

U prvom delu rada prikazane su karakteristike dinatrijumove soli EDTA (kompleksona III), kao i mogućnost njene primene u kompleksometrijskim titracijama za kvantitativno određivanje različitih vrsta katjona, naročito Cu^{2+} – jona. U drugom delu rada data je primena kompleksona III za određivanje bakra u vodenim rastvorima. Za određivanje završne tačke titracije korišćen je originalni tip jon–selektivne elektrode.

Dokazana je primenljivost kompleksona III, teorijski objašnjena u prvom delu rada, za titrimetrijsko (kompleksometrijsko–potenciometrijsko) određivanje Cu^{2+} – jona uz korišćenje indikatorskog sistema bakar–selektivna elektroda tipa prekrivena žica (modela DWISE i EDWISE)/ZKE, uz izraziti skok u završnoj tački titracije i dobru reproduktivnost rezultata određivanja.

Krajem 60-tih godina XX veka puna pažnja u oblasti jon–selektivnih elektroda posvećuje se ostvarivanju jednostavne konstrukcije elektrode koja može da se upotrebi za ispitivanje malih količina uzoraka, a kao rezultat ovih istraživanja nastaje nov tip jon–selektivnih elektroda, jednostavno nazvanih jon–selektivne elektrode tipa prekrivena žica (engl. *Coated Wire Ion Selective Electrodes* – CWISE). Tokom 80– i 90-tih godina zbog značajnih prednosti u odnosu na konvencionalne elektrode, elektrode tipa prekrivena žica se sve više koriste u naučno–istraživačkim laboratorijama pri određivanju različitih jonskih vrsta. Prve elektrode tipa CWISE prikazane su u radovima Hirata (H. Hirata) i Dejta (K. Date) [1], koji Cu –CWISE elektrodu formiraju lepljenjem Cu_2S , prethodno impregniranog silikonskom gumom ili epoksi smolom, na bakarnu foliju ili Pt–žicu. Katral (R.W. Catrall) i Frejzer (H. Freiser) [2] proširuju ovaj koncept prevlačenjem Pt–žice jonskim izmenjivačem u PVC–u, prethodno rastvorenom u cikloheksanonu. Dalji razvoj CWISE elektroda teče u smeru razvijanja postupaka izrade membrana od plastičnih masa [3,4] u vidu prevlake od sulfida [5] ili drugog elektroaktivnog materijala [6].

CWISE elektrode prave se od materijala koji je dobar jonski provodnik i koji se može prekriti tankom jon–selektivnom prevlakom odn. membranom. Elektroda treba da bude kompaktna, a prevlaka, upotrebljena kao aktivni materijal, treba da zadovoljava kriterijum [7]:

- stabilnosti u vodenom rastvoru;
- potpunog prekrivanja osnovnog (nosećeg) materijala, tako da se doprinos osnovnog materijala izmerenom potencijalu elektrode može zanemariti;
- tačno određene debljine i sastava prevlake u cilju dobijanja reproduktivnih rezultata merenja različitih elektrodama;
- tankoslojnosti prevlake.

Adresa autora: M.B. Rajković, Institut za prehranbenu tehnologiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Univerzitet u Beogradu, 11081 Beograd–Zemun, Nemanjina 6, P.O. Box 127.
E–mail: mbr.hari@EUnet.yu
Rad primljen: Maj 22, 2002.
Rad prihvaćen: Juli 1, 2002.

U literaturi postoji više načina klasifikacije jon–selektivnih elektroda tipa prekrivena žica. Prema jednoj podeli, elektrode mogu biti prve i druge vrste. Elektrode prve vrste su fine metalne žice uronjene u rastvor korespondentnih i nekorespondentnih jona, pri čemu postoji samo jedna međufazna površina metalna elektroda/rastvor na kojoj dolazi do uspostavljanja razlike potencijala. Primer: Ag/Ag^+ . Kod elektroda druge vrste postoje dve međufazne površine: 1) metalna elektroda/odgovarajuća teško rastvorna so i 2) teško rastvorna so/rastvor. Primer: $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$.

Prema drugoj podeli, moguće je razlikovati:

- elektrode CWISE metalna žica–plastična membrana, a karakteristični predstavnik ove grupe je PVCMI–SE (engl. PVC Membrane Ion Selective Electrode) [4], i
- elektrode s prevlakom od elektroaktivnog materijala koji je hemijskim putem vezan za provodnik.

PVCMISE elektrode zasnovane su na tankoj prevlaci odgovarajućeg jonoizmenjivača u PVC–u. Ukoliko je prevlaka molekulska disperzija, odn. rastvor soli ili kompleksa u polimernoj matrici (PVC, epoksi smola ili metil–metakrilat) nanet na metalnu žicu, elektroda je selektivna prema određenoj jonskoj vrsti iz soli. Tako se, umesto konvencionalne elektrode sa tečnom membranom može koristiti jeftinija i kompaktnija CWISE. Najviše radova o elektrodama ovoga tipa objavila je grupa istraživača profesora Frejzera (H.Freiser) na University of Arizona, U.S.A. i Katrala (R.W. Catrall) na Trobe University, Australia [8,9].

Elektrode s prevlakom od elektroaktivnog materijala hemijskim putem vezanog za provodnik, dobijaju se direktnom hemijskom reakcijom između metalne žice i pogodnog agensa, pri čemu, kao rezultat nastaje elektroaktivna prevlaka selektivna prema odgovarajućoj jonskoj vrsti. List (R.E. van de Leest) [6] konstruiše CWISE sa prevlakom dobijenom hemijskim i elektrohemijskim putem. Tako npr. teško rastvorna jedinjenja Ag_2S , Ag_3SBr i Ag_3SI reaguju sa gasovitim Cl_2 , Br_2 ili I_2 pri če-

mu nastaje tanka prevlaka AgCl, AgBr ili AgI na površini navedenih materijala.

Posebnu grupu CWISE elektroda predstavljaju elektrode dobijene taloženjem sulfida na odgovarajućoj žici, tzv. DWISE elektrode (engl. Deposited on Wire Ion Selective Electrode). Ovoj grupi pripadaju i Cu-DWISE sa prevlakom od bakar-sulfida, selektivna prema Cu^{2+} -jonu [5,10], Pt-DWISE, čiji je senzorski deo PtS na žici od platine [11], i Ag-DWISE koja je u osnovi žica od srebra na koju se nanosi prevlaka Ag_2S [12,13].

Poseban tip elektrode predstavlja upotreba žice od aluminijuma bez ikakve prevlake za određivanje fluorida, ortofosfata, aluminijuma [14] ili drugih jona [15].

Jon-selektivne elektrode čija prevlaka sadrži određene enzime koriste se za određivanje penicilina, glukoze, saharoze i uree [16].

Univerzalna CWISE koristi se za određivanje promene koncentracije rastvora FeSO_4 i hlorida Na, Mg, Ca i Fe(III), a izrađuje se od Pt-žice prekrive polimernom smolom (Neoprene AD i Dowex 50X8) rastvorenom u cikloheksanonu [17]. Pri izradi CWISE elektroda za pojedine anjonske vrste obično se koristi anjonska so (Aliquat 336S).

Bakar-selektivna elektroda tipa prekrivena žica

Predmet proučavanja u ovom radu je bakar-selektivna elektroda tipa prekrivena žica koja je korišćena kao indikatorska elektroda, u spregu s referentnom kalomelovom elektrodom, za određivanje bakra kompleksometrijskom titracijom sa dinatrijumovom soli EDTA.

Prvi tip bakar-selektivne elektrode tipa prekrivena žica izrađen je od bakarne žice (JUS C.D.1003) zaštitne višestrukim premazivanjem lakom. Posle sušenja laka, žica je na jednom kraju pažljivo presečena i tako pripremljena za sulfidizaciju. Tokom sulfidizacije došlo je do *prekrivanja* površine bakarne žice sulfidom bakra (bakar(I)-sulfid) [18], koji je formiran reakcijom između izložene površine poprečnog preseka žice i sulfidnog sredstva, i zbog toga je ovaj tip elektrode nazvan Cu-DWISE (engl. Deposited on Wire Ion Selective Electrode).

Drugi tip elektrode predstavljala je bakarna žica komercijalne izrade, prečnika 2,0 mm, koja je poslužila kao nosač elektrode. Na nosač je nanet elektrolitički čist bakar, elektrodepozicijom iz kiselog rastvora (zakišelnog rastvorom sumporne kiseline, koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$) bakar(II)-nitrata [19], pri elektromotornoj sili od 2,0 V, nametnutoj tokom elektrolize paru elektroda bakarna žica (katoda)/platinska elektroda (anoda). Dobljena elektroda od elektrolitički čistog bakra, čistoće 99,9999% (ili 4N), je zatim zaštićena premazom laka pri čemu nije zaštićen samo deo koji se izlaže rastvoru za sulfidisanje [20]. Pošto debljina elektrodeponovanog sloja može imati uticaja na odziv elektrode, elektrodepozicija bakra na komercijalnu bakarnu žicu vršena je tokom 15 min. Ovaj tip elektrode nazvan je Cu-EDWISE (engl. Electro-ennobled Deposited on Wire Selective

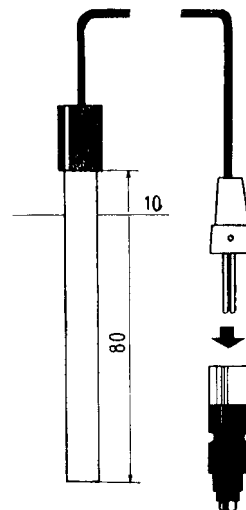
Electrode), jer je senzorski deo elektrode sulfidisan sloj elektrolitičkog bakra na bakarnoj žici [21].

Sulfidizacija površine bakarne žice i elektrodeponovanog sloja izvršena je u struji gasovitog vodonik-sulfida tokom 45 min na temperaturi od 50°C . Elektroda pre upotrebe nije kondicionirana, a između merenja čuvana je na vazduhu [21].

Tokom ispitivanja elektrode korišćeni su rastvori bakar(II)-nitrata u opsegu koncentracija $1,00 \cdot 10^{-6}$ – $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$, u kojima je konstantna jonska jačina rastvora održavana rastvorom kalijum-nitrata koncentracije $0,100 \text{ mol/dm}^3$. Vreme odziva elektrode na najnižu izmerenu koncentraciju od $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ iznosilo je približno 3 min.

Rezultati određivanja dobijeni su nakon stajanja elektrode u odgovarajućoj sredini u trajanju od 96 sati [22, 23].

Spoljašnji izgled elektrode prikazan je na slici 1, a konstrukcija različitih tipova bakar selektivne elektroda tipa prekrivena žica na slici 2.

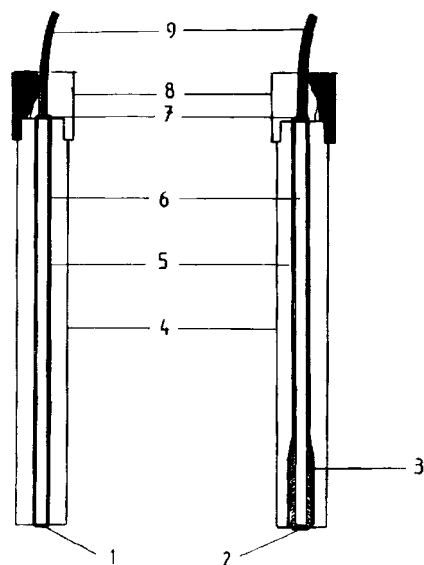


Slika 1. Izgled bakar-selektivne elektrode tipa prekrivena žica sa primenjenim adapterom Radiometer model 809-147 za pH meter
Figure 1. Appearance of the copper-selective electrode of the coated wire type with the applied radiometer 809-147 plug adapter for the pH-meter

Vrednosti potencijala svake tačke kalibracionog dijagrama (slika 3) određene su tokom 20 min nakon uranjanja elektrode u standardni rastvor Cu^{2+} -jona. Linearnom ekstrapolacijom kalibracionih zavisnosti do vrednost $\text{pCu} = 0$, dobijene su eksperimentalne vrednosti standardnog potencijala elektroda.

Kompleksometrijsko-potenciometrijske titracije Cu^{2+} -jona u vodenim rastvorima K_{III} uz bakar-selektivna elektroda/ZKE indikatorski sistem

Prisustvo kompleksirajućih agenasa u rastvoru u kome se elektroda nalazi može da utiče na potencijal jon-selektivne elektrode putem dva različita mehanizma: formiranja kompleksa liganda i analiziranog jona u ras-



Slika 2. Konstrukcija bakar-selektivnih elektroda tipa prekrivena žica (1) aktivni, sulfidisani deo elektrode; (2) aktivni, sulfidisani kraj elektrode; (3) elektrodeponovani bakar; (4) PVC telo; (5) zaštitni premaz laka; (6) komercijalna bakarna žica; (7) spoj bakarne žice i provodnika; (8) PVC poklopac; (9) provodnik, izvod za meri instrument

Figure 2. Construction of copper-selective electrodes of the coated wire type

(1) electroactive sulphide-deposit part of the electrode; (2) electroactive sulphide part of the electrolytically precipitated copper; (3) electrolytically precipitated copper; (4) PVC body; (5) protective layer of varnish; (6) commercial copper wire; (7) joint of copper wire and conductor; (8) PVC cover; (9) conductor, connection with measuring instrument

tvoru, ili formiranja kompleksa liganda i aktivne komponente selektivne membrane [24].

Mogućnost primene bakar-selektivne elektrode tipa prekrivena žica za određivanje završne tačke potencijometrijskih titracija ispitana je titracijom rastvora Cu^{2+} -jona vodenim rastvorima kompleksona III (dinatrijumove soli etilen-diamino-tetrasirćetne kiseline), ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{Na}$, K_{III}), što je pokazano u prvom delu rada [25].

Potencijometrijske krive dobijene titracijom Cu^{2+} -jona rastvorom K_{III} , izvedene pri različitim pH vrednostima rastvora, prikazane su na slikama 4-13 [26,27].

Za određivanje završne tačke titracije upotrebljen je EMS spreg bakar-selektivna elektroda tipa prekrivena žica/rastvor Cu^{2+} -jona/referentna elektroda (zasićena kalomelova elektroda (ZKE)).

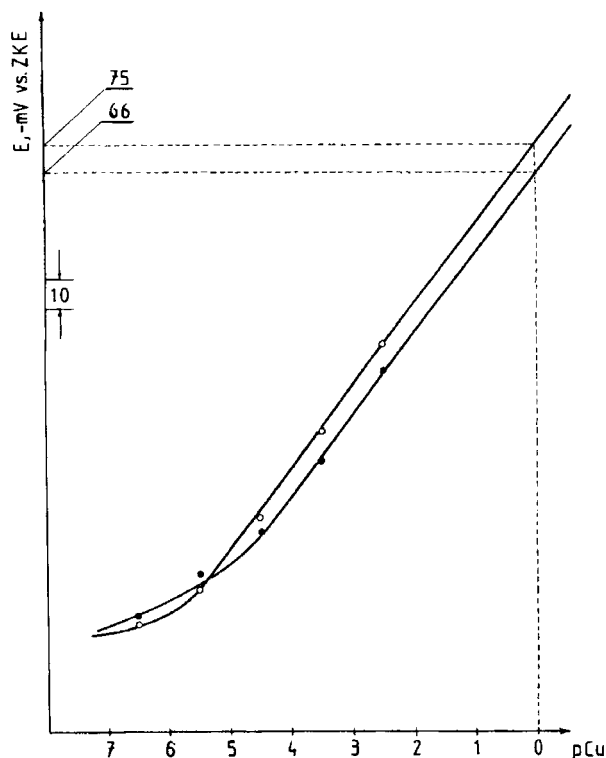
Svi rezultati dobijeni potencijometrijskom analizom obrađeni su statistički, pri čemu su izračunate srednje vrednosti merenja (\bar{x}) i standardno odstupanje (s):

$$\text{Srednja vrednost merenja: } \bar{x} = \Sigma x/n$$

$$\text{Devijacija: } v = \Sigma(x-\bar{x})^2/(n-1)$$

$$\text{Standardno odstupanje: } s = \sqrt{v}$$

Analiza pripreme standardnog rastvora Cu^{2+} -jona prikazana je u tabeli 1, a samo jedan od rezultata potencijometrijske titracije Cu^{2+} -jona rastvorom K_{III} u tabeli 2.



Slika 3. Kalibracioni dijagram dobijen za bakar-selektivna elektroda tipa prekrivena žica/ZKE elektrodi sistem: (o) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.

Figure 3. Calibration graph obtained for the copper-selective electrode coated wire type/SCE electrodi system: (o) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.

Tabela 1. Određivanje završne tačke pri potencijometrijskoj titraciji $10,00 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ mol/dm}^3$ rastvora Cu^{2+} -jona rastvorom kompleksona III, koncentracije $0,100 \text{ mol/dm}^3$. ($[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ (mg) – masa izmerenog bakra, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{M}}$ (mg) – masa bakra određena titracijom)

Table 1. Determination of the terminal point of the potentiometric titration of $10,00 \text{ cm}^3$ of $0,100 \text{ mol/dm}^3$ Cu^{2+} -ion solution by complexon III $0,100 \text{ mol/dm}^3$ solution ($[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ (mg) – mass of the weighed copper, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{M}}$ (mg) – mass of the copper, determined by titration)

$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$	V_{KIII} (cm^3)	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{M}}$	$(x - \bar{x})^2$
63,267	10,25	65,13465	0,019941
63,267	10,25	65,13465	0,019941
63,267	10,25	65,13465	0,019941
63,267	10,35	65,77011	0,244280
63,267	10,25	65,13465	0,019941
63,267	10,25	65,13465	0,019941
63,267	10,25	65,13465	0,019941
63,267	10,25	65,13465	0,019941
63,267	10,35	65,77011	0,244280
$\bar{x} = 63,267$	10,272	$\bar{x} = 65,2758633$	0,628148

Tabela 2. Statistička obrada rezultata titracije rastvora Cu^{2+} -jona rastvorom K_{III}

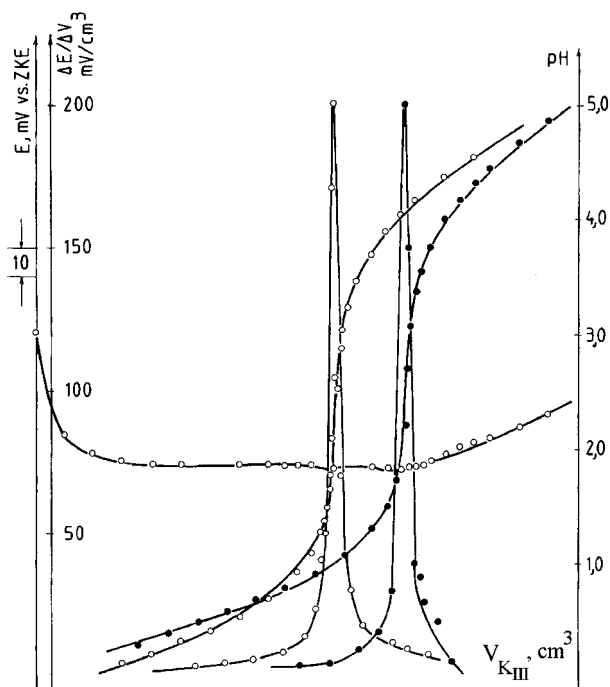
(Cu_T (mg) – masa izmerenog bakra određena titracijom; n – broj titracija; s (mg) – standardno odstupanje; $E_r(\%)$ – relativna greška srednje vrednosti)

Table 2. Statistical processing of the Cu^{2+} -solution titrations with a solution of K_{III}

(Cu_T (mg) – mass of found copper; n – number of measurements; s (mg) – standard deviations; $E_r(\%)$ – relative mean deviations)

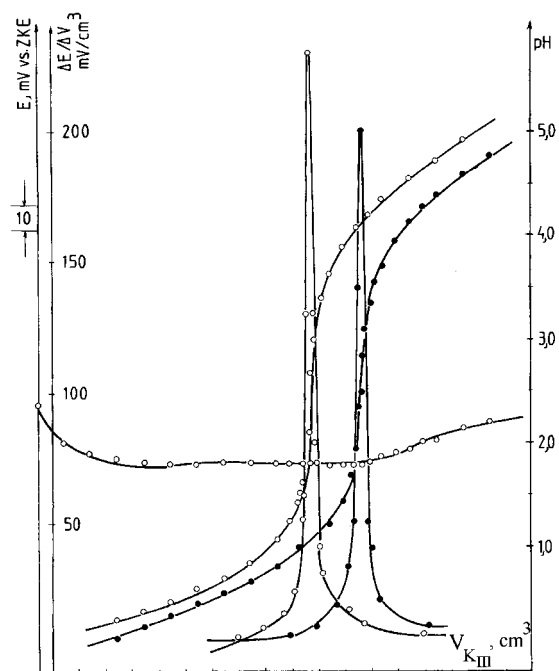
m_{Cu} (mg) u rastvoru	m_{Cu} (mg) određeno titracijom		n	s (mg)	$E_r(\%)$
	indikacija z.t. pomoću mureksida – klasičnog indikatora	indikacija z.t. pomoću bakar-selektivne elektrode			
1,66	1,75	1,77	9	0,055	2,42
15,51	16,20	16,20	9	0,045	1,95
63,87	65,27	65,55	9	0,449	0,53

Prikazani dijagrami i dobijeni rezultati ispitivanja pokazuju da se bakar-selektivne elektrode tipa Cu-DWISE i Cu-EDWISE mogu koristiti za određivanje završne tačke tokom potenciometrijske titracije rastvora Cu^{2+} -jona koncentracije 10^{-1} – 10^{-3} mol/dm rastvorom K_{III} [28].



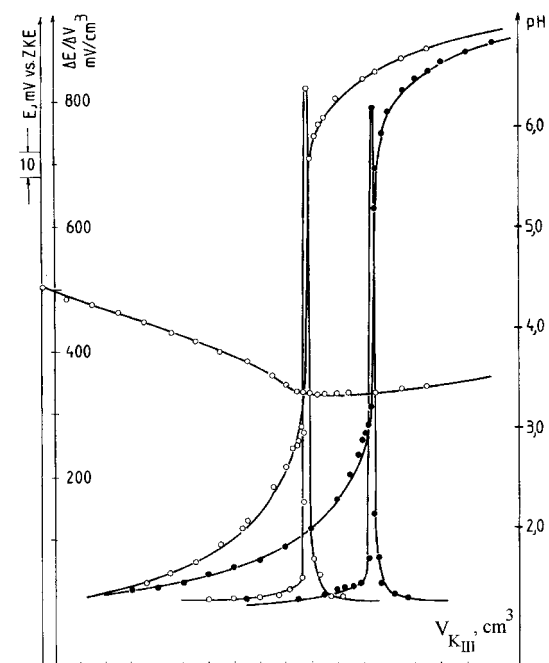
Slika 4. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, pH = 3,20, rastvorom K_{III} , koncentracije $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³: (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.

Figure 4. Potentiometric titrations of $1.00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solutions with $1.00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ K_{III} solutions; pH value of the solutions was adjusted to 3.20: (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.



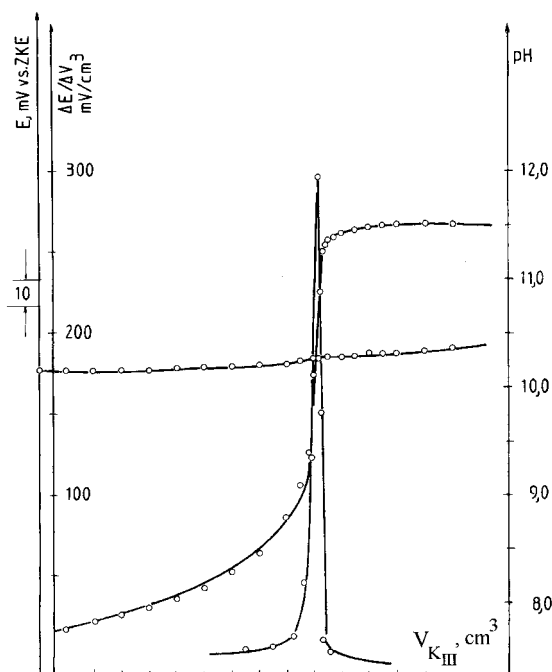
Slika 5. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, pH = 2,30, rastvorom K_{III} koncentracije $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ (pH vrednost podešena rastvorom CH_3COOH): (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.

Figure 5. Potentiometric titrations of $1.00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, the pH of the solution was adjusted to 2.30 with acetic (ethanoic) acid, with $1.00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ K_{III} solutions: (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.



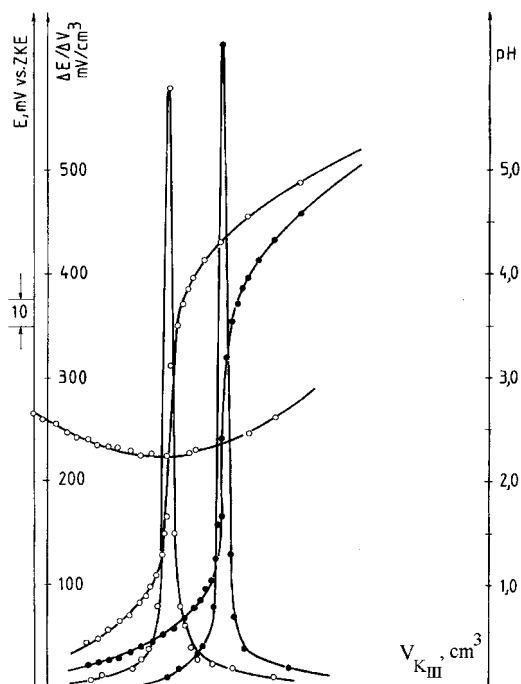
Slika 6. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, pH = 4,40, rastvorom K_{III} koncentracije $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ (pH vrednost podešena acetatnim puferom): (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.

Figure 6. Potentiometric titrations of $1.00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, the pH of the solution was adjusted to 4.40 with acetate buffer, with $1.00 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ K_{III} solutions: (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.



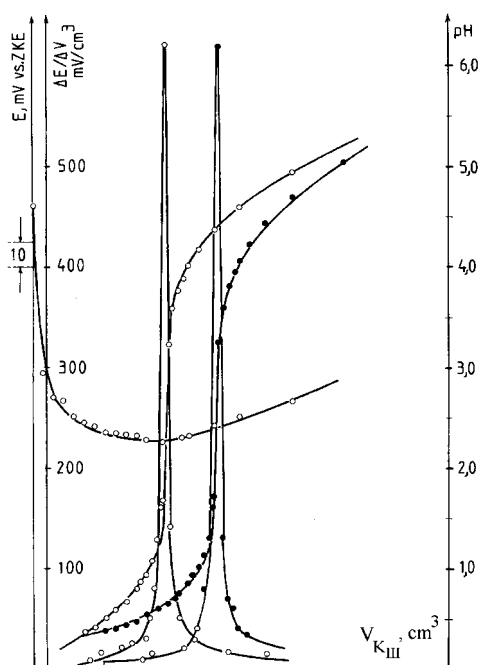
Slika 7. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, $\text{pH} = 10,20$, rastvorom K_{III} koncentracije $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ uz Cu-DWISE elektrodu (pH vrednost podešena amonijačnim puferom):

Figure 7. Potentiometric titrations of $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$ with Cu-DWISE as indicator electrode, the pH of the solution was adjusted to 10.20 with ammonium buffer, with $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_{\text{III}}$ solutions.



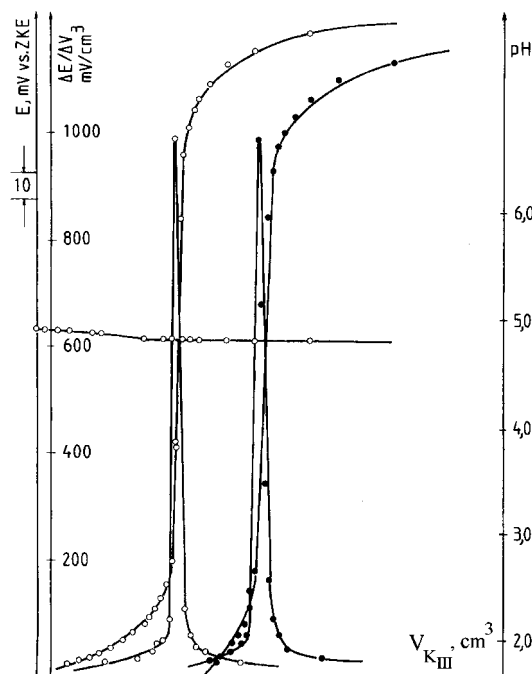
Slika 9. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, $\text{pH} = 2,70$, rastvorom K_{III} koncentracije $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ (pH vrednost podešena rastvorom CH_3COOH): (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.

Figure 9. Potentiometric titrations of $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$ the pH of the solution was adjusted to 2.70 with acetic (ethanoic) acid, with $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_{\text{III}}$ solutions: (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.



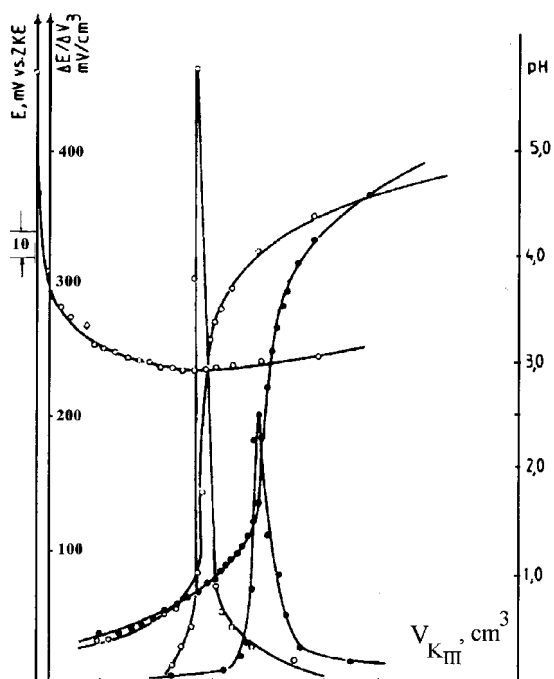
Slika 8. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, $\text{pH} = 4,70$, rastvorom K_{III} koncentracije $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$: (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.

Figure 8. Potentiometric titrations of $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, the pH of the solution was 4.70, with $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_{\text{III}}$ solutions: (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.



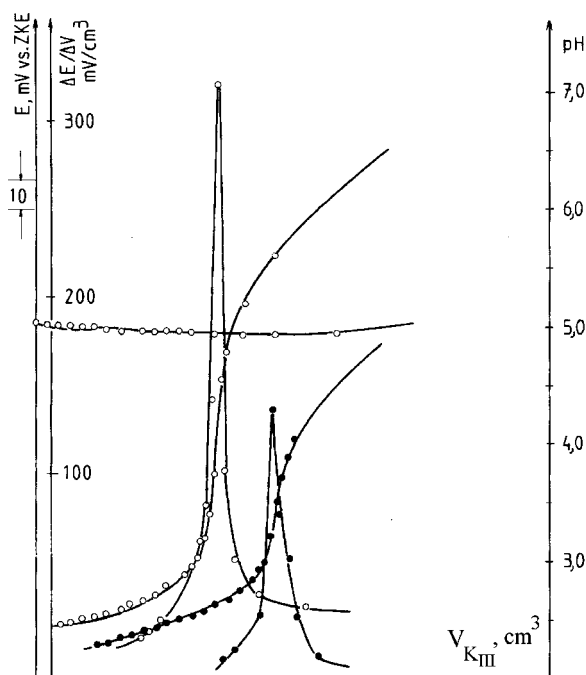
Slika 10. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, $\text{pH} = 5,05$, rastvorom K_{III} koncentracije $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ (pH vrednost podešena acetatnim puferom): (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.

Figure 10. Potentiometric titrations of $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, the pH of solution being adjusted to 5.05 with acetate buffer, with $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_{\text{III}}$ solutions: (○) Cu-EDWISE; (●) Cu-DWISE.



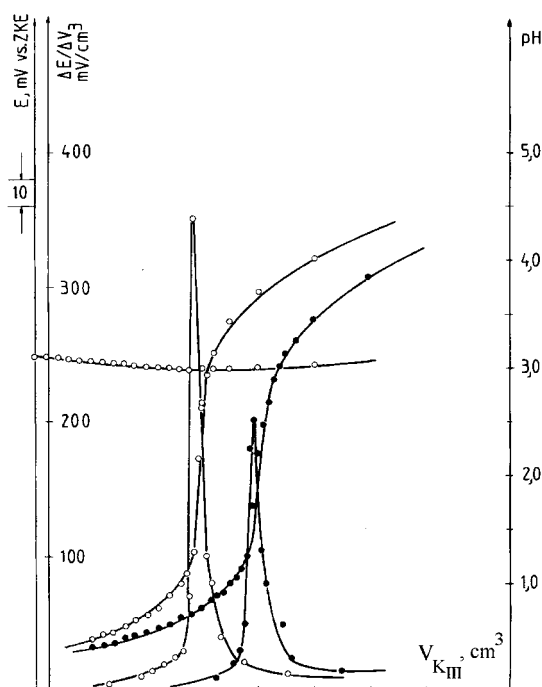
Slika 11. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, $\text{pH} = 5,95$, rastvorom K_{III} koncentracije $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$: (o) Cu-EDWISE; (•) Cu-DWISE.

Figure 11. Potentiometric titrations of $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$ solutions with $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_{\text{III}}$ solutions; pH value of the solutions was adjusted to 5.95: (o) Cu-EDWISE; (•) Cu-DWISE.



Slika 13. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, $\text{pH} = 5,05$, rastvorom K_{III} koncentracije $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ (pH vrednost podešena acetatnim puferom): (o) Cu-EDWISE; (•) Cu-DWISE.

Figure 13. Potentiometric titrations of $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, the pH of the solution was adjusted to 5.05 with acetate buffer, with $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_{\text{III}}$ solutions: (o) Cu-EDWISE; (•) Cu-DWISE.



Slika 12. Potenciometrijska titracija $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, $\text{pH} = 3,20$, rastvorom K_{III} koncentracije 10^{-2} mol/dm^3 (pH vrednost podešena rastvorom CH_3COH): (o) Cu-EDWISE; (•) Cu-DWISE.

Figure 12. Potentiometric titrations of $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2$, the pH of the solution was adjusted to 3.20 with acetic (ethanoic) acid, with $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_{\text{III}}$ solutions: (o) Cu-EDWISE; (•) Cu-DWISE.

Najbolji rezultati za obe elektrode dobijeni su primenom rastvora Cu^{2+} -jona koncentracije $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Vrednosti promene potencijala elektrode u završnoj tački titracije rastvora čija pH vrednost nije podešavana iznose oko $600 \text{ mV}/10 \text{ cm}^3$ (slika 8), čija je pH vrednost podešena sirćetnom kiselinom $575 \text{ mV}/10 \text{ cm}^3$ (slika 9) i čija je pH vrednost podešena acetatnim puferom $1000 \text{ mV}/10 \text{ cm}^3$ (slika 10) i za Cu-EDWISE i za Cu-DWISE elektrodu.

Tokom određivanja, svaka titracija je ponovljena pod identičnim uslovima devet puta i svaka tačka na slikama 4 – 10 predstavlja srednju vrednost.

Obe elektrode pokazuju manju, ali dovoljnu osetljivost od $200\text{--}450 \text{ mV}/10 \text{ cm}^3$ pri određivanju završne tačke potenciometrijske titracije rastvora Cu^{2+} -jona koncentracije $1,00 \cdot 10^{-1}$ i $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Osetljivost obe elektrode je približno jednaka u svim određivanjima.

ZAKLJUČAK

Bakar-selektivna elektroda tipa prekrivena žica na bazi sulfidisanе bakarne žice uspešno je upotrebljena za određivanje Cu^{2+} -jona kompleksometrijskom titracijom.

U toku titracije nastaje stabilan kompleks, koncentracija Cu^{2+} -jona se smanjuje, što se prati promenom potencijala indikatorskog sistema Cu-DWISE (ili Cu-EDWISE)/ZKE. U završnoj tački titracije, kada su svi Cu^{2+} -joni utrošeni za izgradnju kompleksa sa EDTA, dolazi do skoka potencijala indikatorskog sistema, tako

da se može odrediti koncentracija bakra u rastvoru odn. masa bakra u uzorku.

Bakar-selektivna elektroda je pokazala selektivnost u toku titracije sa K_{III} , bez "zamora" u toku velikog broja ponovljenih postupaka.

Komplekson III pokazao se kao veoma efikasan titrant pri svim titracijama i pri različitim koncentracijama rastvora Cu^{2+} -jona, uz nešto slabiji odziv indikatorskog sistema pri nižim koncentracijama rastvora, što je u skladu sa literaturnim vrednostima.

LITERATURA

- [1] H. Hirata and K. Date, *Talanta*, **17** (1970) 883
- [2] R.W. Catrall and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **43** (1971) 1905
- [3] R.W. Catrall and Ch-P. Pui, *Anal. Chem.*, **47** (1975) 93
- [4] H. Tamura, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 1224
- [5] R. Geyer, K. Nebel and G. Uhlmann, *Z. Chem.*, **21** (9) (1981) 336
- [6] R.E. van de Leest, *Analyst*, **102** (1977) 509
- [7] M.B. Rajković, "Konstrukcija i ispitivanje ponašanja bakar-selektivne elektrode tipa prekrivena žica", Predavanje održano 05.11.1985. god. na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu u okviru Sekcije za analitičku hemiju Srpskog hemijskog društva u Beogradu
- [8] A.A. Pendin and P.K. Leontevskaya, *Zh. Anal. Khim.*, **34** (11) (1979) 2113
- [9] V.P.Y. Gadzkepo and G.D. Chistian, *Anal. Lett.*, **16** (A-17, A-18) (1983) 1371
- [10] A.V. Vishnyakov, A.F. Zhukov, T.A. Lyubchak, Yu.I. Urusov and A.V. Gordievskii, *Zh. Anal. Khim.*, **32** (4) (1977) 840
- [11] P. Sharma and M. Singh, *J. Electrochem. Soc. India*, **32** (3) (1983) 278
- [12] Nj. Radić, K.J. Mulligan and H.B. Mark, Jr., *Anal. Chem.*, **56** (2) (1984) 297
- [13] Nj. Radić and H.B. Mark, Jr., *Croatica Chemica Acta*, **58** (2) (1985) 179
- [14] W.S. Selig, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317** (2) (1984) 131
- [15] W.S. Selig, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317** (8) (1984) 865
- [16] J. Anzai and T. Osa, *Chem. Pharm. Bull.*, **34** (1986) 3522
- [17] T. Fujinaga, S. Okazaki and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **46** (12) (1974) 1842
- [18] M.B. Rajković i B. Vučurović, "Prevlaka od bakar(I)-sulfida kao selektivna elektroda za bakar(II)", Zbornik radova – Bor, Časopis za rudarstvo i metalurgiju sa pratećim disciplinama, **21** (1) (1989), s. 161
- [19] B. Vučurović i M. Dragojević, "Elektroanalitičke metode", Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981, s.158
- [20] B. Vučurović and M.B. Rajković, "A Deposited Ion-Selective Wire Electrode for the Determination of Copper(II)", An International Conference on Analytical Chemistry and Atomic Spectroscopy, PA 6 Bristol-England, 1986; *Analytical Proceedings* **23** (6) (1986) p. 222
- [21] M.B. Rajković i B. Vučurović, "Bakar-selektivna elektroda tipa prekrivena žica" (monografija), Poljoprivredni fakultet, Zemun (1997), s.161
- [22] M.B. Rajković i B. Vučurović, "Prilog proučavanju bakar-selektivne elektrode tipa prekrivena žica", XXVII savetovanje hemičara SR Srbije, Beograd, Izvodi radova, s.111
- [23] B. Vučurović i M.B. Rajković, "Bakar-selektivna elektroda na bazi sulfidisanе bakarne žice", Glasnik hem. društva (Beograd), **49** (10) (1984) s.647; *Chemical Abstracts* **103**, **694** (1985)-103:47367k
- [24] M.F. El-Taras and E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **82** (1976) p. 285
- [25] M.B. Rajković, Etilendiamintetrasirćetna kiselina – EDTA i njena primena u kompleksometrijskom određivanju $Cu(II)$ jona. Deo 1. EDTA i kompleks sa $Cu(II)$ jonom, *Hem. Ind. (Beograd)*, **56** (7-8) (2002) 338-345.
- [26] M.B. Rajković i B. Vučurović, "Ispitivanje uticaja vodoničnog jona na osetljivost bakra(I)-selektivne elektrode tipa prekrivena žica", *Hem. Ind. (Beograd)*, **40** (8) (1986) s. 294
- [27] B. Vučurović i M.B. Rajković, "Ispitivanje uticaja raznih jonskih vrsti na responsibilnost bakar-selektivne elektrode tipa prekrivena žica", XXVIII savetovanje hemičara SR Srbije, Beograd, 1986, Izvodi radova, s. 93
- [28] M.B. Rajković, "Bakar-selektivna elektroda tipa prekrivena žica" (zajedno sa Borislavom D. Vučurović), Savezni zavod za patente, prijava br. P-713/92 od 20.07.1992. god., Informator, Privredna komora Beograda, **24** (1993) Šifra 3029; Patentni glasnik 6 (1994). Rešenje o priznanju patenta broj 713/92/8-P-713/92 od 12.03.1997. god. Oznaka MKP(4) C 25 B 11/00. YU broj 713/92-P-713/92. YU broj 48276. ISPRAVA O PATENTU broj 48276 od 23. jula 2001. god., Savezni zavod za intelektualnu svojinu, Novi Beograd. Isprava izdata na osnovu člana 50. Zakona o patentima (Službeni list Savezne Republike Jugoslavije br.15/95).

SUMMARY

COMPLEXOMETRIC DETERMINATION

Part II – Complexometric determination of Cu^{2+} -ions

(Professional paper)

Miloš B. Rajković, Institute of Food Technology and Biochemistry, Faculty of Agriculture, Belgrade-Zemun, Serbia and Montenegro

A copper-selective electrode of the coated wire type based on sulphidized copper wire was applied successfully for determining $Cu(II)$ ions by complexometric titration with the disodium salt of EDTA (complexon III).

By the formation of internal complex compounds with the $Cu(II)$ ion, the copper concentration in the solution decreases, and all this is followed by a change of potential of the indicator system Cu -DWISE (or Cu -EDWISE)/SCE. At the terminal point of titration, when all the $Cu(II)$ ions are already utilized for the formation of the complex with EDTA, there occurs a steep rise of potential, thus enabling us, through the first or second derivative, to note the quantity of copper that is present in the solution. Copper-selective electrode showed a responsivity towards titration with EDTA as a complexing agent, with the absence of "fatigue" due to a great number of repeated measurements.

Errors occurring during quantitative measurements were more a characteristic of the overall procedure which involve, because of the impossibility of the complete absence of subjectivity, a constant error, and the reproducibility of the results confirmed this fact.

The disodium salt of EDTA appeared as a very efficient titrant in all titrations and with various concentrations of $Cu(II)$ ions in the solution, with somewhat weaker response at lower concentrations in the solution.

Key word: Ethylenediaminetetraacetic acid – EDTA • Potentiometric complexometric titrations • Coated wire copper selective electrode • Cu -DWISE electrode • Cu -EDWISE electrode • Copper(I) sulphide monolayer • Copper(II) determination •

Ključne reči: Etilen-diamin-tetra-sirćetna kiselina – EDTA • Potentiometrijska kompleksometrijska titracija • Bakar selektivna elektroda tipa prekrivena žica • Cu -DWISE elektroda • Cu -EDWISE elektroda • Prevlaka od bakar(I)-sulfida • Određivanje bakra(II) •