

# Ispitivanje odziva membrana na bazi FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE veličina čestica manjih od 45 um

---

Šoletić, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:641508>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-24**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE VELIČINA ČESTICA MANJIH OD 45 μm**  
**ZAVRŠNI RAD**

**TOMISLAV ŠOLETIĆ**  
**Matični broj: 975**

**Split, rujan 2019.**



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

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI**  
**FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE VELIČINA ČESTICA MANJIH OD 45 μm**  
**ZAVRŠNI RAD**

**TOMISLAV ŠOLETIĆ**

**Matični broj: 975**

**Split, rujan 2019.**

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

**STUDY OF THE RESPONSES OF THE MEMBRANES BASED  
ON FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE PARTICLE SIZES BELOW 45  $\mu\text{m}$   
BACHELOR THESIS**

**TOMISLAV ŠOLETIĆ**

**Parent number: 975**

**Split, September 2019**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

### ZAVRŠNI RAD

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu**

**Studij:** Preddiplomski studij Kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

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

**Mentor:** Doc. dr. sc. Ante Prkić

**Pomoć pri izradi:** Andrea Sedlar, mag. chem.

Ispitivanje odziva membrana na bazi FeS: Ag<sub>2</sub>S:PTFE veličina čestica manjih od 45 μm  
**Tomislav Šoletić, 975**

#### **Sažetak:**

Provedeno je ispitivanje odziva ion-selektivnih membrana na željezove(II) ione u osnovnoj otopini potenciometrijskom metodom mjerenja razlike potencijala. Osnovni cilj je bilo testirati membranske elektrode i ispitati mogućnost njihovog daljnjeg korištenja u druge svrhe. Prvi dio eksperimenta je proveden u otopini pH vrijednosti 4,00, a drugi dio je proveden u otopini pH vrijednosti 4,75. Ispitivane membrane su prethodno napravljene u sastavu FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:1:2, FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:2:3, FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:3:4, FeS: Ag<sub>2</sub>S: PTFE u omjeru 1:4.5 i FeS: Ag<sub>2</sub>S :PTFE u omjeru 1:5:6. Za pripremu navedenih membrana korištene su soli čestica manjih od 45 μm. Ispitao se odziv ion-selektivne membrane na željezove(II) katione, a rezultati su se prikazali grafički. Pripremljene membrane pokazuju slab odziv na ispitivani ion.

**Ključne riječi:** potenciometrija, ion – selektivne elektrode, membrane, željezovi ioni

**Rad sadrži:** 34 stranica, 21 slika, 10 tablica i 11 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### **Sastav povjerenstva za obranu:**

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

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

3. Doc. dr. sc. Ante Prkić

**član- mentor**

**Datum obrane:** 30. rujna 2019.

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

## **BASIC DOCUMENT CARD**

### **BACHELOR THESIS**

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Study:** Undergraduated study of chemical technology

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no.19. held on November 23rd 2018

**Mentor:** Ph. D. Ante Prkić, Assistant Professor

**Tehnickal assistance:** mag. chem. Andrea Sedlar

Study of the responses of the membranes based FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE particle sizes below 45 µm

**Tomislav Šoletić, 975**

#### **Abstract:**

Study of the responses of ion-selective membranes to iron(II) ions in a stock solution for measuring potential differences has been demonstrated. The main objective was to test the membrane electrodes and to examine the possibilities for further use for other purposes. The first part of the experiment was performed at a pH of 4.00 and the second at pH of 4.75. Tested membranes were made as FeS: Ag<sub>2</sub>S : PTFE at 1: 1: 2, FeS: Ag<sub>2</sub>S : PTFE at 1: 2: 3, FeS: Ag<sub>2</sub>S : PTFE at 1: 3: 4, FeS: Ag<sub>2</sub>S : PTFE at 1:4:5 and FeS: Ag<sub>2</sub>S : PTFE moderate at 1: 5: 6. Salts with particles less than 45 µm were used to prepare these membranes. Ion-selective membrane was tested for iron(II) ions and the results were plotted. The membrane membranes developed show a plate response to ion testing.

**Keywords:** potentiometry, ion – selective electrode, membrane, ferrous ions

**Thesis contains:** 34 pages, 21 pictures, 10 tables and references

**Originin:** Croatian

#### **Defence committee:**

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

**Defence date:** September 30 th , 2019

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Ante Prkića u razdoblju od lipnja do rujna 2019. godine.*

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

*Zahvaljujem se mentoru doc.dr. sc. Anti Prkiću na ukazanoj pomoći i stručnim savjetima koji su uvelike doprinijeli, kako oblikovanju ideje tako i samoj izradi ovog završnog rada. Želio bih se ovom prilikom zahvaliti i ostalim djelatnicima Zavoda za analitičku kemiju koji su na nesebičan način pripomogli stvaranju ovoga rada.*

*Tomislav Šoletić*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

Testiranje membranskih ion-selektivnih elektroda i mjerenje razlike potencijala na željezove(II) ione u dvije osnovne otopine, prva otopine pH vrijednosti 4,00, a druga pH vrijednosti 4,75. Promatran je odziv na 5 prethodno napravljenih membrana različitog sastava i nakon toga rezultati prikazani grafički. Cilj je bilo ispitati kako promjena pH vrijednosti osnovne otopine te promjena sastava pojedine membrane utječe na selektivnost određivanja željezovih(II) iona.

## SAŽETAK

Provedeno je ispitivanje odziva ion-selektivnih membrana na željezove ione u osnovnoj otopini potenciometrijskom metodom mjerenja razlike potencijala. Osnovni cilj je bilo testirati membranske elektrode i ispitati mogućnost njihovog daljnjeg korištenja u druge svrhe. Prvi dio eksperimenta je proveden u otopini pH vrijednosti 4,00, a drugi dio je proveden u otopini pH vrijednosti 4,75. Ispitivane membrane su prethodno napravljene u sastavu FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:1:2, FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:2:3, FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:3:4, FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:4.5 i FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:5:6. Za pripremu navedenih membrana korištene su soli čestica manjih od 45 μm. Ispitivanje odziva membrana na bazi FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE veličina čestica manjih od 45 μm. Ispituje se odziv ion-selektivne membrane na željezove ione, a zatim se prikazuje grafički. Pripremljene membranske elektrode pokazuju slab odziv na ispitivani ion.

## ABSTRACT

Testing the response of ion-selective membranes to iron ions in a stock solution of a potentiometric method for measuring potential differences has been demonstrated. The main objective was to test the membrane electrodes and to examine the possibilities for further use for other purposes. The first part of the experiment was proven at a pH of 4.00 and the second was a pH of 4.75. Tested membranes were made as FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE at 1:1:2, FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE at 1: 2:3, FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE at 1:3:4, FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE at 1:4:5 and FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE moderate at 1:5:6. Particulate salts of less than 45 µm were used to prepare these membranes. They are tested by an ion-selective membrane on an iron ion and then plotted. The membrane membranes developed show a plate response to ion testing.

# SADRŽAJ

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>UVOD</b>                                                                                            | 1  |
| <b>1. OPĆI DIO</b>                                                                                     | 2  |
| 1.1. POTENCIOMETRIJA                                                                                   | 3  |
| 1.1.1. REFERENTNE ELEKTRODE                                                                            | 4  |
| 1.1.2. ELEKTROLITNI MOST                                                                               | 8  |
| 1.1.3. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI                                                                       | 8  |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>                                                                          | 16 |
| 2.1. OPREMA I REAGENSI                                                                                 | 17 |
| 2.2. PRIPREMA OTOPINA                                                                                  | 18 |
| 2.2.1. PRIPRAVA ACETATNOG PUFERA pH=4,00                                                               | 18 |
| 2.2.2. DODAVANJE NATRIJEVA NITRATA (NaNO <sub>3</sub> ) ZA ODRŽAVANJE IONSKE JAKOSTI                   | 19 |
| 2.2.3. PRIPRAVA OTOPINE ŽELJEZOVOG (II) SULFATA HEPTAHIDRATA ZA TESTIRANJE MEMBRANA                    | 19 |
| 2.3. POSTUPAK RADA                                                                                     | 21 |
| 2.4. REZULTATI                                                                                         | 22 |
| 2.4.1. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:1:2 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00  | 22 |
| 2.4.2. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:2:3 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00  | 23 |
| 2.4.3. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:3:4 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00  | 24 |
| 2.4.4. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:4:5 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00  | 25 |
| 2.4.5. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:5:6 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00  | 26 |
| 2.4.6. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:1:2 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75  | 27 |
| 2.4.7. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:2:3 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75  | 28 |
| 2.4.8. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:3:4 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75  | 29 |
| 2.4.9. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:4:5 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75  | 29 |
| 2.4.10. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag <sub>2</sub> S:PTFE U OMJERU 1:5:6 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75 | 30 |
| <b>3. RASPRAVA</b>                                                                                     | 31 |
| <b>4. ZAKLJUČAK</b>                                                                                    | 32 |
| <b>5. LITERATURA</b>                                                                                   | 34 |



## UVOD

Potenciometrija je vrsta elektroanalitičkih metoda mjerenja koja se zasniva na mjerenju potencijala. Točnije rečeno, mjeri se razlika potencijala između dvije elektrode uz minimalan protok električne struje pomoću potenciometra. Potenciometrijske metode su jednostavne za korištenje, relativno jeftine, imaju široko mjerno područje, a osjetljivost i selektivnost omogućuje kontinuirano praćenje kemijskih vrsta. U ovom završnom radu korištena je potenciometrijska metoda mjerenja kako bi se odredila koncentracija željezovih(II) kationa u otopinama pri različitim uvjetima. Cilj je bilo ispitati kako promjena pH vrijednosti osnovne otopine te promjena sastava pojedine membrane utječe na selektivnost određivanja željezovih iona.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda koje su smještene u elektrokemijskoj ćeliji pri ravnotežnim uvjetima. Mjerenje napona između dvije elektrode, indikatorske i referentne, provodi se bestrujno. Ostvareni su uvjeti u elektrokemijskoj ćeliji takvi da je protjecanje struje nema mjerljiv utjecaj na stanje ravnoteže na elektrodama.<sup>1</sup>

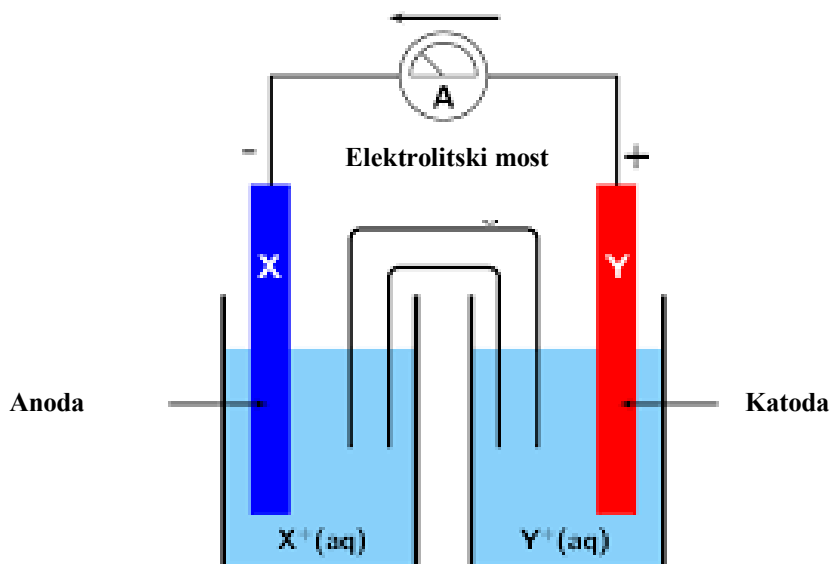
Indikatorska i referentna elektroda uronjene su u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom te takav sustav nazivamo elektrokemijskim članakom. Uglavnom izvedbe članaka imaju odvojene otopine u kojima su smještene pojedine elektrode kako bi se spriječila izravna reakcija između reaktanata. Odvajanje se najčešće vrši pomoću elektrolitnog mosta. Izmjerena razlika potencijala između dviju ćelija zove se elektrodni potencijal. Standardni elektrodni potencijal određuje se mjerenjem relativnih elektrodnih potencijala pri standardnim uvjetima u odnosu na potencijal referente elektrode čiji potencijal ne ovisi o aktivitetima molekulskih vrsta te se isti ne mijenja tijekom mjerenja. Najpoznatija referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE) za koju je dogovorno uzeta vrijednost standardnog redukcijskog potencijala  $E = 0,00\text{V}$ . SVE može djelovati kao katoda ili anoda, ovisno o polučlanku s kojim je spojena u članak. Posljedica toga je da se ukupni potencijal svakoga galvanskog članka koji sadrži standardnu vodikovu elektrodu pripisuje drugoj elektrodi.<sup>1,2</sup>

Glavna podjela elektrokemijskih članaka je na galvanske i elektrolitičke. Galvanske i elektrolitičke članke možemo još podijeliti na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Sve reakcije koje se odvijaju na elektrodama kod galvanskih članaka teku spontano, čime nastaje tok elektrona s anode na katodu preko vanjskog vodiča. Kemijska se energija zapravo spontano pretvara u električnu.<sup>1</sup>

Kod elektrolitičkog članka potreban je vanjski izvor električne energije, budući da je reakcija elektrolitičkog članka obrnuta od reakcije galvanskog članka. Reverzibilni članci su članci kod kojih dolazi do promjene toka elektrona kada se promjeni smjer elektrokemijske reakcije. Kod ireverzibilnih članaka promjena smjera struje prouzrokuje odvijanje potpuno drugačijih reakcija na elektrodama.

Prikazani elektrokemijski članak na Slici 1 može se shematski zapisati kao:

indikatorska elektroda | otopina 1 || elektrolitni most || otopina 2 | referentna elektroda.<sup>1</sup>

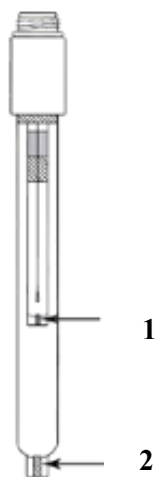


**Slika1.** Prikaz elektrokemijskog članka.<sup>4</sup>

Referentna elektroda je polučlanak koji ima točno određenim elektrodni potencijal  $E_{ref}$  koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u otopini. Referentna se elektroda u potenciometrijskim mjerenjima uvijek označuje kao anoda. Indikatorska elektroda uronjena u otopinu analita razvija potencijal  $E_{ind}$  koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda korištenih u potenciometriji daje visoko selektivan odaziv na ispitivane ione.<sup>3</sup>

#### 1.1.1. REFERENTNE ELEKTRODE

Referentne elektrode koriste se kao standardi prema kojima se mjeri potencijal indikatorskih elektroda ili prema kojima se regulira vanjski napon koji se dovodi na indikatorsku elektrodu. Drugim riječima rečeno, to je polučlanak s točno poznatim elektrodni potencijalom koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Pri prolasku malih struja referentna elektroda zadržava konstantni elektrodni potencijal. Također, jednostavna izrada i upotreba karakterizira većinu takvih elektroda. Najpoznatije i najčešće korištene referentne elektrode su standardna vodikova elektroda (SVE), elektroda srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda. No, zbog svoje složene izvedbe umjesto nje češće se koriste kalomelova i Ag/AgCl elektroda. Moderna laboratorijska izvedba srebro/srebrov klorid elektrode je tzv. dvospojna referent elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode, DJRE) prikazana je na slici 2.<sup>1,4</sup>



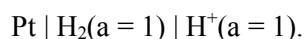
**Slika 2.** Dvojspojna referentna elektroda s prikazanim unutarnjim (1) i vanjskim spojem (2).<sup>5</sup>

Glavna karakteristika takvih elektroda je u tome što se ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrova klorida nalazi u unutrašnjosti elektrode, dok je s vanjskom otopinom povezana preko vanjske cijevi koja sadrži neki drugi elektrolit. Nadalje, taj drugi elektrolit je u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta koji omogućava nesmetan tok struje između dva polučlanaka. Otopina u vanjskom omotu referentne elektrode gradi solni most između unutrašnje otopine i ispitivane otopine te se na taj način onemogućava kontaminacija unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane otopine.<sup>1</sup>

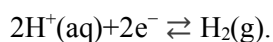
## STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda sastavljena od elektrode od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta  $a=1$ , kroz koju se propušta plinoviti vodik koji je pod tlakom od 101 325 Pa. Otopina se održava na način da je zasićena vodikom tako da se plin pod stalnim tlakom propušta na površinu elektrode. Platina ne sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji i služi samo kao mjesto na koje se prenose elektroni.<sup>1</sup>

Standardna vodikova elektroda se može prikazati shematski kao polučlanak:



Polureakcija zbog koje nastaje potencijal na elektrodi je:

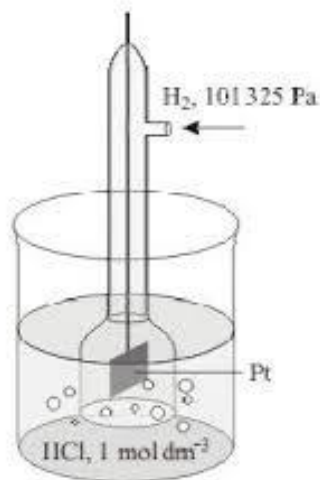


Nastali potencijal prikazuje se Nernstovim izrazom i jednak je:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

gdje je član  $\frac{RT}{zF}$  jednak  $\frac{0,052}{2}$ .

Dogovorno je uzeto da potencijal redukcije vodika na standardnoj vodikovoj elektrodi pri svim temperaturama iznosi 0,000 V. Standardni potencijal neke elektrode definiran je kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna elektroda standardna vodikova elektroda.<sup>1</sup>



**Slika 3.** Standardna vodikova elektroda.<sup>6</sup>

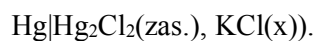
#### KALOMELOVA ELEKTRODA

Kalomelova elektroda najčešće se koristi kao referentna elektrona budući da ju je lako pripremiti tako da uvijek ima točno određeni potencijal. U unutrašnjoj cijevi elektrode nalazi se pasta od žive, kalomela, trivijalni naziv za živin(I) klorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , i otopine kalijevega klorida u koju je uronjena platinska žica. Pasta se s otopinom kalijevog klorida u vanjskoj cijevi povezuje pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvarena je preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste britve. Elektrodní potencijal zasićene kalomelove elektrode iznosi 0,244 V pri temperaturi od 25°C.<sup>1</sup>

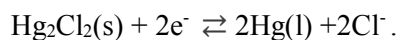


**Slika 4.** Kalomelova elektroda.<sup>7</sup>

Shematski prikaz za polučlanak kalomelove elektrode prikazuje se kao:



Elektrodna reakcija polučlanka je:



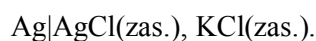
Potencijal je dan jednačom:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Hg}(\text{l})}^2 \times a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}. \quad [1]$$

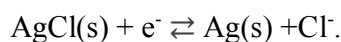
## ELEKTRODA SREBRO / SREBROV KLORID

Elektroda srebro/srebrov klorid je najčešće korištena referentna elektroda upravo zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Sastoji se od srebrene žice koja je presvučena tankim slojem srebrova klorida te je uronjena u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovog klorida. Potencijal referentne elektrode srebro/srebrov klorid je temperaturno i koncentracijski ovisan, a pri temperaturi od 25 °C jednak je 0,199 V.<sup>1</sup>

Srebro/srebrov klorid elektroda se može prikazati shematski kao polučlanak:

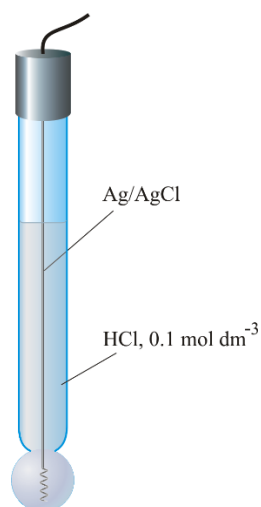


Polureakcija zbog koje nastaje potencijal na elektrodi je:



Potencijal je dan jednačom:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}(\text{s})} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}. \quad [1]$$



**Slika 5.** Referentna elektroda srebro/srebrov klorid.<sup>7</sup>

### 1.1.2. ELEKTROLITNI MOST

Elektrolitni most se koristi kako bi se spriječilo miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi te da bi se zatvorio električni krug. Otopine moraju biti povezane vodljivim medijem koji s jedne strane omogućuje protok iona između elektroda, dok s druge strane ne dozvoljava miješanje elektrolita. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti što veća zbog bolje vodljivosti i mora sadržavati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji. Najjednostavniji oblik elektrolitnog mosta je U-cijev sastavljena od inertne otopine elektrolita čiji ioni ne reagiraju s ostalim ionima iz otopine ili pak s elektrodama.<sup>2</sup>

### 1.1.3. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI

Potenciometrijski senzori su vrsta senzora koji daju signal razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode koncentracije analita. Razlika potencijala nastaje zbog kemijske reakcije analita s aktivnim centrima na površini indikatorske elektrode. U usporedbi s drugim vrstama senzora, npr. optičkim, masenim i termičkim senzorima, elektrokemijski senzori su se pokazali vrlo privlačnima dostupne cijene, praktičnosti i jednostavnosti. U većini elektrokemijskih senzora analit reagira s aktivnom tvari senzora, pri čemu dolazi do promjene fizikalnih svojstava. U elektrokemijskim člancima, potenciometrijski senzori su uvijek indikatorske elektrode.

### 1.1.4. INDIKATORSKE ELEKTRODE

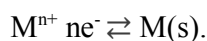
Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odaziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Indikatorske elektrode korištene u potenciometriji razlikujemo s obzirom na razlike u načinu nastanka potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Naime, elektrokemijska reakcija na površini elektrode dovodi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i razlike potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu. Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: kovinske ili metalne elektrode i membranske elektrode. Kod metalnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda – otopina posljedica je redoks reakcije na samoj elektrodi. Dok je kod membranskih elektroda potencijal posljedica promjene slobodne entalpije reakcija prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim procesom kroz međusloj membrana – ispitivana otopina.<sup>1</sup>

## METALNE KOVINSKE ELEKTRODE

Metalne indikatorske elektrode dijele se na: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda te inertne metalne elektrode za redoks sustave.<sup>1</sup>

### Elektrode I. reda

Elektrode I. reda su čiste kovine koje su u neposrednoj ravnoteži s kationom te kovine. Tako se ponašaju metali: bizmut, bakar, cink, kadmij, kositar, olovo, srebro, talij i živa. Korištenje cinka kao elektrode I. reda u kiselim otopinama dolazi do otapanja cinka. Ravnoteža između metala M i njegovih kationa  $M^{n+}$  je:



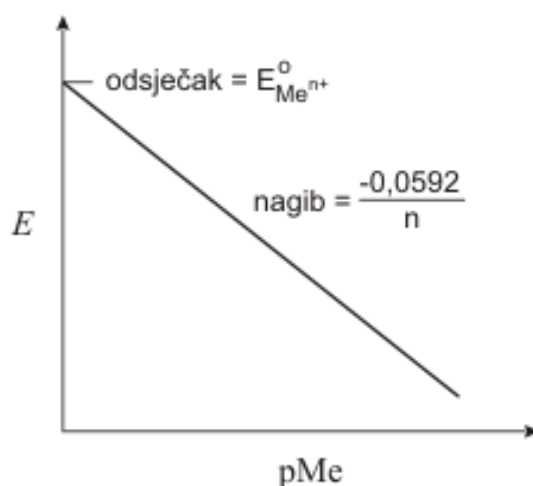
Potencijal se izražava pomoću jednadžbe:

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

umjesto  $aM^+$  u razrijeđenim otopinama može se uzeti koncentracija  $[M^{n+}]$  te je tada elektrodni potencijal jednak:

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

Povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Nagib kod nekih metala odstupa od idealnog, što se može pripisati deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.<sup>1</sup>

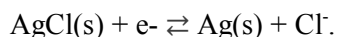


**Slika 6.** Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda.<sup>9</sup>

## Elektrode II. reda

Elektrode drugog reda su metalne elektrode kojima je ravnotežni potencijal funkcija koncentracije aniona u otopini. Primjer su srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. U obiju je elektroda metal prekriven svojom teško topljivom soli i uronjen u otopinu koja sadrži isti anion kao i teško topljiva sol. Na taj način je koncentracija kationa metala, odnosno elektrodni potencijal, određena koncentracijom aniona preko produkta topljivosti teško topljive soli.<sup>1</sup>

Reakcija na elektrodi čiji je potencijal 0,222 V je sljedeća:



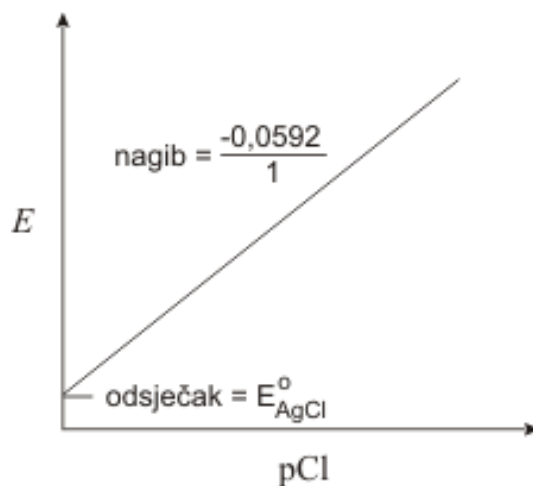
Aktivitet srebrovih iona jednak je:

$$a_{\text{Cl}^-} = \frac{K_{\text{sp}}^0}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Potencijal elektrode prema Nernstovom izrazu jednak je:

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

U otopini zasićenoj srebrovim kloridom, srebrna elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.<sup>1</sup>



**Slika 7.** Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode II. reda.<sup>9</sup>

### Elektrode III. reda

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

Živina elektroda može poslužiti i kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta kationa koji s  $Y^{4-}$  ionima tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od kompleksa  $HgY^{2-}$ .<sup>1</sup>

### Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Inertne redoks elektrode su elektrode načinjene od ugljika ili plemenitih metala kao što su platina, zlato ili paladij, koji ne sudjeluju u reakciji već prenose elektrone drugog redoks sustava. Njihov je standardni elektrodni potencijal jako pozitivan te uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini.<sup>1</sup>

## MEMBRANSKE ELEKTRODE

Selektivno-membranske elektrode su potenciometrijski osjetilne naprave koje detektiraju promjenu aktiviteta samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektrode i otopine posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina nastaje difuzijski potencijal budući da je stvorena razlika u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Pritom kroz dodirnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u jednoj odnosno drugoj otopini. Ako se pretpostavi da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno s pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani ( $E_m$ ) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini može se prikazati formulom:

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

gdje je  $a_j$  - aktivitet iona na jednoj strani, a  $a_{ir}$  – aktivitet iona na drugoj strani.<sup>1</sup>

Ako se pretpostavi da je  $a_{ir}$  konstantan  $E_m$  se može prikazati:

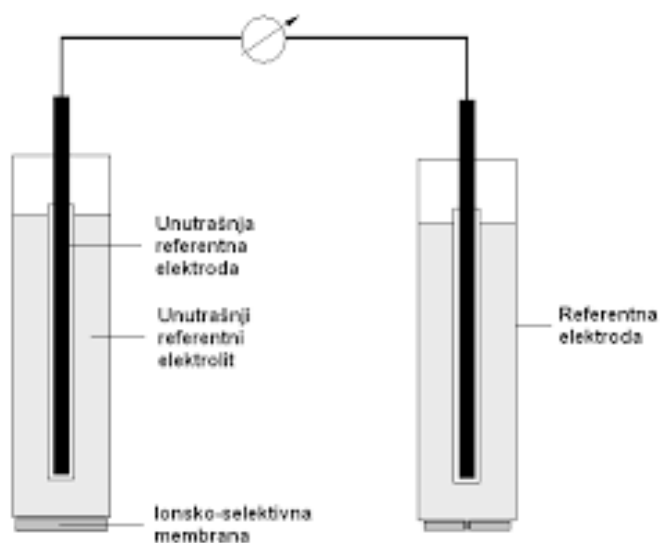
$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln a_j.$$

Membranske elektrode dijelimo s obzirom na sastav membrane na elektrode s kristalnom membranom koje se potom mogu podijeliti na homogene i heterogene membrane, potom na elektrode s nekristalnom

membranom čije su podvrste one sa staklenom elektrodom ili one sa mobilnim prenositeljem i na specijalne ionsko–selektivne elektrode koje mogu biti elektrode za plinove ili enzimске elektrode.<sup>1</sup>

### Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom dijele se na homogene i heterogene. Membrana ovih elektroda sadrži slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana ovisi isključivo o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Potencijal elektroda s kristalnom membranom nastaje kao posljedica stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani.<sup>1</sup>



Slika 8. Prikaz elektrode s kristalnom membranom.<sup>10</sup>

### Homogene membrane

Kristalna je tvar kod ovih membrana načinjena od jednog spoja ili iz homogene smjese spojeva (npr.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ). Često su izrađene od smjese dvije ili više kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Membrana od  $\text{Ag}_2\text{S}$  selektivna za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  te i za ostale ione koji tvore teško topljive spojeve kako s ionima srebra tako i sa sulfidnim ionima. U vodljivim membranama, odnosno u membranama koje sadrže Ag soli električni se kontakt ostvaruje izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.<sup>1</sup>

## Heterogene membrane

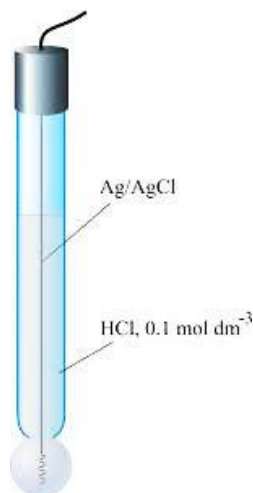
Aktivna tvar kod ove vrste elektroda dispergirana je u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal uglavnom se koriste silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana. Heterogene se membrane pripremaju pomoću miješanja i prešanja aktivnog materijala sa silikonskom gumom ili nekim drugim nosivim materijalom. Nakon otvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor nosača koji može biti stakleni ili plastični. Električni kontakt ostvaruje se preko unutrašnje elektrolitske otopine i unutrašnje referentne elektrode.<sup>8</sup>

### Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili neutralne čestice kao aktivne komponente membrana u inaktivnom nosaču koji može biti porozan (mikroporozni filtar) ili neporozan (staklo, PVC)<sup>8</sup>

#### Staklena elektroda

Najpoznatija od svih elektroda s nekristalnom membranom je staklena elektroda korištena za mjerenje pH. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stjenki. Prilikom određivanja pH staklena se elektroda spaja s referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka.<sup>1</sup>



**Slika 9.** Staklena pH elektroda.<sup>71</sup>

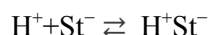
Shematski se može prikazati:



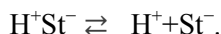
gdje je  $a_1$  označava aktivitet vanjske otopine koji je nepoznat, a  $a_2$  aktivitet unutrašnje otopine (koji je konstantan).<sup>1</sup>

Membrane su izrađene od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do  $\text{pH} = 1$ . Membrane izrađene od litijeovog stakla pouzdane su i iznad  $\text{pH} = 12$ . Vrijednost  $\text{pH}$  ne utječe na suha stakla pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata –  $\text{pH}$ -metra. Vodljivost same elektrode posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi kationi nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane dok se protoni gibaju u sloju gela.<sup>1</sup>

Sljedeće reakcije prikazuju vodljivost kroz dodatni sloj otopina-gel:



odnosno:



Granični se potencijal ( $E_b$ ) sastoji od dvije razlike potencijala koje nastaju na granici faza gel – otopina i predstavlja razliku tih potencijala:

$$E_b = \Delta E_1 - \Delta E_2$$

$$\Delta E_1 = E_1 - E_4$$

$$\Delta E_2 = E_2 - E_3$$

Razlika potencijala ( $E_1$ ) određena je aktivitetom vodikovih iona u otopini analita ( $a_1$ ) te aktivitetom vodikovih iona na površini gela te se može smatrati mjerom pokretačke sile za reakciju adsorpcije vodikovih iona na površini gela. Razlika potencijala ( $E_2$ ) određena je aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela.<sup>1</sup>

Odnos između graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona prikazujemo kao:

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

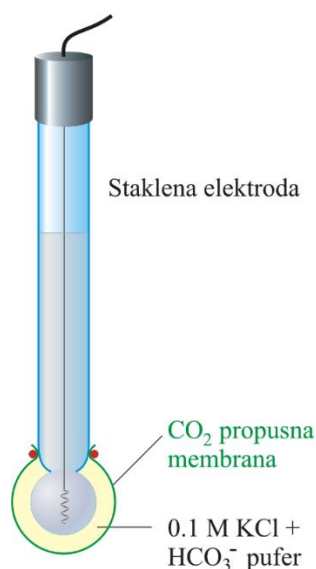
Iz jednadžbe je vidljivo da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. Aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini je konstantan pa je tako granični potencijal ustvari mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini. Kada bi se s obje strane staklene membrane postavile identične otopine, granični bi potencijal trebao iznositi nula. Navedena se situacija rijetko događa jer se javlja asimetrični potencijal koji se mijenja s vremenom.<sup>1</sup>

## Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Specijalne ionsko-selektivne elektrode sadrže uglavnom dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine.<sup>1</sup>

### Elektrode za plinove

Elektrode za plinove sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione, najčešće staklena membrana pH elektrode, nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine u kojoj u interakciji s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode proporcionalan je parcijalnom tlaku mjenog plina u uzorku.<sup>1</sup>



**Slika 10.** Prikaz elektrode za plinove.<sup>7</sup>

### Enzimske elektrode (biosenzori)

Princip rada ovih elektroda temelji se na specifičnom katalitičkom djelovanju biološke tvari za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva.<sup>2</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. OPREMA I REAGENSI

Oprema korištena tijekom eksperimentalnog rada:

- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, stakleni štapići, lijevci, pokrovna stakalca
- Analitička vaga, Mettler – Toledo, AT 261 ( $\pm 0,1$ g), Švicarska
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- Milivoltmetar, Mettler – Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (100 – 1000)  $\mu$ L / (1-5) mL
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Filter papir plavi, brus- papir

Reagensi i otapala korištena tijekom eksperimentalnog rada:

- Željezov(II) sulfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), VWR Chemicals, SAD
- Natrijev acetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), Kemika, Hrvatska
- Askorbinska kiselina ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), Kemika, Hrvatska
- Natrijev nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ), Kemika, Hrvatska
- Natrijev hidroksid ( $\text{NaOH}$ ), Kemika, Hrvatska
- Octena kiselina( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), VWR Chemicals, SAD

## 2.2. PRIPREMA OTOPINA

### 2.2.1. PRIPRAVA ACETATNOG PUFERA pH=4,00

$$V(\text{NaAc}) = 1 \text{ L}$$

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

$$c = ?$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \{ [\text{Ac}^-] / [\text{HAc}] \}$$

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

$$[\text{Ac}^-] = 1,778 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = c \cdot V \cdot M$$

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

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

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

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

$$P = 1,050 \text{ kg L}^{-1}$$

$$w = 100\%$$

$$c(\text{HAc}) = [\rho \times w] / M = [1,05 \text{ kg/L} \times 1000 \times 1\text{L}] / 60,05 \text{ g mol}^{-1} = 17,49$$

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

$$V_1 = 572 \text{ }\mu\text{L FeSO}_4$$



**Slika 11.** Priprava otopine acetatnog pufera i mjerenje pH vrijednosti.

## 2.2.2. PRIPREMANJE NATRIJEVOG NITRATA (NaNO<sub>3</sub>) ZA ODRŽAVANJE IONSKE JAKOSTI

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

$$M = 84,99 \text{ g mol}^{-1}$$

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

$$m(\text{NaNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 84,99 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ L} = 8,49 \text{ g}$$

## 2.2.3. PRIPRAVA OTOPINE ŽELJEZOVOG(II) SULFATA HEPTAHIDRATA ZA TESTIRANJE MEMBRANA

$$V(\text{FeSO}_4) = 50 \text{ mL}$$

$$c(\text{FeSO}_4) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$m = c \times V \times M = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 50 \text{ mL} \times 278,01 \text{ g mol}^{-1} = 1,39 \text{ g}$$

za 100 mL

$$V = 100 \text{ mL}$$

$$c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$m = c \times V \times M = 2,7801 \text{ g}$$

Osnovnu otopinu FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O otopimo u acetatnom puferu pH = 4,00 i postupno dodavamo askorbinsku kiselinu kao reduzens.

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

$$V(\text{FeSO}_4) = 250 \text{ mL}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = c \times V \times M = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 0,25 \text{ L} \times 278,01 \text{ g mol}^{-1} = 6,9503 \text{ g}$$

Reakcija sa askorbinskom kiselinom:



$$c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,1/2 + 10\% \times 0,1 = 0,055 \text{ mol L}^{-1}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 26,98 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = c \times V \times M = 0,3710 \text{ g}$$



**Slika 12.** Aparatura za potenciometrijsko mjerenje.

### 2.3. POSTUPAK RADA

Mjerenje razlike potencijala ionsko-selektivne elektrode i radne elektrode kod membrane započinje brušenjem prethodno napravljenih membrane pomoću brus papira različite finoće (1500 i 2000). Ispitivano je 5 membrana napravljenih od FeS Ag<sub>2</sub>S : PTFE u različitim omjerima.

Nakon što su membrane dovoljno dobro izbrušene usljedila je priprema puferske otopine čija je pH vrijednosti iznosila 4,00, a sastojala se od NaAc, HAc i NaNO<sub>3</sub>. Potom je usljedila priprema druge puferske otopine sa istim sastavom, ali je njena pH vrijednosti bila jednaka 4,75.

Svako mjerenje je ponovljeno dva puta. Testiranja su provedena tako što je membrana stavljena u tijelo elektrode, nakon toga se mikropipetom otpipetira 50 mL zadane otopine, zatim se spoje elektrode i uključi magnetska mješalica. Da bi se dobila tražena krivulja potencijal se mora ustaliti na nekoj vrijednosti.

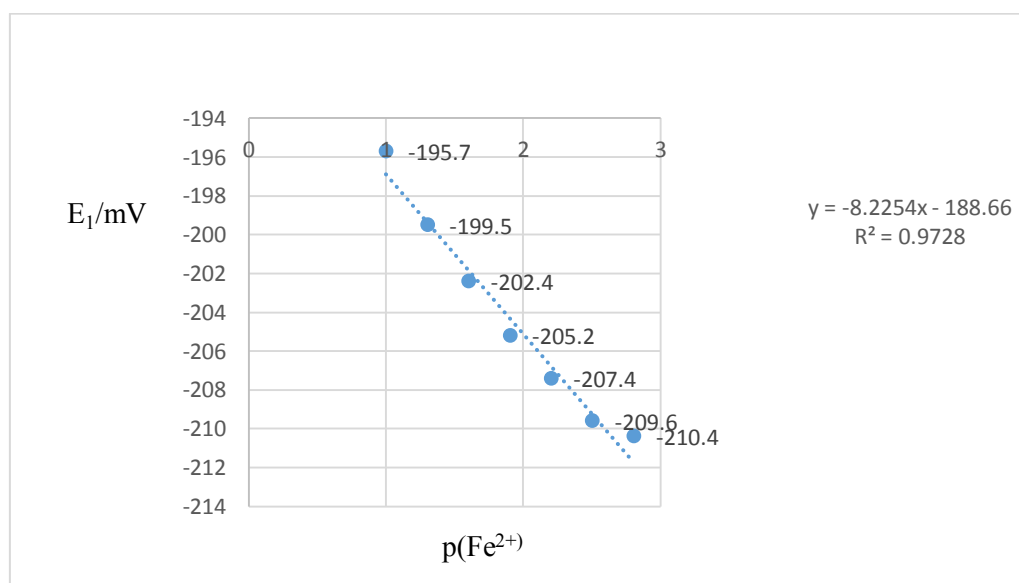
Metodom slijednog razrjeđivanja uzima se 25 mL otopine u kojoj se vršilo mjerenje te dodaje 25 mL pufera.

## 2.4. REZULTATI

### 2.4.1. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:1:2 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$    | pFe      | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|------------------------|----------|-----------------|
| 1             | 0,1                    | 1        | -195,7          |
| 2             | 0,05                   | 1,30103  | -199,5          |
| 3             | 0,025                  | 1,60206  | -202,4          |
| 4             | 0,0125                 | 1,90309  | -205,2          |
| 5             | $6,25 \times 10^{-3}$  | 2,20412  | -207,4          |
| 6             | $3,13 \times 10^{-3}$  | 2,504456 | -209,6          |
| 7             | $1,565 \times 10^{-3}$ | 2,805486 | -210,4          |

**Tablica 1.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:1:2 u osnovnoj otopini pri pH= 4,00 nakon sedam mjerenja.

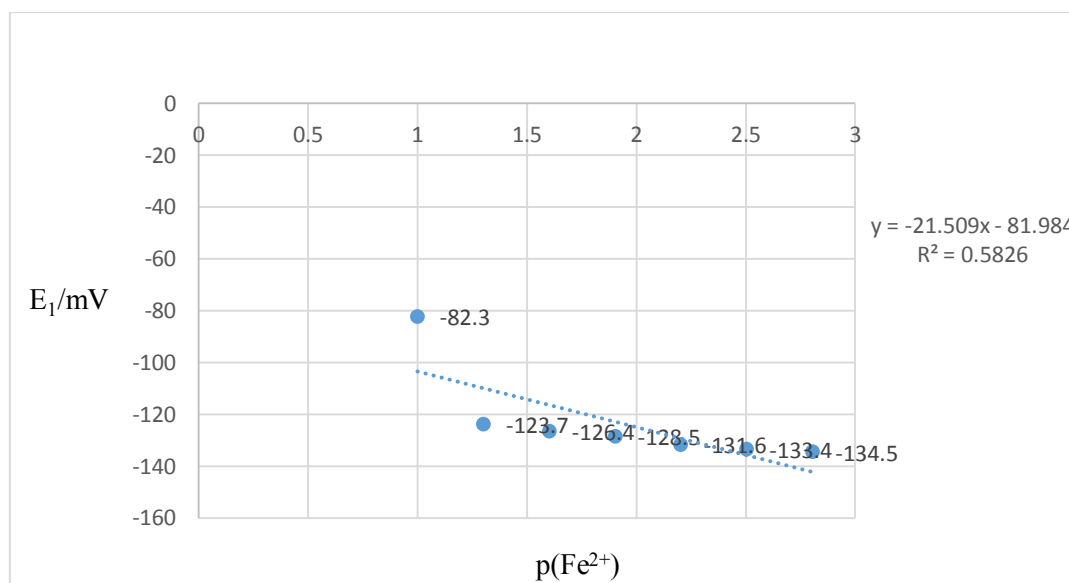


**Slika 13.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

2.4.2. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:2:3 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$    | pFe      | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|------------------------|----------|-----------------|
| 1             | 0,1                    | 1        | -82,3           |
| 2             | 0,05                   | 1,30103  | -123,7          |
| 3             | 0,025                  | 1,60206  | -126,4          |
| 4             | 0,0125                 | 1,90309  | -128,5          |
| 5             | $6,25 \times 10^{-3}$  | 2,20412  | -131,6          |
| 6             | $3,13 \times 10^{-3}$  | 2,504456 | -133,4          |
| 7             | $1,565 \times 10^{-3}$ | 2,805486 | -134,5          |

**Tablica 2.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:2:3 u osnovnoj otopini pri pH= 4,00 nakon sedam mjerenja.

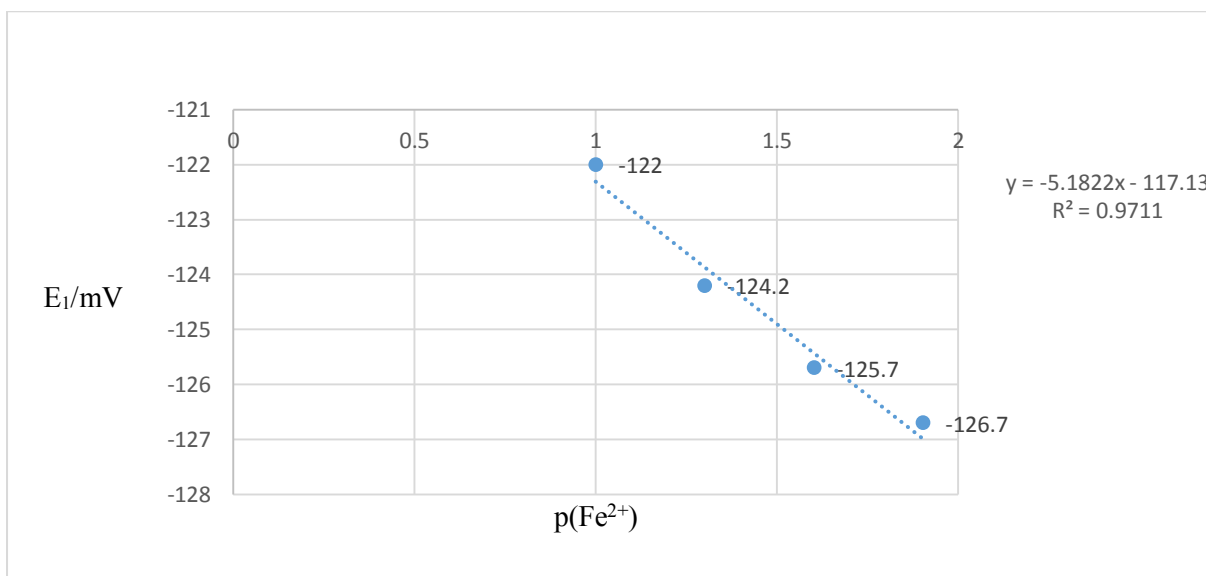


**Slika 14.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

2.4.3. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:3:4 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$ | pFe     | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|---------------------|---------|-----------------|
| 1             | 0,1                 | 1       | -122,0          |
| 2             | 0,05                | 1,30103 | -124,2          |
| 3             | 0,025               | 1,60206 | -125,7          |
| 4             | 0,0125              | 1,90309 | -126,7          |

**Tablica 3.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:3:4 u osnovnoj otopini pri pH= 4,00 nakon sedam mjerenja.

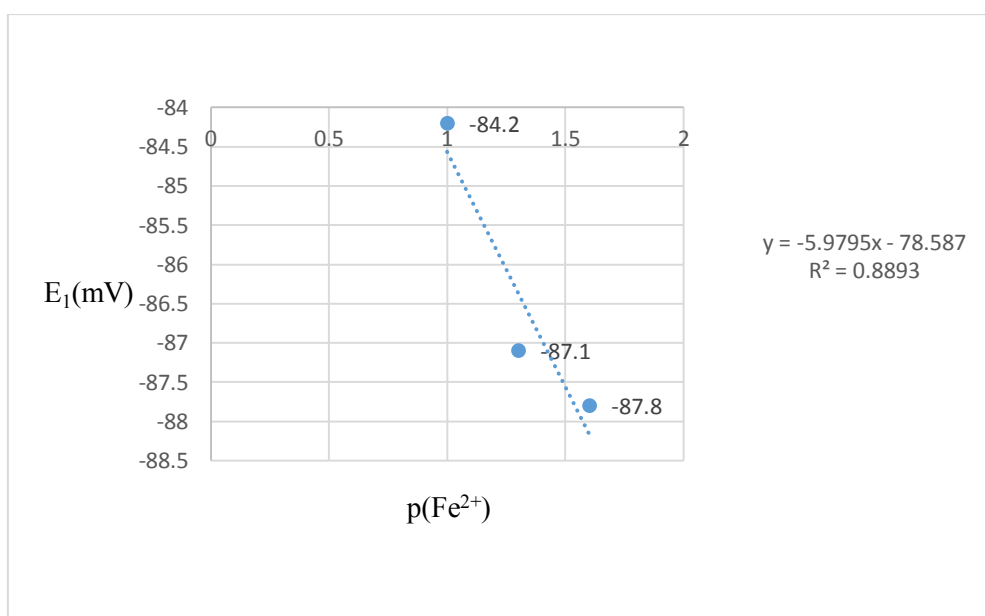


**Slika 15.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

2.4.4. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:4:5 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$ | pFe     | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|---------------------|---------|-----------------|
| 1             | 0,1                 | 1       | -84,2           |
| 2             | 0,05                | 1,30103 | -87,1           |
| 3             | 0,025               | 1,60206 | -87,8           |

**Tablica 4.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:4:5 u osnovnoj otopini pri pH= 4,00 nakon tri mjerenja.

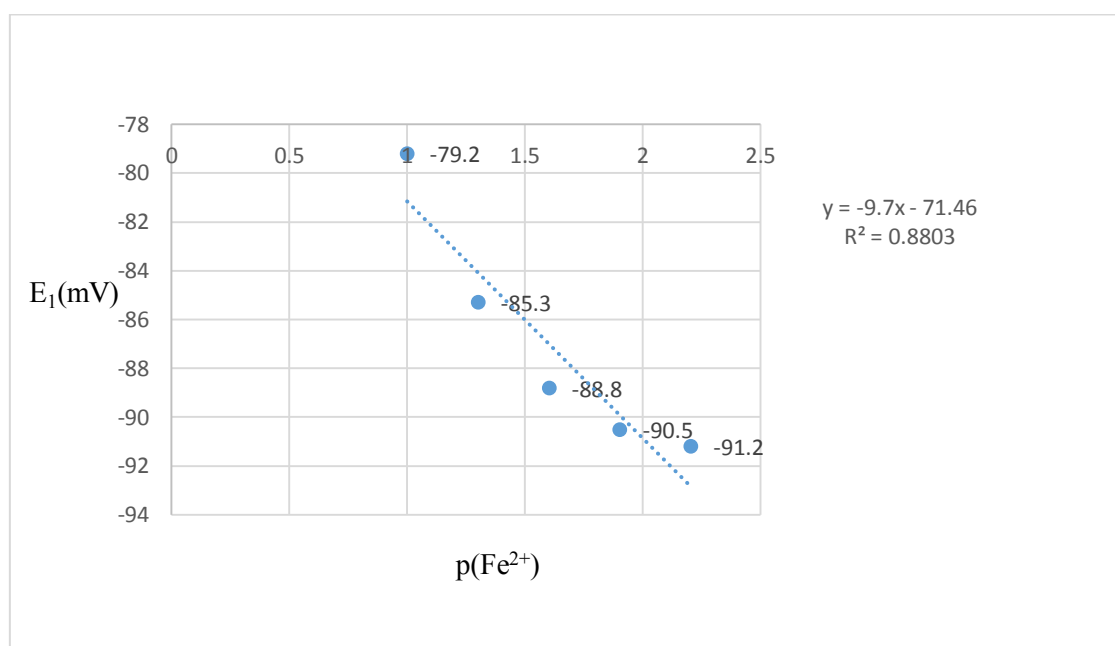


**Slika 16.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

2.4.5. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:5:6 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,00

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$ | pFe     | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|---------------------|---------|-----------------|
| 1             | 0,1                 | 1       | -79,2           |
| 2             | 0,05                | 1,30103 | -85,3           |
| 3             | 0,025               | 1,60206 | -88,8           |
| 4             | 0,0125              | 1,90309 | -90,5           |
| 5             | 0,00625             | 2,20412 | -91,2           |

**Tablica 5.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:5:6 u osnovnoj otopini pri pH= 4,00 nakon pet mjerenja.

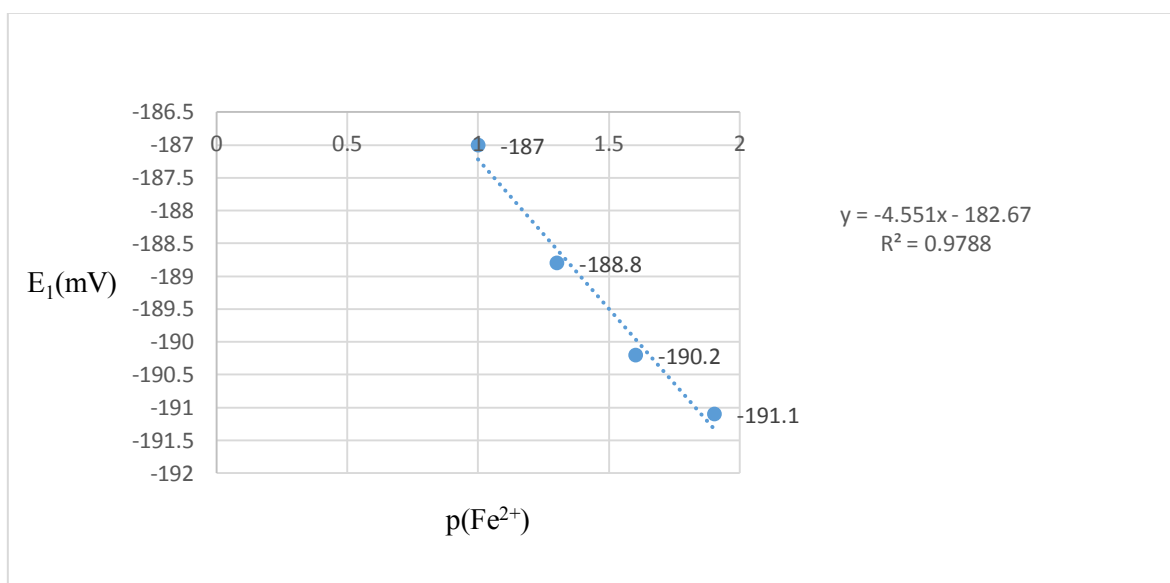


**Slika 17.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

2.4.6. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:1:2 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$ | pFe     | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|---------------------|---------|-----------------|
| 1             | 0,1                 | 1       | -187,0          |
| 2             | 0,05                | 1,30103 | -188,8          |
| 3             | 0,025               | 1,60206 | -190,2          |
| 4             | 0,0125              | 1,90309 | -191,1          |

**Tablica 6.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:1:2 u osnovnoj otopini pri pH= 4,75 nakon četiri mjerenja.

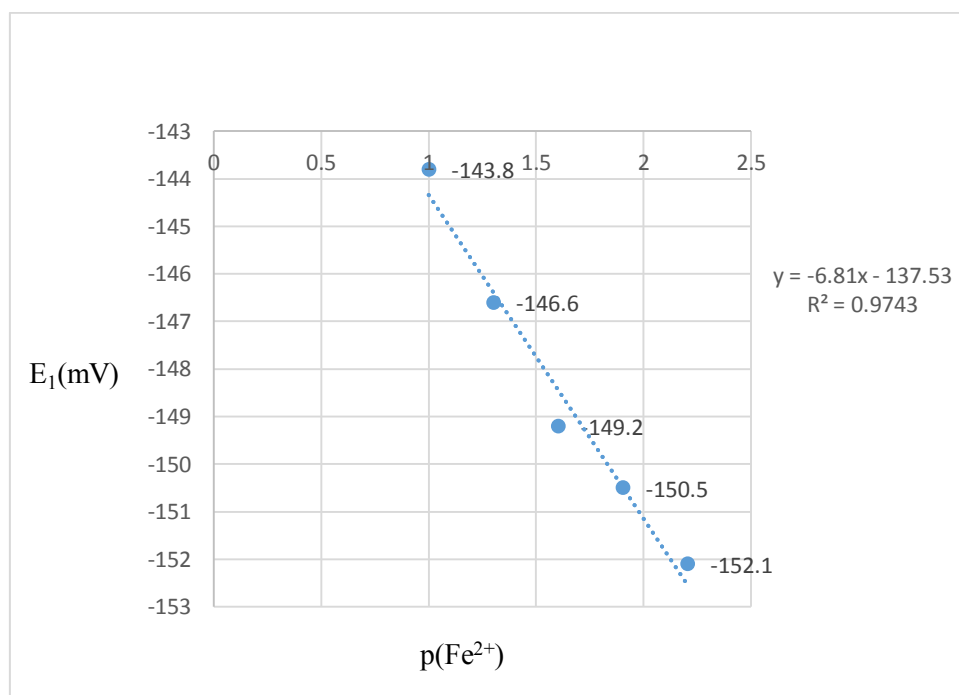


**Slika 18.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

2.4.7. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:2:3 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$ | pFe     | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|---------------------|---------|-----------------|
| 1             | 0,1                 | 1       | -143,8          |
| 2             | 0,5                 | 1,30103 | -146,6          |
| 3             | 0,025               | 1,60206 | -149,2          |
| 4             | 0,0125              | 1,90309 | -150,5          |
| 5             | 0,00625             | 2,20412 | -152,1          |

**Tablica 7.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:2:3 u osnovnoj otopini pri pH= 4,75 nakon pet mjerenja.



**Slika 19.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

2.4.8. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:3:4 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75

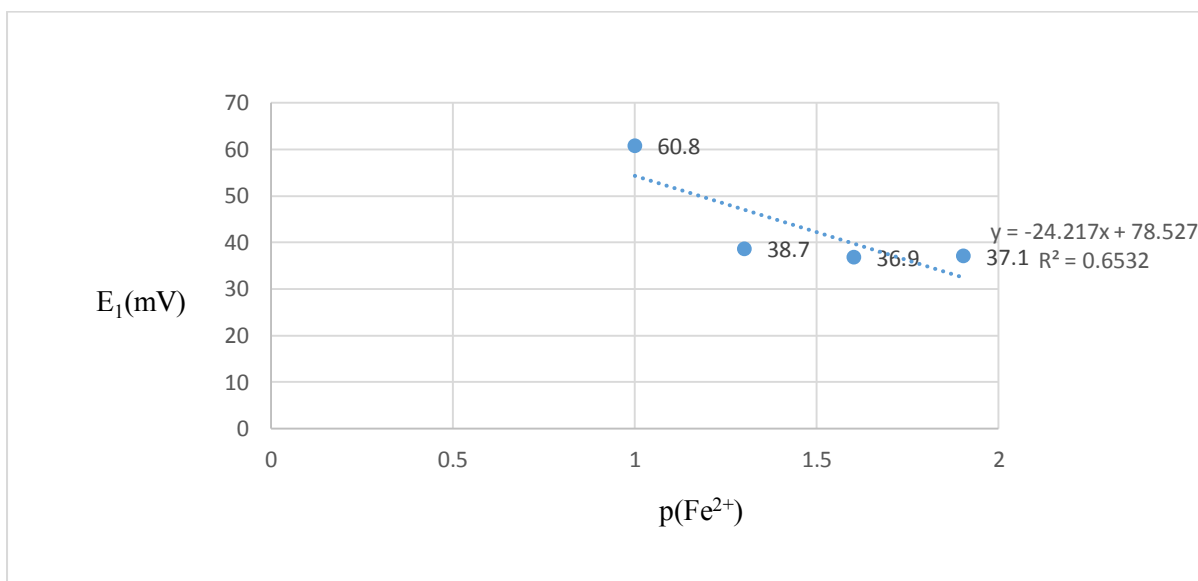
| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$ | pFe | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|---------------------|-----|-----------------|
| 1             | 0,1                 | 1   | 39,6            |

**Tablica 8.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:3:4 u osnovnoj otopini pri pH= 4,75. Pri ovim uvjetima nema odziva membrane.

2.4.9. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:4:5 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$ | pFe     | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|---------------------|---------|-----------------|
| 1             | 0,1                 | 1       | 60,8            |
| 2             | 0,05                | 1,30103 | 38,7            |
| 3             | 0,025               | 1,60206 | 36,9            |
| 4             | 0,0123              | 1,90309 | 37,1            |

**Tablica 9.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:4:5 u osnovnoj otopini pri pH= 4,75.

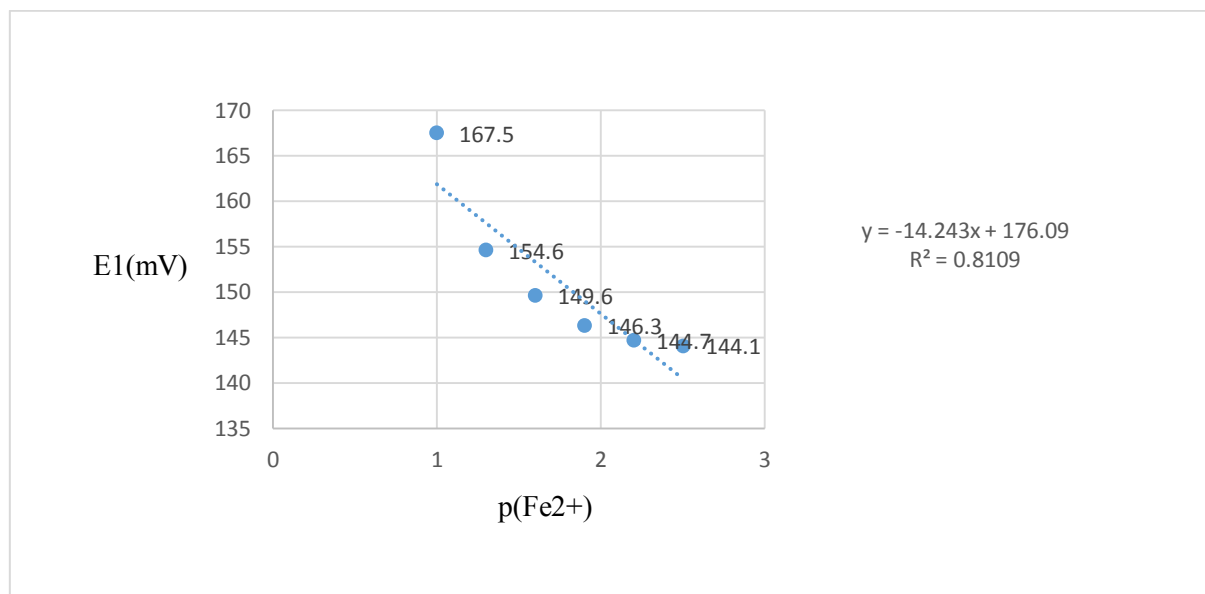


**Slika 20.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

2.4.10. ISPITIVANJE MEMBRANE FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE U OMJERU 1:5:6 U OSNOVNOJ OTOPINI PRI pH= 4,75

| Broj mjerenja | $c(\text{Fe}^{2+})$ | pFe      | $E_1/\text{mV}$ |
|---------------|---------------------|----------|-----------------|
| 1             | 0,1                 | 1        | 167,5           |
| 2             | 0,05                | 1,30103  | 154,6           |
| 3             | 0,025               | 1,60206  | 149,6           |
| 4             | 0,0125              | 1,90309  | 146,3           |
| 5             | 0,00625             | 2,20412  | 144,7           |
| 6             | 0,00313             | 2,504456 | 144,1           |

**Tablica 10.** Prikaz rezultata ispitivanja membrane FeS:Ag<sub>2</sub>S:PTFE u omjeru 1:5:6 u osnovnoj otopini pri pH= 4,75.



**Slika 21.** Prikaz ovisnosti potencijala  $E_1$  o negativnom logaritmu koncentracije željezovih(II) kationa.

### 3. RASPRAVA

Metode koje koristimo pri analitičkom istraživanju trebaju biti validirane kako bi se osigurala točnost i pouzdanost analitičkih podataka. Validacija analitičkih metoda je postupak kojim dokazujemo da naša metoda služi svrsi koju smo joj namijenili. Kvaliteta rada svih analitičkih laboratorija procjenjuje se na osnovi točnosti i sljedivosti analitičkih rezultata. Analitičke metode moraju biti razvijene, potvrđene, i ponovljive u svim slučajevima: tijekom uporabe i provedbe u rutinskom testiranju, kada je instrument ili oprema korištena u drugom laboratoriju, te kada god se promijene uvjeti pri kojoj je metoda bila validirana ili kada ju ispituje drugi analitičar. Svakoju metodi pristupa se individualno, procjenjuje se što treba napraviti za dokaz svrhovitosti, pa je prihvaćeno osam osnovnih parametara tj. izvedbenih značajki analitičke metode: specifičnost/selektivnost, linearnost, radno područje, preciznost (ponovljivost, međupreciznost, obnovljivost), istinitost, granica određivanja ili kvantifikacije, granica dokazivanja ili detekcije i postojanost. Kombinacijom ovih parametara oblikuje se plan validacije za svaku metodu.

Mjerenjem razlike potencijala ion-selektivne elektrode i radne elektrode kod membrane u ovom radu utvrđeno je da membrane navedenog sastava ne daju dobar odziv promjeni koncentracije željezovih iona u otopini različitog pH. Podrobniji odgovor što je uzrok ovomu bi se mogao dobiti koristeći različite spektroskopske tehnike kao što su pretražni elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomske sile (AFM), rendgenska difrakcija (XRD) i infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili pak provođenjem voltametrijskih pokusa koji bi poslužili za karakterizaciju reakcija koje se odvijaju na površini membrane. Temeljem eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti da korištene membrane ipak nisu prikladne za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje željezovih(II) iona.

Uspoređujući s rezultatima ispitivanja čiji je sastav identičan membrane, ali većih veličina čestica (45-100  $\mu\text{m}$  i 100-125  $\mu\text{m}$ ) primjećujemo da veličina čestica neće bitno utjecati na poboljšanje odziva željezovih(II) kationa<sup>11</sup>. Naime, oba ispitivanja su provedena u identičnim otopinama pH vrijednosti 4,00 i pH vrijednosti 4,75. Iako je membrana sastava  $\text{FeS}:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=1:5:6$  i čestica 45-100  $\mu\text{m}$  u početku ispitivanja pokazala potencijalno dobar odziv, on se s vremenom ustalio. Pretpostavljajući da je prah za membrane dobro homogeniziran na odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. U ovom eksperimentu to nije bilo za očekivati jer taloženje srebrnog hidroksida počinje iznad  $\text{pH}=10,00$ , a željezov(II) hidroksid se potpuno taloži pri  $\text{pH}=7,20$ .

## **4. ZAKLJUČAK**

Na osnovi provedenog ispitivanja ovim radom izvedeni su zaključci:

- Opisana potenciometrijska metoda ne pokazuje prihvatljiv odziv pri ispitivanju  $\text{Fe}^{2+}$  iona u otopinama pH vrijednosti 4,00 i 4,75 i membrane takvoga sastava nisu pogodne za daljnje istraživanje
- Povećanje veličine čestice neće utjecati na poboljšanje odziva membrane.
- Ispitivanja treba nastaviti u smjeru nižih pH vrijednosti i mijenjajući sastav membrana.

## 5. LITERATURA

- [1] A. Prkić, *Doktorska disertacija*, **2013**.
- [2] M. Metikoš – Huković, *Elektrokemija*, Zagreb, **2000**.
- [3] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, **1999**.
- [4] <https://www.uihere.com/free-cliparts/galvanic-cell-electrolytic-cell-salt-bridge-electrochemistry-electrochemical-cell-others-2584294>, **10.09.2019**.
- [5] <http://www.vl-pc.com/index.cfm/technical-info/reference-electrodes/>, **10.09.2019**.
- [6] <https://repozitorij.ktf-split.hr/islandora/object/ktfst%3A360/datastream/APP/view>, **10.09.2019**.
- [7] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektroda>, **11.09.2019**.
- [8] M. Buzuk, *Doktorska disertacija*, **2010**.
- [9] [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html), **11.09.2019**.
- [10] <https://repozitorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A18/datastream/PDF/view> **11.09.2019**
- [11] M. Ivančić, Ispitivanje odziva membrane na bazi FeS: Ag<sub>2</sub>S: PTFE, *završni rad*, **2019**