranes at pH=1 and pH=1,5:

- Membranes **PNA4, PNA5 and PNA6** composition $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 with 0,25% , 0,5% and 1% nanoparticles of aluminium oxyhydroxide.
- Membrane **PNZ1,PNZ2 and PNZ3** composition FePO4 : Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2 with 0,5% , 1% and 1,5 % nanoparticles of zinc oxide

The response to Fe^{3+} cations was tested in a solution of iron(III) nitrate by sequential dilution with nitric acid pufer-HNO_3 (pH=1 and pH=1,5). Measurements are generally repeated 3 times, writing down the changes in potential and response time. The test results of the responses in the end were shown graphically.

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1.Potenciometrija 3

1.2. Referentne elektrode 5

1.2.1 Standardna vodikova elektroda (SVE) 6

1.2.2. Kalomelova elektroda (ZKE) 8

1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid 9

1.3. Indikatorske elektrode 10

1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode 11

1.3.1.1. Elektrode Ⅰ. Reda 11

1.3.1.2. Elektrode Ⅱ. reda 12

1.3.1.3. Elektrode Ⅲ. reda 14

1.3.1.4. Inertne metalne elektrode za redoks sustave 14

1.3.2. Membranske elektrode 15

1.3.2.1. Elektrode s kristalnom membranom 16

1.3.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom 17

2. EKSPERIMENTALNI DIO 22

2.1. Pribor i reagensi 22

2.2. Priprava otopina 23

2.3. Postupak rada 24

2.4. Rezultati 25

3. RASPRAVA 47

4. ZAKLJUČAK 49

UVOD

Već dugi niz godina razvijaju se nove tehnike i metode za određivanje željezovih(III) kationa. One uključuju plazma-masenu spektrometriju, voltametriju, UV-Vis spektrometriju, atomsku apsorpcijsku spektrometriju, kromatografiju i tradicionalnno gravimetrijsko određivanje. Nedostatak ovih metoda je što nisu ekonomski isplative, zahtijevaju predtretman uzorka te stručno osoblje što poskupljuje cijeli proces analize. S druge strane, ionsko-selektivne elektrode (ISE) su relativno jeftine i jednostavne, imaju široko mjerno područje te pokazuju brz odziv na željezove ione.[1]

Potenciometrijska mjerenja se zasnivaju na mjerenju razlike potencijala između dviju elektroda uronjenih u elektrokemijsku ćeliju sa ispitivanom otopinom. Najčešće se koriste referentna elektroda čiji je potencijal konstantan te indikatorska elektroda čiji potencijal ovisi o aktivitetu, u našem slučaju, Fe^{3+} kationa.[2]

Općenito, željezo je metal koji je čovječanstvu poznat od pamtivijeka. O tome koliko je drevnim civilizacijama bilo važno, govori nam i činjenica da je po njemu nazvano i jedno razdoblje povijesti, odnosno željezno doba. Željezo je sivobijeli metal koji se može lako kovati, variti u vrućem stanju te ispolirati do visokog sjaja. Čisto željezo se može magnetizirati, no ne može zadržati magnetizam. Željezo se najviše primjenjuje u obliku čelika, a nešto manje u obliku sirovog ili lijevanog željeza. Željezo je kemijski vrlo reaktivno te se kao neplemeniti metal otapa u neoksidirajućim kiselinama. Na zraku je vrlo nestabilno i jako brzo oksidira (hrđa). Željezo najčešće pravi spojeve u kojima ima oksidacijski broj +2, +3 i +6. U najvećem broju spojeva ima oksidacijski broj +2 (fero) i +3 (feri). Stanje +2 je najstabilnije, dok je šesterovalentno željezo kao ferat ion postojano samo u lužnatom mediju, a u kiselom se raspada na Fe^{3+} i kisik uz nešto ozona. Željezo je također od vrlo velike važnosti za ljudski organizam. U ljudskom organizmu se nalazi tri do pet grama željeza, od čega je oko 70% vezano u hemoglobinu, a do 4% u mioglobinu te u enzimima 1%. Samo 0,1 % željeza stalno cirkulira tijelom u obliku transferina, a ostatak se pohranjuje u koštanoj srži, jetri, slezeni, kao rezervno željezo u obliku feritina i hemosiderina. Glavni zadatak željeza je opskrba svih stanica kisikom, odnosno vezanje i prijenos CO_2 do pluća gdje se izdisanjem izbacuje iz organizma. Manjak željeza može dovesti do raznih vrsta anemije, a najčešće se javlja sideropenična koja ima velik učinak na središnji živčani i vaskularni sustav te uzrokuje umor, bezvoljnost, blijedilo kože i dr. S druge strane i višak željeza nije dobar jer može dovesti do oštećenja bubrega, jetre i srca.

Osim biološke, željezo je i od velike znanstvene važnosti što nam potvrđuje i neprekidan razvoj novih, jeftinih i jednostavnih metoda za detekciju željezovih iona, što uključuje i kontinuirana ispitivanja ionsko-selektivnih elektroda.[3,4]

1. OPĆI DIO

1.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja se zasniva na mjerenju razlike potencijala između dviju elektroda koje su u stanju ravnoteže, a nalaze se unutar elektrokemijske ćelije. Za mjerenje se koriste osjetljivi mjerni uređaji poput potenciometra te voltmetra s velikom ulaznom impedencijom, tzv. pH-metara, tj. plon-metara. Mjerenje se provodi kada kroz članak ne teče ili teče zanemarivo mala električna struja tako da ne remeti stanje ravnoteže na elektrodama. Najčešće se koriste referentna te indikatorska elektroda. Za razliku od indikatorske elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu molekulskih vrsta u ćeliji, potencijal referentne elektrode se tijekom mjerenja ne mijenja. Ova metoda omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije te konstante ravnoteže kemijskih reakcija, zatim aktiviteta odnosno koncentracija i koeficijenata aktiviteta ionskih vrsta prisutnih u otopinama pod uvjetom da su reakcije na elektrodama reverzibilne.[2]

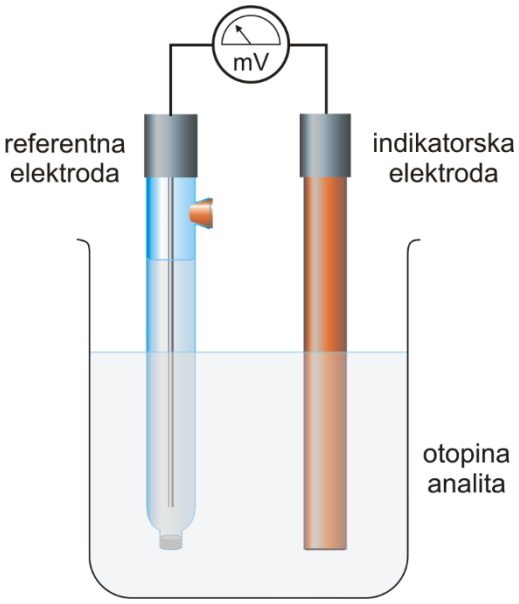
Elektrokemijski članak je uobičajeni naziv za elektrokemijsku ćeliju ispunjenu elektrolitom u koju su uronjene već spomenuta referentna te indikatorska elektroda. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva razlika potencijala između elektroda. S obzirom da se apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka ne mogu odrediti eksperimentalno jer na elektrodu u ispitivanom sustavu nije moguće spojiti dvije faze, a da pritom ne dođe do stvaranja nove granične faze s razlikom potencijala, eksperimentalno se mjeri samo napon članka.[5] Stoga je Međunarodnom konvekcijom, standardna vodikova elektroda čiji potencijal iznosi 0,000 V pri svim temperaturama, definirana kao referentna elektroda. Pritom se vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala određuju u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu koja se simbolički prikazuje kao Pt.[6]

Razlikujemo dvije vrste elektrokemijskih članaka, a to su galvanski te elektrolitni koji se dalje dijele na reverzibilne i ireverzibilne. Galvanski ili voltin članak se sastoji od dva različita polučlanka koja su međusobno povezana vodičem te elektrolitnim mostom. Galvanski članci su zapravo baterije koje pohranjuju električnu energiju. Reakcije se u tim člancima odvijaju spontano na dvjema elektrodama, pri čemu

elektroni putuju od negativnog ka pozitivnom polu članka. Elektroda na kojoj se odvija oksidacija se naziva anoda te predstavlja negativan pol članka. S druge strane, redukcija se odvija na katodi koja predstavlja pozitivan pol članka. U odnosu na galvanski, kod elektrolitnih članaka se elektrokemijske reakcije odvijaju uz prisustvo električne energije. Ukoliko se zamijene polovi elektroda, u galvanskom članku dolazi do preokreta kemijske reakcije. Kada se promijeni smjer električne struje, u reverzibilnim člancima dolazi do promjene toka elektrona, dok kod ireverzibilnih članaka dolazi do potpuno različitih reakcija na jednoj ili pak obje elektrode. Elektrode su u većini slučajeva uronjene u različite otopine kako bi se sprječilo njihovo miješanje, pri čemu elektrolitni most osigurava provod elektrolita iz jedne u drugu otopinu.[5]

Jednostavni prikaz elektrokemijskog članka (***Slika 1***.):

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



Slika 1. *Prikaz elektrokemijskog članka* [7]

1.2. Referentne elektrode

Referentna elektroda se definira kao stabilan i fiksan polučlanak točno poznatog elektrodnog potencijala (Eref), koji ne reagira na promjene u koncentraciji analita kao ni na promjene u koncetraciji drugih elektrolita pnih u ispitivanoj otopini. Referentna elektroda mora imati stabilan i reproducibilni potencijal koji se zanemarivo malo mijenja kada kroz nju provodimo električnu struju male jakosti. U potenciometriji je prema dogovoru, referentna elektroda uvijek anoda.[2,10]

Idealna referentna elektroda mora zadovoljavati određeni niz uvjeta. Prije svega mora imati poznat i stalan potencijal koji ne ovisi o sastavu otopine. Uz to mora biti jednostavne izvedbe te kao što smo već spomenuli, mora imati stabilan potencijal koji se pri prolazu malih struja ne mijenja.[5]

Najpoznatije referentne elektrode su:

-Standardna vodikova elektroda (SVE)

-Kalomelova elektroda

-Elektroda srebro/srebrov klorid

Referentne elektrode se izrađuju koristeći prikladne redoks-sustave u kojima se lako reguliraju aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava, pri čemu se postiže stalnost potencijala referentne elektrode. Sustav mora imati veliku elektrokemijsku reverzibilnost kako bi se poremećena redoks-ravnoteža što prije uspostavila. U praktičnoj primjeni se koriste elektrode koje se zasnivaju na redoks-sustavu, kojemu je reducirani oblik metal, dok je oksidirani oblik metalni ion u otopini. Za izradu elektroda najčešće se koristio tekući metal, odnosno živa. Njena površina je glatka i reproducibilna, a soli jednovalentne žive karakterizira teška topljivost. Upravo iz tog razloga koncentracija Hg_2^{2+} iona u otopini se jednostavno regulirala, a samim time i potencijal referentne elektrode koja se temelji na redoks-sustavu Hg_2^{2+} /2Hg. No, zbog živine toksičnosti i otrovnosti, ova izvedba se više ne koristi.[2] Danas se kao referentne elektrode najčešće upotrebljavaju kalomelova elektroda te srebro/srebrov klorid elektroda.

Često se koristi i posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode, poznatije pod nazivom dvospojna referentna elektroda (***Slika 2***.). Kod ovih elektroda, ćelija koja

sadrži srebrenu žicu i zasićenu otopinu AgCl se nalazi u unutrašnjem dijelu tijela elektrode te je preko vanjske cijevi povezana sa vanjnskom otopinom. Vanjska cijevi sadrži pak drugi elektrolit koji preko poroznog elektrolitskog mosta poznatijeg kao "frita" ostvaruje kontakt sa ispitivanom otopinom. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi tzv. "solni most" između unutrašnje otopine referente elektrode te ispitivane otopine. Zahvaljujući ovoj izvedbi, ne postoji mogućnost kontaminacije unutrašnje otopine referentne elektrode s ionima.[5]



Slika 2. Izgled dvospojne referentne elektrode[8]

1.2.1. Standardna vodikova elektroda (SVE)

Standardna vodikova elektroda se sastoji od elektrode od spužvaste platine koja je uronjena u otopinu vodikovih iona aktiviteta 1, kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa.[9] Prema Međunarodnoj konvekciji, potencijal standardne vodikove elektrode iznosi 0,000 V pri svim temperaturama. Također, sukladno dogovoru, elektrodni potencijal neke elektrode definira se kao elektromotorna sila reakcije u kojoj se molekulski vodik odgovarajućom molekulskom vrstom oksidira u solvatizirani proton.[6]

Pritom se vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala određuju u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu koja se simbolički prikazuje kao:[5]

$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(a\ =\ 1)|\mathrm{H^+}(a\ =\ 1)$$

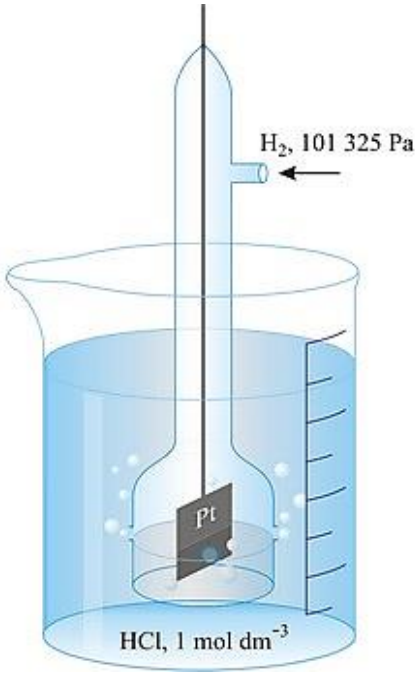
Standardna vodikova elektroda(***Slika 3.)*** u članku dogovorno se prikazuje uvijek lijevo:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows H_2(g)$$

dok se potencijal, ovisan o aktivitetu vodikovih iona u otopini te aktivitetu plinovitog vodika može prikazati Nernstovim izrazom:

$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2(g)}}{a_{H^+}^2}$$

$$E_{\text{ind}} = E° - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{a_{H_2(g)}}{a_{H^+}^2}$$



Slika 3. Standardna vodikova elektroda[7]

1.2.2. Kalomelova elektroda (ZKE)

Kalomelova elektroda je vrsta referentne elektrode koja se temelji na reakciji između živina(I) klorida i elementarne žive. U praksi se najčešće koristi u pH-metrima te voltmetrima. Sastoji se od vanjske i unutrašnje cijevi. Unutrašnja cijev na čijem se dnu nalazi mali otvor ili azbestni konac, ispunjena je živinom pastom (kalomelom) i zasićenom otopinom kalijeva klorida. U otopinu KCl-a uronjena je staklena vuna kroz koju prolazi platinska žica pri čemu se ostvaruje kontakt sa živom. Otvor na dnu unutrašnje cijevi omogućuje kontakt između živine paste te otopine KCl-a u vanjskoj cijevi. S druge strane, vanjska cijev je također ispunjena zasićenom otopinom KCl-a te putem poroznog stakla, sinterirane pločice ili porozne vlaknaste brtve koji se nalaze na dnu, ostvaruje kontakt sa otopinom analita.[9,5]

Standardni potencijal zasićene kalomelove elektrode pri 25ºC iznosi 0,244 V. Kalomelove elektrode imaju relativno veliki koeficijent promjene potencijala o temperaturi. Do promjene potencijala dolazi zbog promjene topljivosti kalomela, a posebice promjene topljivosti KCl-a u ZKE. Stoga u vrlo točnim mjerenjima referentne elektrode su termostatirane.[2]

Zasićena kalomelova elektroda(***Slika 4.***) shematski se prikazuje kao polučlanak:[5]

$$\mathrm{Hg|Hg_2Cl_2\ (zas.), KCl(x)}$$

gdje je x koncetracija KCl-a u otopini.

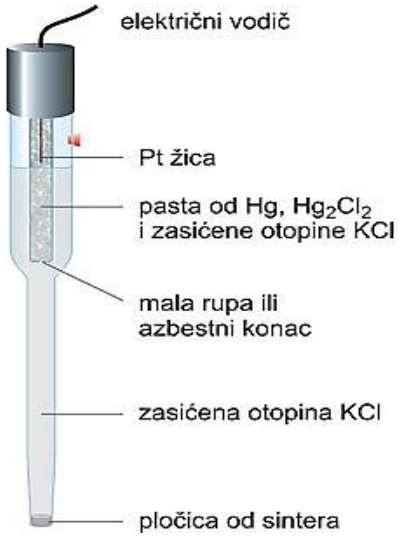
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

$$\mathrm{Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)}$$

a potencijal se može prikazati Nerstovim izrazom:

$$E_{\mathrm{ind}} = E° - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{\mathrm{Hg(l)}} \cdot a^2_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{Hg_2Cl_2}}}$$

$$E_{\mathrm{ind}} = E° - \frac{0{,}0592}{2} \log a^2_{\mathrm{Cl^-}}$$



Slika 4. Prikaz zasićene kalomelove elektrode[7]

1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

U praksi se elektroda srebro/srebrov klorid vrlo česti koristi kao referentna elektroda zbog svoje jedostavnosti, stabilnosti, netoksičnosti te pristupačne cijene. Izrađuje se tako da je srebrna elektroda, odnosno komadić srebrne žice kojoj je jedan kraj savijen u uzvojnicu uronjen u kloridnu otopinu zasićenu sa srebrovim kloridom. Na površini srebrne žice anodnom oksidacijom u kloridnoj otopini se stvara sloj teško topljiva srebrova klorida. Potencijal elektrode kao i aktivitet Ag^+ iona regulira se koncentracijom kloridnih iona u otopini. Potencijal srebro/srebrov klorid elektrode iznosi 0,197 V pri 25 ºC u zasićenoj otopini srebrova klorida te je koncentracijski i temperaturno ovisan.[5]

Elektroda srebro/srebrov klorid (***Slika 5.***) shematski se prikazuje kao polučlanak :[7]

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

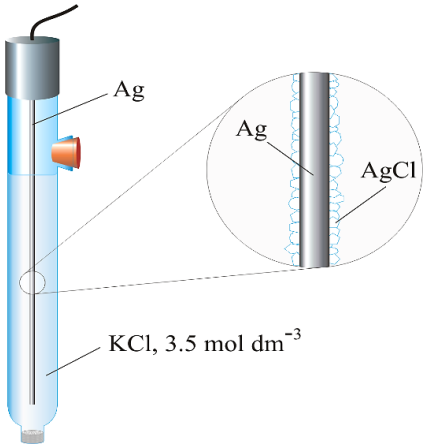
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

$$\mathrm{AgCl(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^-}$$

a potencijal se prikazuje Nernstovim izrazom :

$$E = E° - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\mathrm{Ag(s)}} \cdot a_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{AgCl}}}$$

$$E = E° - 0{,}0592 \log a_{\mathrm{Cl^-}}$$



Slika 5. Elektroda srebro/srebrov klorid[7]

1.3. Indikatorske elektrode

U potenciometriji se koriste različite vrste indikatorskih elektroda. Podijeljene su prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Upravo ta razlika posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode, uslijed koje dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i do razlike potencijala između elektrode i otopine s kojom je u kontaktu. Što je veća površina indikatorske elektrode brže se uspostavlja ravnoteža redoks sustava na površini elektrode, a samim time se postiže i brži odziv.[2] Idealna indikatorska elektroda daje brz i reproducibilan odziv na promjene koncentracije iona analita. Na tržištu je dostupno nekoliko selektivnih indikatorskih elektroda, iako potpuno selektivna indikatorska elektroda ne postoji.[10]

Razlikuju se dvije temeljne vrste indikatorskih elektroda, a to su: metalne (kovinske) elektrode te membranske (selektivne) elektrode.

Osnovna razlika između tih dviju elektroda je ta što je kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica redoks-reakcije na elektrode. S druge strane, kod membranskih elektroda ta razlika proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili pak nekim drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.[7]

1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode

Metalne indikatorske elektrode se dijele na: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda te inertne redoks elektrode.[7]

1.3.1.1. Elektrode I. Reda

Čisti metali poput bizmuta, bakra, cinka, kadmija, kostira, olova, srebra, talija i žive su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima te kao takvi predstavljaju elektrode I. reda. Cink se otapa u kiselim otopinama stoga je korištenje cinka kao elektroda I. reda ograničeno.[5]

Ravnoteža između metala M i njegovih kationa M^{n+} se prikazuje jednadžbom:[5]

$$\mathrm{M^{n+} + ne^- \rightleftarrows M(s)}$$

a potencijal se računa prema izrazu:

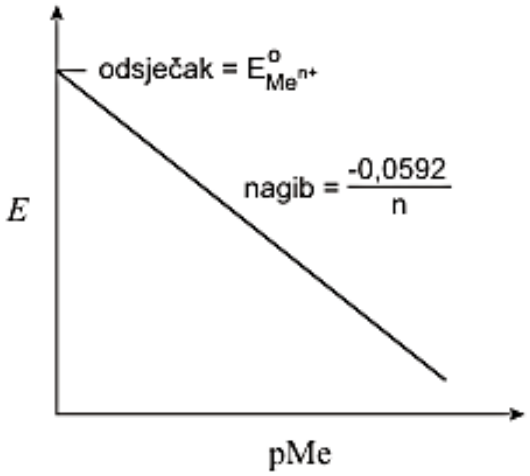
$$E_{\mathrm{ind}} = E^{\circ}_{\frac{\mathrm{M^{n+}}}{\mathrm{M}(s)}} - \frac{0{,}0592}{\mathrm{n}} \log \frac{1}{a_{\mathrm{M^{n+}}}} = E^{\circ}_{\frac{\mathrm{M^{n+}}}{\mathrm{M}(s)}} + \frac{0{,}0592}{\mathrm{n}} \log a_{\mathrm{M^{n+}}}$$

U razrijeđenim otopinama se umjesto $a_{M^{n+}}$ može uzeti koncentracija [M^{n+}], te jednadžba za potencijal onda glasi:

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

Iz jednadžbe se može zaključiti da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem negativniji.

Grafički prikaz linearne ovisnosti koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda. (*Slika 6.*)[5]



Slika 6. Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda[7]

1.3.1.2. Elektrode II. Reda

Metali se kao indikatorske elektrode mogu koristiti i za svoje vlastite katione, ali i za određivanje aniona koji s kationom metala tvore teško topljive taloge, odnosno stabilne komplekse. Za primjer možemo uzeti srebrenu elektrodu, koja uronjena u zasićenu

otopinu teško topljivog AgCl-a pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.[11]

Reakcija na elektrodi je slijedeća:

$$\mathrm{AgCl(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^-}$$

pri čemu je $E_{AgCl} = 0{,}222$ V, a aktivitet srebrovih iona se može izraziti kao:

$$a_{\mathrm{Ag^+}} = \frac{K^\circ_{\mathrm{sp}}}{a_{\mathrm{Cl^-}}}$$

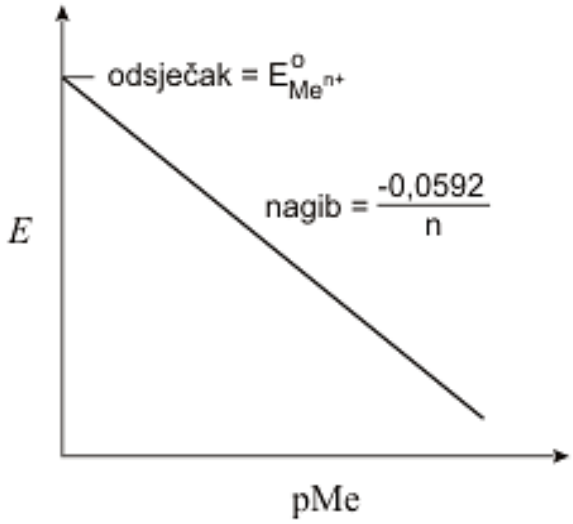
Potencijal elektrode se prikazuje Nernstovom jednadžbom:

$$E_{\mathrm{ind}} = E^\circ_{\frac{\mathrm{Ag^+}}{\mathrm{Ag(s)}}} + 0{,}0592 \log \frac{K^\circ_{\mathrm{sp}}}{a_{\mathrm{Cl^-}}}$$

odnosno

$$E_{\mathrm{ind}} = E^\circ_{\frac{\mathrm{AgCl}}{\mathrm{Ag(s)}}} - 0{,}0592 \log[\mathrm{Cl^-}] = 0{,}222 + 0{,}0592\mathrm{pCl}$$

Zaključujemo da srebrena žica u zasićenoj otopini srebrova klorida može poslužiti kao indikatorska elektroda II. reda. (*Slika 7.*)[5]



Slika 7. Linearna ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. Reda[7]

1.3.1.3. Elektrode III. reda

Elektrode III. reda su metalni elektrode čiji elektrodni potencijal nije funkcija koncentracije kationa metala od kojeg je elektroda sačinjena, već od nekog drugog kationa. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali je njegova koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona koja pak ovisi o koncentraciji drugog kationa. Tromost i nestabilnost su ključan nedostatak ovih elektroda, a posljedica su serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego se postigne stabilan potencijal. Živina elektroda se koristi kao elektroda trećeg reda, za mjerenje aktiviteta kationa koji s Y^{4-} anionom tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa.[7]

1.3.1.4. Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Inertna elektroda je naziv za metal koji sam ne sudjeluje te se ne miješa u redoks reakciju, ali služi kao nosač drugog elektronskog para. Standardni potencijal takvih elektroda je jako pozitivan te nakon uranjanja u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava. Najčešće se kao inertna elektroda koristi platina, ali i grafit jer je jeftin. Osim platine, kao inertne elektrode se koriste i zlato, paladij te ugljik koji također pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u kontaktu.[2]

Potencijal platinske elektrode uronjene u otopinu koja sadrži cerijeve(III) i cerijeve(IV) ione može se prikazati Nerstovim izrazom .[5]

$$E_{ind} = E^{\circ}_{\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

Pri potenciometrijskim mjerenjima ponašanje inertne metalne elektrode ovisi o stanju metalne površine, stoga ih kao i ostale metalne elektrode, prije upotrebe treba uvijek čistiti. Čišćenje se provodi kratkotrajnim umakanjem elektrode u nitratnu kiselinu, a

potom slijedi temeljito ispiranje sa destiliranom vodom. Inertne metalne elektrode čiste se i elektrolizom, pri čemu kroz metalnu elektrodu provodimo katodnu struju male jakosti.[5]

1.3.2. Membranske elektrode

Membranske elektrode imaju široku primjenu u potenciomettriji. Dizajnirane su na način da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste u potenciometrijskoj ćeliji. Razlika potencijala koja se javlja na dodirnoj površini otopina-elektroda posljedica je razlike u aktivitetu iona koji prelaze iz jedne u drugu fazu. Ako pretpostavimo da je uz pomoć idealne membrane ostvareno selektivno ponašanje granične površine, razlika potencijala na membrani (E_m) pri kojoj dolazi do uspostave dinamičke ravnoteže na graničnoj površini se može prikazati izrazom:[5]

$$E_{\mathrm{m}} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_{\mathrm{i}}}{a_{\mathrm{i,r}}}$$

Pri čemu a_i predstavlja aktivitete iona s jedne, a $a_{i,r}$ aktivitete iona s druge strane membrane.

Ako pretpostavimo da je $a_{i,r}$ konstantan, $E_m$se može prikazati na slijedeći način:

$$E_{\mathrm{m}} = K + \frac{RT}{z_{\mathrm{i}} F} \ln a_{\mathrm{i}}$$

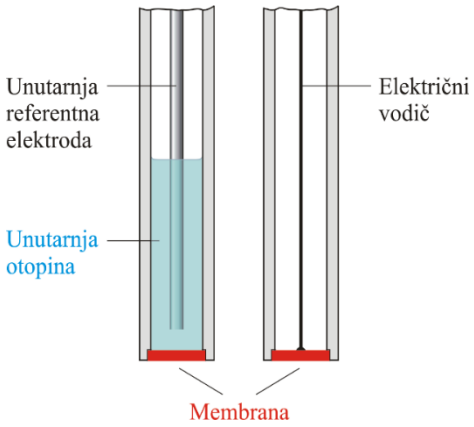
Navedeni izraz se prikazuje istom relacijom kao i za redoks sustav bez obzira što je način uspostavljanja potencijala različit.

Membranske elektode s obzirom na sastav dijelimo na:

- Elektrode s kristalnom membranom koje mogu imati **homogene i heterogene membrane**
- Elektrode s nekristalnom membranom: **staklene elektrode** te **elektrode sa mobilnim prenosiocem**

1.3.2.1. Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom (***Slika 8.***) dijelimo u dvije skupine: elektrode s kristalnom homogenom membranom te elektrode s kristalnom heterogenom membranom. Aktivna komponenta ovih membrana je teško topljiva sol metala, o čijoj konstanti produkta topljivosti ovisi selektivnost membrana. Ove elektrode su selektivne na ione prisutne u membrani te je potencijal ovih membranskih elektroda posljedica stanja ravnoteže zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane.[7]



Slika 8. Elektroda s kristalnom membranom[7]

Homogene membrane

Sadrže kristalnu supstancu spoja Ag_2S, homogene smjese spojeva AgI/Ag_2S ili mogu biti monokristalne pločice LaF_3. Uglavnom se membrane izrađuju od smjese dviju kristalnih tvari, od kojih je, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljve soli ili pak stabilne topljive komplekse. Membrana izrađena od Ag_2S selektivna je za ione Ag^+, Cl^-, I^-, Hg_2^{2+} te druge ione koji tvore teško topljive sulffide. U vodljivim membranama preko metalnog vodiča se izravno može uspostaviti električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane.[7]

Ionsko-selektivne elektrode s kristalnom membranom na bazi srebrovog sulfida i bakrovog(I)jodida, odnosno srebrovog sulfida i bakrovog (II) sulfida se koriste za

određivanje bakrovih(II) kationa u vodenim otopinama. Izrada ovih elektroda je poprilično jednostavna, prvo se istalože potrebene soli koji se zatim miješaju u željenom omjeru te prešaju u membranu. IstaloženIm solima se eventualno mogu dodati inaktivne komponente poput teflona, polietilena, polistirena ili polipropilena u prahu. Na tržištu se ove ionsko-selektivne elektrode uglavnom pojavljuju u kombiniranoj izvedbi. Uglavnom su svima lako dostupne te olaškavaju eksperimentalni i praktični rad jer se u istoj elektrodi nalaze i indikatorska i referentna elektroda.[5]

Heterogene membrane

Aktivna tvar kod ovih elektroda je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu, najčešće silikonskoj gumi ili polimernom materijalu na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana). Izrađuju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom ili nekim drugim nosivim materijalom. Nakon što se stvrdnu, membrane se zalijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Prije upotrebe se elektrode s heterogenom membranom moraju kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne. Preko unutrašnje elektrolitne otopine te referentne elektrode se ostvaruje električni kontakt ovih elektroda.[7]

1.3.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene vrste kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporzni filtar) ili neporozan (npr. staklo, PVC).[5]

Staklena elektroda

Staklena elektroda je najpoznatija i najčešće rabljena membranska elektroda. Selektivno djelovanje stakla prvi put je zapaženo 1905. godine, kada je utvrđeno da se između dviju otopina odvojenih tankom staklenom membranom pojavljuje razlika potencijala. Upravo ta razlika ovisi o razlici aktiviteta H^+ iona u membranom razdvojenim otopinama. Ovo zapažanje je dovelo do razvoja posebnih vrsta stakala, s

dobrim odzivom na H^+ ione odnosno dobrom selektivnošću. 1919. godine je proizvedena prva staklena elektroda selektivna na H^+ ione, iako intezivna primjena iste započinje tek oko 1930. godine, razvojem elektrometarskih pojačala s pomoću kojih se mjerio potencijal staklene elektrode.[2] Staklena elektroda (***Slika 9***.) se sastoji od elektrode Ag/AgCl u otopini klorovodične kiseline konstantnog pH smještene unutar posudice tankih staklenih stijenki. Radi mjerenja elektromotorne sile članka, staklena elektroda se pri određivanju pH vrijednosti povezuje s nekom referentnom elektrodom.[5]

Shematski prikaz ovog članka:[5]

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

gdje a_1 predstavlja nepoznat aktivitet vanjske otopine, dok je a_2 poznat aktivitet unutrašnje otopine

Membrane staklenih elektroda se izrađuju od stakla specijalnog kemijskog sastava, pouzdane su do pH=12, a one od litijevog stakla i iznad pH=12. Elektrode od suhog stakla se prije mjerenja moraju umočiti u vodu jer na njih pH ne utječe. Zbog velikog otpora, prilikom rada sa staklenim elektrodama potrebno je koristiti vrlo osjetljive instrumente-pH-metre.

Vodljivost u hidratiziranoj staklenoj elektrodi posljedica je gibanja Na^+ i H^+ iona.

Natrijevi ioni su nosioci naboja u suhoj unutrašnjosti membrani, a protoni se gibaju u sloju gela. Kroz sloj otopina-gel vodljivost teče prema slijedećim reakcijama:

$$H^+ + St^- \rightleftarrows H^+St^- \quad (1)$$

otopina 1 staklo 1 staklo 1

odnosno,

$$H^+St^- \rightleftarrows H^+ + St^- \quad (2)$$

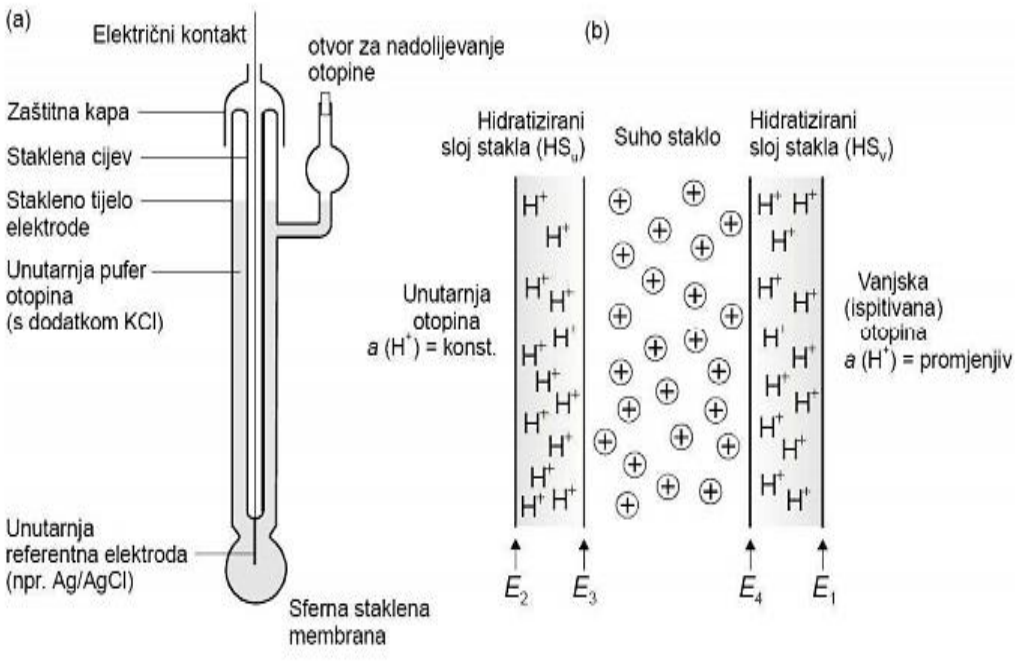
staklo 2 otopina 2 staklo 2

oznaka (1) predstavlja granicu faza između stakla i otopine analita, a oznaka (2) granicu faza između unutrašnje otopine i stakla. Koncentracija vodikovih iona s obje strane membrane ključan je faktor koji određuje položaje gore dviju navedenih ravnoteža.

Kada dođe do razlike u tim položajima, površina na kojoj je stupanj disocijacije veći postaje negativna u odnosu na drugu površinu. Pri tom se na membrani stvara granični potencijal (E_b), koji ovisi o odnosu koncentracija vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane te predstavlja razliku potencijala E_1 i E_2 koji nastaju na granici faze gel-otopina.[5]

Granični potencijal se može prikazati izrazom:

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



Slika 9. *Staklena elektroda (a) i presjek kroz staklenu membranu (b)*[12]

Elektrode s mobilnim prenosiocem

Elektrode s mobilnim prenosiocem ili elektrode s tekućom membranom dijelimo u 3 skupine:[7]

- Membrane kojima je aktivna tvar pozitivno nabijeni mobilni prenosilac (npr. kvaterna amonijeva sol) otopljenu u prikladnom otopalu. Promjena aktiviteta aniona utječe na selektivnost ovih membrana.

- Membrane kojima je aktivna tvar negativno nabijeni mobilni prenosilac (npr. $(RO)_2PO^-$ ili tetra-p-klorfenilborat) otopljen u organskom otapalu. Osjetljive su na prormjene aktiviteta kationa.
- Membrane kojima je aktivna tvar nenabijeni mobilni prernosilac otopljen u prikladnom otopalu (npr. antibiotik valinomicin u difenil-eteru koji gradi kompleks s K^+ ili visoko selektivni ligand za Ca^{2+} otopljen u nitrofenil-oktil eteru). Promjena aktiviteta kationa utječe na selektivnost ovih membrana.

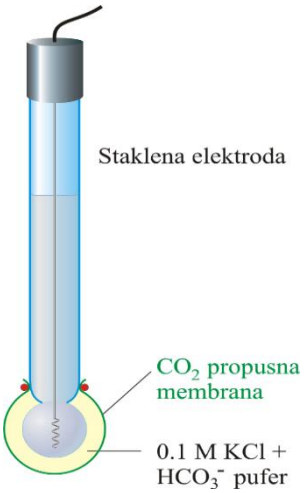
1.3.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine sastavni su dio specijalnih ionsko-selektivnih elektroda. Elektrode za plinove i biosenzori su glavni predstavnici ovih elektroda.[7,10]

Elektrode za plinove

Ove elektrode se koriste za određivanje koncentracije otopljenih plinova poput NH_3, CO_2, SO_2, NO_2, HF, H_2S i HCN. u vodenim otopinama, ali i za određivanje parcijalnog tlaka plina u plinskim smjesama. Rad ovih elektroda se temelji na reakcij plinova s vodom.[2]

Ove elektrode se sastoje od dviju membrana: hidrofobne, za plin propusne membrane te membrane za selektivne ione. Između njih se nalazi tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj, pri interakcij s određenim plinom dolazi do stvaranja iona koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode je razmjeran parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku.[7]



Slika 10. Prikaz elektrode za plinove[7]

Enzimske elektrode (biosenzori)

Prva enzimska elektroda je bila elektroda za mjerenje koncentracije uree. Temelji se na reakciji uree s vodom pod utjecajem enzima ureaze:[7]

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

Princip rada ovih elektroda zasniva se na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Materijal u kojem je enzim imobiliziran ispunjava prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme. Prilikom difundiranja određene molekulske vrste u taj prostor, dolazi do katalitičkog djelovanja enzima te nastaje produkt na koji je indikatorska elktroda selektivno osjetljiva.[7]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Pribor i reagensi

Pribor korišten tijekom provedbe eksperimentalnog rada:

- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Milivoltmetar, Mettler Toledo Seven Exellence, SAD
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 30001, Njemačka
- Mikropipete, DLAB (1000-5000) µL
- Analitička vaga, Mettler AT 261 (±0,1mg), Švicarska
- Brus papir
- pH-metar, Metrohm 827, Njemačka
- Laboratrorijske čaše, odmjerne tikvice, lijevci, stakleni štapići

Reagensi i otapala korišteni tijekom provedbe eksperimentalnog rada:

- Željezov(III) nitrat nonanhidrat - $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, BDH Prolabo, UK
- Željezov(III) fosfat - $Fe(PO_4)_3$
- Srebrov sulfid - Ag_2S
- Politetrafluoretilen – PTFE, Alfa Aesar GmbH&Co KG, Njemačka
- 65%-tna dušična kiselina -HNO_3, Suprapur, Njemačka
- Ultračista voda

2.2. Priprava otopina

Priprava pufera HNO_3 pH=1 i pH=1,5

Mikropipetom je uzeta približna vrijednost volumena HNO_3 i dodana u 1L destilirane vode. Uz pomoć pH-metra prati se promjena pH vrijednosti te dodaje HNO_3 sve dok se ne postigne pH=1 odnosno pH=1,5.

Priprava 0,01 mol L^{-1} otopine $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ u pH=1 i pH=1,5

PRORAČUN:

c ($Fe(NO_3)_3$) = $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}

V = 250 mL = 0,25 L

M ($Fe(NO_3)_3$) = 404,0 g $mol\ L^{-1}$

---

m ($Fe(NO_3)_3$) = ?

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

$$m = c \cdot V \cdot M$$

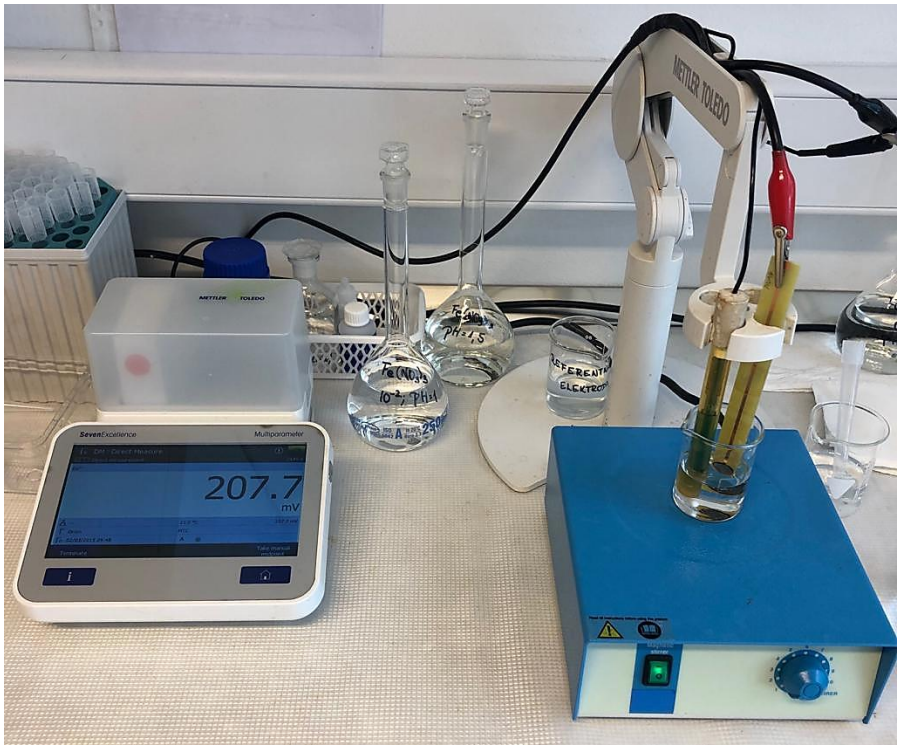
m ($Fe(NO_3)_3$) = $c \cdot V \cdot M$ = $1 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} · 0,25 L · 404 g mol^{-1}

m ($Fe(NO_3)_3$) = 1,01 g

Teorijski izračunata masa 0,01 M $Fe(NO_3)_3$ koja iznosi 1,01 g izvagana je na analitičkoj vagi te potom otopljena u prethodno pripravljenoj količini pufera HNO_3 (pH=1 i pH=1,5).

2.3. Postupak rada

Provedeno je ispitivanje 6 različitih membrana od kojih svaka u svom sastavu sadrži $FePO_4$: Ag_2S : PTFE u omjeru 1 : 1 : 2. Membrane su dobivene miješanjem $FePO_4$, Ag_2S i PTFE uz dodatak 0,25%, 0,5% te 1% nanočestica aluminijeva oksihidroksida za membrane PNA4, PNA5 i PNA6 te uz dodatak 0,5%, 1% te 1,5% nanočestica cinkova oksida za membrane PNZ1, PNZ2 i PNZ3. Nakon miješanja membrane su prešane 2h pod pritiskom od 5 t nakon čega su ispolirane i stavljene u tijelo indikatorske elektrode. Mjerenja potencijala se provode uz pomoć aparature (*Slika 11.*) u elektrokemijskoj ćeliji ispunjenoj sa 30 ml otopine $Fe(NO_3)_3$ u koju su uronjene referentna te indikatorska elektroda spojene na milivoltmetar. Otopina se miješa uz pomoć elektromagnetske miješalice. Metodom slijednog razrijeđenja, otopina se razrijeđuje na upola manju koncentraciju. Mikropipetom se uzima 15 mL otopine $Fe(NO_3)_3$ i odvaja u otpad te dodaje 15 mL pufera HNO_3 pH=1 ili pH=1,5, pri čemu ukupni volumen otopine ostaje konstantan. Nakon svakog razrijeđenja očitava se potencijal, sve do trenutka dok se vrijednosti potencijala ne ustale, odnosno dok razlika potencijala između dviju vrijednosti ne iznosi jedan ili manje od jedan milivolt.



Slika 11. Aparatura za potenciometrijsko mjerenje

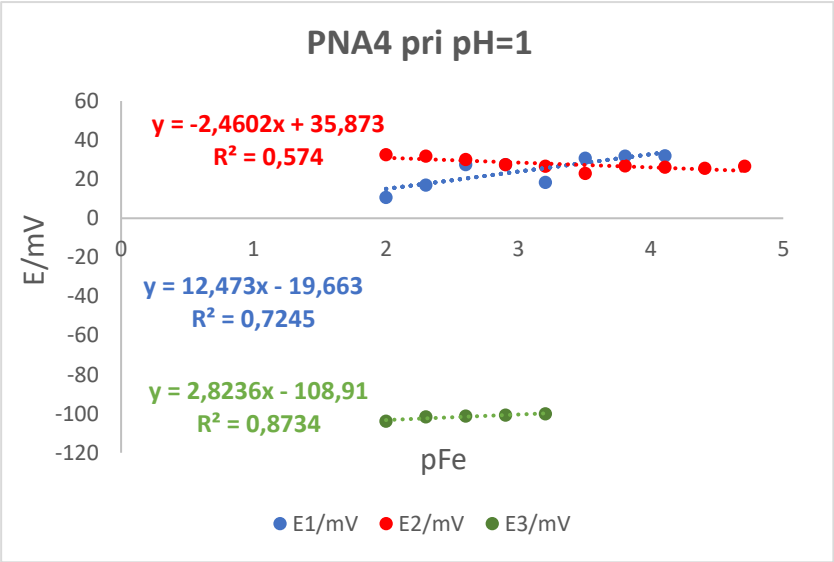
2.4. Rezultati

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNA4** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1**.

a) Prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III. mjerenje potencijala-E3)

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	10,6	32,5	-103,9
0,005	2,30103	16,9	31,8	-101,7
0,0025	2,60206	27,4	30	-101,3
0,00125	2,90309	27,4	27,4	-100,8
0,00063	3,20412	18,3	26,6	-100,1
0,00031	3,50515	30,7	22,9	/
0,00016	3,80618	31,8	26,8	/
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	31,9	26,1	/
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	/	25,5	/
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	/	26,6	/

Tablica 1. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA4 na Fe^{3+} katione pri pH=1 prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III.mjerenje potencijala E3)

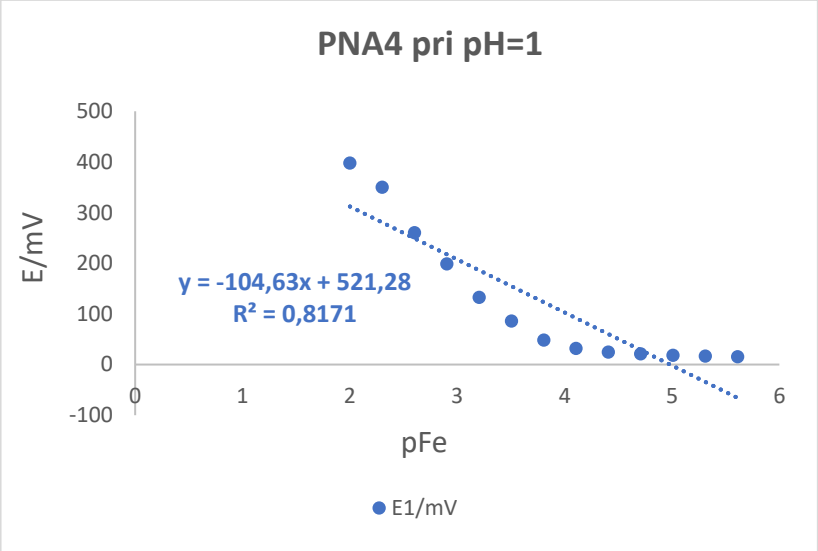


Slika 12. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA4 na Fe^{3+} katione pri pH=1 prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III. mjerenje potencijala-E3)

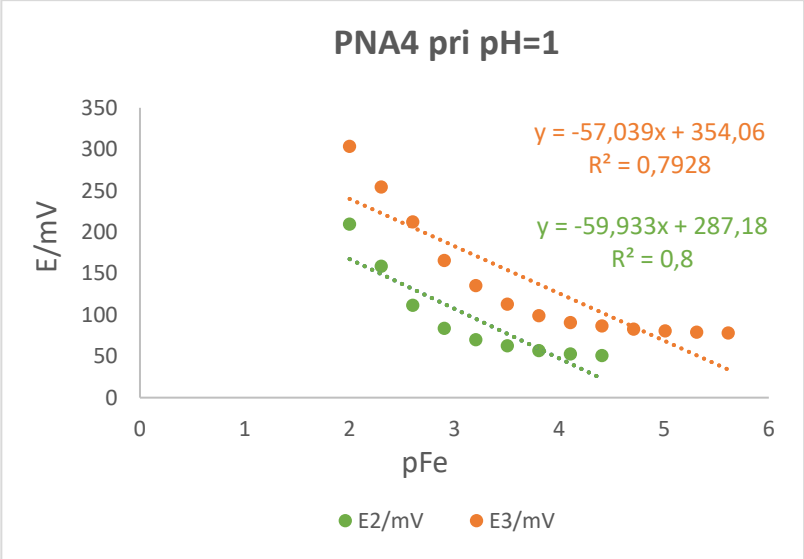
b) Nakon ponovnog poliranja

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	397,7	315,4	303,5
0,005	2,30103	349,8	266,8	254,4
0,0025	2,60206	260,2	209,4	212,2
0,00125	2,90309	198,5	158,7	165,7
0,00063	3,20412	132,6	111,5	135,3
0,00031	3,50515	85,7	83,7	112,9
0,00016	3,80618	48,1	70	99
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	31,7	62,6	86,5
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	24,3	56,8	82,7
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	20,8	52,7	80,5
$9,76 \cdot 10^{-6}$	5,0103	18,2	50,9	79
$4,88 \cdot 10^{-6}$	5,31133	16,4	50,1	78,1
$2,44 \cdot 10^{-6}$	5,61236	15,4	/	/

Tablica 2. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA4 na Fe^{3+} katione pri pH=1 nakon ponovnog poliranja



Slika 13. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA4 na Fe^{3+} katione pri pH=1 za I. mjerenje potencijala (E1) nakon ponovnog poliranja

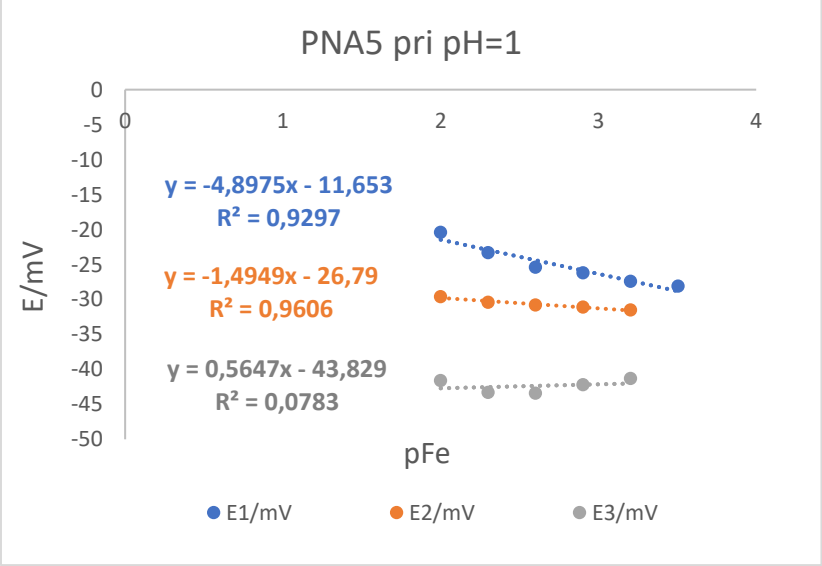


Slika 14. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1 nakon ponovnog p za II.i III. mjerenje potencijala (E2 i E3)

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNA5** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1**.
    a) Prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III. mjerenje potencijala-E3)

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	-20,4	-29,6	-41,6
0,005	2,30103	-23,3	-30,4	-43,3
0,0025	2,60206	-25,4	-30,8	-43,4
0,00125	2,90309	-26,2	-31,1	-42,2
0,00063	3,20412	-27,4	-31,5	-41,3
0,00031	3,50515	-28,1	/	/

Tablica 3. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA4 na Fe^{3+} katione pri pH=1 prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III.mjerenje potencijala E3)

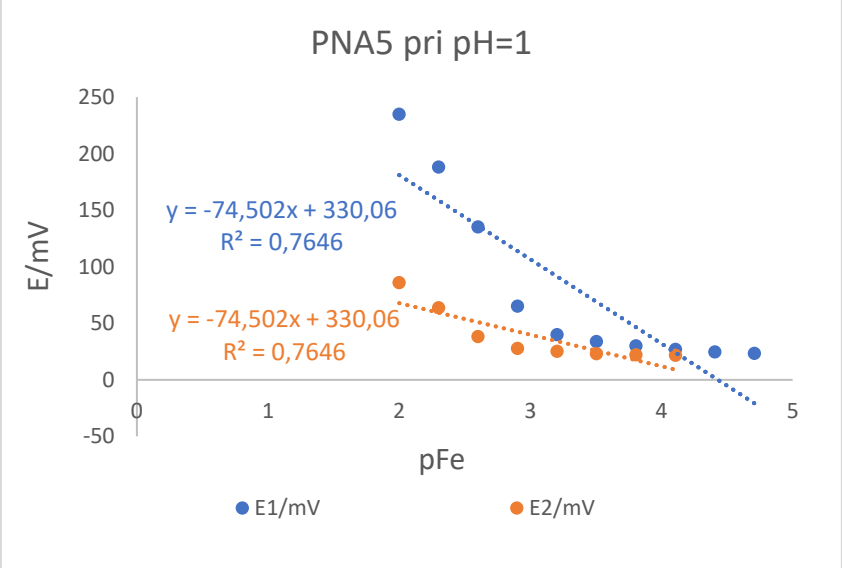


Slika 15. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA5 na Fe^{3+} katione pri pH=1 prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III.mjerenje potencijala E3)

b) Nakon ponovnog poliranja

$c(Fe^{3+})/molL^{-1}$	pFe	E1/mV	E2/mV
0,01	2	-234,8	85,9
0,005	2,30103	188,1	63,6
0,0025	2,60206	135,1	38,1
0,00125	2,90309	65	27,7
0,00063	3,20412	39,8	25,1
0,00031	3,50515	33,8	23
0,00016	3,80618	30	22,1
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	26,8	21,6
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	24,6	/
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	23,3	/
$9,76 \cdot 10^{-6}$	5,0103	22,8	/

Tablica 4. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA5 na Fe^{3+} katione pri pH=1 nakon ponovnog poliranja



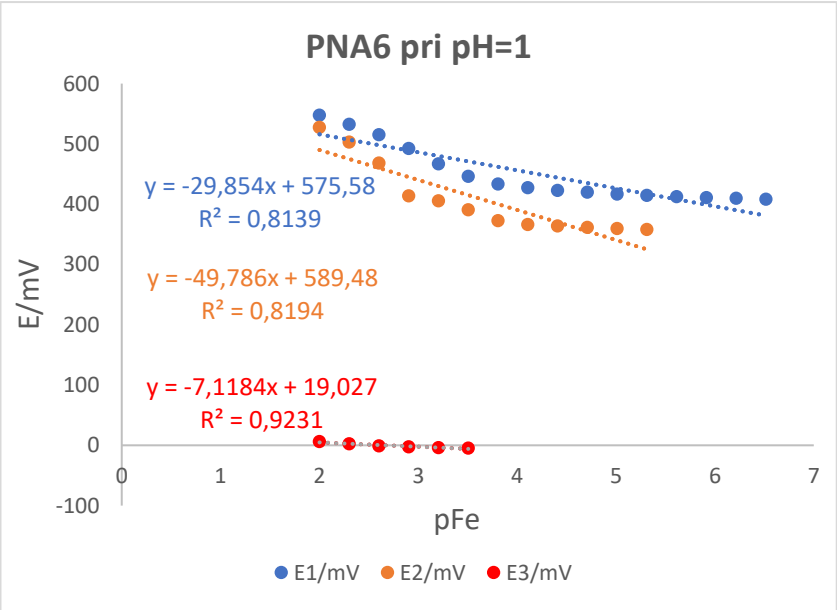
Slika 16. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA5 na Fe^{3+} katione pri pH=1 nakon ponovno poliranja

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNA6** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1**.

    a) Prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III. mjerenje potencijala-E3)

c(Fe^{3+}) /molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	547,5	527,3	6,2
005	2,30103	532,4	503	2,5
0,0025	2,60206	515,1	468,2	-1
0,00125	2,90309	492,3	413,7	-2,6
0,00063	3,20412	466,8	405,4	-3,8
0,00031	3,50515	446,2	390,6	-4,7
0,00016	3,80618	433,4	372,5	/
$7,81\cdot10^{-5}$	4,10721	427,3	366,2	/
$3,91\cdot10^{-5}$	4,40824	422,6	363,9	/
$1,95\cdot10^{-5}$	4,70927	419,7	361,4	/
$9,76\cdot10^{-6}$	5,0103	416,6	359,6	/
$4,88\cdot10^{-6}$	5,31133	414,4	357,9	/
$2,44\cdot10^{-6}$	5,61236	412,5	/	/
$1,22\cdot10^{-6}$	5,91339	410,9	/	/
$6,10\cdot10^{-6}$	6,21442	409,7	/	/

Tablica 5. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA6 na Fe^{3+} katione pri pH=1 prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III.mjerenje potencijala E3)



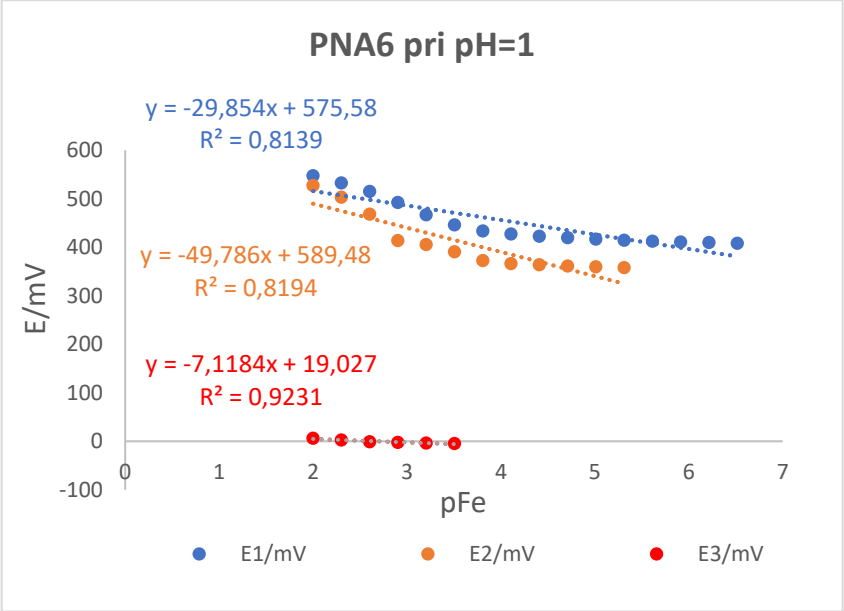
Slika 17. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA6 na Fe^{3+} katione pri pH=1 prije kondicioniranja (I. i II. mjerenje potencijala ; E1 i E2) te nakon kondicioniranja (III.mjerenje potencijala E3)

a) Nakon ponovnog poliranja

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**
0,01	2	438,1
005	2,30103	383,1
0,0025	2,60206	212,4
0,00125	2,90309	164,6
0,00063	3,20412	133,8
0,00031	3,50515	117,8
0,00016	3,80618	108,4
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	104,8
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	102,6
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	100,4
$9,76 \cdot 10^{-6}$	5,0103	98,9

$4{,}88 \cdot 10^{-6}$	5,31133	98,2

Tablica 6. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA6 na Fe^{3+} katione pri pH=1 nakon ponovnog poliranja

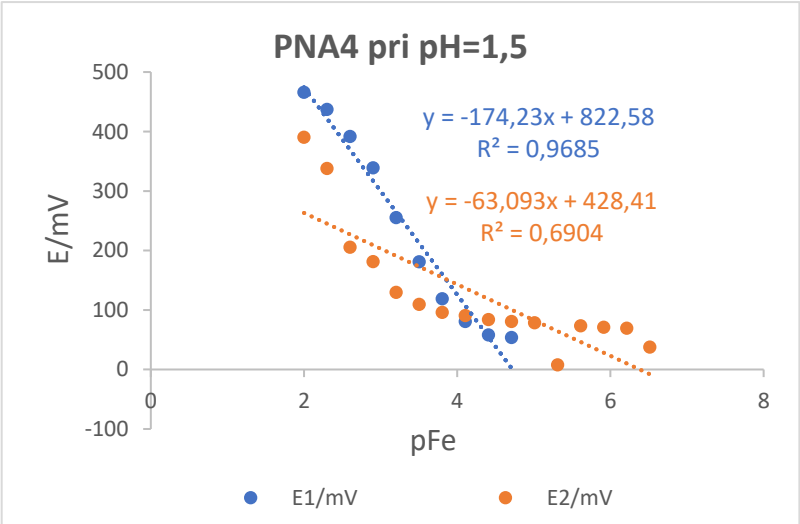


Slika 18. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA6 na Fe^{3+} katione pri pH=1 nakon ponovnog poliranja

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNA4** na katione u otopini $Fe(NO_3)$ pri **pH=1,5**

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**
0,01	2	465,9	426,2
005	2,30103	437,2	390,3
0,0025	2,60206	391,7	337,7
0,00125	2,90309	339	205,3
0,00063	3,20412	255,2	181,2
0,00031	3,50515	181	129,5
0,00016	3,80618	118,9	109,4
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	80,5	96
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	58	90,4
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	53,8	83,9
$9,76 \cdot 10^{-6}$	5,0103	51,4	80,7
$4,89 \cdot 10^{-6}$	5,31133	50	78,5
$2,44 \cdot 10^{-6}$	5,61236	/	74,6
$1,22 \cdot 10^{-6}$	5,91339	/	73,2
$6,10 \cdot 10^{-7}$	6,21442	/	70,8
$3,05 \cdot 10^{-7}$	6,51545	/	69,2
$1,52 \cdot 10^{-7}$	6,8181	/	37,5
$7,6 \cdot 10^{-8}$	7,1192	/	66,8

Tablica 7. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA4 na Fe^{3+} katione pri **pH=1,5**

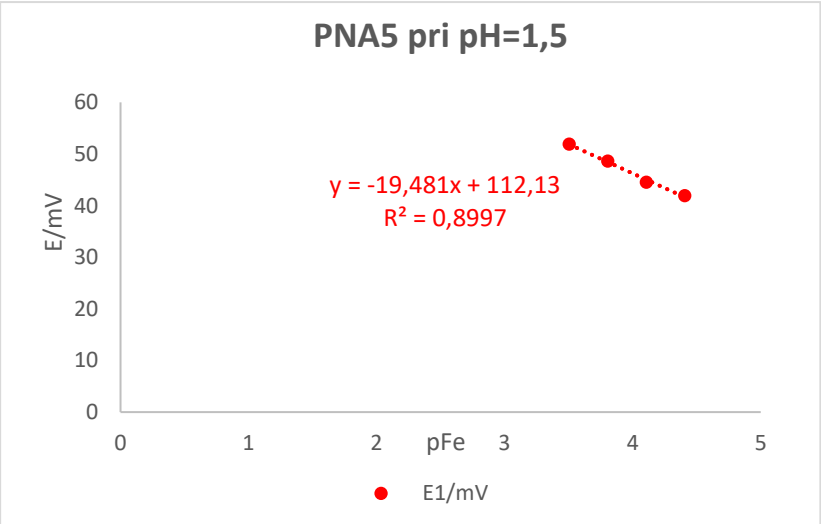


Slika 19. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA4 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNA5** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1,5**

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**
0,01	2	187,1
0,05	2,30103	112,6
0,0025	2,60206	80,3
0,00125	2,90309	64,8
0,00063	3,20412	57
0,00031	3,50515	51
0,00016	3,80618	48,6
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	44,5
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	41,9
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	39,4

Tablica 8. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA5 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5

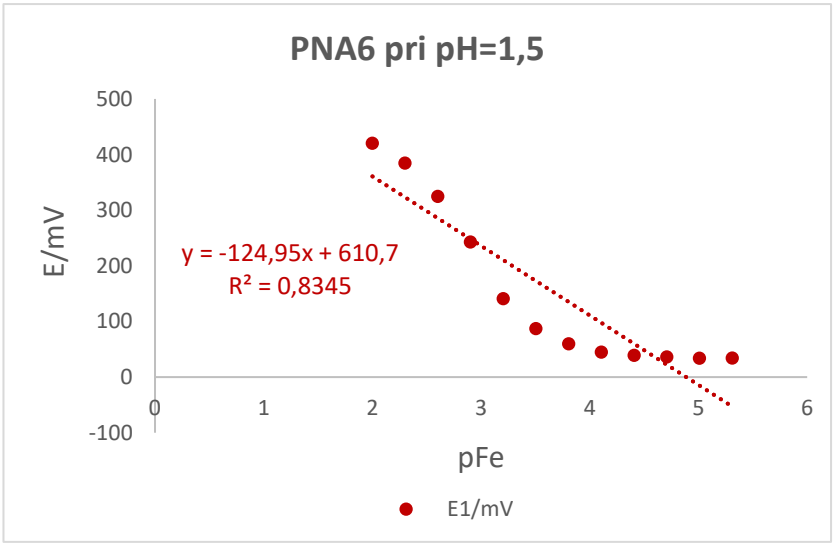


Slika 20. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA5 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNA6** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1,5** nakon kondicioniranja i ponovnog poliranja.

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**
0,01	2	420,2
0,05	2,30103	384,5
0,0025	2,60206	324,6
0,00125	2,90309	242,6
0,00063	3,20412	140,9
0,00031	3,50515	86,9
0,00016	3,80618	59,7
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	44,6
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	39
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	36
$9,76 \cdot 10^{-6}$	5,0103	33,9
$4,88 \cdot 10^{-6}$	5,31133	34

Tablica 9. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNA6 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5 nakon kondicioniranja i ponovnog poliranja

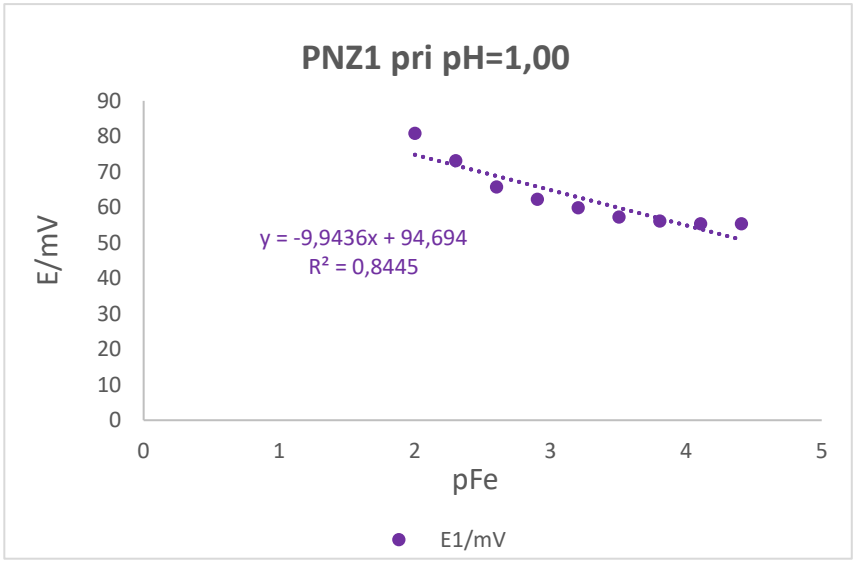


Slika 21. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNA6 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5 nakon kondicioniranja i ponovnog poliranja

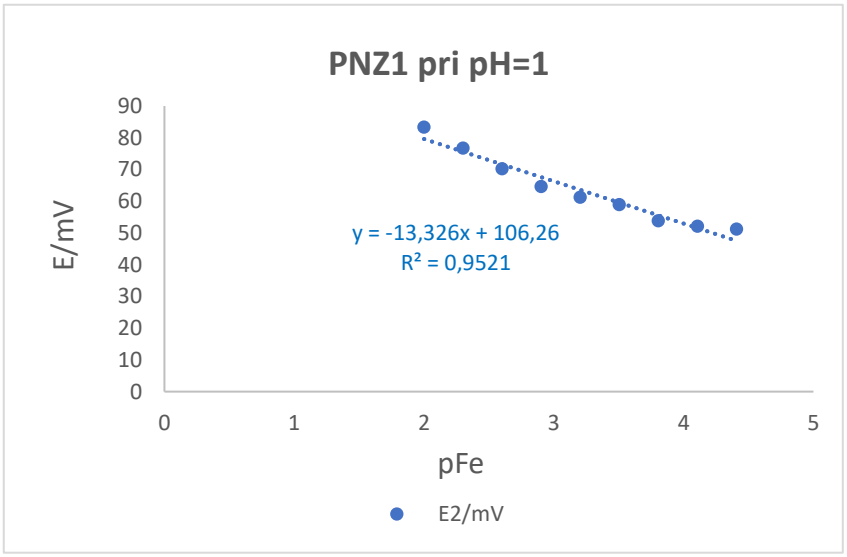
- Rezultati testiranja odziva membrane **PNZ1** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1**.

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	89,7	83,3	79,6
0,005	2,30103	80,8	76,7	74,4
0,0025	2,60206	73,1	70,2	66,6
0,00125	2,90309	65,7	64,6	61,8
0,00063	3,20412	62,2	61,2	58,7
0,00031	3,50515	59,8	58,9	56,7
0,00016	3,80618	57,2	53,8	55,3
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	56,1	52,1	54
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	55,3	51,2	53,2
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	54,6	/	/

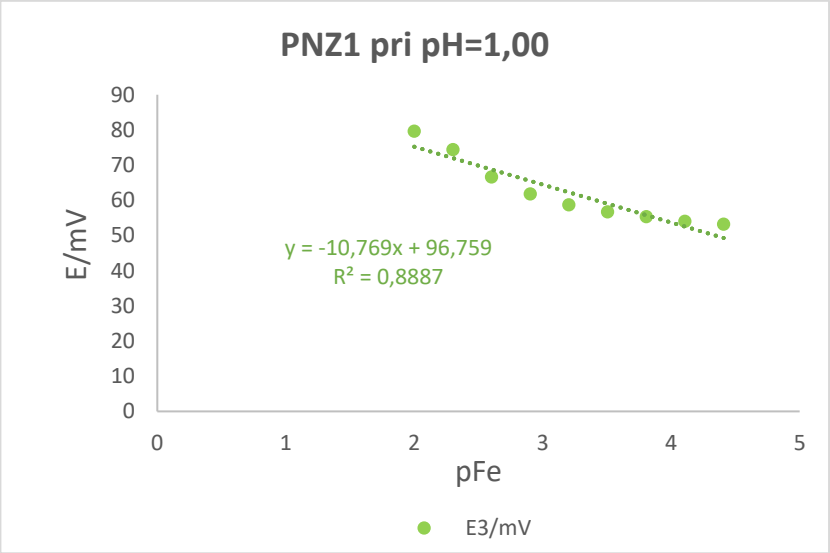
Tablica 10. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1



Slika 22. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1 za I. mjerenje potencijala (E1)



Slika 23. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1 za II. mjerenje potencijala (E2)

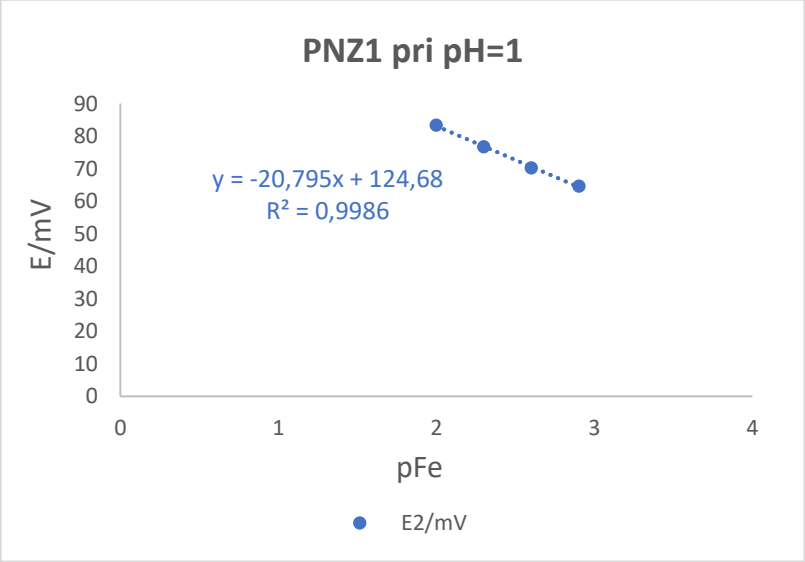


Slika 24. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1 za III. mjerenje potencijala (E3)

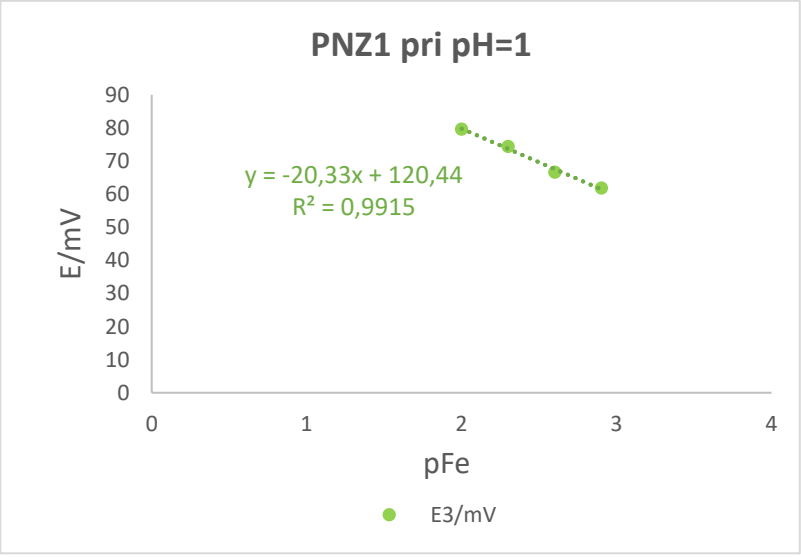
- Rezultati testiranja odziva membrane **PNZ1** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1** u suženom koncentracijskom području.

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	83,3	79,6
0,005	2,30103	76,7	74,4
0,0025	2,60206	70,2	66,6
0,00125	2,90309	64,6	61,8

Tablica 11. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1 u području koncentracije (10^{-2} do $1{,}25 \cdot 10^{-4}$) mol L^{-1} za II. i III. mjerenje potencijala (E2 i E3)



Slika 25. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1 u u području koncentracije (10^{-2} do $1{,}25 \cdot 10^{-4}$) mol L^{-1} za II. mjerenje potencijala (E2)

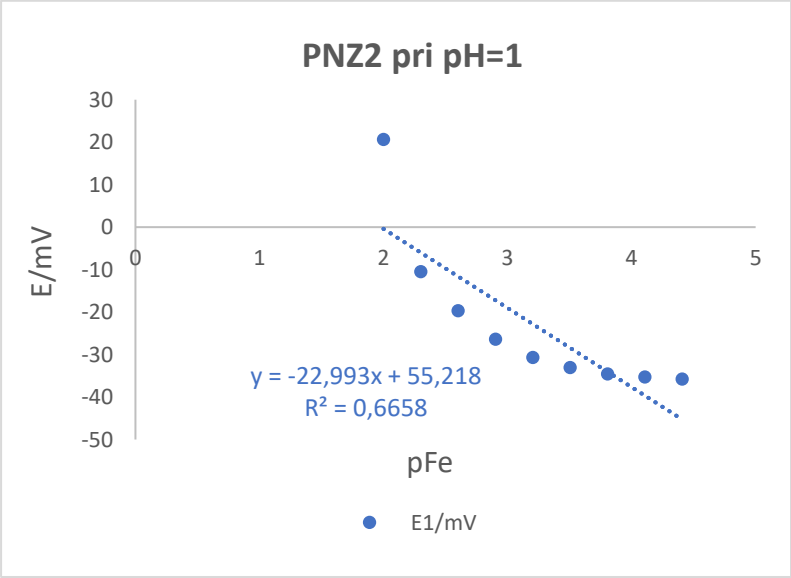


Slika 26. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1 u u području koncentracije (10^{-2} do $1{,}25 \cdot 10^{-4}$) mol L^{-1} za III. mjerenje potencijala (E3)

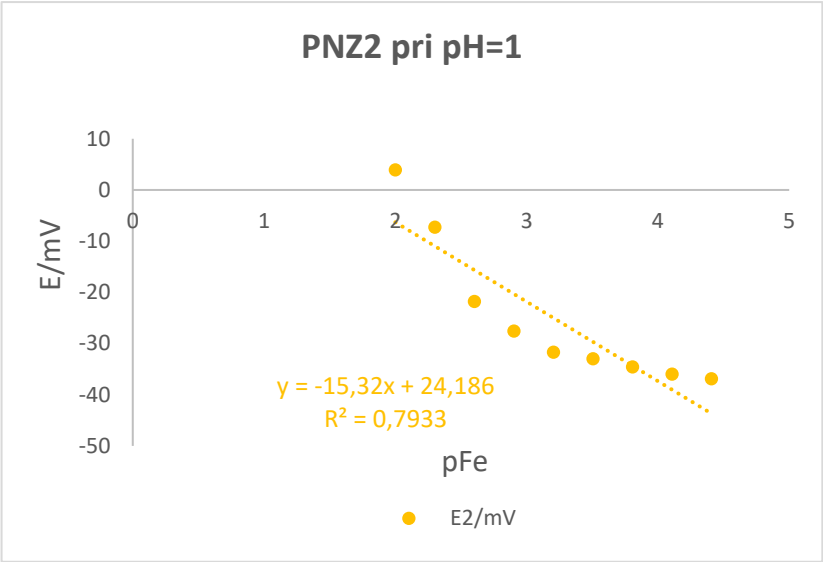
- Rezultati testiranja odziva membrane **PNZ2** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1.**

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	20,6	3,9	11,8
0,005	2,30103	-10,5	-7,3	-8,4
0,0025	2,60206	-19,7	-21,8	-21,8
0,00125	2,90309	-26,4	-31,7	-28,3
0,00063	3,20412	-30,7	-33	-33,1
0,00031	3,50515	-33,1	-34,6	-36,3
0,00016	3,80618	-34,6	-36	-37,8
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	-35,3	-36,9	-38,4
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	-35,8	/	/
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	/	/	/

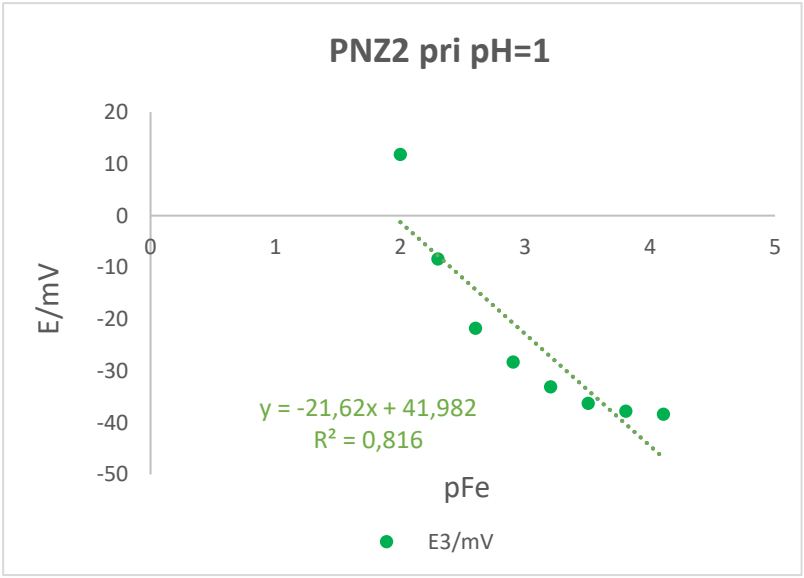
Tablica 12. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNZ2 na Fe^{3+} katione pri pH=1



Slika 27. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ2 na Fe^{3+} katione pri pH=1 za I. mjerenje potencijala (E1)



Slika 28. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ2 na Fe^{3+} katione pri pH=1 za II. mjerenje potencijala (E2)

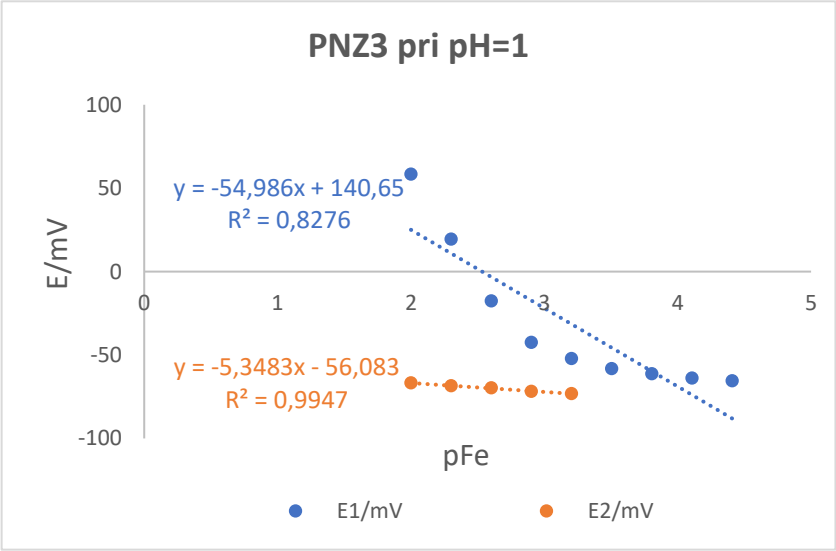


Slika 29. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ2 na Fe^{3+} katione pri pH=1 za III. mjerenje potencijala (E3)

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNZ3** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1.**

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**
0,01	2	58,3	-66,8
0,005	2,30103	19,4	-68,5
0,0025	2,60206	-17,6	-69,7
0,00125	2,90309	-42,5	-71,8
0,00063	3,20412	-52,2	-73,2
0,00031	3,50515	-58,2	/
0,00016	3,80618	-61,3	/
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	-63,9	/
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	-65,5	/

Tablica 13. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNZ3 na Fe^{3+} katione pri pH=**1**

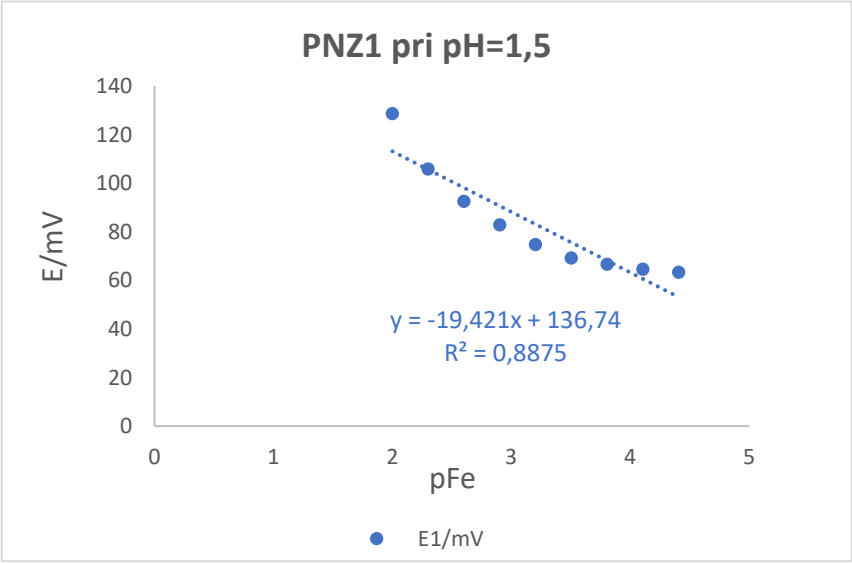


Slika 30. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ3 na Fe^{3+} katione pri pH=1

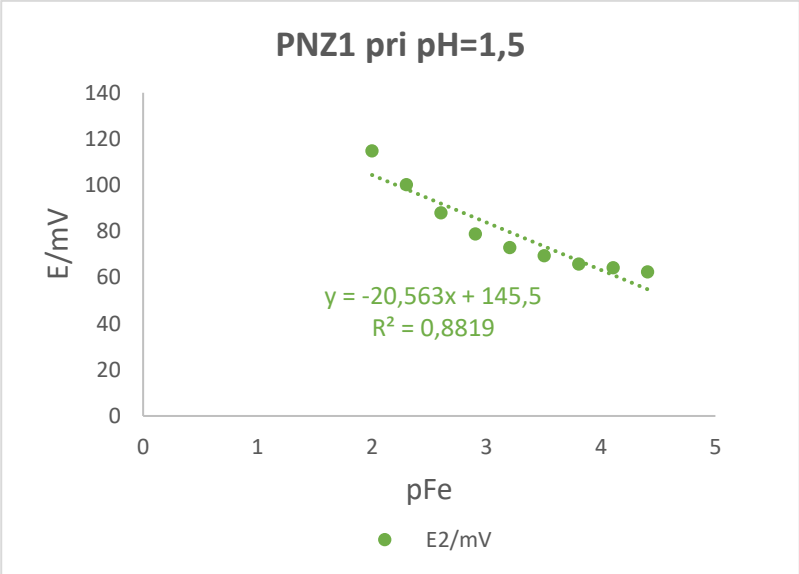
- Rezultati testiranja odziva membrane **PNZ1** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1,5**

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	128,6	114,8	113,4
005	2,30103	105,8	100,2	96,6
0,0025	2,60206	92,5	88	84,1
0,00125	2,90309	82,8	78,8	75,9
0,00063	3,20412	74,7	72,9	68,4
0,00031	3,50515	69,2	69,4	64,7
0,000156	3,80618	66,6	65,8	61,9
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	64,6	64,2	59,5
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	63,3	62,4	57,7
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	/	/	56,3

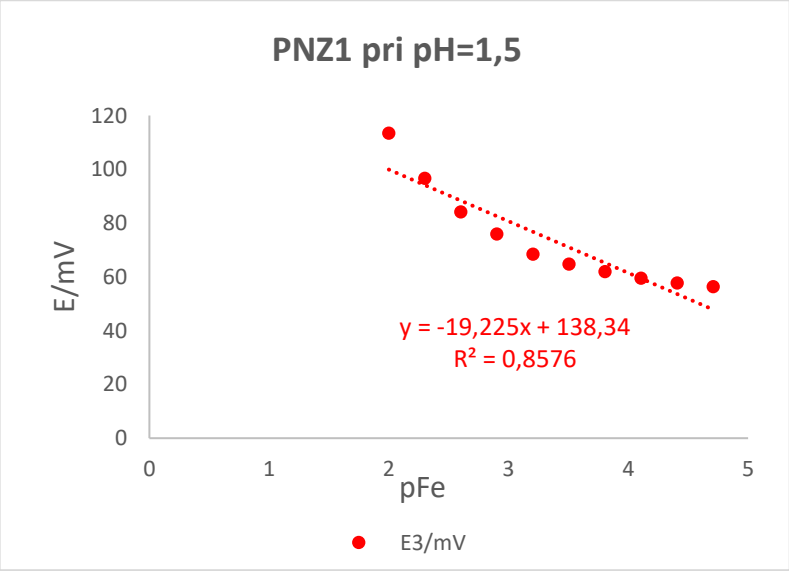
Tablica 14. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5



Slika 31. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5 za I. mjerenje potencijala (E1)



Slika 32. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5 za II. mjerenje potencijala (E2)

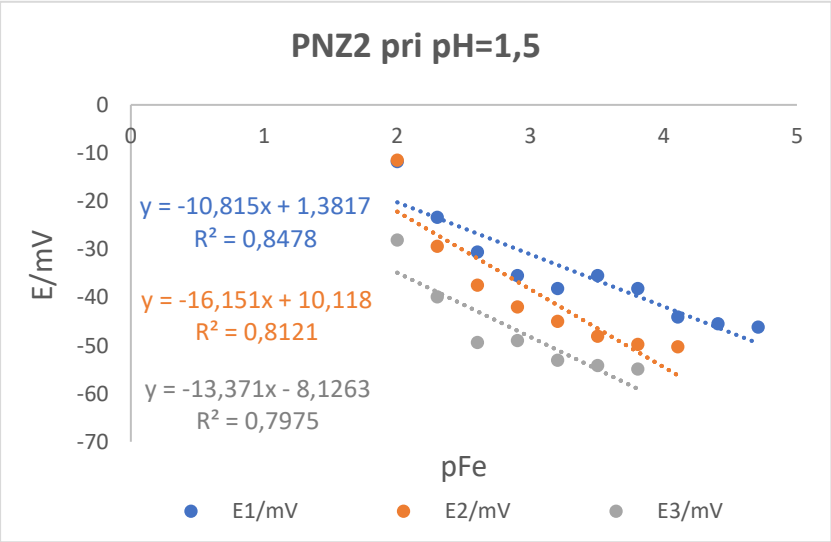


Slika 33. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ1 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5 za III. mjerenje potencijala (E3)

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNZ2** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)_3$ pri **pH=1,5**

c(Fe^{3+})/molL^{-1}	**pFe**	**E1/mV**	**E2/mV**	**E3/mV**
0,01	2	8,7	5,7	-7
005	2,30103	-11,8	-11,5	-28,1
0,0025	2,60206	-23,4	-29,4	-39,9
0,00125	2,90309	-30,6	-37,5	-49,4
0,00063	3,20412	-35,5	-42	-49
0,00031	3,50515	-38,2	-45	-53,1
1,6·10-4	3,80618	-35,5	-48,1	-54,2
$7,81 \cdot 10^{-5}$	4,10721	-38,2	-49,8	-54,9
$3,91 \cdot 10^{-5}$	4,40824	-44,1	-50	/
$1,95 \cdot 10^{-5}$	4,70927	-45,5	/	/
$9,76 \cdot 10^{-6}$	5,0103	-46,2	/	/

Tablica 15. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNZ2 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5

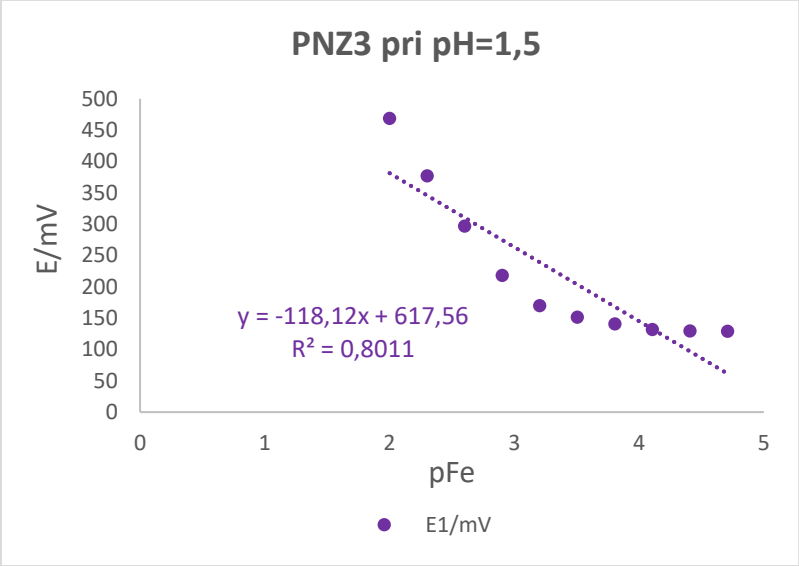


Slika 34. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ2 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5

- Rezultati testiranja odziva membrane **PNZ3** na Fe^{3+} katione u otopini $Fe(NO_3)$ pri **pH=1,5**

$\mathbf{c(Fe^{3+})\ /molL^{-1}}$	**pFe**	**E1/mV**
0,01	2	468,8
005	2,30103	377
0,0025	2,60206	296,9
0,00125	2,90309	218,2
0,00063	3,20412	169,8
0,00031	3,50515	151,4
0,00016	3,80618	140,7
$7{,}81\cdot10^{-5}$	4,10721	131,9
$3{,}91\cdot10^{-5}$	4,40824	129,6
$1{,}95\cdot10^{-5}$	4,70927	128,9

Tablica 16. Izmjereni potencijal testiranja odziva membrane PNZ3 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5



Slika 35. Grafički prikaz testiranja odziva membrane PNZ3 na Fe^{3+} katione pri pH=1,5

3. RASPRAVA

Zbog svoje ekonomičnosti, jednostavnosti, osjetljivosti, kao i širokog mjernog područja s brzim odzivom na ione analita, ionsko-selektivne elektrode mnogim znanstvenicima predstavljaju izazov. Zamijenjujući skuplje metode poput kromatografije, plazma-masene spektrometrije, voltametrije i drugih, ionsko-selektivne elektrode kao senzori temeljeni na potenciometrijskim mjerenjima se u analitičkoj kemiji sve više upotrebljavaju. U ovom radu je opisan razvoj ionsko-selektivnih elektroda kao i ispitivanje odziva istih na Fe^{3+} katione u otopini željezova(III) nitrata pri pH=1 i pH=1,5 uz pufer nitratnu kiselinu. Ovim ispitivanjem predstavljeno je novo tijelo ionsko-selektivnih elektroda, koje se u odnosu na prijašnje minijaturiziralo. Provedeno je testiranje 6 različitih membrana, od kojih svaka u svom sastavu sadrži $FePO_4$, Ag_2S i politetrafluoretilen u omjeru 1 : 1 : 2 uz dodatak 0,25%, 0,5% te 1% nanočestica aluminijeva oksihidroksioksida za membrane PNA4, PNA5 i PNA6 te uz dodatak 0,5%, 1% te 1,5% nanočestica cinkova oksida za membrane PNZ1, PNZ2 i PNZ3. Membrana PNA4, kao i membrane PNA5 i PNA6 pri pH=1 ne pokazuju prihvatljiv odziv na Fe^{3+} katione, odnosno odziv koji pokazuju ne odgovara zahtjevima Nernstove jednadžbe. Bez obzira što su membrane PNA5 i PNA6 kondicionirane te što je membrana PNA6 ponovno polirana, faktori korelacije kao i nagib odstupaju od Nernstove jednadžbe i stoga takvi senzori nisu pogodni za korištenje. Iste membrane ponovno su testirane pri pH=1,5, no rezultati nažalost, opet nisu zadovoljavajući. Membrane pokazuju neprihvatljiv odziv na Fe^{3+} katione. Za razliku od membrana PNA4 i PNA6, membrana PNA5 nakon kondicioniranja i ponovnog poliranja pokazuje gotovo idealan nagib koji je u skladu s Nernstovom jednadžbom (-19,48), ali uz nezadovoljavajući faktor korelacije (0,899) koji je posljedica ionske jakosti otopine. Iz tog razloga bi trebalo dodati kalijev ili natrijev nitrat kako bi se stabilizirala ionska jakost otopine, a samim tim postigli i bolji zadovoljavajući rezultati. S druge strane, membrane PNZ1, PNZ2 i PNZ3 pri pH=1 također ne pokazuju odziv na Fe^{3+} katione koji odgovara zahtjevima Nernstove jednadžbe. Iako membrane PNZ1 i PNZ2 pri pH=1 za sva mjerenja potencijala pokazuju nagib koji je u skladu s Nernstovim, faktori korelacije ipak nisu zadovoljavajući. Kod membrane PNZ3 je obrnut slučaj, pokazuje gotovo idealan faktor korelacije (0,9947), ali uz neprihvatljiv nagib. Membrane PNZ1, PNZ2 i PNZ3 također su testirane i pri pH=1,5. Membrana PNZ1 kao i PNZ2 pokazuje nagibe koji su u skladu

s Nernstovim, ali uz nezadovoljavajuće faktore korelacije koji su posljedica ionske jakosti koju treba stabilizirati, već spomenutim kalijevim ili natrijevim nitratom. Nakon detaljnog proučavanja rezultata i grafičkih podataka dolazimo do zaključka da jedino membrana PNZ1 pri pH=1 u suženom koncentracijskom području (10^{-2} do $1{,}56 \cdot 10^{-4}$) mol L^{-1} kod II. I III. mjerenja potencijala pokazuje odziv na Fe^{3+} katione koji je u skladu sa zahtjevima Nernstove jednadžbe, no ipak takav senzor nije pogodan za korištenje. Spektroskopske tehnike poput transmisijskog elektronskog mikroskopa, skenirajućeg elektronskog mikroskopa, infracrvene spektrofotometrije s Fourirerovom transformacijom ili pak mikroskopa atomskih sila, omogućuju uvid u soli koje se nalaze na površini membrana. Uz pomoć njih mogli bi saznati što je uistinu posljedica nezadovoljavajućih rezultata, kako bi naposljetku membrane usmjerili ka praktičnoj primjeni.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog ispitivanja doneseni su zaključci:

- Testirane membrane PNA4, PNA5, PNA6, PNZ1, PNZ2 i PNZ3 ne pokazuju prihvatljiv odziv na Fe^{3+} katione pri pH=1 i pH=1,5, odnosno odziv koji pokazuju ne odgovara zahtjevima Nernstove jednadžbe te takvi senzori nisu pogodni za korištenje.
- Nakon detaljne obrade rezultata i grafičkih podataka, utvrđeno je da jedino membrana PNZ1 pri pH=1 u suženom koncentracijskom području (10^{-2} do $1,56 \cdot 10^{-4}$) $molL^{-1}$ kod II. I III. mjerenja potencijala pokazuje odziv na Fe^{3+} katione koji je u skladu sa zahtjevima Nernstove jednadžbe, ali takav senzor ipak nije pogodan za korištenje.
- Nezadovoljavajući rezultati mogu biti posljedica loše homogeniziranosti membrana, nepogodne pH vrijednosti ili pak iona iz otopine koji stupaju u neželjene reakcije s ionskim vrstama iz membrane. Sukladno tome, daljnje testiranje bi svakako trebalo usmjeriti ka poboljšanju, pritom mijenjajući sastave membrana, ali i radne uvjete.

LITERATURA

1. M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2010, 1-5.
2. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode,* MediaPrint, Zagreb, 2010., 212-237.
3. URL:https://www.akvarij.net/index.php/component/?option=com_content&view=article&id=728:ph-metri&catid=43&Itemid=134&fontstyle=f-larger (25.6.2021.)
4. URL:https://www.vasezdravlje.com/hrana-i-zdravlje/metal-o-kojem-zivot-ovisi (25.6.2021.)
5. A. Prkić*, Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2013., 17-36.
6. S.Gudić, *Elektrokemijski izvori struje*, skripta za internu uporabu, Split, 2011., 37.-40.
7. URL: https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (29.6.2021)
8. URL:https://www.researchgate.net/post/Can_I_used_double_junction_Ag_Agcl_RE_for_2M_KOH_electrolyte (29.6.2021.)
9. URL: https://www.corrosionpedia.com/definition/206/calomel-electrode (29.6.2021.)
10. D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., 385-403.
11. URL: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 (29.6.2021.)
12. URL:https://www.akvarij.net/index.php/component/?option=com_content&view=article&id=728:ph-metri&catid=43&Itemid=134&fontstyle=f-larger (5.7.2021.)