

M. M. ANTONIJEVIĆ*, A. STAMENKOVIĆ,
G. D. BOGDANOVIĆ, S. M. ŠERULA, S. M. MILIĆ

Originalni naučni rad
UDC: 549.352.12:621.3.032.26=861

Senzorske osobine halkopirita

U ovom radu su ispitivane senzorske karakteristike prirodnog minerala halkopirita kao potenciometrijskog senzora pri određivanju halogenida, SCN^- i Ag^+ jona. Kao titraciona sredstva su korišćeni standardni rastvori srebro(I)nitrate, živa(I) nitrate, kalijumjodida i kalijum-bromida. Nađeni rezultati su tačni i reproduktivni.

Ključne reči: halkopirit, potenciometrija, halogenidi, srebro(I), živa(I)

1. UVOD

U poslednje vreme rađena su mnogobrojna istraživanja o primeni pojedinih senzora. Može se reći da ogranak nauke koji se bavi proučavanjem senzora raste [1].

Hemijski senzori se široko koriste u kontroli procesa, praćenju emisije, kontrole kvaliteta procesa, medicini [1, 2].

Zbog velikog značaja merenja koncentracije hloridnih jona, naročito u kliničkim analizama, jer jon selektivna elektroda na bazi srebro hlorida ne može biti upotrebljena u ove svrhe zbog kontaminacije površine proteinima, radi se na razvoju novih senzora za hloride [3]. Duže vreme je bilo teško naći visoko selektivne senzore za tu svrhu [4] pa su ispitivane razne jon selektivne elektrode [5-11].

Do danas veliki broj jon selektivnih elektroda za određivanje koncentracije hloridnih i jodidnih jona su opisane u literaturi [15-20]. Ali za Br^- jon ne postoji mnogo predloženih senzora, a u dosadašnjim radovima uglavnom se primenjuju membrane na bazi srebro-bromida [12]. Međutim, u literaturi se mogu naći jon selektivne elektrode koje se baziraju i na drugim jedinjenjima.

Opisana je jon selektivna elektroda bazirana na 14 – fenil dibenzoksantenijumbromidu. Ova elektroda ima linearni radni opseg koncentracije od $1 \cdot 10^{-1}$ do $3,2 \cdot 10^{-5}$ M, sa nagibom od 61 ± 1 mV po dekadi i granicom detekcije od $2 \cdot 10^{-5}$ M. Može se uspešno koristiti u pH opsegu od 4,5 do 8,5. Elektroda poseduje prednosti što brzo reaguje i ima dobru selektivnost za različite anjone. Korišćena je i kao indikatorska elektroda pri potenciometrijskim titracijama Br^- jona [12].

Adresa autora: Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet Bor, P. Fah 50, 19210 Bor, Srbija

U cilju iznalaženja novih jon selektivnih elektroda, za određivanje bromidnih jona, ispitivana je i elektroda na bazi $Zn(II)$ kompleksa. Elektroda obezbeđuje široki radni opseg koncentracije od $2,2 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-1}$ M, sa granicom detekcije od $1,4 \cdot 10^{-6}$ M i sa nagibom od $59,2 \pm 0,5$ mV po dekadi. Elektroda obezbeđuje dobru selektivnost za bromidne jone i može biti korišćena u pH opsegu od 3,5 do 9,5. Pokazala se uspešno i pri potenciometrijskim titracijama bromida srebrom, kao indikatorska elektroda [2].

Modifikovane površine elektroda sa funkcionalnim višeslojnim filmom su značajne u elektrohemiji, a naročito se primenjuju za analitička određivanja pojedinih jonskih vrsta [13]. Ovako pripremljene elektrode koriste se uspešno kao potenciometrijski senzori. Ispitivani senzor baziran na tankom sloju Ag_2S je pokazao veoma obećavajuće rezultate. Elektrode sa ovim senzorom su pokazale dobru osetljivost od $57,5 \pm 0,3$ mV po dekadi. Elektrode su testirane u rastvoru KNO_3 i pokazale su brz i linearan odziv na Ag^+ jone u domenu koncentracije od 10^{-2} do 10^{-6} M. Vršene su taložne potenciometrijske titracije smeše halogenih elemenata sa $AgNO_3$ kao titrantom [14].

Veliku primenu imaju senzori za određivanje jodidnih jona, te se radi na iznalaženju senzora za određivanje ovih jona. Jedna od ovih elektroda je i visoko selektivna elektroda bazirana na tiofirilijum derivatu. Ova elektroda se pokazala kao vrlo efikasna na pH 5,5 do 8,0. Linearna zavisnost potencijala od $\log C_I$ se dobija u intervalu $1 \cdot 10^{-1}$ - $8 \cdot 10^{-7}$ M, i sa nagibom od 60,2 mV po dekadi, a granica detekcije je $2 \cdot 10^{-7}$ M. Predloženi senzor ima veliku brzinu uspostavljanja potencijala koja je približno 15s. Primenjuje se i kao indikatorska elektroda u titracijama jodida Ag^+ [15].

Na jodidne jone je osetljiva elektroda sa senzorom na bazi visoko stabilnog višeslojnog filma koji

sadrži kobalat-ftaloalanin. Ova elektroda ima dobar potenciometrijski odziv. Može biti korišćena pri pH rastvora od 2,5 do 6, a linearni dinamički opseg se javlja između $4,7 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-1}$ M. U acetatnom puferu je nagib 58,8 mV po dekadi i ima granicu detekcije od $3,5 \cdot 10^{-6}$ [16].

U literaturi se mogu naći i podaci o bakar modifikovanoj grafitnoj elektrodi kao elektrohemij-skom senzoru za jodidne jone u vodenim rastvorima. Na površini elektrode dolazi do taloženja CuI sloja. Ova elektroda pokazuje linearnost u opsegu od $1 \cdot 10^{-6}$ do $2 \cdot 10^{-5}$ sa granicom detekcije od $5 \cdot 10^{-7}$ [17].

Ispitivane su i karakteristike jodidne jon selektivne elektrode dobijene molekularnom depozicijom pri kojoj se porfirin i polipirol, koji su rastvorni u vodi, talože na srebrnoj elektrodi koja je prethodno modifikovana 2-aminoetanetiolum. Ova elektroda ima stabilan i selektivan odziv prema jodidnom jonu u 0,1M acetatnom puferu sa granicom detekcije od $3,5 \cdot 10^{-6}$ i nagibom od 58,8 mV po dekadi [13].

Odlične rezultate dala su i ispitivanja vršena sa grafitnom elektrodom koja je modifikovana sa Schiff-ovom baznom kompleksu gvožđa(III) kao pogodanom senzoru I⁻ jona. Ova elektroda je pokazala super Nernstovo ponašanje tj. nagib od $71 \pm 0,3$ mV po dekadi u širokom opsegu koncentracija od $1 \cdot 10^{-6}$ do $5 \cdot 10^{-1}$ i sa granicom detekcije od $6,5 \cdot 10^{-7}$ M. Koristi se u rasponu pH od 3,5 do 10,0. Predložena elektroda je upotrebljavana kao indikatorska elektroda pri potenciometrijskim titracijama jodidnog jona [18].

U poslednje vreme vrše se ispitivanja za iznalaženje stabilnih senzora, visoko selektivnih ali isto tako i pristupačnih i ekonomski isplativih. U tom cilju ispitivana je i mogućnost primene prirodnog monokristala pirita kao senzora za potenciometrijske titracije slabih kiselina u N,N-dimetilformamid, metilpirolidinu i piridinu. Piritna elektroda je pokazala sub-Nernstovo ponašanje sa nagibom od 39 mV u N,N- dimetilformamidu i 45 mV u metilpirolidinu. Natrijum-metilal, kalijumhidroksid i tetrabutilamonijumhidroksid su se pokazali kao veoma pogodni titracioni reagensi [19]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da pirit može biti primenjen kao senzor za detekciju ZTT u acido-baznim titracijama u vodenim [20] i na vodenim sredinama [21], kao i za taložne [22], kompleksometrijske [23-24], i redoks titracije [25-26]. Nađeno je takođe da halkopiritna elektroda može uspešno da se primeni u acido-baznim

titracijama u vodenim rastvorima [27]. Mono kristal halkopirita je primenjen kao elektrodni materijal pri potenciometrijskim titracijama kiselina u gama-butirolaktonu i propilenkarbonatu [28].

U ovom radu ispitivan je halkopirit kao senzor za detekciju I⁻, Br⁻, CNS⁻ i Cl⁻ jona kao i Hg⁺, Hg²⁺, Ag⁺. Takođe, ispitivana je i halkopiritna elektroda sa slojem Ag₂S. Ispitivano je i ponašanje halkopiritne elektrode pri potenciometrijskim titracijama kao indikatorske elektrode. Vršene su titracije halogenida AgNO₃ kao i obrnute titracije, a i smeše haloganida rastvorom AgNO₃.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Reagensi

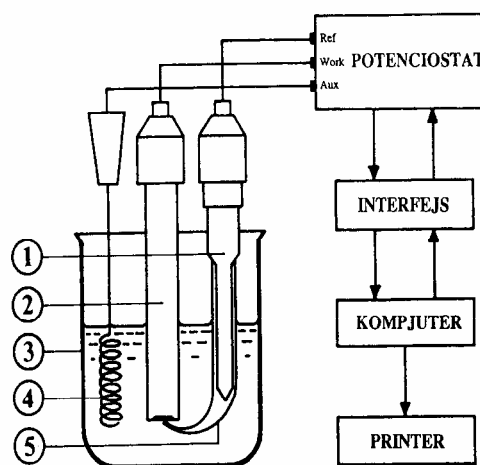
Svi korišćeni rastvori pripremljeni su od p.a. hemikalija.

1. (10^{-1} - 10^{-6})M rastvori AgNO₃
(10^{-1} - 10^{-6})M rastvori NaCl
(10^{-1} - 10^{-6})M rastvori KI
(10^{-1} - 10^{-6})M rastvori KBr
(10^{-1} - 10^{-6})M rastvori KCNS
($2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-6}$)M rastvori Hg₂(NO₃)₂
(10^{-1} - 10^{-6})M rastvori Hg(NO₃)₂
2. 5% rastvor(BaNO₃)

2.2 Aparatura

Za merenje potencijala korišćen je pH-metar MA 5740, Iskra – Slovenia.

Na slici 1 prikazana je aparatura za polarizaciona merenja.

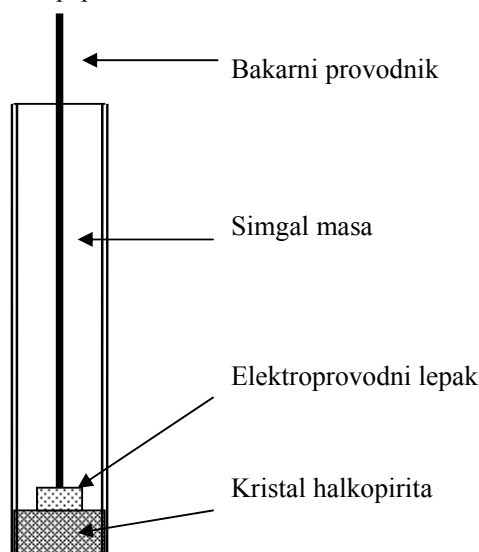


Slika 1 - Aparatura za elektrohemij-ska ispitivanja: 1 – zasićena kalomelova elektroda (ZKE), 2 – halkopiritna elektroda, 3 – reakcioni sud, 4 – platinska elektroda, 5 – Luginova kapilara

2.3. Način pripreme elektrode

Za ispitivanje senzorskih osobina halkopirita korišćena je elektroda laboratorijske izrade. Za izradu elektrode korišćen je kristal halkopirita u obliku kocke koja je dobijena mehaničkom obradom masivnog CuFeS_2 kristala. Na jednoj strani kristala halkopirita zalepi se tanka staklena cevčica i u nju sipa malo žive. U živu se uroni bakarna žica i zatopi u široj staklenoj cevi masom za hladno zatapanje na bazi metakrilata (slika 2.). Radna površina elektrode iznosi $0,70 \text{ cm}^2$.

Poliranje elektrode je vršeno glinicom. Posle poliranja elektroda se ispere destilovanom vodom i osuši filter papirom.



Slika2 - Šematski prikaz halkopiritne elektrode

Modifikovana CuFeS_2 elektroda je pripremana tako što je uranjana u rastvor $0,1 \text{ M AgNO}_3$ neko vreme. Vremena izloženosti ove elektrode u tom rastvoru su bila 15 min i 30 min.

2.4 Metode

2.4.1 Merenje stacionarnog potencijala

Merenje potencijala halkopirita vršeno je u rastvorima Ag(I) , Hg(II) , Hg(I) , I^- , Br^- , Cl^- i SCN^- različitih koncentracija (10^{-1} – 10^{-6} M), osim u slučaju rastvora Hg(I) gde je ispitivani opseg koncentracija bio u intervalu $2 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

2.4.2. Voltametrijska merenja

Polarizacione krive su snimane pomoću potencioštata koji je kompjuterizovan. Radna elektroda bila je halkopiritna, a kao referentna i pomoćna su bile ZKE i platinska žica.

2.4.3. Potencimetrijske titracije- taložne titracije

Potencimetrijske titracije izvođene su na sledeći način: u čašu od 150 mL odmeri se 2mL $0,1 \text{ M NaCl}$

(tj. KI , KBr , KCNS), doda se 20 mL 5%-tnog rastvora $\text{Ba(NO}_3)_2$ kao sredstvo za koagulaciju, dopuni vodom do 80 mL i urone ZKE i halkopiritna indikatorska elektroda. Rastvor je titrisan dodavanjem standardnog rastvora $0,1 \text{ M AgNO}_3$. Merenje potencijala vršeno je na svaka 2 minuta po dodatku standardnog rastvora AgNO_3 .

Takođe, vršene su i titracije Cl^- , I^- , Br^- i CNS^- sa standardnim rastvorom $0,02 \text{ M Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ kao titrantom.

Vršene su i obrnute titracije, gde su za standardne rastvore izabrani rastvori $0,1 \text{ M KI}$ i $0,1 \text{ M KBr}$, a određivao se Ag^+ .

Pored ostalog, simultano su određivane koncentracije I^- i Cl^- jona standardnim rastvorom AgNO_3 .

Količina utrošenog titracionog sredstva izračunava se $\Delta E/\Delta V$ metodom odnosno uz pomoć drugog izvoda.

Taložne titracije se izvode uz mešanje rastvora magnetnom mešalicom, gde je broj obrtaja 800 min^{-1} .

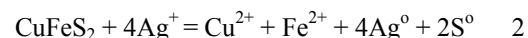
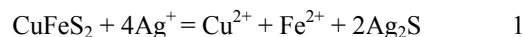
3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Merenje potencijala

Za ispitivanje ponašanja halkopiritne elektrode napravljena je serija rastvora I^- , Br^- , SCN^- , Cl^- , Ag(I) , Hg(I) , Hg(II) , različitih koncentracija (10^{-1} – 10^{-6} M). U cilju ispitivanja brzine uspostavljanja potencijala merena je promena potencijala sveže polirane halkopiritne elektrode, kao i CuFeS_2 elektrode koja je prethodno stajala 15 min u rastvoru AgNO_3 , sa vremenom u navedenim rastvorima. Rezultati su prikazani na slici 3.

Sa te slike se može videti da je u rastvorima AgNO_3 (krive a i b) brzina uspostavljanja potencijala velika jer se potencijal ustaljuje posle 2–3 minuta. U ostalim rastvorima, slika 3 krive c, d, e, f, g brzina uspostavljanja potencijala je još veća i vreme dostizanja stabilne vrednosti potencijala je 1–2 minuta. Najbolji odziv, u svim rastvorima, je pri najvećoj koncentraciji rastvora $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Sa opadanjem koncentracije svih ispitivanih vrsta zapaženo je sporije uspostavljanje potencijala sa vremenom.

Sa slika se takođe može videti da je brzina uspostavljanja potencijala nešto veća kada se koristi modifikovana CuFeS_2 . Stajanjem halkopiritne elektrode u rastvoru srebro-nitrata dolazi do sledećih reakcija:

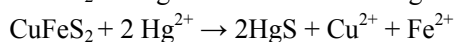
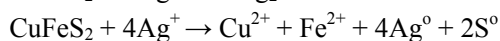
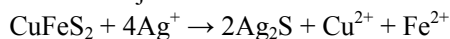


Iz prethodnih jednačina se vidi da na površini halkopirita nastaje mesoviti proizvod elementarnog sumpora i srebrosulfida[30].

Usled mogućeg formiranja Ag_2S sloja na površini elektrode, odziv modifikovane površine je brži. Ali, postoji mogućnost gradjenja i elementarnog sumora koji je u suštini izolator. Veće količine S^0 bi blokirale površinu što bi uticalo da odziv elektrode bude slab.

Müller i Portilo [29] su ispitivali interakciju halkopirita i srebrnih jona i predložili reakcioni model kao objašnjenje katalitičkog uticaja jona srebra na rastvaranje halkopirita. U prisustvu jona srebra rastvaranje halkopirita odvija se prema reakcijama 1 i 2.

Prema Gomezu pri voltametrijskom ispitivanju halkopiritne elektrode u prisustvu Ag^+ jona došlo se do sledećih saznanja. U anodnom delu dolazu do ele-



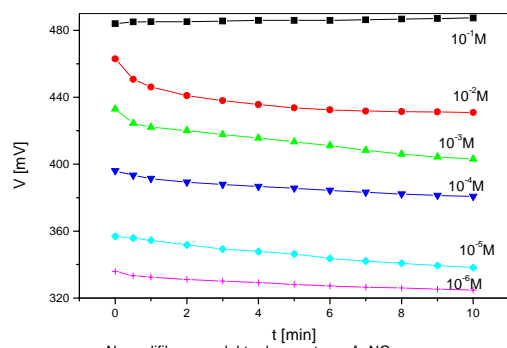
kto-oksidacije Ag_2S prema sledećoj reakciji: $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{S}^0 + 2\text{e}^-$. Dok su se u katodno delu javila dva katodna pika. Prvi se može objasniti kao redukcija Ag^+ u Ag^0 prema reakciji: $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{e}^-$, a drugi reakcijom $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{H}_2\text{S}$ [31].

Slični rezultati se dobijaju i pri analizi halkopiritne elektrode u rastvoru sa Hg(II) jonima. Naime dolazi do formiranja sloja živa(II)sulfida [32]. Ovi rezultati potvrđeni su ne samo eksperimentalno već i termodinamičkim studijama čiji su rezultati prikazani sledećim reakcijama:

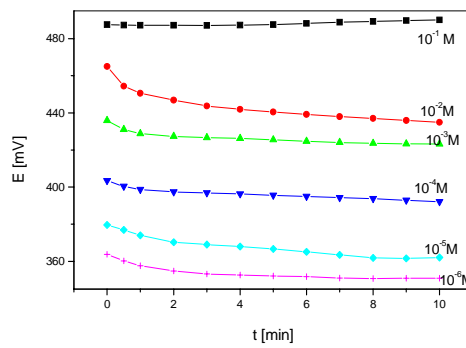
$$\Delta G_r = -173,4 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta G_r = -93,4 \text{ [kJ]}$$

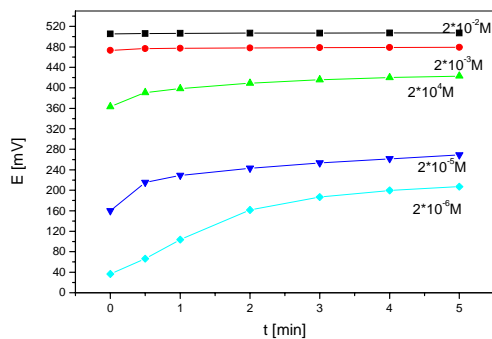
$$\Delta G_r = -216,1 \text{ [kJ]}$$



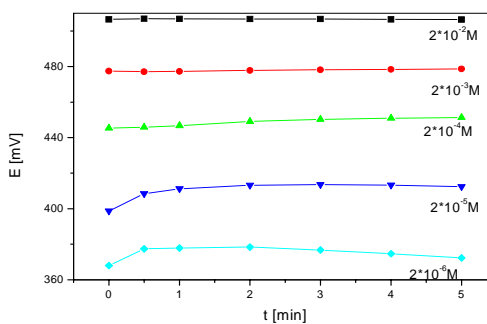
a)



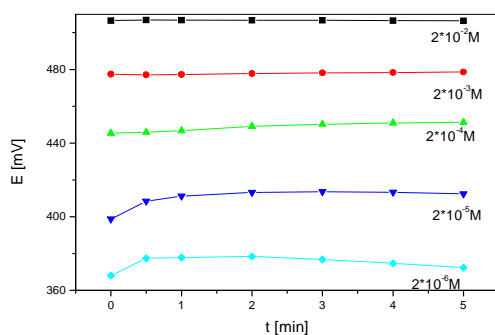
b)



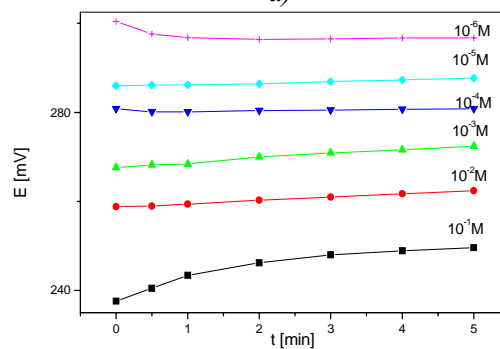
c)



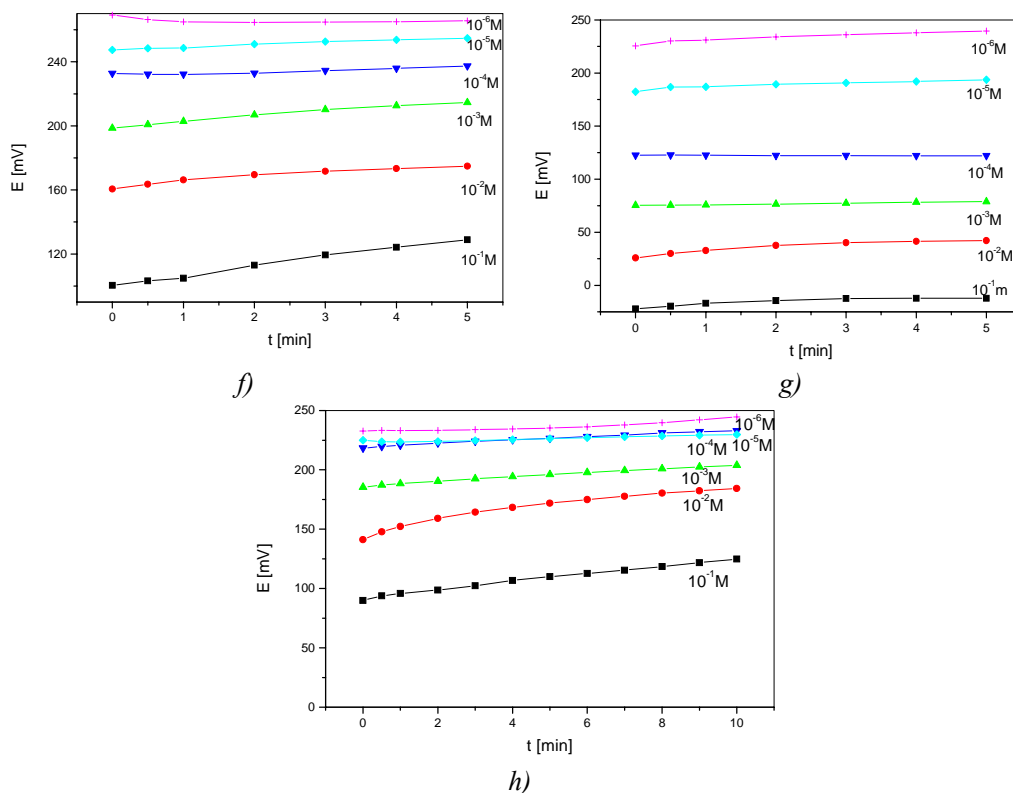
d)



e)



f)



Slika 3 - Prikaz zavisnosti potencijala od vremena: a) u rastvoru AgNO_3 bez prethodne modifikacije; b) u rastvoru AgNO_3 uz prethodnu modifikaciju elektrode stajanjem 30 min u AgNO_3 ; c) u rastvoru $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ bez prethodne modifikacije; d) u rastvoru $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ uz prethodnu modifikaciju elektrode stajanjem 30 min u rastvoru AgNO_3 ; e) u rastvoru NaCl uz prethodnu modifikaciju elektrode stajanjem 15 min u rastvoru AgNO_3 ; f) u rastvoru KBr uz prethodnu modifikaciju elektrode stajanjem 15 min u rastvoru AgNO_3 ; g) u rastvoru KI uz prethodnu modifikaciju elektrode stajanjem 15 min u rastvoru AgNO_3 ; h) u rastvoru KCNS uz prethodnu modifikaciju elektrode stajanjem 15 min u rastvoru AgNO_3

Krive zavisnosti E od pX (pAg, pHg(I), pHg(II), pI, pBr, pSCN, pCl) dobijene su tako što su merene vrednosti E predstavljene u funkciji koncentracija jonskih vrsta. Oblast linearnosti je različit za određene rastvore (slike 4a i 4b).

Tabela 1 - Prikaz oblasti linearnosti i nagiba, halkopiritne elektrode u rastvorima AgNO_3 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, NaCl , KI , KBr , KCNS

Ispitivani jon	Nagib, n	Oblast linearnosti	Koeficijent korelacije, c
Hg(I) nemod*	81,03	/	0,968
Hg(I) 30 min [#]	33,36	10^{-2} - 10^{-6}	0,998
Hg(II) 15 min	16,33	10^{-1} - 10^{-4}	0,990
Ag(I) 15min	31,77	10^{-2} - 10^{-5}	0,980
Ag(I) 30min	27,02	10^{-3} - 10^{-5}	0,979
I ⁻ 15min	50,16	10^{-1} - 10^{-6}	0,996
SCN ⁻ 15min	21,52	/	0,925
Br ⁻ 15min	27,01	10^{-1} - 10^{-6}	0,968
Cl ⁻ 15min	9,13	10^{-1} - 10^{-6}	0,995

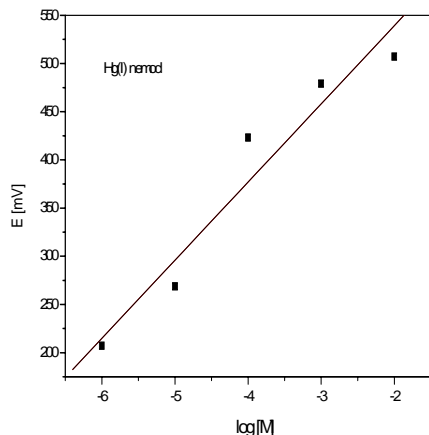
*nemod – nemodifikovana CuFeS_2 elektroda, [#]Vreme modifikacije CuFeS_2 elektrode u 0,1M AgNO_3

Iz podataka koji su prikazani na slikama 4a i 4b određeni su nagibi i koeficijenti korelacije. Rezultati su prikazani u tabeli 1.

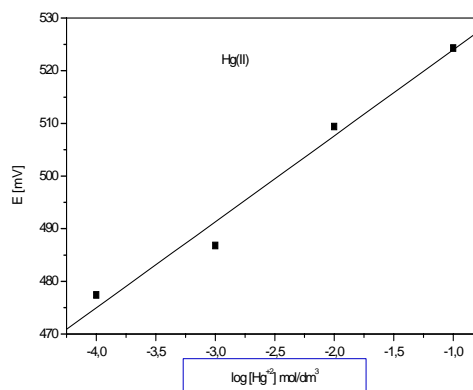
Najveći nagib elektroda je pokazala u rastvoru Hg(I) i to u slučaju kada je izvedeno merenje potencijal odmah po uranjanju u rastvor, ali se tada ne postiže dobra linearnost (Sl.3a). Iz Tabele 1 se vidi da se, ako se odredi nagib za te uslove, javlja super Nernstovska zavisnost ($n=81,03$). U slučaju kada se koristi modifikovana CuFeS_2 elektroda (stajanjem 30 minuta u 0,1M AgNO_3), nagib za jone Hg(I) iznosi 33,4 mV/dekadi, a linearnost je u oblasti 10^{-2} - 10^{-6} M Hg(I) jona. Slika 3a-grafik B prikazuje zavisnost E od pHg(II). U tom slučaju potencijal je meren pomoću modifikovane CuFeS_2 elektrode, a nađeni nagib je mali i iznosi 16,33 mV/dekadi.

U rastvoru Ag(I) jona različitih koncentracija određen je nagib od 31,77 i 27,02 za vremena modifikacije 15 min i 30 min, respektivno. Iznadjuje činjenica da je nagib manji u slučaju kada se koristi CuFeS_2 elektroda koja je duže stajala u rastvoru AgNO_3 . Uzimajući u obzir jednačinu (1) i termo-

dinamičku vrednost za ΔG za posmatranu reakciju, moglo se očekivati gradjenje Ag_2S na površini halkopirita, što bi uslovalo dobar odziv. Ali, to se ne događa, jer se sa vremenom na površini halkopirita verovatno gradi i elementarni sumpor i Ag^0 po reakciji

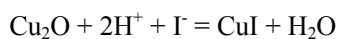


(2). Elementarni sumpor smanjuje provodnost sloja koji se gradi na halkopiritu jer je po svojoj prirodi izolator. To ima za posledicu smanjenje nagiba u slučaju duže vremenske izloženosti halkopirita rastvoru AgNO_3 .



Slika 4a - Zavisnost potencijala od $\log[M]$

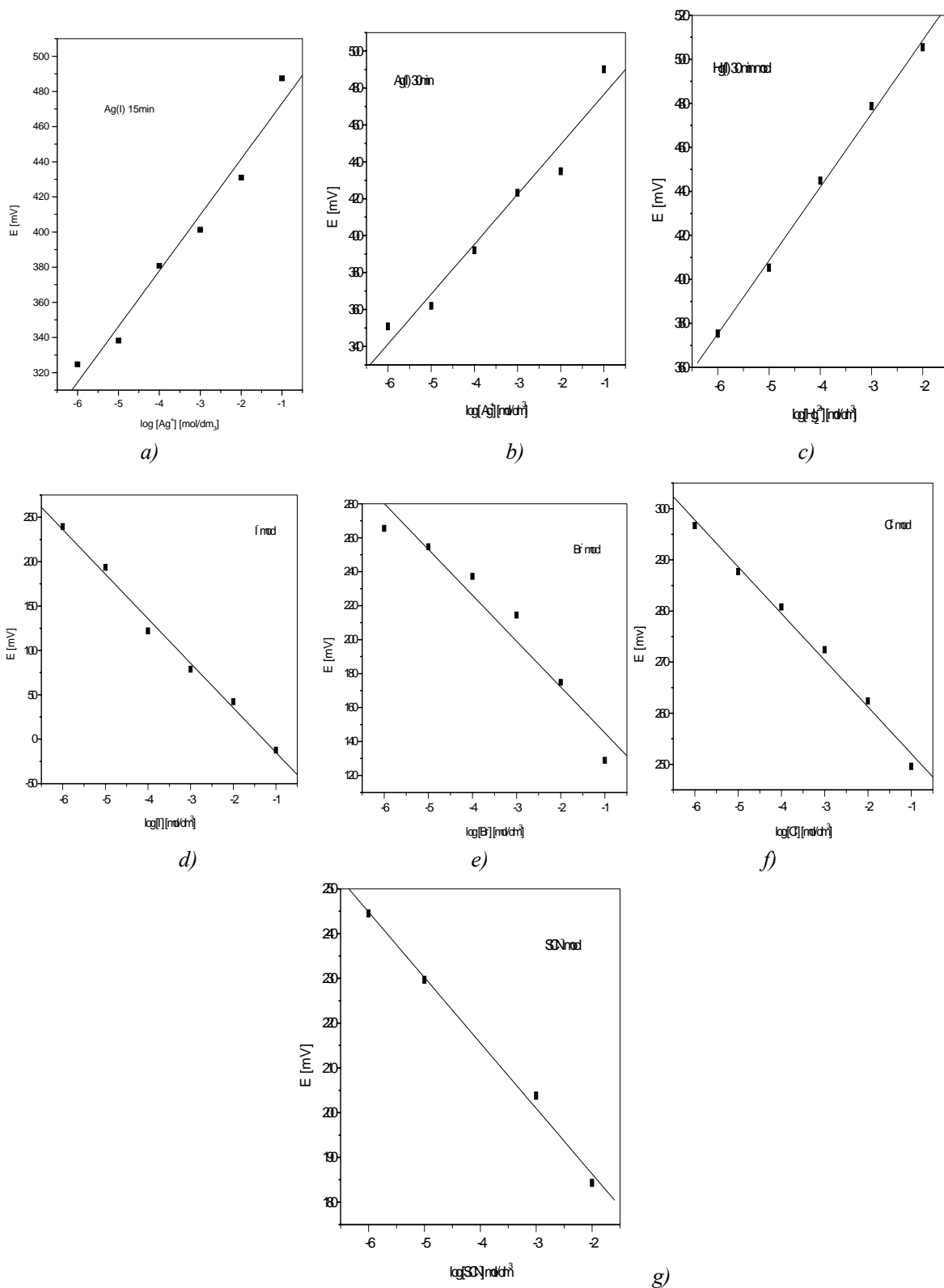
Nagibi u rastvorima halogenida i SCN^- jona, pri čemu je potencijal meren pomoću modifikovane CuFeS_2 elektrode, opadaju u sledećem redu: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$ i imaju sledeće vrednosti: 50,16; 27,01; 21,52 i 9,13 mV/dekadi. U toku stajanja CuFeS_2 elektrode u rastvoru AgNO_3 može dolaziti do oksidacije tog minerala prisutnim oksidansima kao što su O_2 , Ag^+ pri čemu se na površini halkopirita može nalaziti i oksid Cu_2O . Ovaj oksid može vezivati halogenidne ione po sledećoj reakciji[17]:



Gradjenje sloja CuI je najverovatnije odgovorno za dobar odziv u rastvoru jodida ($n=50,16$). Proizvodi rastvorljivosti za CuI , CuBr i CuCl su $1,1 \cdot 10^{-12}$; $5,29 \cdot 10^{-9}$; $1,2 \cdot 10^{-6}$, respektivno. Ovo ukazuje da se na oksidisanjoj halkopiritnoj površini nalaze daleko veće količine CuI nego CuCl , pa je zbog toga i odziv slabiji u slučaju hloridnih jona. Ovo je u dobroj saglasnosti sa brojnomo vrednošću određenih nagiba.

Da bi se što bolje razjasnilo ponašanje CuFeS_2 elektrode u radu su snimane polarizacione krive halkopirita u rastvoru sumporne kiseline, koncentracije 0,001 M. Pre nego što se pristupilo polarizacionim merenjima, CuFeS_2 elektroda je držana u različitim rastvorima: a) 0,1M AgNO_3 , b) 0,1M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, c) 0,02M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Uradjene su dve serije eksperimenata za dva različita vremena staja-

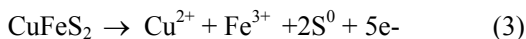
nja CuFeS_2 elektrode u tim rastvorima: 10min i 30min. Rezultati su prikazani na Slici 5. Na potencijalima pozitivnijim od 500 mV, najveće gustine struje se postižu kada se halkopirit polarizuje bez prethodnog stajanja u rastvorima srebra(I), žive(I) ili žive(II) (kriva1). U ostalim slučajevima dobijene su niže gustine struja, pri čemu se zapaža da u sledećem redosledu opada gustina struja $\text{Ag(I)} > \text{Hg(II)} > \text{Hg(I)}$, što znači da najmanje gustine struja se dobijaju kada se CuFeS_2 prethodno tretira rastvorom $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Sa slike 4 se takođe vidi, da dužim vremenom tretiranja dobijaju se manje gustine struje. Može se kazati da u rastvorima ispitivanih jona halkopirit prelazi u pasivno stanje, a sastav pasivnog sloja zavisi od rastvora u kojima se CuFeS_2 tretira. Iz jednačina 1 i 2 se vidi da pri interakciji CuFeS_2 i Ag(I) kao produkti mogu se javiti Ag_2S , Ag^0 i S^0 . Stvaranje elementarnog sumpora može dovesti do pasivacije. Pasivni sloj na halkopiritu može uticati na smanjenje nagiba što se vidi u Tabeli 1 za jone Hg(I) i Ag(I) . Za nemedifikovanu CuFeS_2 elektrodu, nagib u Hg(I) rastvoru je 81,03 mV, a stajanjem elektrode u tom rastvoru, verovatno dolazi do pasivacije, što vodi ka smanjenju nagiba ($n=33,36$). Isto važi i za slučaj kad se CuFeS_2 elektroda nalazi u rastvoru Ag(I) jona. Vidi se da sa dužim vremenom stajanja nagib se smanjuje, a to govori da je debljina pasivnog sloja veća pri dužem izlaganju, što otežava transport hemijskih vrsta kroz sloj.



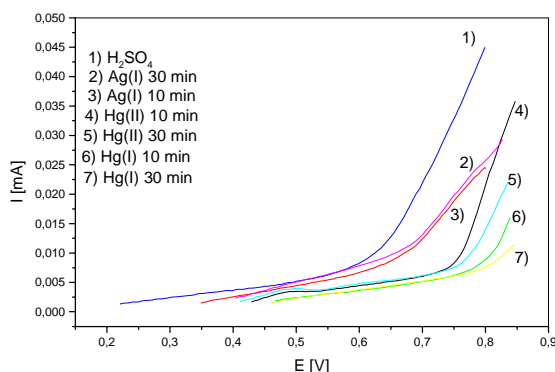
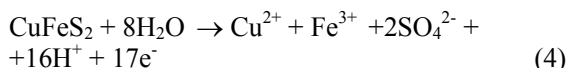
Slika 4b - Prikaz zavisnosti potencijala od logc: krive a i b predstavljaju zavisnost E od pAg (kriva a predstavlja eksperiment rađen elektrodom držanom 15 min u rastvoru $AgNO_3$, a kriva b sa halkopiritnom elektrodom držanom 30 min u srebro-nitratu), krive c, d, e, f, g pokazuju zavisnost E od $pHg(I)$, E od pI , pBr , pCl i $pSCN$

Dosadašnja ispitivanja su pokazala da je proces oksidacije halkopirita vrlo kompleksan pri čemu se rastvaranje tog minerala najčešće prikazuje sledećim jednačinama (Biegler i Swift, 1979):

- oksidacija do elementarnog sumpora



- oksidacija do sulfata



Slika 5 - Polarizacione krive halkopirita dobijene u rastvoru 0,001M H_2SO_4 uz prethodno stajanje u 1) Bez stajanja, 2) 0,1M AgNO_3 – 30 min, 3) 0,1M AgNO_3 – 10 min, 4) 0,1M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – 10 min, 5) 0,1M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – 30 min, 6) 0,02M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – 10 min i 7) 0,02M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – 30 min. Brzina polarizacije je 1 mV/s

Ovi autori su proučavali anodno rastvaranje halkopirita u rastvoru sumporne kiseline pri čemu su našli da se oksidacijom halkopirita stvaraju joni

bakra i gvožđa uz obrazovanje elementarnog sumpora što dovodi do pasivacije halkopirita [33]. Mnogi drugi autori su izučavali ponašanje halkopirita i ustanovili da se taj mineral može nalaziti u pasivnom stanju[34 -36].

Krive 4 i 6 sa slike 5 pokazuju da i u rastvorima $\text{Hg}(\text{II})$ i $\text{Hg}(\text{I})$ jona halkopiritna površina se menja i da je manje podložna oksidaciji usled stvaranja HgS i elementarne žive na površini. Prisutnost tih jedinjenja omogućuje primenu halkopiritne elektrode kao indikatorske elektrode pri izvođenju potenciometrijskih titracija u kojima se kao agensi koriste joni žive.

3.2 Potenciometrijske titracije

Vršene su potenciometrijske titracije Cl^- , I^- , SCN^- , Br^- standardnim rastvorima 0,1M AgNO_3 i 0,02M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, a rezultati su prikazani u tabeli 2 i slikama 6 i 7. Upoređivanjem vrednosti proizvoda rastvorljivosti teško rastvornih jedinjenja koja nastaju pri ovim titracijama vidi se da je veličina promene potencijala na ZTT u skladu sa tim, jer najveće promene potencijala se postižu pri određivanju jodida ($\Delta E = 277$ -290 mV – titrant Ag^+ , $\Delta E = 170$ -190mV – titrant Hg_2^{2+}), a najmanje pri određivanju hlorida ($\Delta E = 18$ -23 mV – titrant Ag^+ , $\Delta E = 63$ -43mV – titrant Hg_2^{2+}). Brzina uspostavljanja potencijala je 1-2 minuta nakon dodatka titranta u toku cele titracije. Vršene su i obrnute titracije(slika 8) pri čemu su određivani joni $\text{Ag}(\text{I})$ standardnim rastvorima jodida i bromida.

Tabela 2 - Titracije određenih jonskih vrsta modifikovanom halkopiritnom elektrodom

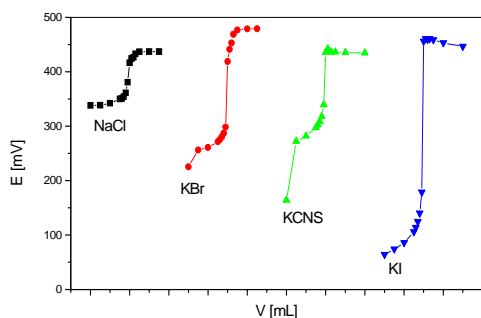
Titraciono sredstvo	Određivani jon	Odmereno [mg]	Ukupna promena potencijala [mV]	Promena potencijala na ZTT, [mV/0,2mL]	Nađeno [%]
Ag (I)	I^-	0,332	383-390	277-290	100,1±0,1
Ag (I)	I^-	0,083	219-235	289-420	100,0±0,0 [#]
Ag (I)	CNS^-	0,194	203-254	85-126	100,45±0,35
Ag(I)	CNS^-	0,60	400-410	160-180	99,7±0,0 [#]
Ag (I)	Br^-	0,238	162-192	96-103	100,35±0,15
Ag (I)	Br^-	0,726	420-430	180-210	99,8±0,0 [#]
Ag (I)	Cl^-	0,117	81-85	18-23	100,55±0,75
Ag(I)	Cl^-	0,029	293-325	55-61	100,0±0,0 [#]
I^-	Ag (I)	0,339	402-460	198-252	100,1±0,1
Br^-	Ag (I)	0,339	230-267	100-119	100,45±0,35
Hg (I)	I^-	0,166	257-324	170-190	100,15±0,15
Hg (I)	CNS^-	0,097	221-100	83-100	101,15±1,15
Hg (I)	Br^-	0,119	136-175	50-76	101,25±1,05
Hg (I)	Cl^-	0,0585	101-129	43-63	101,3±0,4
Hg (I)	Cl^-	0,152	160-175	90-95	100±0,0 [#]
Ag (I)	$\text{I}^- \text{Cl}^-$	0,166 0,0585	417-421	152-167 33-49	100,45±0,25 100,9±0,9
Ag (I)	$\text{I}^- \text{Cl}^-$	0,022 0,015	233-24 1	190-269 92-120	100,0±0,0 100,0±0,0 [#]

[#] merenja se odnose na srebrnu elektrodu

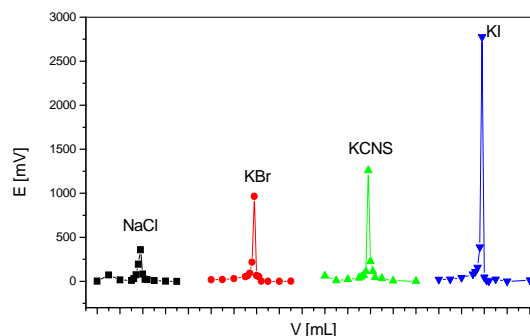
Velike ukupne promene potencijala, i izraženi skokovi na ZTT (završna tačka titracije), a i velika razlika u vrednostima proizvoda rastvorljivosti (AgCl i AgI) omogućuju određivanje halogenida (jodida i hlorida) u smesi (slika 9.) i tabela 2.

U svim slučajevima dobijeni su tačni i reproduktivni rezultati što je proveravano korišćenjem srebrne elektrode kao indikatorske.

Dobijeni rezultati omogućuju primenu halkopirita kao senzora za potenciometrijsko određivanje Cl^- , Br^- i I^- .



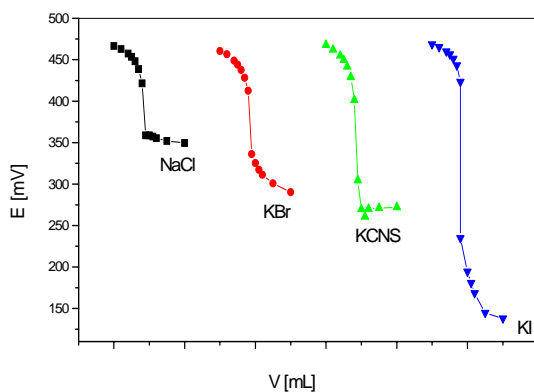
a)



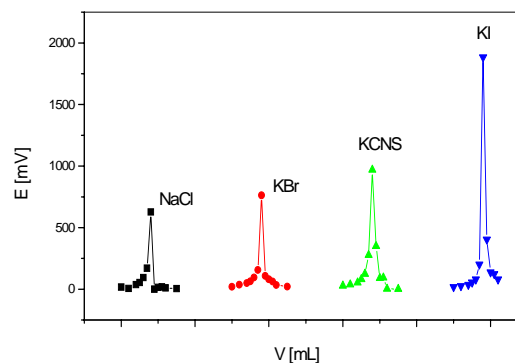
b)

(Jedan odeljak 0,5 mL)

Slika 6 - Prikaz titracija NaCl , KBr , KCNS , KI standardnim rastvorom $0,1\text{M}$ AgNO_3



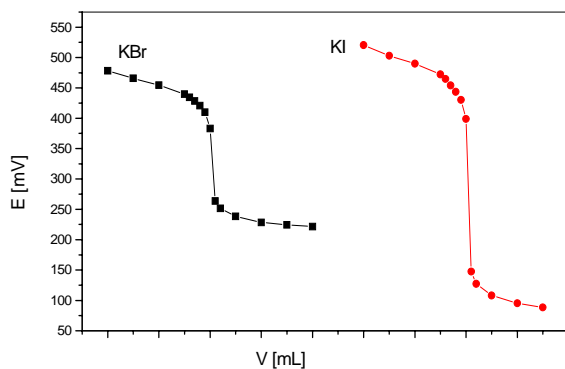
a)



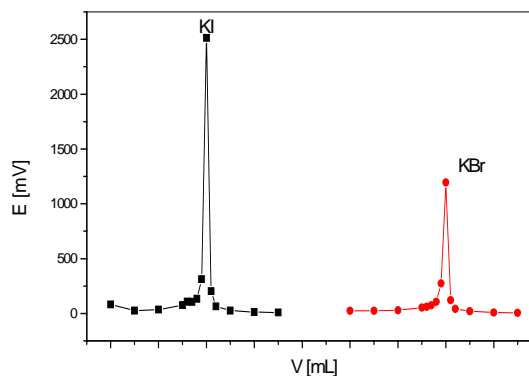
b)

(Jedan odeljak 0,5 mL)

Slika 7 - Prikaz titracija NaCl , KBr , KCNS , KI , standardnim rastvorom $0,02\text{M}$ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

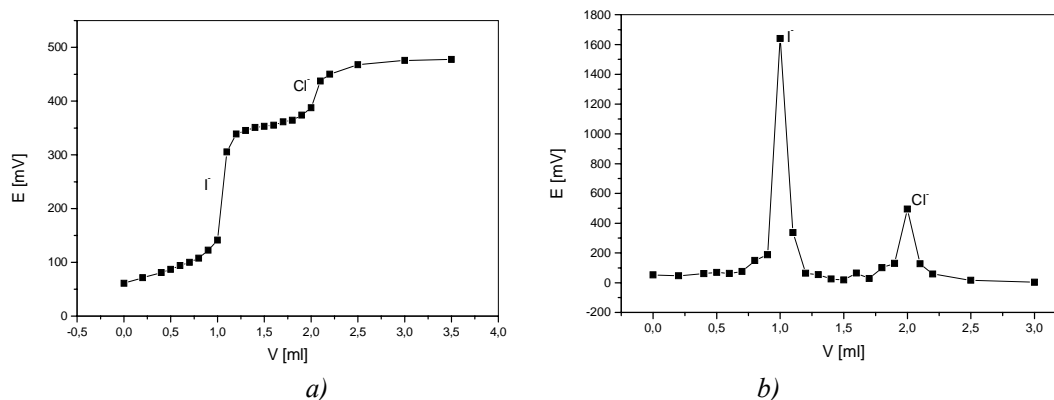


a)



b)

Slika 8 - Prikaz titracija AgNO_3 standardnim rastvorima $0,1\text{M}$ KI i $0,1\text{M}$ KBr



Slika 9 - Prikaz simultane titracije KI i NaCl standardnim rastvorom AgNO_3 , koncentracije 0,1M.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je halkopiritna elektroda kao senzor pri potenciometrijskim taložnim titracijama.

Pri merenju potencijala otvorenog kola nađeno je da brzina uspostavljanja potencijala u rastvoru AgNO_3 iznosi 2-3 minuta, nezavisno od toga da li se koristi modifikovana ili elektroda sa sveže poliranom površinom, dok je u ostalim rastvorima brzina dostizanja stacionarnog stanja 1-2 min.

Izračunati nagibi krivih zavisnosti E od pX, pokazali su da nagibi, za sve ispitivanje jone, imaju manju vrednost od 59 mV (sub-Nernstovska zavisnost), osim u slučaju Hg_2^{2+} na nedomifikovanoj halkopiritnoj elektrodi, gde nagib ima vrednost $n = 81,03$ (super-Nernstovska zavisnost).

Pri voltametrijskim ispitivanjima nađeno je da se CuFeS_2 elektroda može nalaziti u pasivnom stanju u rastvorima Ag(I), Hg(I) i Hg(II) što se odražava na vrednosti nagiba.

CuFeS_2 elektroda je efikasna pri potenciometrijskim taložnim titracijama I^- , Cl^- , Br^- , SCN^- standardnim rastvorima 0,1M Ag(I) i 0,02M Hg(I), ali i pri obrnutim titracijama tj. pri određivanju jona srebra standardnim rastvorima jodida i bromida. Dobri rezultati se postignuti i pri titracijama smese I^- i Cl^- standardnim rastvorom 0,1M AgNO_3 koristeći CuFeS_2 elektrodu za detekciju ZTT.

Na osnovu ovih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da se halkopiritna elektroda u potenciometrijskim taložnim titracijama može koristiti.

LITERATURA

- [1] Joseph R. Stetter, William R. Penrose and Sheng Yao, Journal of the Electrochemical Society 150 (2) S11-S16 (2003)
- [2] A.K. Singh, Sameena Mehtab, Puja Saxena, Talanta (2006) (in press)
- [3] Andrey Brtov, Natalia Abramova, Carlos Dominguez, Analytica Chimica Acta 514 (2004) 99-106
- [4] Chao Xu, Yu Qin, Eric Bakker, Talanta 63 (2004) 180-184,
- [5] K.P. Xiao, P.Buhlamann, S. Nishizava, S. Ameyma, Y. Umezava, Anal. Chem. 69 (1997) 1038
- [6] P. C. Hauser, P. M. J. Perisse, S.S.S. Tan, W. Simor, Anal. Chem. 62 (1990) 1919
- [7] S.S.S. Tan, P.C. Hauser, K. Wang, K. Fluri, K. Seiler, B. Rusterholz, G. Suter, M. Krutli, U.E. Spichiger, W. Simon, Anal. Chem. 255 (1991) 35
- [8] E. Wang, M. E. Meyerhoff, Anal. Chim. Acta 283 (1993) 673
- [9] I. H. A. Badar, M. Diaz, M. F. Hawthorne, L. G. Bachas, Anal. Chem 71 (1999)1371
- [10] I. H. A. Badr, R.D. Johanson, M. Diaz, M.F. Hawthorne, L. G. Bachas, Anal. Chem. 72 (2000) 4249
- [11] M. F. Hawthorne, Z. Zheng, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 267
- [12] Mojtaba Shamsipur, Shorreh Rouhari, Ali Mohajeri, Mohammad Reza Ganjali, Parviz Rashidiranjbar, Analytica Chimica Acta 418 (2000) 197-203
- [13] Changqing Sun, Jinghong Zhao, Hangding Xu, Yipeng Sun, Xi Zhong, Jiacong Shen, Talanta 46 (1998) 15 – 21
- [14] Kukas Tymetcki, Elzbieta Zwierkowska, Stanislav Glab, Robert Knocki, Sensors and actuators B 96 (2003) 482-488
- [15] Tahereh Poursaberi, Morteza Hosseini, Massoud Taghizadeh, Hooshang Pirelahi, Mojtaba Shamsipur, Mohammad Reza Ganjali, Microchemical Journal 72 (2002) 77-83
- [16] Yaqin Fu, Tao Wu, Binsong Li, Changqing Sun, Analytica Chimica Acta 455(2002)61-68

- [17] G. Lefevre, J. Bessiere, A. Walcarius, *Sensors and Actuators B* 59 (1999) 113-117
- [18] Mojtaba Shamsipur, Ahmad Soleymanpour, Morteza Akhond, Haslem Shargh, Mohammad Ala Naseri, *Analytica Chimica Acta* 450 (2001) 37-44
- [19] Lj. V. Mihajlović, R. P. Mihajlović, M. M. Antonijević, B. V. Vukanović, *Talanta* 64 (2004) 879-886
- [20] M. Antonijević, R. Mihajlović, B. Vukanović, *Talanta* 39 (1992) 809
- [21] Lj. V. Mihajlović, R. P. Mihajlović, M. M. Antonijević, B. V. Vukanović, *Talanta* 64 (2004) 879
- [22] M. M. Antonijević, R. Mihajlović, B. Vukanović, *Analyst* 121 (1996) 255
- [23] M. M. Antonijević, R. P. Mihajlović, B. V. Vukanović, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 29
- [24] M. M. Antonijević, R. P. Mihajlović, B. V. Vukanović, *J. Serb. Chem. Soc.* 63 (1998) 513
- [25] M. M. Antonijević, R. P. Mihajlović, B. V. Vukanović, *Sensors* 2 (2002) 153
- [26] M. M. Antonijević, R. P. Mihajlović, B. V. Vukanović, *J. Serb. Chem. Soc.* 59 (1994) 329
- [27] M. M. Antonijević, R. P. Mihajlović, B. V. Vukanović, S. Jovanović, *Analisis* 25 (1997) 152
- [28] R. Mihajlović, Z. Stanić, J. Solid State Electrochem. 9 (2005) 558
- [29] Miller, J.D. Portillo Q., (1979). In: Laskowsky, J. (Ed.), *Proc. 13th International Mineral Processing Congress*, Elsevier, Amsterdam, pp. 851-901. Part A
- [30] Naoki Hiroyoshi, Masatoshi Arai, Hajime Miki, Masami Tsunekawa, Tsuyoshi Hirajima, *Hydrometallurgy* 63 (2002) 257-267
- [31] C. Gomez, M. Figueroa, J. Munoz, A. Ballester, M. L. Blazquez, *Minerals Engineering*, vol. 10, No.1, pp. 111-116, 1997
- [32] C. Gomez, E. Roman, M.L. Blazquez, A. Ballester, *Minerals Engineering*, 10(1997)825-835
- [33] T. Biegler, D. A. Swift, ... Anodic electrochemistry of chalcopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry* 9(1979)545-554.
- [34] C. Klauber, A. Parker, W. V. Bronswijk, H. Watling, *Int. J. Miner. Process.* 62 (2001)65-94.
- [35] A. Parker, C. Klauber, A. Kougiannos, H. R. Watling, W. van Bronswijk, *Hydrometallurgy* 71 (2003) 265-276.
- [36] J.E. Dutrizac, *Can. Metall. Quart.* 28(1989)337-344.

ABSTRACT

SENSOR PROPERTIES OF CHALCOPYRITE

In this paper, natural mineral chalcopyrite as potentiometric sensor for determination of halide ion, SCN⁻, silver(I) and Hg(I) ions are investigated. Standard solution of AgNO₃, Hg₂(NO₃)₂, KI, and KBr are used. The obtained results are accurate and reproducible, pointing out that chalcopyrite can be used as potentiometric sensor in precipitation titrations in water solution.

Key words: *chalcopyrite, potentiometry, halide ions, silver(I), živa(I)*