



УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Мр Зоран Симић

ПРИМЕНА СУЛФИДНИХ МИНЕРАЛА КАО
ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИХ СЕНЗОРА ЗА АЦИДО-БАЗНЕ
ТИТРАЦИЈЕ У НЕКИМ НЕВОДЕНИМ РАСТВОРАЧИМА

Докторска дисертација

Крагујевац, 2012.

ИДЕНТИФИКАЦИОНА СТРАНИЦА ДОКТОРСКЕ ДИСЕТАЦИЈЕ

I. Аутор

Име и презиме: Зоран Симић

Датум и место рођења: 28.04.1959. године, Богалинац

Садашње запослење: Природно-математички факултет у Крагујевцу

II. Докторска дисертација

Наслов: Примена сулфидних минерала као потенциометријских сензора за ацидо-базне титрације у неким неводеним растварачима

Број страница: 139

Број слика: 54, број табела: 17

Број библиографских података: 255

Установа и место где је рад израђен: Природно-математички факултет у Крагујевцу

Научна област (УДК): Хемија (54), Аналитичка хемија (543)

Ментор: др Зорка Станић

III. Оцена и одбрана

Датум пријаве теме: 08.09.2010. године, одлука бр. 790/ХП-1

Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације:

Комисија за оцену подобности теме и кандидата:

1. Др Зорка Станић, доцент
Природно-математички факултет, Крагујевац
Научна област: Аналитичка хемија
2. Др Милан Антонијевић, редовни професор
Технички факултет, Бор
Научна област: Аналитичка хемија
3. Др Љиљана Јакшић, редовни професор
Рударско-геолошки факултет, Београд
Научна област: Аналитичка хемија

Комисија за оцену докторске дисертације:

1. Др Зорка Станић, доцент
Природно-математички факултет, Крагујевац
Научна област: Аналитичка хемија
2. Др Милан Антонијевић, редовни професор
Технички факултет, Бор
Научна област: Аналитичка хемија
3. Др Љиљана Јакшић, редовни професор
Рударско-геолошки факултет, Београд
Научна област: Аналитичка хемија

Комисија за одбрану докторске дисертације

1. Др Зорка Станић, доцент
Природно-математички факултет, Крагујевац
Научна област: Аналитичка хемија
2. Др Милан Антонијевић, редовни професор
Технички факултет, Бор
Научна област: Аналитичка хемија
3. Др Љиљана Јакшић, редовни професор
Рударско-геолошки факултет, Београд
Научна област: Аналитичка хемија

Датум одбране дисертације:

Експериментални део ове докторске дисертације урађен је у Институту за хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу.

Тему за докторску дисертацију предложили су доц. др Зорка Станић и проф. др Милан Антонијевић.

Изражавам посебну захвалност др Зорки Станић, доценту Природно-математичког факултета Универзитета у Крагујевцу и др Милану Антонијевићу, редовном професору Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду, на пруженој помоћи и саветима током израде и писања докторске дисертације.

Захваљујем се др Љиљани Јакшић, редовном професору Рударско-геолошког факултета у Београду, на сугестијама током писања рада, као и за учешће у комисији за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације.

Захваљујем се свим колегама који су ми на било који начин помогли у изради овог рада.

ИЗВОД

У оквиру ове докторске дисертације испитана је примена природних минерала пирита, халкопирита, галенита, ковелина и халкозина за кулометријско-потенциометријска одређивања супстанци киселог и базног карактера, хуминских и фулвинских киселина и биолошки активних једињења у неким диполарним апротичним растварачима и смешама растварача (пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат).

Индикаторске електроде са сензорима на бази коришћених природних сулфидних минерала су једноставне конструкције, лако се одржавају, показују релативно брз одзив, стабилан потенцијал и могућност примене без временског ограничења у испитиваним растварачима. Резултати добијени применом ових електрода упоређени су са резултатима добијеним применом стаклене електроде под истим радним условима.

Пиритна електрода показује линеарну зависност са нагибом од 56 mV у ацетонитрилу и 52 mV по декади у пропионитрилу као растварачу. Зависност потенцијала халкопиритне електроде од концентрације *p*-толуенсулфонске киселине такође је линеарна са нагибом од 63 mV у ацетонитрилу и 55 mV по декади у пропионитрилу. Галенитна, као и електроде на бази ковелина и халкозина, показују суб-Нернстовску зависност у етанолу и ацетону и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат. Понашање сулфидних електрода као индикаторских је испитано титрацијом органских киселина и база различите јачине и структуре: *p*-толуенсулфонска, 5-сулфосалицилна, трихлорсирћетна, оксална, бензоева, антранилна, барбитурна киселина, цистеин хидрохлорид, *N,N'*-дифенилгуанидин, аргинин и лизин. Стандардна девијација одређивања испитиваних једињења мања је од 0,9%.

Киселост хуминских и фулвинских киселина одређена је потенциометријском и комбинованом кулометријско-потенциометријском методом у алкалном раствору који садржи испитивани узорак. Као титрационо средство при кулометријском одређивању киселости хуминских киселина коришћени су водоникови јони генерисани анодном оксидацијом водоника раствореног у паладијуму, док је при одређивању киселости фулвинских киселина у воденој и неводеној средини коришћена класична

потенциометријска метода, титрацијом узорка раствором тетраетиламонијум-хидроксида у метанолу.

Кулометријским путем генерисани водоникови јони, добијени оксидацијом *o*-дихидроксибензена и неких естара галне киселине, коришћени су за титрацију база (трибутиламин, колидин и 2,2'-дипиридил) у пропионитрилу и бензонитрилу као растварачима. Криве струја-потенцијал показују да се коришћени деполаризатори оксидују на нижем потенцијалу од осталих компоненти присутних у раствору. Титрација је вршена уз визуелно и потенциометријско одређивање завршне тачке титрације са квантитативним искоришћењем струје.

Кулометријски генерисана база, добијена катодном редукцијом *m*-крезола и 3-метоксифенола, употребљена је за титровање *p*-толуенсулфонске, 5-сулфосалицилне, трихлорсићетне и оксалне киселине у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача (пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат). Снимљене криве струја-потенцијал за ове деполаризаторе, титроване киселине, индикатор и раствараче показују да се коришћени деполаризатори редукују на позитивнијем потенцијалу од осталих компоненти присутних у раствору. Генерисани лиат јони коришћени су за титрацију испитиваних киселина са потенциометријским одређивањем завршне тачке титрације применом природних монокристала пирита и халкопирита као индикаторских електрода. Редукција *m*-крезола и 3-метоксифенола се врши у квантитативном приносу.

Кључне речи: диполарни апротични растварачи; индикаторске електроде; пирит; халкопирит; ковелин; халкозин; галенит; ацидо-базне титрације; кулометрија; генерисање лиат и лионијум јона; хуминске и фулвинске киселине

SUMMARY

The doctoral thesis deals with the application of natural minerals – pyrite, chalcopyrite, galena, covellite and chalcocite – in the coulometric-potentiometric determination of acidic and alkaline substances, humic and fulvic acids and biologically active compounds in some dipolar aprotic solvents and solvent mixtures: propionitrile/ ethylene carbonate and nitromethane/ethylene carbonate.

Indicator electrodes based on natural sulphide minerals used are simply designed and easy to maintain. They show a relatively fast response time, stable potential and possibility of application without a time limit in the investigated solvents. The results obtained using these electrodes were compared with those obtained using glass electrode under the same conditions.

The pyrite electrode shows a linear dependence with a slope of 56 mV per decade in acetonitrile and 52 mV per decade in propionitrile as solvents. The dependence of the potential of chalcopyrite electrode on the concentration of *p*-toluensulphonic acid also shows a linear slope (63 mV per decade in acetonitrile and 55 mV in propionitrile). Galena electrode and those based on covellite and chalcocite show non-Nernstian dependence in ethanol and acetone and mixed solvent propionitrile/ethylene carbonate. The behaviour of sulphide electrodes as indicator electrodes, was investigated by titration of organic acids and bases of different strengths and structures: *p*-toluensulphonic, 5-sulphosalicylic, trichloroacetic, oxalic, benzoic, anthranilic, barbituric acid, cysteine hydrochloride, *N,N'*-diphenylguanidine, arginine and lysine. The standard deviation of determination of the compounds is less than 0.9%.

The acidity of humic and fulvic macromolecules was determined by potentiometric method and combined coulometric-potentiometric method, in alkaline solution containing the tested sample. Hydrogen ions generated by anodic oxidation of hydrogen dissolved in palladium were used as the titrating agent in coulometric determination of the acidity of humic acid, while the classical potentiometric method using titration of the sample by solution tetraethylammonium hydroxide in methanol was employed in determination of acidity of fulvic acid in aqueous and non-aqueous environment. Coulometrically generated hydrogen ions, obtained by oxidation of *o*-dihydroxy benzene and esters of gallic acid, were used for

base titration (tributylamine, collidine and 2,2'-dipyridile) in propionitrile and benzonitrile as solvents. Current-potential curves show that used depolarizers oxidize at lower potential than the other components present in the solution. Titration was performed with visual and potentiometric end point detection, with quantitative current efficiency.

Coulometrically generated base, obtained by cathodic reduction of *m*-cresol and 3-methoxy phenol, was used for titrating *p*-toluensulphonic, 5-sulphosalicylic, trichloroacetic and oxalic acid in acetonitrile, propionitrile and mixed solvents: propionitrile/ethylene carbonate and nitromethane/ethylene carbonate. The current-potential curves recorded for these depolarizers, titrated acids, solvents and indicator show that used depolarizers are oxidized at more positive potential than the other components present in the solution. Generated lyate ions were used for titration of investigated acids with potentiometric end point detection by using natural monocrystalline pyrite and chalcopyrite as indicator electrodes. Reduction of *m*-cresol and 3-methoxy phenol is done in quantitative yield.

Keywords: Dipolar aprotic solvents; indicator electrode; pyrite, chalcopyrite; covellite, chalcocite; galena; acid-base titration; coulometry; generation of lyate and lyonium ions; humic and fulvic acids

САДРЖАЈ

УВОД	1
1 ОПШТИ ДЕО	3
1.1 Диполарни апротични растварачи	3
1.1.1 Киселинско-базне реакције у неводним растварачима	4
1.1.2 Критеријуми за избор растварача за киселинско-базна одређивања	6
1.1.3 Киселинско-базна одређивања у смешама растварача	14
1.1.4 Особине неких растварача погодних за киселинско-базна одређивања	16
1.2 Кулометријске киселинско-базне титрације у неводним растварачима	26
1.3 Потенциометријски сензори	32
1.3.1 Сензори на бази полупроводничких кристала	37
1.3.2 Јон-селективне електроде на бази сулфида метала	50
ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА	62
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	64
2.1 Реагенси	64
2.2 Електроде	65
2.3 Апаратуре	66
2.4 Поступци	69
3 НАШИ РАДОВИ	73
3.1 Природни минерали пирита, халкопирита, галенита, ковелина и халкозина као електрохемијски сензори у неводним растворима	73
3.1.1 Пирит и халкопирит као сензори за потенциометријске киселинско-базне титрације	76
3.1.1.1 Карактеристике индикаторске пиритне и халкопиритне електроде	77

3.1.1.2	Титрација киселина и база у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат	81
3.1.2	Галенит као сензор за потенциометријске киселинско-базне титрације	90
3.1.3	Ковелин и халкозин као сензори за потенциометријске киселинско- базне титрације	94
3.2	Примена индикаторских електрода на бази сулфидних минерала за одређивање киселости хуминских и фулвинских киселина	100
3.2.1	Кулометријско-потенциметријско одређивање укупне киселости хуминских и фулвинских киселина у води	104
3.2.2	Потенциометријско одређивање укупне киселости фулвинских киселина у неводеној средини	107
3.3	Кулометријско-потенциметријске титрације киселина и база у неводеним растварачима	112
3.3.1	Кулометријско одређивање киселина	113
3.3.2	Кулометријско одређивање база у пропионитрилу и бензонитрилу	120
	ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА	124
	ЛИТЕРАТУРА	131
	БИОГРАФИЈА	
	ПРИЛОГ	

УВОД

Јонометрија представља нову област физичко-хемијских испитивања у аналитичкој хемији која се последњих година нагло развија. Основни задатак јонометрије је да се направе јон-селективне електроде једноставне конструкције, практично применљиве, осетљиве и селективне према различитим врстама јона и молекула. Испитивања су првенствено усмерена на нове сензорске материјале, уз могућност њихове примене за одређивање јонских врста у траговима. Сулфиди минерала, као нови рН сензори, само су делимично истражени у води и неводеној средини. Отуда постоји потреба да се детаљније испитају карактеристике и примена сулфидних минерала као сензора у различитим неводеним растварачима.

Методе анализе у неводеним растворима примењују се не само у класичној ациди-алкалиметрији, већ и у реакцијама таложења, стварања комплекса и оксидоредукцији. Захваљујући томе, проширила се област применљивости волуметријских метода, као и број супстанци које је могуће квантитативно одредити. Увођењем неводених растварача повећава се област радних потенцијала електрода, растворљивост органских и неорганских једињења, као и киселост (базност) супстанци које учествују у ацидо-базним процесима. Применом неводених раствора могу се одређивати смеше киселина и база, смеше изомера, као и смеше супстанци истог хомологог низа.

Уместо класичне методе титрације, у аналитичкој пракси се све више користе кулометријско-потенциометријске методе одређивања. Применом кулометријских поступака анализе процес титрације се у великој мери поједностављује, убрзава и аутоматизује, уз коришћење једноставних апаратура. Захваљујући електрохемијском генерисању реагенса у испитиваним системима са квантитативним искоришћењем струје, могу се анализирати раствори ниских концентрација, одредити мале количине супстанци са великом тачношћу и добром репродуктивношћу. Применом кулометрије избегава се коришћење стандардних раствора, уношење воде, промена запремине и састава радног раствора.

У Општем делу рада приказане су карактеристике неводених растварача са посебним освртом на киселинско-базне реакције током титрације, критеријуми за избор

растварача за киселинско-базна одређивања, као и киселинско-базна одређивања у смешама растварача. Затим је дат преглед неких диполарних апротичних растварача који су коришћени у овом раду. У другом делу дат је преглед кулометријско-потенциометријских метода за киселинско-базна одређивања у неводним срединама. Истакнута је примена индиректне кулометрије за генерисање лионијум и лиат јона као титраната у кулометријској анализи, дат је механизам успостављања дифузионог и мембранског потенцијала између две фазе, карактеристике полупроводних материјала и њихова осетљивост и селективност за коресподентне јонске врсте. На крају Општег дела, описани су сензори на бази полупроводних кристала и карактеристике неких сулфидних минерала.

У Експерименталном делу је дат преглед коришћених хемикалија и раствора, њихово пречишћавање и припрема. Описане су апаратуре коришћене при нашим испитивањима, као и поступци рада.

У делу Наши радови, проучаване су карактеристике индикаторских електрода са сензорима на бази сулфидних минерала. Описана је њихова примена за одређивање неких биолошки активних супстанци, као и неких супстанци токсичних за животну средину. Затим су приказане карактеристике хуминских и фулвинских киселина, одређена њихова киселост применом потенциометрије и комбиноване кулометријско-потенциометријске методе. При кулометријско-потенциометријском одређивању киселости хуминских киселина коришћена је паладијум/водонична електрода за генерисање водоникових јона као титрационог средства, уз примену електрохемијских сензора: пиритне, халкопиритне, галенитне индикаторске електроде, као и електрода на бази минерала ковелина и халкозина. На крају, приказани су резултати примене кулометријске методе за одређивање супстанци киселог и базног карактера у ацетонитрилу, пропионитрилу, бензонитрилу и смешама растварача (пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат), као и примена анодних и катодних деполаризатора за генерисање титрационог средства.

1 ОПШТИ ДЕО

1.1 ДИПОЛАРНИ АПРОТИЧНИ РАСТВОРАЧИ

Апротични растварачи су хемијски инертна једињења која не показују тежњу да примају или отпуштају протоне. То су једињења са малим диполним моментом ($\mu = 1-2$ D) и малом релативном пермитивношћу ($\epsilon_r < 15$). Код апротичних растварача (бензен, угљентетрахлорид, хлороформ, циклохексанон и други) водоников атом везан је за угљеник, тако да међу молекулима растварача постоје слабо изражена протон донорско-акцепторска својства, као и могућност грађења водоничних веза. Апротични растварачи који имају релативно велики диполни момент ($\mu > 2,5$ D) и релативно високу пермитивност ($\epsilon_r > 15$) спадају у посебну групу апротичних растварача, познату као диполарни апротични растварачи (ДАР).

Диполарни апротични растварачи, захваљујући својим физичко-хемијским карактеристикама (висока вредност константе аутопротолизе (pK_s), диференцирајући ефекат, широк опсег радних потенцијала, течно агрегатно стање у великом температурном опсегу), постали су предмет интензивних како фундаменталних, тако и примењених истраживања у хемији неводених раствора. У ову групу растварача спадају: алкил деривати амида киселина (*N*-метилформаид, *N,N'*-диметилформаид, *N*-метилацетаид, *N,N'*-диметилацетаид, хексаметилфосфортриаид), нитрили (ацетонитрил (AN), пропионитрил (PN), бензонитрил, бензилцијанид, акрилонитрил, нитрил триметилсирћетне киселине), сулфо једињења (диметилсулфоксид (DMSO), сулфолан, пропиленсулфит), нитро једињења (нитрометан (NM), нитробензен), кетони (ацетон, метилетилкетон, метилизобутилкетон), циклични естри (етиленкарбонат (ЕК), пропиленкарбонат (PK), γ -бутиролактон) и друга једињења [1]. За разлику од протолитичких растварача који учествују у реакцијама измене протона и реакцијама грађења водоничне везе, ДАР су координирајући растварачи. Они се понашају као Луисове (Lewis) базе и углавном реагују са киселинама. На пример, Fe(III)-хлорид са ацетонитрилом реагује на следећи начин:



Познат је и низ других реакција при којима се формирају комплексна једињења типа $[M^{n+} Cl_{n+1} S_4]$, $[M^{n+} Cl_{n-1} S_4]^+$, где је S молекул координирајућег растварача. У реакције комплексирања спадају и реакције хомокоњугације и хетерокоњугације. Под хомокоњугацијом се сматрају реакције киселине (НА) и њене коњуговане базе (A^-) или реакције између базе (В) и њене коњуговане киселине (BH^+):



Под хетерокоњугацијом се сматрају реакције између анјона једне киселине (A^-) са другом киселином (НА'), као и реакције базе (В') са другом коњугованом киселином (BH^+):



Хомо- и хетерокоњугације настају услед грађења водоничне везе између A_{sol}^- , nНА и НА'. Комплекси настали овим реакцијама веома су стабилни, а њиховом формирању доприноси релативно висока концентрација киселине (базе) у раствору. Да би избегли грађење комплекса процес титрације треба изводити у разблаженијим растворима или апротичним растварачима додати протолитичке раствараче. Упоредо са наведеним реакцијама које су конкурентне основној реакцији неутрализације, могу се јавити и друге споредне реакције које утичу на таложење, комплексирање и оксидоредукцију. Као споредну реакцију треба узети у обзир и електролитичку дисоцијацију формираних јонских парова ($BH_{sol}^+ \cdot B$, $BH_{sol}^+ \cdot B'$; $A_{sol}^- \cdot HA$, $A_{sol}^- \cdot HA'$).

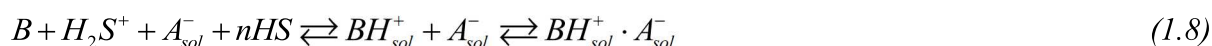
1.1.1 Киселинско-базне реакције у неводеним растварачима

Први стадијум киселинско-базних (протолитичких) реакција у неводеним растворима обухвата настајање водоничне везе између атома водоника киселине и

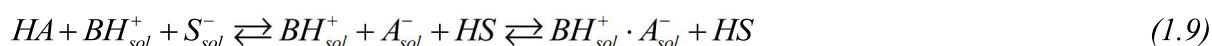
атома кисеоника, азота или флуора који улазе у састав базе. Уколико се врши титрација базе (B), киселине (HA), јаке киселине ($H_2S^+ + A_{sol}^-$) или јаке базе ($BH^+ + S_{sol}^-$), тада се реакције у неводеним растварачима могу представити следећом једначином:



У том случају за титрацију јаке киселине јаком базом важи следећа једначина:



док титрација умерено јаке киселине јаком базом тада има облик:



У току титрације слабе киселине (HA) јаком базом (B) у неводеном растварачу (HS), одвијају се две конкурентне реакције неутрализације.

а) Споредна реакција између јаке базе и молекула растварача:



б) Основна реакција неутрализације титроване киселине јаком базом:



У растварачима са малом релативном пермитивношћу, поред наведених реакција, постоје још и реакције формирања јонских парова. У зависности од јачине киселине која се титрује, део базе као титранта може се користити за реакцију са молекулима растварача. Тада се не може говорити о квантитативном одређивању киселине. Уколико је супстанца која се одређује слаба база, а базни карактер употребљеног растварача израженији у односу на стандардни раствор киселине као титранта, услед конкурентне реакције између киселине и растварача, у мањем степену тече основна реакција неутрализације. Исто разматрање важи и када се одређивање слабе киселине врши јаком базом. Због тога, многе слабе киселине и базе које се у води не могу титровати, могу се успешно одређивати избором одговарајућег растварача или смеше растварача. Неки растварачи показују диференцирајуће дејство на једну групу киселина (база), док за другу групу показују нивелирајући ефекат. Протогени растварачи нивелишу јачину база које се у једној средини понашају као базе сличне јачине, а

диференцирају јачину киселина. Протофилни растварачи, обрнуто, нивелишу јачину јаких и слабих киселина, а диференцирају јачину јаких база и врло слабих киселина. За одређивање киселина и база у вишеккомпонентним смешама посебан значај има диференцирајуће дејство растварача. Ако, на пример, у воденом раствору титрујемо смешу сирћетне ($pK_a = 4,75$) и трихлорсирћетне киселине ($pK_a = 1,70$) може се одредити само њихов збир, али не и појединачни састав. Разлика у pK_a вредностима ових киселина у етанолу износи 5,7 јединица, тако да се могу титровати са задовољавајућом тачношћу. Нарочито велике могућности за титрације и диференцијалне титрације смеша слабих киселина и база пружају растварачи са високом вредношћу pK_S .

Од фактора који ограничавају могућности за титрације у неводним срединама, треба поменути нивелирајући ефекат растварача који је карактеристичан за раствараче са израженим киселим или базним особинама. Такође, у појединим растварачима може доћи и до реакције између продуката неутрализације и самог растварача (реакције солволизе). Ове реакције утичу на смањење скока потенцијала на завршној тачки титрације (ЗТТ). При неправилном избору растварача, због процеса солволизе, може постати неизводљиво не само титровање смеше, већ и појединачних компоненти.

1.1.2 Критеријуми за избор растварача за киселинско-базна одређивања

Правилан избор растварача за одређивање киселина и база омогућава извођење титрација под оптималним условима. При избору растварача за одређивање супстанци киселог и базног карактера, нарочиту важност има величина релативне скале киселости (E_S), потенцијал полунутрализације киселина и база ($E_{1/2}$), константа аутопротолизе растварача (K_S) и константе титрованих киселина и база (K_{HA} и K_B).

Релативна скала киселости растварача

Потенцијал полунутрализације неког једињења представља вредност потенцијала раствора када је половина једињења (киселине или базе) иститрована. Равнотежа у воденим пуферским растворима слабих киселина и соли тих киселина може се приказати једначином:

$$[H^+] = K_{HA} (C_{HA} - [H^+]) / (C_A + [H^+]) \quad (1.12)$$

У тренутку полунутрализације одређиване слабе киселине НА (или слабе базе В), однос активитета киселине (базе) и соли у пуферском раствору једнак је јединици, а вредност a_{H^+} бројчано је једнака K_{HA} . Тада је вредност рН једнака pK_{HA} .

$$p_aH = -\log a_{H^+} = pK_{HA} - \log c_{HA} + \log c_{A^-} + \log f_1 \quad (1.13)$$

$$a_{H^+} = [H^+]f_{H^+} = (K'_{HA} / f_1)(c_{HA} / c_{A^-}) \quad (1.14)$$

Аналогно, у пуферском раствору који се састоји из слабе базе и њене соли следи:

$$a_{H^+} = [H^+]f_{H^+} = f_{H^+} (K'_W / K'_{BOH})(c_{A^-} / c_{BOH}) \quad (1.15)$$

где су K'_{HA} , K'_W и K'_{BOH} термодинамичке константе. Из претходних једначина следи да концентрација H^+ јона зависи не само од концентрације киселине и величине њене константе дисоцијације, него и од концентрације соли која у неводеним растварачима може бити у облику јонских парова, односно талога, услед појаве хомо- и хетерокоњугације. Разлика потенцијала полунутрализације електролита у датом растварачу експериментално се одређује у односу на потенцијал полунутрализације неке стандардне супстанце и указује на могућност диференцијалног титровања смеше електролита:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2(x)} - E_{1/2(st)} \quad (1.16)$$

Потенцијал полунутрализације електролита у неком растварачу директно је пропорционалан јачини електролита у том растварачу. Из зависности $E_{1/2}$ различитих електролита у неводеном растварачу и њихових pK вредности у води, може се проценити диференцирајуће дејство растварача, односно могућност да се у одређеној неводеној средини диференцијално одређују смеше јаких и слабих киселина и база.

Разлика између величина потенцијала полунутрализације раствора истих концентрација једне јаке киселине ($HClO_4$ или HCl) и једне јаке базе (R_4NOH или C_2H_5OK) у датом растварачу, одређује величину релативне скале киселости тог растварача:

$$E_s = E_{1/2(HA)} - E_{1/2(B)} \quad (1.17)$$

Испитивања су показала да величина и положај релативне скале киселости зависи од експерименталних услова одређивања (природе титранта, споредних реакција током титрације, концентрације електролита, присутних примеса, врсте употребљених електрода). У табели 1.1 су дате вредности за релативне скале киселости неких најчешће коришћених растварача.

Табела 1.1 Релативне скале киселости неких растварача

<i>Растварач</i>	<i>Релативна скала киселости (mV)</i>	<i>Растварач</i>	<i>Релативна скала киселости (mV)</i>
Вода	540	Бутанол	800
Етиленгликол	616	Нитробензен	1070
Метанол	690	Метилбутилкетон	1080
Хексанол	775	<i>terc</i> -Бутанол	1100
Пентанол	780	Нитрометан	1140
Етанол	790	Диметилформамид	1240
Пропанол	810	Диметилсулфоксид	1275
<i>izo</i> -Пентанол	850	Метилизобутилкетон	1300
<i>izo</i> -Бутанол	910	Ацетон	1360
<i>izo</i> -Пропанол	980	Метилетилкетон	1410
Пиридин	990	Ацетонитрил	1445

Дакле, што је већа релативна скала киселости растварача, то је већи и диференцирајући ефекат растварача на јачину растворених електролита и већа је могућност диференцирајућег титровања смеше киселина и база. У базним растварачима или у растварачима чија је скала киселости већим делом у алкалној области, могу се титровати и слабе киселине, док у киселим растварачима или у растварачима чија је скала киселости већим делом у киселој области, могу се титровати и слабе базе. При титрацији електролита у смеси неводених растварача треба знати положај и величину релативне скале киселости смеше растварача.

Релативна пермитивност и константа аутопротолизе растварача

Испитивања диелектричних својстава диполарних апротичних растварача омогућила су да се објасне многа питања у вези са процесом растварања испитиване супстанце, понашањем испитиване супстанце у реакцијама хомо- и хетерокоњугације, као и реакцијама са титрационим средством и осталим компонентама у раствору. У

растварачима са малом релативном пермитивношћу ($\epsilon_r < 15$), растворена супстанца је слабо дисосована или недисосована. У ретким случајевима долази до одступања од овог правила. У киселим растварачима (HS) између растворене супстанце и растварача успоставља се равнотежа:



Аналогно, у базним растварачима (S) реакција има облик:



У растворима јаке киселине доминира јонски пар $HS^+ A^-$, док у растворима слабих киселина доминира недисосовани облик киселине HA. У апротичним растварачима не учествују растварачи у киселинско-базним реакцијама, већ долази до реакције између растворене киселине и базе:



Дакле, јачина раствореног електролита у растварачима са малом релативном пермитивношћу не може се окарактерисати константом дисоцијације самог електролита, већ константама које произилазе из наведених равнотежа.

У растварачима са великом релативном пермитивношћу ($\epsilon_r > 15$) растворене супстанце су не само јонизоване, већ и дисосоване, па је киселинска (базна) константа једнака константи дисоцијације киселине (базе).

Спектроскопска испитивања водених раствора јаких електролита указују на одсуство недисосованих молекула, док код слабих електролита постоји и дисосована и недисосована форма молекула. У исто време, испитивања раствора јаких електролита показала су да при њиховом разблажењу расте електропроводљивост, што указује на још израженију дисоцијацију „потпуно дисосованих” електролита. Ово се објашњава узајамним електростатичким привлачењем јона електролита, односно „јонском асоцијацијом” при чему се формирају јонски парови. Јонски парови обично имају структуру $[Kt^+ A^- Kt^+]^+ [A^- Kt^+ A^-]^-$, која се нарушава при великом разблажењу при чему настају одговарајући катјони (Kt^+) и анјони (A^-). На пример, водени раствори соли $BaZrF_6$ и $BaBeF_4$ су нерастворни, док у мешовитим растварачима типа вода/органички растварач, где је органички растварач ацетон, ацетонитрил и *N*-метил-2-пиролидон, формирају се асоцијати са структуром $[Ba^{2+} ZrF_8^{4-} Ba^{2+}]$. Јонска асоцијација има велики значај у аналитичкој хемији неводених раствора и у директној је вези са релативном

пермитивношћу. Наиме, у растварачима са малом ϵ_r јонска асоцијација је интензивнија, док у растварачима са великом ϵ_r може и потпуно да изостане.

Ако се уместо појединачних растварача користи њихова смеша, релативна пермитивност смеше растварача, односно њен утицај на понашање растворених супстанци у раствору, тумачи се на исти начин као да се ради о појединачним растварачима. При аналитичким одређивањима у неводеним срединама често се користе смеше растварача различите киселости које се обично састоје из једног врло киселог (или базног) и једног индиферентног растварача. Предност ових смеша је у томе што истовремено долази до изражаја способност врло киселог (базног) растварача да солватише растворене честице, при чему се граде јони и јонски парови, као и диференцирајуће дејство индиферентног растварача. Избором одговарајућих смеша растварача добијају се бољи радни услови за процес титрације него у појединачним растварачима.

Веома важна карактеристика растварача је и њихова могућност самодисоцијације, односно особина да јони настали самодисоцијацијом реагују и као киселине и као базе. На пример, H_3O^+ и OH^- настали дисоцијацијом воде представљају јаку киселину, односно базу:



Уопштено, катјони формирани у процесу самодисоцијације понашају се као јаке киселине, а анјони као јаке базе:



Равнотежа дефинисана претходном једначином представља константу аутопротолизе растварача.

$$K_S = a_{H_2A^+} a_{A^-} \text{ или } K_S = [H_2A^+][A^-] \quad (1.23)$$

Константа аутопротолизе растварача зависи од његове природе и представља интервал рН вредности од рН=0 (за раствор $a_{H_2A^+}=1$), до рН=pK_S (за раствор са $a_{A^-}=1$). Вредности pK_S неких неводених растварача дати су у *табели 1.2*.

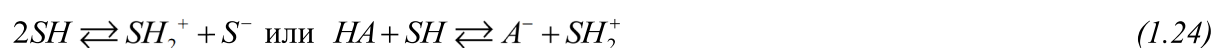
Табела 1.2 Релативна пермитивност и константа аутопротолизе неких неводених растварача [1]

Растварач	ϵ_r	pK_s
Метанол	32,6	17,31
Етанол	24,3	18,54; 18,95
<i>n</i> -Бутанол	17,7	20,05
<i>izo</i> -Бутанол	17,7	18,80
<i>n</i> -Пентанол	14,4	19,33; 20,65
<i>n</i> -Хексанол	13,3	18,84
Етилацетат	6,0	22,83; 22,25
<i>izo</i> -Бутилацетат	5,29	22,00
Ацетон	20,9	21,40; 21,10; 23,05
Метилетилкетон	18,4	21,53; 25,46; 25,70
Метилбутилкетон	–	25,30; 19,80
Сирћетна киселина	6,2	12,22; 14,45
Анхидрид сирћетне киселине	20,8	14,50; 12,30
Пиридин	12,3	–
<i>N,N'</i> -Диметилформаид	36,7	23,10; 25,30
Ацетонитрил	38,0	25,60; 33,00
Диметилсулфоксид	45,0	33,30; 32,30; 25,90
Сулфолан	42,0	25,45
Пропиленкарбонат	69,0	29,21

Утицај растварача на киселинско-базне константе дисоцијације

Молекули растварача поларизују ковалентну везу у молекулима растворене супстанце, формирајући на тај начин солватисане јонске парове. Ако је Н-А веза слаба, због интеракције солватисаних јонских парова са молекулима растварача лако долази до јонизације. Природа растварача карактерисана донор-акцепторском моћи и релативном пермитивношћу, значајно утиче на процесе јонизације и дисоцијације [1].

Дисоцијација електролита условљена преносом протона између киселине (базе) и растварача (SH) дата је следећом једначином:



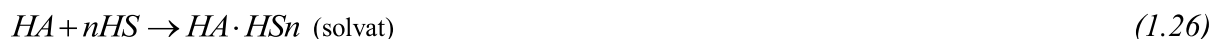
Енергија преноса протона (J) означена је једначином:

$$J = kT \ln M - kT \ln K_a \quad (1.25)$$

где је k - Болцманова константа, T - апсолутна температура, M - број молова растворене супстанце у 1000 g протолитичког растварача.

Ако је $J > J_0$ (где је J_0 - енергија потешна за прелаз протона између молекула растварача), киселина не дисосује, док обрнуто, уколико је $J < J_0$ растворена супстанца (НА) се понаша као јака киселина. Шема преноса протона састоји се у формирању водоничне везе између молекула киселине и растварача ($AH \cdots SH$). У следећој фази долази до формирања асоцијата ($A^- \cdots SH_2^+$) који на крају дисосују уз солватацију ($A_{sol}^- SH_{2sol}^+$). Диференцирајуће дејство растварача повезано је са разликом у енергији солватације јона и молекула, а такође и са разликом у енергији асоцијације јона. Дисоцијација киселина, база и соли на јоне у воденим или неводеним растворима зависи од низа узајамних динамичких равнотежа. За киселине те равнотеже могу се представити у следећем облику:

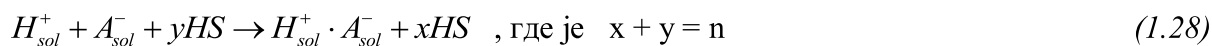
– Недисосовани молекули киселина реагују са молекулима растварача формирајући солвате променљивог састава.



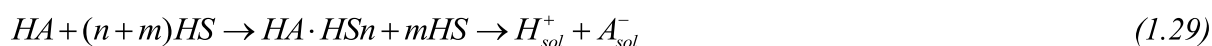
– Настали солвати даље реагују са молекулима растварача који дисоцијацијом дају лионијум јоне (солватисане јоне водоника) и лиат јоне (солватисане ајоне киселина).



– Солватисани јони реагују међусобно при чему се формирају јонски парови.



У општем случају шема равнотежа које настају у неводеном раствору киселине има облик:



Константа дисоцијације киселине растворене у неводеном растварачу има облик:

$$K_{dis} = a_{(H_{sol}^+)} a_{(A_{sol}^-)} / a_{(HA \cdot HSn)} \quad (1.30)$$

У табели 1.3 дате су pK_a и pK_b вредности за различите киселине и базе у најчешће коришћеним растварачима. На пример, pK_a бензоеве киселине у води је 4,19, у диметилформамиду 12,3, у нитрометану 19,5, а у ацетонитрилу је 20,7. На основу датих pK_a вредности може се закључити да су најбољи услови за титрацију бензоеве киселине у ацетонитрилу, а најлошији у води као растварачу.

Табела 1.3 Константе дисоцијације киселина и база у неким растварачима (pK_a и pK_b вредност на 25 °С)

Растварач	Ацето- нитрил	Нитрометан	Диметилформамид	Метанол	Вода
pK_s	33,3	24,0	31,6	16,9	14,00
Киселине					
НСl	8,9	8,1	3,3	4,9	-
HNO ₃	8,9	8,8	-	9,4	-1,80
Сирћетна киселина	22,3	20,5	13,5	-	4,76
Бензоева киселина	20,7	19,5	12,3	-	4,19
Дихлорсирћетна киселина	13,2	14,1	7,0	-	1,48
o-Нитробензоева киселина	18,2	16,7	9,9	-	2,20
p-Нитробензоева киселина	18,5	17,6	10,6	-	3,40
Оксална киселина	14,5 ¹⁾	-	8,6 ¹⁾	-	1,27 ¹⁾
	27,7 ²⁾		16,6 ²⁾		4,29 ²⁾
Фенол	27,2	25,7	>16	-	9,89
Пикринска киселина	11,0	10,5	3,6	-	0,38
p-Толуенсулфонска киселина	8,7	5,8	2,6	8,4	-
Трихлорсирћетна киселина	10,6	7,3	3,5	11,5	0,70
Базе					
Бутиламин	18,3	16,9	10,5	11,8	10,64
Диетиламин	18,8	18,0	10,4	-	10,93
Етиламин	18,4	17,1	-	-	10,63
Пиридин	12,3	12,0	3,3	6,1	5,25
Трибутиламин	18,1	17,8	8,6	-	9,90
Бромтимол-плаво	22,3	-	-	-	7,30
Тимол-плаво	27,2	-	-	-	9,20

¹⁾ Вредност за pK_{a_1} ; ²⁾ Вредност за pK_{a_2}

Међутим, о условима за титрацију у одређеном растварачу, много више говори однос K_S/K_a означен као константа титрације (K_T). Код монопротичних киселина:

$$K_T = K_S / K_a, \text{ односно, } pK_T = pK_S - pK_a \quad (1.31)$$

док код монопротичних база:

$$K_T = K_S / K_b, \text{ односно, } pK_T = pK_S - pK_b \quad (1.32)$$

Тачност одређивања појединачних киселина и база, као и њихово диференцирајуће одређивање компонената у смеси, зависи од величине титрационе константе. Са смањењем титрационе константе, расте тачност одређивања. K_T бензоеве киселине у води износи: $K_T = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,45 \times 10^{-5}} = 1,55 \times 10^{-10}$, у диметилформаиду $5,01 \times 10^{-20}$, у нитрометану $3,16 \times 10^{-5}$, а у ацетонитрилу $2,51 \times 10^{-13}$, на основу чега се закључује да се бензоева киселина може успешно одредити у свим наведеним растварачима, а да је тачност одређивања најбоља у диметилформаиду. Ако су познате вредности K_a и K_b у одговарајућем растварачу као и његова K_S може се предвидети могућност појединачног и диференцирајућег одређивања.

1.1.3 Киселинско-базна одређивања у смешама растварача

У литератури постоје бројни радови посвећени утицају смеше растварача на константу аутопротолизе [2, 3]. Резултати показују да растварачи блиских pK_S који чине смешу, практично не утичу на pK_S смеше и она је једнака pK_S вредности растварача који је у већем уделу у смеси. У противном, уколико се вредности pK_S појединачних растварача битно разликују, pK_S смеше се мора експериментално одредити. У општем случају, на K_S смеше утичу активитети свих јонских врста присутних у смеси. Уколико имамо два растварача (HS и HM) који чине смешу, тада су могуће следеће равнотеже:



Дакле, у раствору постоје две врсте лионијум јона (H_2M^+ и H_2S^+), као и две врсте лиат јона (M^- и S^-). У зависности од природе растварача који чине смешу, могући су следећи случајеви:

1. Киселинско-базна својства једног од растварача су израженија у односу на други растварач (на пример, метилетилкетон и вода). У том случају, на константу аутопротолизе смеше битно утиче растварач са израженијим протолитичким карактеристикама:

$$K_{S(HM+HS)} = K_{S(HM)} = a_{H_2M^+} a_{M^-} = K_{S(H_2O)} = a_{H_3O^+} a_{OH^-} \quad (1.37)$$

2. Киселинско-базна својства оба растварача су приближно једнака. У том случају, смешу чине растварачи који припадају истој класи једињења (на пример, етанол и пропанол), па је константа аутопротолизе дата изразом:

$$K_{S(HM+HS)} = (a_{H_2M^+} + a_{H_2S^+})(a_{M^-} + a_{S^-}) \quad (1.38)$$

3. Смешу чине два растварача од којих један има израженије базне карактеристике у односу на други (на пример, етилендиамина и метанола). У том случају, константа аутопротолизе има следећи облик:

$$K_{S(HM+HS)} = a_{H_2S^+} a_{S^-} \quad (1.39)$$

4. Киселе карактеристике два растварача су сличне, док се базне карактеристике битно разликују (на пример, *tert*-бутанол и ацетон). Тада је константа аутопротолизе:

$$K_{S(HM+HS)} = a_{H_2S^+} (a_{S^-} + a_{M^-}) \quad (1.40)$$

5. Базне карактеристике два растварача су блиске, док су киселе карактеристике битно различите (на пример, DMSO и вода). У том случају константа аутопротолизе има облик:

$$K_{S(HM+HS)} = a_{M^-} (a_{H_2M^+} + a_{H_2S^+}) \quad (1.41)$$

Погодним избором смеше постиже се добра растворљивост супстанци које се у појединачним растварачима слабо или уопште не растварају. Растварање супстанци зависи од поларности молекула растварача и супстанце која се раствара. Тако, на пример, неполарни молекули се боље растварају у неполарним растварачима. Позната је

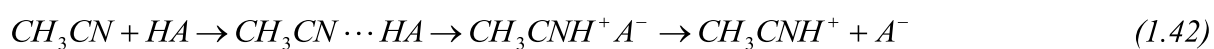
чињеница да се растворљивост супстанци у апсолутном етанолу битно разликује од растворљивости у 96%-тном етанолу. У смеси растварача може се избећи формирање талога и емулзија који могу да настану у хомогеним системима као непожељни процеси. Додатком инертних растварача у смешу која је састављена од ретких и тешко доступних растварача, онемогућавају се непожељне реакције у смеси, повећава ефикасност искоришћења растварача и смањују трошкови рада.

У литератури су дати многобројни примери коришћења смеша растварача као што су: диоксан/вода, етанол/вода, *izo*-пропанол/вода, етиленгликол/вода, *izo*-пропанол/метилетилкетон, метанол/етиленгликол, етиленгликол/ацетон, *izo*-пропанол/ацетон [4-7]. Од смеша растварача које су погодне за титриметријско одређивање база, могу се истаћи: *m*-крезол/ацетонитрил (1:1, v/v) [8], диоксан/хлороформ [9], диоксан/сирћетна киселина/нитрометан (75:5:20, v/v/v) [10]. При титрацијама у апротичним растварачима који се карактеришу ниском диелектричном константом, за њено повећање користе се кетони, нитрили, алкохоли у односу 10:1 - 4:1, v/v [11, 12]. У смеси растварача, на пример, хлороформ/метилетилкетон (4:1, v/v), многи диамини се могу титровати као двокиселе базе [13].

1.1.4 Особине неких растварача погодних за киселинско-базна одређивања

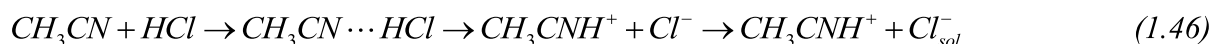
Ацетонитрил је један од најбоље проучених и најчешће коришћених растварача из групе ДАР, који добро раствара органске и неорганске супстанце, меша се са водом, $\epsilon_r = 37$, у течном стању налази се у температурном интервалу од - 45 до + 82 °C. Оптички је прозачан (до 190 nm), па се примењује за мерења у UV спектроскопији.

Киселинско-базне равнотеже у ацетонитрилу предмет су проучавања многих аутора. Коетзе (Coetzee) и сарадници [14] су утврдили да хомокоњугација база у овом растварачу зависи од јачине базе и стерних фактора. Протоновани амини у ацетонитрилу су слабије киселине него у води, што се објашњава његовом ниском базношћу. Реакције коњугације киселина и база у ацетонитрилу се јављају углавном са slabим киселинама и базама, при концентрацијама већим од $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Јаке киселине и базе са ацетонитрилом граде одговарајуће соли што се може приказати следећим реакцијама:

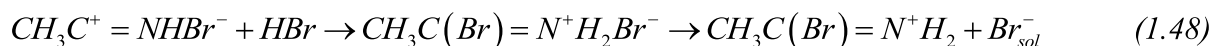
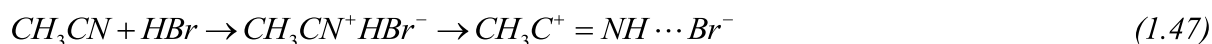




Халогеноводоничне киселине реагују са ацетонитрилом на два начина. Реакција између хлороводоничне киселине и ацетонитрила одвија се по општој реакцији:



док захваљујући већој поларизабилности молекула HBr и HI, реакција се одвија уз стварање имино јона:



Протон донорско-акцепторско узајамно дејство између ацетонитрила и растворених киселина, врши се споро због слабе поларности метил групе, за разлику од пропионитрила, а нарочито бензонитрила где је тај процес, захваљујући π електронском систему, знатно бржи [15].

У литератури постоје бројни радови у којима је примењен овај растварач за различита електрохемијска истраживања у области аналитичке хемије [16-26]. У претходном поглављу је напоменуто да је развој кулометријске методе у неводним срединама започет титрацијом алифатичних и ароматичних амина у ацетонитрилу [16]. Да би се омогућила примена кулометрије у овом растварачу било је неопходно испитати реакције на електродама између молекула растварача и проводне соли (најчешће перхлоратног јона из натријум-перхлората или тетраалкиламонијум-перхлората). Шмит и Нок (Schmidt, Noak) [26] су електролизом сребро-перхлората на платинским електродама у анхидрованом ацетонитрилу добили перхлорну киселину, као резултат анодне реакције. По овим ауторима могућа су два механизма реакције:





На основу мерења, утврђено је да се проводљивост не мења, што иде у прилог тврдњи да је доминантна реакција по другом механизму и да тече са скоро квантитативним искоришћењем струје. Перхлорна киселина настала из проводне соли онемогућава кулометријска киселинско-базна одређивања. Ово се може избећи употребом деполаризатора који спречавају настајање киселине.

За примену неводеног растварача у кулометрији неопходно је познавати интервал потенцијала доступан за редокс реакције коришћених супстанци, а да се при томе не оксидује или редукује сам растварач. Ацетонитрил се користи за испитивање у широком опсегу потенцијала [17] и веома је стабилан. Незнатно реагује са радикалима насталим током електродних реакција. У раду [17], методом цикличне волтаметрије, користећи као проводну со литијум-перхлорат, нађено је да редукција растварача почиње на потенцијалима мањим од - 3,5 V, док оксидација почиње изнад + 2,4 V у односу на референтну Ag/AgCl електроду. Уколико се као проводна со користи 0,1 mol L⁻¹ натријум-перхлорат, у катодној области на потенцијалу од - 2,0 V издвајају се гасовити производи за које је хроматографски доказано да су водоник и метан. Предложене су следеће реакције:

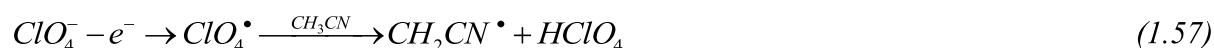


Ако је садржај воде у растварачу већи од 1%, као продукат електролизе јавиће се само водоник и еквивалентна количина хидроксилних јона насталих електролизом воде. Овакав механизам редукције растварача у присуству малих количина воде често је примењен за кулометријско генерисање титранта при одређивању киселина. Треба истаћи да присуство воде смањује интервал потенцијала, како у катодној тако и у анодној области и има негативан утицај на примену кулометријских поступака анализе [17].

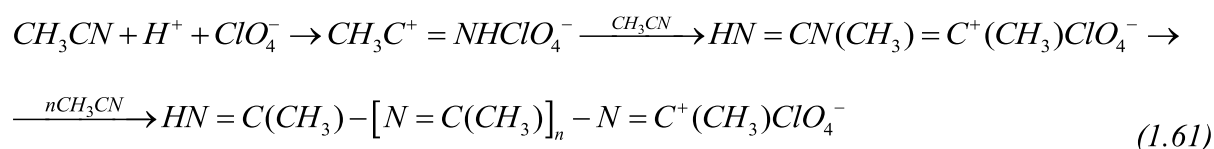
У анодној области, оксидацијом ацетонитрила на електроди од платине, ствара се динитрил и еквивалентна количина водоникових јона по реакцији:



Такође се врши реакција у којој учествује и проводна со, при чему настаје динитрил:



У анодној области, на потенцијалима већим од + 2,4 V на површини електрода од платине јавља се полиацетонитрилни слој, чији састав и механизам настајања зависи од састава раствора. Може се предложити следећи механизам:



Награђени полимер на платинској електроди је непостојан и долази до његове деградације после стајања на ваздуху од неколико недеља.

Ацетонитрил је један од највише примењиваних растварача за потенциометријске киселинско-базне титрације. Такође, коришћен је и у смеси са водом, хлороформом, метанолом, етанолом, диетилестром, сирћетном киселином, ацетоном и бензеном за титрације како појединачних киселина и база, тако и њихових смеша [18-21]. У смеси са сирћетном киселином коришћен је за диференцијалне титрације аминокиселина и њихових изомера [22, 23]. Наиме, у поменутој смеси растварача, са успехом су одређене смеше *o*-, *m*- и *p*-аминобензоеве киселине. Вајганд и сарадници [24, 25] су бинарну смешу алифатичних и ароматичних амина у ацетонитрилу одредили користећи две титрације. У првој проби су одредили алифатични амин уз еозин са фотометријским одређивањем ЗТТ, а у другој проби, уз кристал-виолет, одредили су укупну количину база у смеси. Михајловић и сарадници [27-33] су веома често користили овај растварач за потенциометријске и кулометријско-потенциометријске титрације низа киселина и база, како појединачно, тако и у смеси, уз примену различитих електродних парова за одређивање ЗТТ.

Пропионитрил има релативну пермитивност $\epsilon_r = 27$, релативно висок напон паре на собној температури и широку температурну област у којој се налази у течном

стању (од - 92 до + 97 °C). По својим особинама сличан је ацетонитрилу, па се често користи у смеси са њим или уместо њега. Један је од најмање коришћених растварача за аналитичка одређивања из групе ДАР. С обзиром на његове сличности са ацетонитрилом, Михајловић и сарадници су у великој мери користили овај растварач за кулометријско-потенциометријска одређивања киселина и база [33]. Ови аутори су одредили константу аутопротолизе РН користећи паладијум водоничну электроду као генераторску электроду [33]. Применом кулометријског генерисања водоникових и деутеријумових јона у пропионитрилу [31, 34], успешно су титроване базе *N,N'*-дифенилгуанидин, колидин, бутиламин и 2,2'-дипиридил са визуелним и потенциометријским одређивањем ЗТТ применом H_2/Pd и D_2/Pd електрода као индикаторских електрода. Станић [32] је користила овај растварач за потенциометријска киселинско-базна одређивања применом арсенопиритне електроде као индикаторске електроде. Такође, у истом раду испитано је електрохемијско понашање арсенопирита као сензора помоћу цикличне волтаметрије, одређен нагиб електроде, а резултати одређивања титрованих киселина и база су у границама $\pm 0,6\%$. Присуство воде у овом растварачу утиче на извесно смањење скока потенцијала на ЗТТ, али и у присуству воде од 5% добијају се задовољавајући резултати.

Нитрометан показује слабо киселе особине и сврстава се у групу протогених растварача. Може се титровати као киселина, бензен-метанолним, изопропанолним или пиридинским раствором натријум-метилата и тетрабутиламонијум-хидроксидом (ТВАН) у пиридину, ацетону или ацетонитрилу као растварачима. У температурном опсегу од - 28 до + 101 °C налази се у течном стању. Насупрот високој релативној пермитивности ($\epsilon_r = 37$), дисоцијација соли у овом растварачу није много изражена. У нитрометану је растворљив само мали број неорганских соли. Као основни електролит за електрохемијска испитивања најчешће се препоручује $LiClO_4$ и $Mg(ClO_4)_2$ [35].

Стреул (Streuli) [36] је у нитрометану испитивао понашање слабих органских база као што су примарни, секундарни и терцијарни амини, хетероциклична једињења, уреа, амиди, гуанидин и његови деривати. У истом раду је показано да пиридин, који се у воденом раствору понаша као слабија база од *N,N*-диетиланилина или *N*-етил-*N*-метиланилина, у нитрометану показује израженије базне карактеристике од поменутих база. Исти аутори су одредили pK_a већег броја база у овом растварачу. Корољев и Степанов (Koroljev, Stepanov) [37] су потенциометријски одређивали неке аminer и фосфине у нитрометану. Швецова (Švecova) [38] је разрадила методе анализе ароматичних диамина и неких полиамида. У истом раду, потенциометријском титрацијом, у ћелији са преносом, одређене су константе дисоцијације база неких ароматичних диамина. Утврђено је да се са успехом могу изводити потенциометријске титрације смеше диамина стандардним раствором перхлорне киселине у нитрометану.

Поред чистог растварача, исти аутор је користио смешу растварача као што су: нитрометан/анхидрид сирћетне киселине и нитрометан/сирћетна киселина/бензен. Као нарочито погодна, показала се смеша растварача нитрометан/анхидрид сирћетне киселине, јер анхидрид сирћетне киселине реагује са траговима воде, док нитрометан утиче на добру електропроводљивост раствора. Користећи смешу растварача диоксан/нитрометан/сирћетна киселина (75:20:5, v/v/v) Хубер (Huber) [39] је титриметријски одредио низ органских база. Чатен (Chatten) и сарадници [40] су проучавали понашање великог броја алкалоида у нитрометану. Скокови потенцијала при потенциометријском одређивању наводе на закључак да базе као што су: атропин, ефедрин, цинхонин, стрихинин, кодеин и амидопирин ступају у реакцију са растварачем. Аутори претпостављају да наведена једињења реагују са аци-формом нитрометана, формирајући једињења типа $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{BH}$. Урисбаев и Шћелкунов (Urisbaev, Šćelkunov) [41] су квантитативно одредили велики број једињења на бази дипиперидилбензамина у нитрометану. Као титрационо средство коришћен је раствор перхлорне киселине у диоксану. Хамет и сарадници (Hammett) [42, 43] су дошли до закључка да се при реакцији базе са киселином формирају две врсте јонских парова у нитрометану, $\text{BH}^+ \cdots \text{A}^-$ и $\text{BH}^+ \cdots \text{A}(\text{HA})_2^-$, при чему ове јонске врсте мало дисосују на слободне јоне. Фриц и Фулда (Fritz, Fulda) [44] су овај растварач, у смеси са сирћетном киселином (4:1, v/v), применили за титрацију неких органских база (кофеин, *N*-метил-2-пиридон, никотинамид, теобромин). Стреул [45] примењује нитрометан у смеси са мрављом киселином за титрацију неких амина, соли амина и кватернерних амонијумових соли са перхлорном киселином у диоксану, а Циаци (Ciaccio) са сарадницима [46] користи овај растварач за титрацију пиперазина перхлорном киселином у сирћетној киселини са потенциометријским одређивањем ЗТТ, уз примену електродног пара стаклена - ЗКЕ. Нитрометан је примењен за потенциометријско одређивање ултрамикро количина алкалоида, уз Ag/AgCNS као референтне електроде [47]. Мала растворљивост соли и ефекат воде на скок потенцијала су највећи недостаци овог растварача. Трагови воде у растварачу онемогућавају одређивање база чија је $\text{p}K_a$ у води мања од 14. Емелин (Emelin) и сарадници [48] су предложили методу за одређивање количине пиридинског азота у кополимеру акрилонитрила са метилвинилпиридином. Пиридински азот у облику амонијака поменути аутори су титровали раствором перхлорне киселине у нитрометану. Иако је нитрометан растварач са добрим особинама, у литератури има мало података о његовој примени као медијума за кулометријско одређивање киселина и база. Михајловић и сарадници [29, 30, 33] су одредили $\text{p}K_s$ нитрометана и разрадили поступке за кулометријско-потенциометријско одређивање киселина.

Етиленкарбонат је естар етиленгликола и угљене киселине. На собној температури је безбојан кристал, слабо растворљив у води, док на температури 34 - 37 °C прелази у безбојну течност. Изразито је поларан растварач, са диполним моментом од 4,9 D и користи се у пракси као електролит за литијумове батерије. Такође, у смеси са пропиленкарбонатом (4:1, v/v), користи се као медијум за исте батерије [49], при чему значајно побољшава карактеристике батерије у односу на исте раствараче примењене појединачно. С обзиром да је на собној температури у чврстом стању, често се користи у смеси са водом и неким органским растварачима. У раду [50] су дате вредности диелектричних константи у мешовитим растварачима: са водом, РК, бензеном и метанолом. У раду [51] је испитивана оксидација самог растварача, а такође и област потенцијала оксидације који је погодан за примену редокс реакција на графитној електроди. Утврђено је да етиленкарбонат као и сродни растварачи: пропиленкарбонат, диетилкарбонат и диметилкарбонат поседују интервал радних потенцијала око 5 V, што је повољно за њихову примену као медијума за електрохемијска испитивања. У смеси растварача пропиленкарбонат/етиленкарбонат (4:1, v/v), испитивана је примена $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, CuCl_2 и CuBr_2 за кондуктометријска, потенциометријска и волтаметријска мерења [52]. Понашање метилсулфонске киселине и 2,5-дихлоробензојеве киселине у смеси растварача етиленкарбонат/пропиленкарбонат (4:1, v/v), коришћењем водоничне и хинхидронове електроде као индикаторских електрода, дато је у раду [53]. Као референтна електрода коришћена је засићена каломелова електрода чија је калибрација вршена помоћу спрега



Потенцијал референтне електроде у смеси неводених растварача израчунава се из израза:

$$E_{ref} = EMS - (E_{ind}^0 - 0,0591 \log a_{H^+}) \quad (1.62)$$

Разрађена је могућност припреме и коришћења рН стандарда у смешама растварача као што су ЕК/вода, односно РК/вода [54]. У раду [55] је коришћена смеша АН/ЕК и ЕК/РК у циљу оптимизације хемијских и физичко-хемијских параметара као што су: вискозитет, диелектрична константа, константе дисоцијације, јонска проводљивост, активитет јона и сл.

Алкохоли, поред воде, спадају у типичне амфипротичне раствараче тј. једињења са слободном хидроксилном групом, који се могу понашати и као киселине и као базе:

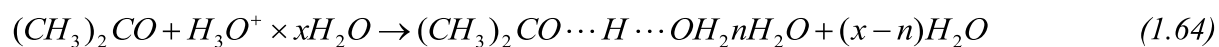


У течном и чврстом стању молекули алкохола су, слично молекулима воде, асосовани захваљујући јакој водоничној вези, што има за последицу вишу тачку кључања од очекиване.

Алкохоли се одликују добрим диференцирајућим дејством на јачину киселина и база, добро се мешају са водом и органским растварачима, добро растварају једињења са великом молекулском масом. За разлику од воде, алкохоли имају мању диелектричну константу, тако да показују диференцирајуће дејство на велики број електролита [56-58]. Производи реакција које се одвијају у алкохолној средини налазе се углавном у недисосованом стању. Крешков (Kreshkov) [59] је испитао нивелирајуће-дифренцирајуће дејство алкохола (од метанола до *n*-октанола и *terc*-бутанола) на монокарбонске (од C1 до C8) и дикарбонске киселине (од оксалне киселине до себацинске киселине) потенциометријском методом. Наведена испитивања су показала да од свих алкохола нормалне структуре, најјаче диференцирајуће дејство у односу на карбоксилне киселине и њихове халогенсупституисане деривате показује *n*-бутанол, а од алкохола изомерне структуре *terc*-бутанол, при чему алкохоли изомерне структуре показују приближно исти диференцирајући ефекат [59, 60]. Према диференцирајућем дејству алкохоли се могу поређати у следећи низ: *terc*-бутанол > *n*-бутанол > *n*-пентанол > *n*-хексанол > *n*-хептанол > *n*-октанол > *n*-пропанол > етанол > метанол. При потенциометријском одређивању киселина блиских pK_a вредности, велики утицај има диференцирајући ефекат растварача. У литератури постоји велики број радова у којима су алкохоли као чисти растварачи или у смеси са другим растварачима примењени за разна киселинско-базна одређивања. Разрађени су поступци за анализу трокомпонентних и четворокомпонентних смеша органских киселина [61].

Кетони као растварачи поседују низ повољних физичко-хемијских карактеристика (диференцирајући ефекат, високе вредности pK_s), које их чине применљивим за разна истраживања. То су ДАР који имају средњу релативну пермитивност и велики диполни моменат карбонилне групе (> 2,7 D). Двострука веза карбонилне групе делимично је поларизована услед различитог афинитета угљениковог и кисеониковог атома према електронима, а ефекат поларизације обично се појачава услед присуства различитих супституената. Другим речима, важан утицај на понашање кетона има електронска густина на атому кисеоника и зато многи кетони лако граде координационе везе преко кисеоника. Такође, за кетоне је карактеристична реакција енолизације и у ту сврху била је предмет истраживања многих аутора [62-82].

Халдина (Haldina) и сарадници [81, 82] су нашли да у ацетонским растворима киселина енолизација тече по једначинама:



На собној температури, ацетон се претежно налази у кето облику, а у раствору хептана у енолном облику, што показује да присуство других растварача може померати положај равнотеже кето-енолне таутомерије због утицаја H^+ , односно OH^- јона.

У пракси се користе за одређивање киселина, база, соли, како и за биолошки значајна једињења [83]. Низ неорганских и органских супстанци могу се одредити у ацетону [62-67], метилетилкетону [68-72], метилбутилкетону и метилизобутилкетону [73] и њиховим смешама са водом [71, 74, 75], алкохолом [69, 84] и ацетонитрилом [83]. Захваљујући својој амфотерности и ниској вредности константе аутопротолизе, показују изузетан диференцирајући ефекат. При титрацији киселина и база у кетонским растварачима, успешно се титрују пето- и шестокомпонентне смеше јаких и слабих киселина [64, 69, 74]. Галперин (Galperin) и сарадници [85] су одређивали анилиде алифатичних и ароматичних киселина у ацетону титрацијом са тетрабутиламонијум-хидроксидом са потенциометријским одређивањем ЗТТ уз електродни пар стаклена електрода - $Ag/AgCl$ електрода. Ови аутори су титровали трокомпонентне смеше анилида и карбонских киселина у ацетону. Фриц и Кин (Fritz, Keen) [86] су титровали органске киселине уз *n*-хидроксибензол у ацетону, са калијум-метоксидом као титрационим средством. Исти аутори су титровали смешу киселина и фенола у истом растварачу, са потенциометријским одређивањем ЗТТ, уз електродни пар стаклена електрода - ЗКЕ. Менглинг и Чанги (Meng-Liang, Chang-Yi) [87] су одређивали ацетилсалицилну киселину и 5-(аминосулфонил)-4-хлор-2-(2-фуранил-метил)-аминобензоеву киселину у ацетону, са тетрабутиламонијум-хидроксидом у метанола. Фаут (Fauth) са сарадницима [62] је титровао цикличне нитроамине (хексахидро-1,3,5-тринитро-*S*-триазин и *o*-октахидро-1,3,5,7-тетранитро-*S*-триазин) у метилизобутилкетону и ацетону са, тетрабутиламонијум-хидроксидом као титрационим средством. Харло (Harlow) и сарадници [77] су одређивали веома слабе киселине у смеси са јаким киселинама у метилетилкетону, а Малишев (Mališev) [78] је у ацетону потенциометријски одређивао малеинску и фталну киселину у смеси са бензоевом киселином, у присуству фенола са $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ калијум-хидроксидом, применом електродног пара стаклена електрода - ЗКЕ. Крешков и Јарованко (Kreshkov, Jarovanko) [79] су одређивали органски азот у облику амонијака у вештачким ђубривима, диференцијалном титрацијом у ацетону као растварачу. Емелин и Свистунова (Emelin,

Svistunova) [80] су потенциометријски у ацетону титровали хлоранхидрид фталне киселине са алкохолним раствором калијум- хидроксида уз стаклену и zasiћену каломелову електроду. Фриц и Баргет (Fritz, Burgett) [88] су применили ацетон као растварач за титрацију органских база појединачно и у смеси. Базе су титровали раствором перхлорне киселине у диоксану са визуелним и потенциометријским одређивањем завршне тачке титрације.

1.2 КУЛОМЕТРИЈСКЕ КИСЕЛИНСКО-БАЗНЕ ТИТРАЦИЈЕ У НЕВОДЕНИМ РАСТВАРАЧИМА

Кулометријско одређивање база

Примена кулометрије за киселинско-базна одређивања заснива се на Фарадејевим законима електролизе. Себеледи и Сомођи (Szebelledy и Somogyi) [89] су 1938. године први пут разрадили принципе и поступке за кулометријска одређивања у воденим растворима. Крајем шесдесетих и почетком седамдесетих година у литератури се појављују радови у којима се примењује метода индиректне кулометрије за одређивање супстанци базног карактера у неводеним растварачима.

Кулометријску методу за одређивање база први пут је применио Стреул [16] 1956. године, који је генерисао водоникове јоне оксидацијом воде на платинској електроди у ацетонитрилу. Као основни електролит коришћен је $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у ацетонитрилу, који је садржавао 0,3% воде. Оксидацијом воде на аноди генеришу се H^+ јони по једначини:



Генерисаним H^+ јонима титровани су алифатични амини при чему су добијени добри резултати, док су при титрацији ароматичних амина резултати били нижи од очекиваних за 10%, услед реакције ароматичних амина са кисеоником који се издваја на аноди. Очигледно, споредну реакцију кисеоника са аминима требало је избећи и у ту сврху су Ханселман и Стреул (Hanselman, Streuli) [90] додали погодан електроактивно једињење (антиоксиданс или анодни деполаризатор) које спречава оксидацију кисеоника тиме што се само оксидује по једначини:



или реагује са издвојеним кисеоником:



Споредна реакција на тај начин бива елиминисана и генерисање титранта, H^+ јона, тече квантитативно, односно са 100%-тним искоришћењем струје.

Поред анодне оксидације воде, као извора за генерисање H^+ јона, у пракси је са успехом примењен и читав низ других анодних деполаризатора: разна органска

једињења са ниским потенцијалом оксидације, жива, водоник на платини, водоник у паладијуму, деутеријум у паладијуму [28-31, 91-98].

Квантитативно генерисање H^+ јона анодном оксидацијом хидрохинона, отворило је нову област истраживања у којој су коришћена и друга сродна једињења са ниским потенцијалом оксидације. Тако је Доскочил (Doskočil) [99] доказао да се *o*-дихидроксибензен оксидује до *o*-бензохинона, а да пирогалол оксидацијом даје пурпурогалин, при чему се издвајају два протона.

Пастор [100] је претпоставио да се поменута једињења могу користити као средства за генерисање H^+ јона при кулометријској титрацији база у сирћетној киселини. Поменути аутор је снимањем I-E кривих за пирогалол, нашао да је потенцијал оксидације пирогалола близак потенцијалу оксидације хидрохинона и да се генерисаним H^+ јонима, добијеним оксидацијом пирогалола на платинској електроди у сирћетној киселини, може са успехом титровати натријум-ацетат.

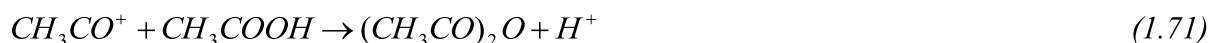
Вајганд, Михајловић и сарадници [27-30, 91-93] су применили поменуте деполаризаторе у читавом низу неводених растварача као средства за генерисање H^+ јона, за кулометријско одређивање база са визуелним, потенциометријским или фотометријским одређивањем ЗТТ. На основу I-E кривих платинске аноде, коришћењем хидрохинона као деполаризатора, поменути аутори су нашли да је потенцијал оксидације хидрохинона за око 1 V негативнији од потенцијала оксидације основног раствора ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ у смеси сирћетне киселине и анхидрида сирћетне киселине), а приближно 1,5 V негативнији од потенцијала оксидације основног раствора ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ у ацетонитрилу). Таквим понашањем хидрохинона може се објаснити његова примена за анодно генерисање H^+ јона. Једињења сличне структуре (гална киселина и неки њени естри) могу се користити као средства за генерисање H^+ јона, са 100%-тним искоришћењем струје у неким диполарним апротичним растварачима [29]. Скобетс (Scobets) [101] је показао да се поларографски, на платинској микроелектроди, аскорбинска киселина оксидује до дехидроаскорбинске киселине при чему се ослобађа еквивалентна количина H^+ јона. Вајганд и Михајловић [91] су употребом аскорбинске киселине као анодног деполаризатора, разрадили методу за одређивање база у ацетонитрилу и смеси сирћетне киселине и њеног анхидрида.

Михајловић [28] је у својој дисертацији разрадио методу за титрацију база у ацетонитрилу и смеси сирћетне киселине и анхидрида сирћетне киселине, коришћењем циклохексадиена и тио-једињења као средства за генерисање H^+ јона. Поменута једињења се оксидују на аноди од платине под одређеним условима, са 100%-тним искоришћењем струје, при чему се ослобађа еквивалентна количина H^+ јона. Ослобођеним H^+ јонима титровани су натријум-ацетат, калијум-бифталат, *n*-толуидин, триетаноламин.

Проучавајући електрохемијске реакције на платинским електродама, Матер и Ансон (Mather, Anson) [102] су у смеси сирћетна киселина/анхидрид сирћетне киселине нашли да се на катода издваја гасовити водоник, а на аноди врши оксидација растварача по једначинама:



Настали радикали брзо се распадају, а ацетил јони реагују даље са сирћетном киселином ослобађајући H^+ јоне:



Наведене реакције указују на квантитативно генерисање H^+ јона. Међутим, због грађења кондензационих продуката киселих особина на платинској електроди, ова метода није применљива за титрацију база. Осим тога, електрохемијска оксидација сирћетне киселине и њеног анхидрида врши се при високим вредностима потенцијала што омогућава и директну реакцију титрованих супстанци на аноди. Побољшање методе, Матер и Ансон (Mather, Anson) [103] су учинили замењујући платинску электроду живином, чиме су успешно титровали натријум-ацетат, калијум-бифталат и натријум-флуорид. Вајганд, Михајловић и сарадници [104] су, примењујући исту методу, дошли до закључка да оксидацијом на живиној аноди настају жива(I)-јони, који са ацетатним јонима насталим аутопротолизом растварача, граде тешко растворни жива(I)-ацетат; награђена еквивалентна количина CH_3CO^+ јона као титрационог средства, може се користити за одређивање база (триетиламин, 2,2'-дипиридил, пиридин, колидин, натријум-ацетат) са фотометријским и потенциометријским одређивањем ЗТТ.

Генерисање H^+ јона у квантитативном приносу може се вршити електрохемијском оксидацијом гасовитог водоника на електроди од платине. Ту могућност први су применили Ведел и Тремлон (Vedel, Tremillon) [105] при титрацији база у анхидрованом ацетонитрилу. Они су припремили стандардни раствор перхлорне киселине генерисаним H^+ јонима у присуству перхлората по реакцији:



Бос (Bos) и сарадници [106] су примењујући ову методу вршили кулометријске титрације база (N,N' -дифенилгуанидина, тетраметилгуанидина, пиперазина, *tris-*

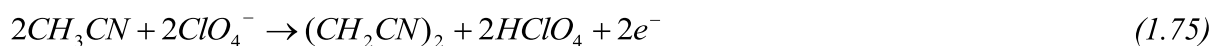
хидроксиметиламинометана) у DMSO. Они су генерисање H^+ јона вршили електрооксидацијом гасовитог водоника на ротирајућој платинисаној платинској аноди, са 98 – 100%-тним искоришћењем струје. По овим ауторима, механизам настајања водоникових јона може се приказати реакцијама:



Осим на платини, поменути аутори су испитали могућност анодне оксидације гасовитог водоника на ротирајућим електродама од злата, никла, гвожђа и паладијума у основном раствору $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ тетраетиламонијум-перхлората (TEAP) у диметилсулфоксиду. Добијени резултати указују да се на ротирајућој паладијумовој електроди, генерисање H^+ јона врши на ниском потенцијалу (- 0,3 V), док електроде од других материјала, због пасивизације метала, утичу да се оксидација водоника врши на релативно високим вредностима потенцијала.

Значајно је истаћи генерисање водоникових јона у квантитативном приносу из водоника раствореног у кристалној решетки металног паладијума. Оксидација водоника из металног паладијума протиче са 100%-тним искоришћењем струје у низу неводених растварача. Вајганд, Михајловић и сарадници [28, 29, 31, 107, 108] су применили паладијумову електроду засићену водоником за генерисање H^+ јона у сирћетној киселини, анхидриду сирћетне киселине, неким нитрилама, кетонима, алкохолима, цикличним естрима, нитрометану и сулфолану. Генерисаним H^+ јонима квантитативно су одређене многе органске базе, неке физичко-хемијске карактеристике растварача и растворених супстанци (pK_s , релативне скале киселости, pK_a) [94-98].

Генерисање H^+ јона са 100%-тним искоришћењем струје може се постићи и директном оксидацијом самог растварача. Тако, на пример, електролизом раствора алкалних перхлората у ацетонитрилу, на платинској електроди се гради перхлорна киселина по реакцији:



Оксидација ацетонитрила врши се на релативно високом потенцијалу (око 2,5 V), тако да при тим условима титрација база није могућа, јер се паралелно са основном одвијају и друге споредне реакције (оксидација базе, индикатора, итд.). Међутим, разрађена је метода за квантитативно одређивање база генерисаним H^+ јонима, добијеним директном оксидацијом растварача (*m*-крезол, неки алкохоли) на електроди од платине [106]. Захваљујући ниском потенцијалу оксидације растварача (*m*-крезол), оксидација

титрованих база и других компоненти присутних у раствору неће се вршити, тако да је при тим условима могуће генерисање H^+ јона са 100%-тним искоришћењем струје. На тај начин, Бос и Дамен (Bos, Dahmen) успешно су титровали трибутиламин, *n*-бутиламин, *N,N'*-дифенилгуанидин, триетиламин и тетраметилгуанидин у *m*-крезолу као растварачу.

Фелдберг и Брикер (Feldberg, Bricker) [109] су у основном раствору (метанол/натријум-перхлорат) генерисали перхлорну киселину анодном оксидацијом метанола. На тај начин, квантитативно су одредили натријум-хидроксид, натријум-карбонат и натријум-ацетат.

Кулометријско одређивање киселина

Редукција водоникових јона на електроди од платине, како у води тако и у неводеним срединама, врши се са 100%-тним искоришћењем струје под одређеним условима [110-112]. Испитивања су указала и на могућност директне катодне редукције неких киселина [69], могућност генерисања база катодном редукцијом неких растварача [113-115], као и генерисања база катодном редукцијом неких деполаризатора, са потпуним искоришћењем струје на електроди од платине:

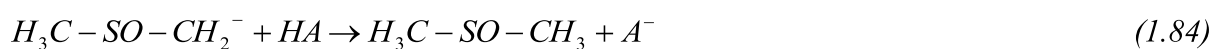
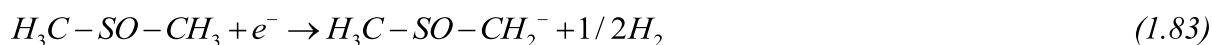
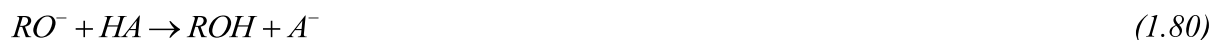


Прве покушаје у правцу кулометријског одређивања киселина у неводеним растварачима учинили су Карсон и Ко (Carson, Ko) [116] 1951. године. Они су кулометријско-потенциометријске титрације киселина вршили у смеси растварача *izo*-пропанол/вода (7:3, v/v) на основу следећег катодног процеса:



На тај начин, квантитативно су одређене минералне, као и органске киселине: сирћетна, пропионска, бутерна, валеријанска, оксална и адипинска киселина.

Неки неводени растварачи, погодни за титрацију киселина, редукују се на катоди уз квантитативно издвајање базе. На пример, при редукцији неких алкохола [117-119], *m*-крезола [120] и диметилсулфоксида [121], на платинској катоди генераторског кола издваја се гас водоник, а настали лиат јони неутралишу присутне киселине, што је приказано *једначинама* (1.79 - 1.84):



Да би побољшали услове титрације, неки аутори [121] су у основни раствор додали погодно електроактивно једињење које се квантитативно редукује градећи лиат јоне. Бос и Дамен (Bos, Dahmen) [120] су у основном раствору (0,2 mol L⁻¹ TEAP у DMSO) додали *m*-крезол (0,1 mol L⁻¹) као деполаризатор. Генерисаним *m*-крезолат јонима извршено је квантитативно одређивање пикринске, 2,4-динитробензенсулфонске, салицилне киселине и 2,6-динитрофенола. Стреул [122] је у основном раствору (ацетон/тетрабутиламонијум-перхлорат и ацетон/тетрабутиламонијум-бромид) употребио воду као катодни деполаризатор. Добијени резултати показују да присутна вода при концентрацији од 1%, може да послужи као средство за генерисање базе при кулометријској титрацији киселина. Као проводна со коришћен је 3%-тни раствор тетрабутиламонијум-перхлорат (ТВАР), а 10%-тни водени раствор KNO₃ као електролитички мост. На овај начин, квантитативно су одређене *p*-толуенсулфонска киселина, бензоева киселина и 2,4-динитрофенол.

Буш (Bush) и сарадници [123] су генерисали ТВАН из проводне соли ТВАР и присутне воде (концентрација 0,2%) у тетрахидрофурану као растварачу. Поменути аутори су при овим условима вршили генерисање базе са 100%-тним искоришћењем струје и са успехом одредили низ слабих органских киселина, као и неке полимере киселог карактера.

Кулометријска одређивања киселина, осим теоријских разматрања, нашла су и широку примену у пракси. У радовима [124, 125] разрађена је метода одређивања угљеника у разним материјалима, титрацијом угљен(IV)-оксида насталог при њиховом сагоревању. Разрађен је поступак за одређивање угљеника у челику у *izo*-пропанолу и диметилформаиду као растварачима [126]. Ивамото (Iwamoto) [127] је одредио количину алуминијума у раствору, титрацијом водоникових јона насталих реакцијом алуминијума са δ-оксихинолином.

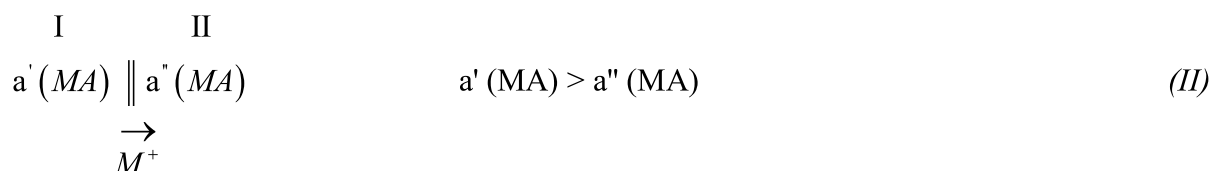
1.3 ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКИ СЕНЗОРИ

pH се најчешће одређује мерењем потенцијала насталог на стакленој мембрани која дели два раствора различите концентрације водоникових јона. Осетљивост и селективност стаклене мембране према H^+ јонима је детаљно објашњена. Испитивање других мембрана (течних, монокристалних), довело је до њихове примене за селективно одређивање више десетина јонских врста. Мембранске електроде се обично називају *p*-електроде, јер се вредности добијене њиховом применом најчешће приказују као *p*-функције попут pH, pM, pX. Ове електроде се примењују у многим областима: хемији, биологији, медицини, геологији, геохемији и технологији уопште, као и у континуалним процесима производње. У последње време, нарочито велики значај имају јон-селективне електроде (ion-selective electrode, ISE) у медицини и биологији. Помоћу њих је могуће пратити јонски састав унутрашњих течности *in vivo*, а такође и динамику промене јонског састава унутар живих ћелија. За ту намену, испитани су и примењени многобројни типови електрода као што су: електроде на бази превучене жице (coated wire) код којих је активна материја унета у полимерну матрицу, најчешће поливинил-хлорид (PVC), затим ензимске, гасне, универзалне електроде Ружичкиног типа, електроде на бази угљеникове пасте (carbon paste electrode), штампане електроде (screen printed electrode), ISFET-јон селективни системи (Ion Selective Field Effect Transistors), као и ISE на бази магнетног сензора које омогућавају мерења без контакта са анализираним узорком, итд.

Дифузиони и мембрански потенцијал

На граничној површини двеју течних фаза које су истог састава а различитих концентрација или различитог састава, а истих концентрација или различитог састава и концентрација, долази до дифузије јонских врста са места вишег на место нижег нивоа хемијских потенцијала. Због тога ће један од два раствора постати све позитивнији, а други све негативнији. Између ова два раствора успоставиће се разлика потенцијала позната као дифузиони потенцијал који је реда величине од неколико mV до неколико десетина mV.

Ако се две фазе, у којима се одређена јонска врста налази на различитим нивоима хемијског потенцијала, раздвоје мембраном пропустљивом само за дати јон, дифузија се наставља. У случају да два раствора садрже различите активитете M^+ јона, кроз мембрану пропустљиву само за M^+ јоне, доћи ће до „раслојавања” система:



Осмоза M^+ јона са вишег на нижи ниво хемијског потенцијала (активитета), вршиће се све до тренутка успостављања равнотеже хемијских потенцијала са једне и друге стране полупропустљиве мембране. Ова равнотежа (Донанова равнотежа) за представљен модел, може се приказати једначином:

$$a'(M^+) a'(A^-) = a''(M^+) a''(A^-) \quad (1.85)$$

Последица прелаза јона из једне у другу фазу и раслојавање наелектрисања проузроковано је њиховим различитим брзинама миграције. Потенцијал између две фазе настао на овај начин, мења се спонтано или принудно (мешањем) хомогенизацијом целокупног система. Сметње проузроковане раслојавањем наелектрисања могу се ублажити или елиминисати, избором одговарајућег електролита који трпи најмање сопствено раслојавање наелектрисања (електролит код кога је брзина миграције катјона и анјона приближно иста). Пример система са најмањим дифузионим потенцијалом је каломелова електрода (моларне јонске проводљивости K^+ и Cl^- јона су веома блиске). У случају засићене каломелове електроде, због засићености раствора KCl у електроди, јони K^+ и Cl^- ће увек дифундовати у раствор у коме је електрода уроњена, а потенцијал електроде ће остати константан.

За успостављање равнотеже између два раствора са различитим нивоом хемијског потенцијала услов је изједначавање средњег активитета тих раствора раздвојених мембраном. Под мембраном се подразумева било која фаза која дели друге две фазе и спречава пренос масе међу њима. Она може да буде чврста или течна и да садржи јонизоване групе или групе које могу под одређеним условима да јонизују. Последица присуства мембране која раздваја два раствора електролита јесте појава потенцијала између додирне површине мембране и раствора, позната као мембрански потенцијал. Мембрански потенцијал може настати као дифузиони потенцијал (у процесу осмозе) или због спољашњег уношења неке јонске врсте у један од раствора. Продирање јонске врсте само у једном правцу кроз мембрану указује на њену полупропустљивост, односно на селективност за дату јонску врсту. Потенцијали који се формирају на овај начин, успостављају се не само када једна полупропустљива мембрана раздваја две различите течне фазе, већ и на додиру фаза течно-чврсто и на додиру фаза чврсто-чврсто. На основу наведеног произилази да мембрански потенцијал представља суперпонирање два ефекта: Донанове равнотеже условљене разликом хемијских потенцијала на додирима фаза и дифузије која условљава брзину преношења

јона између две фазе. У јон-селективној електроде, овај потенцијал се успоставља на додиру сензорске фазе електроде и испитиваног раствора, као и на месту унутрашњег контакта електроде, без обзира да ли се ради о чврстом унутрашњем контакту (електрода на бази монокристала) или о унутрашњем референтном раствору (на пример, стаклена електрода). С обзиром да је унутрашњи мембрански потенцијал константна величина, потенцијал примењене јон-селективне електроде требало би да зависи искључиво од мембранског потенцијала на додиру фаза електрода/испитивани раствор.

Основа галванских елемената састављених од мембранских јон-селективних електрода је систем који се састоји од полупропустљиве мембране која дели два раствора електролита различите концентрације:



Мембране које се примењују у јонометрији треба да буду пропустљиве само за одређену јонску врсту и само за јоне одређеног наелектрисања. Између раствора електролита подељених мембраном настаје потенцијал који представља алгебарску разлику граничних потенцијала између фаза (φ_1 и φ_2) и дифузионог потенцијала (φ_{dif}) унутар мембране:

$$\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_{dif} \quad (1.86)$$

где под граничним потенцијалима треба посматрати разлику између потенцијала мембране и потенцијала раствора. Ако раствор (2) означимо као стандардни, произилази [128]:

$$\varphi_2 = -\varphi^0, \text{ односно } \varphi = \varphi^0 + \varphi_1 + \varphi_{dif} \quad (1.87)$$

Једначина за потенцијал (φ_1) на граници испитивани раствор/мембрана, може се добити из услова равнотеже електрохемијских потенцијала ($\bar{\mu}_i = \tilde{\mu}_i$), где су $\bar{\mu}_i$ и $\tilde{\mu}_i$ хемијски потенцијали електролита са једне и са друге стране мембране. Тада се може писати:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \bar{a}_i + z_i F \bar{\psi} \quad (1.88)$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \psi \quad (1.89)$$

$$z_i F (\bar{\psi} - \psi) = z_i F \varphi_1 = \mu_i^0 - \bar{\mu}_i^0 + RT \ln a_i / \bar{a}_i \quad (1.90)$$

Ако се у раствору и мембрани налази иста врста i јона у стандардном стању, онда је:

$$\mu_i^0 = \bar{\mu}_i^0, \text{ одакле произилази:}$$

$$\varphi_1 = (RT / z_i F) \ln a_i / \bar{a}_i \quad (1.91)$$

$$\varphi = \varphi^0 + \varphi_{dif} + (RT / z_i F) \ln a_i / \bar{a}_i \quad (1.92)$$

где је z_i наелектрисање активног i јона, при чему је за јединицу наелектрисања узето наелектрисање протона, а a_i је активитет i јона.

По Тејлору (Taylor) [129] зависност дифузионог потенцијала од њеног јонског састава, може се описати диференцијалном једначином:

$$d\varphi_{dif} = -(RT / F) \sum_{j=1}^k \frac{\bar{t}_j}{z_j} d \ln a_j \quad (1.93)$$

где је t_j транспортни број j -тог јона.

Интегрални облик горње једначине, са допуштеним упрошћавањима која се односе на транспортне бројеве и коефицијенте активитета јона у мембрани, дат је у раду [130] и може се написати:

$$\varphi = \varphi^0 + (RT / F) \ln a_A - (RT / F) \int_1^2 \bar{t}_X d \ln \bar{a}_X + \int_1^2 \bar{t}_W d \ln \bar{a}_W \quad (1.94)$$

Где су \bar{t}_X и \bar{t}_W транспортни бројеви јона у води и у мембрани, а \bar{a}_X и \bar{a}_W активитети јона у води и у мембрани. Горња једначина у потпуности описује потенцијал полупропустљиве мембране у односу на дате јоне у раствору електролита типа АХ. Међутим, овај облик једначине у пракси се врло ретко користи.

Ако у раствору постоје поред коресподентног јона и неки други јони, што је у пракси најчешћи случај, у општу једначину за потенцијал таквог система мора се увести и присуство ових јона. У том случају, чврста мембрана која дели два раствора са

јонима A^+ и B^+ (Шема IV), утиче на јонску равнотежу у раствору, с обзиром да јони из раствора дифундују кроз мембрану из једног раствора у други. При овим разматрањима може се занемарити дифузиони потенцијал између мембране и раствора, као и дифузиони процеси у самој мембрани.



Константа равнотеже јонске измене (K_{A-B}) између мембране и раствора одређена је тада реакцијом $B^+ + \bar{A}^+ \rightleftharpoons \bar{B}^+ + A^+$, а сам израз за константу тада има облик:

$$K_{A-B} = a_A \bar{a}_B / \bar{a}_A a_B \quad (1.95)$$

$$K_{A-B} = a_B / a_A = \bar{a}_B / \bar{a}_A \quad (1.96)$$

Под претпоставком да је моћ јонске измене чврсте мембране константна величина, може се писати $\bar{a}_B = \bar{C} - \bar{a}_A$, а даље следи:

$$K_{A-B}(a_B / a_A) = (\bar{C} - \bar{a}_A) / \bar{a}_A = (\bar{C} / \bar{a}_A) - 1 \quad (1.97)$$

$$\bar{a}_A = \bar{C} \left[a_A / (a_A + K_{A-B} a_B) \right] \quad (1.98)$$

Из једначине (1.92) за мембрански потенцијал и једначине (1.98), узимајући у обзир и да је $\varphi_{dif} = 0$, добија се:

$$\varphi = \varphi^0 + \theta \ln(a_A + K_{A-B} a_B) \quad (1.99)$$

где је $\theta = 2,3 RT/F$ и представља температурни фактор, а K_{A-B} указује да ли је мембрана селективна на јон **A** (ако је $K_{A-B} \ll 1$) или на јон **B** (ако је $K_{A-B} \gg 1$). Константа K_{A-B} се често назива и коефицијент селективности и представља важну карактеристику саме електроде.

1.3.1 Сензори на бази полупроводничких кристала

Као што је наведено, одзив селективне мембране последица је успостављања Донанове равнотеже на додирној површини раствор/мембрана, услед различитог активитета јонских врста у течной и чврстој фази, што се манифестује појавом мембранског потенцијала. Пошто се активитет јонских врста у чврстој фази не мења, то ће мембрански потенцијал зависити од активитета јона у течной фази, а са променом активитета јона, мењаће се и износ мембранског потенцијала. Донанова равнотежа успоставиће се и на додиру две различите чврсте фазе (контактни проводник/сензор), тако да ће се и овде јавити мембрански потенцијал, али ће он због константних услова (односа активитета у поменуте две фазе) бити такође константан. Електрохемијски сензор, поред тога што мора бити електропроводан, мора бити и нерастворно једињење у свим срединама у којима се користи. Као код стаклене електроде чија је електроактивна фаза (алкални и земноалакални силикат) нерастворна у води, битна особина и осталих рХ електрода јесте да су њихове електроактивне фазе тешко растворна једињења, као што су халогениди, односно сулфиди тешких метала. Међутим, од огромног броја нерастворних једињења са доминантном јонском везом, само мали број се може користити као сензорска фаза, јер основни услов за примену таквих електрода лежи у полупроводничким особинама датог сензора.

Према могућности да проводе струју, све супстанце се могу поделити на проводнике, полупроводнике и изолаторе. Специфична отпорност, као основна особина материјала у електричном смислу, код проводника износи $\rho < 10^{-3} \Omega\text{m}$ и повећава се са порастом температуре. Код полупроводника постоји опсег вредности специфичне отпорности $10^{-3} < \rho < 10^5 \Omega\text{m}$, док код изолатора специфична отпорност има вредности $\rho > 10^5 \Omega\text{m}$ и смањује се са порастом температуре.

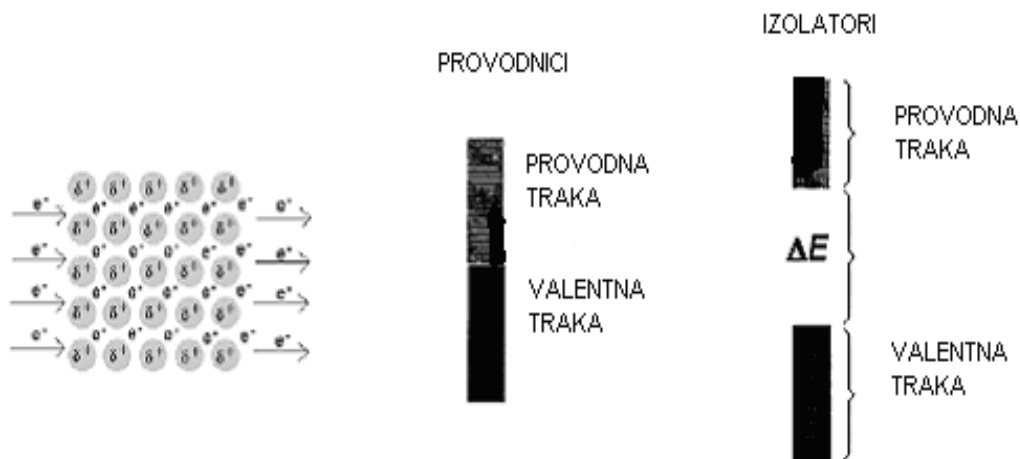
Узимајући у обзир начин на који проводе струју, проводници се даље могу поделити на металне или електронске (проводници првог реда), електролитичке (проводници другог реда) и мешане (и електронски и електролитички проводници). Кроз проводнике првог реда нема преноса материје која чини проводник, већ струју чини само усмерен ток електрона. У такве проводнике спадају метали и њихове легуре, угљеник, електропроводни синтетички полимери и друго. Електронска проводљивост метала условљена је структуром њихове решетке из које су се издвојили слободни електрони као носилаца струјног тока.

Проводници другог реда су електролитички проводници код којих је струјни ток везан за пренос материје која и чини проводник и увек је праћен хемијским променама, односно променом састава проводника. У ове проводнике спадају раствори киселина, база, соли, растопа соли и многих органских супстанци које могу да јонизују.

Непроводни материјали су они код којих је валентна зона сасвим попуњена, тако да електрони не могу прећи на први слободан ниво. Зато су ови материјали непроводни

при уобичајеним величинама спољашњег електричног поља; тек при знатно већим разликама потенцијала (око 10 kV) или при знатно вишим температурама, може доћи до побуђивања електрона са врха валентне на дно проводне зоне.

Код полупроводника постоји енергетски процеп између валентне и проводне зоне ($\Delta E < 3 \text{ eV}$), док је тај процеп код изолатора већи, односно $\Delta E > 3 \text{ eV}$ (Слика 1.1).

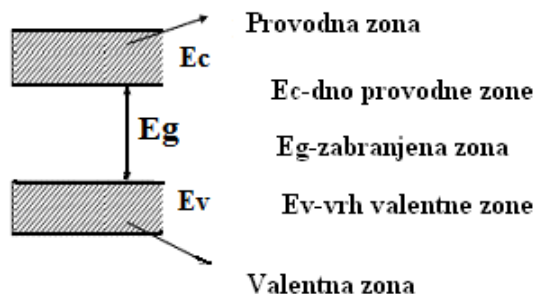


Слика 1.1 Приказ проводних и валентних трака код проводника и изолатора.

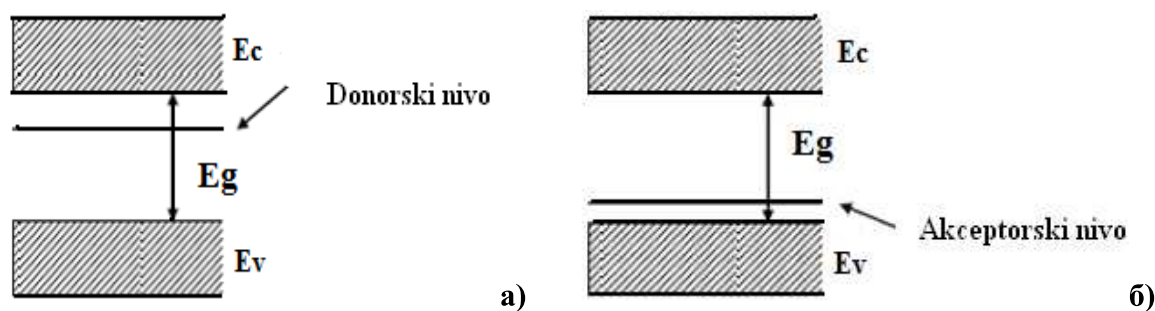
Енергетски нивои и зоне у кристалној решетки

Дискретни енергетски нивои одређују дозвољене енергије електрона у атому. Када се атоми појединог елемента удруже у кристал, тада енергетски нивои прерастају у енергетске зоне које обједињују групе могућих енергетских нивоа електрона. Енергетску зону чине проводна и валентна зона (Слика 1.2). Енергетским нивоима не могу налазити електрони. Најнижи енергетски ниво има валентна област. Када електрон напусти ковалентну везу тада суседни електрон попуни то место тако да долази до померања наелектрисања у решетки формирајући шупљину. Електрони у проводној зони, као и шупљине у валентној зони, представљају два основна типа носилаца наелектрисања који доприносе протоку струје у полупроводницима под дејством спољашњег поља. Концентрација електрона у проводној зони обично се означава са n (n од негативно) а концентрација шупљина у валентној зони са p . Увођењем примеса чија се валентност разликује од основне валентности полупроводника може се добити n -тип (донорске примесе) или p -тип (акцепторске примесе) полупроводника. Положај донорског нивоа дат је на слици 1.3а. Јонизацијом примеса, електрони са донорског нивоа прелазе у проводну зону и тиме

повећавају концентрацију проводних електрона. У том случају, главни носилац наелектрисања су електрони.



Слика 1.2 Енергетске зоне у полупроводнику.



Слика 1.3 а) Донорски и б) акцепторски тип полупроводника.

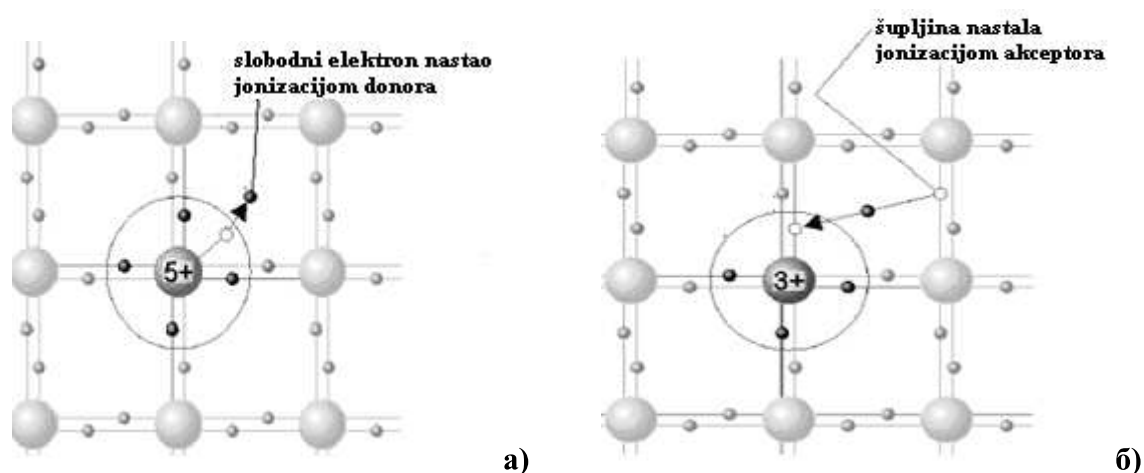
Јонизацијом примеса (В, Ge, Al или In), електрони из валентне зоне прелазе на акцепторски ниво и тиме повећавају концентрацију шупљина у валентној зони (Слика 1.3б). Главни носилац наелектрисања су шупљине.

Механизам провођења струје кроз полупроводник аналоган је са проводљивошћу воде. Уколико се платинске електроде уроне у чисту дестиловану воду и ако се на њих доведе напон (нижи од напона потребног за електролизу саме воде), неће потећи струја, јер дестилована вода нема носиоце наелектрисања. Ако се у води раствори мала количина NaCl, струја ће потећи због присутних носиоца наелектрисања, односно јона Na^+ и Cl^- . Аналогно, чист кристал силицијума је изолатор али када је онечишћен арсеном (како кристална решетка силицијума не би била раскинута), тада нечистоћа предаје слободне електроне и омогућава проводљивост.



(1.100)

Проводљивост је омогућена зато што су уведени слободни носиоци наелектрисања - електрони, па је полупроводник тада означен као полупроводник *n*-типа што је дато на слици 1.4а.



Слика 1.4 Додавање а) донорских и б) акцепторских примеса у кристалну решетку.

Даље, ако се силицијум допира са бором, који у спољашњој љусци има три електрона па за себе везује електроне из решетке, долази до реакције:

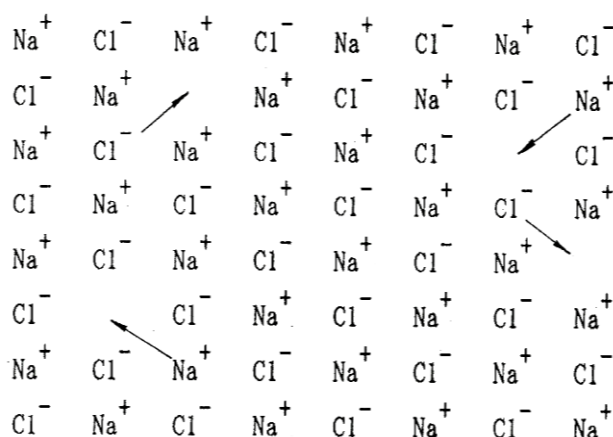


при чему се формира нова врста као носилац наелектрисања (шупљина) у кристалној решетки силицијума. На тај начин је омогућена проводљивост кроз кристал, а полупроводник је тада означен као полупроводник *p*-тип, што је дато на слици 1.4б. Ови допанти се уграђују у кристалну решетку полупроводника, а њихови електрони заузимају енергетско стање између валентне и проводне зоне. Повећањем нивоа допирања повећава се и проводљивост полупроводника, под условом да кристална решетка остане неоштећена. У пракси, ниво допирања је низак, реда неколико делова на сто милиона и то је кључ провођења полупроводника. У металима је број носилаца наелектрисања веома висок. Полупроводник који је допиран са великим количинама допанта губи полупроводничке особине и понаша се као проводник. На пример, у неким интегрисаним колима јако допирани поликристали силицијума користе се као проводници, односно као замена за метале.

У природним минералима, зависно од лежишта из кога је минерал добијен, увек постоји контаминација примарног минерала атомима и јонима метала из окружења. Због тога, кристална решетка минерала постаје структура са полупроводничким

карактеристикама. У неким случајевима, решетка може да прими толико примеса да минерал изгуби полупроводничке особине и постане проводник. Такав је случај са ковелином чија је решетка допирана обично атомима гвожђа, селена, сребра и олова.

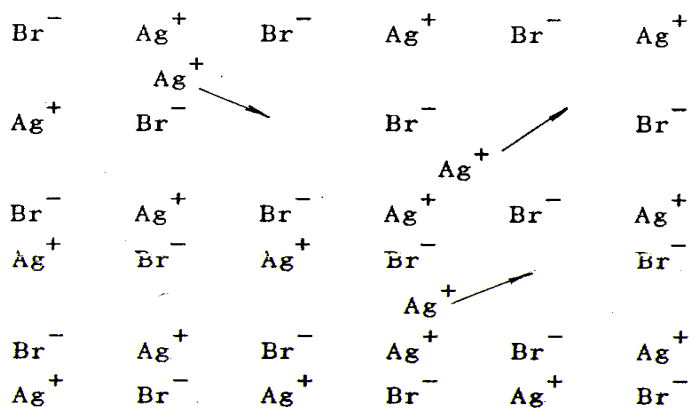
Као што је наведено, полупроводници су тешко растворна једињења јонског карактера, чије су кристалне решетке по правилу деформисане присуством страних јона. Ова једињења се често користе као електрохемијске мембране јон-селективних електрода, а присуство дефектне структуре, односно nestехиометријског састава кристалне решетке често се и циљано изазива [131]. Последица nestехиометријског састава огледа се у вишку, односно мањку катјонске (анјонске) компоненте у кристалу. Услед промене једне од компоненти, које се понекад изазивају и увођењем потпуно нове јонске врсте на површину кристала, познате су као Шоткијеве (Shottky), односно Френкелове (Frenkel) деформације [132]. Ако је изврстан број катјона, односно анјона напустио своја места у дубини решетке и изашао на површину, представља Шоткијеву деформацију (Слика 1.5).



Слика 1.5 Шоткијев тип деформације кристалне решетке.

Упражњено место у кристалу настало одласком јона у електричном пољу, креће се супротно од правца кретања јона који је напустио решетку. Френкелова деформација (Слика 1.6) настаје онда када је кристална структура нарушена услед споља убачених јона, при чему се вишак налази у међупросторима решетке. Под утицајем споља наметнутог електричног поља доћи ће до кретања „празнина”, односно вишка „интерстиција” у одговарајућем правцу, при чему због стерних сметњи проводљивост настала њиховом миграцијом неће бити једнака. Услед промене смера поларизације на крајевима полупроводника, оствариће се већа проводљивост у једном смеру него у другом. Зато полупроводници служе као исправљачи наизменичног напона. Сулфиди сребра, олова и бакра спадају у ред најбољих полупроводника. Због деформације

кристалне решетке, могућа је миграција катјона (анјона) кроз међупросторе решетке, чинећи кристал полупроводником. Управо, миграција јона кроз кристал, коју чине и други јони а не само они који утичу на успостављање равнотеже на додиру фаза у електричном пољу, омогућава да се ови кристали користе као сензорски материјали за јон-селективне електроде. [133].



Слика 1.6 Френкелове деформације кристалне решетке.

Ако се посматра лантан-флуорид као сензор, миграција јона се приписује катјону или анјону у зависности од тога ко има мање наелектрисање, односно јонски радијус [134]. Ова миграција се јавља услед дефектне решетке Шоткијевог типа, што омогућава провођење при коме се покретан јон премешта на место дефекта [135]:



Други јони, различитих димензија и наелектрисања, нису у стању да се крећу на овај начин, тако да не могу учествовати у провођењу. Отуда, неодговарајуће понашање јон-селективне електроде у раствору у коме су поред коресподентних јона присутни и ометајући јони, није проузроковано уласком тих јона у кристалну решетку, већ различитим хемијским реакцијама на површини сензора као што су формирање комплекса или превлака (оксидних, хидроксидних, халогенидних). Према томе, за селективност дате електроде одговорни су само коресподентни јони, осим у случајевима када имају наелектрисање и јонски радијус сличан ометајућим јонима [136]. Сато (Sato) [137] је проучавајући сулфиде са полупроводним карактеристикама показао да њихов равнотежни потенцијал зависи и од катјонске и од анјонске компоненте, како у његовој чврстој фази, тако и у раствору коресподентне јонске врсте:

$$E_{MY} = E_{M^+/M}^0 + (0.059/n) \log a_{M^+} / a_M^* - E_{Y/Y^-}^0 + (0.059/n) \log a_Y^* / a_{Y^-} \quad (1.103)$$

при чему је a^* активитет јона у чврстој, а a активитет истог јона у течной фази. Вредности за a^* се израчунавају из константе формирања једињења из елемената (K_{MY}^*), док се вредности за a израчунавају из производа растворљивости (K_{MY}).

Бук и Шепард (Buck, Shepard) [138] су предложили механизам успостављања потенцијала на сензорима са чврстим унутрашњим контактом који се заснива на неопходности дефекта кристалне решетке. Дефекти изазвани Френкеловим интерстицијама одговорни су за „тунелске” миграције коресподентних јона кроз деформисане структуре решетке сензора. Ове миграције су потврђене експериментално чак и у случају најмањег стехиометријског одступања у хемијском саставу сензора.

Нернстовска зависност и граница детекције

Промена потенцијала као последица промене активности испитиваног катјона или анјона у раствору, детектује се применом јон-селективне електроде која је преко испитиваног раствора у спрези са референтном електродом. Ако је електрода селективна на јон A , њен потенцијал је дат Нернстовим изразом:

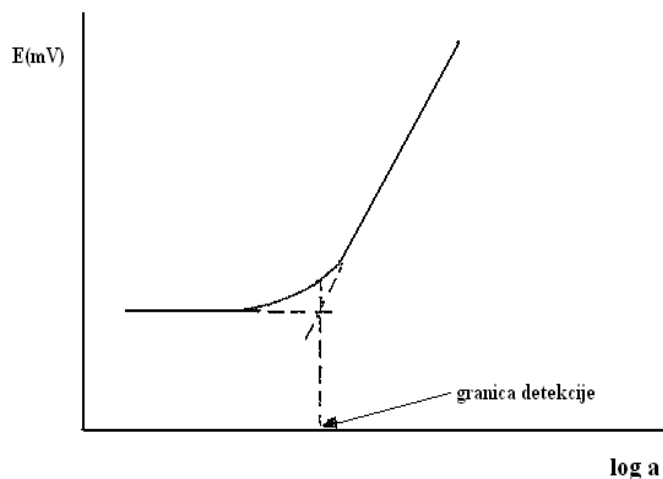
$$E = E^0 \pm (0.059/n) \log a_A \quad (1.104)$$

где знак (+) одговара катјонској, а знак (-) анјонској врсти. Једначина (1.104) представља идеалан одзив електроде на активност испитиваног јона, када у раствору нису присутни интерферирајући јони. У пракси није позната таква идеална селективност електроде. Опсег у коме електрода даје Нернстовску зависност лимитирана је чак и у чистим растворима коресподентних јона. Зато се узима да електрода даје Нернстовски одзив када је електродни потенцијал у линеарној зависности од логаритма концентрације испитиване јонске врсте, чак и када нагиб не износи 59,16 mV за једновалентне, односно 29,59 mV по декади за двовалентне јоне. У великом броју случајева нагиб одступа од теоријски предвиђених вредности.

Једна од битних особина јон-селективне електроде је и граница детекције. Дефинише се као најмања активност одређиване јонске врсте A при којој график функције $E=f(\log a_A)$ почиње да одступа од линеарности (Слика 1.7). Испод ове границе, директну потенциометрију као методу нема смисла даље користити, будући да је одређивање нерепродуктивно и непоуздано. Нернстовска граница линеарности $E=f(\log a_A)$ уједно представља и радни опсег електроде. Доња граница детекције која показује минималну концентрацију испитиваног јона зависи од природе мембранског

материјала и повезана је са минималним активитетом јона који настају услед растварања мембране. По Морфу (Morf) [139] доњу границу детекције одређује:

- растварање мембране (одређено производом растворљивости), услед чега долази до појаве активитета компоненти дате мембране уз саму њену површину,
- активитет јона у мембрани (углавном Френкеловог типа) који заузимају „интерстицијална” места у дефектној кристалној решетки мембране.



Слика 1.7 Граница детекције јон-селективне електроде.

Услед прерасподеле места јона између ових дефеката на површини сензора и раствора уз ову површину, одређена количина јона издваја се из решетке. Активитет ових јона за дате експерименталне услове требало би да буде константан за одређену электроду, али зависи и од технике припремања сензора, производа растворљивости сензорског материјала, као и од брзине мешања раствора у који се сензор урања. Раније се граница детекције кретала у микроларном опсегу, али су сада могуће анализе и наномоларних концентрација. Ову позитивну промену је условило разјашњавање процеса на мембрани ISE и решавање проблема који потиче од лоше размене наелектрисања између мембране и струјног проводника. Једно од решења за лошу размену наелектрисања је коришћење липофилног размењивача јона, чиме се смањује отпор у мембрани, побољшава одзив и селективност, и у неким случајевима катализује размену јона на граници фаза испитивани раствор/мембрана.

Проучавањем кретања јона из унутрашњег раствора кроз мембрану може се смањити граница детекције мембранских електрода са унутрашњим раствором. Наиме, у унутрашњем раствору (код класичног типа електрода) концентрација јона је између 10^{-1} и $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Због тога код њих, када је са друге стране мембране (тј. у анализираном раствору) концентрација анализираног јона ниска, долази до кретања

анализираних јона из унутрашњег раствора кроз мембрану и њиховог „истицања” у анализираном раствору. Тада је концентрација јона у непосредној близини електроде (управо она коју електрода мери), виша него она у остатку анализираног раствора и реда величине је 10^{-5} - 10^{-6} mol L⁻¹. Зато је и граница детекције код класичних ISE у тој области концентрација. Овај доток јона из унутрашњег раствора је штетан; могуће га је смањити, али не и потпуно избећи. Као прво, редуковање „истицања” јона из унутрашњег раствора кроз мембрану, може се постићи смањењем активитета примарних јона у раствору унутрашње референтне електроде њиховим пуферисањем и то: додатком одређених хелата који граде стабилне комплексе, смањујући при томе концентрацију примарног јона [140, 141], додатком измењивача јона [142], итд. Такође, граница детекције може се снизити: мешањем анализираног раствора [143], ротирањем електроде (ISE се користи као ротирајућа електрода) [144] или удубљавањем флуида тангенцијално дуж зида суда ради бољег мешања (wall jet-system) [145].

Хансен (Hansen) и сарадници [146] су дошли до закључка да се системом разблаживања почетног раствора може доћи до концентрације 10^{-4} mol L⁻¹, евентуално до 10^{-5} mol L⁻¹, а да се након тога не може тврдити да ли је направљен разблаженији раствор. Међутим, ако се електрода користи у пуферованим системима [147], активитет слободних јона који одређују границу детекције добија се из новог „условног“ производа растворљивости или из равнотеже процеса комплексирања, ако се овај процес дешава. У истом раду Весели (Vesely) је, у присуству одговарајућих комплексирајућих агенаса, показао да је могуће снизити границу детекције за неколико редова величине. У пионирским радовима, Сокалски (Sokalski) и сарадници [140, 141], коришћењем јонских пуфера постигли су компензацију примарног јонског флукса кроз сензор и на тај начин добили екстремно ниску активност примарних јона. При одређивању Ca²⁺ и Pb²⁺ јона добили су Нернстовску зависност у области наномоларних концентрација. Ослањајући се на идеју претходних аутора, Пергел (Pergel) и сарадници [148] су „активирали” сензор на тај начин што су кроз њега пропуштали струју од неколико наноампера и границу детекције драстично снизили до реда величине пикомоларне концентрације (3×10^{-12} mol L⁻¹ Pb²⁺), уз добру репродуктивност одређивања.

На овај начин, померањем границе детекције до нано и пико вредности мерених активности јонских врста, јонометрија постаје конкурентна веома осетљивим техникама као што су: ICP-масена спектрометрија, беспламена AAS, флуориметрија и као таква веома је заступљена у аналитичким лабораторијама. ISE се користе у области анализе елемената и јонских врста у траговима и ултратраговима, што представља битан допринос развоја јонометрије.

Временска зависност успостављања потенцијала

Важна особина јон-селективних електрода је да показују одзив у кратком временском интервалу. Код директних потенциометријских одређивања активитета јонских врста, време одзива и од неколико минута може да се толерише, за разлику од кинетичких мерења, проточних система (FIA метода) и потенциометријских титрација у аутоматским анализаторима. Време одзива веома зависи од експерименталних услова, промене активитета јона, брзине мешања, температуре и сл. Када се концентрација промени за једну декаду у праволинијском делу Нернстовског одзива, време одговора свеже полиране електроде је реда величине око 10 s [149]. Код нижих концентрација, време одзива је дуже. Флит (Fleet) и сарадници [150] дефинишу време одзива као интервал у коме потенцијал ISE достиже 95% од његове вредности у равнотежном стању. С обзиром да се при мешању раствора, транспорт јона кроз мембрану врши много брже, време одзива се знатно смањује.

ISE са чврстом мембраном сматрају се електродама са најстабилнијим и најрепродуктивнијим одзивом. Установљено је да промена потенцијала флуоридне електроде у току једног часа, у раствору који се интензивно меша, износи око 0,1 mV, док је месечна промена исте електроде у односу на стандардни потенцијал 7 mV, без промене нагиба електроде [151]. Одступање потенцијала електроде са временом јавља се услед промене у структури површине самог сензора због контакта ове површине са испитиваним раствором. После дуже употребе, на површини сензора се јављају ситна удубљења услед делимичног растварања његове површине. То има за последицу да се дати раствор, преко сензорског материјала на чијој су се површини десиле промене, преноси у други испитивани раствор. Тако се смањује стабилност, репродуктивност, одзив и нагиб електроде. У пракси, ово се може избећи полирањем површине сензора помоћу пасте од финог ситнозрнастог праха за полирање. Најчешће се примењују стабилни оксиди метала, као што је алуминијум оксид.

Сективност електроде

Ако је електрохемијски сензор јон-селективне електроде неко тешко растворно једињење, електрода показује зависност потенцијала дате катјонске (анјонске) компоненте. Када су у испитиваном раствору присутни и ометајући јони у знатној концентрацији у односу на јоне из кристалне решетке сензора, електрода региструје присуство и тих интерферирајућих јона. У том случају, *једначина (1.104)* не може више да се користи. Проучавајући потенцијал стаклене електроде и њену „алкалну грешку”, Николски и Есенман (Nikolsky, Eisenman) [152, 153] су модификовали Нернстов израз, уводећи коефицијент селективности, како је дато у једначини:

$$E = E^0 \pm (RT / zF) \ln(a_A + K_{A-B} a_B n_A / n_B + K_{A-C} a_C n_A / n_C \dots) \quad (1.105)$$

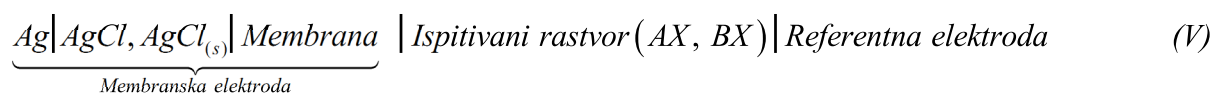
где је: a_A активитет примарне јонске врсте, a_B и a_C активитети интерферирајућих јона, n_A , n_B , n_C , наелектрисања одговарајућих јона, док су K_{A-B} и K_{A-C} коефицијенти селективности примарног јона **A** и интерферирајућих јона **B** и **C**. Израчунавање потенцијала је отежано јер коефицијент селективности није константа и мора се експериментално одредити за сваки систем. Када је електрода селективнија у односу на јонску врсту **A** у поређењу са јонском врстом **B** и **C**, тада је коефицијент селективности K_{A-B} и K_{A-C} много мањи од јединице. Ако је коефицијент селективности једнак јединици, тада је електрода подједнако селективна и на једну и на другу јонску врсту. Уколико се у раствору повећава концентрација ометајућих јона, одступање од праве линије $E=f(\log a_A)$ постаје све израженије, да би коначно прешло у хоризонталан ток када електрода престаје да буде селективна и подједнако показује одзив и на примарни и на ометајуће јоне. Присуство ометајућих јона не само да утиче на селективност, већ и на време одзива, стабилност потенцијала, као и на осетљивост електроде. Показано је да се селективност потенциометријског сензора карактерише стабилношћу комплекса који се формирају између јонофоре и анализираног, као и ометајућих јона на мембрани [145]. У том смислу, ометајући јони морају да буду што је могуће више искључени из мембранске фазе. Ако су наелектрисања анализираног и ометајућих јона различита, комплекси који се формирају на мембрани имају различиту стехиометрију, па се подешавањем састава мембране може побољшавати селективност. Осим тога, неке ометајуће јонске врсте, поред утицаја на селективност, могу иреверзибилно да реагују са сензором и на тај начин трајно оштете његову површину. Тако, јони живе реагују са сулфидним сензором превлачећи његову површину са слојем жива(II)-сулфида, чиме се потпуно губи одговор електроде на примарне сулфидне јоне. Ова тешкоћа се може отклонити полирањем површине сензора одговарајућом пастом.

Одређивање коефицијента селективности

Присуство ометајућих јона изазива повијање експерименталне праве $E=f(\log c)$, пре него што се достигне граница детекције јон-селективне електроде у односу на примарне јоне. Имајући ово у виду, јавља се потреба да се коефицијент селективности експериментално одреди. Приближна вредност експериментално одређене величине K_{A-B} зависи од састава раствора, концентрације електролита у мембрани и методе одређивања. Ради упрошћеног приказа метода за одређивање K_{A-B} посматране су две различите јонске врсте јединичног наелектрисања (A^+ и B^+). Коефицијент K_{A-B} може бити одређен на основу мерења електромоторне силе (EMS) елемента с мембраном у

растворима који садрже појединачни електролит (чисти раствори) или смешу електролита. На основу овога, постоје две групе метода за одређивање K_{A-B} :

А) Метода за одређивање K_{A-B} одвојених раствора од којих један раствор садржи јоне A^+ , а други раствор садржи јоне B^+ . У овом случају, користи се галвански елемент уз упрошћену математичку интерпретацију:



Израз за потенцијал мембранске електроде дат је једначином:

$$E = E^0 + \theta \ln(a_A + K_{A-B}a_B) \quad (1.106)$$

У случају да је у раствору присутна само примарна јонска врста А ($a_B = 0$) једначина гласи:

$$E = E_1 = E^0 + \theta \ln a_A \quad (1.107)$$

Аналогно овоме, уколико се у одвојеном раствору налази само ометајући јон В ($a_A = 0$), тада израз има облик:

$$E = E_2 = E^0 + \theta \ln K_{A-B} + \theta \ln a_B \quad (1.108)$$

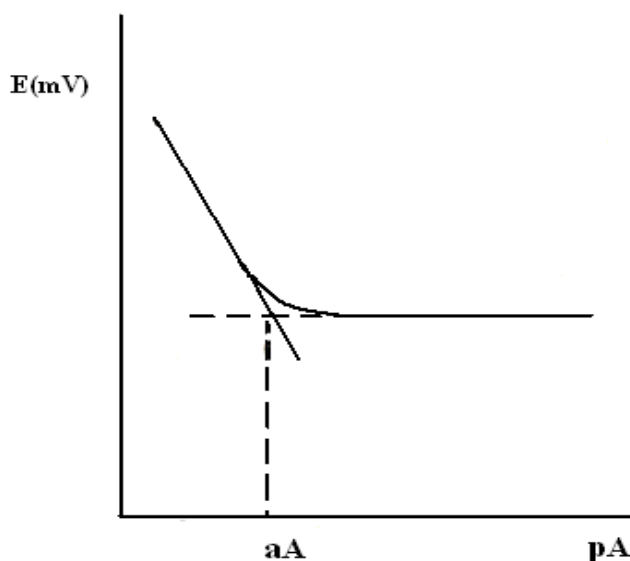
Узимајући у обзир да је $a_A = a_B$, односно да су активитети примарног и ометајућег јона у одвојеним растворима једнаки или приближно једнаки, тада се K_{A-B} добија из следећих једнакости:

$$E_2 - E_1 = \theta(\ln K_{A-B} + \ln a_B - \ln a_A) = \theta \ln K_{A-B} a_B / a_A \quad (1.109)$$

$$\ln K_{A-B} = (E_2 - E_1) / \theta \quad (1.110)$$

где је $\theta = 2,3 RT/F$. На овај начин, мерењем потенцијала раствора примарног и ометајућег јона и израчунавањем по једначини (1.110), добија се задовољавајућа тачност за K_{A-B} .

Б) Друга метода односи се на одређивање K_{A-B} при константној концентрацији примарног јона или при константној концентрацији ометајућег јона који се налазе у истом раствору. Ова метода је заправо метода смеше раствора, а добијене вредности K_{A-B} овом методом показују већу несигурност у односу на претходно описану методу. Зависност електродног потенцијала од логаритма концентрације примарног јона у раствору, у коме су присутни и примарни и ометајући јони, где се концентрација примарног јона мења, а позната концентрација ометајућег јона држи константном, представљена је на слици 1.8.



Слика 1.8 Одређивање K_{A-B} у мешовитим растворима уз константан активитет примарног јона.

У опадајућем низу концентрација примарног јона расте утицај ометајућег јона и у одређеном опсегу концентрација крива добија хоризонталан ток. При даљем смањивању активности примарног јона не долази до промене потенцијала. То значи да је електрода попримила функцију ометајућег (B^+), а изгубила функцију основног јона (A^+). У тачки пресека тангенти (Слика 1.8) потенцијали електроде, као функција концентрације јона A^+ и B^+ , постају једнаки ($E_1 = E_2$), тако да једначина (1.109) добија облик:

$$\ln a_A = \ln(K_{A-B} a_B) \text{ или } K_{A-B} = a_A / a_B \quad (1.111)$$

Пошто је концентрација (активитет) ометајућег јона позната, а активитет примарног јона се може добити са графика у тачки пресека, заменом одговарајућих вредности у једначини (1.111) израчунава се вредност K_{A-B} .

1.3.2 Јон-селективне електроде на бази сулфида метала

Чврста мембрана код јон-селективних електрода може бити селективна на анјоне на исти начин као што је стаклена мембрана селективна на неке катјоне. Познато је да постојање анјонских места на стакленој површини доприноси селективности стаклене мембране према катјонима, што упућује на аналогију да би мембране са катјонским местима на површини показивале селективност према анјонима. Мембране направљене од халогенида сребра годинама се са успехом користе за израду електрода за селективно одређивање јона Cl^- , Br^- и I^- .

Електроде са сензором од неких монокристала показале су се као селективне за одређене катјонске и анјонске врсте. Једна од таквих електрода је pS и pAg селективна електрода чији је сензор направљен од монокристала Ag_2S . Кроз монокристал Ag_2S , Ag^+ и S^{2-} јони могу слободно да се крећу у међупросторима решетке чији скелет формирају Ag^+ јони. Промена концентрације S^{2-} , односно Ag^+ у анализу са спољашње стране монокристала, утицаће на јонску равнотежу у решетки, што за последицу има промену активитета Ag^+ јона у унутрашњем референтном раствору у који је уроњена унутрашња референтна електрода.

Касније је код јон-селективних електрода са чврстом поликристалном мембраном унутрашњи референтни раствор замењен унутрашњим чврстим контактом. Унутрашњи контакт се остварује преко жице метала (или угљеника) који мора бити племенитији од јона метала у сензорској фази (у противном дошло би до корозије жице од стране чврстог електролита у сензору). Проводник је у овом случају обично спојен електропроводним полимером или епокси смолом за кристалну мембрану. Новину код оваквог типа електрода увео је Ружичка (Ružička) [154, 155] који је прахове сулфида сребра помешао са праховима сулфида других тешких метала и нанео на графитну матрицу која служи као носач сензорске фазе, а такође и као проводник. На тај начин се добија једноставна вишенаменска електрода. Уклањањем (стругањем) сензорског праха једне врсте и наношењем сензорског праха друге врсте, електрода постаје селективна на ту другу јонску врсту. За ту сврху, сензорски прахови обично имају следећи састав: $AgCl/Ag_2S$, $AgBr/Ag_2S$, AgI/Ag_2S , CuS/Ag_2S , PbS/Ag_2S , CdS/Ag_2S и други (Табела 1.4), а унутрашњи чврст контакт између сензорске површине и кабла инструмента остварује се преко инертног угљеника. Када је реч о јон-селективним електродама без унутрашњег референтног раствора, могу се навести и електроде добијене сулфидисањем жице од погодног метала [156], као и електроде превучене сензорским материјалом диспергованим у циклохексанонском раствору поливинил-хлорида.

Табела 1.4 Електроде са чврстом мембраном на бази сулфида метала

Електрода	Састав електроде	Концентрациони интервал $mol L^{-1}$	Коефицијент селективности K_{A-B}	Радни опсег pH
pAg	Ag ₂ S-пресован (поликристалан)	1 - 10 ⁻⁷ ; < 10 ⁻²³ у пуферованом раствору	Cu ²⁺ 1x10 ⁻⁶ Pb ²⁺ 1x10 ⁻¹⁰	2-9
	Ag ₂ S (монокристалан)	1 - < 1x10 ⁻²³	Cu ²⁺ 1x10 ⁻⁵ Pb ²⁺ 1x10 ⁻⁶	-
pCd	CdS/Ag ₂ S	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁷ ; < 10 ⁻¹⁰ у пуферованом раствору	Fe ²⁺ 120 Pb ²⁺ 6 Mn ²⁺ 3	1-14
pCu	CuS/Ag ₂ S	1 - 10 ⁻⁶ ; < 10 ⁻¹⁷ у пуферованом раствору	Fe ³⁺ 10 Cu ⁺ 1	0-14
	CuS	1 - 10 ⁻⁶	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ Ni ²⁺ , Zn ²⁺ 1x10 ⁻³	1-14
pPb	PbS/Ag ₂ S	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁷ ; < 10 ⁻¹⁰ у пуферованом раствору	Fe ³⁺ 1 Cd ²⁺ 1	2-14
	PbS	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁶	Fe ²⁺ 1x10 ² Cd ²⁺ 1	2-7
pS	Ag ₂ S-пресован (поликристалан)	1 - 10 ⁻⁶ ; < 10 ⁻²³ у пуферованом раствору	—	13-14
	Ag ₂ S (монокристалан)	—	Cu ²⁺ 1x10 ⁻⁵ Pb ²⁺ 1x10 ⁻⁶	—
pCl	AgCl/Ag ₂ S (пресован)	1 - 10 ⁻⁵	Br ⁻ 1x10 ² I ⁻ 1x10 ⁻⁶ CN ⁻ 1x10 ⁻⁴	2-12
pSCN	AgSCN/Ag ₂ S (пресован)	1 - 5x10 ⁻⁶	I ⁻ 1x10 ³ , Br ⁻ , 1x10 ² CN ⁻ , 1x10 ² S ₂ O ₃ ²⁻ 1x10 ² , Cl ⁻ 1x10 ⁻¹	2-12
pCN	AgJ/Ag ₂ S (пресован)	—	I ⁻ 1x10 ² , Br ⁻ 1x10 ⁻⁴ Cl ⁻ 1x10 ⁻⁶	11-13

У табели 1.4 су дате карактеристике неких најважнијих јон-селективних електрода са чврстом хомогеном и хетерогеном мембраном на бази сулфида метала. За одређивање сулфидних јона направљене су поликристалне мембране на бази Ag_2S [157-159], које се користе и за одређивање Ni^{2+} у органским узорцима са На-диетилдитиокарбаматом у 50%-тном етанолу [160], као и за потенциометријску титрацију јона S^{2-} , S_x^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [161]. Код ове врсте мембрана, јони сребра су довољно покретни да проводе струју кроз чврсте мембране. Мембране направљене од меша PbS , CdS и CuS са Ag_2S су селективне на S^{2-} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , односно Cu^{2+} јоне. Будући да су двовалентни јони у кристалима непокретни, у овим мембранама струју проводе јони сребра чије је присуство неопходно.

Нагли развој у примени сензора за различите јонске врсте довео је до истраживања карактеристика унутрашње структуре и структуре површине нових материјала као што су природни минерали и монокристали сулфида гвожђа и бабра присутних у рудним налазиштима. За ту намену, могу послужити испитивања понашања површине наведених минерала, нарочито у срединама где су заступљене реакције оксидације и редукције.

Карактеристике неких сулфидних минерала гвожђа и бабра

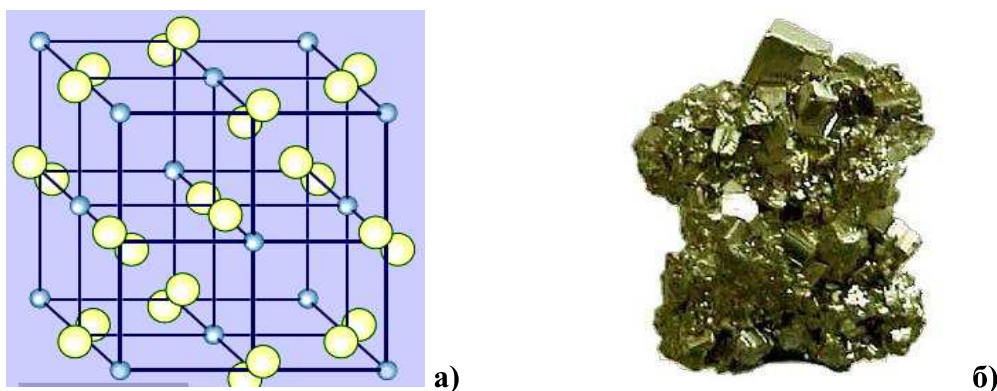
Природни минерали, иако слабо реактивни и мало растворљиви у води, под утицајем средине могу знатно да измене свој површински слој и тиме измене понашање у погледу реактивности, катализаторских способности, електрохемијске проводљивости, термохемијске стабилности и друго.

Нестабилност површине минерала под утицајем кисеоника из ваздуха или воде изазивана је редокс реакцијама, нарочито реакцијама оксидације, што је од посебног значаја у минералогiji сулфида и геологији уопште. На стање површине сулфидних минерала такође утиче и присуство других оксиданаса као што је фери јон, затим рН вредност, температура средине и присуство бактерија.

Пирит, FeS , природни дисулфид гвожђа, један је од најраспрострањенијих сулфидних минерала у природи уопште. Чести је састојак осталих сулфидних руда, нарочито бакарних и олово-цинканих, а може се издвојити као споредни производ након прераде халкопирита, галенита и сфалерита. Поред сулфидних, може се наћи и у оксидним рудама, као што су руде урана (UO , $\text{UO}-\text{UO}$), а такође је присутан и у рудама злата, па се понекад назива и златоносни сулфид.

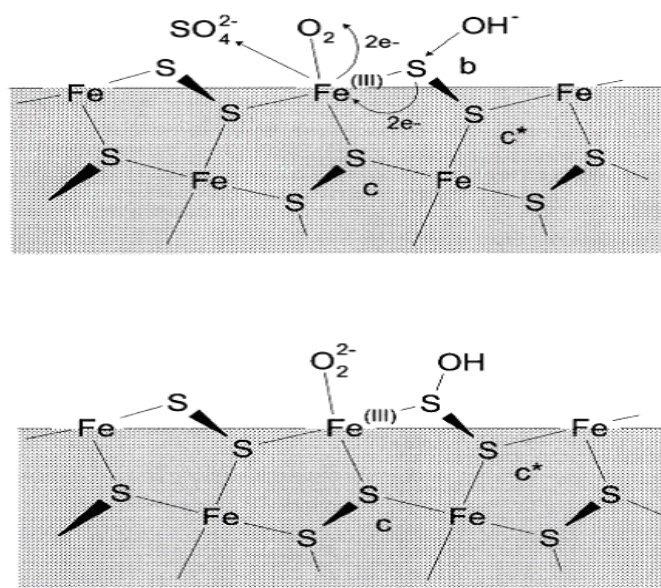
систему и изоморфан је са кристалним системом NaCl , где су атоми Na замењени атомома Fe , док двовалентни сумпор замењује положај хлора (Слика 1.9). У већини природних лежишта налази се у облику полупроводника p -типа, а у ређим случајевима, у лежиштима богатим фосфором и арсеном, може се наћи и као полупроводник n -типа.

У неким хидротермалним лежиштима јавља се у облику полиморфне структуре FeS_2 познате као маркасит, или структуре $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ (где је $x \leq 0,2$) познате као пиротин која кристалише по хексагоналном моноклиничном систему. Пиротин, у лежиштима



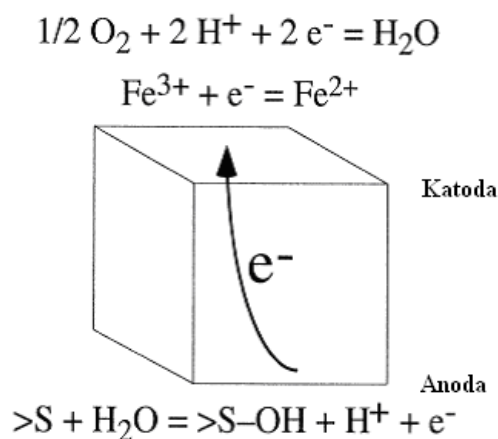
Слика 1.9 а) Кристална структура пирита, б) природни кристал пирита.

подложним оксидацији, прелази у структуре маркасита или пирита. С обзиром да је присуство пирита у другим минералима често непожељно, а и сама чињеница да је токсичан за животну околину, у пракси су развијени различити поступци за његово одвајање од других материјала. Један од основних поступака за одвајање је процес оксидације, било да се он одвија у природним условима оксидацијом на ваздуху или под дејством природних оксиданаса (O_2 , H_2O_2 , Fe^{3+} , бактерије). Због важности оксидационих процеса на пириту у воденој средини и са кисеоником из ваздуха, пирит је био предмет многобројних студија, како експерименталних, тако и теоретских, при чему су коришћене различите спектроскопске и електрохемијске методе [162-166]. Тако, на пример, студија Шафиса (Schayfys) и сарадника [167] указује да се на површини минерала пирита сумпор налази у различитим реакционим стањима (Слика 1.10) и у сваком од тих стања оксидација сумпора се врши по различитом механизму. Раскидањем дисулфидне везе, услед трансфера електрона са фери јона, настаје поред фери јона, сулфидни и хидроксилни анјон као резултат конкурентне реакције са O_2 и H_2O из ваздуха. По овом моделу, фери јони се даље преводе у Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Чернишова (Chernyoshova) [168] је у воденој средини, на рН 9,2, уочила да у првој фази оксидације минерала настаје елементарни сумпор и фери хидроксид, а у следећем ступњу и као коначни производ настаје површински талог $\text{Fe}(\text{OH})_3$. У јачој оксидационој средини или на вишим потенцијалима оксидације, уколико се ради о електрохемијској оксидацији, долази до формирања површинског слоја сулфита, полиитионата или сулфата.



Слика 1.10 Графички приказ оксидације површине пирита.

Евангели (Evangelou) и сарадници [169] су учили формирање комплекса карбоната као површинског слоја на пириту у бикарбонатној средини. Реакције оксидације често се одвијају у више ступњева (чак седам [170]) и уз трансфер више електрона. Трансфер електрона кроз кристал зависи и од величине дефектних, празних места (празнина h Шоткијевог типа), која утичу на природу реакције оксидације, односно врсту реакционог производа. Римстид (Rimstid) и сарадници [165] су предложили модел оксидације пирита приказан на слици 1.11, који је праћен следећим

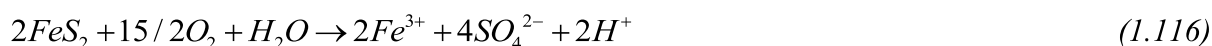
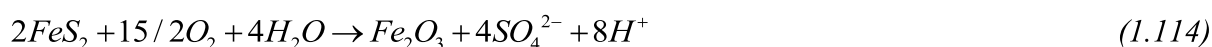
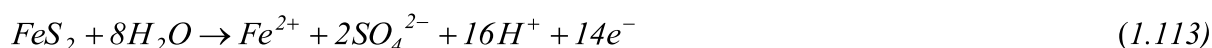


Слика 1.11 Графички модел оксидације површине пирита.

фазама: 1. оксидација сумпора до сулфата уз издвајање H^+ јона, 2. транспорт електрона кроз празнине (h) кристалне површине и 3. захватање електрона од стране Fe^{3+} јона. Сумарно, процес се може приказати следећом једначином:



Електрохемијском корозијом настаје низ оксидационих производа чији је механизам настајања у фази испитивања:



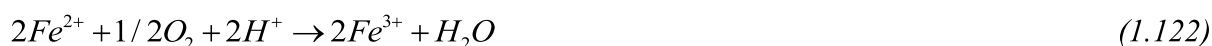
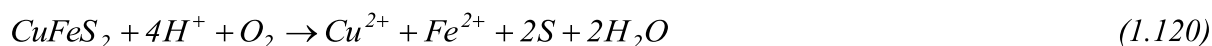
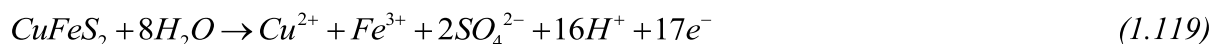
На формирање површине минерала утиче хидролиза Fe^{2+} и Fe^{3+} јона који су настали оксидацијом пирита.

Халкопирит, $CuFeS_2$, је најраспрострањенији сулфидни минерал бабра. Кристалише у тетрагоналом систему (α -конфигурација) и изоморфан је са сфалеритом. Специфична отпорност минерала је у опсегу $150 \cdot 10^{-6}$ - $9000 \cdot 10^{-6} \Omega m$, а стабилна α -конфигурација прелази на $550 \text{ }^\circ C$ у β -конфигурацију (кристализација у кубном систему). При температурној трансформацији из α у β стање могуће су модификације халкопирита у борнит (Cu_5FeS_4) или талнакхит ($Cu_9Fe_8S_{16}$) [171]. Уколико се ради о кристалу без примеса, халкопирит спада у полупроводнике n -типа, са енергијом процепа од 2,5 eV. У природи се ретко налази и модификација $CuFe_2S_3$ под именом кубанит, док у налазиштима богатим арсеном може се наћи као Cu_3AsS_4 познат под називом енардит. Веома је мало растворан у води ($2,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ на $100 \text{ }^\circ C$) [171], а у присуству јаких киселина реакција је слабо изражена и може се описати једначином:

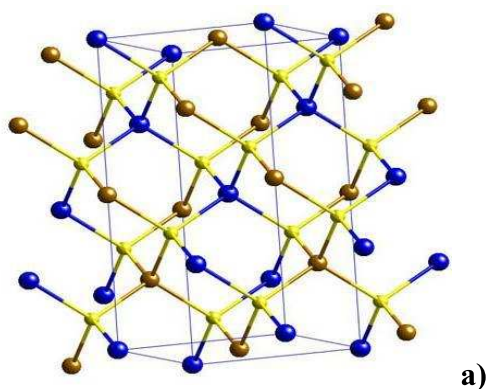


Оксидациона стања катјона у халкопириту предмет су многобројних истраживања [172, 173]. Производи који настају током оксидације (Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , S^0 , SO_4^{2-}) зависе од

бројних фактора као што су: pH вредност, природа оксиданса, температура, природа и концентрација присутних катјона, анјона, хелатних агенаса и сл. Зависно од услова под којима се врши оксидација, предложене су следеће реакције [172, 173]:



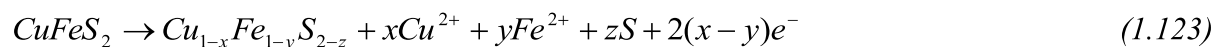
Као што се из горњих једначина види, као крајњи производ оксидације сулфидних минерала добијају се сумпор и сулфатни јони, а такође и јони Fe^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} који су подложни хидролизи. Стварање сумпора на површини халкопирита може, услед пасивизације површине, успоравати растварање овог минерала. У том случају, на брзину оксидације могу утицати како природа пасивног слоја, тако и галванске интеракције на површини минерала [174, 175].



Слика 1.12 а) Кристална структура халкопирита, б) природни кристал халкопирита.

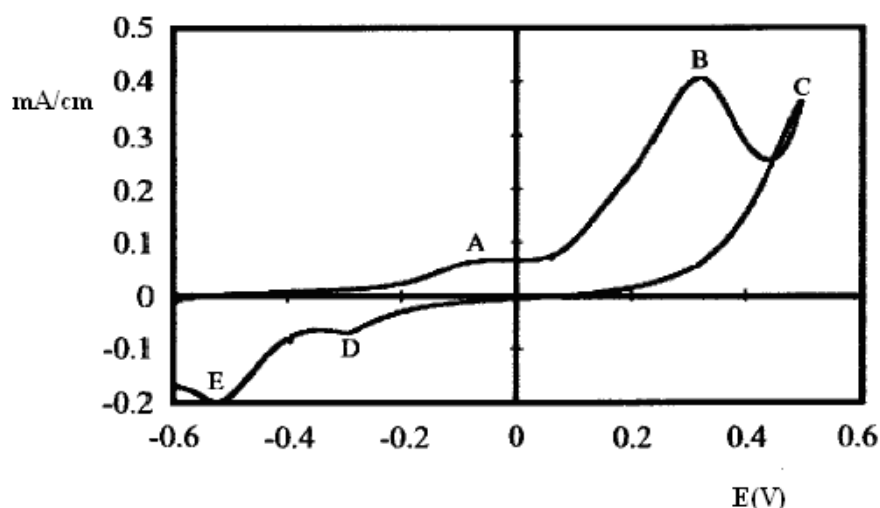
При проучавању електрохемијске оксидације халкопирита, Лу (Lu) и сарадници [176] су показали да је током почетне оксидације при ниским наднапонима процес

успорен стварањем сулфидне површине сиромашне металом, при чему се оксидација тог минерала одвија по парцијалној реакцији, приказаној следећом једначином:



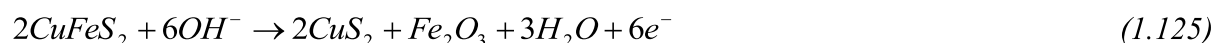
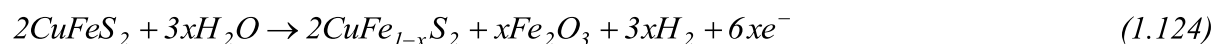
где је $y > x$. Током анодног растварања долази до отпуштања гвожђа из решетке халкопирита. Структура $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ је један интермедијарни продукт, који помешан са сумпором, формира пасивни проводни слој на површини. Паркер (Parker) и сарадници, [177] су назвали овај продукт полисулфидом који има полупроводне особине.

Јин (Yin) и сарадници [178] су проучавали електрохемијску оксидацију халкопирита у типичним флотацијским условима ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на pH 9,2) (Слика 1.13). Реакциони производи који одговарају пиковима В и С облажу површину



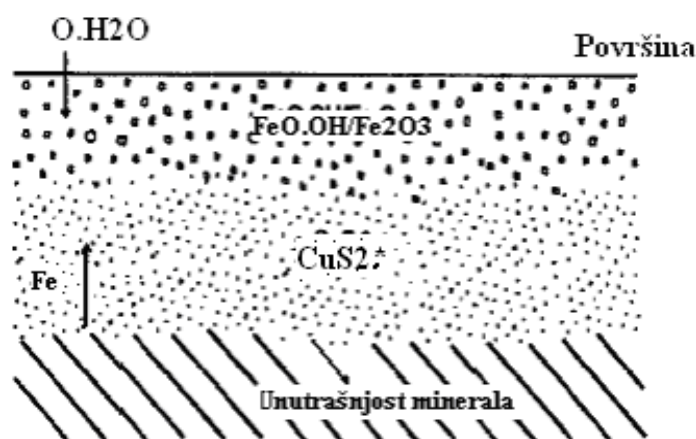
Слика 1.13 Циклични волтамограм халкопирита.

минерала продуктима као што су: Fe_2O_3 , CuS_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$. Предложене реакције оксидације које одговарају пиковима В и С на волтамограму дате су једначинама:





Наталожени материјали пасивизирају електродну површину, тако да је за даљу оксидацију потребно наметнути наднапон. Пасивизација површине минерала, уколико је наталожени слој претежног састава $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})_3$, доводи до дифузије Fe^{3+} јона из дубине кристала и формирања метастабилног CuS_2^* који се распада са повећањем потенцијала, односно повећањем оксидативне способности раствора. Овакав модел оксидације се може применити и у киселој средини (на $\text{pH} = 4$), а приказан је на слици 1.14.

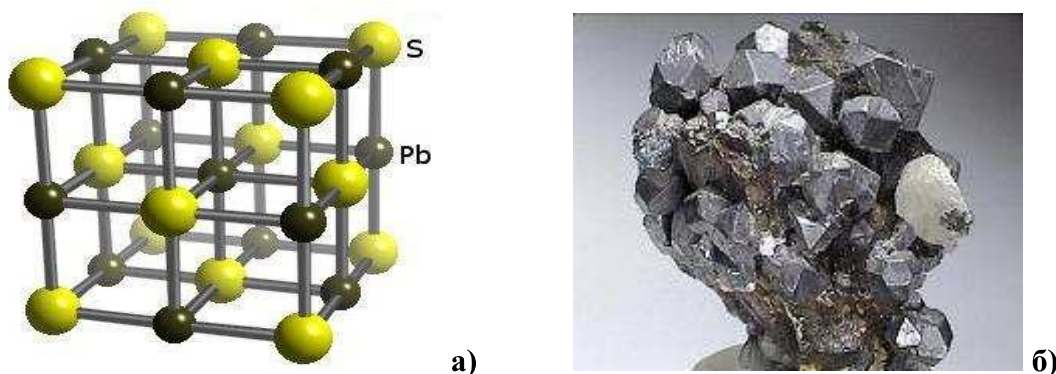


Слика 1.14 Графички модел оксидације површине халкопирита [178].

Галенит, PbS , је најраспрострањенији природни сулфидни минерал олова који кристалише по кубном систему и често је придружени пратилац у рудним лежиштима сфалериту, пириту, флуориту и калциту. Захваљујући распореду атома олова и сумпора у кристалу има изузетну цепљивост по равнима коцке. Галенит је типичан полупроводник где се полупроводне форме *n*- и *p*-типа могу наћи у истом кристалу. У лежиштима где доминирају карбонати олова и цинка, а такође и у хидротермалним лежиштима олова и сребра претежно је у полупроводној форми *n*-типа. Као примесе, у кристалу се могу наћи сребро, бизмут, кадмијум, иридијум, гвожђе, цинк и друге што може значајно да промени његове полупроводне карактеристике, тако да у неким случајевима може да постане и проводни кристал (Слика 1.15).

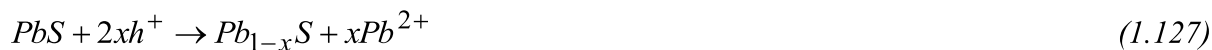
Оксидација површине минерала галенита на ваздуху и воденим растворима била је предмет проучавања у многим радовима при чему су се користиле различите електрохемијске технике, Раманова спектроскопија, термодинамичка испитивања, као и коришћење бактерија за биооксидацију. На пример, проучавањем продуката оксидације

вибрационом спектроскопијом Шептер (Shapter) и сарадници [179] су идентификовали окси сулфате ($PbO \cdot PbSO_4$, $3PbO \cdot PbSO_4$, $4PbO \cdot PbSO_4$).



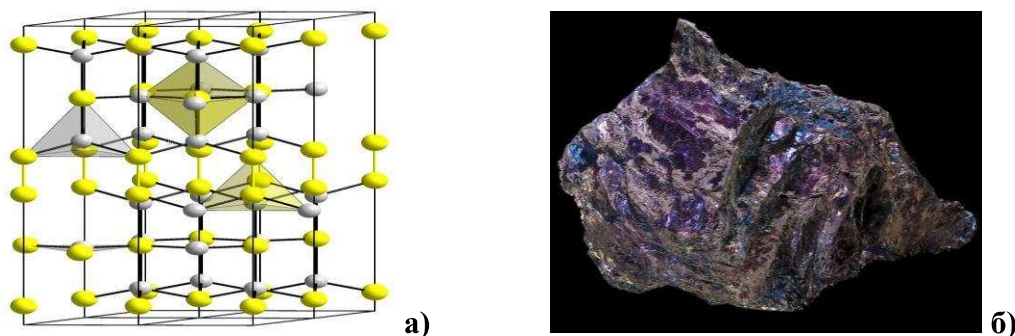
Слика 1.15 а) Кристална структура галенита, б) природни кристал галенита.

Такође, испитивана је електрохемијска оксидација површине галенита као електродног материјала у раствору рН 9,2 [168]. На основу резултата испитивања, претпостављене су реакције по првом и другом ступњу:



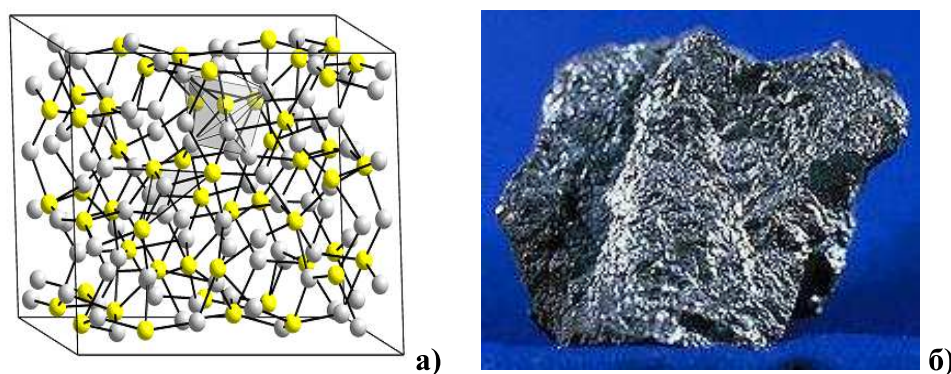
где је h^+ празно место Pb^{2+} јона у кристалној структури минерала.

Ковелин, CuS , је редак сулфидни минерал бабра и обично се налази у секундарним рудним лежиштима заједно са халкозином, пиритом, халкопиритом, борнитом и енарцитом. Спада у групу бинарних бакарних сулфида формуле Cu_xS_y , у којем је однос бабра и сумпора 1:2 или 2:1 [180]. У структури кристалне решетке минерала присутни су катјони Cu^+ и Cu^{2+} и ањон S^{2-} . Структура кристала зависи од услова при којима је формиран. Састављен је од површина CuS_3 , које су раздвојене негативно наелектрисаним површинама CuS_2 . Кристал има сложу слојевиту структуру (Слика 1.16), а као примесе често се могу наћи гвожђе, селен, сребро и олово. По електричним особинама спада у проводнике (специфична отпорност 10^{-7} – $10^{-6} \Omega m$). Ковелин је прво откривени природни суперпроводник [181]. Суперпроводност са веома ниским енергетским губицима омогућава систем CuS_3/CuS_2 , због чега многи аутори покушавају да направе синтетички ковелин [182, 183].



Слика 1.16 а) Кристална структура ковелина, б) природни кристал ковелина.

Халкозин, Cu_2S , је минерал тамно сиве до црне боје, са металним сјајем. Кристалише по орторомбском систему и обично је секундарни минерал. Има сложена координаону структуру са двојном, тројном и тетраедарском координацијом атома једновалентног бакра (Слика 1.17). Специфична отпорност кристалне структуре је у границама $1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2} \Omega m$ што га сврстава у полупроводнике. Такође, овај минерал има изражену особину да се угради у кристалну решетку другог минерала, при чему структура тог примарног минерала остаје сачувана. На тај начин гради псевдоморфне минерале борнита, ковелина, пирита, халкопирита, енаргита, галенита и сфалерита.



Слика 1.17 а) Кристална структура халкозина, б) природни кристал халкозина.

Развијајући алтернативне могућности за одређивање H^+ јона у неводним растварачима, Антонијевић и Михајловић [184-186] су користили природне монокристале FeS_2 , $CuFeS_2$ и PbS за потенциометријско одређивање киселина и база.

Поред примене за киселинско-базна одређивања, монокристал FeS_2 је успешно коришћен за таложне, комплексометријске и редокс титрације у води [184]. Станић [186] је у својој дисертацији применила монокристалне FeS_2 , CuFeS_2 и PbS електроде за титрацију фероцена, тиоурее, тетрабутиламонијум-јодида и хидрохинона за редокс титрације у ацетонитрилу. У литератури нема података о примени ковелина и халкозина као потенциометријских рН сензора. Бројна истраживања из ове области су у току, укључујући и примену других сулфидних минерала који овде нису наведени.

Из изложеног се може закључити да постоје потенцијалне могућности за примену наведених сензорских материјала на бази сулфидних минерала као индикаторских електрода у воденој и неводеној средини, чему је у великој мери посвећен и овај рад.

ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

Из наведених литературних података може се закључити следеће:

- Неводени растварачи и њихове смеше могу се применити у аналитичкој хемији у циљу побољшања услова одређивања.
- Постоји велики број једињења која се могу кулометријски оксидовати, при том дајући у квантитативном приносу лионијум јоне. Аналогно, постоји изванредан број једињења која се могу редуковати, при том дајући у квантитативном приносу лиат јоне.
- Велики број токсичних, као и биолошки активних супстанци, могу се са успехом одредити у неводеној средини.
- Постоје велике развојне могућности у примени индикаторских јон-селективних електрода.
- Сулфидни минерали, као рН сензори, могу се применити у воденој и неводеној средини.

На основу напред наведеног, у оквиру ове докторске дисертације предвиђена су следећа истраживања:

- Испитати могућност примене природних минерала пирита, халкопирита, галенита, ковелина и халкозина као сензора при потенциометријским титрацијама киселина и база у неким неводеним растварачима и смешама растварача.
- Испитати понашање електрода: нагиб, промену потенцијала са временом, промену потенцијала у току и на завршној тачки титрације.
- Испитати могућност примене електрода на бази сулфидних минерала за потенциометријско одређивање хуминских и фулвинских киселина у воденој и неводеној средини.
- Применом кулометрије и H_2/Pd електроде за генерисање водоникових јона, одредити киселост хуминских материја из земљишта.

- Анодном оксидацијом *o*-дихидроксибензена и неких естара галне киселине испитати могућност квантитативног генерисања водоникових јона у нитрилама, пропионитрилу и бензонитрилу.
- Катодном редукцијом неких деривата дихидроксибензен (*m*-крезола и 3-метоксифенола) извршити кулометријско генерисање базе у неким диполарним апротичним растварачима (ацетонитрилу и пропионитрилу) и смешама растварача (пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v) и нитрометан/етиленкарбонат (1:1, v/v)).

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

2.1 РЕАГЕНСИ

Све употребљене хемикалије су производи фирми Fluka, Merck и Carlo Erba. Ацетонитрил, чистоће р.а., пречишћаван је по следећем поступку: у 1 L растварача додато је 50 g фосфор(V)-оксида, раствор је рефлугован око два сата и предестилован. Ради уклањања евентуално награђене фосфорне киселине у предестиловани ацетонитрил додато је анхидровани калијум-карбонат ради њеног неутралисања, поново је дестилован и изолована је фракција на 81,5 – 82,0 °C. Овако припремљен растварач чуван је у боцама са шлифованим запушачем. За пречишћавање пропионитрила, нитрометана и ацетона примењен је исти поступак као и за ацетонитрил. При дестилацији узимане су фракције које су дестиловане на 95,0 – 97,0 °C за пропионитрил, 98,0 - 100,0 °C за нитрометан и 55,0 - 56,0 °C за ацетон. Метанол, етанол и етиленкарбонат су коришћени без претходног пречишћавања. За прављење смеша растварача пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат (1:1, v/v) коришћени су растварачи пречишћени по претходном поступку.

У нашим испитивањима коришћене су следеће киселине: трихлорсирћетна, 5-сулфосалицилна *p*-толуенсулфонска, оксална, бензоева, антранилна, -нитрозо- -нафтол, барбитурна, као и аминокиселине аргинин, цистеин и лизин. Коришћене киселине, чистоће р.а., нисмо посебно пречишћавали, а чистоћа је проверавана титрацијом са стандардним раствором тетрабутиламонијум-хидроксида. Чистоћу аминокиселина базног карактера проверавали смо титрацијом стандардним раствором перхлорне киселине (0,1 mol L⁻¹), односно кулометријски генерисаним H⁺ јонима применом H₂/Pd електроде као генераторске електроде.

Базе које смо користили у нашим истраживањима су: *n*-трибутиламин, колидин, 2,2'-дипиридил, *N,N'*-дифенилгуанидин. Све испитиване базе су чистоће р.а. Растворе испитиваних база припремали смо одмеравањем тачне количине база и њиховим растварањем у датом растварачу.

ТВАН и тетраетиламонијум-хидроксид (ТЕАН) су коришћени као готови раствори (концентрације $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Јонска јачина раствора одржавана је са тетраетиламонијум-перхлоратом, који је коришћен као $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствор у одговарајућем растварачу. У ацетонитрилу и пропионитрилу јонска јачина одржавана је са 3%-тним раствором натријум-перхлората, док је у бензонитрилу коришћен засићен раствор ове соли.

m-Крезол и 3-метоксифенол концентрације $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ у датом растварачу користили смо као катодне деполаризаторе.

1,2-дихидроксибензен, етил-, *n*-бутил-, *n*-додецил-галат, концентрације $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, користили смо као анодне деполаризаторе у одговарајућем растварачу.

За визуелно одређивање завршне тачке титрације користили смо 0,1% растворе индикатора: кристал-виолет и тимол-плаво у одговарајућем растварачу.

2.2 ЕЛЕКТРОДЕ

Генераторска водоник-паладијумова електрода, H_2/Pd , направљена је у облику плочице димензија $1 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}$ (Johnson Matthey Metals Limited). Електрода од паладијума је преко контакта од платине затопљена у цевчици на чијем се крају налази шлиф. Електрода је прво жарена у оксидационом пламену, а затим пуњена гасовитим водоником добијеним електролизом воде којој је додато 2-3 капи концентроване сумпорне киселине. Електролиза је вршена при јачини струје од 3-5 mA. Редукцијом воде на катоди се издваја водоник који се директно раствара у металној решетки паладијума. Пуњење електроде вршили смо до издвајања вишка гасовитог водоника на површини метала.

Платинска електрода, Pt , направљена је у облику спирале или праве жице и затопљена у стакленој цеви на чијем се крају налази запушач са шлифом.

Електроде на бази сулфидних минерала, FeS_2 , $CuFeS_2$, PbS , CuS и Cu_2S направљене су од природних минерала. Индикаторске електроде од халкозина и ковелина направљене су на следећи начин: природни минерал са равном површином добијеном полирањем пастом од Al_2O_3 праха коришћен је као радна површина електроде. Минерал је постављен на једном крају стаклене цеви која представља тело електроде и фиксиран је затапајућом смешом на бази метил-метакрилата. Као контакт између минерала и проводника од бакра коришћена је жива, док је други крај стаклене цеви заједно са проводником затопљен са смешом за затапање. Електрода се испира водом и алкохолем и након сушења је спремна за употребу. Електроде са сензором од пирита, халкопирита и галенита су прављене на сличан начин, с том разликом што је

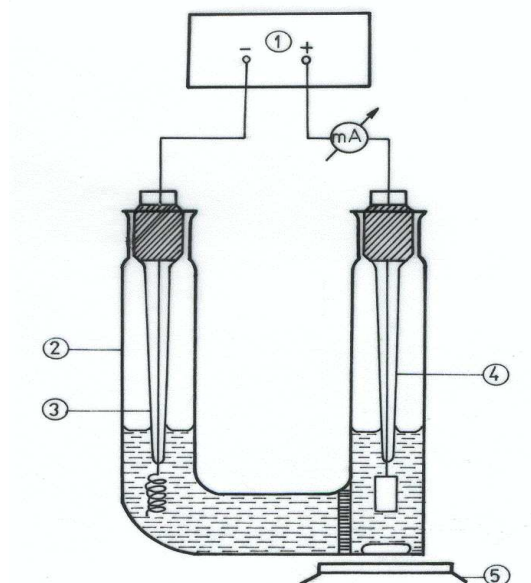
электрода убачена у ширу стаклену цев, која представља тело електроде и крајеви унутрашње и спољашње цеви затопљене затапачућом масом.

Стаклена електрода, (G-202C, Radiometer) је активирана у $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствору хлороводоничне киселине, а пре употребе је држана 30 минута у одговарајућем растварачу.

Модификована засићена каломелова електрода, (K-4025, Radiometer) коришћена је при снимању I-E кривих и као референтна електрода при потенциометријском одређивању ЗТТ. Модификација класичне ЗКЕ извршена је потпуном заменом њеног унутрашњег раствора са засићеним раствором калијум-хлорида у одговарајућем анхидрованом растварачу. Ова модификација је урађена да би се смањио дифузиони потенцијал између унутрашњег раствора електроде и испитиваног раствора, као и да би се избегао утицај воде у испитиваном раствору.

2.3 АПАРАТУРЕ

За сва наша испитивања користили смо стабилизатор напона и струје (МА 4165, Iskra). Јачину струје у генераторском колу мерили смо прецизним милиамперметром (Iskra). Током електролизе, односно током титрације, раствор је интензивно мешан магнетном мешалицом. Промену потенцијала у току титрације пратили смо рН-метром (МА-5730, Iskra).



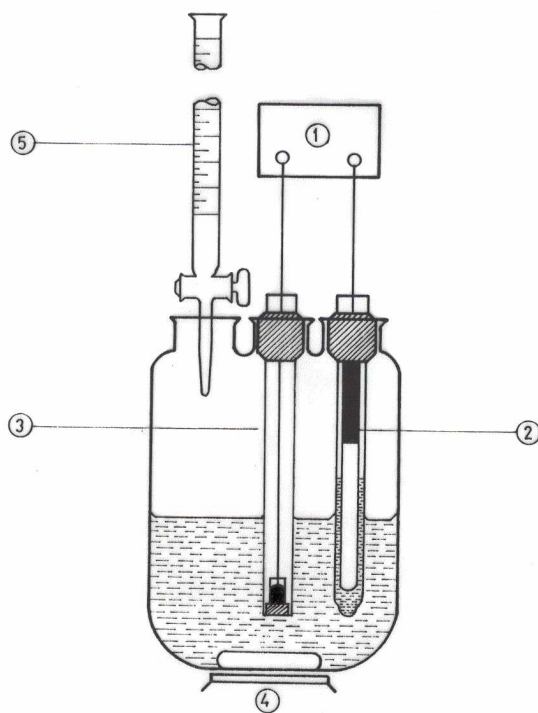
Шема апаратуре за кулометријску титрацију киселина и база са визуелним одређивањем завршне тачке титрације: 1. стабилизатор напона и струје; 2. суд за електролизу; 3. платинска електрода; 4. платинска електрода; 5. магнетна мешалица.

Карактеризација изолованих хуминских и фулвинских киселина вршена је на IR спектрофотометру (Perkin Elmer, Spectrum-one 197).

Снимање I-E кривих у катодној и анодној области вршили смо на поларографу (РА-2, Laboratorni pristroje – Praha) уз коришћење рачунарског програма „Електра 1”, а за обраду резултата и њихово графичко представљање програм „Origin 7,0”.

На дата је шема апаратуре за кулометријску титрацију киселина и база са визуелним одређивањем завршне тачке титрације. За генерисање лиат јонова као катоду и аноду користили смо платинску спиралу или платинску плочицу. При титрацији база, за генерисање H^+ јона оксидацијом органских једињења као аноду смо користили Pt генераторску електроду, а као катоду платинску спиралу.

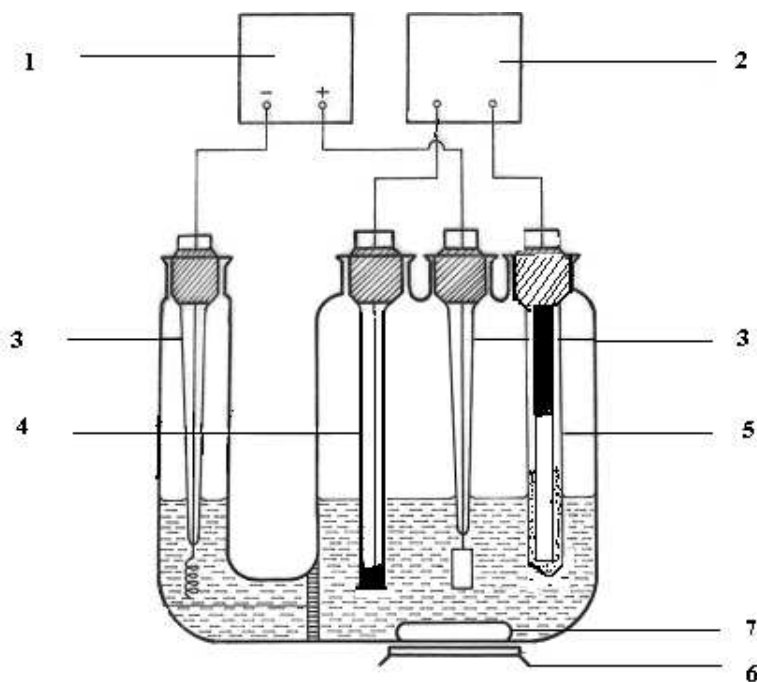
приказује апаратуру за класичну волуметријску титрацију са потенциометријским одређивањем ЗТТ.



Шема апаратуре за потенциометријско одређивање завршне тачке титрације: 1. pH-метар; 2. референтна електрода; 3. индикаторска електрода; 4. магнетна мешалица; 5. бирета.

На дата је апаратура за кулометријско-потенциометријско одређивање ЗТТ. За одређивање ЗТТ користили смо следеће електродне парове: FeS_2 - ZKE, $CuFeS_2$ - ZKE, PbS - ZKE, CuS - ZKE, Cu_2S - ZKE и стаклена - ZKE. Католит од анолита

одвојен је синтер стаклом G-4. За генерисање H^+ јонова користили смо H_2/Pd генераторску электроду или платинску электроду као аноду.



Шема апаратуре за кулометријску титрацију киселина и база са потенциометријским одређивањем завршне тачке титрације: 1. стабилизатор напона и струје; 2. рН метар; 3. платинска електрода; 4. индикаторска електрода; 5. референтна електрода; 6. магнетна мешалица; 7. магнет.

У катодном делу суда смештена је платинска спирала која је затопљена у стакленој цевчици са шлифом и везана за негативан пол извора струје. У анодном делу суда уроњена је H_2/Pd електрода (или Pt жица), која је везана као анода и служи као извор водоникових јона, као и електродни пар коришћен за одређивање завршне тачке титрације.

Аналогно апаратури за визуелно одређивање ЗТТ, за генерисање лиат јона као катода је коришћена Pt спирала. У катодном делу суда за електролизу налази се исти основни електролит као и у анодном делу суда. Католит од анолита је одвојен синтерованим стаклом G-4.

2.4 ПОСТУПЦИ

Кулометријска титрација база вршена је водониковим јонима добијеним оксидацијом дихидроксибензена и неких естара галне киселине, док је кулометријска титрација киселина вршена лиат јонима генерисаним катодном редукцијом неких органских деполаризатора (*m*-крезол, 3-метоксифенол). Завршна тачка титације је одређивана визуелно или потенциометријски.

Кулометријске киселинско-базне титрације са визуелним одређивањем завршне тачке титрације

У анодни и катодни део суда за електролизу () дода се основни електролит до истог нивоа, око 100 mg деполаризатора, 2-3 капи 0,1%-тног раствора индикатора и укључивањем извора струје прво се иститрује основни електролит генерисаним H^+ јонима. Затим се у анодни део суда одмери база, а извор струје и хронометар укључе истовремено. Генерисање водоникових јона се врши до промене боје индикатора. Затим се у анодни део суда дода нов аликвот базе и поново врши електролиза до исте промене боје индикатора. На овај начин се у истом основном електролиту могу одредити више проба. Количина испитиване базе у титрованом раствору се израчунава из количине утрошеног електрицитета, док се искоришћење струје добија као однос између одмерене и нађене количине базе.

Кулометријска титрација киселина вршена је на исти начин као и титрација база, с том разликом што се катодни деполаризатор и испитивана киселина додају у катодном делу суда за електролизу.

Кулометријске киселинско-базне титрације са потенциометријским одређивањем завршне тачке титрације

Титрација је извођена по поступку описаном за визуелно одређивање завршне тачке титрације, с том разликом што је генерисање водоникових, односно лиат јонива вршено дисконтинуално. После сваког додатка H^+ (лиат) јона, читаван је потенцијал на рН-метру. За праћење потенцијала коришћени су следећи електродни парови: FeS_2 - ZKE, $CuFeS_2$ - ZKE, PbS - ZKE, CuS - ZKE и Cu_2S - ZKE. Током титрације читавање смо вршили после 30 s електролизе при константној струји од 5 mA. Када смо укључили струју, водоникови јони су се генерисали у раствору. Генерисање смо изводили дисконтинуално, а после сваког интервала генерисања, мерили смо потенцијал. Непосредно пре и после ЗТТ водоникове јоне смо генерисли у мањим

инкрементима. Количину протекле струје до постизања завршне тачке титрације израчунавали смо преко другог извода. По завршетку титрације, у исти основни раствор се дода нов аликвот испитиване киселине и врши нова титрација. На тај начин се у истом основном електролиту могу одредити више проба.

Мерење потенцијала

Потенцијали FeS_2 , CuFeS_2 , PbS , CuS и Cu_2S електрода мерени су у серији раствора *p*-толуенсулфонске киселине у распону концентрација од 0,5 до 100,0 mmol L^{-1} . Константна јонска јачина раствора одржавана је са 0,1 mol L^{-1} раствором тетраетиламонијум-перхлората. Ове електроде спрегли смо са модификованом засићеном каломеловом електродом као референтном електродом. Вредности потенцијала очитаване су у тренутку када престане промена потенцијала, у временском интервалу до 3 минута. Овако добијене вредности потенцијала коришћене су за израчунавање нагиба датих електрода.

Промена потенцијала испитиваних електрода са временом вршена је уз константну јонску јачину раствора у ћелији са константном температуром ($25 \pm 0,1$ °C).

Потенциометријске киселинско-базне титрације

Растварач запремине 10 mL сипа се у суд у коме се изводи титрација, одмери одређена запремина испитиване киселине (базе) и урони електродни пар кога чине модификована засићена каломелова електрода и индикаторска електрода (стаклена, пиритна, халкопиритна, галенитна електрода или електрода на бази ковелина и халкозина) (2.2). Титрационо средство је додавано у аликвотима од 0,05 mL. Очитавање на рН-метру је вршено после успостављања стабилног потенцијала (2 минута), а ЗТТ је одређивана класичном методом, преко другог извода.

Изоловање хуминских и фулвинских киселина

Изоловање и пречишћавање хуминских киселина (ХК) из земљишта вршено је по утврђеној процедури (IHSS 1983.). Узорак земљишта за екстракцију хуминских киселина узоркован је са ораница у Грузи, околина Крагујевца (Србија). Екстракција је вршена у Сокслетовом (Soxhlet) апарату са смешом дихлорметана и метанола (температура азеотропне смеше је 37,8 °C), при чему су одстрањени слободни угљоводоници. Таложењем екстракта са 0,1 mol L^{-1} HCl, добијен је сиров талог хуминских киселина. Пречишћавање је вршено растварањем талоба у 0,1 mol L^{-1} NaOH, поновном екстракцијом и таложењем са HCl. Талог је процеђен и сушен на 105 °C до константне масе. У циљу његове карактеризације снимљен је IR спектар.

За изоловање фулвинских киселина (ФК), при екстракцији узорка земљишта са смешом дихлорметана и метанола и закишељавањем са $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, узимана је течна фаза, која и представља смешу фулвинских киселина. Даље третирање смеше вршено је понављањем претходног поступка два до три пута.

Снимање IR спектра

Спектри изолованих хуминских и фулвинских су снимани KBr техником. Ове супстанце, екстраховане из земљишта, карактерисане су вибрационим фреквенцијама главних функционалних група.

Одређивање киселости хуминских и фулвинских киселина

За одређивање искоришћења струје при кулометријско-потенциометријској титрацији хуминских киселина користили смо апаратуру која је дата на . За одређивање ЗТТ користили смо следеће електродне парове: стаклена - ZKE, FeS_2 - ZKE, CuFeS_2 - ZKE, PbS - ZKE, CuS - ZKE и Cu_2S - ZKE. За генерисање водоникових јона користили смо H_2/Pd генераторску електроду као аноду, а платинску електроду као катоду. При потенциометријској титрацији фулвинских киселина у води, применом напред наведених електродних парова, као титрационо средство коришћен је $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствор тетраетиламонијум-хидроксида у метанолу. Исти раствор је коришћен за титрацију фулвинских киселина у метанолу, етанолу и ацетону као растварачима.

Суспензија хуминских киселина из земљишта, растворена је у $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствору NaCl и раствор допуњен дејонизованом водом до $50,00 \text{ mL}$. Аликвот запремине $10,00 \text{ mL}$ титрован је стандардним раствором NaOH ($0,0965 \text{ mol L}^{-1}$) до потпуне неутрализације хуминских киселина, уз стаклену електроду као индикаторску. У ћелији за кулометријску титрацију одмерен је нов аликвот хуминских киселина, додата запремина $0,0965 \text{ mol L}^{-1}$ раствора NaOH потребна за њену неутрализацију и тако добијен раствор хумата титрован кулометријски генерисаним H^+ јонима. Титрационо средство је генерисано на H_2/Pd електроди, при јачини струје од 2 mA . Генерисање водоникових јона тече по реакцији:



После сваког додатка водоникових јона читаван је потенцијал на рН-метру применом напред наведених електродних парова. Непосредно пре и после ЗТТ, читавање потенцијала је вршено после 30 s електролизе, при константној струји од

2 mA да би се избегла споредна реакција електрооксидације самог супстрата. Количину протекле струје до постизања завршне тачке титрације израчунавали смо преко другог извода.

Раствор фулвинских киселина добијен је растварањем 0,5000 g киселина у нормалном суду од 50,00 mL и допуњавањем дејонизованом водом до црте. Одмерени аликвот од 2,00 mL у суду за титрацију (.2) титрован је 0,1 mol L⁻¹ раствором ТЕАН у коришћеним растварачима, применом наведених електродних парова.

3 **НАШИ РАДОВИ**

3.1 ПРИРОДНИ МИНЕРАЛИ ПИРИТА, ХАЛКОПИРИТА, ГАЛЕНИТА, КОВЕЛИНА И ХАЛКОЗИНА КАО ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ СЕНЗОРИ У НЕВОДЕНИМ РАСТВОРАЧИМА

При потенциометријским и кулометријско-потенциометријским титрацијама завршна тачка титрације се одређује применом различитих врста електрохемијских сензора. За ацидо-базна одређивања у води и неводеној средини као индикаторска електрода најчешће се користи стаклена електрода. У воденој средини стаклена електрода показује линеарну зависност између електродног потенцијала и активитета водоникових јона у широком опсегу рН вредности, уз велику осетљивост и селективност. Међутим, стаклена мембрана има и низ недостатака као што је велик електрични отпор, нестабилност у флуоридној средини, неприменљивост при високим и ниским рН вредностима, ломљивост, тешкоће са минијатуризацијом. У јако базним растворима, у површину стаклене мембране се уграђују K^+ (Na^+) јони, док у јако киселој средини долази до засићења H^+ јонима, што резултира стварањем алкалне, односно киселинске грешке. У неводеној средини, стаклена електрода показује слаб одзив и не-Нернстовску зависност, као и нижу осетљивост. Применом стаклене електроде у неводеној средини долази до дехидратације мембране, што знатно смањује њен век трајања. У циљу превазилажења ових нежењених ефеката испитују се и развијају нови сензорски материјали.

Многа органска једињења показују извесну рН осетљивост [187]. Једна функционална група истог молекула може показивати Нернстов одзив у киселој средини, док сасвим друга у базној средини, чиме се шири рН интервал у којем ови сензорски материјали показују активност. На пример, терцијарна аминок група са дугачким алкил ланцем, показује одзив у области високих рН вредности, док се одзив у киселој области приписује азо- групи јонофоре [188, 189]. Нека органска једињења која се користе као рН сензори дата су у *табели 3.1.*

Табела 3.1 Потенциометријске карактеристике неких рН сензора [187, 190, 191]

<i>Сензорски материјал</i>	<i>Радни опсег (pH)</i>	<i>Нагиб (mV/pH)</i>
TDDA (три- <i>n</i> -додециламин)	5,5-12,0	58,0
TBA (трибензиламин)	2,5-11,2	55,1
DAMAB (4,4'-bis[(<i>N,N</i> -дидециламино)метил]азобензен)	1,7-13,2	57,4
OAMAB (4,4'-bis[(<i>N,N</i> -диоктиламино)метил]азобензен)	1,6-13,1	57,2
MDODA (метилдиоктадециламин)	3,0-11,0	58,4
PTAPP (поли(тетра-4-аминофенил) порфирин)	1,5-13,7	55,0
PN-CME (полимеризован 1-нафтанол)	2,2-12,0	57,4

Осим сензора на бази протонованих органских једињења утиснутих у матрицу од PVC



а израз за потенцијал:

$$E = E^0 - 0,059 pH \quad (3.2)$$

Антимон гради талог хидроксида по реакцији:



тако да ова електрода представља електроду друге врсте:

$$E = E_{Sb^{3+}/Sb}^0 + (1/30.059n) \log P_{Sb(OH)_3} - (0,059/n) \log K_w + 0,059 \log a_{H^+} \quad (3.4)$$

$$E = E_{Sb/Sb(OH)_3}^0 + 0,059 \log a_{H^+} \quad (3.5)$$

Кристална модификација антимон-оксида није довољно стабилна и потенцијал електроде није увек линеарна функција рН вредности раствора. Међутим, антимонова електрода се са успехом може користити за ацидо-базна одређивања применом потенциометријских титрација [218, 219]. Слично антимоновој, понаша се и бизмутова електрода [220]. Оксиди племенитих метала који се лако редукују у воденом раствору стоје у равнотежи са водониковим јонима по једначинама [203]:



Паладијум-оксидна микроелектрода [221] показала је супер-Нернстовску зависност (71,4 mV/pH) уз стандардну девијацију од $\pm 5,2$ mV и коришћена је за биолошка, медицинска и клиничка мерења рН вредности. Номура (Nomura) [201] је применио жицу гвожђа превучену магнетитом, док су Техира и Рамос (Teixeira, Ramos) [222] користили прах магнетита у угљениковој пасти, у опсегу 1,7 – 12,2 рН јединица. Нагиб ове електроде је $39,7 \pm 0,6$ mV/pH. Поред поменутих, у пракси су као рН сензори коришћени и други оксиди метала: PtO₂, RuO₂, OsO₂, Ta₂O₅, TiO₂, SnO₂, ZrO₂, PbO₂ и W₂O₅ [196-208].

Развијајући примену сулфидних минерала као рН сензора, Антонијевић и сарадници [184] су користили природни монокристал халкопирита као индикаторску электроду при потенциометријским одређивањима киселина и база у води. Исти аутор је у воденој средини користио халкопиритну электроду при потенциометријским таложним титрацијама Cl^- , Br^- , I^- и SCN^- и смеше I^- и Cl^- стандардним $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствором Ag(I) , односно $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ раствором Hg(I) , као и при обрнутим титрацијама за одређивање јона сребра стандардним растворима јодида и бромида [223]. Показано је да природни монокристали халкопирита и галенита могу бити успешно примењени као сензори за потенциометријске киселинско-базне титрације у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату као и за потенциометријске редокс титрације у ацетонитрилу [186]. Михајловић и сарадници [224-226] су показали да се минерали пирит, халкопирит и галенит могу успешно користити као сензорски материјали за индикаторске електроде у *tert*-бутанолу, *izo*-пропанолу, ацетонитрилу, пропионитрилу, бензонитрилу, *N,N'*-диметилформамиду и *N*-метилпиролидону уз коришћење калијум-хидроксида, натријум-метилата и тетрабутиламонијум-хидроксида као титрационих средстава. С обзиром на изразиту промену потенцијала током титрације и на тачки еквиваленције, стабилност и брзину успостављања потенцијала, хемијску инертност и једноставност руковања и одржавања ових електрода, поменути аутори су истакли да су наведени сензори добра алтернатива стаклене електроде.

3.1.1 Пирит и халкопирит као сензори за потенциометријске киселинско-базне титрације

Производи растварања и оксидације површине минерала пирита и халкопирита (Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , S^0 , SO_4^{2-}), у директној су зависности од рН вредности средине. Јони Fe^{3+} и Cu^{2+} граде хидроксиде на површини сулфидног минерала, формирајући на тај начин сензор за коресподентне јонске врсте. Хидролиза јона бакра и гвожђа може се представити следећим једначинама:



Израз за потенцијал хидроксисулфид/металне електроде може се дефинисати као:

$$E = E_{\text{OX}}^0 + (RT / nF) \ln a_{\text{OX}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^k \quad (3.10)$$

где је: $OX = Fe(OH)_k^{(n-k)+} / CuFeS_2$ код халкопиритне електроде, односно $OX = Fe(OH)_k^{(n-k)+} / FeS_2$ код пиритне електроде. Када се награди чврст слој уз саму површину електроде, једначина за потенцијал се може поједноставити:

$$E = E_{OX}^0 + (RT / nF) \ln a_{H_3O^+}^k \quad (3.11)$$

из чега следи да потенцијал пиритне и халкопиритне електроде зависи од активитета водоникових јона. Иста једначина се може применити за киселинско-базна испитивања и у неводеној средини. Ако се у неводеној средини као титрационо средство користи метанолни раствор калијум-хидроксида, на промену потенцијала током титрације утиче, како присуство водоникових јона из киселина, тако и присуство воде која настаје током процеса неутрализације:

$$E = E_{OX}^0 + (RT / nF) \ln a_{H_3O^+}^k / (a_{H_2O})^{2k} \quad (3.12)$$

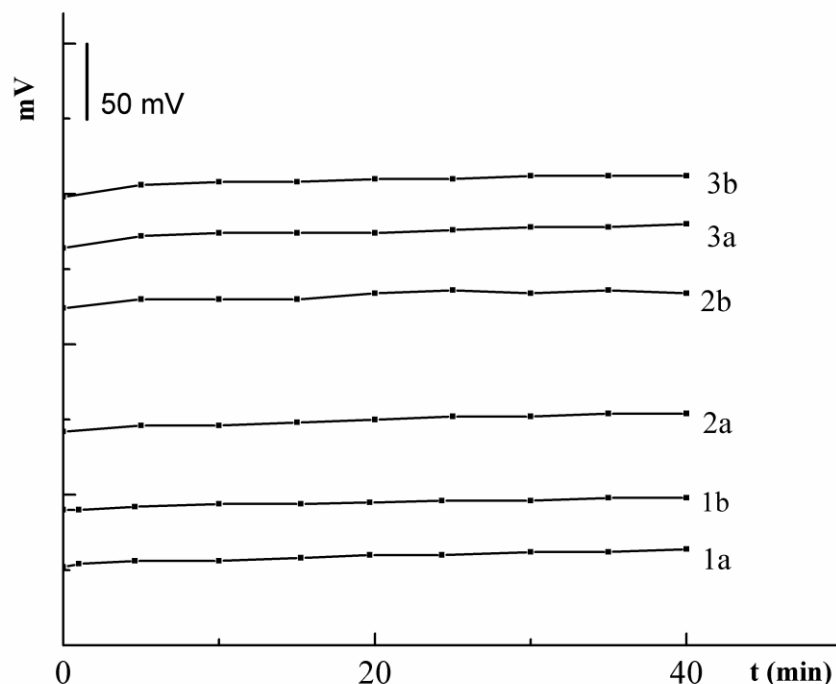
3.1.1.1 Карактеристике индикаторске пиритне и халкопиритне електроде

Да би се јон-селективна електрода користила као сензор за квантитативна одређивања, морају бити задовољени следећи услови: стабилан потенцијал електроде у киселој и базној средини, кратко време одзива, довољан нагиб, релативно дуго време експлоатације.

Потенцијал FeS_2 и $CuFeS_2$ електроде у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат

Равнотежни потенцијал пиритне и халкопиритне електроде у ацетонитрилу и пропионитрилу мерен је директном потенциометријом на $25 \pm 0,1$ °C у свеже припремљеном $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ раствору *p*-толуенсулфонске киселине у одговарајућем растварачу. Сва мерења су вршена при константној јонској јачини раствора ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ТВАР) у циљу смањења дифузионог потенцијала. Са *слике 3.1* се може видети да се потенцијал обе електроде у испитиваним растварачима, ацетонитрилу и пропионитрилу, мења за 4-5 mV за 40 минута. Практично, стабилне вредности потенцијала постигнуте су за време 4 - 5 минута, а даље промене потенцијала могу се сматрати занемарљивим. У смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v) промена потенцијала FeS_2 електроде са временом је слична као у ацетонитрилу и пропионитрилу, док промена потенцијала $CuFeS_2$ електроде износи 5 - 7 mV за 40

минута. Нађено је да су промене потенцијала FeS_2 и CuFeS_2 електроде веће на почетку мерења, док касније та промена постаје практично занемарљива, тако да се може узети да је промена потенцијала електрода директно у функцији промене концентрације киселине у раствору. Такође, показало се да после 5 - 6 мерења, потенцијал постаје мање стабилан, што се може отклонити полирањем површине минерала.



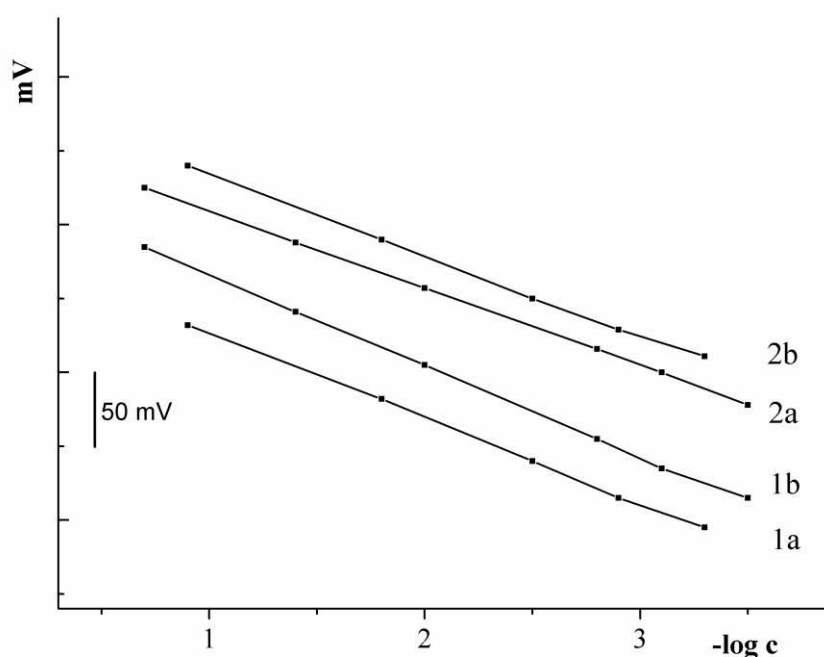
Слика 3.1 Промена потенцијала (а) FeS_2 и (б) CuFeS_2 индикаторске електроде са временом у (1) ацетонитрилу, (2) пропионитрилу и (3) смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат.

Нагиб FeS_2 и CuFeS_2 електроде у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат

Да би се утврдила зависност електродног потенцијала пиритне и халкопиритне електроде од концентрације, мерена је електромоторна сила спрега састављеног од индикаторске електроде и модификоване засићене каломелове електроде, у растворима *p*-толуенсулфонске киселине различитих концентрација:

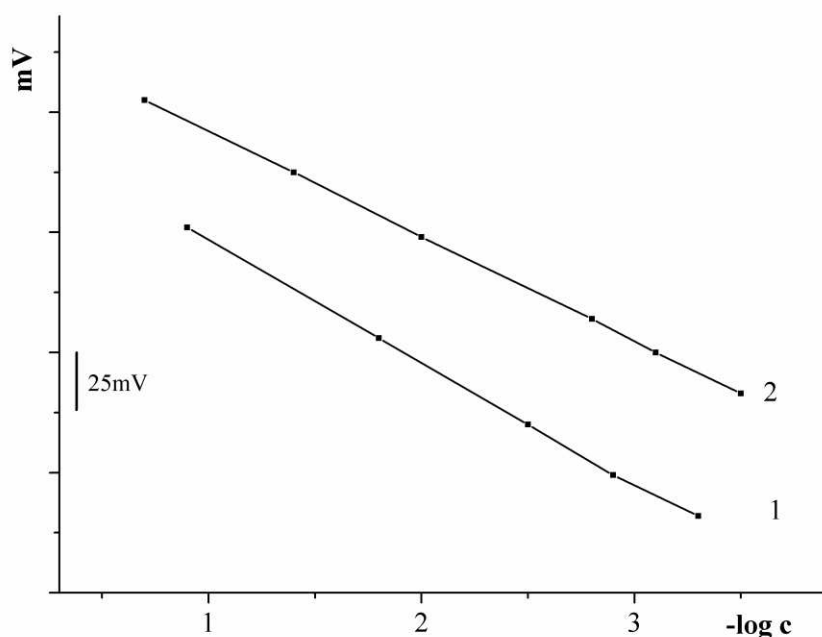


Интервал примењених концентрација *p*-толуенсулфонске киселине је 0,5 - 100,0 mmol L⁻¹. У испитиваним растворима одржавана је константна јонска јачина са 0,05 mol L⁻¹ тетрабутиламонијум-перхлоратом. Нагиб је израчунат из зависности електродног потенцијала од логаритма концентрације *p*-толуенсулфонске киселине. Нађено је да FeS₂ електрода показује линеарну зависност са нагибом од 56 mV у ацетонитрилу и 52 mV по декади у пропионитрилу, док CuFeS₂ електрода даје нагиб од 63 mV у ацетонитрилу и 55 mV по декади у пропионитрилу (Слика 3.2). Потенцијал наведених електрода је веома стабилан, тако да се са успехом могу применити за праћење промене потенцијала током титрације киселина и база у ацетонитрилу и пропионитрилу као растварачима.



Слика 3.2 Зависност потенцијала (а) FeS₂ и (б) CuFeS₂ од log c *p*-толуенсулфонске киселине у (1) ацетонитрилу и (2) пропионитрилу.

У смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v), FeS₂ и CuFeS₂ електрода показују нешто нижи нагиб (51 mV и 44 mV по декади за FeS₂ и CuFeS₂ электроду) него у чистим растварачима ацетонитрилу и пропионитрилу (Слика 3.3). Годину дана након употребе добијене су исте вредности нагиба мерењем зависности електродног потенцијала електрода од log c *p*-толуенсулфонске киселине.



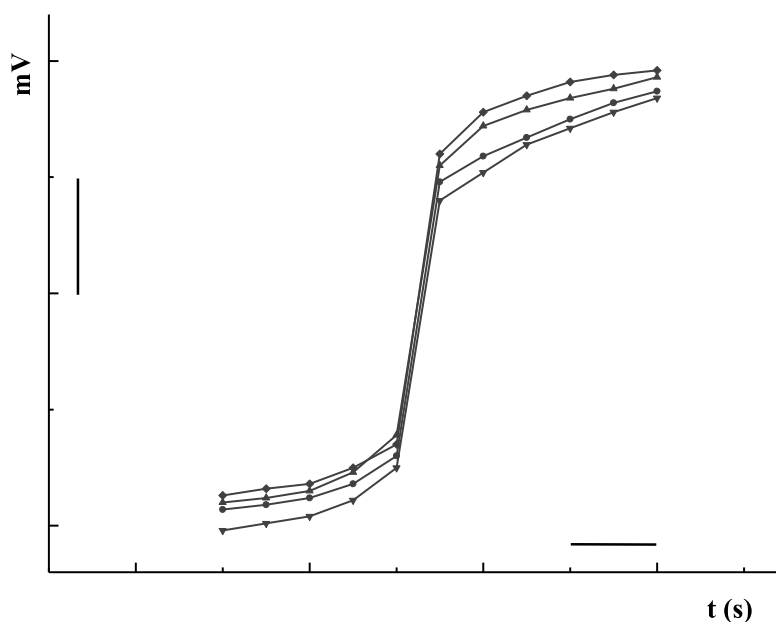
Слика 3.3 Зависност потенцијала (1) FeS_2 и (2) CuFeS_2 електроде од $\log c$ *p*-толуенсулфонске киселине у смеши растварача пропионитрил/етиленкарбонат.

Време одговора FeS_2 и CuFeS_2 електроде

Време одговора FeS_2 и CuFeS_2 електроде утврђено је мерењем времена које је потребно да би се успоставила стабилна вредност потенцијала. За одређивање опсега потенцијала мерена је електромоторна сила спрега FeS_2 – ZKE и CuFeS_2 - ZKE у $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ *p*-толуенсулфонској киселини и $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ тетрабутиламонијум-хидроксида. Опсег потенцијала пиритне електроде кретао се од -225 до $+435 \text{ mV}$ у ацетонитрилу и од -190 до $+415 \text{ mV}$ у пропионитрилу. Аналогно, при коришћењу халкопиритне електроде, опсег потенцијала износи од -365 до $+496 \text{ mV}$ у ацетонитрилу и од -280 до $+355 \text{ mV}$ у пропионитрилу. Измерено време одговора за поменуте електроде у ацетонитрилу и пропионитрилу износи мање од 12 s . Уколико се електроде не користе извесно време, сензор се полира пастом од алуминијум-оксида. Када се електроде не користе, потребно их је чувати на сувом месту. За правилно функционисање електрода неопходно је да се пре употребе држе у испитиваном растварачу око 30 минута.

У циљу испитивања поновљивости добијених резултата (Слика 3.4), применом FeS_2 електроде за одређивање ЗТТ при киселинско-базним одређивањима, титрована је *p*-толуенсулфонска киселина са кулометријски генерисаним *m*-крезолатним јонима као

титрационим средством. Титрација је поновљена четири пута, а стандардна девијација резултата износи $\pm 0,5\%$.



Слика 3.4 Титрационе криве *p*-толуенсулфонске киселине у ацетонитрилу применом FeS₂ електроде.

3.1.1.2 Титрација киселина и база у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат

Нитрили су веома погодни растварачи за одређивање супстанци киселог и базног карактера, константи дисоцијације киселина и база, као и константи аутопротолизе. У овим растварачима за титрацију киселина и база коришћена су различита титрациона средства [18-34]. Титрација киселина (НА) у нитрилима КОН у метанолу као титрационим средством, може се приказати следећим једначинама:



Сумарно:



Издвојена вода, према једначини (3.16), има негативан утицај на промену потенцијала током титрације и на самој тачки еквиваленције.

Слично, титрација база у нитрилама са раствором јаке киселине (на пример, $HClO_4$) може се приказати следећим једначинама:



Сумарно:



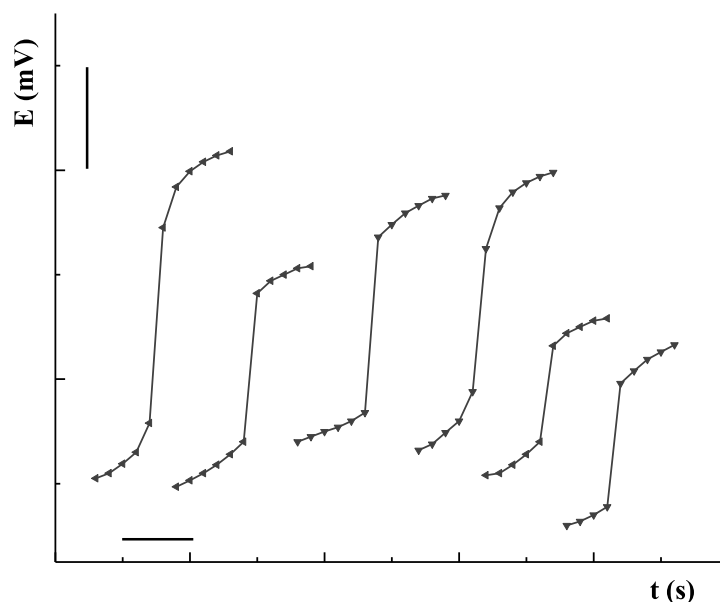
За потенциометријске титрације киселина у нитрилама најчешће се користе етанолни раствор тетраметил-, тетраетил- и тетрабутиламонијум-хидроксида, метанолни раствор калијум-хидроксида, натријум-метилат и др. Тетраалкиламонијум-хидроксида су најјачи базни титранти у неводеној средини и показују преимућства у односу на алкохолате алкалних метала, јер се боље растварају и немају штетан утицај на мембрану стаклене електроде. За потенциометријске титрације база најчешће се користи раствор перхлорне и хлороводоничне киселине у одговарајућем растварачу.

При избору титрационог средства важну улогу имају и својства награђених реакционих производа, јер се могу формирати талози и тако отежати одређивање ЗТТ. На пример, за одређивање неких киселина у алкохолима, кетонима и нитрилама погодније је користити калијум-хидроксид него тетраалкиламонијум-хидроксид.

За титрацију киселина, на катоди се генеришу лиат јони, односно хидроксилни јони (уколико се титрација врши у води или смеси вода/органички растварач). При кулометријским титрацијама база, на аноди се као титрационо средство генеришу лионијум, односно хидронијум јони.

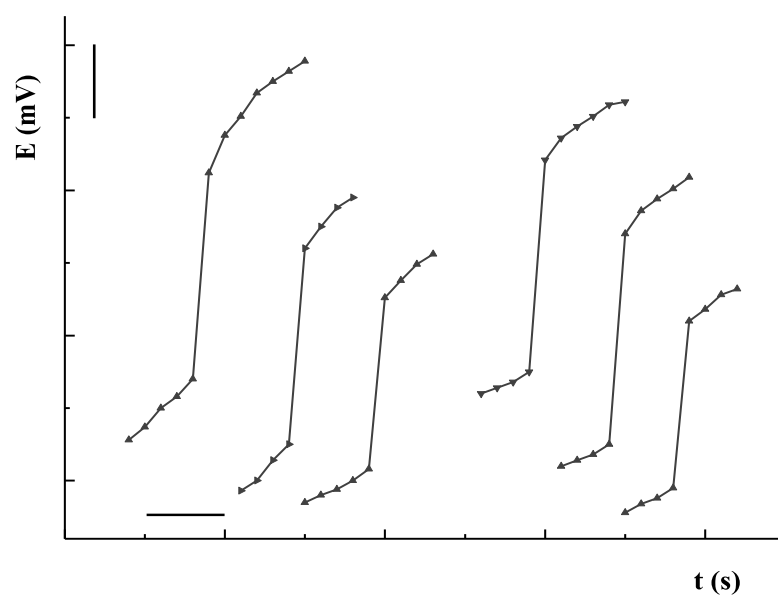
У ацетонитрилу и пропионитрилу титроване су киселине различите јачине и структуре: трихлорсирћетна, *p*-толуенсулфонска, 5-сулфосалицилна и оксална киселина. Кулометријски генерисаном базом као титрантом (*m*-крезол и 3-метоксифенол) титроване су наведене киселине уз примену електродних парова

FeS_2 – ZKE, CuFeS_2 – ZKE и стаклена – ZKE (Слике 3.5 - 3.8). Скокови потенцијала на ЗТТ у ацетонитрилу и пропионитрилу приказани су у табели 3.2. Израчунате вредности за скокове потенцијала дате су као средња вредност шест одређивања. Скокови потенцијала на ЗТТ добијени применом пиритне и халкопиритне електроде су нешто нижи од скокова потенцијала добијених применом стаклене електроде и у сагласности су са јачином киселина. За титрацију *p*-толуенсулфонске киселине уз халкопиритну электроду у ацетонитрилу добијају се чак и већи скокови у односу на скокове потенцијала добијене применом стаклене електроде. Такође, при титрацији трихлорсирћетне и оксалне киселине у пропионитрилу, уз пиритну электроду, промена потенцијала на ЗТТ је већа него што би се могло очекивати на основу структуре и јачине титрованих киселина. Резултати кулометријско-потенциометријских титрација киселина у ацетонитрилу и пропионитрилу дати су у табели 3.3 и показују да је стандардна девијација до $\pm 0,9\%$. Концентрације испитиваних киселина су у опсегу $3,00 - 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$.

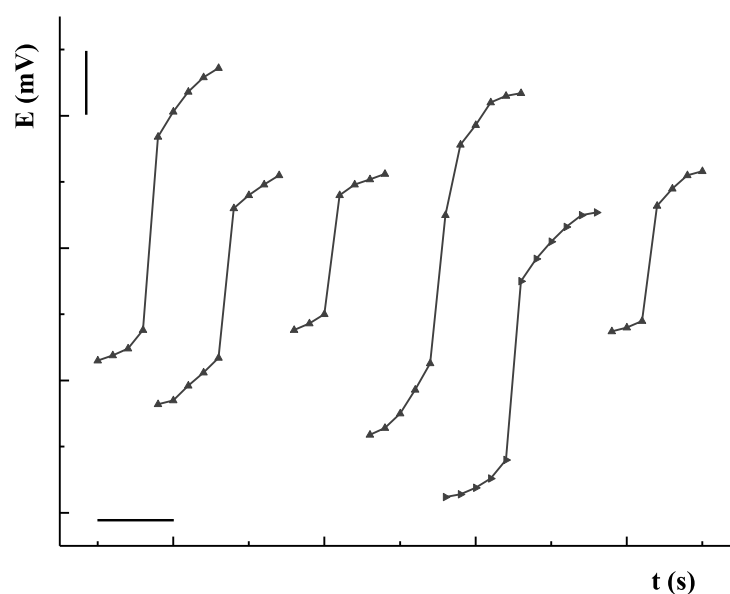


Слика 3.5 Кулометријско-потенциометријске титрационе криве добијене при неутрализацији (1) трихлорсирћетне и (2) *p*-толуенсулфонске киселине лиат јонима насталим редукцијом *m*-крезола у ацетонитрилу са потенциометријским одређивањем ЗТТ уз (а) стаклену, (б) FeS_2 и (с) CuFeS_2 индикаторску электроду.

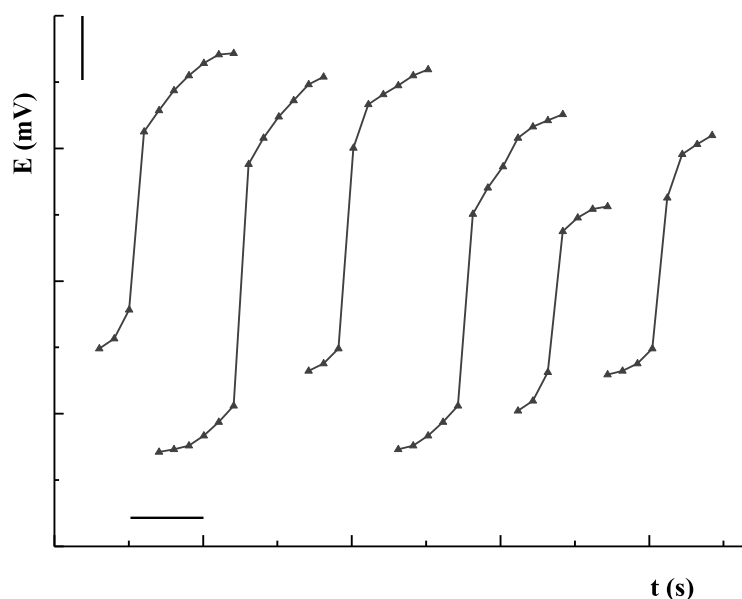
Коришћењем пиритне и халкопиритне електроде, потенцијал се током титрације и на самој тачки еквиваленције брзо успоставља, стабилан је, а резултати одређивања су у границама експерименталне грешке у односу на резултате добијене применом стаклене електроде.



Слика 3.6 Кулометријско-потенциометријске титрационе криве добијене при неутрализацији (1) 5-сулфосалицилне и (2) оксалне киселине лиат јонима насталим редукцијом *m*-крезола у ацетонитрилу са потенциометријским одређивањем ЗТТ уз (а) стаклену, (б) FeS_2 и (с) CuFeS_2 индикаторску электроду.



Слика 3.7 Кулометријско-потенциометријске титрационе криве добијене при неутрализацији (1) трихлорсирћетне и (2) *p*-толуенсулфонске киселине лиат јонима насталим редукцијом 3-метоксифенола у пропионитрилу са потенциометријским одређивањем ЗТТ уз (а) стаклену, (б) FeS_2 и (с) CuFeS_2 индикаторску электроду.



Слика 3.8 Кулометријско-потенциометријске титрационе криве добијене при неутрализацији (1) 5-сулфосалицилне и (2) оксалне киселине лиат јонима насталим редукцијом 3-метоксифенола у пропионитрилу са потенциометријским одређивањем ЗТТ уз (а) стаклену, (б) FeS₂ и (с) CuFeS₂ индикаторску электроду.

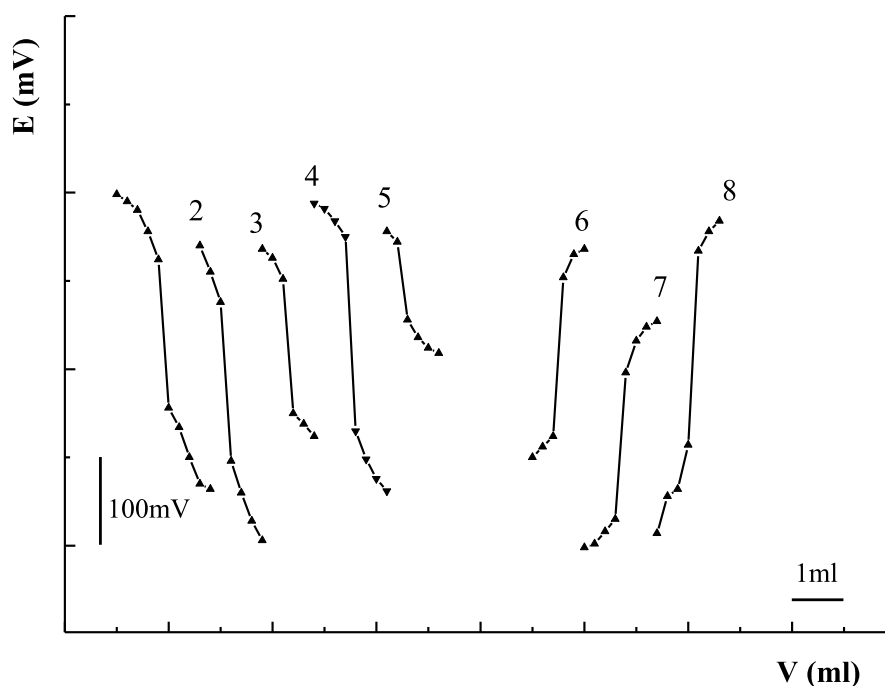
Табела 3.2 Скок потенцијала на завршној тачки титрације (mV) при кулометријско-потенциометријском одређивању киселина у ацетонитрилу и пропионитрилу

Растварач	Титрована киселина	Електродни пар		
		FeS ₂ -ZKE	CuFeS ₂ -ZKE	Стаклена-ZKE
Ацетонитрил	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	118	158	155
	5-Сулфосалицилна киселина	108	130	135
	Трихлорсирћетна киселина	121	141	148
	Оксална киселина	110	107	120
Пропионитрил	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	75	95	132
	5-Сулфосалицилна киселина	78	130	145
	Трихлорсирћетна киселина	109	155	150
	Оксална киселина	125	98	120

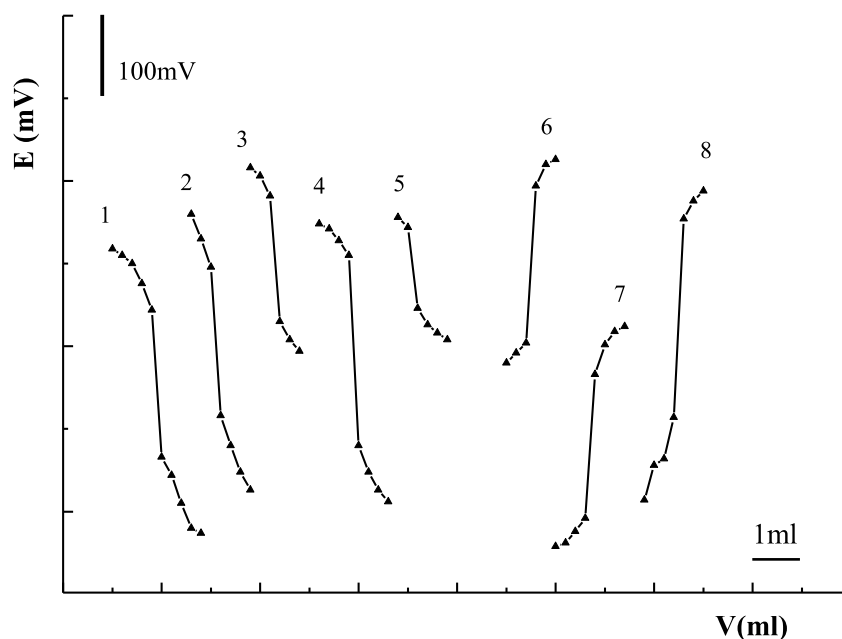
Табела 3.3 Кулометријско-потенциометријска титрација киселина у ацетонитрилу и пропионитрилу; $I = 5 \text{ mA}$

Електродни пар	Растварач	Деполаризатор	Титрована киселина	Одмерено (mg)	Нађено (%)
Стаклена-ZKE	Ацетонитрил	<i>m</i> -крезол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	8,75	100,3±0,3
			5-Сулфосалицилна киселина	11,54	100,9±0,2
			Трихлорсирћетна киселина	10,29	99,5±0,4
			Оксална киселина	9,24	99,6±0,5
	Пропионитрил	3-метоксифенол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	7,31	100,6±0,8
			5-Сулфосалицилна киселина	9,67	98,7±0,6
			Трихлорсирћетна киселина	8,13	100,7±0,8
			Оксална киселина	6,82	101,5±0,7
FeS ₂ - ZKE	Ацетонитрил	<i>m</i> -крезол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	8,75	99,1±0,5
			5-Сулфосалицилна киселина	11,54	100,7±0,9
			Трихлорсирћетна киселина	10,29	99,1±0,9
			Оксална киселина	9,24	100,7±0,7
	Пропионитрил	3-метоксифенол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	7,31	101,8±0,9
			5-Сулфосалицилна киселина	9,67	101,8±0,9
			Трихлорсирћетна киселина	8,13	98,4±0,8
			Оксална киселина	6,82	99,6±0,4
CuFeS ₂ -ZKE	Ацетонитрил	<i>m</i> -крезол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	8,75	98,7±0,7
			5-Сулфосалицилна киселина	11,54	98,8±0,5
			Трихлорсирћетна киселина	10,29	101,3±0,6
			Оксална киселина	9,24	98,6±0,5
	Пропионитрил	3-метоксифенол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	7,31	101,8±0,9
			5-Сулфосалицилна киселина	9,67	99,4±0,8
			Трихлорсирћетна киселина	8,13	98,4±0,7
			Оксална киселина	6,82	99,6±0,4

Поред појединачних, примењена је и смеша растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v). Компоненте ове смеше показале су се као добри индивидуални растварачи за примену кулометријско-потенциометријске методе при киселинско-базним одређивањима. Етиленкарбонат је на собној температури у чврстом стању, док у смеси са пропионитрилом прелази у течно стање, чиме се побољшавају карактеристике овог растварача. Смеша пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v), примењена је за титрацију неких органских киселина и база различите јачине и структуре, при чему неке од њих представљају и биолошки активне супстанце (цистеин-хидрохлорид, лизин, аргинин и барбитурна киселина). Потенциометријске титрационе криве ових супстанци, применом пиритне и халкопиритне као индикаторске електроде, дате су на сликама 3.9 и 3.10, док су резултати одређивања и скокови потенцијала на ЗТТ приказани у табели 3.4.



Слика 3.9 Потенциометријске титрационе криве киселина и база у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат применом FeS_2 индикаторске електроде: (1) бензоева киселина, (2) цистеин-хидрохлорид, (3) антранилна киселина, (4) барбитурна киселина, (5) α -нитрозо- β -нафтол, (6) аргинин, (7) лизин, (8) N,N' -дифенилгуанидин.



Слика 3.10 Потенциометријске титрационе криве киселина и база у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат применом CuFeS_2 индикаторске електроде: (1) бензоева киселина, (2) цистеин-хидрохлорид, (3) антранилна киселина, (4) барбитурна киселина, (5) α -нитрозо- β -нафтол, (6) аргинин, (7) лизин, (8) N,N' -дифенилгуанидин.

Раствори титрованих киселина и база су приближних концентрација, тако да су скокови потенцијала на ЗТТ у директној зависности од њихових pK_a , односно pK_b вредности и врсти примењених електродних парова. Понашање сулфидних електрода као индикаторских испитано је титрацијом: бензоеве киселине ($pK_{a(H_2O)} = 4,19$), антранилне киселине ($pK_{a(H_2O)} = 4,95$), цистеин-хидрохлорида ($pK_{a(H_2O)} = 8,33$), барбитурне киселине ($pK_{a(H_2O)} = 3,9$), N,N' -дифенилгуанидина ($pK_{b(H_2O)} = 10,12$), аргинина ($pK_{b(H_2O)} = 12,48$) и лизина ($pK_{b(H_2O)} = 10,79$). Као титрационо средство, за потенциометријску титрацију киселина коришћен је $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствор ТВАН у метанолу, док је за титрацију база коришћен $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствор HClO_4 . Када се за титрацију киселина (Табела 3.4) примени електродни пар FeS_2 - ЗКЕ, скок потенцијала на ЗТТ за бензоеву киселину износи $108 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$, антранилну киселину $84 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$, барбитурну киселину $114 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ и цистеин-хидрохлорид $125 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$. Најслабија киселина α -нитрозо- β -нафтол може успешно да се титрује у смеси растварача пропионитрил/ етиленкарбонат (1:1, v/v). За количину ове киселине од 32,6

mg добијају се скокови потенцијала на ЗТТ око 60 mV/0,3 mL применом пиритне електроде и 58 mV/0,3 mL применом халкопиритне електроде. При титрацији база највећи скокови потенцијала на ЗТТ добијају се за аргинин (124 mV/0,3 mL и 121 mV/0,3 mL уз пиритну и халкопиритну электроду), док се за остале, умерено јаке базе, добијају скокови потенцијала на ЗТТ преко 100 mV/0,3 mL.

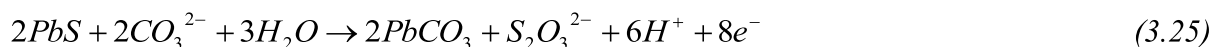
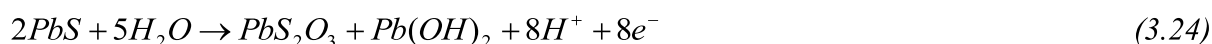
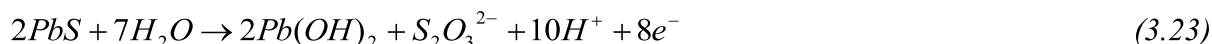
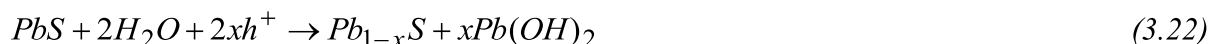
Табела 3.4 Потенциометријске титрације киселина и база у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат са ТВАН, односно перхлорном киселином као титрационим средством

Електродни пар	Титрована супстанца	Одмерено (mg)	Нађено (%)	Скок потенцијала (mV/0,3mL)
<i>FeS₂</i> -ZKE	Бензоева киселина	24,7	101,6±0,8	108
	Антранилна киселина	26,4	99,8±0,7	84
	Барбитурна киселина	14,2	99,5±0,7	114
	α -нитрозо- β -нафтол	32,6	99,0±0,8	60
	Цистеин-хидрохлорид	20,1	100,7±0,7	125
	Аргинин	21,8	98,5±0,6	124
	<i>N,N'</i> -дифенилгуанидин	17,5	99,4±0,7	105
	Лизин	29,4	101,6±0,7	110
<i>CuFeS₂</i> -ZKE	Бензоева киселина	24,7	98,2±0,8	105
	Антранилна киселина	26,4	99,3±0,9	79
	Барбитурна киселина	14,2	98,7±0,2	111
	α -нитрозо- β -нафтол	32,6	100,7±0,5	58
	Цистеин-хидрохлорид	20,1	99,3±0,7	122
	Аргинин	21,8	98,8±0,4	121
	<i>N,N'</i> -дифенилгуанидин	17,5	101,7±0,4	102
	Лизин	29,4	98,9±0,6	108
Стаклена-ZKE	Бензоева киселина	24,7	98,8±0,6	150
	Антранилна киселина	26,4	100,7±0,9	125
	Барбитурна киселина	14,2	101,2±0,3	165
	α -нитрозо- β -нафтол	32,6	99,0±0,8	75
	Цистеин-хидрохлорид	20,1	99,3±0,8	165
	Аргинин	21,8	100,2±0,7	120
	<i>N,N'</i> -дифенилгуанидин	17,5	98,6±0,5	145
	Лизин	29,4	101,4±0,5	75

Резултати одређивања дати у *табели 3.4* показују да је средња вредност добијених резултата у границама 98,2 - 101,7%, а просечно одступање до $\pm 0,9\%$. Добијени резултати су у сагласности са резултатима добијеним применом стаклене електроде. Пиритна и халкопиритна електрода се могу успешно применити као индикаторске електроде у киселинско-базним потенциометријским титрацијама у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v), јер је потенцијал током титрације и на тачки еквиваленције стабилан, брзо се успоставља, а промена потенцијала током титрације довољна да се може одредити ЗТТ.

3.1.2 Галенит као сензор за потенциометријске киселинско-базне титрације

Галенит се у воденом раствору може делимично растворити у присуству кисеоника, дајући реакционе производе који формирају на површини минерала слој различитог састава. Преовлађујући производ електрохемијске оксидације минерала је $Pb(OH)_2$, а у мањој мери $PbCO_3$ и PbS_2O_3 , као што се види из следећих реакција [227-232]:



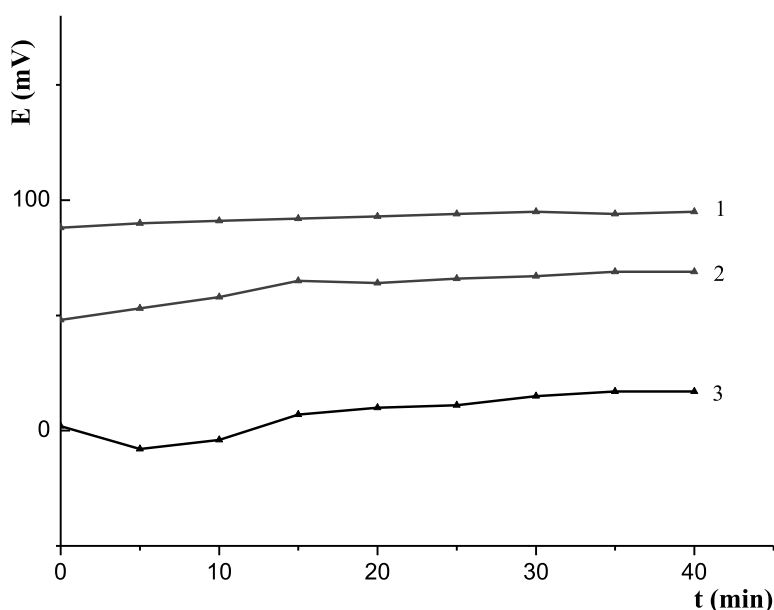
Потенцијал галенитне електроде у воденој средини може се представити *једначином (3.26)*:

$$E = E_{OX}^0 + (RT / nF) \ln a_{OX} a_{H_3O^+}^k \quad (3.26)$$

где је $OX = Pb(OH)_2/PbS$. Електрохемијско понашање галенита слично је понашању пирита (халкопирита), па се потенцијал може изразити *једначином (3.11)*.

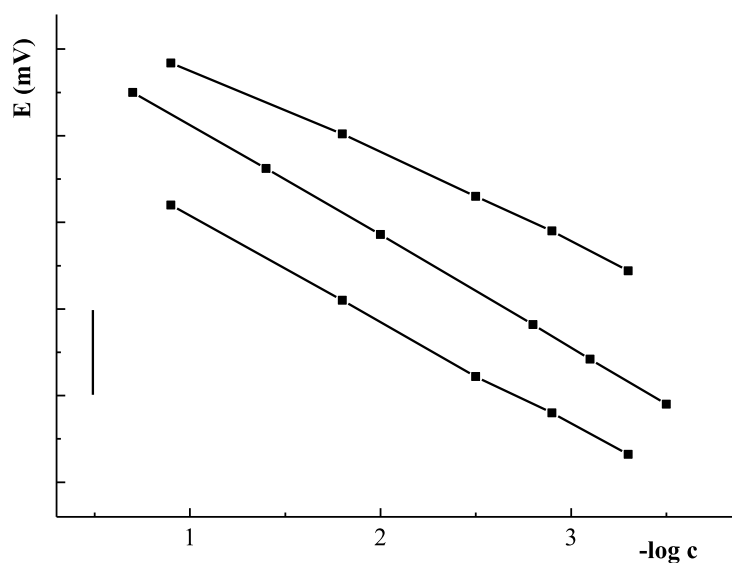
У циљу испитивања брзине успостављања стабилног потенцијала праћена је промена потенцијала галенитне електроде са временом у примењеним растварачима

(Слика 3.11). Потенцијал галенитне електроде се у етанолу и у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v) мења за 2 - 4 mV, док је у ацетону та промена 4-8 mV на час. Пошто се за одређивање ЗТТ читавају вредности потенцијала око тачке еквиваленције, а њихово читавање траје само неколико минута, промена потенцијала ове електроде за то време је толико мала да се може потпуно занемарити, а да то не утиче на вредности потенцијала електроде која је у функцији концентрације титроване киселине. На промену потенцијала електроде са временом, у растворима исте јонске јачине и киселости, може у већој мери утицати онечишћење површине минерала услед стајања или дуже употребе, што се елиминише полирањем електроде.



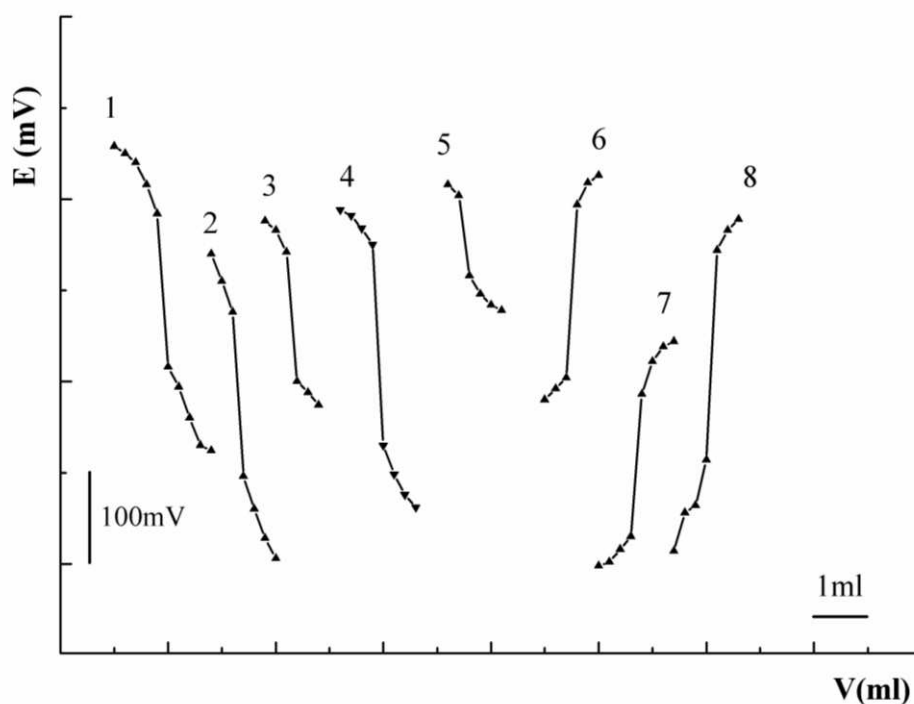
Слика 3.11 Промена потенцијала PbS електроде са временом у (1) смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат, (2) етанолу, (3) ацетону.

Праћење зависности потенцијала PbS електроде од концентрације вршено је у серији раствора *p*-толуенсулфонске киселине у интервалу концентрација 0,5 - 100,0 mmol L⁻¹. Нагиб је израчунат из зависности електродног потенцијала од логаритма одговарајуће концентрације киселине. Нађено је да галенитна електрода показује линеарну зависност са нагибом од 48 mV у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v), 61 mV у етанолу и 65 mV по декади у ацетону (Слика 3.12). Мерења су показала да вредности нагиба нису увек репродуктивне у етанолу и у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v), док се у ацетону и после дуже употребе, без полирања површине минерала, практично добијају идентичне вредности.



Слика 3.12 Зависност потенцијала PbS електроде од $\log c$ p -толуенсулфонске киселине у (1) етанолу, (2) ацетону, (3) смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат.

Применом галенитне електроде титроване су бензоева, антранилна, барбитурна киселина, α -нитрозо- β -нафтол, цистеин-хидрохлорид $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствором ТВАН, а N,N' -дифенилгуанидин, аргинин и лизин $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ раствором перхлорне киселине у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v). Титрационе криве ових супстанци дате су на слици 3.13, а скокови потенцијала на ЗТТ и резултати одређивања добијени применом електродног пара PbS - ZKE у етанолу, ацетону и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v) у табели 3.5. Резултати показују да промена потенцијала на тачки еквиваленције зависи од врсте киселина (база) и у сагласности је са величином pK_a , односно pK_b вредности. У поређењу са стакленом електродом (Табела 3.4), галенитна електрода даје нешто ниже скокове потенцијала на тачки еквиваленције. Тачност одређивања и стандардна девијација добијених резултата крећу се у истим границама за обе електроде. Међутим, у неким случајевима, применом галенитне електроде добијају се већи скокови у односу на скокове потенцијала добијене применом стаклене електроде (за лизин, $102 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ уз галенитну, односно $75 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ уз стаклену электроду) у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v).



Слика 3.13 Потенциометријске титрационе криве киселина и база у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат применом PbS индикаторске електроде: (1) бензоева киселина, (2) цистеин-хидрохлорид, (3) антранилна киселина, (4) барбитурна киселина, (5) α -нитрозо- β -нафтол, (6) аргинин, (7) лизин, (8) N,N' -дифенилгуанидин.

Табела 3.5 Потенциометријска титрација киселина и база у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат применом PbS електроде са ТВАН, односно перхлорном киселином као титрационим средством

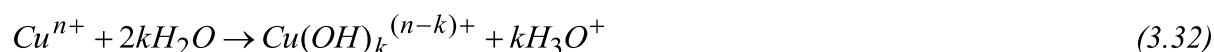
Титрована супстанца	Одмерено (mg)	Нађено (%)	Скок потенцијала (mV/0,3ml)
Бензоева киселина	24,7	98,4 \pm 0,5	98
Антранилна киселина	26,4	100,6 \pm 0,4	80
Барбитурна киселина	14,2	101,3 \pm 0,5	106
α -нитрозо- β -нафтол	32,6	100,8 \pm 0,3	55
Цистеин-хидрохлорид	20,1	100,3 \pm 0,5	115
Аргинин	21,8	99,5 \pm 0,7	115
N,N' -дифенилгуанидин	17,5	99,1 \pm 0,4	95
Лизин	29,4	101,2 \pm 0,9	102

3.1.3 Ковелин и халкозин као сензори за потенциометријске киселинско-базне титрације

Процеси оксидације CuS и Cu₂S су веома сложени и при одређеним условима, на катоди и аноди, може доћи до превођења једног сулфида у други [233, 234]. У литератури постоје различита тумачења механизма оксидације ових сулфида:



Ако оксидацијом Cu₂S, односно CuS настаје слој оксида Cu₂O (CuO), сензор има карактеристике класичне оксидне електроде. У противном, бакарни јони граде хидроксид у базној средини, па се на површини минерала формира хидроксидно-сулфидни слој који служи као сензор за H⁺ и OH⁻ јоне.

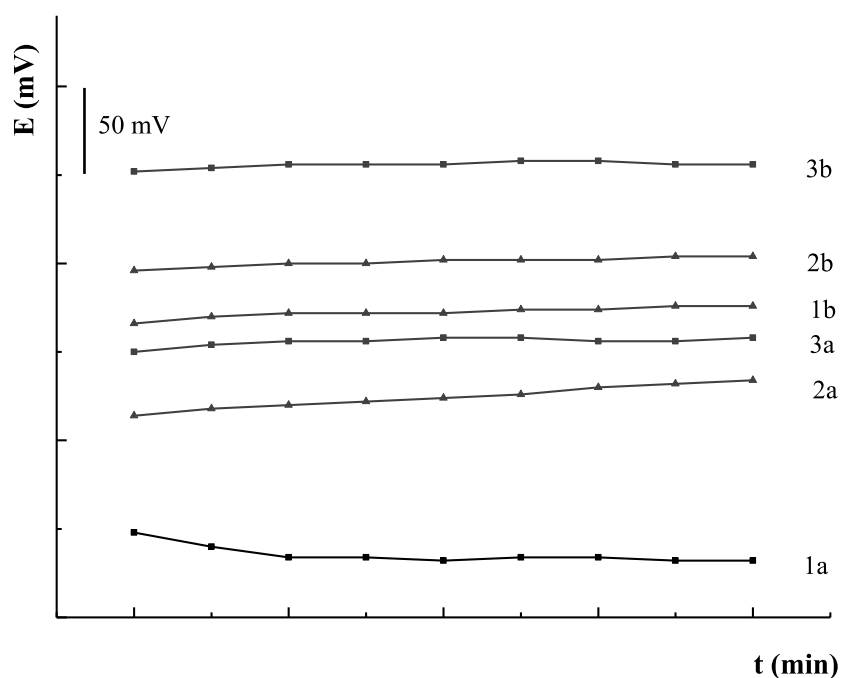


Слично претходно описаним индикаторским електродама, једначина за потенцијал електрода на бази ковелина и халкозина има следећи облик:

$$E = E_{OX}^0 + (RT / nF) \ln a_{OX} a_{H_3O^+}^k \quad (3.33)$$

где је OX = CuS/Cu(OH)₂.

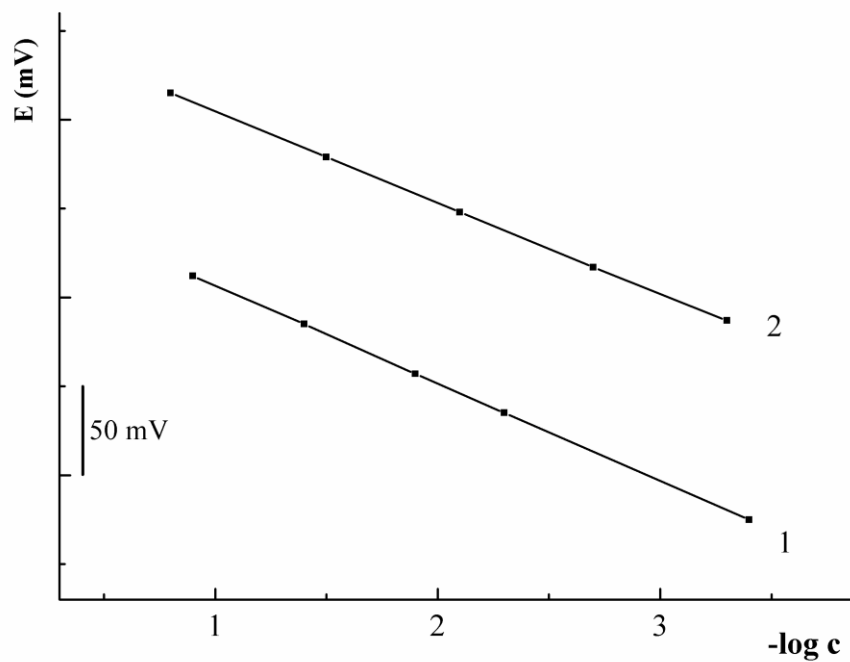
У циљу испитивања брзине успостављања потенцијала праћена је промена потенцијала са временом CuS и Cu₂S електроде у етанолу, ацетону и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v) (Слика 3.14). Слика показује да се потенцијал електрода у наведеним растварачима мења за 3 - 5 mV на час, што је занемарљиво с обзиром на дужину трајања потенциометријске титрације.



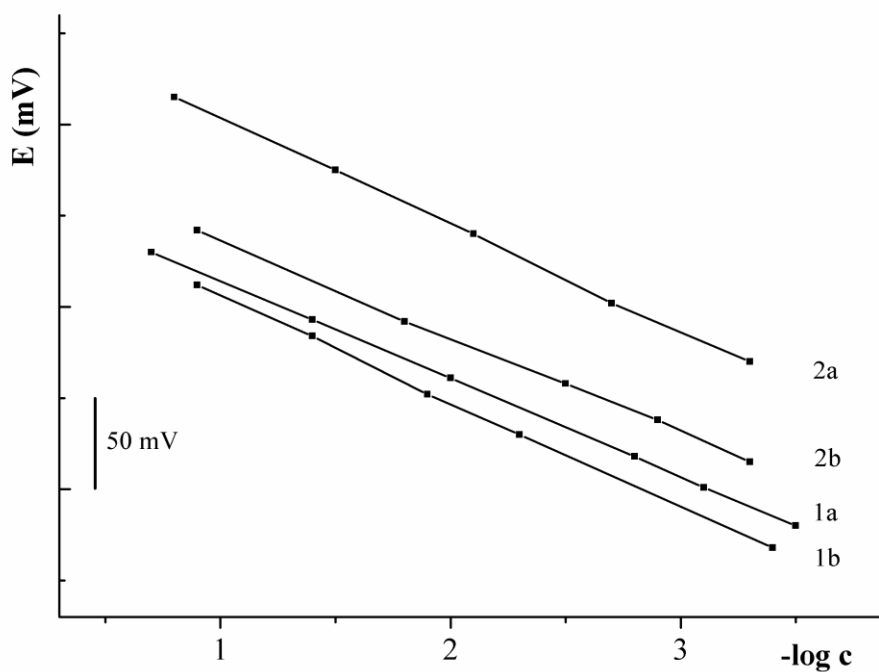
Слика 3.14 Промена потенцијала (a) Cu_2S и (b) CuS електроде са временом у (1) смеши растварача пропионитрил/етиленкарбонат, (2) етанолу и (3) ацетону.

График зависности потенцијала Cu_2S и CuS електроде од концентрације *p*-толуенсулфонске киселине, показује нагиб од 55 mV за Cu_2S и 46 mV по декади за CuS электроду у смеши растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v) (Слика 3.15). Електроде на бази ковелина и халкозина показују суб-Нернстовску зависност у етанолу и ацетону. Њихови нагиби износе 54 mV за CuS и 56 mV по декади за Cu_2S электроду у етанолу, односно 56 mV за CuS и 59 mV по декади за Cu_2S у ацетону (Слика 3.16).

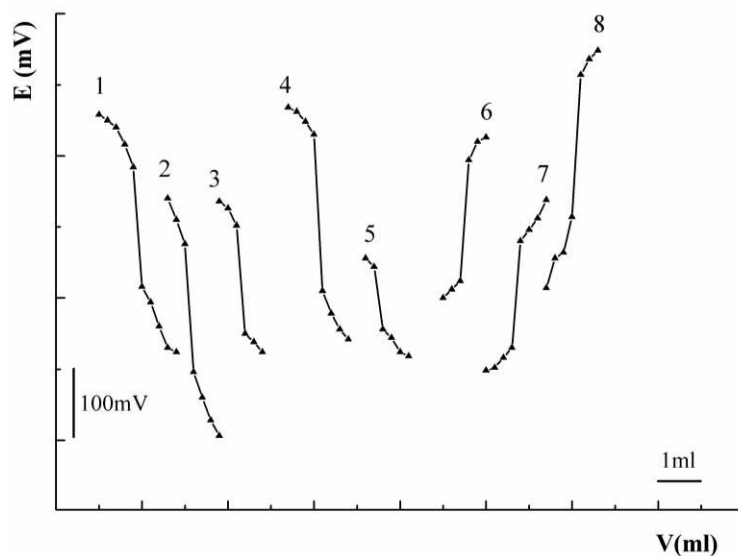
Титрационе криве киселина и база различите јачине, применом електродних парова CuS - ZKE и Cu_2S - ZKE у етанолу, ацетону и смеши растварача (1:1, v/v) дате су на сликама 3.17 и 3.18, док су резултати одређивања и скокови потенцијала на завршној тачки титрације приказани у табели 3.6.



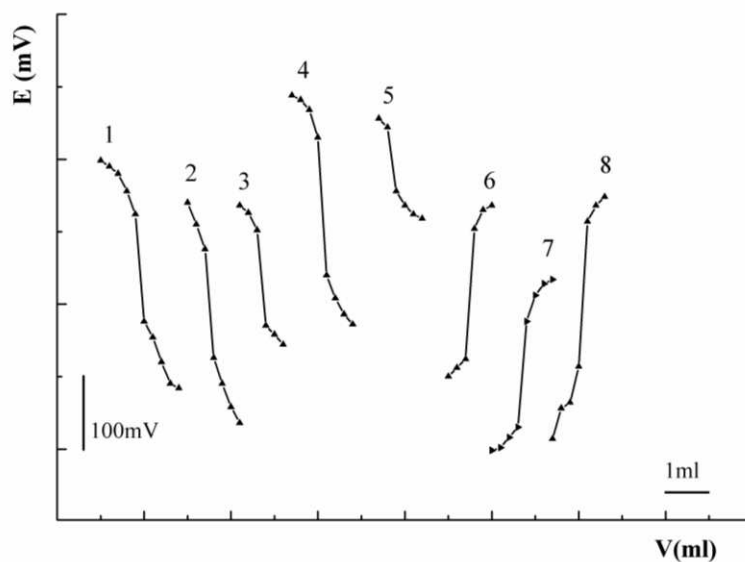
Слика 3.15 Зависност потенцијала (1) Cu_2S и (2) CuS електроде од $\log c$ p -толуенсулфонске киселине у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат.



Слика 3.16 Зависност потенцијала (а) Cu_2S и (б) CuS електроде од $\log c$ p -толуенсулфонске киселине у (1) етанолу и (2) ацетону.



Слика 3.17 Потенциометријске титрационе криве киселина и база у смеши растварача пропионитрил/етиленкарбонат применом CuS индикаторске електроде: (1) бензоева киселина, (2) цистеин-хидрохлорид, (3) антранилна киселина, (4) барбитурна киселина, (5) α -нитрозо- β -нафтол, (6) аргинин, (7) лизин, (8) N,N' -дифенилгуанидин.



Слика 3.18 Потенциометријске титрационе криве киселина и база у смеши раствараћа пропионитрил/етиленкарбонат применом Cu_2S индикаторске електроде: (1) бензоева киселина, (2) цистеин-хидрохлорид, (3) антранилна киселина, (4) барбитурна киселина, (5) α -нитрозо- β -нафтол, (6) аргинин, (7) лизин, (8) N,N' -дифенилгуанидин.

Када се за титрацију испитиваних киселина користи електродни пар $\text{CuS} - \text{ZKE}$ скок потенцијала на ЗТТ износи за бензоєву $99 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$, антранилну $75 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$, барбитурну киселину $107 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ и за цистеин-хидрохлорид $112 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ (Табела 3.6). Применом ове електроде, чак и при титрацији најслабије киселине α -нитрозо- β -нафтола, концентрације $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, добијају се довољни скокови потенцијала на ЗТТ уз задовољавајућу репродуктивност резултата. За титрацију база различите јачине и структуре, скок потенцијала на ЗТТ износи за N,N' -дифенилгуанидин $94 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$, аргинин $118 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$ и за лизин, као најслабију од свих испитиваних база, $100 \text{ mV}/0,3 \text{ mL}$.

Табела 3.6 Потенциометријска титрација киселина и база у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат са ТВАН, односно перхлорном киселином као титрационим средством

Електродни пар	Титрована супстанца	Одмерено (mg)	Нађено (%)	Скок потенцијала ($\text{mV}/0,3\text{mL}$)
CuS-ZKE	Бензоєва киселина	24,7	$100,8 \pm 0,6$	99
	Антранилна киселина	26,4	$100,9 \pm 0,9$	75
	Барбитурна киселина	14,2	$99,5 \pm 0,7$	107
	α -нитрозо- β -нафтол	32,6	$101,2 \pm 0,8$	56
	Цистеин-хидрохлорид	20,1	$99,0 \pm 0,8$	112
	Аргинин	21,8	$101,4 \pm 0,6$	118
	N,N' -дифенилгуанидин	17,5	$99,5 \pm 0,3$	94
	Лизин	29,4	$100,8 \pm 0,7$	100
$\text{Cu}_2\text{S-ZKE}$	Бензоєва киселина	24,7	$99,1 \pm 0,9$	110
	Антранилна киселина	26,4	$98,6 \pm 0,8$	82
	Барбитурна киселина	14,2	$101,4 \pm 0,8$	115
	α -нитрозо- β -нафтол	32,6	$99,1 \pm 0,6$	58
	Цистеин-хидрохлорид	20,1	$101,4 \pm 0,6$	128
	Аргинин	21,8	$100,9 \pm 0,8$	130
	N,N' -дифенилгуанидин	17,5	$100,4 \pm 0,6$	108
	Лизин	29,4	$99,5 \pm 0,8$	115

При титрацији киселина скокови потенција на ЗТТ добијени коришћењем електродног пара $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZKE}$ слични су резултатима добијеним применом CuS

електроде и износе за бензоеву 110 mV/0,3 mL, антранилну 82 mV/0,3 mL, барбитурну киселину 115 mV/0,3 mL и за цистеин-хидрохлорид 128 mV/0,3 mL. За титроване базе, применом истог електродног пара, скок потенцијала на ЗТТ износи 108 mV/0,3 mL за *N,N'*-дифенилгуанидин, 130 mV/0,3 mL за аргинин и 115 mV/0,3 mL за лизин. Скокови потенцијала на завршној тачки титрације су нешто нижи у односу на резултате добијене применом стаклене, FeS₂, CuFeS₂ и PbS електроде. При титрацији слабе киселине α -нитрозо- β -нафтола, као и слабе базе лизина, концентрације 0,2 mmol L⁻¹, добијају се скокови потенцијала који омогућавају одређивање ЗТТ.

Тачност и репродуктивност резултата добијених применом CuS и Cu₂S електроде (Табеле 3.3, 3.5 и 3.6) у сагласности су са резултатима добијеним коришћењем стаклене, FeS₂, CuFeS₂ и PbS електроде.

Резултати истраживања дати у овом раду представљају наставак испитивања биолошки активних супстанци: барбитурне киселине, лизина, цистеина и аргинина [235-242]. У раду [235] је примењена модификована угљеникова паста као сензор при потенциометријским и амперометријским титрацијама цистеина. На основу праћења концентрације амонијака који настаје ензимском реакцијом, вршено је одређивање лизина [236] и аргинина [241] у фармацеутским узорцима, применом одговарајућих биосензора, док је кулометријско-потенциометријском титрацијом одређивана барбитурна киселина [242].

Електроде на бази сулфидних минерала (FeS₂, CuFeS₂, PbS, CuS и Cu₂S) могу се успешно користити за киселинско-базне титрације у неводним растварачима. Добијени резултати и просечна одступања показују добру сагласност у односу на стаклену электроду, а промена потенцијала на ЗТТ је довољна да се са успехом могу одредити испитивана једињења. Због једноставне конструкције, лакоће руковања, употребе без претходне припреме, могућности сукцесивне примене у различитим неводним растварачима, ове електроде показују предности у односу на стаклену электроду.

3.2 ПРИМЕНА ИНДИКАТОРСКИХ ЕЛЕКТРОДА НА БАЗИ СУЛФИДНИХ МИНЕРАЛА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ КИСЕЛОСТИ ХУМИНСКИХ И ФУЛВИНСКИХ КИСЕЛИНА

Хуминске киселине

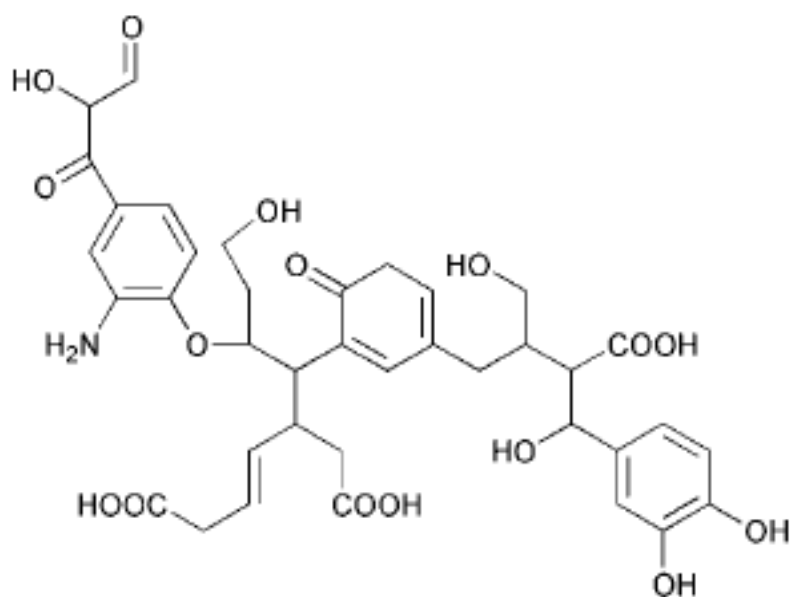
Хуминске супстанце су главни органски састојци земљишта и деле се на хумин, хуминске киселине и фулвинске киселине. Представљају сложене тродимензионално умрежене полимере, променљивог састава и структуре зависно од локалитета на којем се налазе. Хемијске и физичко-хемијске особине хуминских супстанци директно су одређене старошћу земљишта.

Хуминске киселине су комплексни макромолекули са великим бројем различитих кисеоничних функционалних група; садрже карбоксилне, естарске, етарске, фенолне, алкохолне, карбонилне групе, а могуће је присуство хинона и метокси група. Опсежним истраживањима структуре хуминских материја потврђено је, такође, и присуство јединица фурана, алкилбензена, метоксибензена, алкилфенола, метоксифенола, бензоеве киселине, као и разних кондензованих ароматичних система. У односу на фулвинске, хуминске киселине су више обојене, знатно су већи молекули, садрже мањи број карбоксилних, а већи број хидроксилних функционалних група, садрже дуге ланце виших масних киселина (C12 – C18) и њихових деривата што је узрок њихове хидрофобности.

Предложен је низ различитих структура хуминских киселина, али због изузетно тешке идентификације продуката који настају при коришћењу различитих метода анализе, није могуће дефинисати коначну формулу. На *слици 3.19* је приказана предложена структура хуминских киселина из земљишта.

Први детаљнији увид у структуру хуминских супстанци дале су деструктивне методе анализе и карактеризације засноване на оксидацији и редукцији. Међу њима посебно место заузимају оксидације перманганатом и хлором, алкална хидролиза и реакције са бакар(II)-оксидом [243]. Велики напредак у решавању структуре ХК постигнут је применом директне, температурно-програмиране пиролизе комбиноване са меком јонизацијом и високим електричним пољима (Py-FIMS метода) и пиролизе са гасном хроматографијом и масеном спектрометријом (Py-GC/MS метода) [244]. Закључено је да је већина ковалентних веза у молекулима хуминских киселина алкилног и етарског типа, а њихова активност базирана на незасићеним везама, естарској вези и присуству карбоксилних и хидроксилних група. Пошто ХК из земљишта прелазе у природне воде, од изузетног је значаја изучавање механизма разградње ХК оксидационим средствима која се користе у третману воде за пиће, као

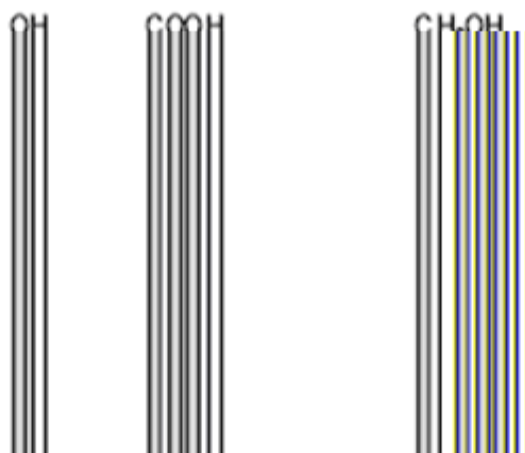
што су хлор, озон и перманганат. Реагујући са поменутиим реагенсима дају различите токсичне производе који се морају уклонити пре уласка воде у водоводну мрежу. Од тих производа свакако су најтоксичнија органохлорна једињења: трихалометани, халогенске киселине, халогеновани алдехиди и кетони, халоацетонитрили, хлорфеноли, као и комплексна хлорована једињења велике молекулске масе [245]. Око 45% овако насталих органохлорних једињења је токсично, укључујући трихалометане који показују канцерогена својства. Из тог разлога, постоји велико интересовање за испитивање карактеристика и количине присутних хуминских киселина у природном окружењу, као и материјама директно везаним за људску исхрану.



Слика 3.19 Предложена структура мономера хуминске киселине.

Фулвинске киселине

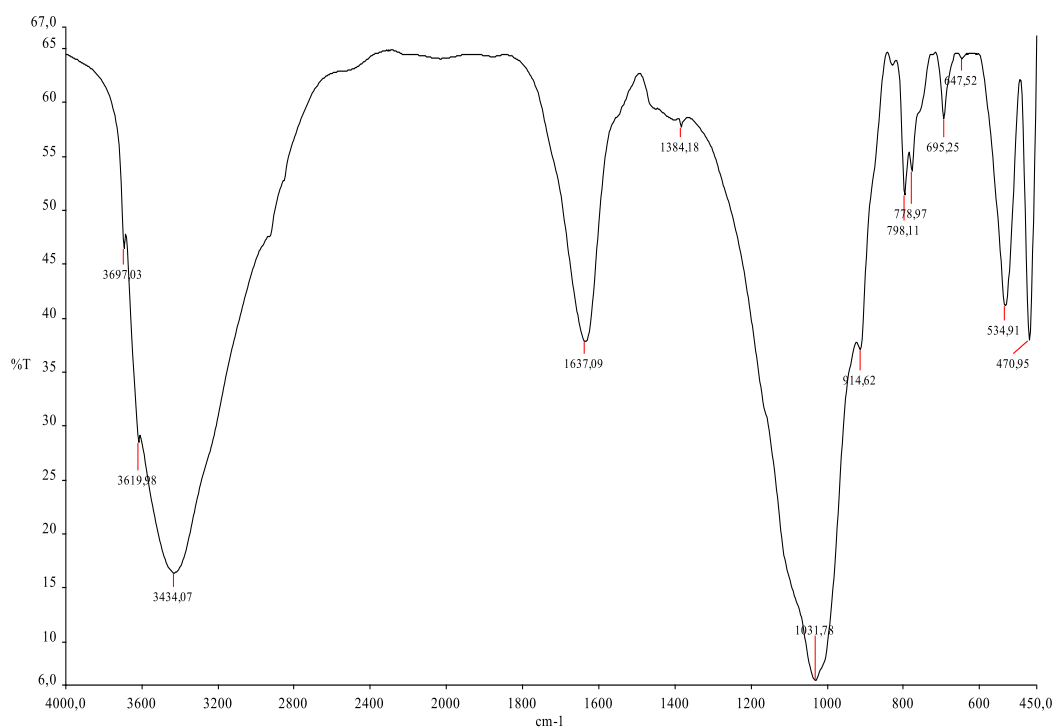
Фулвинске киселине су онај део хуминских супстанци који је растворан у води, при свакој рН вредности. Добро се растварају и у поларним органским растварачима. Соли, фулвати, растворљиви су у води, тако да се испирају из земљишта и потпомажу растварање минерала који се у њему налазе. 15 - 70% од укупног хумуса чине фулвинске киселине. Слика 3.20 приказује предложено структуру фулвинских киселина. На основу приказаних слика 3.19 и 3.20 могу се уочити разлике у погледу карактера, то јест ароматичности, броја и врсте појединих функционалних група.



Слика 3.20 Предложена структура фулвинске киселине.

Карактеризација хуминских и фулвинских киселина

Хуминске и фулвинске киселине, екстраховане из земљишта, карактерисане су валенционим, вибрационим и ротационим фреквенцијама главних функционалних група. IR спектар изоловане хуминске киселине из земљишта дат је на слици 3.21. У табели 3.7 су приказане карактеристичне вредности фреквенција на којима апсорбују поједине функционалне групе молекула хуминских и фулвинских киселина. На основу спектралних података испитиваног узорка, може се закључити да је супстанца претежно ароматичног карактера. Проширена и веома интензивна трака у региону $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ последица је присуства полимеризованих амино или хидроксилних група, односно присуства водоничне везе између хидроксилних група у карбоксилним групама из алифатичног или ароматичног дела молекула. Појава оштрог пика на $3697,03\text{ cm}^{-1}$ последица је делимичног раскидања интермолекулске водоничне везе, односно постојања слободне хидроксилне групе. Трака средњег интензитета на $1637,09\text{ cm}^{-1}$, потиче од β -дикетона који су у енолном облику повезани интермолекулским водоничним везама, али може да потиче и од двоструке везе која је коњугована са карбоксилном или карбонилном групом. Трака на 1384 cm^{-1} потиче од деформационих вибрација метиленске и метил групе везане за ароматични прстен, за метилетилкетоне и за карбоксилатне анјоне. Присуство етарских веза, алкохолне групе и гликозида може се уочити појавом траке веома јаког интензитета на $1038,78\text{ cm}^{-1}$. Присуство супституисаних ароматичних једињења доказују траке на $798,11$, $778,91$ и $695,25\text{ cm}^{-1}$, а присуство супституисаних незасићених једињења потврђују траке на $534,91$ и $470,95\text{ cm}^{-1}$.

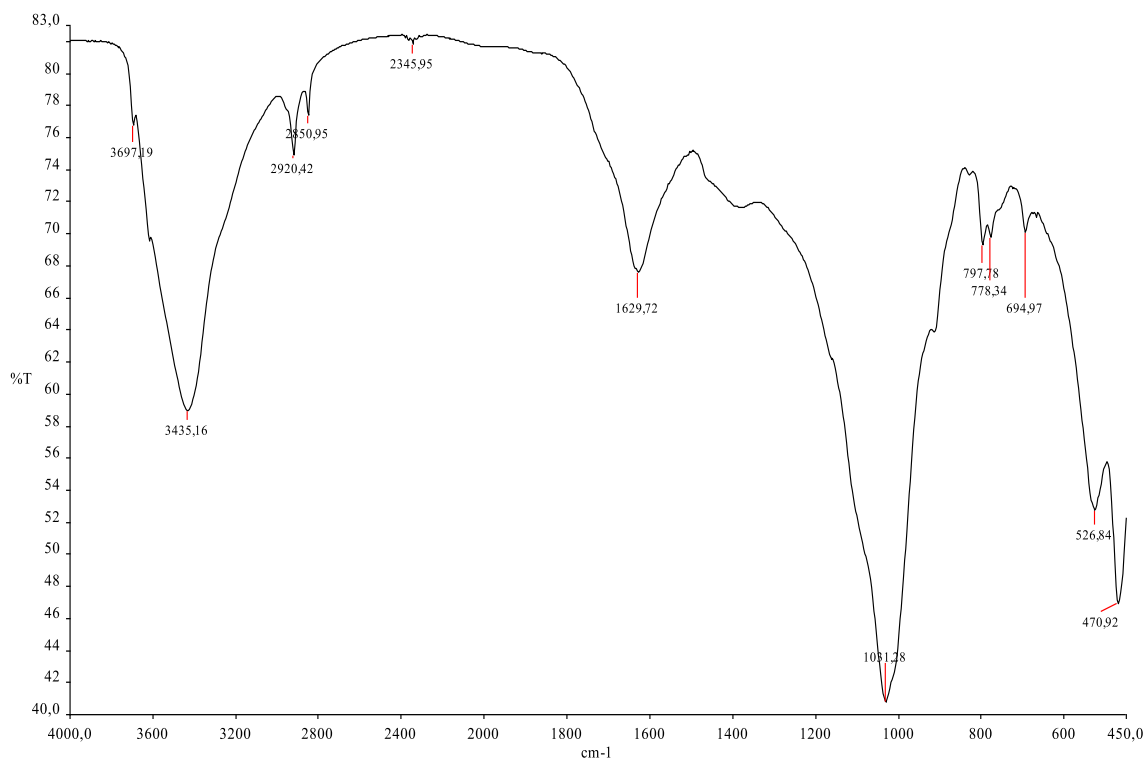


Слика 3.21 IR спектар хуминских киселина.

Табела 3.7 Карактеристичне фреквенције функционалних група

Таласни број (cm^{-1})	Карактеристике
3436 3435	-О-Н вибрација истезања
1631 1629	ароматична -О-С-О- веза ароматична -С-С- веза -С-О веза у ароматичним алдехидима и кетонима
2920 2922	-С-Н вибрација истезања у -CH ₂ - или -CH ₃ групи
2850	-С-Н вибрација истезања у -CH ₂ - или -CH ₃ групи
1384	деформациони модели алифатичних -CH ₂ - или -CH ₃ група у фенолима
1031	вибрација истезања алифатичне -С-О-С-
798, 778, 695, 694	ароматична -С-Н деформациона вибрација или -С-Н деформациона вибрација у -C(O)ОН групи
534,470	R-CH=CH-R' или -S-S- вибрација истезања

На слици 3.22 је дат спектар фулвинске киселине изоловане из земљишта. Киселина је такође ароматичног карактера, али за разлику од приказаног IR спектра хуминске киселине, на IR спектру фулвинске киселине, на ароматичном језгру се запажају алифатични ланци, што доказују траке на 2920 cm^{-1} и 2850 cm^{-1} .



Слика 3.22 IR спектар фулвинских киселина.

Проширена трака у области $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ последица је полимеризованих амино или хидроксилних група, чиме показује постојање водоничне везе између поменутих група. Трака на 2345 cm^{-1} указује на присуство алифатичних незасићених хетеро једињења, као и присуство ОН трака асосованих карбоксилних киселина.

3.2.1 Кулометријско-потенциометријско одређивање укупне киселости хуминских и фулвинских киселина у води

За кулометријско одређивање укупне киселости хуминских киселина у води коришћена је следећа ћелија:



(VII)

где је РЕ помоћна електрода, IR испитивани раствор, H₂/Pd генераторска електрода. Водоникови јони су генерисани у раствору натријум-хумата, при малој јачини струје (2 mA) да би се избегла оксидација испитиване супстанце и да би генерисање водоникових јона било квантитативно. Промена потенцијала индикаторске електроде током титрације указује да су генерисаним H⁺ јонима неутралисани OH⁻ јони из раствора натријум-хумата. Из количине одмерене хуминске киселине, количине OH⁻ јона додатих у раствор ради превођења хуминске киселине у хумат и количине кулометријски генерисаних H⁺ јона за титрацију хумата, налази се садржај укупне киселости хуминских киселина [246].

Укупна киселост фулвинских киселина одређена је директном потенциометријском титрацијом раствора фулвинских киселина 0,1 mol L⁻¹ раствором тетраетиламонијум-хидроксида.

При потенциометријском и кулометријско-потенциометријском одређивању укупне киселости хуминских и фулвинских киселина, за одређивање ЗТТ коришћене су индикаторске електроде на бази сулфидних минерала пирита, халкопирита, галенита, ковелина и халкозина у води као растварачу. У табели 3.8 и 3.9 дата је укупна промена потенцијала у току титрације, као и скок потенцијала на ЗТТ.

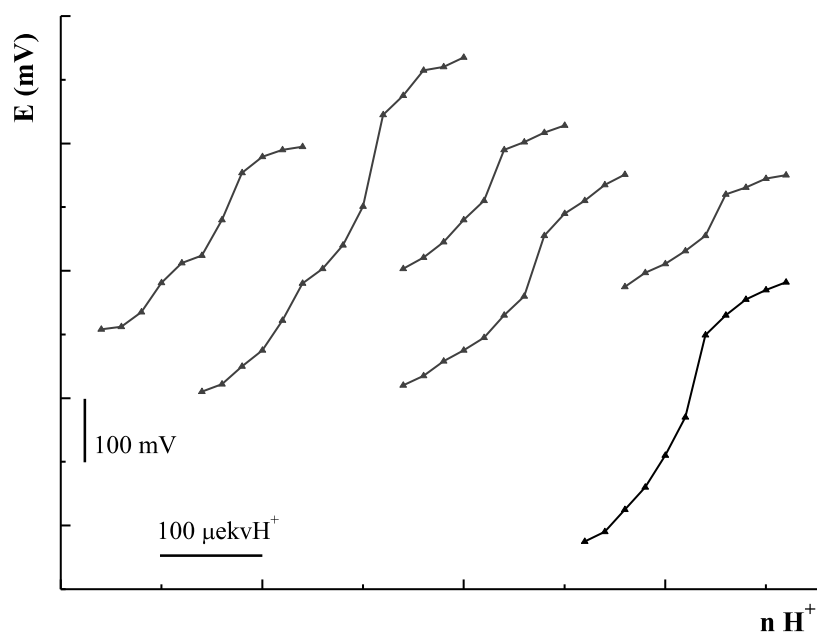
Табела 3.8 Кулометријско-потенциометријска одређивања укупне киселости хуминских киселина у води применом индикаторских електрода на бази сулфидних минерала; I = 2 mA

Електродни пар	Укупна промена потенцијала (mV)	Промена потенцијала на ТЕ (mV)	Укупна киселост ХК (mmol g ⁻¹)
FeS ₂ - ZKE	626	235	9,60
CuFeS ₂ - ZKE	346	145	9,75
PbS - ZKE	370	160	9,60
Cu ₂ S - ZKE	284	100	9,70
CuS - ZKE	337	122	9,65
Стаклена - ZKE	572	270	9,70

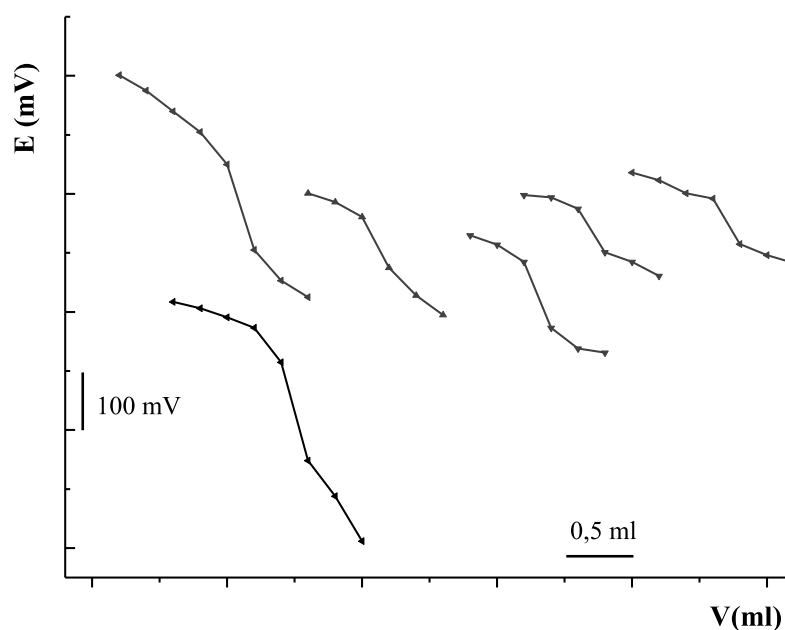
Титрационе криве хуминских и фулвинских киселина у води, уз примену електродних парова: FeS₂-ZKE, CuFeS₂ - ZKE, PbS - ZKE, Cu₂S - ZKE, CuS - ZKE и стаклена - ZKE, приказане су на сликама 3.23 и 3.24.

Табела 3.9 Потенциометријска одређивања укупне киселости фулвинских киселина у води применом индикаторских електрода на бази сулфидних минерала

Електродни пар	Укупна промена потенцијала (mV)	Промена потенцијала на ТЕ (mV)	Укупна киселост ΦK (mmol g ⁻¹)
FeS ₂ - ZKE	664	248	5,95
CuFeS ₂ - ZKE	378	158	5,75
PbS - ZKE	391	176	5,60
Cu ₂ S - ZKE	299	115	5,70
CuS - ZKE	291	109	5,60
Стаклена - ZKE	598	285	5,70



Слика 3.23 Кулометријско-потенциометријске титрационе криве хуминских киселина применом електродних парова: (1) CuFeS₂ – ZKE, (2) FeS₂ – ZKE, (3) CuS -ZKE, (4) PbS – ZKE, (5) Cu₂S – ZKE, (6) стаклена - ZKE.



Слика 3.24 Потенциометријске титрационе криве фулвинских киселина применом електродних парова: (1) стаклена – ZKE, (2) FeS_2 - ZKE, (3) CuFeS_2 – ZKE, (4) PbS - ZKE, (5) CuS - ZKE, (6) Cu_2S - ZKE.

Од примењених индикаторских електрода на бази сулфидних минерала највећи скок потенцијала се добија употребом електродног пара FeS_2 – ZKE, а најмањи применом Cu_2S – ZKE код одређивања киселости хуминских киселина и анализи фулвинских киселина. Скокови потенцијала указују да се тачка еквиваленције може одређивати са добром тачношћу и репродуктивношћу применом наведених електродних парова.

3.2.2 Потенциометријско одређивање укупне киселости фулвинских киселина у неводеној средини

Правилан избор растварача за киселинско-базна одређивања омогућава извођење титрација под оптималним условима. Нижи алкохоли и ацетон у односу на воду имају проширену скалу киселости, како у киселој тако и у базној области (Табела 1.1). Као најбољи медијум за потенциометријско одређивање укупне киселости фулвинских киселина показао се ацетон. Укупна промена потенцијала током титрације у овом растварачу износи 722 mV, док на ЗТТ износи 342 mV/0,3 mL (Табела 3.10 и

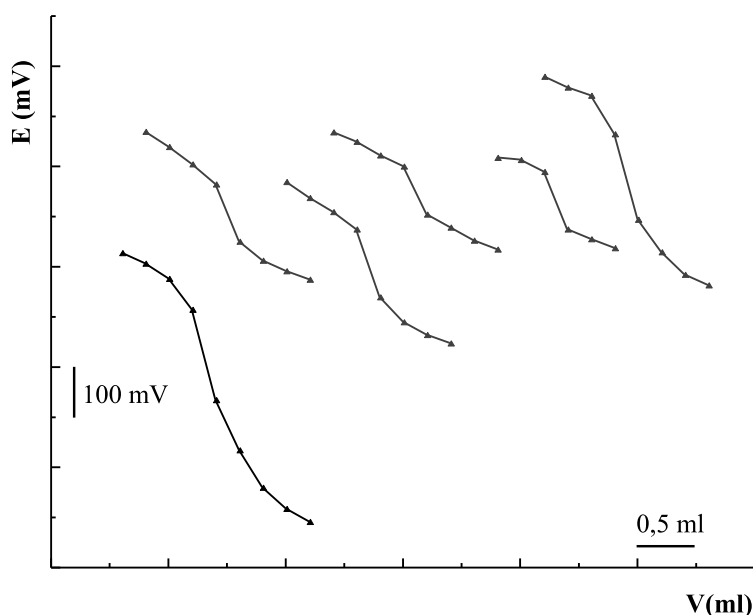
Слика 3.25). Такође, и у алкохолима су побољшани услови титрације у односу на воду јер се применом свих коришћених електродних парова добијају веће промене потенцијала на ЗТТ у односу на водене растворе (Табела 3.10, Слике 3.26 и 3.27). Резултати показују да је промена потенцијала током титрације у коришћеним алкохолима у складу са њиховом релативном скалом киселости.

Табела 3.10 Потенциометријска одређивања киселости фулвинских киселина у неводеним растварачима применом индикаторских електрода на бази сулфидних минерала

Растварач	Електродни пар	Укупна промена потенцијала (mV)	Промена потенцијала на ТЕ (mV)
Метанол	FeS ₂ - ZKE	681	268
	CuFeS ₂ - ZKE	395	172
	PbS - ZKE	420	192
	Cu ₂ S - ZKE	338	131
	CuS - ZKE	322	122
	Стаклена - ZKE	630	302
Етанол	FeS ₂ - ZKE	695	260
	CuFeS ₂ - ZKE	391	179
	PbS -ZKE	431	198
	Cu ₂ S - ZKE	332	138
	CuS - ZKE	290	122
	Стаклена - ZKE	654	318
Ацетон	FeS ₂ -ZKE	722	282
	CuFeS ₂ -ZKE	405	192
	PbS-ZKE	445	210
	Cu ₂ S-ZKE	358	144
	CuS-ZKE	325	138
	Стаклена -ZKE	705	342

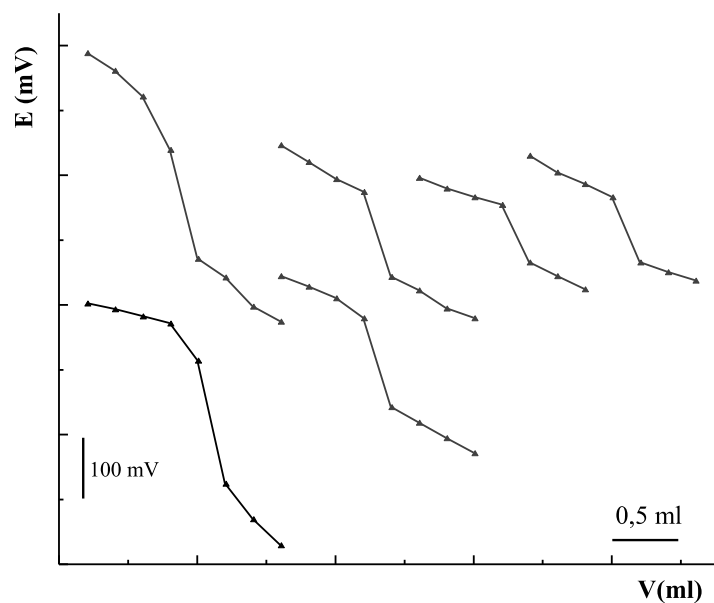
Наведени резултати показују да пиритна електрода може у потпуности да замени стаклену электроду у метанолу, етанолу и ацетону. Пиритна електрода има предности и у односу на остале коришћене сулфидне електроде, јер показује највећу брзину успостављања стабилног потенцијала у току титрације и највећу укупну промену

потенцијала (664 mV у води, 681 mV у метанолу, 695 mV у етанолу и 722 mV у ацетону). Скокови потенцијала применом ове електроде на ЗТТ су приближних вредности као код стаклене електроде и износе: 248 mV mV/0,3 mL у води, 268 mV/0,3 mL у метанолу, 260 mV/0,3 mL у етанолу и 282 mV/0,3 mL у ацетону. Електроде на бази минерала халкопирита и галенита такође показују стабилан потенцијал током титрације, а резултати одређивања су у сагласности са резултатима добијеним стакленом електродом. Иако је промена потенцијала на ЗТТ код ових електрода нешто мања у односу на стаклену электроду, на основу резултата датих у *табели 3.10* може се закључити да халкопиритна и галенитна електрода могу успешно да замене стаклену электроду у коришћеним растварачима.

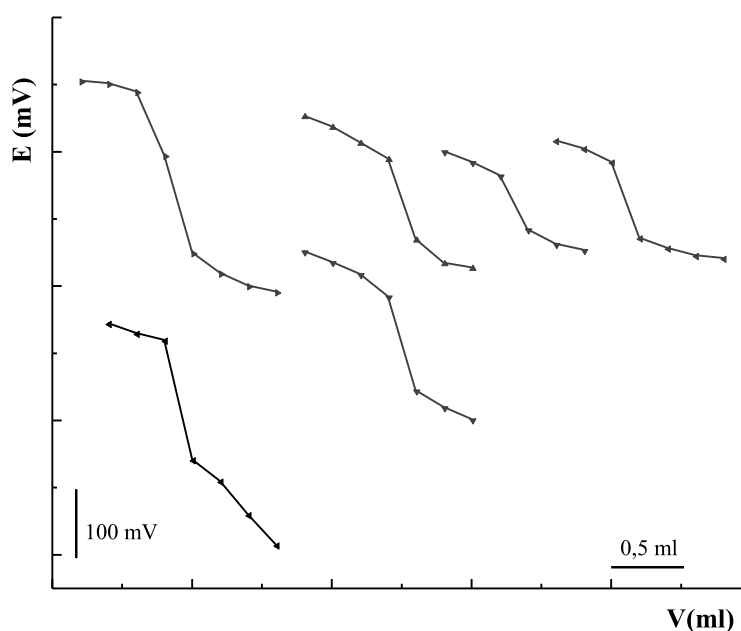


Слика 3.25 Потенциометријске титрационе криве фулвинских киселина у ацетону применом електроодних парова: (1) стаклена – ZKE, (2) CuFeS_2 – ZKE, (3) PbS – ZKE, (4) Cu_2S – ZKE, (5) CuS – ZKE, (6) FeS_2 - ZKE.

Најмању укупну промену потенцијала током титрације и на тачки еквиваленције показују електроде са сензором на бази минерала халкозина и ковелина. Применом ових електрода резултати потенциометријске титрације су у сагласности, како са стакленом електродом, тако и са резултатима добијеним применом пиритне, халкопиритне и галенитне електроде.



Слика 3.26 Потенциометријске титрационе криве фулвинских киселина у метанолу применом електродних парова: (1) стаклена – ZKE, (2) FeS_2 - ZKE, (3) PbS - ZKE, (4) CuFeS_2 - ZKE, (5) CuS -ZKE, (6) Cu_2S - ZKE.



Слика 3.27 Потенциометријске титрационе криве фулвинских киселина у етанолу применом електродних парова: (1) стаклена – ZKE, (2) FeS_2 - ZKE, (3) PbS - ZKE, (4) CuFeS_2 - ZKE, (5) CuS -ZKE, (6) Cu_2S - ZKE.

У литератури су описана испитивања укупне киселости хуминских и фулвинских киселина у различитим природним узорцима [246-249]. Укупна киселост ХК из земљишта одређена је осетљивом кулометријско-потенциометријском методом [246]. Истраживања иду у правцу испитивања киселости природних полимера и биолошких мембрана. Укупна киселост ФК из компоста муља је одређена као збир карбоксилатних и фенолних група применом потенциометрије [247], док је у приобалном земљишту, тресету и морским седиментима одређена колоидном и потенциометријском титрацијом [248]. Резултати добијени у овом раду су у сагласности са литературним подацима [246-249] и показују да се кулометријско-потенциометријска и потенциометријска титрација могу користити за карактеризацију и одређивање укупне киселости хуминских и фулвинских киселина.

3.3 КУЛОМЕТРИЈСКО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКЕ ТИТРАЦИЈЕ КИСЕЛИНА И БАЗА У НЕВОДЕНИМ РАСТВАРАЧИМА

Кулометријско одређивање база у неводеним растварачима заснива се на могућности анодног добијања киселина. Аналогно, кулометријско одређивање киселина заснива на могућности катодног добијања база са високим степеном искоришћења струје. Неки неводени растварачи се при једним експерименталним условима анодно оксидују ослобађајући водоникове јоне, а при другим условима редукују, квантитативно генеришући базу.

Нитрили припадају групи диполарних апротичних растварача и успешно се примењују као медијуми за електрохемијска испитивања; добро растварају многа неорганска и органска једињења релативно велике молекулске масе, инертни су, тешко се оксидују (редукују). Од свих нитрила, ацетонитрил је до сада најбоље проучен и има највећу примену за електроаналитичка одређивања. Кулометријске титрације база у ацетонитрилу, вршене су водониковим јонима добијеним анодном оксидацијом хидрохинона [28, 29], пирокатехола [30], пирогалола [29, 30], естара галне киселине [30], аскорбинске киселине [28, 91], водоника раствореног у паладијуму [28, 30], итд. За разлику од ацетонитрила, пропионитрил, иако сличних особина, релативно је мало проучен и коришћен за потенциометријска и кулометријска одређивања [31, 34]. Такође, и бензонитрил као представник ароматичних нитрила, није до сада коришћен за ову врсту испитивања. За разлику од кулометрије, класична волуметријска и потенциометријска метода са успехом је примењена за одређивање супстанци киселог и базног карактера у смешама растварача [4-13]. У литератури нема података о примени смеша растварача пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат за кулометријско-потенциометријску титрацију киселина.

У оквиру наше истраживачке групе, за кулометријско генерисање водоникових јона примењена су многа органска једињења (неки дихидрокси- и трихидроксибензен, аскорбинска киселина, 2,3,4-трихидроксибензојева киселина, 3,4,5-трихидроксибензојева киселина, естри галне киселине, тирон), жива, водоник и деутеријум растворени у паладијуму [28-30, 107, 108]. За кулометријско-потенциометријско одређивање киселина коришћен је *m*-крезол у γ -бутиролактону и пропиленкарбонату [186].

У овом раду, настављена су испитивања примене диполарних апротичних растварача и смеше растварача за кулометријско-потенциометријска одређивања база и киселина, анодно генерисаним H^+ јонима као титрационим средством за одређивање база и катодно генерисаним лиат јонима за одређивање киселина. За потенцио-

метријско одређивање ЗТТ коришћене су FeS_2 , CuFeS_2 , PbS , CuS и Cu_2S индикаторске електроде.

3.3.1 Кулометријско одређивање киселина

Неки неводени растварачи погодни за титрацију киселина, редукују се на катоди градећи базу са квантитативним приносом. Кулометријска метода је нашла велику примену за одређивања у алкохолима и њиховим смешама са кетонима [115, 250, 251], бензеном [252, 253], диметилформаидом [115, 254], захваљујући лакој редукацији алкохола на платинској катоди. Редукацијом алкохола настаје еквивалентна количина лиат јона. У процесу титрације, лиат јони реагују са испитиваном киселином по једначинама:



Ако се редукација растварача на катоди не врши са квантитативним приносом, може се додатком погодних електроактивних једињења, катодних деполаризатора, постићи 100% искоришћење струје редукацијом унетог деполаризатора у католиту.

Узимајући у обзир предности кулометријске методе у односу на класичну потенциометрију, у овом раду је примењена кулометријска метода за одређивање киселина у неким диполарним апротичним растварачима и смешама растварача.

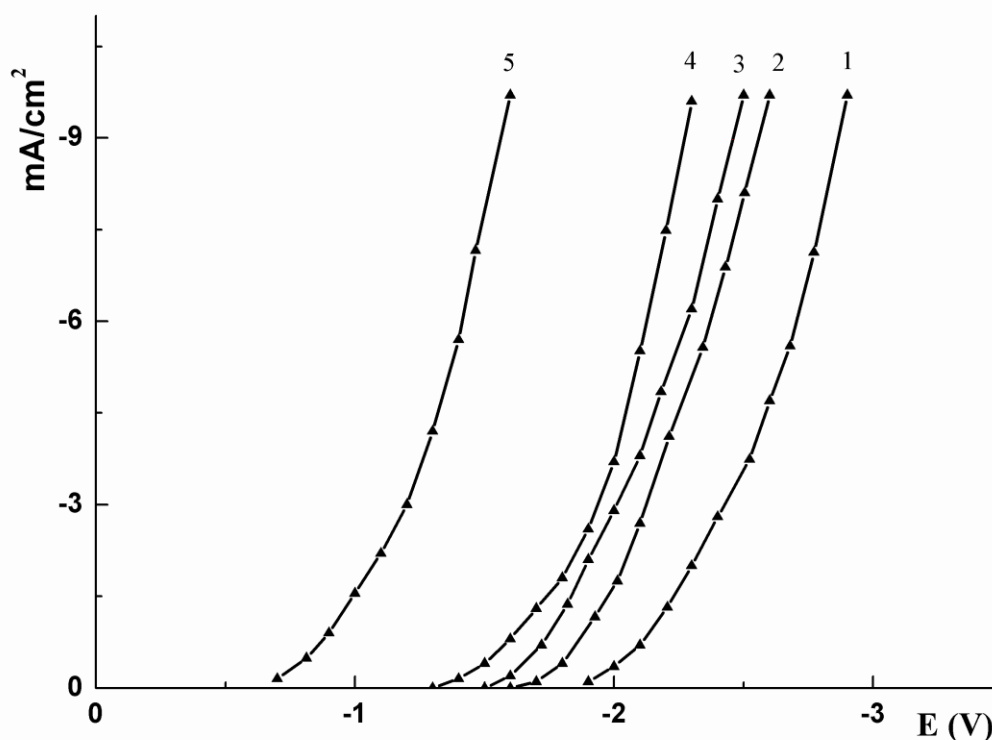
Кулометријско генерисање лиат јона редукацијом *m*-крезола у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат

У уводном делу је истакнуто да су многи аутори користили погодна електроактивна једињења (деполаризаторе) за катодно генерисање база. Као катодни деполаризатор коришћена је вода, у концентрацији до 0,5%. Да би се побољшали услови за одређивање слабих киселина, уместо воде примењују се нека органска једињења која се редукују на катоди и генеришу лиат јоне као титрационо средство.

У општем случају, да би неко једињење могло да се примени за катодно генерисање базе, потенцијал редукације тог једињења мора да буде позитивнији од потенцијала редукације растварача и осталих компоненти присутних у раствору

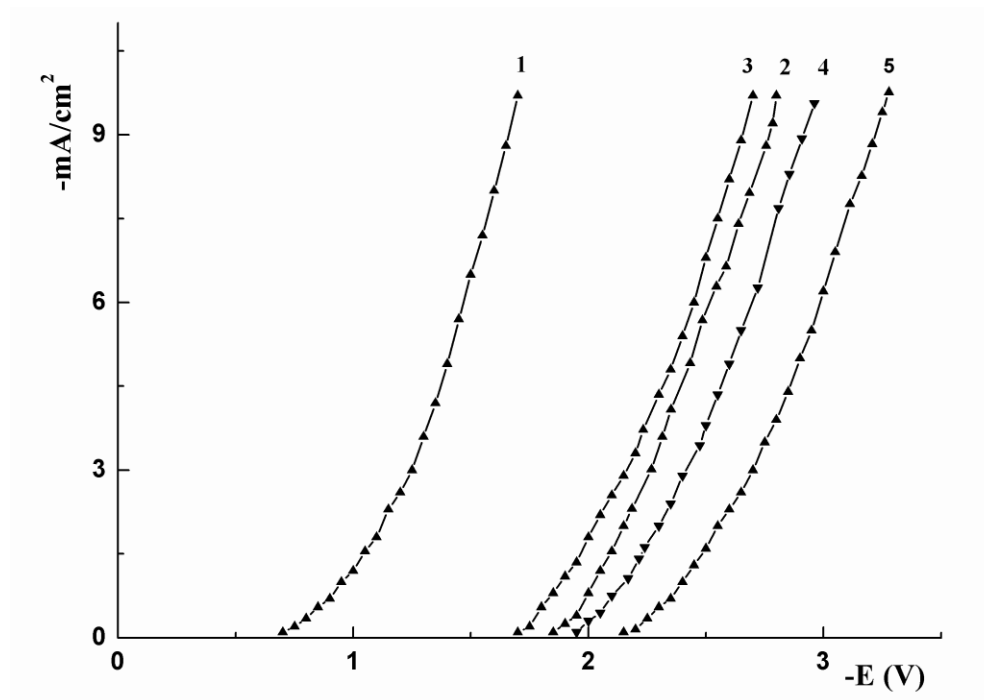
(индикатор, титрована киселина, проводни електролит), као и да редукција тог једињења тече са квантитативним искоришћењем струје.

Потенцијал редукције *m*-крезола у ацетонитрилу и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v) није познат у литератури. На сликама 3.28 и 3.29 приказане су I-E криве снимљене под истим радним условима при којима је вршена титрација киселина.



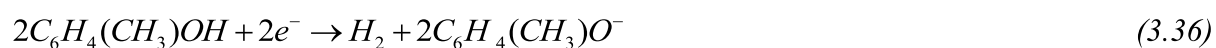
Слика 3.28 Промена катодног потенцијала са густином струје у $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TEAP у ацетонитрилу: (1) растварач, (2) трихлорсирћетна киселина, (3) 5-сулфосалицилна киселина, (4) *p*-толуенсулфонска киселина, (5) *m*-крезол.

Слике показују да је потенцијал редукције *m*-крезола за $0,3 - 0,6 \text{ V}$ позитивнији од осталих једињења у раствору, чиме је испуњен један од услова за примену неког једињења за генерисање титрационог средства. Укључивањем извора струје, прво ће се вршити редукција *m*-крезола. Све док у раствору има деполаризатора, неће се вршити редукција осталих присутних компоненти у раствору.



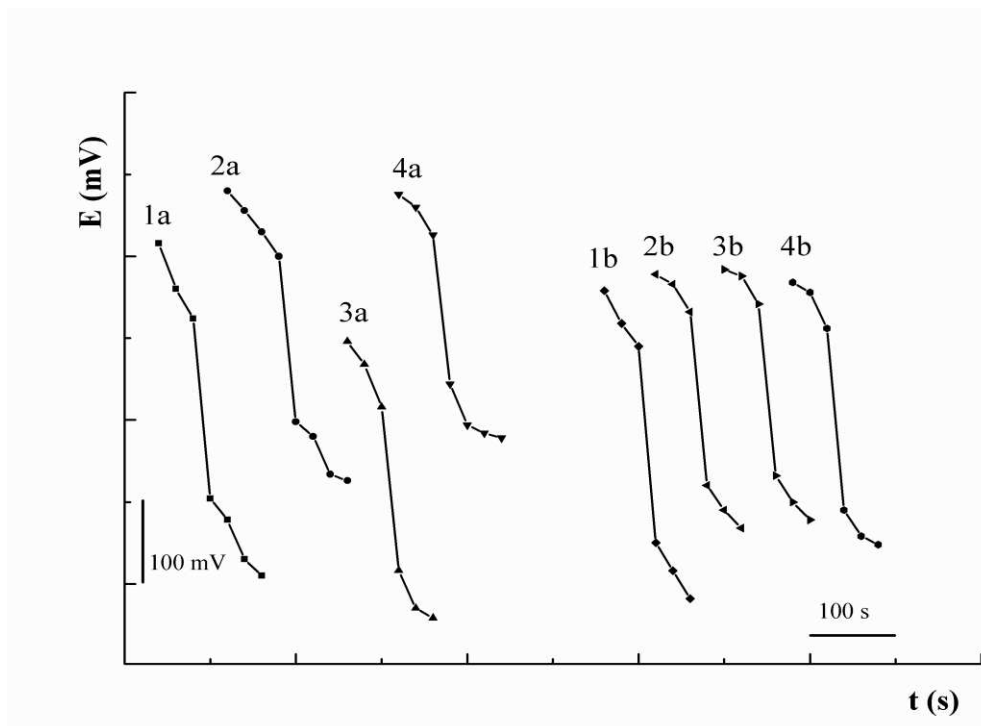
Слика 3.29 Промена катодног потенцијала са густином струје у $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ТЕАР у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат: (1) *m*-крезол, (2) оксална киселина, (3) *p*-толуенсулфонска киселина, (4) 5-сулфосалицилна киселина, (5) смеша растварача.

Реакција редукције *m*-крезола врши се по једначини:



Генерисаним *m*-крезолатним јонима титроване су органске киселине различите јачине и структуре: *p*-толуенсулфонска, трихлорсирћетна, 5-сулфосалицилна и оксална киселина (Слика 3.30). Завршна тачка титрације је одређивана визуелно и потенциометријски применом електродних парова FeS_2 - ZKE и CuFeS_2 - ZKE.

Резултати кулометријске титрације наведених киселина (концентрације око 5 mmol L^{-1}) у ацетонитрилу и пропионитрилу дати су табели 3.11. Из табеле 3.11 се може видети да је искоришћење струје у границама 98,8 - 101,3% у ацетонитрилу, 99,5 - 101,6% у пропионитрилу и 98,5 - 101,5% у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (1:1, v/v).



Слика 3.30 Кулометријско-потенциометријске титрационе криве добијене при неутрализацији (1) *p*-толуенсулфонске киселине, (2) трихлорсирћетне киселине, (3) 5-сулфосалицилне киселине, (4) оксалне киселине лиат јонима насталим редукцијом *m*-крезола у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат са потенциометријским одређивањем ЗТТ уз (а) CuFeS_2 и (б) FeS_2 индикаторску электроду.

Табела 3.11 Кулометријска титрација киселина лиат јонима генерисаним редукцијом *m*-крезола са визуелним одређивањем ЗТТ; $I = 5 \text{ mA}$

Растварач	Титрована киселина	Одмерено (mg)	Нађено (%)
Ацетонитрил	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	4,18	99,4±0,5
	5-Сулфосалицилна киселина	3,70	100,1±0,5
	Трихлорсирћетна киселина	2,87	99,8±0,4
	Оксална киселина	3,36	100,1±0,7
Пропионитрил	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	3,25	99,5±0,4
	5-Сулфосалицилна киселина	3,11	100,0±0,7
	Трихлорсирћетна киселина	3,62	101,6±0,4
	Оксална киселина	4,12	99,9±0,8

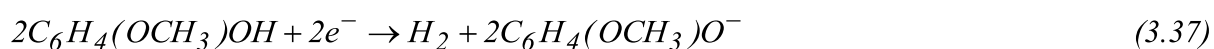
Добијени резултати показују да се *m*-крезол може успешно применити као катодни деполаризатор за кулометријске титрације киселина у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат (Табела 3.12).

Табела 3.12 Кулометријско-потенциометријске титрације киселина у смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат и нитрометан/етиленкарбонат применом FeS_2 и CuFeS_2 индикаторских електрода; $I = 5 \text{ mA}$

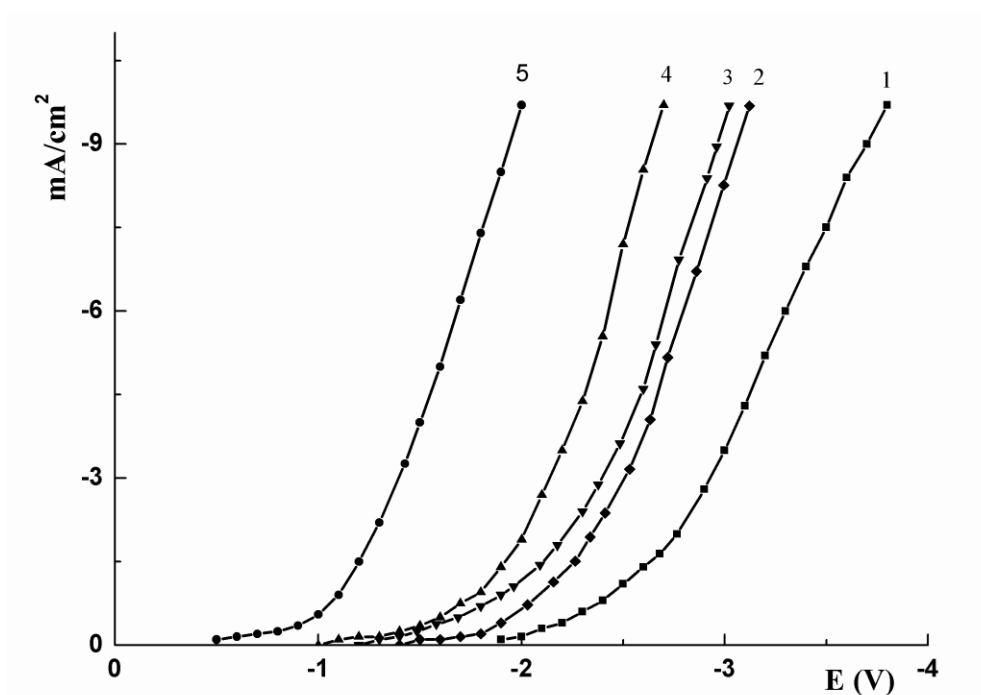
Електрода	Растварач	Деполаризатор	Титрована киселина	Одмерено (mg)	Нађено (%)
FeS_2	Пропионитрил/ етиленкарбонат	<i>m</i> -Крезол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	8,11	100,6±0,9
			5-Сулфосалицилна киселина	10,32	100,3±0,8
			Трихлорсирћетна киселина	7,34	99,4±0,9
			Оксална киселина	8,66	100,8±0,7
	Нитрометан/ етиленкарбонат	3-Метоксифенол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	6,84	100,8±0,8
			5-Сулфосалицилна киселина	9,25	99,7±0,9
			Трихлорсирћетна киселина	7,34	100,7±0,8
			Оксална киселина	8,66	101,7±0,6
CuFeS_2	Пропионитрил/ етиленкарбонат	<i>m</i> -Крезол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	8,11	101,5±0,7
			5-Сулфосалицилна киселина	10,32	98,5±0,7
			Трихлорсирћетна киселина	7,34	99,7±0,9
			Оксална киселина	8,66	100,8±0,7
	Нитрометан/ етиленкарбонат	3-Метоксифенол	<i>p</i> -Толуенсулфонска киселина	6,84	101,6±0,7
			5-Сулфосалицилна киселина	9,25	98,9±0,7
			Трихлорсирћетна киселина	7,34	101,4±0,8
			Оксална киселина	8,66	100,7±0,6

Кулометријско генерисање лиат јона редукцијом 3-метоксифенола у пропионитрилу и смеси растварача нитрометан/етиленкарбонат

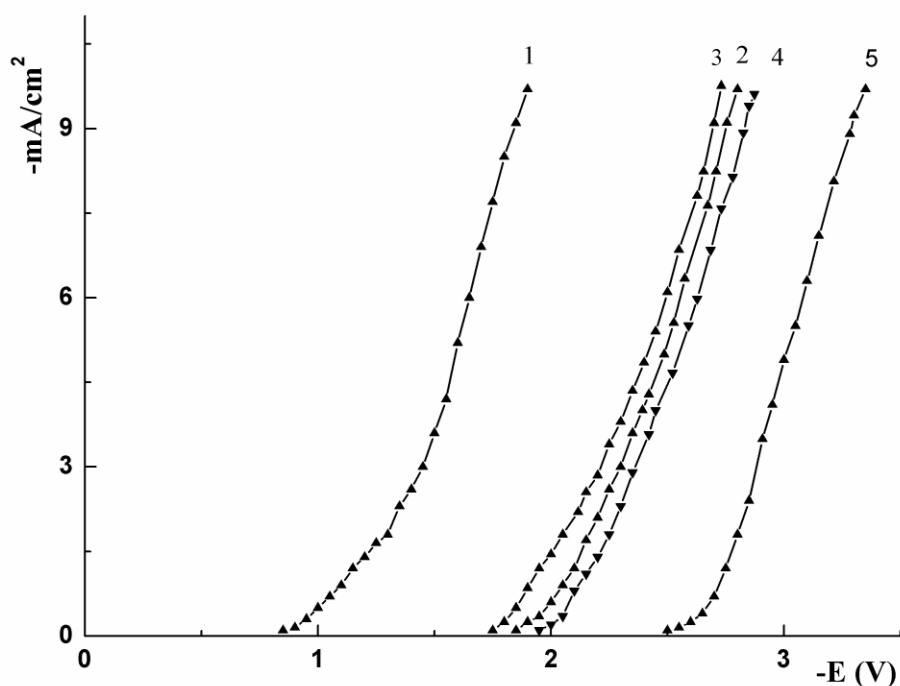
Доказано је да се *m*-крезол може успешно применити као катодни деполаризатор за кулометријске титрације киселина у ацетонитрилу, пропионитрилу и смеси растварача пропионитрил/етиленкарбонат. За разлику од *m*-крезола који има метил и хидроксилну групу у бензеновом прстену, 3-метоксифенол садржи метокси и хидроксилну групу. У односу на метил групу, присуство метокси групе омогућава лакше генерисање базе, лиат јона. Реакција редукције 3-метоксифенола на катоди од платине врши се по реакцији:



Пошто потенцијал редукције 3-метоксифенола у пропионитрилу и смеси растварача нитрометан/етиленкарбонат није познат у литератури, снимљене су I-E криве под истим условима при којима је вршена титрација киселина (Слике 3.31 и 3.32).



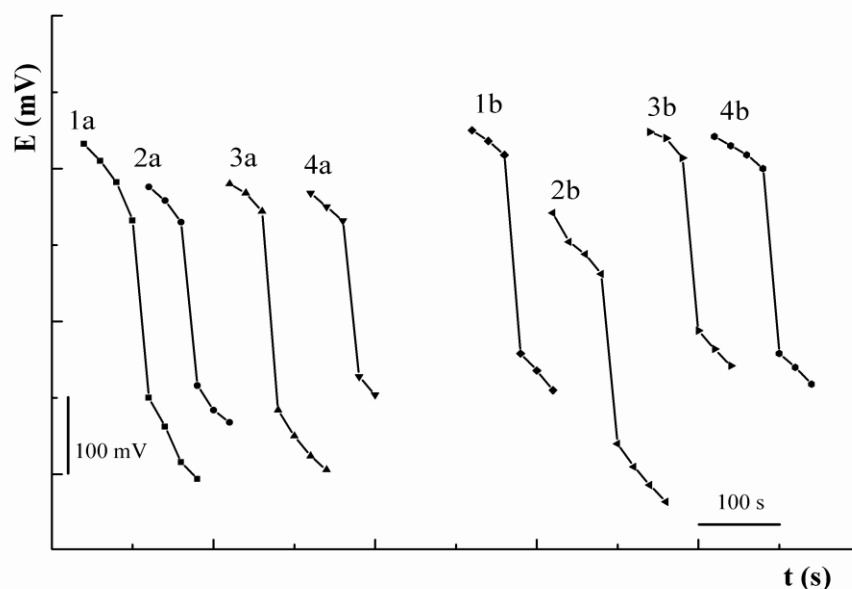
Слика 3.31 Промена катодног потенцијала са густином струје у 0,1 mol L⁻¹ ТЕАР у пропионитрилу: (1) растварач, (2) *p*-толуенсулфонска киселина, (3) трихлор-сирћетна киселина, (4) 5-сулфосалицилна киселина, (5) 3-метоксифенол.



Слика 3.32 Промена катодног потенцијала са густином струје у $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TEAP у смеси растварача нитрометан/етиленкарбонат: (1) 3-метоксифенол, (2) оксална киселина, (3) 5-сулфосалицилна киселина, (4) *p*-толуенсулфонска киселина, (5) растварач.

Са слика се види да је потенцијал редукције 3 метоксифенола позитивнији од потенцијала редукције титрованих киселина, пропионитрила и смеше растварача нитрометан/етиленкарбонат. Током кулометријске титрације на катоди ће се генерисати лиат јони као титрационо средство, без непожељних реакција редукције осталих компоненти у раствору, чиме је испуњен битан услов за примену тог једињења као средства за генерисање титранта. Да би се утврдило да ли генерисање титранта тече квантитативно, титроване су *p*-толуенсулфонска, 5-сулфосалицилна, трихлорсићетна и оксална киселина са потенциометријским одређивањем ЗТТ, применом електродних парова FeS_2 - ZKE и CuFeS_2 - ZKE. Резултати одређивања дати су у табелама 3.11 и 3.12, а кулометријско-потенциометријске криве титрације киселина на слици 3.33.

Резултати показују да редукција 3-метоксифенола тече у границама 98,4 - 101,8% у пропионитрилу и 99,7-101,6% у смеси нитрометан/етиленкарбонат (1:1, v/v) уз добру репродуктивност 3-метоксифенола може применити као деполаризатор за кулометријско генерисање лиат јона у наведеним растварачима.



Слика 3.33 Кулометријско-потенциометријске титрационе криве добијене при неутрализацији (1) *p*-толуенсулфонске киселине, (2) трихлорсирћетне киселине, (3) 5-сулфосалицилне киселине, (4) оксалне киселине лиат јонима насталим редукцијом 3-метоксифенола у смеси растварача нитрометан/етиленкарбонат са потенциометријским одређивањем ЗТТ уз (a) CuFeS_2 и (b) FeS_2 индикаторску электроду.

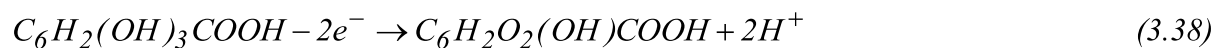
3.3.2 Кулометријско одређивање база у пропионитрилу и бензонитрилу

Поред живе, водоника и деутеријума раствореног у паладијуму и велики број органских једињења анодном оксидацијом даје водоникове јоне. Као анодни деполаризатор при кулометријским титрацијама база, може се користи једињење које се оксидује на потенцијалу негативнијем од потенцијала оксидације употребљеног растварача, титоване базе и индикатора. Оксидација мора бити брза, са квантитативним искоришћењем струје.

Генерисање воденикових јона анодном оксидацијом *o*-дихидроксибензена и естара галне киселине

o-Дихидроксибензен се успешно користио као средство за генерисање H^+ јона при кулометријским титрацијама база у пропиленкарбонату и нитрометану [30, 98, 255]. Вајганд и сарадници [92] су показали да се гална киселина оксидује на

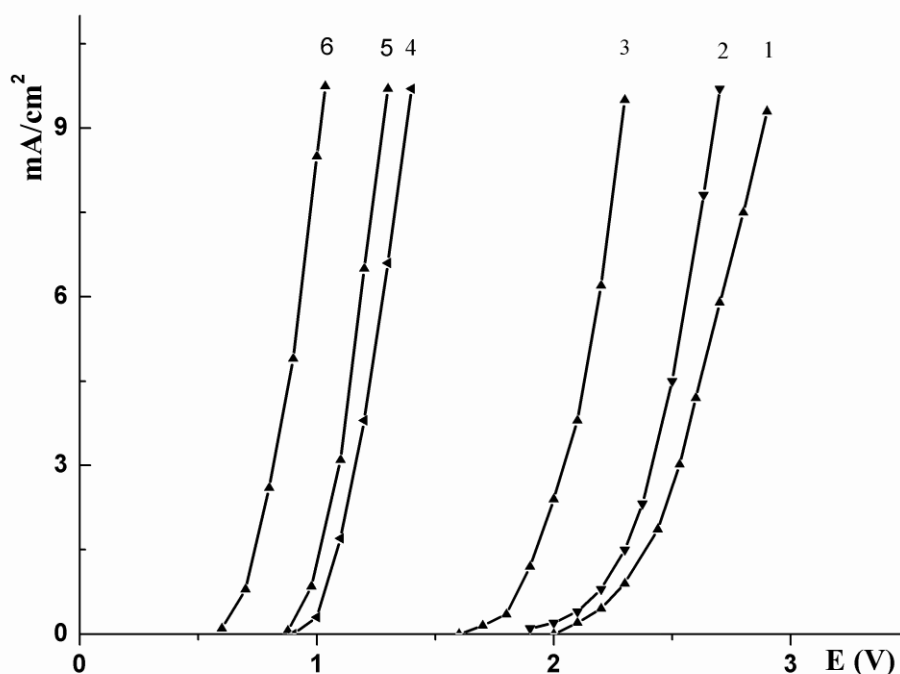
потенцијалу од око 1 V у ацетонитрилу и око 1,2 V у смеси растварача сирћетна киселина/ацетанхидрид. У оба растварача оксидација галне киселине протиче са 100%-тним искоришћењем струје:



Водониковим јонима добијеним оксидацијом неких естара галне киселине одређиване су органске базе различите јачине у сулфолану и нитрометану [30]. Естри галне киселина, галати, поседују мање изражена кисела својства од галне киселине и због тога су погоднији анодни деполаризатори при кулометријским титрацијама база у неводеној средини. Снимањем I-E кривих испитиваних естара утврђено је да се сви галати оксидују на ниским потенцијалима.

Пошто дихидроксibenzen (пирокатехол), етил-, бутил- и октил-галат у пропионитрилу и бензонитрилу нису коришћени за кулометријска одређивања, испитали смо могућност примене наведених једињења за кулометријску титрацију база.

Да би утврдили да ли се пирокатехол и естри галне киселине могу применити као извор H^+ јона у пропионитрилу и бензонитрилу, снимљене су I-E криве под истим условима при којима је вршена титрација (Слика 3.34).



Слика 3.34 Промена анодног потенцијала са густином струје у $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TEAP у пропионитрилу: (1) растварач, (2) колидин, (3) 2,2'-дипиридил, (4) додецил-галат, (5) бутил-галат, (6) пирокатехол.

Са слике се види да се испитивани деполаризатори оксидују на потенцијалима који су у интервалу 0,5 - 0,8 V. Одступање вредности потенцијала оксидације између самих галата зависи од величине и природе супституисане естарске групе (Слика 3.34).

Табела 3.13 Кулометријско-потенциометријска титрација база водониковим јонима добијеним оксидацијом пирокатехола и естара галне киселине, применом FeS₂ индикаторске електроде; I = 5 mA

Растварач	Деполаризатор	Титрована база	Нађено (%)
Пропионитрил	Пирокатехол	Трибутиламин	99,9±0,4
		Колидин	100,1±0,2
		2,2'-дипиридил	99,9±0,2
	Етил-галат	Трибутиламин	99,9±0,3
		Колидин	99,8±0,4
		2,2'-дипиридил	99,9±0,3
	Бутил-галат	Трибутиламин	100,2±0,3
		Колидин	100,1±0,3
		2,2'-дипиридил	100,0±0,2
Додецил-галат	Трибутиламин	99,9±0,7	
	Колидин	100,0±0,6	
	2,2'-дипиридил	100,1±0,3	
Бензонитрил	Пирокатехол	Трибутиламин	100,1±0,3
		Колидин	98,9±0,6
		2,2'-дипиридил	100,0±0,2
	Етил-галат	Трибутиламин	100,0±0,4
		Колидин	100,1±0,4
		2,2'-дипиридил	100,1±0,2

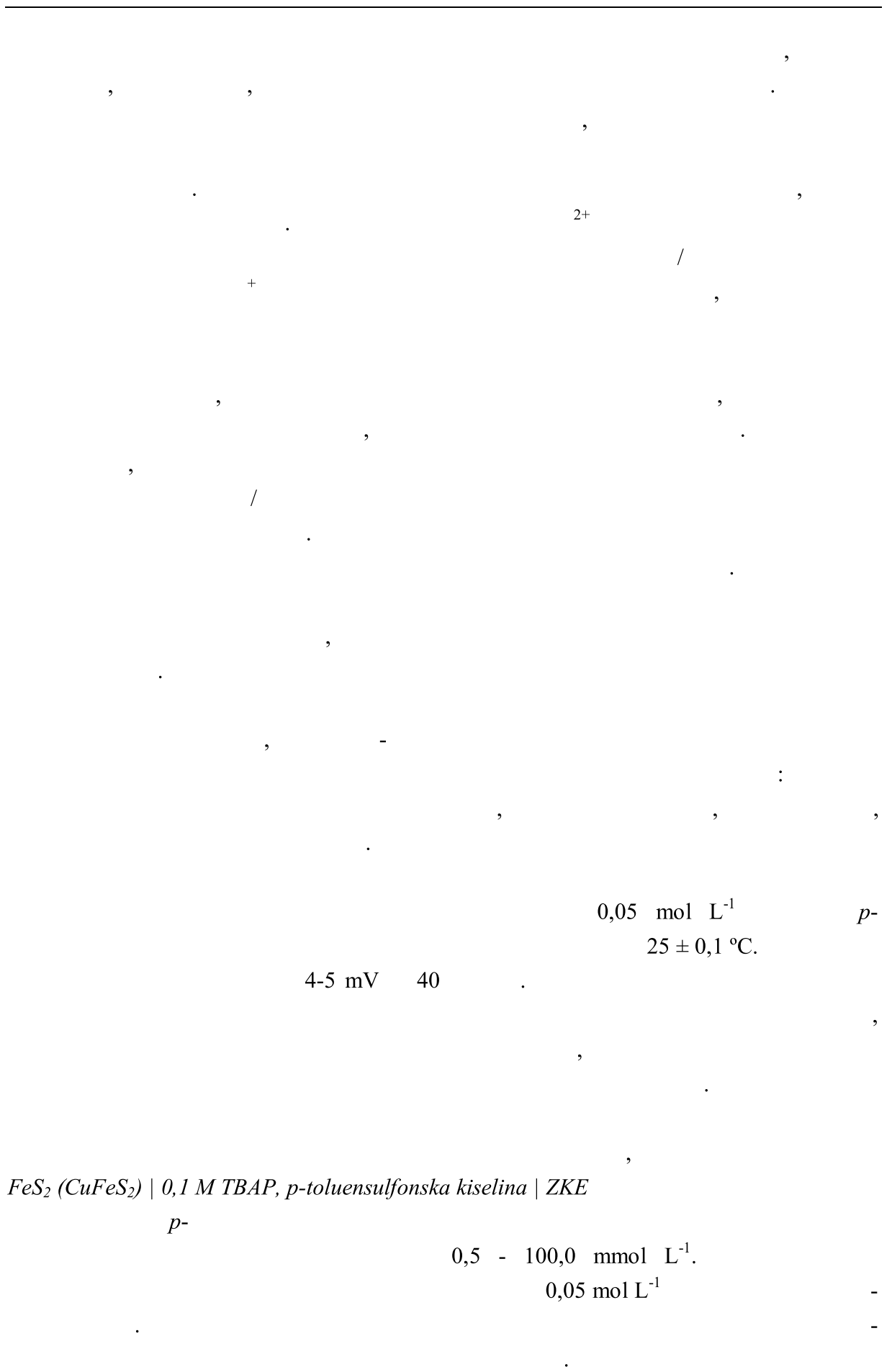
Такође, разлика вредности потенцијала оксидације деполаризатора, титрованих база и растварача је довољно велика, тако да протекла струја потиче само од оксидације деполаризатора, при чему настаје одговарајући хинон и еквивалентна количина водоникових јона по једначинама (3.39) и (3.40):



где су R: етил-, октил- и додецил групе.

Да би се утврдило да ли је оксидација испитиваних једињења квантитативна, генерисаним H^+ јонима титроване су неке органске базе (трибутиламин, колидин и 2,2'-дипиридил) са потенциометријским одређивањем ЗТТ, применом FeS_2 индикаторске електроде (Табела 3.13). Резултати показују да оксидација тече у границама 98,9 - 100,2%, тако да се наведена једињења могу применити као средства за генерисање H^+ јона. За детекцију ЗТТ коришћен је електродни пар FeS_2 - ZKE. Употребом наведеног електродног пара у пропионитрилу на ЗТТ се добијају скокови потенцијала 125 mV/0,3 mL за трибутиламин (концентрације 0,001 mol L⁻¹), 90 mV mV/0,3 mL за колидин (концентрације 0,006 mol L⁻¹) и 60 mV/0,3 mL за 2,2'-дипиридил (концентрације 0,003 mol L⁻¹). Титрацијом истих база у бензонитрилу добијају се скокови потенцијала 100 mV/0,3 mL за трибутиламин (концентрације 0,001 mol L⁻¹), 90 mV/0,3 mL за колидин (концентрације 0,005 mol L⁻¹) и 60 mV/0,3 mL за 2,2'-дипиридил (концентрације 0,001 mol L⁻¹).

Резултати представљени у овом раду представљају наставак истраживања у области кулометријско-потенциометријских одређивања у неводеној средини и у доброј су сагласности са резултатима објављеним у бројним радовима [91-98, 120-123].



FeS₂ (CuFeS₂) | 0,1 M TBAP, p-toluensulfonska kiselina | ZKE

p-

0,5 - 100,0 mmol L⁻¹.

0,05 mol L⁻¹

	56 mV	52 mV
	63 mV	55 mV
	12 s.	
0,1 mol L ⁻¹	, a	0,1 mol L ⁻¹
4. M		pK,
pK _b		
108 mV/0,3 mL	FeS ₂ - ZK ,	
114 mV/0,3 mL	, 84 mV/0,3 mL	
mV/0,3 mL	125 mV/0,3 mL	105
N,N'-	, 124 mV/0,3 mL	110 mV/0,3 mL
		(60 mV/0,3 mL FeS ₂
58 mV/0,3 mL	CuFeS ₂	mg.
		□
		-
		p-
	p-	
0,5 - 100,0 mmol L ⁻¹ .		
48 mV		/
PbS		
p-		61 mV

65 mV

α -
N,N'-

β -

0,1 mol L⁻¹

0,1 mol L⁻¹

HClO₄

()

pK_b

pK

2S

Cu₂S

55

mV

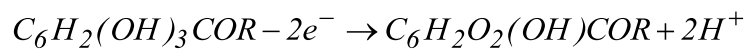
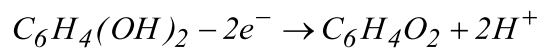
CuS Cu₂S

FeS₂, CuFeS₂ PbS

2

V/0,3 mL).

- ZK CuFeS₂ - ZK , FeS₂



I-
0,5 - 0,8 V.
H⁺
(, 2,2'-).
FeS₂
125 mV/0,3 mL , 90 mV/0,3 mL
60 mV/0,3 mL 2,2' j e
: 100 mV/0,3 mL, 90 mV/0,3 mL
2,2'- 60 mV/0,3 mL. M FeS₂
. P
2 -
5 mg, 0,7%.

/ . ,
.
, .
, .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A.P. Kreshkov, *Analitičeskaja khimija nevodnikh rasvorakh*, Moskva, Himija (1982).
- [2] K.K. Kundu, *J. Chem. Soc.* 3 (1972) 381.
- [3] E.M. Etingova, *Kandid. dis. MHTI* (1975).
- [4] G. Baughmann, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3844.
- [5] B. Gutbezahl, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 565.
- [6] J.C. Halle, R. Gaboriand, R. Schaal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 6 (1969) 1851.
- [7] A.P. Kreshkov, A.N. Jarovanko, E.M. Etingova, *ŽFH* 11 (1974) 2778.
- [8] G.R. Svoboda, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1638.
- [9] K. Linek, Č. Peciar, *Chem. Zvesti.* 16 (1962) 692.
- [10] A.P. Kreshkov, L.N. Bikova, I.D. Pevzner, *ŽOH* 35 (1962) 1332.
- [11] A.P. Kreshkov, L.N. Bikova, I.D. Pevzner, *DAN* 150 (1963) 99.
- [12] A.P. Kreshkov, L.N. Bikova, I.D. Pevzner, *Avt. Svid. SSSR* 21/1 (1963) 161770.
- [13] A.P. Kreshkov, L.N. Bikova, I.D. Pevzner, *ŽAH* 19 (1964) 890.
- [14] J.F. Coetzee, G.R. Padmanabhan, G.P. Gunningham, *Talanta* 11 (1964) 93.
- [15] I. Deneš, *Titrovanie v nevodnikh rastvorakh*, Mir (1971) 33.
- [16] C.A. Streuli, *Anal. Chem.* 28 (1956) 130.
- [17] J.P. Billon, *J. Electroanal. Chem.* 1 (1960) 486.
- [18] I. Deneš, *Titrovanie v nevodnikh rastvorakh*, Mir (1971) 415.
- [19] J. Kucharsky, L. Šafarik, *Titrations in Non-Aqueous Solvents*, Netherlands (1965) 286.
- [20] W. Huber, *Methoden der Analyse in der Chemie*, Frankfurt (1964) 256.
- [21] J.S. Fritz, *Anal. Chem.* 25 (1953) 407.
- [22] A.P. Kreshkov, N.Š. Aldarova, G.V. Turovceva, *DAN SSSR* (1966) 169.
- [23] A.P. Kreshkov, *Zh. Analit. Khim.* 25 (1970) 1392.
- [24] V.J. Vajgand, T.J. Pastor, R.P. Mihajlović, *A Conferentie Nationale de Chimie Analitica* Brasov, Romania 1 (1971) 45.
- [25] V.J. Vajgand, R.P. Mihajlović, M.M. Rakočević, *Glasnik Hem. Društva, Beograd* 37 (1972) 269.
- [26] A. Schmidt, I. Noak, *Z. Anorg. Algem. Chem.* 296 (1958) 263.
- [27] V.J. Vajgand, R.P. Mihajlović, *Talanta* 16 (1969) 1311.

- [28] R.P. Mihajlović, *Doktorska disertacija*, Beograd (1978).
- [29] Z. Simić, *Magistarski rad*, Kragujevac (1991).
- [30] R.P. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić, *Anal. Chim. Acta* 265 (1992) 35.
- [31] R. Mihajlović, V. Vajgand, Z. Simić, *Bull. Chem. Technol. Macedonia* 7 (1989) 103.
- [32] Z. Stanić, T. Dimić, Z. Simić, Lj. Jakšić, S. Girousi, *Polyhedron* 30 (2011) 702.
- [33] R. Mihajlović, Z. Simić, Lj. Mihajlović, M. Vukićević, *Talanta* 43 (1996) 2131.
- [34] R. Mihajlović, Z. Simić, Lj. Mihajlović, A. Jokić, M. Vukašinović, N. Rakićević, *Anal. Chim. Acta* 318 (1996) 287.
- [35] G. Cauquis, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 302 (1965).
- [36] C.A. Streuli, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1652.
- [37] B.A. Koroljev, B.I. Stepanov, *Himija i him. tehnologija* T11 (1968) 1193.
- [38] L.N. Švecova, *Kand. dis.* MHTI (1972).
- [39] W. Huber, *Angew. Chem.* 72 (1960) 865.
- [40] L.G. Chatten, M. Pernarovski, L. Levi, *J. Am. Pharm. Assoc.* 44 (1955) 332.
- [41] T.U. Urisbaev, A.V. Šćelkunov, S.I. Petrov, *Zh. Analit. Khim.* T33, 11 (1978) 2235.
- [42] H. Van Loy, L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3872.
- [43] L.C. Smith, L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 23.
- [44] J.S. Fritz, M.O. Fulda, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1837.
- [45] C.A. Streuli, *Anal. Chem.* 27 (1955) 1827.
- [46] L.L. Ciaccio, S.R. Missan, W.H. McMillan, T.C. Grenfell, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1670.
- [47] E. Cassasas, F.G. Montelongo, *An. Quim.* 67 (1971) 259.
- [48] E.A. Emelin, G.P. Svistunova, J.A. Karfin, *Zav. lab.* 27 (1961) 283.
- [49] S.I. Tobishima, A. Yamaji, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 267.
- [50] R.P. Seward, E.C. Vieira, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 127.
- [51] M. Arakawa, J. Yamaki, *J. Power Sources* 54 (1995) 250.
- [52] R.A. Samant, V.S. Ijeri, A.K. Srivastava, *J. Electroanal. Chem.* 534 (2002) 115.
- [53] A.K. Srivastava, R.A. Samant, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 29.
- [54] D. Antonini, L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, *J. Electroanal. Chem.* 503 (2001) 153.
- [55] L. Werblan, A. Balkowska, S. Warycha, P. Romiszowski W.D. Cai, *J. Electroanal. Chem.* 374 (1994) 141.
- [56] A.P. Kreshkov, *Talanta* 17 (1970) 1029.
- [57] M. Galus, S. Glab, G. Grekulak, A. Hulanicki, *Talanta* 26 (1979) 169.
- [58] P. Zikolov, A. Astrug, O. Budevski, *Talanta* 22 (1975) 511.
- [59] A.P. Kreshkov, *Zh. Analit. Khim.* 26 (1971) 2456.
- [60] A.P. Kreshkov, *Zh. Analit. Khim.* 30 (1975) 1805.
- [61] L.E. Hummelstedt, D.N. Hume, *Anal. Chem.* 32 (1960) 1792.
- [62] M.I. Fauth, M. Frandsen, B.R. Havlik, *Anal. Chem.* 36 (1964) 380.

- [63] L.N. Bikova, N.A. Kazarjan, *AN SSSR* 13 (1963) 309.
- [64] A.P. Kreshkov, L.N. Bikova, N.A. Kazaryan, *Zh. Prikl. Khim.* 35 (1962) 1575.
- [65] K. Burger, E. Schulek, *Talanta* 4 (1960) 120.
- [66] A.P. Kreshkov, J.J. Mihajlenko, L.A. Tumovski, *Zh. Analit. Khim.* 19 (1964) 1293.
- [67] V.K. Kondratov, N.D. Rusjanova, V.G. Kokšarov, G.F. Beljaeva, *Zh. Analit. Khim.* 20 (1965) 1255.
- [68] A.P. Kreshkov, A.N. Jarovenko, I.J. Zelmanova, *Zav. Lab.* 29 (1963) 295.
- [69] S.K. Sinha, R.M. Kulkarni, K.R.K. Rao, *Anal. Chem.* 36 (1964) 894.
- [70] A.P. Kreshkov, L.N. Bikova, M.S. Rusanova, N.A. Kazaryan, *Zav. Lab.* 28 (1962) 11.
- [71] A.P. Kreshkov, L.N. Bikova, N.T. Smolova, *Zh. Analit. Khim.* 19 (1964) 156.
- [72] A.P. Kreshkov, L.N. Bikova, N.A. Kazaryan, *Zh. Analit. Khim.* 16 (1961) 129.
- [73] A.P. Kreshkov, V.A. Drozdov, S.I. Petrov, *MHTI* 32 (1961) 318.
- [74] L.R. Leake, G.F. Reynolds, *Talanta* 9 (1962) 413.
- [75] E.A. Emelin, N.F. Smislova, *Zav. Lab.* 31 (1965) 421.
- [76] V.K. Kondratov, N.D. Rusjanova, V.G. Koksharov, G.F. Beljaeva, *Zh. Analit. Khim.* 20 (1965) 1255.
- [77] G.A. Harlow, C.M. Noble, G.E.A. Wyld, *Anal. Chem.* 28 (1956) 787.
- [78] A.I. Mališev, *Zav. Lab.* 8 (1962) 927.
- [79] A.P. Kreshkov, A.N. Jarovanko, V.N. Nevskaja, *Him. v sel. hoz.* N4 19 (1965).
- [80] E.A. Emelin, G.P. Svistunova, *Zh. Analit. Khim.* 20 (1965) 1010.
- [81] J.L. Haldina, A.I. Talvik, V.A. Palm, *DAN SSSR* 126 (1959) 119.
- [82] J.L. Haldina, V.A. Palm, *DAN SSSR* 135 (1960) 667.
- [83] L.N. Bikova, A.P. Kreshkov, N.A. Kazaryan, D.I. Pevzner, *Uspehi himiji* T 374 (1968) 677.
- [84] L.N. Bikova, C.T. Raševskaja, N.A. Kazarjan, E.S. Rubcova, *Zav. Lab.* 31 (1965) 415.
- [85] G.M. Galperin, A.P. Kreshkov, V.V. Teplova, A.A. Sulpovar, C.E. Serjanova, N.P. Janduganova, *Zh. Analit. Khim.* 32 (1987) 56.
- [86] S.J. Fritz, R.T. Keen, *Anal. Chem.* 25 (1953) 179.
- [87] W. Meng-liang, W. Chang-yi, *Anal. Chim. Acta* 198 (1987) 325.
- [88] J.S. Fritz, C.A. Burgett, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1673.
- [89] Z. Szebelledy, Z. Somogyi, *Z. Anal. Chem.* 313 (1938) 112.
- [90] R.B. Hanselman, C.A. Streuli, *Anal. Chim. Acta* 28 (1956) 916.
- [91] V.J. Vajgand, R.P. Mihajlović, *Anal. Chim. Acta* 152 (1983) 275.
- [92] V.J. Vajgand, R.P. Mihajlović, M.S. Manetović, *Glasnik Hem. Društva, Beograd* 49 (1984) 621.
- [93] R.P. Mihajlović, V. Vajgand, M. Manetović, *J. Serb. Chem. Soc.* 56 (1991) 541.
- [94] R. Džudović, *Doktorska disertacija*, Beograd (1994).
- [95] V.J. Vajgand, R.P. Mihajlović, R.M. Džudović, *Talanta* 36 (1989) 1154.
- [96] R. Mihajlović, R. Džudović, V. Vajgand, *J. Serb. Chem. Soc.* 59 (1994) 323.

- [97] R.P. Mihajlović, R.M. Džudović, V.J. Vajgand, *Talanta* 40 (1993) 649.
- [98] Lj. Jakšić, *Doktorska disertacija*, Beograd (1991).
- [99] J. Doskočil, *Collection Chechoslov. Chem. Commun.* 15 (1950) 599.
- [100] T. Pastor, *Doktorska disertacija*, Beograd (1969).
- [101] E.M. Scobets, Atamanenko, *Zavodskaya lab.* 11 (1949) 1291.
- [102] W.B. Mather, F.C. Anson, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1634.
- [103] W.B. Mather, F.C. Anson, *Anal. Chim. Acta* 21 (1959) 468.
- [104] V. Vajgand, R. Mihajlović, Lj. Mihajlović, V. Joksimović, *Anal. Chim. Acta* 212 (1988) 73.
- [105] J. Vedel, B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.* 1 (1960) 241.
- [106] M. Bos, E.A.M.F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta* 72 (1974) 169.
- [107] R.P. Mihajlović, Lj.V. Mihajlović, V.J. Vajgand, Lj.N. Jakšić, *Talanta* 36 (1989) 1135.
- [108] R.P. Mihajlović, Lj.N. Jakšić, V.J. Vajgand, *Talanta* 39 (1992) 1587.
- [109] S.W. Feldberg, C.E. Bricker, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1852.
- [110] V. Vajgand, T. Pastor, T. Todorovski, F. Gaal, M. Todorović, *Proc of the Analytical Chemical Conference Budapest 1* (1966) 152.
- [111] T. Pastor, *Glasnik Hem. Društva, Beograd* 47 (1982) 153.
- [112] V.J. Vajgand, T.J. Pastor, L.J. Bjelica, *Microchim. Acta* 63 (1975) 485.
- [113] V.J. Vajgand, T.J. Pastor, L.J. Bjelica, *Glasnik Hem. Društva, Beograd* 39 (1974) 629.
- [114] F. Gaal, L. Bjelica, *Chem. Anal.* 21 (1976) 227.
- [115] M.S. Jovanović, B.D. Vučurović, E. Božo, *Z. Anal. Chem.* 285 (1977) 261.
- [116] W.N. Carson, R. Ko, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1019.
- [117] G. Johansson, *Talanta* 11 (1964) 789.
- [118] B. Metters, B.G. Cooksey, J.M. Ottaway, *Talanta* 19 (1972) 1605.
- [119] M. Kucera, K. Novak, *Chem. Prumysl.* 21 (1971) 27.
- [120] M. Bos, E.A.M.F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta* 72 (1974) 345.
- [121] M. Bos, S.T. Ijpma, E.A.M.F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta* 83 (1976) 39.
- [122] C.A. Streuli, J.J. Cincinota, D.L. Maricle, K.K. Mead, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1371.
- [123] C.E. Champion, D.G. Bush, *Anal. Chem.* 45 (1973) 640.
- [124] D.C. White, *Talanta* 10 (1963) 727.
- [125] D.C. White, *Talanta* 13 (1966) 1303.
- [126] H.J. Boniface and R.H. Jeniks, *Analyst* 96 (1971) 37.
- [127] R.T. Iwamoto, *Anal. Chim. Acta* 19 (1958) 272.
- [128] B.P. Nikolski, E.A. Materova, *Ionoselektivnie elektrodi*, Himia (1980) 9.
- [129] P.B. Taylor, *J. Phys. Chem.* 31 (1927) 1478.
- [130] G. Scatschard, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2883.
- [131] E. Pungor and K. Toth, *Analyst* 95 (1970) 625.
- [132] B. Pizzini, G. Bianchi, *La Chimica E L'Industria* 54 (1972) 223.

- [133] E. Pungor, K. Toth, *Pure Appl. Chem.* 34 (1973) 105.
- [134] S.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Selective Ion Sensitive Electrodes*, Merrow, Watford (1971) 82.
- [135] A. Sher, R. Solomon, K. Lee, M.W. Myller, *Phys. Rev.* 144 (1966) 593.
- [136] J.W. Ross, *Ion selective electrodes*, Washington, D.C. (1969) 57.
- [137] M. Sato, *Electrochim. Acta* 11 (1966) 361.
- [138] R.P. Buck, V.R. Shepard, *Anal. Chem.* 46 (1974) 2097.
- [139] W.E. Morf, G. Kahr, W. Simon, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1538.
- [140] T. Sokalski, A. Ceresa, M. Fibbioli, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1210.
- [141] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1987) 11347.
- [142] W. Qin, T. Zwickl, E. Pretsch, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3236.
- [143] A. Ceresa, T. Sokalski, E. Pretsch, *J. Electroanal. Chem.* 501 (2001) 70.
- [144] T. Vigassy, R.E Gyurcsanyi, E. Pretsch, *Electroanal.* 15 (2003) 1270.
- [145] E. Lindner, R.E. Gyurcsanyi, R.P. Buck, *Electroanal.* 11 (1999) 695.
- [146] E.H. Hansen, C.G. Laam, J. Ružička, *Anal. Chim. Acta* 59 (1972) 403.
- [147] J. Vesely, O.J. Jensen, B. Nicolaisen, *Anal. Chim. Acta* 62 (1972) 1.
- [148] E. Pergel, R.E. Gyurcsanyi, K. Toth, E. Lindner, *Anal. Chem.* 73 (2001) 4249.
- [149] P.L. Bailey, *Analysis with Ion-selective Electrodes*, Heyden, London (1978) 101.
- [150] B. Fleet, T.H. Ryan, M.J.D. Brand, *Anal. Chem.* 46 (1974) 12.
- [151] K. Srinivasan, G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.* 40 (1968) 509.
- [152] B.P. Nicolsky, *Zh. Fiz. Khim.* 10 (1937) 495.
- [153] G. Eisenman, *Glass electrodes for hydrogen and other cations*, New York (1967).
- [154] J. Ružička, C.G. Lamm, *Anal. Chim. Acta* 54 (1971) 1.
- [155] E.H. Hansen, J. Ružička, *Anal. Chim. Acta* 72 (1974) 365.
- [156] M.B. Rajković, *Doktorska disertacija*, Beograd (1986).
- [157] J. Fligier, M. Gratzl, G. Nagy, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta* 134 (1982) 263.
- [158] T.M. Hseu, G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1661.
- [159] R. Bock, H.J. Puff, Z. Fresenius, *Z. Anal. Chem.* 240 (1968) 381.
- [160] A. Campiglio, *Mikrochim. Acta* 82 (1984) 29.
- [161] G. Piccardi, R. Udisti, and P.C. Legitimo, *Mikrochim. Acta* 99 (1989) 7.
- [162] K.E.R. England, J.M. Charnock, R.A.D. Pattrik, D.J. Vaughan, *Mineral Mag.* 63 (1999) 559.
- [163] G.H. Kelsall, Q. Jin, D.J. Vaughan, K.E.R England, N.P. Brandon, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 116.
- [164] E.C. Todd, D.M. Sherman, J.A. Purton, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 881.
- [165] J.D. Rimstid, D.J. Vaughan, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 873.
- [166] M.A. Mc-Kibben, H.L. Barnes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 (1986) 1509.

- [167] A.G. Schaufuss, H.W. Nesbitt, I. Kartio, K. Laajalehtio, G.M. Bancroft, R. Szargan, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 96 (1998) 69.
- [168] I.V. Chernyoshova, *J. Electroanal. Chem.* 558 (2003) 83.
- [169] V.P. Evangelou, A.K. Seta, A. Holt, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2084.
- [170] F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal* Wiley (1967).
- [171] F. Habashi, *Chalcopyrite: its chemistry and metallurgy*, Mc Graw-Hill Inc., New York (1978) 165.
- [172] L. Pikna, L. Lux and T. Grygar, *Chem. Pap.* 60 (2006) 293.
- [173] R.P. Hackl, D.B. Dreisinger, E. Peters, J.A. King, *Hydrometallurgy* 39 (1995) 25.
- [174] B.P. Gantayat, P.C. Rath, R.K. Paramguru, S.B. Rao, *Metallurgical and Materials Transactions B* 31 (2000) 55.
- [175] N.B. Devi, M. Madhuchanda, K.S. Rao, P.C. Rath, R.K. Paramguru, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 57.
- [176] Z.Y. Lu, M.I. Jeffrey, F. Lawson, *Hydrometallurgy* 56 (2000) 145.
- [177] A.J. Parker, R.L. Paul, G.P. Power, *J. Electroanal. Chem.* 118 (1981) 305.
- [178] Q. Yin, D.J. Vaughan, K.E.R. England, G.H. Kelsall, N.P. Brandon, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2945.
- [179] J.G. Shapter, M.H. Brooker, W.M. Skinner, *J. Mineral. Proc.* 60 (2000) 199.
- [180] S.W. Goh, A.N. Buckley, R.N. Lamb, *Miner. Eng.* 19 (2006) 204.
- [181] F.D. Benedetto, M. Borgheresi, A. Caneschi, G. Chastanet, C. Cipriani, D. Gatteschi, G. Pratesi, M. Romanelli, R. Sessoli, *Eur. J. Mineral.* 18 (2006) 283.
- [182] C. Wu, S.H. Yu and M. Antonietti, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3599.
- [183] J.P. Gramp, K. Sasaki, J.M. Bigham, O.V. Karnachuck, O.H. Tuovinen, *Geomicrobiol. J.* 23 (2006) 613.
- [184] M.M. Antonijević, R.P. Mihajlović, B.V. Vukanović, S. Jovanović, *Analysis* 25 (1997) 152.
- [185] R.P. Mihajlović, Z.D. Stanić, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 558.
- [186] Z. Stanić, *Doktorska disertacija*, Kragujevac (2006).
- [187] R.Q. Yu, Z.R. Zhang, G.L. Shen, *Sens. Actuat. B-Chem.* 65 (2000) 150.
- [188] S.S. Huang, X.H. Song, H.G. Lin, R.Q. Yu, *Microchim. Acta* 107 (1992) 27.
- [189] R. Yuan, Y.Q. Chai, G.L. Chen, R.Q. Yu, *Talanta* 40 (1993) 1255.
- [190] D. Ammann, F. Lanter, R.A. Steiner, P. Schulthess, Y. Shijo, W. Simon, *Anal. Chem.* 53 (1981) 2267.
- [191] W.S. Han, M.Y. Park, K.C. Chung, D.H. Cho, T.K. Hong, *Electroanalysis* 13 (2001) 955.
- [192] E.J. Greenhow, B.F. Al-Mudarris, *Talanta* 22 (1975) 417.
- [193] J. Doležal, K. Štulík, *J. Electroanal. Chem.* 17 (1968) 87.
- [194] S. Shahine, M.S. El-Basiouny, *J. Electroanal. Chem.* 108 (1980) 271.

- [195] M.A.B. Gomes, L.O.S. Bulhões, *J. Electroanal. Chem.* 165 (1984) 289.
- [196] S. Park, H. Boo, Y. Kim, J.H. Han, H.C. Kim, T.D. Chung, *Anal. Chem.* 77 (2005) 7695.
- [197] W. Olthuis, J.G. Bomer, P. Bergveld, M. Bos, W.E. Van der Linden, *Sens. Actuat. B-Chem.* 5 (1991) 47.
- [198] R.E.F. Einerhand, W.H.M. Visscher, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta* 34 (1989) 345.
- [199] G. Edwall, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 595.
- [200] C. Efron, M. Ariel, *Anal. Chim. Acta* 108 (1979) 395.
- [201] K. Nomura, Y. Ujihira, *Anal. Sci.* 3 (1987) 125.
- [202] P. Van Houdt, Z. Lewandowski and B. Little, *Biotechnol. Bioen.* 40 (1992) 601.
- [203] K. Izutsu, H. Yamamoto, *Anal. Sci.* 12 (1996) 905.
- [204] S.A.M. Marzouk, *Anal. Chem.* 75 (2003) 1258.
- [205] A.S. Fouda, *J. Electroanal. Chem.* 110 (1980) 357.
- [206] P. Shuk, K.V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* 86 (1996) 1115.
- [207] A.C. Lima, A.A. Jesus, M.A. Tenan, A.F.S. Silva, A.F. Oliveira, *Talanta* 66 (2005) 225.
- [208] L. Qingwen, L. Guoan, S. Youqin, *Anal. Chim. Acta* 409 (2000) 137.
- [209] M.F.S. Teixeira, L.A. Ramos, E.A. Neves, E.T.G. Cavalheiro, *J. Anal. Chem.* 57 (2001) 826.
- [210] M.F.S. Teixeira, C.C.S. Cavalheiro, L.A. Ramos, E.A. Neves, *Appl. Clay Sci.* 23 (2003) 323.
- [211] K. Izutsu, T. Nakamura, T. Arai, M. Ohmaki, *Electroanalysis* 7 (1995) 884.
- [212] K. Izutsu, M. Ohmaki, *Talanta* 43 (1996) 643.
- [213] M.H. Pournaghi-Azar, J. Ordoukhanian, *Talanta* 41 (1994) 611.
- [214] W.E. Van der Linden, J.W. Dieker, *Anal. Chim. Acta* 119 (1980) 1.
- [215] G.W. Warren, M.E. Wadsworth, S.M. El-Raghy, *Metall Trans B: Process Metall* 13B (1982) 571.
- [216] G.L. Pashkov, E.V. Mikhlina, A.G. Kholmogorov, Y.L. Mikhlin, *Hydrometallurgy* 63 (2002) 171.
- [217] E.J. Greenhow, B.F. Al-Mudarris, *Talanta* 22 (1975) 417.
- [218] V. Vajgand, T. Pastor, *Glasnik Hem. Društva*, Beograd 28 (1963) 1.
- [219] E. Beyer, *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoder, Chap. III, Fachbuchverlag*, Leipzig (1956).
- [220] M.S. Jovanović, R.B. Babić, *Glasnik Hem. Društva*, Beograd 29 (1964) 11.
- [221] C.C. Liu, D.B. Boichichio, P.A. Overmyer, M.R. Neumann, *Science* 11 (1980) 207.
- [222] M.F.S. Teixeira, L.A. Ramos, E.A. Neves, E.T.G. Cavalheiro, *Port. Electrochim. Acta* 20 (2002) 139.

- [223] M.M. Antonijević, A. Stamenković, G.D. Bogdanović, S.M. Šerbula, S.M. Milić, *Zaštita Materijala* 48 (2007) 19.
- [224] Lj. Mihajlović, S. Nikolić-Mandić, B. Vukanović, R. Mihajlović, *Anal. Sci.* 25 (2009) 437.
- [225] Lj.V. Mihajlović, S.D. Nikolić-Mandić, B.V. Vukanović, R.P. Mihajlović, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 900.
- [226] Lj.V. Mihajlović, S.D. Nikolić-Mandić, B.V. Vukanović, R.P. Mihajlović, *J. Solid State Electr.* 13 (2009) 895.
- [227] A.N. Buckley, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 370 (1994) 295.
- [228] I.J. Kartio, K. Laajalehto, E.J. Suoninen, A.N. Buckley, R. Woods, *Colloid. Surf.* 133 (1989) 303.
- [229] D. Schuman, *New J. Chem.* 17 (1993) 551.
- [230] E. Ndzebet, D. Schuhmann, P. Vanel, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 745.
- [231] T. Pauporte, D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.* 385 (1995) 9.
- [232] R.L. Paul, M.J. Nicol, J.W. Diggle, A.P. Saunders, *Electrochim. Acta* 23 (1979) 625.
- [233] Ž. Živković, N. Štrbac, D. Živković, V. Velikovski, I. Mihajlović, *J. Therm. Anal. Calorim.* 79 (2005) 715.
- [234] Y.L. Mikhlin, Y.V. Tomashevich, I.P. Asanov, A.V. Okotrub, V.A. Varnek, D.V. Vyalikh, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 395.
- [235] M.K. Amini, J.H. Khorasani, S.S. Khaloo, S. Tangestaninejad, *Anal. Biochem.* 320 (2003) 32.
- [236] J. Saurina, S. Hernandez-Cassou, S. Alegret, E. Fabregas, *Biosens. Bioelectron.* 14 (1999) 67.
- [237] P.M.P. Eller, J.A. Caruso, *Anal. Lett.* 4 (1971) 13.
- [238] H.A.A. Medien, *Spectrochim. Acta A* 52 (1996) 1679.
- [239] A. Martinovic, N. Radic, *Anal. Lett.* 40 (2007) 2851.
- [240] S.S.M. Hassan, A.F. El-Baz, H.S.M. Abd-Rabboh, *Anal. Chim. Acta* 602 (2007) 108.
- [241] R. Koncki, I. Walcerz, F. Ruckruh, S. Glab, *Anal. Chim. Acta* 333 (1996) 215.
- [242] D. Nematollahi, M. Hesari, *Microchem. J.* 70 (2001) 7.
- [243] L.B. Sonnenberg, J.D. Johnson, R.F. Christman, *Aquatic Humic Substances-Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, I.H. Suffet, O. MacCarthy (Eds.), *Am. Chem. Soc.*, Washington (1998).
- [244] F.J. Göbbels, W. Püttman, *Water Res.* 31 (1997) 1609.
- [245] E.A. Ghabbour, G. Davis (Eds.), *Humic Substances: Molecular Details and Applications in Land and Water Conservation*, Taylor & Francis, New York (2005).
- [246] G. Palladino, D. Ferri, C. Manfredi, E. Vasca, *Anal. Chim. Acta* 582 (2007) 164.
- [247] J. M. Fernandez, C. Plaza, N. Senesi, A. Polo, *Chemosphere* 69 (2007) 630.

-
- [248] S. Bratskaya, A. Golikov, T. Lutsenko, O. Nesterova, V. Dudarchik, *Chemosphere* 73 (2008) 557.
- [249] M.M. Yee, T. Miyajima, T. Takisawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 347 (2009) 128.
- [250] V.J. Vajgand, F.F. Gaal, S.S. Brusin, *Talanta* 17 (1970) 415.
- [251] J.S. Fritz, F.E. Gainer, *Talanta* 15 (1968) 939.
- [252] C. Cotman, W. Shreiner, J. Hickey, T. Williams, *Talanta* 12 (1965) 17.
- [253] M.S. Jovanović, B.D. Vučurović, *Z. Anal. Chem.* 268 (1973) 117.
- [254] A.O. Lindberg, A. Cedergren, *Anal. Chim. Acta* 96 (1978) 327.
- [255] Lj.N. Jakšić, R.M. Džudović, R.P. Mihajlović, Z.D. Stanić, *J. Serb. Chem. Soc.* 65 (2000) 585.

БИОГРАФИЈА

Мр Зоран Симић рођен је 28.04.1959. године у Богалинцу, општина Рековац. Осмогодишњу школу и гимназију завршио је у Крагујевцу. Школске 1978/79. године уписао је Природно-математички факултету у Крагујевцу, одсек хемија. Дипломирао је 1982. године, а 1984. године запослио се у Фабрици за производњу гуме „Крагуј” у Баточини.

За асистента приправника на Институту за хемију Природно-математичког факултета у Крагујевцу изабран је 1987. године, а за асистента 1991. године, на којој се дужности и сада налази. Магистарски рад под називом *“Кулометријско-потенциометријско одређивање база у нитрилима, нитрометану и сулфолану”* одбранио је 1991. године.

Као асистент ангажован је на реализацији вежби из предмета: Квалитативна хемијска анализа, Квантитативна хемијска анализа, Инструментална аналитичка хемија и Хемија животне средине.

ПРИЛОГ

СПИСАК НАУЧНИХ РАДОВА

Резултати истраживања, приказани у оквиру ове докторске дисертације, објављени су у следећим радовима:

- 1. M. Antonijević, Z. Simić, Z. Petrović**
Natural Sulphide Minerals as Sensors for Determination of Total Acidity of Humic and Fulvic Acids
Sensor Letters 7 (2009) 523.
- 2. Z. Simić, Z. Stanić, M. Antonijević**
Use of Sulphide Minerals as Electrode Sensor for Acid-Base Potentiometric Titrations in Non-Aqueous Solvents and Their Application for the Determination of Certain Biologically Active Substances
Sensor Letters 8 (2010) 784.
- 3. Z. Simić, Z. Stanić, M. Antonijević**
Application of Pyrite and Chalcopyrite Electrodes for the Acid-Base Determinations in Nitriles
J. Braz. Chem. Soc. 4 (2011) 709.

Natural Sulphide Minerals as Sensors for Determination of Total Acidity of Humic and Fulvic Acids

M. M. Antonijevic^{1,*}, Z. Simic², and Z. Petrovic²

¹Technical Faculty of Bor, University of Belgrade, P.O. Box 50, 19210 Bor, Serbia

²Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Kragujevac, Serbia

(Received: 3 February 2009. Accepted: 29 April 2009)

For the purpose of this paper the following natural minerals: pyrite (FeS_2), chalcopyrite (CuFeS_2), galena (PbS), covellite (CuS) and chalcocite (Cu_2S), were used as the indicator electrode for coulometric–potentiometric and potentiometric titrations of complex natural acid–base systems. These results were compared with those obtained by using of glass indicator electrode. The acidity of humic acid macromolecules was determined by combined coulometric–potentiometric method in alkaline solution which contained the sample of the substance that was being tested. Hydrogen ions generated by anode oxidation of hydrogen dissolved in palladium, while for the purpose of determining acidity of fulvic acids either in water and non-water environment (methanol, ethanol, acetone) tetraethylammonium hydroxide solution in methanol was used.

Keywords: Sulphide Mineral, Sensor, Humic Acids, Fulvic Acids, Coulometry, Potentiometry.

1. INTRODUCTION

Humic substances are complex polymers which have tree-dimensional network structure of changeable composition which can differ from one site to another. Humic substances can be divided into 3 main groups: fulvic acids, humic acids and humin. Fulvic acids have the smallest molecular weight—approximately 1000 Daltons, molecular weight of humic acids is approximately 3000 Daltons and finally the humin alone contains the polymers of molecular weight which goes up to several hundred thousand Daltons. The ratio of humin, humic and fulvic acids quantities depends on the soil type, climate, plant cover etc. Physical and physico-chemical properties of humic materials depend on its age and they are prone to change over time. High content of this complex substances in soil is desired, because of their responsibility for soil fertility, soil protection from degradation and contamination.

According to Felbeck¹ the change in the plant material structure causes the surface bondage between those parts of the plant tissues that are resistant to microbiological degradation with soil. During the first phase of humification, the molecules of the humic acids that have high

molecular weights are formed, which, again, gradually degrade to fulvic acids and eventually to carbon dioxide and water. By performing decomposition of the plant material, microorganisms synthesize phenols and amino acids and excrete them into the surrounding environment where due to the reaction with oxygen from the air the oxidation of these substances occur and this is followed by further polymerization to humic acids and humin. Humic acid molecule contains carbon, ether, ester, carbonyl groups and also quinone and methoxy group are likely to be found.

Thus, we are talking about complex macromolecules with great number of different oxygen functional groups. The presence of the units of furan, alkylbenzene, methoxybenzene, alkylphenol, methoxyphenol, benzoic acid and various condensed aromatic systems was confirmed. Anionic character of humic acids is responsible for their solubility, buffer capacity, metal-binding and other chemical reactions. Hydrogen bonds give significant stability to these molecules.

Fulvic acids are soluble in both base and acid under all pH conditions, and they are especially soluble in polar organic solvents. They have smaller molecular weights and are also characterized by hydrophilic functional groups. They are stronger acids than humic acids. They are

*Corresponding author; E-mail: mantonijevic@tf.bor.ac.rs

hydrophilic colloids and they facilitate the process of rinsing aluminium and iron from the soil. Aluminium and iron are present in the soil due to decomposition of minerals. Their salts, fulvates are water-soluble, they are rinsed from the ground; fulvates facilitate dissolution of minerals that are in the soil. Different amounts of these acids occur in the humic substances of different soil types (15–70% out of the total humic substances). They also contain more alcohol and carboxyl groups, while humic acids contain more phenol and cheto groups.

To extract fulvic acids one should extract humin in non-acid environment, and then by using aciditation precipitate humic acids. Fulvic acids which are yellow-brown in colour remain in the solution.

Although glass electrode is the one most frequently used for the purpose of potentiometric acid–base titration, the practice of utilization of other pH electrodes such as oxide and sulphide electrodes with solid membrane,^{2–8} monocrystals sensor electrodes,^{9,10} electroconductive organic polymer sensor electrodes, etc. In this paper natural sulfide minerals from pyrite, chalcopyrite, galena, covellite and chalcocite were used as sensors for potentiometric and coulometric–potentiometric determination of acidity of the humic acids extracted from the soil according to the established procedure.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Extraction and Characterization of Humic and Fulvic Acids

Extraction and purification of humic and fulvic acids from the soil was performed according to the established procedure (IHSS 1983).¹¹ Humic acid were extracted from the soil near Kragujevac (Gruža) in Serbia. Extraction was conducted in Socklets apparatus with the mixture of the dichloromethane and water (azeotropic mixture) at 37.8 °C. Characterization of the isolated humic acid was done using IR spectrophotometer Perkin-Elmer “Spectrum-one 197.” Humic acids extracted from the soil are characterized by the vibrational frequencies of the main functional groups.

2.2. Electrodes

Natural pyrite (FeS₂), chalcopyrite (CuFeS₂), galena (PbS), covellite (CuS) and chalcocite (Cu₂S) crystals in a form of cube were used as potentiometric sensors. Copper wire was pasted on one side of this cube by electroconductive glue based on silver. Contact of minerals and copper conductor was realized by this. Such prepared electrode was immersed with autopolymerized methyl methacrylate to the desired height. Upon solidification, working surface of electrode was polished to the high glow on felt with impregnated diamond and then

Al₂O₃ paste (0.3 μm). After that, electrode was rinsed with distilled water and alcohol, and upon drying on air immediately inserted into electrochemical cell. Fresh mineral surface were formed by polishing on clay before each experiment.

Glass and SCE were commercial electrodes, whereas H₂/Pd generator electrode was laboratory-made.¹²

2.3. Methods

On the other hand, HA are less soluble than FA and so back titration method (coulometric–potentiometric titration of HA solution which contain exacty quantite of hydroxide) was used in the case of HA. It was difficult to determine the precise and accurate carboxyl contents of HA by direct potentiometric titration. Inversely, total acidity of fulvic acids can be determined by direct potentiometric titration of the acids with hydroxide solution.

2.3.1. Coulometric–Potentiometric Titration

Suspension of humic acid was prepared by dispersing the acid in 0.1 M NaCl solution. Concentration humic acid was 0.6 g/dm³. 10 cm³ of the suspension was potentiometrically titrated by standard solution of NaOH (0.0965 M) using glass electrode (Radiometer). Based on amount of consumed NaOH during the titration it was calculated of volume of NaOH which need to add in humic acid suspension for total neutralisation. Fresh solution of humic acid was prepared and neutralised by the amount of NaOH. Aliquot (10.00 cm³) of the suspension was transferred to coulometric cell. In order to determine electricity consumption for coulometric–potentiometric titration of the humic acids we used apparatus described in the paper.¹² In order to determine end point by potentiometric detection we used the following electrode pairs: glass electrode–SCE, FeS₂–SCE, CuFeS₂–SCE, PbS–SCE, CuS–SCE i Cu₂S–SCE. Catholite was separated from analyte by sinter glass G-4. For generation of H⁺ ions H₂/Pd generator electrode was used as an anode and platinum electrode as a cathode. Thence, the titration agent is coulometrically generated on H₂/Pd electrode as a generator electrode, as given by the following reaction: Pd(H₂) – 2e = 2H⁺ + Pd. The chosen pair of electrodes was immersed into a dish in which the titration was to be conducted. After each addition of H⁺ ions, we read the potential from the voltmeter. In order to monitor the potential we used one of the above mentioned electrode pairs. Right before and after the end point of the titration we performed the reading after 30 seconds of electrolysis at the constant 2 mA current in order to avoid secondary reaction of electrooxidation of the substrate itself. The quantity of electric current used till arriving to the end point of titration was calculated by using the second derivative.

2.3.2. Potentiometric Titration

Potentiometric titration of fulvic acids were carried out in water and non-aqua media (methanole, ethanole and acetone). The aqueous solutions of fulvic acids were prepared by dissolving of 0.5000 g of fulvic acid in distilled water in flask of 50 cm³. A portion of 2.00 cm³ of the solution was transferred in potentiometric cell, diluted up to 20 cm³ with desired solvents and titrated by applying above mentioned pairs of electrodes with 0.1 M tetraethylammonium hydroxide solution in methanol (0.1 M TEAH) ("Fluka AG").

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of Humic and Fulvic Acids

In present work, Figures 1 and 2 show IR spectra for Humic and Fulvic acids. Based on the spectral data the following can be concluded: the substance is mainly of aromatic character. Widened and very intensive range in region 3200–3500 cm⁻¹ occurred due to the presence of the polymerized amino or hydroxide groups. The occurrence of the sharp peak at 3697.03 is due to the partial breaking of intermolecular hydrogen bond, i.e., the existence of a free –OH group. The range of the medium intensity at 1637.09 cm⁻¹ comes from β -diketones which are in enolic form, but it can also be caused by –C=C– bond which is conjugated with carboxyl or carbonyl group. The presence of ether bonds, alcohol group and glycosides can be also seen from the very intensive within the range of 1038.78 cm⁻¹. The presence of substituted aromatic compounds is validated and recorded within the range of

534.91 and 470.95 cm⁻¹. Palladino et al.,¹³ Fukushima et al.¹⁴ and Massini et al.¹⁵ found similar IR spectra for humic acid.

3.2. Coulometric–Potentiometric Determination of Total Acidity of Humic Acids

In coulometric cell (–) AE |IE| H₂/Pd (+) (where are AE—auxiliary electrode, IE—indicator electrode) at the current of 2 mA in order to avoid oxidation of the humic acids, electro generated ions H⁺ were added to the solution. The change of the potential within the indicator circuit AE |IE| In depends upon the change of concentration of H⁺ ions according to Nernst equation $E = E_{ind}^0 + 59.16 \log [H^+] + E_j$ where E_j stands for the potential which depends on interaction between the reference electrode surface and the solution. The change of the potential during titration of the indicator electrode points to neutralization of OH⁻ ions by generated H⁺ ions within in the humic acids solution. From the quantity of OH⁻ ions added in the solution, added quantities of humic acid and the quantity of the coulometrically generated H⁺ ions on the end points of the titration gives the total acidity of humic acids.

As far as the indicator ion selective electrodes with solid membrane that are without inner solution are concerned, there is a significant application of the sensors based on natural minerals and they are becoming more frequently used in both water and non-water solvents. Sulphide minerals of pyrite, chalcopyrite and galena can be used in acid–base determinations.¹⁶ Thus they were used in this paper for the purpose of determination of the overall acidity of the humic acids. The change of potential during the titration shows that there is sufficient rise of potential

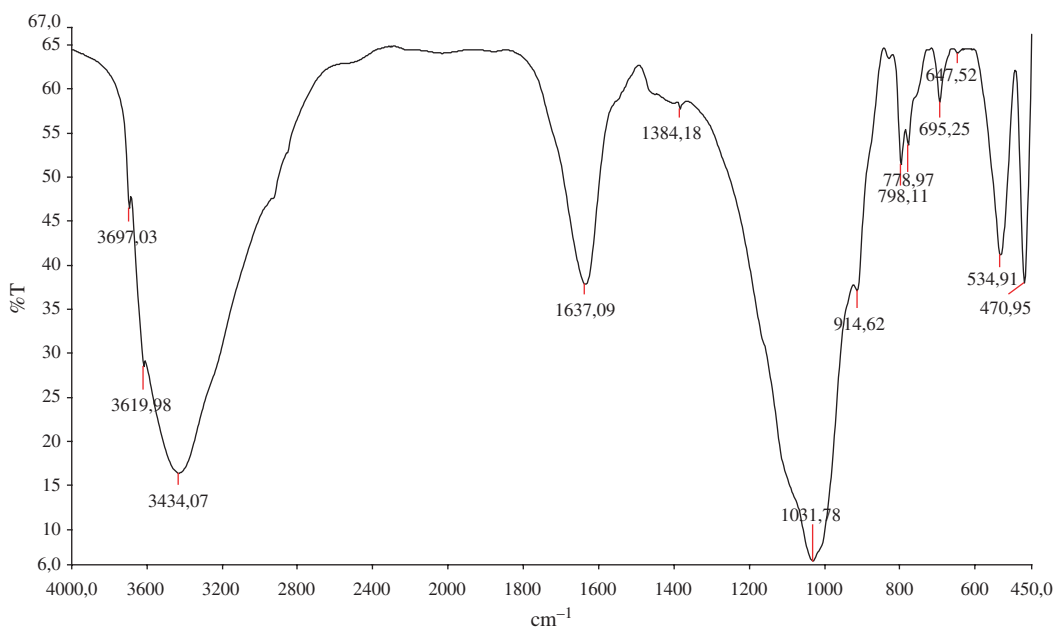


Fig. 1. IR spectra of Humic acids.

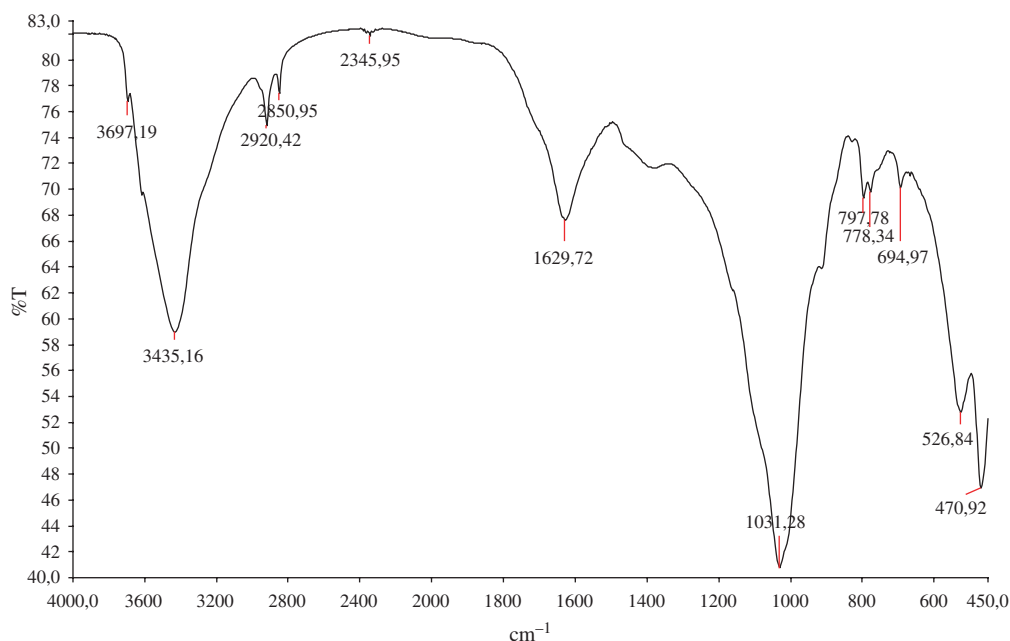


Fig. 2. IR spectra of Fulvic acids.

(Fig. 3, Table II) during titration as well as on the point of equivalency.

The rise of potential on EP caused by application of the above mentioned electrodes is slightly smaller from the one obtained by the application of glass electrode, however it is sufficient for the purpose of determining the equivalence point with solid precision and reproductivity. Potential during the titration of humic and fulvic acids, when applying the above mentioned indicator electrodes, is stable and it is rapidly established. The oxidation of the chalcopyrite minerals can be described by the following equations:

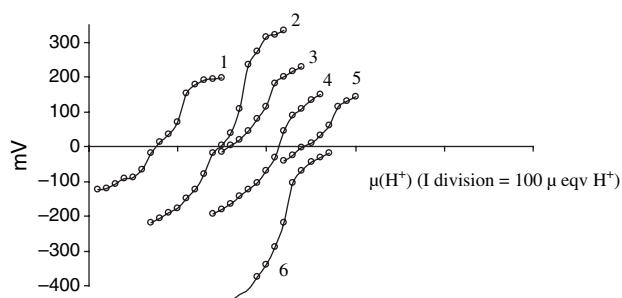
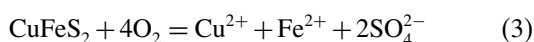
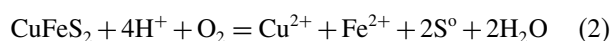
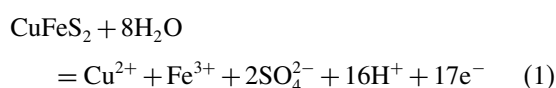
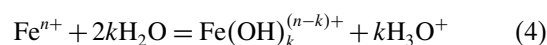


Fig. 3. Coulometric-potentiometric curves of Humic acids with potentiometric end-point detection: (1) CuFeS_2 -SCE, (2) FeS_2 -SCE, (3) CuS -SCE, (4) PbS -SCE, (5) Cu_2S -SCE, (6) Glass-SCE.

As it can be seen from the above given equations, the end products of oxidation of chalcopyrite are sulfur and sulphate. Regardless the nature of the products that are formed as a result of oxidation of sulphide, a certain number of iron and copper ions will always be present in proximity to the very surface of minerals, thus making a double electric layer. The oxidation states of these cations depend on the nature of the solvent and on the conditions present in the solution itself. Iron and copper ions hydrolyze, and the hydrolysis of the iron ions can be represented by the following equation:



Since the mineral chalcopyrite is known for its semiconducting features, hydroxide formed on the surface of the mineral $\text{Fe}(\text{OH})_k^{(n-k)+}/\text{CuFeS}_2$ behaves as hydroxide/metal electrode whose potential is given by the equation:

$$E = E_{\text{ox}}^0 + RT/nF \ln a_{\text{ox}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^k \quad (5)$$

Table I. Attribution of the infrared absorption frequencies.

Frequency interval (cm^{-1})	Attribution
3436 3435	-O-H stretching
1631 1629	Aromatic O-C-O bond vibrations in COO^- , aromatic C-C bond, C-O bond in aromatic aldehydes and ketones
2920 2922	-C-H stretching in $-\text{CH}_2$ or $-\text{CH}_3$ groups
2850	-C-H stretching in $-\text{CH}_2$ or $-\text{CH}_3$ groups
1384	Deformation models of aliphatic $-\text{CH}_2$ or $-\text{CH}_3$ groups in phenols
1031	-C-O-C- aliphatic stretching
798, 778, 695, 694	Aromatic -C-H vibrations or -C-H deformation -C(O)OH groups

Table II. Results of coulometric–potentiometric determination of humic acids by use of sulphide minerals as indicator electrodes.

Electrode couple	Total potential change (mV)	Total potential change at EP (mV)	Total acidity oh HA (mmol/g)
Glass-SCE	572	270	9.70
FeS ₂ -SCE	626	235	9.60
CuFeS ₂ -SCE	346	145	9.75
PbS-SCE	370	160	9.60
Cu ₂ S-SCE	284	100	9.70
CuS-SCE	337	122	9.65

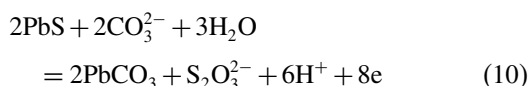
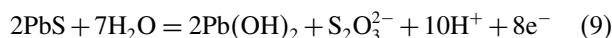
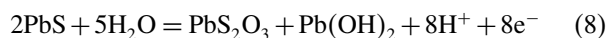
where: $OX = Fe(OH)_k^{(n-k)+}/CuFeS_2$. If during electrolyses the solid layer is being formed near the very surface of the electrode, then the equation for the potential equation can be simplified:

$$E = E_{ox}^o + RT/nF \ln a_{H_3O^+}^k \quad (6)$$

From this follows that the potential of the electrode depends on the activity of hydronium ions. The same equation can also be applied to non-water solutions of weak acids. Since in diluted water solutions of weak acids the water activity is constant, this water activity will not have any influence the on potential of solution; however in non-water solution the change of potential during titration will be influenced by presence of hydrogen ions from acids as well as by the presence of water itself that is being created during neutralization process. Equation (7) describes dependence of the potential on the existent hydrogen ions and water in non-water solvent.

$$E = E_{ox}^o + RT/nF \ln a^k H_3O^+ / (aH_2O)^{2k} \quad (7)$$

For galena (PbS) electrode, similarly to previous discussion, it can be demonstrated that the potential of both water and non-water solutions can be described by Eq. (7). By applying galena electrode, mineral PbS can be partially dissolved in water solution thus producing different reaction products compared to the mentioned chalcopyrite. The surface layer of PbS mineral can be partially sheathed with PbCO₃, PbS₂O₃, Pb(OH)₂ produced according to the following reaction:



Similarly to above mentioned indicator electrodes, the sensor-based electrodes made from the following minerals: chalcopyrite (FeS₂), chalcocite (Cu₂S) and covellite (CuS) can also be applied.

In paper,¹³ the experimental results confirm that constant current coulometry is a very powerful method to vary stepwise the analytical acidity of Humic Acid solutions with the highest accuracy. Authors found that total acidity of Humic acids was 9.5 mmol g⁻¹ what is similar with results presented in this work.

3.3. Potentiometric Determination of Total Acidity of Fulvic Acids

The adequate choice of solvents used for determining acids and bases enables us to perform titration under optimal conditions. Choosing the solvents is usually performed according to two criteria. First criterion is based on using relative (empirical) scale acidity, and the other is based on using the absolute scale acidity, thermodynamic constant of solvent autoprotolysis and thermodynamic constants of titrated acids and bases. The selection of the solvent that is to be used in acid–base titration is performed according to the value and the position on the relative scale acidity. The higher the relative acidity scale, the greater the differentiating effect of the solvent on the strength of the dissolved electrolytes as well as the possibility of differential titration of the acid mixture, i.e., the base mixture. In base solvents or in solvents whose acidity scale is for its greater part found in alkaline area, weak acids can also be titrated. Thus in acid solvents, or in solvents whose acidity scale is for its greater part found in acid area, weak bases can be titrated. Both size and position of the relative acidity scale depend on the experimental conditions used for determination (nature of the titers, concentration of electrolytes, present admixtures, formation of complexes and insoluble compounds, etc.) and it equals the deduction of the values of potential of the semineutralization of a strong acid (HClO₄ or HCl) and strong base (R₄NOH or C₂H₅OK) which is given by equation: $E_s = E_{1/2(HA)} - E_{1-2(B)}$. Potentiometric titration in lower alcohols (methanol, ethanol) due to expended scale of acidity both in acid and base area compared to water (methanol: 690 mV, ethanol: 790 mV, acetone: 1360 mV, water: 540 mV)¹⁷ as a consequence enables better conditions for titration of humic and fulvic acids in these solvents (Tables III and IV).

Tables III and IV show that the sharpest increase of potentials during titration of fulvic acids, both during the process of titration itself as well as on the equivalency point are obtained when the glass electrode is used as the indicator electrode (285 mV/0.3 cm³ of 0.1 M TEAH in water, while at the same conditions in methanol, ethanol and acetone these increases of potential are even greater and are 302 mV/0.3 cm³ of 0.1 M TEAH for methanol,

Table III. Results of potentiometric titrations of Fulvic acids in water with 0.1 M tetraethylammonium hydroxide solution in methanol using of sulphide minerals as indicator electrodes.

Electrode couple	Total potential change (mV)	Total potential change at EP (mV)	Total acidity of FA (mmol/g)
Glass-SCE	598	285	5.7
FeS ₂ -SCE	664	248	5.95
CuFeS ₂ -SCE	378	158	5.75
PbS-SCE	391	176	5.6
Cu ₂ S-SCE	299	115	5.7
CuS-SCE	291	109	5.6

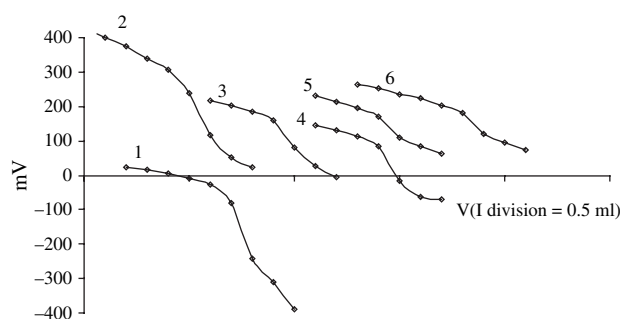
Table IV. Results of potentiometric determination of Fulvic acids in non-aqua media with 0.1 M tetraethylammonium hydroxide solution in methanol use of sulphide minerals as indicator electrodes.

Solvent	Electrode couple	Total potential change (mV)	Potential change at end point (mV)	Total acidity of FA (mmol/g)
Methanol	Glass-SCE	630	302	5.7
	FeS ₂ -SCE	681	268	5.85
	CuFeS ₂ -SCE	395	172	5.9
	PbS-SCE	420	192	5.7
	Cu ₂ S-SCE	338	131	5.6
	CuS-SCE	322	122	5.8
Ethanol	Glass-SCE	654	318	5.4
	FeS ₂ -SCE	695	260	5.35
	CuFeS ₂ -SCE	391	179	5.6
	PbS-SCE	431	198	5.4
	Cu ₂ S-SCE	332	138	5.5
	CuS-SCE	290	122	5.35
Acetone	Glass-SCE	705	342	5.4
	FeS ₂ -SCE	722	282	5.2
	CuFeS ₂ -SCE	405	192	5.25
	PbS-SCE	445	210	5.3
	Cu ₂ S-SCE	358	144	5.2
	CuS-SCE	325	138	5.25

318 mV/0.3 cm³ for ethanol and 342 mV/0.3 cm³ for acetone, respectively. By applying pyrite electrode the total change of potential during the titration of fulvic acids is slightly bigger than when the glass electrode is used for the same purpose, while on EP it is slightly smaller and it is 248 mV/0.3 cm³ for water, 268 mV/0.3 cm³ for methanol, 260 mV/0.3 cm³ for ethanol and 282 mV/0.3 cm³ for acetone, respectively. The change of potential during the titration as well as on the equivalency point among all above mentioned pairs of electrodes is the greatest for the glass electrode for all solvents: either water or all other above mentioned solvents. This change is the greatest in acetone (the total change is 705 mV TEAH, while for EP it is 342 mV/0.3 cm³) which is explained by the high acidity scale of acetone (Fig. 5). Also, the improved conditions for the titration compared to water, are achieved in alcohols because by applying all of the above mentioned electrodes, greater changes of potential occur on EP compared to water solutions (Figs. 3 and 4).

From applied sensors based on sulphide minerals, the greatest changes are recorded for the pyrite electrode (in acetone total change during titration is 702 mV, and for EP 342 mV/0.3 cm³, respectively), while the changes are the smallest in water. The smallest changes of potential during titration are produced by applying the chalcocite and covellite as mineral for indicator electrodes. However they are still sufficient for determination of EP with satisfactory precision and reproducibility. The obtained results are in good conformity with the results obtained by application of glass electrode as indicator electrode.

Fernandez et al.¹⁸ found that total acidity (carboxylic-type group content + phenolic type group content) of fulvic acids isolated from composted sewage sludge (CS),

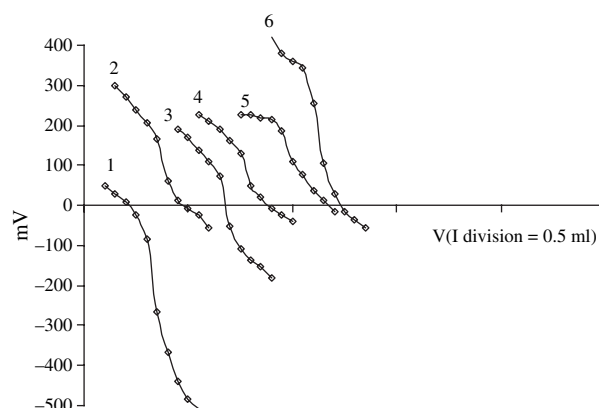
**Fig. 4.** Potentiometric curves of Fulvic acid with 0.1 M tetraethylammonium hydroxide solution in methanol using sulphide mineral as indicator electrodes in water: (1) Glass-SCE, (2) FeS₂-SCE, (3) CuFeS₂-SCE, (4) PbS-SCE, (5) CuS-SCE, (6) Cu₂S-SCE.

thermally-dried sewage sludge (TS) and soils amended with CS or TS are between 6.10 and 8.51 mmol g⁻¹. These data obtained by potentiometric titration of fulvic acids (the pH was adjusted to a value of 10.7 by addition of 0.1 M KOH) with 0.1 M nitric acid.

Total acidity of fulvic acids of a different origin (inshore soils, peat, marine sediments, and soil (lysimetric) waters) were evaluated by means of two alternative methods—colloid titration and potentiometric titration.¹⁹

In the paper,²⁰ amphiphilic properties of Aso fulvic acid (AFA) and Aso humic acid (AHA) are evaluated through the study on the binding of *N*-alkylpyridinium bromide (C_{*n*}Py⁺Br⁻, *n* = 12, 14 and 16), using a potentiometric titration method with surfactant-ion-selective membrane electrodes in aqueous solution of pH 9.18 and ionic strength of 0.03 M at 25 °C.

The papers^{18–20} show that potentiometric titrations can be used for characterization and determination of total acidity of fulvic acids which is in agreement with the results obtained in this study.

**Fig. 5.** Potentiometric curves of Fulvic acid with 0.1 M tetraethylammonium hydroxide solution in methanol using sulphide mineral as indicator electrodes in acetone: (1) Glass-SCE, (2) CuFeS₂-SCE, (3) PbS-SCE, (4) Cu₂S-SCE, (5) CuS-SCE, (6) FeS₂-SCE.

4. CONCLUSION

Sensors based on natural minerals of pyrite, chalcopyrite, galena, chalcocite and covellite can be applied in water for coulometric–potentiometric determination of the total acidity of humic acids, as well as in water, methanol, ethanol and acetone for the potentiometric determination of the total acidity of fulvic acids. The application of non-water solvents: methanol, ethanol and acetone led to the improvement of the conditions for determination of fulvic acids. The mentioned coulometric–potentiometric method, presented in this paper can also be applied to other acid–base systems either from natural environment or those applied in technics, such as synthetic polymers, biological membranes etc.

Acknowledgment: The authors wish to thank the Ministry of Science and Environmental Protection of Serbia for financial support (Project No. 142 012).

References and Notes

1. G. T. Felbek, *Soil Biochemistry* 2, 55 (1973).
2. F. Cuta and E. Havelka, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 28, 3005 (1963).
3. J. M. Kolthoff and B. D. Hartong, *Rev. Trav. Chim.* 44, 113 (1925).
4. G. Edvall, *Med. Biol. Eng.* 16, 661 (1978).
5. S. Glab, G. Edvall, P. A. Jongren, and F. Ingman, *Talanta* 28, 301 (1981).
6. M. S. Jovanović and R. B. Babić, *Glasnik Hem Društva, Beograd* 29, 11 (1964).
7. W. T. Grubb and L. H. King, *Anal. Chem.* 52, 270 (1980).
8. G. A. Perley and J. B. Goldshalk, U.S. Patent, 2, 416, 949 (1974).
9. M. M. Antonijević, R. P. Mihajlović, B. V. Vukanović, and S. Jovanović, *Analysis* 25, 152 (1997).
10. R. P. Mihajlović and Z. D. Stanić, *J. Solid State Electrochem.* 9, 558 (2005).
11. D. Đurka, P. Pfendt, D. Jovančičević, O. Cvetković, and H. Wehner, *Environ. Chem. Lett.* 39, 39 (2005).
12. R. Mihajlovic, Z. Simic, Lj. Mihajlovic, A. Jokic, M. Vukašinovic, and N. Rakicevic, *Anal. Chim. Acta* 318, 287 (1996).
13. G. Palladino, D. Ferri, C. Manfredi, and E. Vasca, *Anal. Chim. Acta* 582, 164 (2007).
14. M. Fukushima, S. Tanaka, K. Hasebe, M. Taga, and H. Nakamura, *Anal. Chim. Acta* 302, 365 (1995).
15. J. C. Massini, G. A. Abate, E. C. Lima, L. C. Hahn, M. S. Nakamura, J. Lichtig, and H. R. Nagatomy, *Anal. Chim. Acta* 364, 223 (1998).
16. Z. Stanic, Ph.D. Thesis, University of Kragujevac (2006).
17. A. P. Kreshkov, *Analiticeskaya khimiya v Nevodnykh rastvorakh, Khimiya, Moscow* (1982).
18. J. M. Fernandez, C. Plaza, N. Senesi, and A. Polo, *Chemosphere* 69, 630 (2007).
19. S. Bratskaya, A. Golikov, T. Lutsenko, O. Nesterova, and V. Dudarchik, *Chemosphere* 73, 557 (2008).
20. M. M. Yee, T. Miyajima, and T. Takisawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 272, 182 (2006).

Use of Sulphide Minerals as Electrode Sensors for Acid–Base Potentiometric Titrations in Non-Aqueous Solvents and Their Application for the Determination of Certain Biologically Active Substances

Zoran Simić¹, Zorka Stanić^{1,*}, and Milan Antonijević²

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Kragujevac, R. Domanović 12, P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Serbia

²Technical Faculty Bor, University of Belgrade, 19210 BOR, Belgrade, Serbia

(Received: 16 February 2010. Accepted: 14 May 2010)

The use of certain sulphide minerals as electrode sensors, for acid–base potentiometric titrations in propionitrile/ethylene carbonate and nitromethane/ethylene carbonate as solvents, was investigated. The coulometrically generated base was obtained by the cathodic reduction of *m*-cresol and 3-methoxy phenol in the above mentioned solvents and it was used for the potentiometric titration of *p*-toluenesulphonic, trichloroacetic, 5-sulphosalicylic and oxalic acids. For the potentiometric determination of the equivalence point, the use of the following electrode couples was investigated: glass–SCE, FeS₂–SCE, CuFeS₂–SCE, PbS–SCE, CuS–SCE and Cu₂S–SCE. The natural minerals pyrite, chalcopyrite, galena, covellite and chalcocite were used as the indicator electrode sensors for the potentiometric determinations of some organic acids and bases, which represent biologically active substances, and also some substances that are toxic for the environment. The electrodes used for this purpose showed a linear dependence of the potential on the logarithm of the concentration of *p*-toluenesulphonic acid in the concentration range 0.5 to 100 mmoldm⁻³ with a sub-Nernstian slope. The standard deviation for such determination is less than 0.9%.

Keywords: Sulphide Mineral Sensors, Non-Aqueous Solvents, Coulometry, Potentiometry.

1. INTRODUCTION

In the appropriate non-aqueous solvents weak organic bases and acids are soluble and behave as strong bases and acids, allowing their accurate potentiometric titrations, thus, significantly contributing to the fundamental and applied research in the field of analytical chemistry.

For the titration of bases in a non-aqueous environment, perchloric acid in an appropriate solvent is most frequently used as the titrant. In order to avoid the presence of water from the externally added HClO₄, H⁺ ions can be coulometrically generated by oxidation of certain organic compounds¹ and hydrogen or deuterium adsorbed on palladium.² The oxidation of hydrogen adsorbed on a palladium electrode proceeded with 100% current efficiency in a number of non-aqueous solvents. Vajgand, Mihajlović and associates^{3,4} applied a palladium electrode

saturated with hydrogen for the generation of H⁺ ions in acetic acid, acetic anhydride, some nitriles, ketones, alcohols, cyclic esters, nitromethane, sulfolane, etc. By using generated H⁺ ions, many organic bases have been quantitatively determined and some physical–chemical properties of the solvents and dissolved substances (pK_s, relative acidity scale, pK_a) were also determined.^{5,6}

Some of the non-aqueous solvents that are suitable for the titration of acids are reduced on the cathode and form bases with quantitative contribution. The extensive use of coulometric determinations in alcohols and their mixtures with ketones,^{7,8} benzene,⁹ and dimethylformamide⁸ is based on the reduction of alcohols on platinum electrodes used as cathodes. By reducing alcohol, an equivalent quantity of lyate ions is formed, which further reacts during titration with the investigated acid, following the equations: 2ROH + 2e⁻ ⇒ H₂ + 2RO⁻, that is RO⁻ + HA ⇒ ROH + A⁻. If the solvent is not quantitatively reduced on the cathode, it is possible to achieve

*Corresponding author; E-mail: zorkas@kg.ac.rs

quantitative reduction of the depolarizer by addition of suitable electro-active compounds, producing equivalent amounts of lyate ions. Bos and Dahmen¹⁰ added *m*-cresol (0.1 M) as the depolarizer to DMSO containing 0.2 M TEAP as supporting electrolyte. By the generation of *m*-cresolate ions, the quantitative determinations of picric, 2,4-dinitrobenzenesulfonic and salicylic acid, as well as of 2,6-dinitrophenol were performed. Streuli¹¹ used water as a cathodic depolarizer in acetone—tetrabutylammonium perchlorate and acetone—tetrabutylammonium bromide. In this way, *p*-toluenesulphonic acid, benzoic acid and 2,4-dinitrophenol were quantitatively determined. In their work, Champion and Bush¹² generated tetrabutylammonium hydroxide in tetrahydrofuran containing tetrabutylammonium perchlorate and 0.2% water. These authors under these particular conditions generated the base with 100% current efficiency and successfully determined a number of weak organic acids. The coulometric determinations of acids, apart from theoretical discussions, have found wide practical application. For example, a method for the determination of carbon in different substances by titration of the carbon dioxide released during the combustion of such substances has been elaborated.¹³ In addition, a method for the determination of the carbon contained in steel by titration in 2-propanol and dimethylformamide as solvents was developed.^{14,15} Iwamoto¹⁶ titrated the hydrogen ions originating from the reaction of aluminium with 8-oxychinoline and successfully determined the quantity of aluminium in the solution. Proceeding from the fact that propionitrile, nitromethane and ethylene carbonate are suitable solvents for electrochemical acid–base investigations, in this work, the mixtures of these solvents were applied for the coulometric determination of acids through generation of lyate ions by the reduction of cathodic depolarizers (*m*-cresol and 3-methoxy phenol).

The glass electrode is the electrode most frequently employed in both aqueous and non-aqueous environments. However, despite its simplicity the glass membrane has a number of disadvantages, such as high electrical resistance, instability in a fluoride environment, problems with miniaturization, contamination of the glass membrane, non-applicability in extremely high or low pH values, etc. In a non-aqueous environment, there is a number of problems, such as weak response, non-Nernstian dependence, low sensitivity, etc. On application of a glass electrode in non-aqueous environments, dehydration of the membrane frequently occurs, which reduces its useful life. In view of the aforementioned limitations, other types of pH electrodes have been developed based on a liquid membrane,¹⁷ PVC membrane in which tri-*n*-dodecylamine was imprinted,¹⁸ poly(ethylene) glycol hydrogel prepared by photolithography as pH-sensitive surface,¹⁹ metal and metalloid electrodes,^{20,21} metal oxide electrodes,^{22–24} electrodes based on silica gel,²⁵ talc,²⁶ silicon nitride (Si₃N₄),²⁷ chinhydron,²⁸ vitreous carbon,²⁹ H₂/Pd and D₂//Pd

electrodes,¹ monocrystalline sulphide electrodes,^{30–33} and wireless sensor for remote pH monitoring.³⁴ Antonijević *et al.*^{35,36} applied natural sulphide minerals for the potentiometric determination of acids and bases as well as redox systems in both aqueous and non-aqueous environments. The investigations^{33,35,36} showed that these electrodes can be successfully applied as indicator electrodes for the titrations of weak acids and bases.

This paper describes investigations of the possibilities to use sulphide minerals as electrode sensors (FeS₂, CuFeS₂, PbS, CuS and Cu₂S) for acid–base titrations in the above mentioned non-aqueous solvents and also the possibilities for the determination of some biological active compounds with acid–base properties, like barbituric acid, lysine, cysteine, arginine. Sulpholane (tetramethylenesulphone) has been used as the medium for non-aqueous potentiometric titration of barbituric acid, phenobarbital, amobarbital, barbital, secobarbital, sulphapyridine, sulphadiazine and sulphamerazine with tetrabutylammonium hydroxide.³⁷ In coulometric titration using the biamperometric end-point detection, 0.1–20 μmols of 2-thiobarbituric acid were successfully determined.³⁸ A new potentiometric method was proposed to determine lysine in pharmaceutical samples.³⁹ Results obtained by the potentiometric method are consistent with those taken by the standard method for amino-acid analysis. Elsewhere, a method is described for the determination of lysine, based on a flow injection differential potentiometric system.⁴⁰ A chemically modified electrode was used as a sensitive electrochemical sensor for the detection and for the amperometric and differential pulse voltammetric determination of cysteine.⁴¹ The results were compared with those taken by the potentiometric method. Additionally, the potentiometric method as well as the biosensor^{42,43} were used for the determination of arginine. Taking into consideration the advantages of indicator electrodes with a solid membrane, natural minerals of pyrite, chalcopyrite, galena, covellite and chalcocite were used as sensors for the potentiometric determination of acids and bases in propionitrile/ethylene carbonate and nitromethane/ethylene carbonate, as well as of some biologically active compounds (arginine, cysteine, lysine, barbituric acid), in propionitrile/ethylene carbonate as solvents.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Reagents

Propionitrile and nitromethane (Fluka AG) were purified before application according to the procedure described in the literature.⁴⁴

Ethylene carbonate was used without further purification. Propionitrile/ethylene carbonate and nitromethane/ethylene carbonate were used as 1:1 mixtures. The acids and bases in this study were supplied by “Fluka AG” and

“Carlo Erba” and were additionally purified prior to their application.¹

The solutions of acids and bases were prepared by dissolving a weighed amount of the required substance in the appropriate solvent. In cases the solutions were not primary standards, their titles were determined by titration with hydrogen cations, coulometrically generated by oxidation of hydrogen adsorbed on palladium electrode, while the concentrations of the employed acid solutions were controlled by titration with a standard solution of 0.1 M tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) in methanol.

The title of the TBAH standard solution was coulometrically determined by oxidation of hydrogen adsorbed on the palladium electrode.

2.2. Apparatus and Electrodes

The apparatus employed for the coulometric titration of the acids was previously described.¹ The polarization curves were recorded on a polarograph “Polarographic analyzer PA2” using “Elektra” software.

A hydrogen palladium electrode was made according to the procedure described in the literature.² The indicator electrodes based on the sulphide minerals were made by polishing the mineral and using the polished side as the working surface. The mineral was inserted into a glass tube and fixed with a methacrylate-based resin. Metallic mercury was added into the tube in order to make contact with the disk of the sulphide mineral and the inserted copper wire. The working surface of the electrode was polished with Al_2O_3 powder, washed with water and ethanol, dried in air and it was ready for use. The potential was measured during the titration by means of an “Iskra” pH meter MA 5740. The variation of the potential of the covellite and chalcocite electrodes with time was followed in the respective solvents. The response of CuS and Cu_2S indicator electrodes in the respective solvents was investigated by measuring the potential in solutions of *p*-toluenesulphonic acid (within the concentration range 0.5 mM–100 mM) in TBAP media.

A conventional glass electrode (G 200 B, Radiometer) was used as the indicator electrode and the electrode was conditioned, in the appropriate solvent, 48 h before use. A modified saturated calomel electrode, SCE (401 Radiometer, Copenhagen) was applied as the reference electrode. The modification was realised by substituting the aqueous solution of KCl with a saturated solution of KCl in methanol. This modification was done in order to reduce the diffusion potential between the inner solution and the investigated solution.

2.3. Procedures

2.3.1. Coulometric Titration

The procedure for the coulometric titration of the acids was previously described.⁴⁵

2.3.2. Potentiometric Titration

A certain volume (8.00 cm^3) of the required solvent, that had previously been titrated, was placed in the titration vessel, followed by the addition of certain volume of the investigated acid or base (1.00 cm^3) and thymol blue as indicator. The electrode couples FeS_2 –SCE, CuFeS_2 –SCE, PbS –SCE, CuS –SCE and Cu_2S –SCE were immersed in the solution. The potentiometric titration was then carried out by the addition of 0.1 M standard TBAH or 0.1 M standard HClO_4 in aliquots of 0.05 cm^3 and the potential was recorded after each addition of the titrant. The potential measurements were taken at 2–4 min intervals during the course of the titration. The equivalence point (EP) was determined by the second derivative.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Coulometric Determination of Acids

Classical acid–base determinations in non-aqueous solvents are associated with experimental difficulties, such as the preparation of standard solvents, the relatively large volume required for the determination, the long time necessary for the overall determination, etc. A coulometrically generated titrant (strong acid or base) directly reacts with the substance to be analysed.

The application of several substances, that are easily reduced on the cathode producing lyate (base) ions as titrants in propionitrile/ethylene carbonate and nitromethane/ethylene carbonate as solvents, was investigated. The reduction potential of a compound, to be used for the cathodic generation of lyate (base) ions, must be more positive than the reduction potential of the solvent and the other components in the solution (indicator, titrated

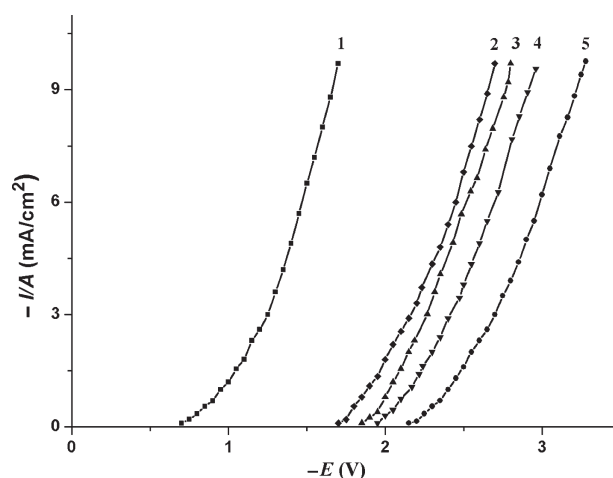


Fig. 1. Change in cathodic potential with current density in propionitrile/ethylene carbonate containing TEAP as supporting electrolyte: 1. *m*-cresol; 2. oxalic acid; 3. *p*-toluenesulphonic acid; 4. 5-sulphosalicylic; 5. solvent.

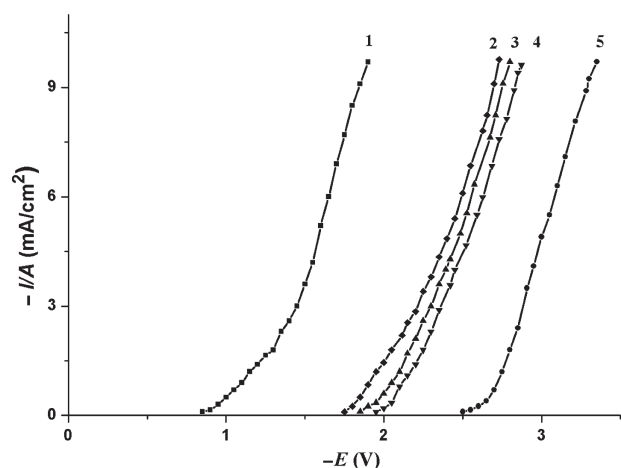


Fig. 2. Change in cathodic potential with current density in nitromethane/ethylene carbonate containing TEAP as supporting electrolyte: 1. 3-methoxy phenol; 2. oxalic acid; 3. 5-sulphosalicylic acid; 4. *p*-toluenesulphonic; 5. solvent.

acid, conductive electrolyte). Since the reduction potentials of *m*-cresol in propionitrile/ethylene carbonate and 3-methoxyphenol in nitromethane/ethylene carbonate could not be found in the literature, IE curves were recorded under the same conditions as those applied for the titration of acids (Figs. 1 and 2). The figures show that the reduction potentials of the previously mentioned compounds are 0.3 V–0.6 V more positive than the reduction potentials of the other compounds present in the solution. The following electrode reactions are taking place:

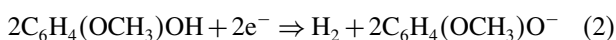
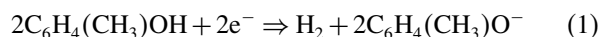


Table I. Results of coulometric titrations of acids in solvent mixtures with lyate ions obtained by the reduction of *m*-cresol and 3-methoxy phenol with potentiometric end-point detection; $I = 5$ mA.

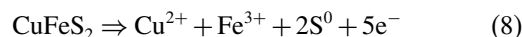
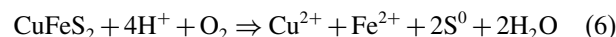
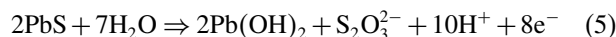
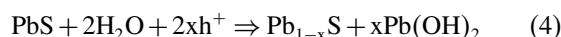
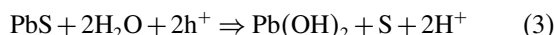
Solvent	Depolarizer	Acid	Taken (mg)	Recovery (%)	Potential jumps (mV/0.3 cm ³)
Propionitrile/ ethylene carbonate	<i>m</i> -Cresol	<i>p</i> -Toluenesulphonic acid	8.11	100.6±0.9	145 a
			8.11	101.5±0.7	120 b
		5-Sulphosalicylic acid	10.32	100.3±0.8	135 a
			10.32	98.5±0.7	105 b
		Trichloroacetic acid	7.34	99.4±0.9	148 a
			7.34	99.7±0.9	128 b
		Oxalic acid	8.66	100.8±0.7	104 a
			8.66	100.8±0.7	90 b
Nitromethane/ ethylene carbonate	3-Methoxy phenol	<i>p</i> -Toluenesulphonic acid	6.84	100.8±0.8	152 a
			6.84	101.6±0.7	118 b
		5-Sulphosalicylic acid	9.25	99.7±0.9	142 a
			9.25	98.9±0.7	116 b
		Trichloroacetic acid	7.34	100.7±0.8	158 a
			7.34	101.4±0.8	125 b
		Oxalic acid	8.66	101.7±0.6	112 a
			8.66	100.7±0.6	98 b

a—FeS₂-SCE; b—CuFeS₂-SCE

The determination of *p*-toluenesulphonic, 5-sulfosalicylic, trichloroacetic and oxalic acids is performed by potentiometric titration through coulometric generation of lyate ions using FeS₂ and CuFeS₂ as indicator electrodes (Table I). The rise of the potential at the equivalence point caused by the application of the above mentioned electrodes is slightly smaller than that obtained by the application of the glass electrode, however, it is sufficient for the precise determination of the equivalence point. The potential during the titration of acids, when applying FeS₂ and CuFeS₂ as indicator electrodes, is stable and it is rapidly established.

3.2. Potentiometric Titrations of Different Compounds Using Sulphide Minerals as Indicator Electrodes

Pyrite, chalcopyrite, galena, covellite and chalcocite are natural minerals, which have been the subjects of studies for their applications in metallurgy and technology. The electrochemical corrosion creates a large number of species by clearly defined mechanisms. In addition, the mechanism of the oxidation processes, taking place on these sulphide minerals, is still under investigation.^{33, 46–52}



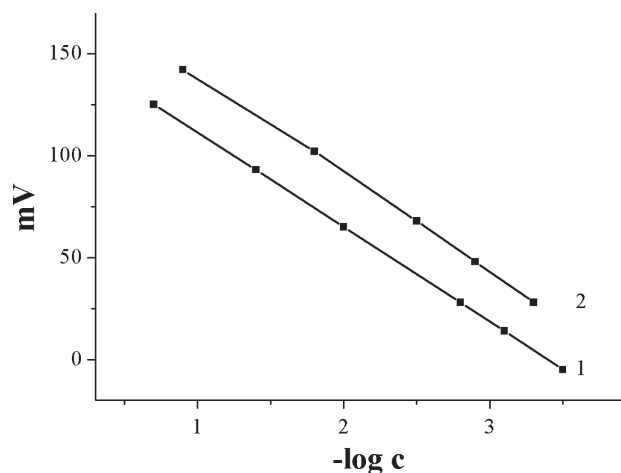
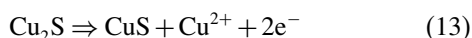
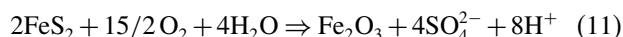
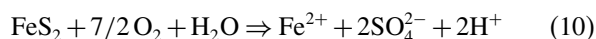
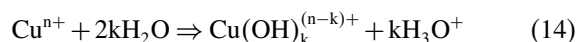


Fig. 3. Plots of the CuS electrode potential versus $\log c$ (concentrations) *p*-toluenesulphonic acid in: (1) nitromethane/ethylene carbonate and (2) propionitrile/ethylene carbonate.



The products that are formed during oxidation (Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , S^0 , SO_4^{2-}) depend on numerous factors, such as: the pH value, the nature of the oxidant, temperature, the nature and concentration of the cations and anions present, chelating agents, etc. The Cu, Fe and Pb ions, sulphur and sulphates, that are obtained as the end products of the oxidation of the sulphide minerals, are susceptible to hydrolysis depending on the pH of the environment.



Copper, iron and lead hydroxides, formed by hydrolysis on the surface of the mineral, build a precipitated surface layer on the sulphide mineral, that acts as a sensor for the corresponding H_3O^+ ions. The formula for the potential of

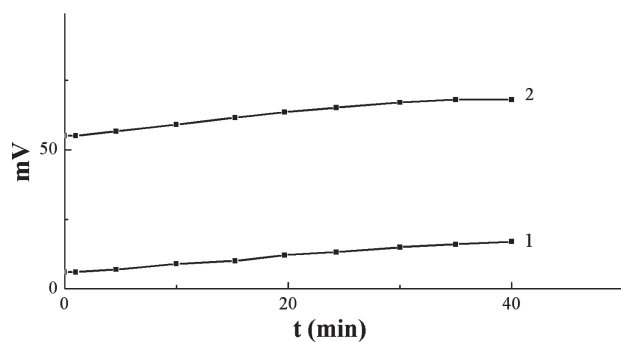


Fig. 4. Plots of the CuS electrode potential versus time in: (1) propionitrile/ethylene carbonate and (2) nitromethane/ethylene carbonate.

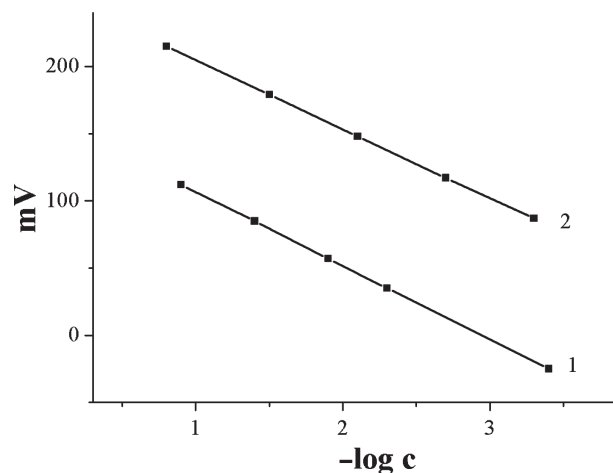


Fig. 5. Plots of the Cu_2S electrode potential versus $\log c$ (concentrations) *p*-toluenesulphonic acid in: (1) nitromethane/ethylene carbonate and (2) propionitrile/ethylene carbonate.

such a sensor can be defined as:

$$E = E_{\text{ox}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^k \quad (15)$$

where $\text{ox} = \text{Me}(\text{OH})_k^{(n-k)+} / \text{Me}_k\text{S}_n$. Equation (15) is the basis for the employment of sulphide minerals of iron,

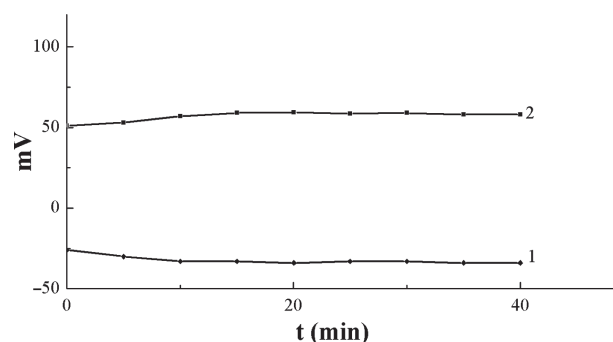


Fig. 6. Plots of the Cu_2S electrode potential versus time in: (1) propionitrile/ethylene carbonate and (2) nitromethane/ethylene carbonate.

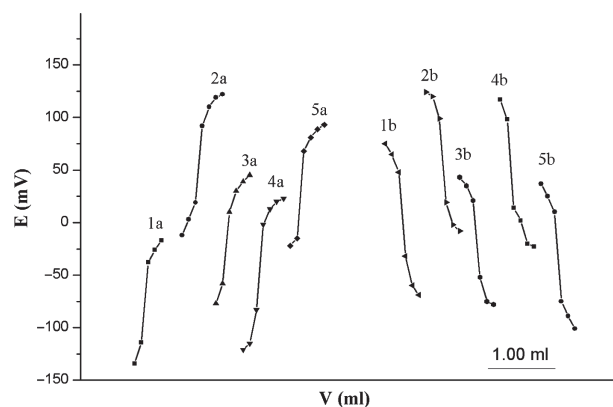


Fig. 7. Potentiometric titration curves in propionitrile/ethylene carbonate: (a) lysine; (b) barbituric acid; 1. CuFeS_2 -SCE; 2. PbS -SCE; 3. CuS -SCE; 4. Cu_2S -SCE; 5. FeS_2 -SCE.

copper and lead in both aqueous and non-aqueous environments.

The dependence of the CuS electrode potential on the $-\log c$ was studied in solutions of coulometrically generated HClO_4 in concentrations ranging from 0.5–100.0 mmol dm^{-3} . It was found that the CuS electrode showed a linear dependence of the potential versus $-\log c$, with a slope of 46 $\text{mV}/\log c$ in propionitrile/ethylene carbonate and 49 $\text{mV}/\log c$ in nitromethane/ethylene carbonate

(Fig. 3). In order to examine the rate of the potential shift, the variation of the potential with time in these solvents was investigated (Fig. 4). The figure shows that the potential of the electrode is shifted in both solvents by 3–5 mV per hour. If the potentiometric titration lasts approximately 30 minutes, then the potential shift of the CuS electrode, within this time interval, is approximately 2 mV . Since for the determination of the EP, only the values of the potential around the EP are important, and this procedure lasts for

Table II. Results of potentiometric titrations of acids and bases in propionitrile/ethylene carbonate with TBAH or perchloric acid.

Electrode couple	Titrated substances	(Taken mg)	Found (%)	Potential jumps ($\text{mV}/0.3 \text{ cm}^3$)	
Glass-SCE	Benzoic acid	24.7	98.8 ± 0.6	150	
	Arginine	21.8	100.2 ± 0.7	120	
	Cysteine (hydrochloride)	20.1	99.3 ± 0.8	165	
	Lizine	29.4	101.4 ± 0.5	75	
	<i>N, N'</i> -Diphenylguanidine	17.5	98.6 ± 0.5	145	
	Antranlyic acid	26.4	100.7 ± 0.9	125	
	Barbituric acid	14.2	101.2 ± 0.3	165	
	α -Nitroso- β -naphthol	32.6	99.0 ± 0.8	75	
	FeS_2 -SCE	Benzoic acid	24.7	101.6 ± 0.8	108
		Arginine	21.8	98.5 ± 0.6	124
Cysteine (hydrochloride)		20.1	100.7 ± 0.7	125	
Lizine		29.4	101.6 ± 0.7	110	
<i>N, N'</i> -Diphenylguanidine		17.5	99.4 ± 0.7	105	
Antranlyic acid		26.4	99.8 ± 0.7	84	
Barbituric acid		14.2	99.5 ± 0.7	114	
α -Nitroso- β -naphthol		32.6	99.0 ± 0.8	60	
CuS-SCE		Benzoic acid	24.7	100.8 ± 0.6	99
		Arginine	21.8	101.4 ± 0.6	118
	Cysteine (hydrochloride)	20.1	99.0 ± 0.8	112	
	Lizine	29.4	100.8 ± 0.7	100	
	<i>N, N'</i> -Diphenylguanidine	17.5	99.5 ± 0.3	94	
	Antranlyic acid	26.4	100.9 ± 0.9	75	
	Barbituric acid	14.2	99.5 ± 0.7	107	
	α -Nitroso- β -naphthol	32.6	101.2 ± 0.8	56	
	Cu_2S -SCE	Benzoic acid	24.7	99.1 ± 0.9	110
		Arginine	21.8	100.9 ± 0.8	130
Cysteine (hydrochloride)		20.1	101.4 ± 0.6	128	
Lizine		29.4	99.5 ± 0.8	115	
<i>N, N'</i> -Diphenylguanidine		17.5	100.4 ± 0.6	108	
Antranlyic acid		26.4	98.6 ± 0.8	82	
Barbituric acid		14.2	101.4 ± 0.8	115	
α -Nitroso- β -naphthol		32.6	99.1 ± 0.6	58	
PbS-SCE		Benzoic acid	24.7	98.4 ± 0.5	98
		Arginine	21.8	99.5 ± 0.7	115
	Cysteine (hydrochloride)	20.1	100.3 ± 0.5	115	
	Lizine	29.4	101.2 ± 0.9	102	
	<i>N, N'</i> -Diphenylguanidine	17.5	99.1 ± 0.4	95	
	Antranlyic acid	26.4	100.6 ± 0.4	80	
	Barbituric acid	14.2	101.3 ± 0.5	106	
	α -Nitroso- β -naphthol	32.6	100.8 ± 0.3	55	
	CuFeS_2 -SCE	Benzoic acid	24.7	98.2 ± 0.8	105
		Arginine	21.8	98.8 ± 0.4	121
Cysteine (hydrochloride)		20.1	99.3 ± 0.7	122	
Lizine		29.4	98.9 ± 0.6	108	
<i>N, N'</i> -Diphenylguanidine		17.5	101.7 ± 0.4	102	
Antranlyic acid		26.4	99.3 ± 0.9	79	
Barbituric acid		14.2	98.7 ± 0.2	111	
α -Nitroso- β -naphthol		32.6	100.7 ± 0.5	58	

few minutes, the shift of the electrode potential during this time can be practically ignored. The CuS electrode in these solvents showed a sub-Nernstian dependence.

The dependence of the potential on the concentration of HClO₄ for a Cu₂S electrode showed that the value of the slope was 51 mV/log *c* in nitromethane/ethylene carbonate and 55 mV/log *c* in propionitrile/ethylene carbonate (Fig. 5), which indicate a sub-Nernstian dependence, as in the case of the CuS electrode. After addition of acids or bases to the solution, the potential is rapidly established. In order to investigate the possibilities of the Cu₂S as an indicator electrode, the electrode was coupled with a SCE and the change of the potential with time was monitored (Fig. 6). The potential slightly changes over time.

The behaviour of sulphide minerals as indicator electrodes was examined by titration of organic acids and bases of different strengths and structures, such as: benzoic acid (pK_{a(H₂O)} = 4.19), anthranilic acid (pK_{a(H₂O)} = 4.95), cysteine hydrochloride (pK_{a(H₂O)} cysteine = 8.33), barbituric acid (pK_{a(H₂O)} = 3.9), *N, N'*-diphenylguanidine (pK_{a(H₂O)} = 10.12), arginine (pK_{a(H₂O)} = 12.48) and lysine (pK_{a(H₂O)} = 10.79). For the titration of acids and bases, 0.1 M TBAH in methanol and 0.1 M solution HClO₄ were respectively used. Titration curves of the determined substances are given in Figure 7, while the results of the determinations are given in Table II. When for the titration of the investigated acids the electrode couple FeS₂–SCE was applied, the increase of the potential at the EP was: for benzoic acid, 108 mV/0.3 cm³; anthracic acid, 84 mV/0.3 cm³; barbituric acid, 114 mV/0.3 cm³ and cysteine hydrochloride, 125 mV/0.3 cm³, while for the titrated bases on application of the same electrode couple, the increase of the potential at the EP was: for *N, N'*-diphenylguanidine, 105 mV/0.3 cm³; arginine, 124 mV/0.3 cm³ and lysine, 110 mV/0.3 cm³. Similar increases of the potential at the EP were obtained, when the other electrode couples (except Cu₂S–SCE and CuS–SCE) were employed. When the Cu₂S and CuS electrodes were used as indicator electrodes, the increases were slightly smaller but still sufficient for determining the EP with good precision and reproducibility (Table II). In addition, a sufficient increase of the potential at the EP was obtained, when the weakest acid α -nitroso- β -naphthol was titrated in these solvents, applying a Cu₂S–SCE or CuS–SCE electrode couple.

In literature^{39, 53–58} different methods were used for investigation of barbituric acid, lysine, cysteine, and arginine in various solvents and solvent mixtures, using a direct potentiometry and coulometry. The hydrogen electrode, some metal electrodes, sulphides and various enzyme electrodes were used for the determination of the EP. The modified carbon-paste electrode was applied as a sensitive sensor for potentiometric, amperometric, and DPV determination of cysteine.⁴¹ A linear response in the concentration range from 2 μ M to 0.01 M was obtained with a detection limit

of 1 μ M for the potentiometric determination of cysteine. The performance characteristics of the modified electrode in conjunction with the simplicity of its preparation and the renewability of its surface by simple polishing, demonstrates its analytical utility as a sensor for the determination of cysteine. A potentiometric biosensor based on the monitoring of the ammonium, enzymatically released, was used in determining lysine in pharmaceutical samples (the detection limit was 6.0×10^{-6} M).³⁹ A new coulometric titration method with potentiometric end-point detection for the determination of barbituric acid was presented elsewhere.⁵⁷ In the presented method, 1–200 μ mol of barbituric acid were successfully determined. Monomolecular and bimolecular bienzymatic layers immobilized directly on the ammonium sensitive membrane were used for the detection of arginine.⁵⁸ Therefore, the presented biosensors were stable, responded rapidly, the linear ranges of both biosensors were 0.1–30 mM and the detection limits were below 10⁻⁵ M.

Comparing the proposed determination of these biologically active substances with the methods previously reported,^{39, 53–58} one may conclude that it is characterized by simple electrolytic cell and electrodes, short analysis time, simple procedure, and commonly available reagents. It was showed that the applied sulphide electrodes gave results in good agreement with the results presented in previous papers. The applicability of the electrodes was demonstrated by the determination of the chosen compounds in pharmaceutical dosage forms.

4. CONCLUSION

By the coulometric generation of lyate ions, through the cathodic reduction of *m*-cresol and 3-methoxyphenol in propionitrile/ethylene carbonate and nitromethane/ethylene carbonate as solvents, compounds with weak acidic properties could be successfully titrated.

Indicator electrodes based on FeS₂, CuFeS₂, PbS, CuS and Cu₂S minerals could be successfully applied for the potentiometric determination of weak organic acids and bases as well as biologically active compounds and some substances toxic for the living environment presenting weak acidic and basic properties. Their simplicity of use, chemical inertness and the stability of the potential during titrations enable the application of these electrodes for titrations in non-aqueous solvents and their mixtures.

Acknowledgment: This work is supported by the Ministry of Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Project No. 142060).

References and Notes

1. R. Mihajlović, V. Vajgand, and Z. Simić, *Anal. Chim. Acta* 265, 35 (1992).
2. R. Mihajlović, Z. Simić, L. Mihajlović, A. Jokić, M. Vukašinović, and N. Rakićević, *Anal. Chim. Acta* 318, 287 (1996).

3. R. P. Mihajlović, L. V. Mihajlović, V. J. Vajgand, and L. N. Jakšić, *Talanta* 36, 1135 (1989).
4. R. P. Mihajlović, L. N. Jakšić, and V. J. Vajgand, *Talanta* 39, 1587 (1992).
5. R. Mihajlović, R. Džudović, and V. Vajgand, *J. Serb. Chem. Soc.* 59, 323 (1994).
6. R. Mihajlović, R. Džudović, and V. Vajgand, *Talanta* 40, 649 (1993).
7. V. J. Vajgand, F. F. Gaal, and S. S. Brusin, *Talanta* 17, 415 (1970).
8. M. S. Jovanović, B. D. Vučurović, and E. Božo, *Z. Anal. Chem.* 285, 261 (1977).
9. M. S. Jovanović and B. D. Vučurović, *Z. Anal. Chem.* 266, 117 (1973).
10. M. Bos and E. A. M. F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta* 72, 345 (1974).
11. C. A. Streuli, J. J. Cincotta, D. L. Mariele, and K. K. Mead, *Anal. Chem.* 36, 1371 (1964).
12. C. E. Champion and D. G. Buch, *Anal. Chem.* 45, 640 (1973).
13. D. C. White, *Talanta* 13, 1303 (1966).
14. B. Metters, B. G. Cooksey, and J. M. Otaway, *Talanta* 19, 1605 (1972).
15. H. J. Boniface and J. H. Jenkins, *Analyst* 96, 37 (1971).
16. R. T. Iwamoto, *Anal. Chim. Acta* 19, 272 (1958).
17. D. Ammann, F. Lanter, R. A. Steiner, P. Schulthess, Y. Shijo, and W. Simon, *Anal. Chem.* 53, 2267 (1981).
18. P. Schulthess, Y. Shijo, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, and W. Simon, *Anal. Chim. Acta* 131, 111 (1981).
19. Y. Tani and Y. Umezawa, *Sens. Lett.* 3, 99 (2005).
20. E. J. Greenhow and B. F. Al-Mudarris, *Talanta* 22, 417 (1975).
21. J. Doležal and K. Štulík, *J. Electroanal. Chem.* 17, 87 (1968).
22. S. Park, H. Boo, Y. Kim, J. H. Han, H. C. Kim, and T. Dong, *Anal. Chem.* 77, 7695 (2005).
23. W. Olthuis, J. G. Bomer, P. Bergveld, M. Bos, and W. E. van der Linden, *Sens. Actuators B: Chemical* 5, 47 (1991).
24. R. E. F. Einerhand, W. H. M. Visscher, and E. Barendrecht, *Electrochim. Acta* 34, 345 (1989).
25. M. F. S. Teixeira, L. A. Ramos, E. A. Neves, and O. Fatibello-Filho, *Anal. Chem.* 367, 86 (2000).
26. M. F. S. Teixeira, C. C. S. Cavalheiro, L. A. Ramos, and E. A. Neves, *Appl. Clay Sci.* 23, 323 (2003).
27. K. Izutsu, T. Nakamura, T. Arai, and M. Ohmaki, *Electroanalysis* 7, 884 (1995).
28. M. H. Pournaghi-Azar and J. Ordoukhanian, *Talanta* 41, 611 (1994).
29. W. E. Van der Linden and J. W. Dieker, *Anal. Chim. Acta* 119, 1 (1980).
30. M. M. Antonijević, R. P. Mihajlović, B. V. Vukanović, and S. Jovanović, *Analysis* 25, 152 (1997).
31. G. W. Warren, M. E. Wadsworth, and S. M. El-Raghy, *Metall. Trans. B: Process. Metall.* 13, 571 (1982).
32. G. L. Pashkov, E. V. Mikhlina, A. G. Kholmogorov, and Y. L. Mikhlin, *Hydrometallurgy* 63, 171 (2002).
33. R. P. Mihajlović and Z. D. Stanić, *J. Solid State Electrochem.* 9, 558 (2005).
34. B. E. Horton, B. D. Pereles, E. L. Tan, and K. G. Ong, *Sens. Lett.* 7, 599 (2009).
35. M. M. Antonijević, R. P. Mihajlović, and B. V. Vukanović, *J. Solid State Electrochem.* 5, 29 (2001).
36. M. Antonijević, Z. Simić, and Z. Petrović, *Sens. Lett.* 7, 523 (2009).
37. T. L. Buxton and J. A. Caruso, *Talanta* 20, 254 (1973).
38. W. Ciesielski, J. Kowalska, and R. Zakrzewski, *Talanta* 42, 733 (1995).
39. J. Saurina, S. Hernández-Cassou, S. Alegret, and E. Fàbregas, *Biosens. Bioelectron.* 14, 67 (1999).
40. N. García-Villar, J. Saurina, and S. Hernández-Cassou, *Anal. Chim. Acta* 477, 315 (2003).
41. M. K. Amini, J. H. Khorasani, S. S. Khaloo, and S. Tangestaninejad, *Anal. Biochem.* 320, 32 (2003).
42. S. Komaba, Y. Fujino, T. Matsuda, T. Osaka, and I. Satoh, *Sensor Actuat. B-Chem.* 52, 78 (1998).
43. P. Nikolelis and T. Hadjiioannou, *Anal. Chim. Acta* 147, 33 (1983).
44. Lj. Mihajlović, S. Mandić, B. Vukanović, and R. Mihajlović, *Anal. Sci.* 25, 437 (2009).
45. R. Mihajlović and Z. Stanić, *Anal. Chim. Acta* 516, 61 (2004).
46. A. N. Buckley and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 370, 295 (1994).
47. D. Schuhmann, *New J. Chem.* 17, 551 (1993).
48. E. Ndzest, D. Schuhmann, and P. Vanel, *Electrochim. Acta* 39, 745 (1994).
49. P. O. Lam-Thi, M. Lamache, and D. Bauer, *Electrochim. Acta* 29, 217 (1984).
50. M. M. Antonijević, Z. Janković, and M. Dimitrijević, *Hydrometallurgy* 35, 187 (1994).
51. L. Pikna, L. Lux, and T. Grygar, *Chem. Pap.* 60, 293 (2006).
52. P. K. Abraitis, R. A. D. Patrick, G. H. Kelsall, and D. J. Vaughan, *Miner. Mag.* 68, 343 (2004).
53. P. M. P. Eller and J. A. Caruso, *Anal. Lett.* 4, 13 (1971).
54. H. A. A. Medien, *Spectrochim. Acta A* 52, 1679 (1996).
55. A. Martinovic and N. Radic, *Anal. Lett.* 40, 2851 (2007).
56. S. S. M. Hassan, A. F. El-Baz, and H. S. M. Abd-Rabboh, *Anal. Chim. Acta* 602, 108 (2007).
57. D. Nematollahi and M. Hesari, *Microchem. J.* 70, 7 (2001).
58. R. Koncki, I. Walcerz, F. Ruckruh, and S. Glab, *Anal. Chim. Acta* 333, 215 (1996).

Application of Pyrite and Chalcopyrite Electrodes for the Acid-Base Determinations in Nitriles

Zoran Simić,^a Zorka D. Stanić*,^a and Milan Antonijević^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, R. Domanović 12, P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Serbia

^bTechnical Faculty Bor, University of Belgrade, 19210 BOR, Belgrade, Serbia

Os minerais naturais pirita e chalcopirita tem sido usados como sensores em eletrodos indicadores usando acetronitrila e propionitrila como solventes. Os resultados mostram vantagens excepcionais da pirita e chalcopirita como sensores eletroquímicos e também a possibilidade de aplicação desses eletrodos para determinações em solventes não aquosos onde eletrodos de vidro mostram dificuldades. O comportamento dos eletrodos indicadores de pirita e chalcopirita em nitrila foi avaliado pela titulação de diversas bases e ácidos de forças diferentes usando prótons e íons liato gerados pela oxidação de alguns ésteres de ácido gálico e fenóis diidróxi, bem como *m*-cresol e 3-metóxi-fenol. Os resultados obtidos com esses eletrodos foram comparados com os de eletrodos de vidro nas mesmas condições, obtendo-se boa concordância, reprodutividade e precisão. Os desvios padrão na determinação dos ácidos e bases investigados foram menores do que 0,9%. Em titulações potenciométricas com pirita e chalcopirita como eletrodos indicadores, o potencial é instantaneamente estabelecido. Ambos os eletrodos podem ser usados sem qualquer limitação temporal ou divergências potenciais consideráveis.

The natural minerals pyrite and chalcopyrite have been used as the indicator electrode sensors using acetonitrile and propionitrile as solvents. The results show the exceptional advantage of pyrite and chalcopyrite as electrochemical sensors and also the possibility of the application of these electrodes for the determination in nonaqueous solutions where glass electrode shows many defaults. The behaviour of the pyrite and chalcopyrite indicator electrodes in nitriles were checked by titrating several bases and acids of different strengths using protons and lyate ions generated by the oxidation of some gallic acid esters and dihydroxy phenols, as well as *m*-cresol and 3-methoxy phenol. The results obtained by using these electrodes were compared with those obtained by the application of a glass electrode under the same conditions, and good agreement, reproducibility and accuracy were obtained. The standard deviation of the determination of the investigated acids and bases was less than 0.9%. In the potentiometric titrations with pyrite and chalcopyrite indicator electrodes, the potential is instantaneously established throughout. Both electrodes can be used without any time limit or without considerable divergence in potentials.

Keywords: pyrite, chalcopyrite, hydrogen and lyate ions, nonaqueous solutions

Introduction

Low molecular weight nitriles, as solvents from the dipolar aprotic solvents (DAS) group, have been very successfully applied in electrochemical investigations as they are chemically inert, and can be oxidized and reduced only with difficulty. From this group of solvents, acetonitrile was found the widest application, whereas other nitriles, such as propionitrile, butionitrile and

benzonitrile, have been used more rarely. Although the above-mentioned solvents possess all properties of a good solvent for electrochemical investigations, only a few data (with the exception of acetonitrile) on their use in acid-base determinations have been reported.¹

Using coulometric methods for the determination of acids and bases and owing to the electrochemically obtained titrant with a high current efficiency, it is possible to analyze solutions of low concentrations and to determine accurately and reproducibly small amounts of substances. In the course of the coulometric determinations of bases in

*e-mail: zorkas@kg.ac.rs

non-aqueous solvents, the electrochemical generation of hydrogen ions is realized by the oxidation of an appropriate electroreactive compounds (anodic depolarizers). Previously, the generation of hydrogen ions was performed quantitatively by the oxidation of hydroquinone and thus a new field of investigation,¹ with the application of some other compounds of low oxidation potentials, was opened. Some authors,²⁻⁵ have applied a whole range of organic compounds, mercury and hydrogen dissolved in palladium as the medium for the generation of H^+ ions in the coulometric titrations of bases with visual, photometric and potentiometric end point determination. For the titration of bases in some aprotic solvents, instead of a standard solution of perchloric acid that is unstable in these solvents, Mihajlovic *et al.*⁶ used hydrogen ions generated by the electro-oxidation of some organic depolarizers at a platinum anode. It was emphasized that the application hydrogen or deuterium dissolved in palladium have advantages over many classical depolarizers because no foreign substances are introduced into the solution being analyzed.⁷

As the medium for the cathodic generation of lyate ions in the coulometric determinations of acids, some alcohols, *m*-cresol and dimethylsulfoxide were used.⁸⁻¹⁰ Under the certain conditions, a reduction of the above-mentioned compounds is performed, whereby a hydrogen is separated at a platinum cathode and lyate ions are generated with a high percentage current efficiency. With the use of this method, many weak organic acids were determined. In organic acids coulometric determination, bases were generated in a solution of some organic salts or tetraethyl-ammonium halogenide. Streuli *et al.*¹¹ coulometrically titrated benzoic acid in acetone using tetraethyl-ammonium bromide and tetraethyl-ammonium perchlorate as the supporting electrolyte and generated hydroxide ions by the reduction of water, which was added to the solution up to a concentration of 1% (m/v). Fritz and Gainer¹² titrated acids by generating the base in *t*-butanol, while Johansson¹³ generated the base in 2-propanol, and a mixture of 2-propanol and methyl acetone as solvents.

For more than 60 years, pH-glass electrodes have been widely used, and pH measurements in various samples are still made using these electrodes. They are very popular due to their high selectivity and dynamic pH range. However, in spite of the distinctive potential characteristic of pH-glass electrodes and their use in routine pH measurements for so many years, they have certain limitations, such as high resistance, brittleness, instability in hydrofluoric acid and in fluoride-containing media as well as in nonaqueous solutions. They are also challenging in the construction of microelectrodes for biological applications and *in vivo* measurements. That is why studies related to the construction

of nonglass pH electrodes have been gaining momentum. The construction of pH electrodes based on neutral carriers will solve most of these problems. While developing alternative possibilities for the H^+ ions determination during acid-base titrations, many authors investigated applications of a metal and metalloid electrodes,^{14,15} metal oxide electrodes,¹⁶⁻¹⁸ monocrystalline sulphide electrodes.¹⁹⁻²² Sulphide minerals (pyrite, chalcopyrite and galena) have been investigated as indicator electrodes for acid-base^{23,24} and redox titration in some non-aqueous solvents. The anodic dissolution process of chalcopyrite using various auxiliary analytical methods for the identification of the reaction products^{25,26} and the cathodic reduction of chalcopyrite²⁷ have been investigated by different authors. Antonijevic *et al.*²⁸ used natural monocrystalline chalcopyrite for potentiometric titration in water. Mihajlovic *et al.*^{23,29} used natural monocrystalline chalcopyrite for potentiometric acid-base and redox titration in some nonaqueous solutions. The facts that all of these natural monocrystallines have low electrical resistance and that they are easy to construct have increased interest in the implementation of these electrodes in place of glass membranes. These electrodes are of great practical importance, since they are solid and unbreakable.

Proceeding from the fact that acetonitrile and propionitrile are good solvents for electrochemical acid-base investigations, in this work, propionitrile was applied for the coulometric determination of bases with hydrogen ions generated by the oxidation of anode depolarizers (dihydroxy, trihydroxy phenols, and some of esters of gallic acid). The *m*-cresol and 3-methoxy phenol we used in acetonitrile and propionitrile as cathodic depolarizers and as the medium for the generation of lyate ions in the coulometric determination of acids. No data are reported in the literature on its application for coulometric generation lyate ions in these solvents. For the potentiometric detection of the end point, monocrystalline pyrite (FeS_2) and chalcopyrite ($CuFeS_2$) were used and the results compared with those obtained with a glass electrode.

Experimental

Reagents

All the investigated depolarizers and titrated bases were of p.a. purity, Merck or Fluka. Before use, the liquid bases were dried over fused potassium hydroxide and then distilled under reduced pressure. The concentration of the solutions of bases was checked by titration with H^+ ions generated by the oxidation of hydrogen dissolved in palladium. All the employed acids were of p.a. purity, Merck and Fluka. Before use, the acids were standardized

with tetraethylammonium hydroxide (TBAH) in methanol. Acetonitrile and propionitrile were purified before use by a procedure described in the literature.^{30,31} As the conducting salt in acetonitrile and propionitrile for coulometric determination of bases, a 0.25 mol L⁻¹ solution of sodium perchlorate was used. As the conducting salt in solvents for coulometric determination of acids, a 0.1 mol L⁻¹ tetrabutylammonium perchlorate was used.

Apparatus and electrodes

The apparatus employed for the coulometric titration of bases was described previously.⁷ The current source was a voltage and current stabilizer. The anode and cathode compartments were separated by a G-4 sintered glass disc. The volume of the investigated solution was 20.00 mL and that of the catholyte 5.00 mL. Platinum spirals of surface area 25 mm² were used as the anode and cathode.

A conventional glass electrode (G 200 B, Radiometer) was used as the indicator electrode and a modified saturated calomel electrode (401 Radiometer, Copenhagen) was used as the reference electrode. The modification of the normal SCE has been done by complete replacement of the inner solution with the saturated solution of potassium chloride in corresponding solvent. This modification has been done to decrease the liquid junction potential between inner solution of the SCE and investigated solution. The glass electrode was conditioned in the appropriate solvent 48 h before use.

The experiments were carried out with either a sample of natural pyrite or a chalcopyrite crystal from the Veliki Krivelj copper mine (Bor, Serbia). Chemical analyses of the minerals showed that the pyrite contained 44.3% Fe, 52.5% S, and 0.6% Cu and the chalcopyrite 27.1% Fe, 34.2% S, and 33.2% Cu.

The indicator chalcopyrite electrode was prepared in the following manner:²³ A quadratic piece of chalcopyrite ($a = 0.5$ cm) was used as the electrode material. The chalcopyrite electrode was made by polishing the chalcopyrite crystal with diamond paste, and the best polished side was used as the working surface of the electrode. A narrow glass tube was fixed with glue to the other side of the electrode and then filled with mercury. One end of a copper wire was immersed in the mercury and this device was mounted into a wider glass tube ($\phi = 1$ cm) which was then cemented with a cold sealing mass based on methyl methacrylate. After solidification of this mass, the working surface of electrode was polished to a high glow. The electrode was then rinsed with distilled water and alcohol, and dried on air after which it was ready for use. A pyrite indicator electrode was prepared in a similar way. The pyrite and chalcopyrite electrodes were made by polishing a pyrite (chalcopyrite) crystal with Al₂O₃

and the best polished was used as the working surface of the electrode.

The potential was measured during the titration by means of a "Iskra" pH meter MA 5740. The current-potential curves (anode and cathode) were recorded on a Polarographic analyzer PA2.

Potentiometric measurements

Stationary potential measurements of the electrodes were carried out in a series of *p*-toluenesulfonic acid in the concentration range of 0.1-0.001 mol L⁻¹. The potential of the pyrite (chalcopyrite) electrode with time was followed in a temperature-controlled cell ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$). The ionic strength of the solution was maintained with 0.05 mol L⁻¹ tetrabutylammonium perchlorate. The potential values determined in this way were used to calculate of the slopes. The change in the potential of the pyrite (chalcopyrite) electrode with time was followed in the required solvent. This indicator electrode was coupled with a modified SCE as the reference electrode.

Potentiometric end point detection

The supporting electrolyte was added to a certain level into the cathode compartment of the vessel and a platinum spiral was immersed in it; a titrated supporting electrolyte solution was poured into the anode compartment up to the same level and the depolarizer was added. A Pt anode and an electrode couple (glass-SCE, CuFeS₂-SCE, FeS₂-SCE) were immersed in the investigated solution. During the determination of acids, the investigated acid was added into the cathode compartment and after the current was switched on, lyate ions were generated. The solution was vigorously stirred with a magnetic stirrer during the titration. The potential was measured after each addition of lyate ions, at 2-3 min interval. The end point was determined by the classical method from the second derivative or the Gran method.³² Several samples can be determined successively in the same supporting electrolyte.

The procedure for the determination of bases was the same as for the determination of acids, except the generation of acids (hydrogen ions) was performed in the anode compartment of the electrolysis vessel.

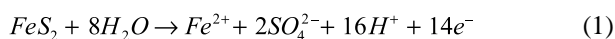
Results and Discussion

Mechanism of the indicator pyrite (chalcopyrite) electrode

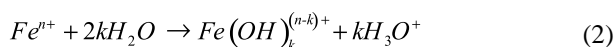
Pyrite and chalcopyrite are sensors which potential depends on many factors: the nature of the oxidant, the

pH value, the temperature, the nature and concentration of the present cations, anions and other chemical species.

The electronic structure of pyrite indicates its low-spin complex with d^2sp^3 hybridization. The hybrid orbitals are occupied with electrons, which makes pyrite a non-reactive compound. Pyrite, FeS_2 , is a mineral that possesses characteristic electric and magnetic properties. It is sparingly soluble in water and it catalytically reduces oxygen present in the solution. The reduction of oxygen causes the anionic dissolution FeS_2 to Fe^{2+} and SO_4^{2-} following the equation:³³



Fe^{2+} ions in an oxidative environment are oxidized to Fe^{3+} ions. The hydrolysis of iron cations can be described by the following equation:

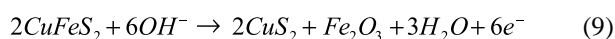
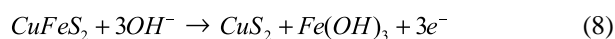
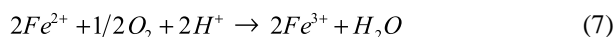
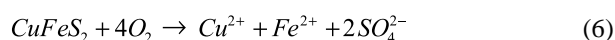
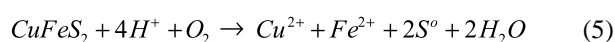
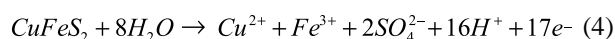


The formation of hydroxide according to equation (2) forms a film on the surface of the pyrite crystals, which actually represents a hydroxysulfide/metal electrode ($Fe(OH)_k^{(n-k)+}/FeS_2$), which potential is defined by the equation:

$$E = E_{ox}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{H_3O^+}^k \quad (3)$$

Equation (3) shows that the potential of the electrode depends on the activity of H^+ ions when used in both water and non-water environment that contains weak acids or bases.

Similar to pyrite, the mineral chalcopyrite, $CuFeS_2$, is also sparingly soluble in water and can only be dissolved in the presence of strong oxidizing agents, thus generating products of different composition. The oxidation can be represented by the equations:³⁴⁻³⁸



From these equations, in addition to elementary sulfur and sulfates, Fe^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} cations are also products

of the oxidation, which hydrolyze. As iron cations are hydrolyzed at lower pH values than copper ones, only the hydrolysis of iron cations will be considered in the further text. The hydrolyzed iron cations influence the formation of a hydroxysulfide / metal layer, $Fe(OH)_k^{(n-k)+}/CuFeS_2$, on the surface of the $CuFeS_2$ crystals. This layer actually represents an electrode the potential of which is described by equation (3) for both an aqueous and non-aqueous environment.

Characteristics of the indicator pyrite (chalcopyrite) electrode

In order to apply an ion selective electrode as a sensor for use in quantitative measurements, a stable potential in both acid and base environments, a relatively short response time, and a long life-time must be ensured.

Potential of the electrodes

The stationary potential of a pyrite and a chalcopyrite electrode in acetonitrile and propionitrile was measured by direct potentiometry at 25 ± 0.1 °C in a freshly prepared 0.05 mol L⁻¹ solution of *p*-toluenesulfonic acid in the appropriate solvents. All measurements were performed in the presence of a background electrolyte of constant ionic strength (0.05 mol L⁻¹ tetrabutylammonium perchlorate) in order to minimize the effect of streaming and diffusion potentials in the streaming sample solution. In the both of the investigated solutions, a stable potential was attained in less than 4-5 min.

Slope of the potential response of the electrodes

The potential of the electrodes were determined using a series of *p*-toluenesulfonic acid in the concentration range of 0.1-0.001 mol L⁻¹ in acetonitrile and propionitrile in a temperature-controlled cell (25 ± 0.1 °C). The ionic strength of the solutions was maintained with 0.05 mol L⁻¹ tetrabutylammonium perchlorate. It was found that the electrodes show sub-Nernst dependence. Since the electrodes exhibit sub-Nernst dependence, those cannot be used for measuring the pH of a solution. However, the potential of the electrodes as indicator electrodes are very stable with respect to time: hence, those can be successfully applied to the titration of acids and bases in acetonitrile and propionitrile as the solvents.

Response time of the electrodes

The response time of a pyrite and a chalcopyrite electrode was determined by recording the time elapsed before a stable potential value was attained after the pyrite (chalcopyrite) electrode and the reference electrode (modified SCE) were immersed in calibration solutions

Table 1. Potential jumps (mV) at the end-point in the coulometric-potentiometric titrations of acids in acetonitrile and propionitrile

Solvent	Titrated acid	glass-SCE	CuFeS ₂ -SCE	FeS ₂ -SCE
Acetonitrile	<i>p</i> -Toluenesulphonic	155	158	118
	5-Sulphosalicylic	135	130	108
	Oxalic acid	120	107	110
Propionitrile	<i>p</i> -Toluenesulphonic	132	95	75
	5-Sulphosalicylic	145	130	78
	Oxalic acid	120	98	105

from highly acidic (0.05 mol L⁻¹ of *p*-toluenesulfonic acid) to highly basic (0.05 mol L⁻¹ TBAH) solutions. From the acidic (*p*-toluenesulfonic acid) to the basic region (TBAH), the change of the electrode potential for the pyrite electrode ranged from -190 to +415 mV (acetonitrile) and for the chalcopyrite electrode ranged from -365 to +496 (acetonitrile). Therefore, the potential changes at the TEP (titration end point) for the chalcopyrite electrode were greater than those for the pyrite electrode (Table 1). The response time for the pyrite was 12 s and for the chalcopyrite electrode was 11 s in the investigated solvents.

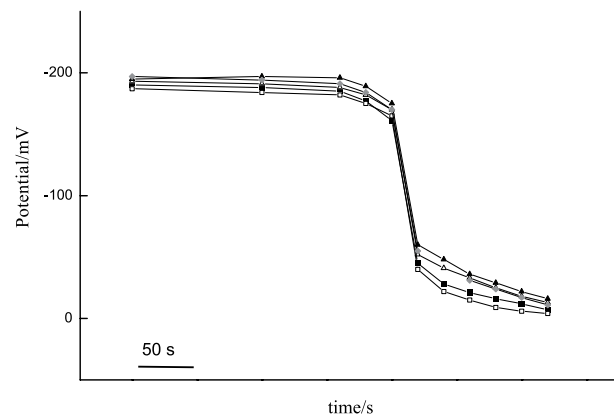
Long-term stability (lifetime) and repeatability

The lifetime of the electrodes was determined by raising the potential values of the calibration solution (*p*-toluenesulfonic acid) and plotting the calibration curves for a period of 1 year. The slope of the electrodes remained constant. When the electrodes are not used for titrations, these are kept in a dry place protected from dust. Before the next use, the electrodes are kept in the investigated solvent for half an hour. However, if the electrodes had been used frequently and for a long time, it is necessary to rub the crystal pyrite (chalcopyrite) with aluminum oxide, wash the electrodes and continue with use.

In order to establish the efficiency of use of the electrodes in potentiometric titrations and the repeatability of the results obtained, the titration of *p*-toluenesulfonic acid (acetonitrile) was selected as a model and it was repetitively carried out for five times and the end point was monitored by using pyrite electrode. The results obtained for the titration *p*-toluenesulfonic acid (acetonitrile) were shown in Figure 1. The relative standard deviation (RSD) for the end point determination of titration was found to be 0.5% (Table 2).

Coulometric-potentiometric determinations of acids using pyrite and chalcopyrite as indicator electrodes

For the coulometric determination of acids, lyate ions can be generated either by direct cathodic reduction at

**Figure 1.** Five titration curves of *p*-toluenesulfonic acid in acetonitrile obtained by using *m*-cresole and pyrite as indicator electrode.

a platinum cathode or by the reduction of the solvents with a high current efficiency and by the reduction of suitable electroreactive compounds. The condition for the application of electroreactive compounds (cathodic depolarizer) in the solution is that they are reduced quantitatively before the reduction of the other components occurs. The first alkalimetric titrations in non-aqueous solvents employed a strong base as titrant that was obtained by the reduction of water at a platinum electrode.³⁹

Tetrabutylammonium bromide and tetrabutylammonium perchlorate as the supporting electrolyte were used to generate hydroxide ions by the reduction of water, which had been added to the solution in a concentration of up to 1% (m/v).⁴⁰ Few data in the literature report the application of organic compounds, which on reduction produce a strong base. Water can be used as a cathodic depolarizer (in concentrations of up to 0.5% (m/v)), although it has an adverse effect on the conditions of the titration. In this study, a procedure was developed for the direct coulometric generation of strong bases by reduction of the organic compounds *m*-cresol and 3-methoxy phenol in nitrile media.

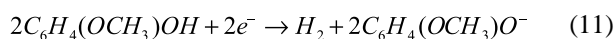
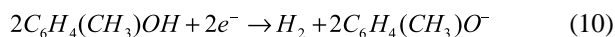
m-Cresol and 3-methoxy phenol are reduced with ease and the equivalent amount of lyate ions separate at the platinum cathode. Such generated ions can be used as the strong bases for the determination of acids. The

Table 2. Results of coulometric titrations of acids in acetonitrile and propionitrile with lyate ions obtained by the reduction of *m*-cresole, and 3-methoxy phenole with potentiometric end-point detection; I = 5 mA

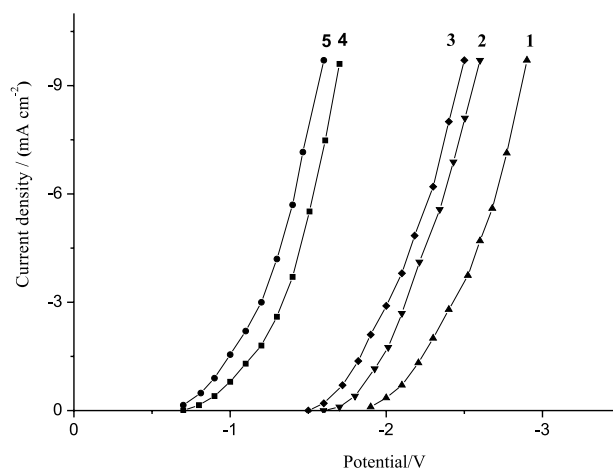
Solvent	Depolarizer	Titrated acid	Taken (mg)	Recovery (%)
Acetonitrile	<i>m</i> -Cresole	<i>p</i> -Toluensulphonic	8.75	100.3 ± 0.3 (a)
			8.75	99.1 ± 0.5 (b)
			8.75	98.7 ± 0.7 (c)
		5-Suphosalicylic	11.54	100.9 ± 0.2 (a)
			11.54	100.7 ± 0.9 (b)
			11.54	98.8 ± 0.5 (c)
		Trichloracetic	10.29	99.5 ± 0.4 (a)
			10.29	99.1 ± 0.9 (b)
			10.29	101.3 ± 0.6 (c)
		Oxalic acid	9.24	99.6 ± 0.5 (a)
			9.24	100.7 ± 0.7 (b)
			9.24	98.6 ± 0.5 (c)
Propionitrile	3-Methoxy phenole	<i>p</i> -Toluensulphonic	7.31	100.6 ± 0.8 (a)
			7.31	101.8 ± 0.9 (b)
			7.31	100.4 ± 0.8 (c)
		5-Suphosalicylic	9.67	98.7 ± 0.6 (a)
			9.67	101.8 ± 0.9 (b)
			9.67	99.4 ± 0.8 (c)
		Trichloracetic	8.13	100.7 ± 0.8 (a)
			8.13	98.4 ± 0.8 (b)
			8.13	98.4 ± 0.7 (c)
		Oxalic acid	6.82	101.5 ± 0.7 (a)
			6.82	99.6 ± 0.4 (b)
			6.82	98.9 ± 0.6 (c)

(a) Glass-SCE; (b) FeS₂-SCE; (c) CuFeS₂-SCE.

reduction of *m*-cresole and 3-methoxy phenole according to the equations:



In order to establish the approximate potentials of the reduction of the components of the employed system of nitrile-0.05 mol L⁻¹ TBAP (tetrabutylammonium perchlorate), voltametric curves were recorded under the same conditions as those used for the determination of the acids (Figure 2). From the figure, it can be seen that *m*-cresol is reduced in acetonitrile at a potential of about -0.9 V, which is about 0.7 V more positive than the reduction potential of the other components. *p*-Toluenesulfonic, trichloracetic, oxalic and 5-sulfosalicylic acids were titrated with *m*-cresol ions generated at the cathode. Also, on the basis of its structure, it would be expected that, like

**Figure 2.** Change in cathodic potential with current density in acetonitrile: 1) solvent; 2) trichloracetic acid; 3) 5-sulphosalicylic acid; 4) 3-methoxy phenole; 5) *m*-cresole.

m-cresol, 3-methoxy phenol would be reduced and generate an equivalent amount of lyate ions. Current-potential curves

recorded for 3-methoxy phenol, acetonitrile, and the titrated acids showed that the reduction potential of 3-methoxy phenol was higher than those of the other components in the solutions (Figure 2). Accordingly, it can be seen that *m*-cresol and 3-methoxy phenol were reduced at a much more positive potential than those of the titrated acids and solvent used; thus, the condition for the application of these compounds as a cathodic depolarizers is satisfied.

The results of the determinations of 20-100 milliequivalent of acid are shown in Table 2. The end point detection was performed potentiometrically with a glass electrode, a pyrite and a chalcopyrite as the indicator electrodes and with a modified saturated calomel electrode as the reference. The results given in the Table show that the current efficiency was within 98.4-101.8%, with a good reproducibility.

The titration curves of *p*-toluenesulfonic, trichloracetic, oxalic, and 5-sulfosalicylic acids in acetonitrile and propionitrile with the application of the electrode couples FeS_2 -SCE and $CuFeS_2$ -SCE are shown in Figures 3 and 4. In the coulometric titration of, for example, *p*-toluenesulfonic acid with the application of the FeS_2 -SCE electrode pair, the rise of potential at the EP was 118 mV, whereas under the same conditions but applying the $CuFeS_2$ -SCE electrode pair, the rise of the potential at the EP was 158 mV (Table 1). Using a glass indicator electrode under all conditions, a slightly higher increase of potential (155 mV) was obtained at the EP. In propionitrile as the solvent, using coulometrically generated lyate ions for the titration of the same acid, the increase in the potential at the EP was 75 mV and 95 mV for the electrode pairs FeS_2 -SCE and $CuFeS_2$ -SCE, respectively. As in the previous case, a higher increase of the potential was achieved by application of the glass electrode during the titration of the above mentioned acid (Table 1). Using propionitrile as solvent, with the FeS_2 electrode as the indicator electrode, the rises of the potential

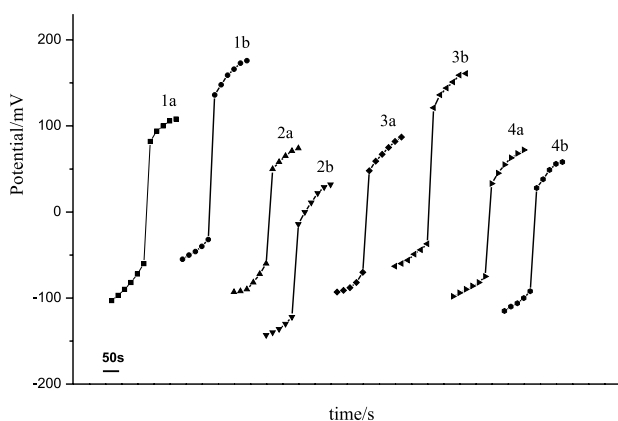


Figure 3. The effect of the indicator electrode on the shape of the end-point inflection in the coulometric-potentiometric titration of acids in acetonitrile by using *m*-cresol: a) FeS_2 -SCE; b) $CuFeS_2$ -SCE; 1) trichloracetic; 2) oxalic; 3) *p*-toluenesulfonic; 4) 5-sulfosalicylic acid; $I = 5$ mA.

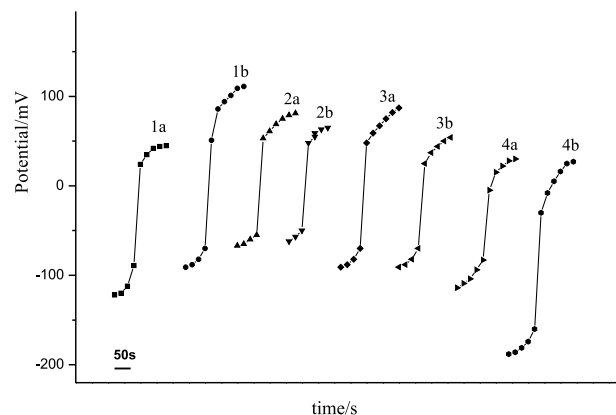


Figure 4. The effect of the indicator electrode on the shape of the end-point inflection in the coulometric-potentiometric titration of acids in propionitrile by using 3-methoxy phenol: a) FeS_2 -SCE; b) $CuFeS_2$ -SCE; 1) trichloracetic; 2) oxalic; 3) *p*-toluenesulfonic; 4) 5-sulfosalicylic acid; $I = 5$ mA.

at the EP were slightly higher compared to those obtained using the $CuFeS_2$ electrode. Also, Table 1 shows that in all cases in which the sulfide electrodes were employed, the increases of the potential at the EP were slightly smaller when compared those obtained using a glass electrode. Although the highest potential jumps were obtained with the glass electrode, a glass electrode has a limited useful life because organic solvents dehydrate its membrane. On the other hand, the potential during the titration was very stable and rapidly established when the sulfide electrodes (FeS_2 and $CuFeS_2$) were applied.

Coulometric-potentiometric determinations of bases using pyrite and chalcopyrite as indicator electrodes

Dipolar aprotic solvents affect not only the solubility of substances and their acid-base properties but they also enlarge and extend significantly the potential region for possible measurements. For this reason, these solvents can be used more successfully as a medium for the investigations of numerous compounds than water. Under certain conditions, some suitable electroreactive compounds are oxidized quantitatively with the generation of acids (H^+ ions) in the propionitrile as solvent at the positively polarized platinum anode.

In previous studies, it was demonstrated that H^+ ions can be generated by the oxidation of hydrogen dissolved in palladium and also by the oxidation of some organic compounds with a low oxidation potential.^{3,6,41-45} Some dihydroxy and trihydroxy phenols and some esters of gallic acid can be applied for the coulometric generation of acids (hydrogen ions) in some dipolar aprotic solvents, such as acetonitrile, acetic acid-acetic anhydride, nitromethane, sulfolane and γ -butyrolactone.^{6,41} As propionitrile is a

good solvent and as the literature contains little data on its application to coulometric determinations, it was considered of interest to investigate the possibility of applying *m*-dihydroxy benzene and some gallic acid esters for the coulometric generation of acid. These depolarizers have low oxidation potentials, much lower than those of other components present.

In order to establish whether the used compounds could be applied for the generation of acids in the investigated solvent, IE curves for the solvents, bases, indicators and anode depolarizers were recorded (Figure 5). The IE curves were recorded under the same conditions as those employed for the coulometric-potentiometric determination of bases. The employed compound oxidized at potentials about 0.2-0.8 V lower than the potential of the other components present in the solution. The difference between the oxidation potential of the depolarizer and those of the other compounds in the solution depends on the nature of the solvent and the depolarizer. When, in the course of coulometric titrations, the current is switched on, oxidation of the depolarizers occurs first, *i.e.*, acid is generated, and oxidation of other components does not occur until there is a sufficient volume of the depolarizer. The oxidation esters of gallic acid according to the equation:



In order to determine whether the acids are generated quantitatively under the given conditions, standard solutions of the bases were titrated with potentiometric end point detection using electrode pair FeS_2 -SCE. When the pyrite electrode was applied as the indicator electrode in acetonitrile and propionitrile as solvents, in the course of the titration the potential was established

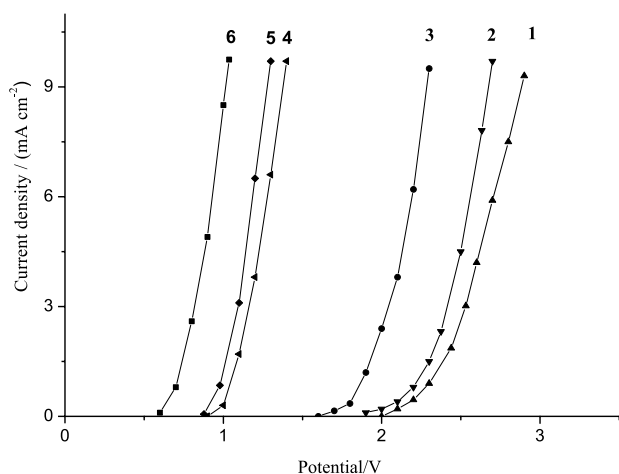


Figure 5. Change in anodic potential with current density in propionitrile: 1) solvent; 2) collidine; 3) 2,2 -bipyridine; 4) dodecyl galate; 5) butyl galate; 6) pyrocatechol.

for less than one minute, whereas in the vicinity of the equivalence point for about 1-2 min. The results of the determinations, given in Table 3, showed that at 5 mA the oxidation proceeded with 99.8-100.1% current efficiency with good reproducibility. At a current higher than 5 mA, the oxidation was not quantitatively and proceeded with a current efficiency of less than 99%. These results are similar with results presented in the papers by Vajgand *et al.*^{3,42,46} which show that the hydrogen ions obtained by coulometry is successfully applied for determination of weak bases. Furthermore, the results obtained in the determination of the bases using pyrite indicator electrode (Table 3) deviated on average by 0.2-0.7% from those obtained with a glass electrode. It was concluded that the pyrite electrode examined in this research could replace a glass electrode in the titration of bases in the solvents tested.

Table 3. Results of coulometric titrations of bases with hydrogen ions obtained by the oxidation of some organic compounds with potentiometric* end-point detection; I = 5 mA

Solvent	Depolarizer	Titrated base	Recovery (%)
Propionitrile	Pyrocatechol	Tributylamine	99.9 ± 0.4
		Collidine	100.1 ± 0.2
		2,2-Bipyridine	99.9 ± 0.2
	Ethyl galate	Tributylamine	99.9 ± 0.3
		Collidine	99.8 ± 0.4
		2,2-Bipyridine	99.9 ± 0.3
	Butyl galate	Tributylamine	100.0 ± 0.3
		Collidine	100.1 ± 0.3
		2,2-Bipyridine	100.0 ± 0.2
	Dodecyl galate	Tributylamine	99.9 ± 0.7
		Collidine	100.0 ± 0.6
		2,2-Bipyridine	100.1 ± 0.3

* FeS_2 -SCE.

Conclusions

The natural minerals pyrite and chalcopyrite, were used as the indicator electrode sensors for the determinations of some organic acids and bases in acetonitrile and propionitrile as solvents. Based on the results it may be concluded that the natural minerals pyrite and chalcopyrite can be successfully applied as indicator electrodes in such determinations. The potential during the titration and at the equivalence point were rapidly established. The sensors carrier are pyrite and chalcopyrite, the monocrystallines, which are chemically inert in all working mediums, so these electrodes are very suitable for such determinations. Therefore, the proposed electrodes can be a good alternative for a glass electrode in the investigated solvents.

Additionally, the use of the *m*-dihydroxybenzene, some gallic acid esters, *m*-cresol and 3-methoxy phenol as a source of hydrogen and lyate ions in the determination of acids and bases in acetonitrile and propionitrile as solvents, make it simpler than the classical potentiometric method. By means of this procedure the use of a standard acid (base) solution is avoided, and according to application of the depolarizers brings no foreign organic compounds into the solution being investigated.

Acknowledgment

This work is supported by the Ministry of Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Project No. 172 036).

References

- Hanselman, R. B.; Streuli, C. A.; *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 916.
- Vajgand, V.; Mihajlović, R.; Mihajlović, Lj.; Joksimović, V.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *212*, 73.
- Mihajlović, R.; Vajgand, V.; Jakšić, Lj.; Manetović, M.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *229*, 287.
- Mihajlović, R.; Vajgand, V.; *Talanta* **1983**, *30*, 789.
- Mihajlović, R.; Mihajlović, Lj.; Vajgand, V.; Jakšić, Lj.; *Talanta* **1989**, *36*, 1135.
- Mihajlović, R.; Vajgand, V.; Simić, Z.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *265*, 35.
- Mihajlović, R.; Simić, Z.; Mihajlović, Lj.; Jokić, A.; Vukašinović, M.; Rakićević, N.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *318*, 287.
- Cooksey, B. G.; Metters, B.; Ottaway, J. M.; Whymark, D. W.; *Talanta* **1973**, *20*, 371.
- Bos, M.; Dahmen, E. A. M. F.; *Anal. Chim. Acta* **1974**, *72*, 169, 345.
- Bos, M.; Ijpma, S. T.; Dahmen, E. A. M. F.; *Anal. Chim. Acta* **1976**, *83*, 39.
- Streuli, C. A.; Cincotta, J. J.; Mariele, D. L.; Mead, K. K.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1371.
- Fritz, J. S.; Gainer, E. F.; *Talanta* **1968**, *15*, 939.
- Johansson, G.; *Talanta* **1964**, *11*, 789.
- Greenhow, E. J.; Al-Mudarris, B. F.; *Talanta* **1975**, *22*, 417.
- Doležal, J.; Štulík, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1968**, *17*, 87.
- Park, S.; Boo, H.; Kim, Y.; Han, J. H.; Kim, H. C.; Dong, T.; *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7695.
- Olthuis, W.; Bomer, J. G.; Bergveld, P.; Bos, M.; van der Linden, W.E.; *Sens. Actuators, B* **1991**, *5*, 47.
- Einerhand, R. E. F.; Visscher, W. H. M.; Barendrecht, E.; *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 345.
- Antonijević, M. M.; Mihajlović, R. P.; Vukanović, B. V.; Jovanović, S.; *Analysis* **1997**, *25*, 152.
- Warren, G. W.; Wadsworth, M. E.; El-Raghy, S.M.; *Metall. Trans. B: Process Metall.* **1982**, *13*, 571.
- Pashkov, G. L.; Mikhlina, E. V.; Kholmogorov, A. G.; Mikhlin, Y. L.; *Hydrometallurgy* **2002**, *63*, 171.
- Mihajlović, R. P.; Stanić, Z. D.; *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 558.
- Mihajlović, R.; Stanić, Z.; *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 558.
- Mihajlović, Lj.; Mihajlović, R.; Antonijević, M.; Vukanović, B.; *Talanta* **2004**, *64*, 879.
- Gomez, C.; Figureoa, M.; Munoz, J.; Blazquez, M. L.; Ballester, A.; *Hydrometallurgy* **1996**, *56*, 145.
- Lu, Z. Y.; Jeffrey, M. I.; Lawson, F.; *Hydrometallurgy* **2000**, *56*, 189.
- Elsherief, A. E.; *Miner. Eng.* **2002**, *15*, 215.
- Antonijević, M. M.; Mihajlović, R. P.; Vukanović, B. V.; Jovanović, S.; *Analysis* **1997**, *25*, 152.
- Mihajlović, R.; Stanić, Z.; Antonijević, M.; *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3707.
- Denes, M.; *Titrovanie v Nevodnykh Rastvorakh*, Mir: Moscow, 1971.
- Kreshkov, P.; Bykova, N.; Kazaryan, A.; *Kislотно-Osnovnoe Titrovanie v Nevodnykh Rastvorakh (Acid-Base Titrations in Non-Aqueous Solvents)*, Khimiya: Moscow, 1967.
- Gran, G.; *Analyst* **1952**, *77*, 661.
- Antonijević, M. M.; Mihajlović, R. P.; Vukanović, B. V.; *J. Solid State Electrochem.* **2001**, *5*, 29.
- Pikna, L.; Lux, L.; Grygar, T.; *Chem. Pap.* **2006**, *60*, 293.
- Hiro Yoshi, N.; Kuroiwa, S.; Miki, H.; Tsunekawa, M.; Hirajima, T.; *Hydrometallurgy* **2004**, *74*, 103.
- Arce, M. E.; Gonzàles, I.; *Int. J. Miner. Process.* **2002**, *67*, 17.
- Antonijević, M. M.; Bogdanović, G. D.; *Hydrometallurgy* **2004**, *73*, 245.
- Hackl, R. P.; Dreisinger, D. B.; Peters, E.; King, J. A.; *Hydrometallurgy* **1995**, *39*, 25.
- Streuli, C. A.; Cincinota, J. J.; Maricle, D. L.; Mead, K. K.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1371.
- Champion, C. E.; Bush, D. G.; *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 640.
- Mihajlović, R.; Stanić, Z.; Antonijević, M.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *497*, 143.
- Mihajlović, R. P.; Vajgand, V. J.; Manetović, M. S.; *J. Serb. Chem. Soc.* **1991**, *56*, 541.
- Vajgand, V. J.; Mihajlović, R. P.; *Talanta* **1969**, *16*, 1311.
- Vajgand, V. J.; Mihajlović, R. P.; *Anal. Chim. Acta* **1983**, *152*, 275.
- Jakšić, Lj. N.; Džudović, R. M.; Mihajlović, R. P.; Stanić, Z. D.; *J. Serb. Chem. Soc.* **2000**, *65*, 587.
- Vajgand, V. J.; Mihajlović, R. P.; Manetović, M.; *J. Serb. Chem. Soc.* **1984**, *49*, 621.

Submitted: March 1, 2010

Published online: January 18, 2011