

## Modifikovane zeolitove ugljenične–pasta elektrode

Ispitivane su modifikovane zeolitove ugljenične – pasta elektrode. Ove elektrode su pravljene tako što se smješa parafina, grafita i zeolita u obliku vruće paste nanosi na grafitno jezgro u tankom sloju. U zavisnosti od toga koji je metalni jon bio vezan u zeolitu napravljene su četiri različite elektrode i to Cu, Zn, Pb i Hg-zeolit elektrode. Ovim elektrodama, potencimetrijski je ispitivana promjena elektrodnog potencijala u rastvorima  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  i  $\text{HgCl}_2$  različitih koncentracija.

Eksperimentima je utvrđeno da se njihova osjetljivost kreće do koncentracija od  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , kao i kod drugih potencimetrijskih metoda. Najbolje rezultate pokazala je Pb-zeolit elektroda čija se osjetljivost u većini ispitanih slučajeva kretala u opsegu između  $10^{-1}$  i  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  uz visoke vrijednosti Pirsonovog koeficijenta korelacije. Pored toga, ove elektrode su jednostavne za pripremu, a po dobijenim rezultatima, mogu se koristiti kao i druge komercijalne elektrode.

### Uvod

Potencimetrija je elektroanalitička metoda zasnovana na mjerenju promjene potencijala elektrode uronjene u rastvor koji sadrži analiziranu jonsku vrstu (Vučurović, Saje, Stanković 2001).

Indikatorska elektroda, kod potencimetrijskih određivanja, predstavlja elektrodu čiji se potencijal mjeri, pomoću neke referentne elektrode. Referentna elektroda je takva elektroda koja posjeduje poznat, konstantan i nepromjenjiv potencijal, neosjetljiv na prisustvo jonskih vrsta u rastvoru. Potencijal ( $E$ ) prema Nernstovoj jednačini zavisi od aktivnosti jona ( $a$ ), odnosno koncentracije jona:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{z} \log a$$

U novijim istraživanjima (Walcarius, Marialle, Lamberts 2003), kao indikatorske elektrode koriste se zeolitove modifikovane ugljenične – pasta elektrode. Prema navedenom radu elektrode se prave tako što se pasta, koja se sastoji od grafita u prahu (50%), parafina (40%) i zeolita (10%), u koji su koordinirani metalni joni, tabletira i onda stavlja u staklenu cijev povezanu sa izlaznim priključkom.

Cilj ovog rada bio je da se naprave modifikovane zeolitove indikatorske elektrode, koje se mogu koristiti u potencimetrijskim određivanjima. U ovom istraživanju postupak je modifikovan u smislu da pasta nije tabletirana, već vruća premazivana na površinu grafitnog jezgra, izvađenog iz upotrebljivanih baterija, tako da se aktivna površina nalazi direktno u rastvoru.

### Materijal i metode

**Potreban pribor.** Potencijometar, zasićena kalomelova elektroda.

**Potreban materijal.** Rastvori jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Hg}^{2+}$  u  $0.1 \text{ mol/dm}^3$   $\text{KNO}_3$ , parafin, grafit u prahu, zeolit i grafitna jezgra izvađena iz korištenih baterija.

**Pravljenje elektroda.** Zeolit je ostavljen 12 sati u rastvoru jona čija elektroda treba da se napravi, da bi se odigrala jonska izmjena. Nakon toga, zeolit je odvojen od rastvora u Bihnerovom lijevku i termostiran u toku 6h na  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  da bi se odvojila vezana i nevezana voda. Potom je napravljena pasta, koja se sastojala od 5.55% zeolita, 27.78% grafita i 66.67% parafina. Ova smješa je zagrijavana, pri čemu je dobijena pasta, koja je vrela nanošena, u tankom sloju,

Saša Šorgić (1986), Vlajkovac, ul. Nova 9, učenik 4. razreda Hemijsko-medicinske škole u Vršcu

MENTOR:  
Nikola Oluić, dipl. fiziko-hemičar,  
Hemijsko-medicinska škola u Vršcu

na grafitno jezgro. Nakon hlađenja pasta je očvrsla. Ostali dio grafita je obložen izolatorom (u ovom slučaju teflonskom trakom). Grafitno jezgro je preko žice spojeno sa odgovarajućim priključkom, u zavisnosti od upotrebljavanog aparata. Ovako napravljena elektroda je korišćena za potenciometrijska mjerenja.

**Ispitivanje elektroda.** Za utvrđivanje opsega koncentracija u kom se elektrode mogu koristiti, potenciometrijski je ispitivan niz rastvora metalnih jona koncentracija između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Rastvori metalnih jona su pripremani sa KNO<sub>3</sub> ( $c = 0.1$  mol/dm<sup>3</sup>), koji je korišćen kao rastvarač. Za dobijene rezultate crtaju se grafici funkcije  $E = (-\log a)$ .

## Rezultati i diskusija

*Cu-zeolit elektroda* ispitivana je u rastvorima Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> i HgCl<sub>2</sub>, čije se koncentracije nalaze u opsegu između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Tim rastvorima određivan je potencijal na pH-metru "CORNING pH meter 440".

Dobijeni grafik promjene elektrodnog potencijala (E) u zavisnosti od negativnog logaritma aktivnosti ( $-\log a$ ) Cu<sup>2+</sup> jona je linearan u opsegu od  $5 \cdot 10^{-1}$  do  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, čime je određen opseg koncentracije u kom se elektroda može koristiti za određivanje Cu<sup>2+</sup> jona. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(280 \pm 10)$  i  $(-29 \pm 3)$ . Na osnovu vrijednosti Pirsonovog koeficijenta korelacije od 0.9763 zaključuje se da je linearnost zadovoljavajuća, a samim tim i osjetljivost dobijenih rezultata.

Ova elektroda se može koristiti za određivanje Hg<sup>2+</sup> jona u opsegu koncentracija od  $10^{-2}$  do  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(258 \pm 3)$  i  $(9.3 \pm 0.9)$ . Na osnovu vrijednosti Pirsonovog koeficijenta korelacije od 0.9859 zaključuje se da je linearnost zadovoljavajuća.

Cu-zeolit elektroda se za Zn<sup>2+</sup> jon može koristiti u opsegu koncentracija od  $10^{-1}$  do  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(131 \pm 2)$  i  $(-5.9 \pm 0.6)$ . Na osnovu vrijednosti Pirsonovog koeficijenta korelacije od 0.9749 zaključuje se da je linearnost zadovoljavajuća.

Cu-zeolit elektroda nije pokazala dobre rezultate pri određivanju promjene elektrodnog potencijala u zavisnosti od koncentracije Pb<sup>2+</sup> jona. Dobijena prava obuhvatala je mali opseg koncentracija, i imala

je niske vrijednosti Pirsonovog koeficijenta korelacije.

*Hg-zeolit elektroda* je ispitivana rastvorima Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> i HgCl<sub>2</sub>, čije se koncentracije nalaze u opsegu između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Hg-zeolit elektrodom Hg<sup>2+</sup> joni mogu da se odrede u opsegu koncentracija od  $10^{-1}$  do  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(180 \pm 20)$  i  $(29 \pm 4)$ . Pirsonov koeficijent korelacije iznosi 0.9565.

Ova elektroda se može koristiti za određivanje koncentracija Cu<sup>2+</sup> jona u opsegu od  $5 \cdot 10^{-1}$  do  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(270 \pm 2)$  i  $(-21 \pm 4)$ . Pirsonov koeficijent korelacije za ovaj grafik iznosi 0.9511.

Ova elektroda se može koristiti u opsegu koncentracija Pb<sup>2+</sup> jona između  $5 \cdot 10^{-1}$  do  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(213 \pm 4)$  i  $(11 \pm 2)$ . Pirsonov koeficijent korelacije za ovaj grafik iznosi 0.988.

Hg-zeolit elektroda se može koristiti za određivanje Zn<sup>2+</sup> jona u opsegu koncentracija između  $10^{-2}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti koeficijenta pravca i odsječka na y-osi iznose  $(121 \pm 4)$  i  $(13 \pm 2)$ . Pirsonov koeficijent korelacije u ovom slučaju iznosi 0.9845.

*Pb-zeolit elektroda* je ispitivana rastvorima Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> i HgCl<sub>2</sub>, čije se koncentracije nalaze u opsegu između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Pb-zeolit elektroda se može koristiti za određivanje Hg<sup>2+</sup> jona u opsegu koncentracija između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(287 \pm 4)$  i  $(11 \pm 2)$ . Pirsonov koeficijent korelacije za ovaj grafik iznosi 0.9855.

Ova elektroda se može koristiti pri određivanju koncentracija Cu<sup>2+</sup> jona u opsegu između  $10^{-1}$  i  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(343 \pm 9)$  i  $(-39 \pm 3)$ . Pirsonov koeficijent korelacije za ovaj grafik iznosi 0.9852.

Pb-zeolit elektroda daje zadovoljavajuće rezultate u opsegu koncentracija Hg<sup>2+</sup> jona između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsječka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(540 \pm 20)$  i  $(-54 \pm 5)$ . Pirsonov koeficijent korelacije za ovaj grafik iznosi 0.9735.

Za  $Zn^{2+}$  jone ova elektroda daje zadovoljavajuće rezultate u opsegu koncentracija između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsjeka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(218 \pm 4)$  i  $(-10 \pm 2)$ . Pirsonov koeficijent korelacije iznosi 0.9789.

*Zn-zeolit elektroda* je ispitivana rastvorima  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$  i  $HgCl_2$ , čije se koncentracije nalaze u opsegu između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Zn-zeolit elektroda se može koristiti za određivanje  $Zn^{2+}$  jona u opsegu koncentracija između  $10^{-1}$  i  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsjeka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(213 \pm 2)$  i  $(-2.3 \pm 0.4)$ . Pirsonov koeficijent korelacije iznosi u ovom slučaju 0.9549.

Ova elektroda se može koristiti za određivanje koncentracija  $Cu^{2+}$  jona u opsegu između  $10^{-1}$  i  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsjeka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(327 \pm 9)$  i  $(-39 \pm 4)$ . Pirsonov koeficijent korelacije iznosi 0.9833.

Ova elektroda se može koristiti za određivanje koncentracija  $Hg^{2+}$  jona u intervalu između  $10^{-1}$  i  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Vrijednosti odsjeka na y-osi i koeficijenta pravca iznose  $(216 \pm 6)$  i  $(17 \pm 3)$ . Pirsonov koeficijent korelacije za ovaj grafikon iznosi 0.9697.

Zn-zeolit elektroda nije pokazala dobre rezultate pri određivanju promjene elektrodnog potencijala u zavisnosti od koncentracije  $Pb^{2+}$  jona. Dobijena prava obuhvatala je mali opseg koncentracija sa niskim vrijednostima Pirsonovog koeficijenta korelacije.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da Pb-zeolit elektroda daje najbolje rezultate od svih ispitivanih elektroda. Ona se u većini ispitanih slučajeva može koristiti u opsegu između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Na osnovu vrijednosti Pirsonovog koeficijenta korelacije od 0.974 i 0.985 zaključuje se da je linearnost zadovoljavajuća, a samim tim i osjetljivost dobijenih rezultata. Dobre rezultate pokazala je i Hg-zeolit elektroda, a nešto slabije Cu-elektroda. Sa druge strane Zn-zeolit elektroda je pokazala slabije rezultate od ostalih elektroda, sa opsegom u kome je moguće mjerenje, kao i nešto manjom osjetljivošću jer je Pirsonov koeficijent korelacije iznosio prosječno oko 0.97.

Pb-zeolit elektroda testirana je u radu Jelene Radivojević "Određivanje kompleksirajućeg kapaciteta huminskih kiselina".  $Pb^{2+}$  jon taloži humin-

ske kiseline, pa je za određivanje završne tačke titracije upotrebljena metoda taložne potenciometrijske titracije, sa Pb-zeolit elektrodom, kao radnom elektrodom. Ovom metodom je utvrđeno da je za taloženje 6.35 mg huminskih kiselina potrebno je 40.7 mg  $Pb^{2+}$  jona.

## Zaključak

Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata može se zaključiti da modifikovane zeolitove ugljenične-pasta elektrode mogu imati praktičnu primjenu. Njihova osjetljivost kreće se do koncentracija od  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, kao i kod drugih potenciometrijskih metoda. Najbolje rezultate pokazala je Pb-zeolit elektroda čija se osjetljivost kretala u većini ispitanih slučajeva u opsegu između  $10^{-1}$  i  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> i dala zadovoljavajuće vrijednosti Pirsonovog koeficijenta korelacije.

Pored toga, ove elektrode su jednostavne za pripremu. Po cijeni materijala koji se koriste za izradu ovih elektroda, one su vrlo pristupačne i mogu se napraviti u svakoj laboratoriji. Na osnovu dobijenih rezultata ove elektrode mogu se koristiti kao i druge komercijalne elektrode.

**Zahvalnost.** Zahvaljujem se profesoru Hemijsko-medicinske škole u Vršcu, Oluić Nikoli na ideji, kao i potrebnom materijalu i literaturi za izradu ovog projekta.

---

## Literatura

- Vučurović B., Saje L., Stanković S. 2001. *Elektroanalitičke metode*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet
- Walcarius A., Mariaulle P., Lamberts L. 2003. Zeolite – modified solid carbon paste electrodes. *J Solid State Electrochem*, **7**: 671.
- Radivojević J. 2005. Određivanje kompleksirajućeg kapaciteta huminskih kiselina, (rad u pripremi). Program hemije Istraživačke stanice Petnica

## Zeolite-modified solid carbon paste electrodes

In this paper were examined zeolite – modified solid carbon paste electrodes. Electrodes were modified from the work: Walcarius A., Mariaulle P., Lamberts L. “Zeolite-modified solid carbon paste electrodes”. Electrodes were made from a mixture of 66.67% paraffin, 27.78% graphite and 5.55% zeolite. That mixture (paste) was heat smearing on the graphite core, punched from the used batteries. In servitude of which metal ion was bound for zeolite, four electrodes were made: Cu, Pb, Hg and Zn – zeolite electrodes. With this electrodes were potentiometric determined variety electrode potential in servitude of the different concentration of solutions:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $\text{HgCl}_2$ .

With received results it is possible to conclude that Pb – zeolite electrode shows better results of the other examined electrodes. Pb – zeolite electrode can

be used in range of concentration between  $10^{-1}$  and  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. The value of Pearson correlation coefficient, in these cases, is in range between 0.974 and 0.985. That means that plot is very linear, and sensibility of received results is very high. Good results were shown and Hg-zeolite electrode, with used range of concentration between  $5 \cdot 10^{-1}$  and  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, and the value of Pearson correlation is between 0.951 and 0.988. Cu-zeolite electrode can be used in range of concentration between  $5 \cdot 10^{-1}$  and  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> and Pearson correlation coefficient is between 0.975 and 0.986. Zn-zeolite electrode can be used in range of concentration between  $10^{-1}$  and  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, and the value of Pearson correlation is between 0.955 and 0.983.

With received results we could conclude that Zeolite-modified solid carbon paste electrodes can have practical use. Sensibility of these electrodes, in most examines cases, is to  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, like for the other potentiometric methods. These electrodes are very simply for make, and we can compare them with the other commercial electrodes.

