# Razvoj i karakterizacija optičkog sol-gel senzora za određivanje pH vrijednosti

**Ivić, Marko**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:912228

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Department of Chemistry, Osijek









Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije

Marko Ivić

# Razvoj i karakterizacija optičkog sol-gel senzora za određivanje pH vrijednosti

Diplomski rad

Mentor: doc.dr.sc. Nikola Sakač

Osijek, 2016.

## *Izjavljujem:*

*Ovaj diplomski rad izrađen je na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku pod vodstvom doc. dr. sc. Nikole Sakača. Rad je predan stručnom vijeću na ocjenu radi stjecanja diplome magistra edukacije iz područja kemije.*

## *Zahvala*

*Najveću zahvalnost dugujem svome mentoru doc. dr. sc. Nikoli Sakaču. Želio bih mu zahvaliti na svemu što je učinio za mene tijekom studiranja i prilikom izrade diplomskog rada. Bez njega ne bih bio tu gdje sam sada. Hvala na cjelokupnom vremenu i na trudu koji je uložio u mene, hvala na svakom savjetu, prijedlogu i kritici.*

*Želio bih zahvaliti kolegi Gabrijelu Glotzu što je konstruirao spin-coater bez kojega ne bih uspio napraviti eksperimentalni dio rada i kolegici Maji Karnaš koja mi je uvijek pripremila sav pribor i kemikalije. Također, zahvaljujem nastavnicama Ani Krpačić i Ružici Petković koje su me uvele u svijet kemije. Još više se zahvaljujem svim profesorima, docentima, asistentima i suradnicima na Odjelu za kemiju, koji su mi pokazali kako je kemija predivna grana znanosti i koliko se u njoj može napredovati i uživati. Hvala im što su još više povećali moju ljubav prema njoj.*

*Hvala mojim brižnim roditeljima Damiru i Anici i bratu Slavku što su učinili sve za mene i što su se odrekli puno stvari kako bi mi omogućili da završim studij i tako ostvarim svoje želje i snove. Bez njihove emocionalne i materijalne potpore nikada ne bih uspio u životu. Na kraju bih se zahvalio i djevojci Marineli koja je u svakom trenutku i uvijek uz mene, kada mi je lako, a posebno kada mi zna biti teško.*

*TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA* *Diplomski rad*

***Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku***
***Odjel za kemiju***
***Diplomski studij kemije***
***Znanstveno područje: Prirodne znanosti***
***Znanstveno polje: Kemija***

# Razvoj i karakterizacija optičkog sol-gel senzora za određivanje pH vrijednosti

**Marko Ivić**

***Rad je izrađen na*:** Odjelu za kemiju Sveučilišta Josip Juraj Strossmayer u Osijeku

***Mentor:*** doc.dr.sc. Nikola Sakač

***Sažetak:***

Cilj ovoga diplomskog rada je pripraviti optički sol-gel senzor za mjerenje pH. Sol-gel struktura sintetizirana je kombiniranjem dviju prekursorskih molekula, tetraetoksisilana (TEOS), propiltrimetoksisilana (pTriMOS) u etanolu kao otapalu, a uz HCl kao katalizator. Unutar gel strukture su ugrađene molekule pH indikatora bromokrezol ljubičasto i bromokrezol zeleno i njihova kombinacija. Pripravljeni senzorski slojevi pokazuju gotovo identična svojstva kao i same otopine indikatora. Količina indikatorske boje utječe na apsorbanciju slojeva, što je više indikatora veća je apsorbancija i između količine indikatora i apsorbancije postoji linearna ovisnost. Kod slojeva je uočen efekt ispiranja boje iz gel strukture. Staklo je pokazano kao bolji nosač sol-gela u odnosu na PVC foliju. Pripremljeni senzosrki slojevi mogu biti korišteni kao indikatori završne točke kod titriranja. U metodičkom djelu rada opisana je obrada teme kiselo-bazne reakcije za učenike drugog razreda srednje škole. Učenici bi prvo upoznali pojmove vezane za kiselo-bazne reakcije (neutralizacija, indikatori i titracije), a zatim bi samostalno izveli pokus i rješavali postavljene zadatke.

***Diplomski rad obuhvaća:*** Stranica: 67; Slika:31 ; Tablica: 1 , Literaturnih navoda: 51
***Jezik izvornika:*** hrvatski
***Ključne riječi:*** sol-gel, pH indikatori, imobiliziranje
***Rad prihvaćen:*** *13.5.2016.*

***Sastav povjerenstva za obranu:***

1. prof.dr.sc. Milan Sak-Bosnar
2. doc.dr.sc. Nikola Sakač
3. prof.dr.sc. Ivan Vicković

**Rad je pohranjen:** u knjižnici Odjela za kemiju, Ul. Cara Hadrijana 8/a, Osijek

***BASIC DOCUMENTATION CARD*** ***Graduation Thesis***

***Josip Juraj Strossmayer University of Osijek***
***Department of Chemistry***
***Graduate Study of Chemistry***
***Scientific Area: Natural Sciences***
***Scientific Field: Chemistry***

**Development and Characterization of Optical Sol-Gel Sensor for pH Determination**

**Marko Ivić**

***Thesis completed at:*** Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

***Supervisor:*** doc. dr. sc. Nikola Sakač

***Abstract:***
The aim of thesis is to prepare optical sol-gel sensor for pH determination. Sol-gels are prepared from two precursors molecules, tetraetoxysilane (TEOS) and propyltrimethoxysilane (pTriMOS) in ethanol as solvent and HCl solution as catalyst. Molecules of pH indicator dyes bromocresol purple and bromocresol green and their combination are immobilised inside gel structure. Sensor layers with pH dyes shows almost the same properties as pH dyes in solution. Amount of pH indicator dyes have influence on UV-Vis apsorbance, more dye in sensor layer gives higher apsorbance. This dependence is linear. Leaching effect was observed on sensor layers, some dye molecules came out of gel in water. Glass showed better properties for sol-gel sensor carrier than PVC foil. This sol-gel sensors can be used for determination of end point in titrations. In teaching part of this thesis there is an interpretation of two high school chemistry lessons where students would learn about acid-base reactions. Students are taught the acid-base reactions, titrations and pH indicators in the first lesson. The second one would be dedicated to student's practical work and solving chemistry problems.

***Thesis includes*:** pages 67; pictures 31; tables 1, references 51
***Original in:*** Croatian
***Keywords:*** *sol-gel, pH indicators, immobilisation*
***Thesis accepted:*** *13.5.2016.*

***Reviewers:***

1. Milan Sak-Bosnar, Ph. D. Full Professor
2. Nikola Sakač, Ph. D. Assistant Professor
3. Ivan Vicković, Ph. D. Full Professor

***Thesis deposited in*:** Department of Chemistry library, Ul. Cara Hadrijana 8/a, Osijek, Croatia

# Sadržaj


1. UVOD ..... 1
2. LITERATURNI PREGLED ..... 2
   2.1. Mjerenje pH vrijednosti ..... 2
      2.1.1. pH indikatori ..... 2
      2.1.2. pH elektroda ..... 6
   2.2. Uvod u sol-gel ..... 9
   2.3. Sinteza sol-gelova ..... 10
      2.3.1. Hidroliza ..... 10
      2.3.2. Kondenzacija ..... 12
      2.3.3. Geliranje i sazrijevanje ..... 13
      2.3.4. Sušenje gela ..... 14
   2.4. Tehnike nanošenja senzorskog sloja ..... 16
      2.4.1. *Dip-coating* tehnika ..... 16
      2.4.2. *Spin-coating* tehnika ..... 17
   2.5. Sol-gel sustav kao matriks za kemijske (bio)senzore ..... 19
   2.6. Optički sol-gel senzori za određivanje pH ..... 21
3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 22
   3.1. Instrumenti i kemikalije ..... 22
   3.2. Priprema sol-gel koktela ..... 23
      3.2.1. Priprema sol-gel koktela K1-1X ..... 23
      3.2.2. Priprema sol-gel koktela K12-2,5:2,5 ..... 23
      3.2.3. Priprema ostalih sol-gel koktela ..... 24
   3.3. Priprema sol-gel senzorskog sloja ..... 25
      3.3.1. Pripremanje nosača senzorskih slojeva ..... 25
      3.3.2. Nanošenje senzorskog sloja ..... 25
   3.4. Postupak karakterizacije senzora ..... 27
      3.4.1. Ispitivanje apsorbancije slojeva ..... 27
      3.4.2. Ispitivanje ispiranja boje iz slojeva ..... 27
      3.4.3. Testiranje senzorskih slojeva ..... 27
4. REZULTATI I RASPRAVA ..... 30

4.1. Sol-gel kokteli ..... 30
4.2. Sol-gel senzorski slojevi ..... 31
4.3. Ispitivanje apsorbancije i kapaciteta senzorskih slojeva ..... 33
4.3.1. K1 senzorski sloj ..... 33
4.3.2. K2 senzorski sloj ..... 35
4.3.3. K12 senzorski sloj ..... 37
4.4. Utjecaj nosača na karakteristike senzorskog sloja ..... 38
4.5. Ispitivanje ispiranja indikatora iz senzorskih slojeva ..... 39
4.6. pH titracije ..... 41
5. ZAKLJUČAK ..... 42
6. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE „KISELO-BAZNE REAKCIJE“ ..... 43
6.1. Uvod ..... 43
6.2. Priprema za nastavni sat ..... 45
6.3. Artikulacija nastavnog sata ..... 47
6.4. Plan ploče ..... 49
6.5. Uputa nastavniku ..... 50
6.6. Radni listić za učenike ..... 53
7. LITERATURA ..... 57
8. ŽIVOTOPIS ..... 60

# 1. UVOD

Sol je koloidni sustav u kojemu je kruta disperzna faza raspršena u tekućem disperznom sredstvu. Gel nastaje tako da se čestice disperzne faze međusobno povežu u mrežastu strukturu unutar koje se nalazi disperzno sredstvo. Uklanjanjem tekućeg disperznog sredstva nastaje čvrsti gel. Zbog porozne strukture gela, unutar njega se mogu ugraditi dodatne molekule i spojevi. Ugrađivanjem molekula koje pokazuju prisutnost neke druge tvari (promjenom nekih karakteristika: boja, fluorescencija...) u sol-gel dobivamo potencijalni senzorski materijal.

Ciljevi ovoga rada su: sintetizirati optičke sol-gel senzorski slojeve koji u sebi sadrže molekule pH indikatora, ispitati UV-Vis spektroskopske karakteristike te odrediti kapacitet senzorskih slojeva s obzirom na količinu indikatorske boje, provjeriti koliko se boje ispere sa slojeva te ispitati utjecaj nosača na sol-gel slojeve.

Hipoteza rada je da se molekule pH indikatora mogu ugrađivati u mrežastu sol-gel strukturu i da tako imobilizirane molekule i dalje ostaju osjetljive na promjenu pH.

U literaturnom dijelu rada opisani su načini na koje se može mjeriti pH neke otopine, općenito sol-gelovi, njihova sinteza, način nanošenja slojeva te njihova primjena kod senzora. Eksperimentalni dio opisuje proces sinteze sol-gel koktela i senzorskih slojeva, te postupak njihove karakterizacije. U rezultatima i raspravi su prikazani rezultati spektroskopskih mjerenja za pojedini senzorski sloj, ispitivanje utjecaja nosača i ispiranja indikatora iz sol-gela te rezultati dobiveni titracijama.

Metodički dio rada obuhvaća pripremu za obradu nastavne jedinice pod nazivom: Kiselo-bazne reakcije. Nastavna jedinica je namijenjena za učenike drugoga razreda gimnazije. U njoj će se učenici upoznati s neutralizacijom, kiselo-baznim indikatorima i s titracijama. Nastavni sat je zamišljen kao blok-sat u kojem se izmjenjuju frontalan i grupni rad. Prvi sat uključuje nastavnikovo izlaganje i objašnjavanje gradiva, dok u drugom satu učenici samostalno izvode pokuse i rješavaju zadatke i radne listiće.

# 2. LITERATURNI PREGLED

## 2.1. Mjerenje pH vrijednosti

Koncentraciju, to jest količinu hidratiziranih vodikovih iona u otopini, najčešće se izražava pomoću pH. U kemiji, pH je predstavljen negativnim logaritmom koncentracije vodikovih ($H^+$) ili točnije oksonijevih ($H_3O^+$) iona (jednadžba 1). U praksi pH vrijednost se kreće od 0-14, gdje vrijednost 0 predstavlja izrazito kiseli medij, a 14 izrazito lužnati medij.

$$pH = -\frac{log[c(H_3O^+]}{mol*dm^{-3}} \quad (1)$$

### *2.1.1. pH indikatori*

pH indikatori su tvari koje pokazuju koliko ima oksonijevih iona u nekoj otopini odnosno kolika joj je pH vrijednost. Iako ne pokazuju točan broj oksonijevih iona, pomažu u određivanju njihovog točnog broja. Drugi naziv za pH indikatore je kiselo-bazni indikatori zbog toga što služe u određivanju kiselosti drugih tvari, najčešće otopina.

Po svome sastavu pH indikatori su najčešće slabe organske kiseline, no mogu biti i slabe organske baze [1]. Svaki pH indikator, ovisno o svome sastavu, mora imati barem jednu odgovarajuću konjugiranu kiselinu ili konjugiranu bazu. Indikator kiselog tipa se strukturno razlikuje od svoje konjugirane baze, zbog čega te dvije vrste imaju različite boje. Isto tako se indikator baznog tipa razlikuje od svoje konjugirane kiseline. Promjena koncentracije oksonijevih ili hidroksidnih iona uzrokuje strukturne promjene indikatora. *HIn* predstavlja indikator kiselog tipa, a *In* indikator baznog tipa i oni u vodi disociraju prema sljedećim jednadžbama:

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+ \quad (1)$$

$$In + H_2O \rightleftharpoons HIn^+ + OH^- \quad (2)$$

Ako su u otopini oksonijevi ioni u suvišku, tada je prisutan samo *HIn* oblik indikatora. Dodavanjem hidroksidnih iona u takvu otopinu, prvo se smanjuje koncentracija oksonijevih iona, a potom i koncentracija *HIn*. *HIn* daje svoj proton (vodikov ion) i prelazi u svoju konjugiranu bazu $In^-$ koja ima drugačiju strukturu, a time i različitu boju. Slično se događa i s indikatorom baznog tipa, koji je u lužnatom mediju prisutan u deprotoniranom *In* obliku određene boje. Dodavanjem oksonijevih iona u lužnatu otopinu, prvo se protoniraju hidroksidni ioni, zatim se *In* protonira i prelazi u protonirani $HIn^+$ oblik drugačije strukture i boje.

U istoj otopini mogu biti prisutna oba oblika indikatora, i protonirani i deprotonirani. Ljudsko oko zamjećuje razliku tek kada se ravnotežne koncentracije ta dva oblika u otopini razlikuju za faktor 10, tj. kada je $[HIn]/[In^-] \geq 10$, tada je vidljiva kisela boja indikatora ili $[HIn]/[In^-] \leq 0{,}1$ tada je prisutna bazna boja indikatora [2].

pH indikatori se međusobno razlikuju po promjenama boje, no razlikuju se i po tome pri kojim će se pH vrijednostima dogoditi ta promjena boje. Područje promjene boje indikatora ovisi o konstanti disocijacije koja je karakteristična za svaki indikator. Iz jednadžbi disocijacije indikatora u vodi dobiva se izraz za konstantu disocijacije koja glasi:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \tag{3}$$

Njezinim preuređivanjem dobiva se sljedeći izraz:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \tag{4}$$

Ako se pretpostavi da se promjena boje uočava tek kada se omjer koncentracija disociranog i nedisociranog oblika razlikuje za faktor 10 i to se uvrsti u jednadžbu (4) i iz takvog izraza izračuna se negativan logaritam te se dobiva:

$$pH = -\log(10K_a) = pK_a + 1 \text{ (za kiseli oblik)} \tag{5}$$

$$pH = -\log(0{,}1K_a) = pK_a - 1 \text{ (za bazni oblik)} \tag{6}$$

Iz jednadžbi (5) i (6) može se zaključiti da će indikator mijenjati boju u pH području koje se razlikuje za ±1 jedinicu od pKa. Eksperimentalni podatci pokazuju da ta promjena varira i da je u većini slučajeva manja od 1, no nikada veća. Zapravo, za indikatore je bolje ako mijenjaju boju u što užem pH području jer se time smanjuje greška pri titracijama u kojima se za određivanje završne točke koriste pH indikatori [2].

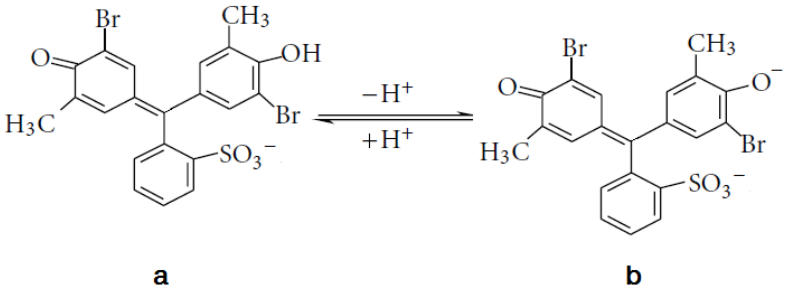
U indikatorske boje ubraja se više vrsta spojeva. Najčešće se sintetiziraju u laboratoriju, ali postoje i prirodni spojevi koji služe kao pokazivači promjene pH vrijednosti. Česti sintetski pH indikatori su azo-boje i njima pripadaju metil oranž, metil crveno, metil žuto i kongo crveno. Najveći broj pH indikatora dolazi iz skupina triarilmetanskih i diarilmetanskih boja. Okosnicu tih spojeva čine dva ili tri arilna prstena povezanih preko istoga ugljikovog atoma.

Razne funkcionalne skupine i supstituenti na takvoj okosnici daju spojeve različitih struktura i kiselo-baznih svojstava. Najpoznatiji pH indikatori iz ove skupine su fenolftalein, timolftalein, timol plavo, bromokrezol ljubičasto i bromokrezol zeleno i još mnogo drugih.

#### *2.1.1.1. Bromokrezol ljubičasto*

Bromokrezol ljubičasto (BCP, bromocresol purple) je pH indikator kiselog tipa koji mijenja boju u pH području od 5,2-6,8. BCP je žute boje u kiselom mediju, a u lužnatom ljubičaste. Struktura molekule je prikazana na slici 2.1. Vrijednost $pK_a$ mu iznosi 6,3.

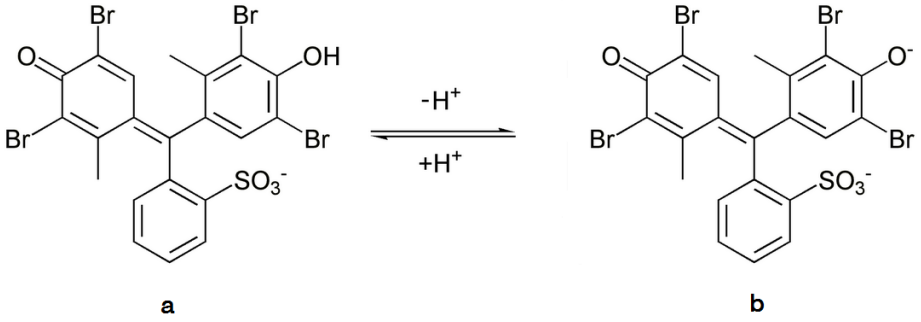
IUPAC-ov naziv mu je 2-bromo-4-[3-(3-bromo-4-hidroksi-5-metilfenil)-1,1-diokso-2,1-benzoksatiol-3-il]-6- metilfenol [3]. Molarna masa mu iznosi 540,21 g/mol, temperatura tališta 241,5°C [4]. BCP se sintetizira iz o-krezol crvenog s bromom u ledenoj octenoj kiselini, a komercijalno je dostupan kao ljubičasti prah. BCP je topljiv u alkoholu, a slabo topljiv u vodi [5].




**Slika 2.1.** *Struktura molekule BCP u (**a**) protoniranom obliku žute boje i (**b**) deprotoniranom obliku ljubičaste boje* [6].

### *2.1.1.2. Bromokrezol zeleno*

Bromokrezol zeleno (BCG, bromocresol green) je također pH indikator kiselog tipa, slične strukture kao BCP, no različitih svojstava. On mijenja boju u pH području od 3,8-5,4. BCG je žute boje u kiselom mediju, a u lužnatom plave. Struktura molekule je prikazana na slici 2.2. Vrijednost $pK_a$ mu iznosi 4.8 [7]. IUPAC-ov naziv mu je 2,6-dibromo-4-[3-(3,5-dibromo-4-hidroksi-2-metilfenil)-1,1-diokso-2,1-benzoksatiol-3-il]-3-metilfenol. BCG se sintetizira bromiranjem m-krezolsulfonftaleina [8]. Molarna masa mu iznosi 698,01 g/mol, temperatura tališta 225°C. BCG je topljiv u etanolu i dietil eteru [9].



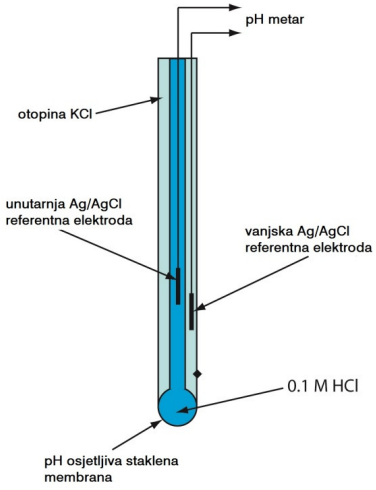

Slika 2.2. Struktura molekule BCG u *(**a**)* protoniranom obliku žute boje i (**b**) deprotoniranom obliku plave boje [10].

Osim kao pH indikator BCG se može koristiti i za kompleksacijske procese prijenosa naboja, u određivanju proteina i kao boja za praćenje DNA u agaroznoj gel elektroforezi. Uz to BCG se koristi u tankoslojnoj kromatografiji za vizualiziranje funkcionalnih grupa čiji je pKa ispod 5,0 [11].

### *2.1.2. pH elektroda*

Drugi način mjerenja pH neke otopine je pomoću pH metra. pH metar je uređaj koji se sastoji od elektrode i dijela koji će signal poslan od elektrode pretvoriti u pH vrijednost. Najvažniji dio pri mjerenju pH je elektroda. Staklena pH elektroda pripada vrsti ion selektivnih elektroda, to znači da je osjetljiva samo na oksonijeve ione, a princip mjerenja se odnosi na razliku potencijala koja se javlja na tankoj staklenoj membrani koja razdvaja dvije otopine različitog sadržaja oksonijevih iona [2].

Staklena pH elektroda (Slika 2.3.) se zapravo sastoji od dvije elektrode, jedna je indikatorska staklena, a druga je referentna elektroda. Indikatorska elektroda sadrži tanku staklenu membranu, osjetljivu na koncentraciju oksonijevih iona. Unutar te elektrode se nalazi otopina klorovodične kiseline zasićena sa srebrovim kloridom te srebrna žica koja tvori Ag/AgCl referentnu elektrodu. Druga, referentna elektroda može biti zasićena kalomelova ili Ag/AgCl. Obje elektrode su spojene na pH metar (voltmetar). Koncentracija oksonijevih iona s unutarnje strane membrane je konstantna, a s vanjske strane je određena aktivitetom oksonijevih iona u otopini [1]. Razlika u koncentracijama tih iona stvara razliku potencijala koju mjeri voltmetar. Izmjerena razlika potencijala se pretvara u pH vrijednost.




**Slika 2.3.** *Staklena pH elektroda* [12].

Potencijal na staklenoj membrani ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima stakla. Staklo koje se koristi za membrane, Corninig 015 staklo, sastoji se od 22% $Na_2O$, 6% CaO i 72% $SiO_2$. Novije pH elektrode u sastavu membrane sadrže barijeve i litijeve ione koji u

raznim omjerima zamjenjuju natrijeve i kalcijeve čime se povećava selektivnost za oksonijeve ione i dugotrajnost elektrode [1]. Samo staklo koje je higroskopno može poslužiti kao membrana u pH elektrodama. Također obje strane staklene membrane moraju biti hidratizirane prije nego što se mogu koristiti u mjerenjima i zbog toga je bitno takve elektrode čuvati u vodi. Proces hidratacije membrane elektrode uključuje zamjenu natrijevih iona u membrani s oksonijevim ionima u otopini. Oksonijevi ioni se jače vežu za atome kisika u strukturi membrane, a natrijevi ioni odlaze u otopinu (jednadžba 7) [2]:

$$H^+(aq) + G^-—Na^+(s) \rightleftharpoons G^-—H^+(s) + Na^+(aq) \quad (7)$$

Električni potencijal cijelog članka $E_{čl}$, tj. ono što voltmetar izmjeri je kombinacija potencijala referentnih elektroda $E_{ref\ 1}$ i $E_{ref\ 2}$, potencijala spoja $E_j$ i membranskog potencijala $E_{mem}$ (jednadžba 8) [1].

$$E_{čl} = E_{ref\ 1} - E_{ref\ 2} + E_j + E_{mem} \quad (8)$$

Potencijali referentnih elektroda i potencijal spoja su konstantni K te potencijal članka ovisi samo o razlici potencijala koja nastaje na membrani, točnije samo o aktivitetu oksonijevih iona u otopini (jednadžba 9).

$$E_{čl} = K + \frac{RT}{zF} \ln a_{H_3O^+} \quad (9)$$

$E_{čl}$ = izmjereni potencijal,

$K$ = standardni elektrodni potencijal karakrerističan za svaku elektrodu,

$R$ = plinska konstanta, 8,314 J $K^{-1}$ $mol^{-1}$,

$T$ = temperatura u K (kelvinima),

$z$ = naboj iona,

$F$ = Faradayeva konstanta, 96500 C (kulona),

$a_{H3O^+}$ = aktivitet oksonijevih iona

Pri 25°C izraz za potencijal članka pH elektrode glasi

$$E_{čl} = K - 0{,}059pH \quad (10)$$

Osim oksonijevih i drugi ioni mogu utjecati na potencijal membrane. Kod pH elektroda, membrana je osjetljiva i na ione alkalijskih metala. Pri visokim pH vrijednostima membrana pokazuje odziv na natrijeve ili kalijeve ione. Taj nedostatak se uklanja promjenom sastava membrane ili uvođenjem faktora (koeficijent selektivnosti) koji korigira interakcije ostalih iona s membranom [1].

## 2.2. Uvod u sol-gel

Koloidi su tvari koje se sastoje od čestica znatno većih od atoma ili molekula, ali toliko su male da se ne vide golim okom i koje su raspršene u nekom drugom sredstvu. Barem jedna dimenzija tih čestica mora biti u području od 1-1000 nm [13]. Sol je vrsta koloidnog sustava u kojem su krute čestice, disperzna faza, raspršene u tekućini. Tekućina je disperzno sredstvo. Na čestice disperzne faze u koloidu ne utječe gravitacijska sila, već su među njima dominantne van der Waalsove međumolekulske i elektrostatske sile. Ako se čestice disperzne faze mogu međusobno povezati tako da tvore veliku čvrstu mrežastu strukturu unutar koje se nalazi disperzno sredstvo, tada se takva struktura naziva gel. I kruta i tekuća faza u gelu su kontinuirane i koloidnih dimenzija. Gel može nastati kovalentnim povezivanjem čestica ili povezivanjem van der Waalsovim interakcijama. Kovalentno povezivanje je trajno i ireverzibilno, dok elektrostatskim povezivanjem nastaju reverzibilne veze koje se vrlo lako polome mućkanjem gela [14].

Početni spojevi, prekursori za stvaranje solova, odnosno gelova su raznoliki, no to su uvijek spojevi koji sadrže atom metala ili polumetala okružen nekim ligandom. Kao prekursori se najčešće koriste metalni alkoksidi. Najistraživaniji prekursori su tetraalkoksi silani koji sadržavaju atome silicija. Uz ostale silicijeve alkokside, često se koriste i spojevi prijelaznih metala (Ti, Zr i V), aluminati i borati.

## 2.3. Sinteza sol-gelova

U sintezi sol-gelova najčešće korišteni prekursori su molekule tetraetoksisilana (TEOS) i tetrametoksisilana (TMOS). Kao što im samo ime govori na jedan atom silicija su vezane četiri etoksi odnosno metoksi skupine. Navedene prekursorske molekule se dobivaju reakcijom tetraklorosilana $SiCl_4$ s četiri molekule odgovarajućeg alkohola. Uz tetraalkoksisilan u reakciji nastaju još četiri molekule klorovodične kiseline [14].

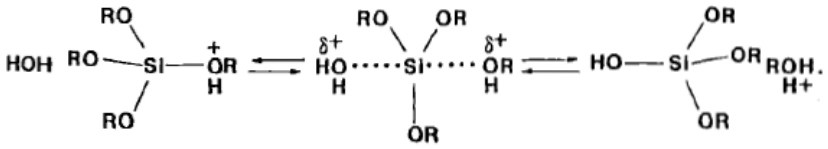
Osim TEOS, TMOS i ostalih tetraalkoksisilana, kao prekursorske molekule koriste se i silani koji na atomu silicija imaju vezanu jednu, dvije ili čak tri alkilne ili arilne skupine. Opća formula takvih spojeva je $R_xSi(OR)_{4-x}$, gdje je x=1 (najčešće), 2, 3 [14]. Jedan takav spoj je i propil-trimetoksisilan pTRIMOS. Organske skupine koje su direktno vezane za atom silicija nisu podložne hidrolizi i određuju svojstva nastalih sol-gelova. Korištenjem dvije ili više različite vrste prekursora u sintezi sol-gela nastaju ORMOSIL-i. ORMOSIL je kratica za **or**ganski **mo**dificirane **sil**ikate. Ako su kod prekursora prisutne nepolarne skupine s većim brojem ugljikovih atoma, nastali sol-gel biti će hidrofobniji u odnosu na gel nastao od samo TEOS-a [14]. Iako ove molekule imaju manji broj mjesta na kojima može nastati Si-O-Si veza, one mogu doći u interakciju s drugim molekulama i time olakšati njihovu ugradnju u sol-gel.

### *2.3.1. Hidroliza*

Prvi korak u sintezi sol-gelova je hidroliza prekursorske molekule. Molekula vode djeluje kao nukleofil i veže se na atom silicija. Sveukupno gledajući, tijekom hidrolize dolazi do zamjene alkoksidne skupine ($RO^-$) hidroksilnom ($OH^-$). Pošto je na atom silicija u TEOS-u vezano 4 etoksi skupine, teoretski je moguće da se sve one hidroliziraju. Brzina hidrolize alkoksisilana ovisi o vrsti alkoksi grupa prisutnih u prekursorskim molekulama. Veće i razgranatije skupine smanjuju brzinu hidrolize [15]. S druge strane, imamo utjecaj alkilnih skupina vezanih na silicij: povećanjem udjela alkilnih skupina u organski modificiranim alkoksisilanima, povećava se brzina kiselo katalizirane hidrolize. Objašnjenje se nalazi u činjenici da su alkilne skupine elektron-donorske i stabiliziraju prijelazno stanje u hidrolizi [16]. Kao otapalo uobičajeno se koristi alkohol jer se voda i

alkoksisilani ne miješaju, no kako hidrolizom nastaje alkohol, gelovi se mogu pripremiti i bez otapala od smjese alkoksisilana i vode [17].

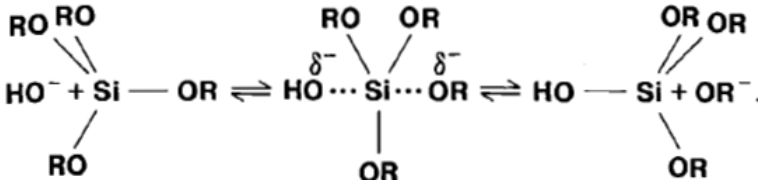
Hidroliza može biti kiselo (Slika 2.4.) i bazno (Slika 2.5.) katalizirana. Oba tipa hidrolize pripadaju $S_N2$ vrsti reakcija. Jake mineralne kiseline kao katalizatori su uspješnije od baza ekvivalentnih koncentracija.



**Slika 2.4.** *Mehanizam kiselo-katalizirane hidrolize tetraalkoksisilana* [14].

U kiselim uvjetima prvi korak je protoniranje alkoksidne skupine, čime se postiže veća elektrofilnost silicija. Voda napada molekulu alkoksisilana sa stražnje strane. Protoniran alkoksid se odvaja i od njega nastaje alkohol. Nastali alkohol ili molekula vode mogu vezati proton koji je ostao na vezanoj molekuli vode [18].

Kod bazno-katalizirane hidrolize, prvi korak je nukleofilni napad hidroksilnog iona na silicijev atom. Vezani hidroksilni ion zamjenjuje jedan alkoksidni koji se odcjepljuje [19].



**Slika 2.5.** *Mehanizam bazno-katalizirane hidrolize tetraalkoksisilana* [14].

Proces hidrolize može biti potaknut uporabom ultrazvučne kupelji. Ona pomoću zvučnih valova proizvodi mikromjehuriće (mikrošupljine) unutar tekućine. Mikromjehurići rastu do kritične veličine te se nakon toga raspadnu. Raspadi stvaraju kratkotrajna žarišta, u kojima je je prisutno snažno, gotovo adijabatsko zagrijavanje i visoki tlak [20]. Energija koja nastaje dovoljna je za aktivaciju kemijskih reakcija (kidanje veza i stvaranje slobodnih radikala i pobuđenih stanja) [21]. Udarni valovi koji također nastaju raspadom mjehurića uzrokuju gibanje fluida oko žarišta čime se postiže efekt miješanja.

### *2.3.2. Kondenzacija*

Nakon hidrolize slijedi povezivanje hidroliziranih molekula prekursora. Postoje dvije vrste reakcija kondenzacije, prva u kojoj kao međupredukt nastaje voda (jednadžba 11), dok u drugoj nastaje alkohol (jednadžba 12). U oba slučaja nastaje veza koja povezuje dva atoma silicija preko atoma kisika. Reakcije kondenzacije se mogu odvijati bez katalizatora, no oni se često koriste i to su mineralne kiseline, amonijak, hidroksidi alkalijskih metala [22].

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \quad \rightarrow \quad \equiv Si - O - Si \equiv \; + H_2O \tag{11}$$

$$\equiv Si - OR + HO - Si \equiv \quad \rightarrow \quad \equiv Si - O - Si \equiv \; + ROH \tag{12}$$

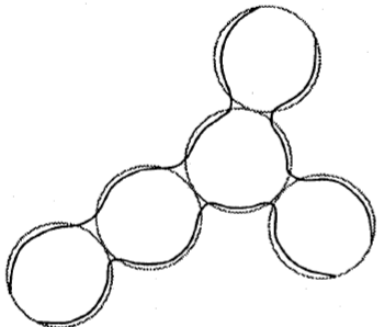
Kondenzacija prekursorskih molekula, to jest reakcija polimerizacije se odvija u tri koraka. Prvi korak je povezivanje monomera, prekursorskih molelula u male čestice na takav način da se maksimizira broj Si-O-Si veza, a minimizira broj slobodnih terminalnih hidroksilnih skupina. Tako povezivanjem nekoliko monomera nastaju cikličke strukture (ciklički trimeri i tetrameri). Drugi korak je rast tih čestica do koloidnih dimenzija na način da se manje čestice otapaju i potom vežu na veće (Ostwaldovo zrenje). Rast čestica prestaje kada razlika topljivosti u disperznoj fazi između najveće i najmanje čestice bude nekoliko ppm [14]. Treći korak uključuje povezivanje nastalih čestica u trodimenzijsku mrežnu strukturu iz koje će nastati gel. Na veličinu čestica utječe pH odnosno odabir katalizatora i temperatura. Pri niskom pH čestice su vrlo malih dimenzija oko 2-4 nm i vrlo brzo se udružuju u mrežastu strukturu. Pri visokom pH čestice su većih dimenzija i nastaju Ostwaldovim zrenjem, zbog toga što je topljivost silikata veća u lužnatom mediju. Kako se porastom temperature povećava topljivost silikata, pri višoj temperaturi nastaju čestice većih dimenzija.

### *2.3.3. Geliranje i sazrijevanje*

Geliranje je proces udruživanja koloidnih čestica i polimera u klastere koji se potom povezuju u gel strukturu. Gel nastaje kada se povežu dva zadnja velika klastera. Prilikom nastajanja gela naglo i iznenada se mijenja viskoznost. Kako polimeri i klasteri rastu tako se povećava viskoznost, sve dok nastali gel više ne može teći. Vrijeme koje je potrebno da nastane gel određeno je faktorima koji utječu na kondenzaciju. Faktori koji smanjuju vrijeme geliranja su: povišena temperatura, povećana koncentracija alkoksida i smanjenje veličine alkoksi skupine [14].

Sazrijevanje gela obuhvaća sve fizikalne i kemijske promjene koje se mogu dogoditi nakon geliranja. Te promjene mogu biti: nastavljena polimerizacija, sinereza, ogrubljivanje (*coarsening*) i transformacija faza [23]. Reakcija polimerizacije tijekom sazrijevanja uključuje reakciju monomera i polimera s reaktivnim terminalnim hidroksi skupinama na rastućoj gel mrežastoj strukturi. Polimerizacija promovira proces sinereze. To je proces smanjivanja gel strukture, prilikom kojega se tekućina izbacuje iz pora gela.

Ogrubljivanje je proces otapanja i ponovnog taloženja koji je potaknut razlikom u topljivosti između površina različite zakrivljenosti. Čestice koje imaju pozitivan radijus zakrivljenosti su topljivije od ravne ploče istoga materijala. Ako imamo dvije ili više čestica u obliku kugle, time i pozitivnog radijusa zakrivljenosti koje su u kontaktu (Slika 2.6.), na mjestima kontakta se javlja negativna zakrivljenost koja uzrokuje smanjenje topljivosti [14].



**Slika 2.6.** *Proces ogrubljivanja gela* [23].

Na slici 2.6. se vidi da se materijal s područja pozitivne zakrivljenosti otapa te se akumulira na područjima negativne zakrivljenosti stvarajući takozvani vrat koji ojačava i očvršćuje strukturu gela. Ovime se smanjuje ukupna zakrivljenost čvrste faze [23].

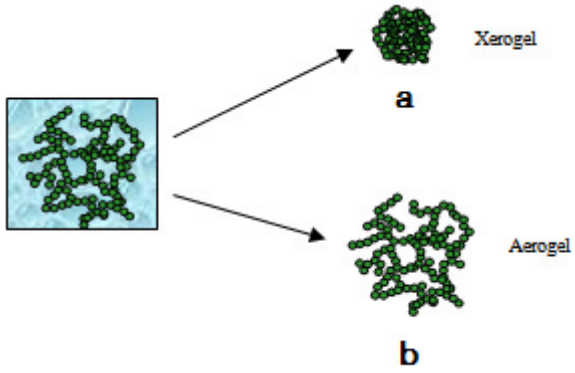
Fazne transformacije uključuju proces mikrosinereze. Mikrosinereza je proces razdvajanja faza u kojem nakupine polimera stvaraju mjesta bez tekućine zbog toga što polimeri imaju veći afinitet sami prema sebi nego prema tekućini [14]. Drugi primjeri faznih transformacija uključuju razdvajanje tekućine na dvije ili više faza (neizreagirani alkoksisilan i voda prilikom bazno katalizirane hidrolize) i kristalizaciju nitratnih soli [24] i aluminijevog hidroksida [25].

### *2.3.4. Sušenje gela*

Sušenje gela je proces u kojem se disperzno sredstvo uklanja iz gela kako bi nastao suhi i čvrsti gel. Jedan način uklanjanja tekućine je isparavanjem. Sušenje gela isparavanjem se odvija u dva koraka [14]. U prvom koraku gel struktura se smanjuje kako tekućina isparava, to jest volumen isparene tekućine odgovara smanjenju volumena gela. Drugi korak sušenja počinje kada gel struktura postane kruta. Volumen gela iznosi svega jednu desetinu početnog volumena i više se ne može smanjiti. Tada se unutar pora gela javlja kapilarna napetost koja nastaje kao rezultat radijusa zakrivljenosti meniskusa tekućine zaostale u porama [26]. Minimalan radijus pora može doseći molekularne dimenzije, pri tome je kapilarna napetost nekoliko stotina megapaskala. Ta kapilarna napetost je uravnotežena s napetosti unutar gel strukture koja uzrokuje smanjivanje. Problem je što kapilarna napetost nije jednoliko raspoređena unutar gel strukture. Zbog niske permeabilnosti strukture vrlo je teško izvući tekućinu iz unutrašnjosti gela pa se javlja gradijent pritiska. Kako on raste, raste i varijacija brzine istezanja strukture stoga se površina gela brže smanjuje nego njegova unutrašnjost što dovodi do pucanja gela [14]. Ovom metodom nastaje tip gela koji se naziva kserogel (*xerogel*) (Slika 2.7.).

Postoji nekoliko načina koji se koriste kako bi se spriječilo pucanje gelova. Prvi je vrlo sporo sušenje gela čime se smanjuje gradijent istezanja i tako se omogućuje da se svaki dio gela smanjuje jednolikim brzinama. Drugi je sazrijevanje gela čime se ojačava struktura. Treći je dodavanje određenih kemijskih aditiva koji kontroliraju sušenje (polietilen glikol, polivinil alkohol, glicerol), površinski aktivnih tvari ili zamjena vode s alkoholom [20]. Te tvari kontroliraju veličinu pora i smanjuju kapilarnu napetost.

Tekućina iz gela može se ukloniti i metodom superkritičnog sušenja. Tekućina se ekstrahira iz gela iznad njene kritične točke. Pri tome postupku ne postoji razlika između pare i tekućine pa se ne javlja kapilarna napetost. Ovo je vrlo zanimljiva metoda jer rezultira gelovima koji ne pucaju i čija se struktura gotovo i nije smanjila prilikom sušenja. Više od 99% strukture čini zrak i takva vrsta gela se zove *aerogel* (Slika 2.7.) [27].




**Slika 2.7.** *Struktura (**a**) kserogela (**b**) aerogela* [28].

## 2.4. Tehnike nanošenja senzorskog sloja

### *2.4.1. Dip-coating tehnika*

*Dip-coating* tehnika je postupak nanošenja sol-gela na nosač. Tehnika se zasniva na tome da se nosač uranja u fluid i da prilikom izvlačenja neka količina sol-gela ostane na njemu Slika (2.8.). Uređaj koji upravlja uranjanjem i izvlačenjem zove se *dip-coater.* Ovaj proces podijeljen je u pet faza [29]:

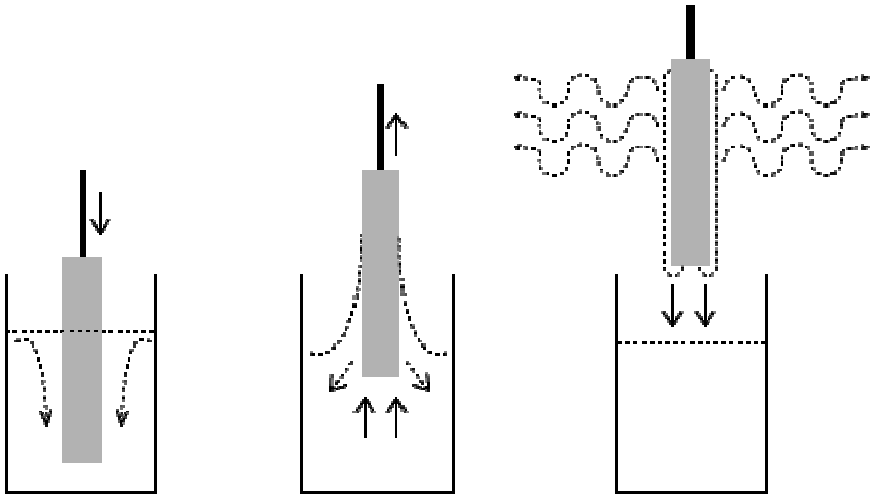
Uranjanje: Nosač se uranja u sol-gel koktel konstantnom brzinom bez podrhtavanja

Start-up: Nosač ostaje u koktelu neko vrijeme i počinje se izvlačiti

Nanošenje: Tijekom izvlačenja, na nosaču ostaje tanak sloj koktela. Izvlačenje nosača se također odvija konstantnom brzinom bez podrhtavanja.

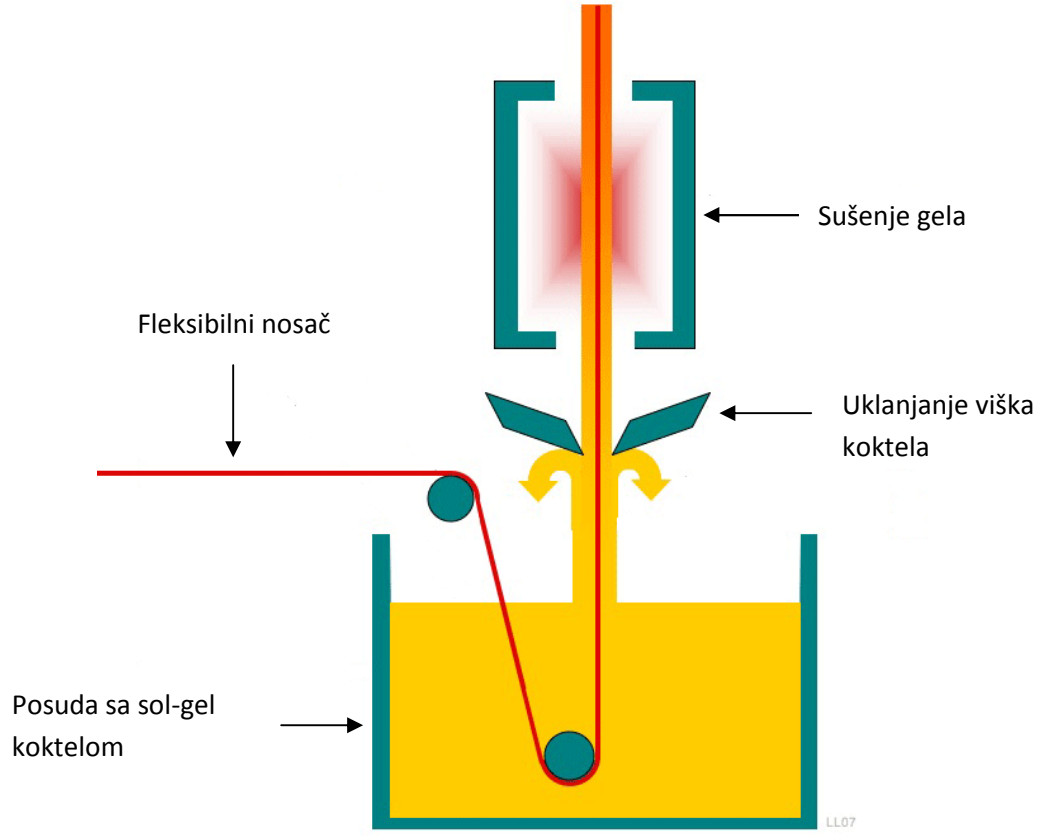
Drenaža: Višak sol-gel koktela kaplje s površine nosača.

Isparavanje: Otapalo isparava iz koktela stvarajući tanak sloj gela na nosaču. Isparavanje započinje odmah tijekom izvlačenja, ako se koriste hlapljiva otapala.



**Slika 2.8**. *Dip-coating tehnika* [30].

Postoji i drugi način nanošenja senzorskog sloja kontinuiranom dip-coating tehnikom koju se koristi za nanošenje na fleksibilne nosače (Slika 2.9.).




**Slika 2.9.** *Kontinuirana dip-coating tehnika* [31].

Debljina sloja koji ostaje na nosaču ovisi o viskoznosti i gustoći sol-gela, brzini izvlačenja nosača, o sili kojom sol-gel djeluje na nosač koji se giba (unutarnje trenje) i površinskoj napetosti. Brže izvlačenje rezultira debljim slojem [32, 33].

### *2.4.2. Spin-coating tehnika*

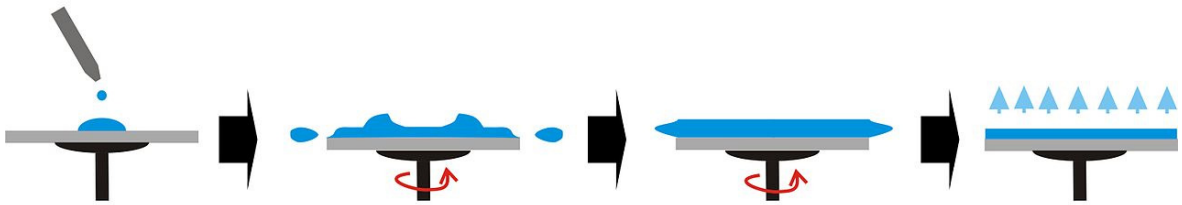
Drugi način nanošenja je *spin-coating* tehnika. Princip ove tehnike je takav da se na rotirajući nosač, koji se nalazi na *spin-coateru,* nanese sol-gel koktel. Moderni *spin-coater* uređaji koriste vakuum kako bi nosač držali fiksnim tijekom rotacije. *Spin-coating* proces je podijeljen u 4 faze [34]:

Nanošenje: Sol-gel se nanosi na središte površine rotirajućeg nosača.

*Spin-up*: Tijekom rotacije fluid se giba radijalno prema rubovima nosača zbog centrifugalne sile. Centrifugalna sila nadjačava gravitacijsku silu.

*Spin-off*: Višak fluida dolazi do rubova nosača te napušta nosač u obliku kapljica. Kako se sloj stanjuje, tako se povećava viskoznost zbog povećanja koncentracije nehlapljivih komponenata.

Isparavanje: Zaostalo otapalo isparava iz tankog sloja, čime se postiže dodatno stanjivanje sloja.



**Slika 2.10.** *Spin-coating tehnika* [35].

Debljina sloja koji nastaje *spin-coating* tehnikom određena je vremenom vrtnje, brzinom rotacije, gustoćom i viskoznošću sol-gela [36]. Tanji slojevi se dobivaju ako je brzina rotacije veća te ako je vrijeme rotacije duže. Najveća prednost *spin-coating* tehnike je ta da se njome dobivaju slojevi jednolike debljine na čitavoj površini nosača [37].

Osim spomenute dvije tehnike, postoje još elektroforetsko, termoforetsko nanošenje i nanošenje taloženjem [14].

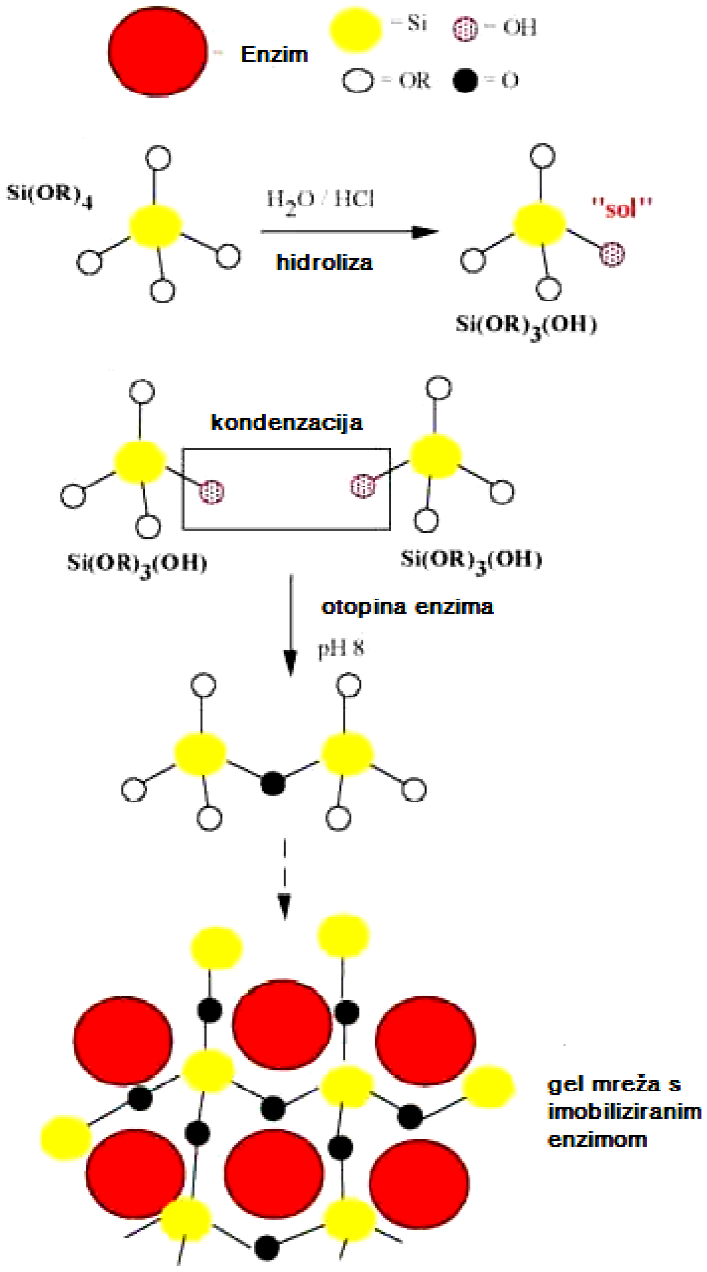
## 2.5. Sol-gel sustav kao matriks za kemijske (bio)senzore

Kemijski senzor je analitički uređaj koji može dati informacije o kemijskom sastavu medija u kojem se nalazi, najčešće u tekućini ili plinovitom mediju [38]. Senzori prate promjene u okolini i pretvaraju kemijsku veličinu (promjenu, reakciju) u signal koji se može mjeriti i obrađivati. Odlike dobrog kemijskog senzora su te da trenutno daje signal na samo jedan analit i to na onaj koji treba mjeriti, da se može koristiti u širokom rasponu koncentracije analita te da je stabilan i trajan. Poželjno je da su jeftini za proizvesti, jednostavni za korištenje, da se mogu koristiti više puta te da mogu biti reciklirani.

U novije vrijeme sol-gelovi su se pokazali kao privlačni materijali u izradi kemijskih senzora, što pokazuje brojna literatura [39,40]. Razlog tome leži u poroznosti i relativno maloj gustoći, te u tome što je kemija silicijevih sol-gelova dobro poznata. Također sintetizirani silicijevi sol-gelovi pokazuju izvrsnu prozirnost u UV-Vis dijelu elektromagnetskog spektra što im omogućuje da se koriste u optičkim senzorima [20]. Optički senzori koji se baziraju na tankim sol-gel slojevima pružaju prednost nad ostalim senzorskim sustavima. Promjena optičkih svojstava unutar senzorskog sloja prati se obrađivanjem optičkog signala. Kserogelovi se najviše koriste u proizvodnji senzora [20].

Čiste sol-gelove se ne koristi kao senzore već ih se kombinira s nekim drugim molekulama koje pokazuju promjenu optičkih svojstava. Prvi način je da se molekula koja pokazuje promjenu optičkih svojstava kovalentno veže u mrežnu strukturu sol-gela [20]. Na taj način je trajno vezana na gel te ju se ne može isprati s njega što je velika prednost. No pri ovoj metodi potrebno je paziti da molekula ne izgubi svoja svojstva prilikom vezanja na sol-gel. Drugi način je elektrostatsko povezivanje molekula ili iona sa sol-gel strukturom. Negativni naboj na površini gela privlači katione i pozitivne dijelove molekula. Jaka elektrostatska međudjelovanja sprječavaju prisutne molekule da izađu iz mrežaste strukture [41]. Treći način kombiniranja molekula sa sol-gelovima je fizičko zarobljavanje. Ovaj način je često korišten jer ne zahtijeva modificiranje niti molekula koje se žele ugraditi niti samog sol-gela. Princip je vrlo jednostavan, ciljana molekula se otopi u otapalu ili reagensu koji se koristi za pripremu sol-gela. Kako otapalo ispari tako nehlapljiva molekula ostaje zarobljena u sol-gel mreži. Najveći nedostatak ovog načina je taj da zarobljene molekule mogu lagano izaći iz strukture (*leaching*). Senzorske molekule do kojih analit najlakše može doći imaju najveću vjerojatnost da izađu iz gela. Ovime se

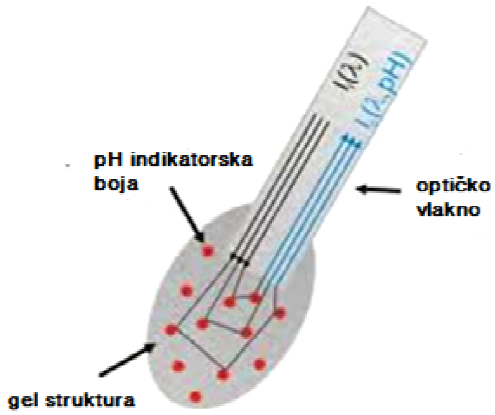
smanjuje osjetljivost senzora. Jedno rješenje ovoga problema je da se u gel zarobe molekule i spojevi (npr. enzimi) koji su toliko veliki da je nemoguće da iz njega odu [42]. Još jedan nedostatak je taj da se smještanje molekula unutar gela ne može kontrolirati. Ako se dvije molekule nalaze u dva različita mikrookruženja, tada one mogu pokazivati različiti odziv i spektralna svojstva [20].




**Slika 2.11.** *Imobilizacija enzima u sol-gel* [43].

## 2.6. Optički sol-gel senzori za određivanje pH

Sol-gel optički senzori za mjerenje pH nalaze se među najispitivanijim senzorima toga tipa, zbog toga što su vrlo selektivni, jeftini, pokazuju brzi odgovor na ispitivani analit tj. pH i promjenje koje se odvijaju u senzoru su reverzibilne. Princip ovih senzora je ugradnja molekula pH indikatora ili neke boje osjetljive na promjenu pH u mrežastu sol-gel strukturu. Velika većina senzora za određivanje pH vrijednosti se temelji na mjerenjima fluorescencije ili apsorbancije. Postoje raznoliki oblici nosača za optičke sol-gel senzore, od staklenih pločica do optičkih vlakana. Upravo optička vlakna na kojima se nalazi vrlo tanak pH osjetljiv senzorski sloj imaju najveći potencijal u primjeni zbog skraćivanja vremena odziva senzora i povećanja raspona pH vrijednosti [44].




**2.12.** *Shema optičkog sol-gel senzora za određivanje pH* [45].

F.R. Zaggout i suradnici u svojim radovima, [46-48], su ispitivali svojstva optičkih sol-gel senzora za mjerenje pH. Od indikatora su koristili bromtimol plavo, metiloranž i fenol crveno uz dodatak tenzida.

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. Instrumenti i kemikalije

U izradi eksperimentalnog dijela rada korišteni su sljedeći instrumenti

- Ultrazvučna kupelj – Bandelin Sonorex, Njemačka
- Pipeta za doziranje – LLG, Njemačka 100 - 1000 μL
- Pipeta za doziranje – LLG, Njemačka 10 - 100 μL
- Analitička vaga – Kern ABT 220-5DM, Njemačka
- pH metar – Schott Handylab 12
- Spin-coater *(ručna izrada)*
- Spektrofotometar – Avantes AvaSpec-2048-2, Nizozemska
- Uređaj za automatsko doziranje (Metrohm Titrino 765 Dosimat + 728 Stirrer)
- Pokrovna stakalca

Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu rada

- tetraetoksisilan – Sigma Aldrich, Njemačka
- propil-trimetoksisilan – Sigma Aldrich, Njemačka
- bromokrezol ljubičasto (BCP) – Fisher, Njemačka
- bromokrezol zeleno (BCG) – Fisher, Njemačka
- apsolutni etanol (EtOH) – Carlo Erba, Italija
- klorovodična kiselina – Kemika, Hrvatska
- dušična kiselina – Carlo Erba, Italija
- kalijev hidroksid – Kemika, Hrvatska

## 3.2. Priprema sol-gel koktela

### *3.2.1. Priprema sol-gel koktela K1-1X*

Na analitičkoj vagi izvagati 0,00899 grama ($1{,}6641 \times 10^{-5}$ mol) pH indikatorske boje BCP. Sadržaj kvantitativno prenijeti u malu staklenu čašu od 10 mL te pomoću pipete za doziranje u čašu dodati 2 mL apsolutnog etanola. Staklenu čašicu treba prekriti parafinskom folijom, kako bi se izbjegla apsorpcija vlage i uroniti u ultrazvučnu kupelj na 10 minuta.

U staklenu bočicu, popularno zvanu vijala, volumena oko 10 mL, dodati pomoću pipete za doziranje 1,879 mL sol-gel prekursora TEOS i 0,168 mL sol-gel prekursora pTriMOS. Zatim u nju prenijeti sadržaj iz staklene čašice. Staklenu bočicu zatvoriti plastičnim čepom te uroniti u ultrazvučnu kupelj na 10 minuta.

Zadnji korak pripreme sol-gel prekursora je dodavanje katalizatora. Staklenu bočicu otvoriti i potom pomoću pipete za doziranje tijekom nekoliko minuta u nju polako dodavati otopinu HCl-a ($c=1 \times 10^{-3}$ mol/L). Prilikom dodavanja kiseline staklena bočica je uronjena u uključenu ultrazvučnu kupelj i u njoj ostaje 10 minuta. Priređeni sol-gel koktel se ostavlja na sobnoj temperaturi minimalno tri dana kako bi završio proces sazrijevanja.

### *3.2.2. Priprema sol-gel koktela K12-2,5:2,5*

Na analitičkoj vagi izvagati 0,02248 grama ($4{,}16 \times 10^{-5}$ mol) pH indikatorske boje BCP i 0,02904 grama ($4{,}16 \times 10^{-5}$ mol) BCG. Sadržaj kvantitativno prenijeti u malu staklenu čašu od 10 mL te pomoću pipete za doziranje u čašu dodati 2 mL apsolutnog etanola. Staklenu čašicu prekriti parafinskom folijom, kako bi se izbjegla apsorpcija vlage i uroniti u ultrazvučnu kupelj na 10 minuta.

U vijalu dodati pomoću pipete za doziranje 1,879 mL sol-gel prekursora TEOS i 0,168 mL sol-gel prekursora pTriMOS. Zatim u nju prenijeti sadržaj iz staklene čašice. Staklenu bočicu zatvoriti plastičnim čepom te uroniti u ultrazvučnu kupelj na 10 minuta.

Nakon toga staklenu bočicu otvoriti i potom pomoću pipete za doziranje tijekom nekoliko minuta u nju polako dodavati otopinu klorovodične kiseline ($c=1 \times 10^{-3}$ mol/L).

Prilikom dodavanja kiseline staklena bočica je uronjena u uključenu ultrazvučnu kupelj i u njoj ostaje 10 minuta. Priređeni sol-gel koktel ostaviti na sobnoj temperaturi minimalno tri dana kako bi završio proces sazrijevanja.

### *3.2.3. Priprema ostalih sol-gel koktela*

Sve preostale sol-gel koktele pripremiti na isti način kao i prethodne, samo mijenjati količinu dodane pH indikatorske boje - za 2, 3, 4 i 5 puta više od početne količine. Omjeri količina ostalih reaktanata su stalni. U Tablici 1. je prikazan sastav svakog pripremljenog sol-gel koktela. Zbog korištenja velike količine indikatorske boje, u pojedinim koktelima količina svih komponenti je smanjena dvostruko.

**Tablica 1.** *Shema pripreme sol-gel koktela.*

| **Oznaka sol-gel koktela**[1] | **m (pH indikatorske boje) / g** | **n (pH indikatorske boje) /1x10$^{-5}$ mol** | **V(TEOS) / mL** | **V(p-TriMOS) / mL** | **V(EtOH) / mL** | **V(HCl) / mL** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **K1-2X** | 0,00899 | 1,6641 | 0,9395 | 0,084 | 1,00 | 0,50 |
| **K1-3X** | 0,01350 | 2,4962 | 0,9395 | 0,084 | 1,00 | 0,50 |
| **K1-4X** | 0,01798 | 3,3282 | 0,9395 | 0,084 | 1,00 | 0,50 |
| **K1-5X** | 0,02248 | 4,1602 | 0,9395 | 0,084 | 1,00 | 0,50 |
| **K2-1X** | 0,01162 | 1,6641 | 1,879 | 0,168 | 2,00 | 1,00 |
| **K2-2X** | 0,02323 | 3,3282 | 1,879 | 0,168 | 2,00 | 1,00 |
| **K2-3X** | 0,03486 | 4,9923 | 1,879 | 0,168 | 2,00 | 1,00 |
| **K2-4X** | 0,04648 | 6,6564 | 1,879 | 0,168 | 2,00 | 1,00 |
| **K2-5X** | 0,02904 | 4,1602 | 0,9395 | 0,084 | 1,00 | 0,50 |

[1] Oznaka K1 označava da se u koktelu nalazi pH indikatorska boja bromokrezol ljubičasto, a K2 da se u koktelu nalazi bromokrezol zeleno

## 3.3. Priprema sol-gel senzorskog sloja

### *3.3.1. Pripremanje nosača senzorskih slojeva*

Sol-gel senzorski sloj se sastoji od sol-gel koktela koji je nanešen na nosač to jest na pokrovno stakalce ili prozirnu PVC foliju.

Prvi korak u pripremi slojeva je priprema samih nosača. Pokrovna stakalca veličine 2,5 cm × 2,5 cm, odložiti u staklenu tikvicu s ubrušenim grlom, u kojoj se nalazi koncentrirana dušična kiselina kako bi bila što pogodnija za nanošenje slojeva. Tikvicu začepiti, a stakalca ostaviti u njoj jedan dan. Nakon toga stakalca ispirati s mnogo destilirane vode i etanola kako bi se uklonilo sva onečišćenja. Pomoću pincete stakalca prenijeti na mjesto gdje će se osušiti.

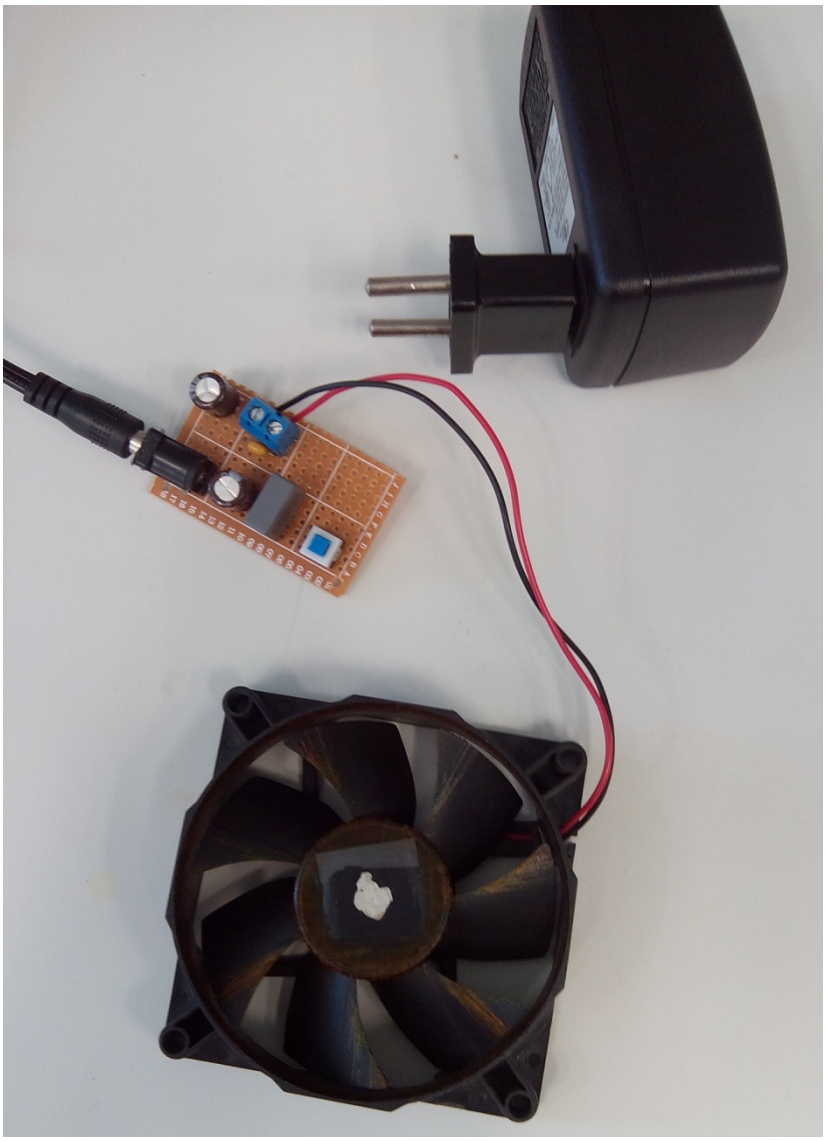
PVC folije su dostupne u veličini 297 mm × 210 mm (formata A4), te ih je prvo potrebno izrezati škarama na odgovarajuću veličinu 2,5 cm × 2,5 cm. Nosače potom isprati s etanolom i ostaviti da se osuše na sobnoj temperaturi.

### *3.3.2. Nanošenje senzorskog sloja*

Nakon što su sazrjeli, sol-gel koktele je potrebno nanijeti na nosače. Prvi način uključuje uranjanje nosača direkno u koktel (*dip-coating* tehnika). Nosač se uhvati pincetom pa ga se polako uranja i izranja iz koktela, kako bi što više koktela ostalo na njemu.

Drugi način nanošenja je takozvana *spin-coating* tehnika. Improvizirani *spin coater* (Slika 3.1.) se sastoji od ventilatora koji služi kao rashladni uređaj procesora u osobnim računalima. Ventilator je preko adaptera spojen na strujnu mrežu i radi na naponu od 12 V. Na središte ventilatora je postavljen Patafix®, ljepljivi materijal koji osigurava da nosač ne padne sa samog ventilatora prilikom rotacije. Nosač se pomoću pincete postavi i pričvrsti na ventilator. Oko samog ventilatora se postavlja sigurnosni okvir od papira kako ne bi došlo do prskanja koktela ili kako nosač ne bi izletio i uzrokovao ozljedu. Ventilator zatim uključiti, a pomoću pipete za doziranje se na sredinu nosača nanijeti 50 μL sol-gel koktela.

Zbog utjecaja centrifugalne sile, sol-gel se jednoliko rasporedi na nosaču. Nakon 30 sekundi ventilator treba isključiti, a nosač skinuti pincetom i ostaviti sušiti na sobnoj temperaturi oko tjedan dana kako bi otapalo isparilo.



**Slika 3.1.** *Improvizirani spin-coater s nosačem*

Treći način se odnosi na nanošenje na PVC foliju. Na veću i čistu površinu folije nanijeti oko 100 μL koktela, te pomoću staklene pločice veličine 2 cm × 5 cm u jednom potezu, jednoliko razmazati po foliji. Nakon sušenja, senzorski sloj se može pomoću škara oblikovati po želji.

## 3.4. Postupak karakterizacije senzora

### *3.4.1. Ispitivanje apsorbancije slojeva*

Nakon sušenja slijedi karakterizacija senzorskih slojeva, a ona se provodi tako što se ispituju apsorpcijska svojstva. Za početak, na UV-Vis spektrofotometru se snimi pozadinski (*background*) spektar samog nosača (staklo i folija) tako što se čisti i suhi nosač senzorskog sloja postavi u nosač kiveta. Zbog svojih dimenzija senzori se uklapaju u taj prostor te se mogu provesti mjerenja. Zatim se pripremljeni senzorski sloj uroni u otopinu klorovodične kiseline (pH≈2) dok se ne promijeni boja, potom se senzorski sloj osuši i postavi u spektrofotometar. Snimi se apsorpcijski spektar senzorskog sloja u kiselom mediju. Nakon toga senzorski sloj se uroni u bazičnu otopinu kalijevog hidroksida (pH≈12) dok se ne promijeni njegova boja. Nakon sušenja, senzor se postavi u spektrofotometar te se snimi apsorpcijski spektar u bazičnom mediju.

### *3.4.2. Ispitivanje ispiranja boje iz slojeva*

Ispiranje boje sa slojeva se ispitivalo tako da se u staklenu čašu dodalo 50 mL destilirane vode i u nju se uroni svježe pripremljeni senzorski sloj. Čaša s vodom i senzorskom pločicom se označi odgovarajućom oznakom i ostavi se na tamnom mjestu na sobnoj temperaturi. Nakon nekog vremena senzorski sloj se izvadi iz čaše, osuši se na zraku i potom se izmjeri njegov apsorpcijski spektar. Nakon mjerenja senzorski sloj se vraća u svoju istu čašu s vodom. Postupak se ponovi s drugom vrstom senzorskog sloja i u određenim vremenskim intervalima kako bi se vidjelo odlazi li boja sa senzorskog sloja.

### *3.4.3. Testiranje senzorskih slojeva*

Za početak prvo je potrebno pripremiti uzorke za titriranje. U staklenu čašu od 50 mL pomoću pipete odmjeriti 20 mL destilirane vode i 5 mL otopine klorovodične kiseline (c=0,1 mol/L).

Sljedeći korak je priprema sonde za mjerenje apsorbancije. Na korišteni UV-Vis spektrofotometar priključiti posebno optičko vlakno, obloženo metalnim omotačem, koje ima tri kraja odnosno koje izgleda kao slovo Y (Slika 3.2.). Svaki kraj je tvornički označen i spaja se na odgovarajuće mjesto. Jedan kraj ide u spektrofotometar, drugi na izvor svjetlosti, a treći kraj je sama sonda za mjerenje.



**Slika 3.2.** *Optičko vlakno „Y-tipa“ sa sondom, korišteno prilikom testiranja senzora* [49].

Na sondu za mjerenje postaviti senzorsku pločicu s indikatorskom bojom i to tako da strana na koju je nanesen senzorski sloj bude s vanjske strane, a druga strana bez senzorskog sloja bude prislonjena na sondu. Sonda i pločica se spajaju pomoću Patafix mase, koja je kemijski inertna te omogućava brzo i lagano skidanje i zamjenu senzorskih pločica (Slika 3.3.).



**Slika 3.3.** *Senzorska pločica fiksirana na sondi.*

Titriranje provodi automatski titrator, uređaj koji je spojen na osobno računalo i kojega ono kontrolira. Automatski titrator sadrži biretu volumena 10 mL koju se prije svakog novog mjerenja prvo mora isprati nekoliko puta s destiliranom vodom, a potom nekoliko puta sa samim titrantom. Titrator dodaje određeni volumen titranta iz birete u uzorak u unaprijed određenim vremenskim intervalima. Na uređaju se još nalaze elektrode koje mogu mjeriti razne parametre (pH, provodnost....) i magnetska miješalica koja služi za miješanje uzorka.

Biretu automatskog titratora potrebno je napuniti otopinom natrijevog hidroksida c=0,1 mol/L te u računalo unijeti postavke za titraciju. Postavke za titriranje su takve da se u uzorak doda ukupno 10 mL titranta u inkrementima od 0,25 mL. Inkremente titranta se dodaje automatski svakih 15 sekundi.

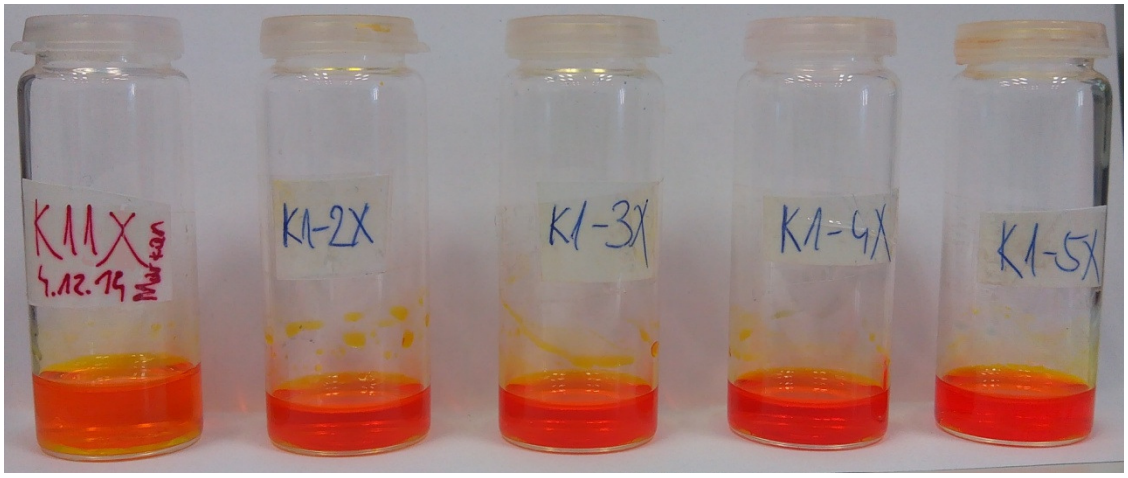
Prije početka titriranja u čašu s uzorkom ubaciti magnetić za miješanje, čašu postaviti na magnetsku miješalicu i u nju uroniti sondu na koju je postavljena senzorska pločica. Također u čašu treba uroniti i cijevčicu kroz koju dolazi titrant. Kada je sve pripremljeno titriranje može početi. Prije dodavanja prvog inkrementa titranta snimiti apsorpcijski spektar u čistom uzorku, zatim snimiti spektar nakon dodavanja prvog inkrementa od 0,25 mL potom nakon drugog inkrementa i tako dalje dok se ne doda svih 10 mL titranta.

Isti postupak se ponavlja za svaku senzorsku pločicu. Ovdje je opisana titracija uzorka otopine klorovodične kiseline s otopinom natrijevog hidroksida. Također provedena su titriranja drugog uzorka koji sadrži 5 mL otopine natrijevog hidroksida c=0,1 mol/L dodane u 20 mL vode. Kao titrant je korištena otopina klorovodične kiseline c=0,1 mol/L i pri tome su ispitane sve senzorske pločice.

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

## 4.1. Sol-gel kokteli

Svi pripremljeni sol-gel kokteli su prozirni i obojeni. Boja koktela i njen intenzitet ovisi o količini i vrsti prisutne pH indikatorske boje. Što je veća količina indikatorske boje to je i boja koktela intenzivnija (Slika 4.1.). Sol-gel kokteli (oznaka K1) u kojima se nalazi BCP su narančaste boje, a K2 kokteli u čijem sastavu se nalazi BCG su crvene boje. Sve komponente koktela se međusobno dobro miješaju, no topljivost pH indikatorskih boja u određenom volumenu etanola se smanjuje kako se povećava količina indikatora. Sol-gel kokteli su vrlo stabilni i ostaju jako dugo u sol stanju (nekoliko mjeseci) sve dok su bočice u kojima se čuvaju dobro zatvorene. Sve dok su kokteli u sol stanju, od njih se mogu praviti senzorski slojevi.



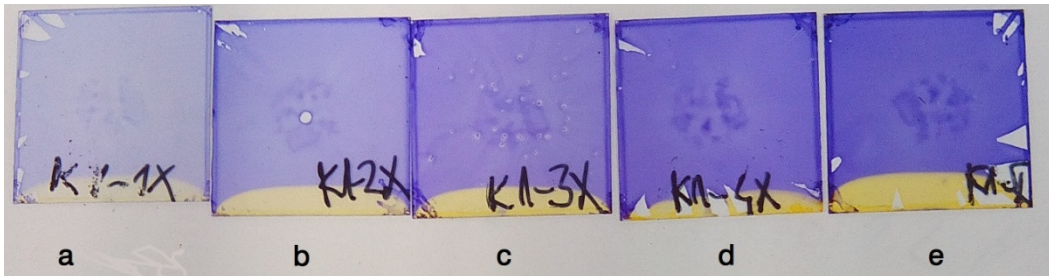

**Slika 4.1.** *Prikaz K1 sol-gel koktela.*

## 4.2. Sol-gel senzorski slojevi

Senzorski slojevi su pripremani trima tehnikama opisanim u poglavlju 3.3.2. Tehnika uranjanjem (*dip-coating* tehnika) i tehnika razmazivanjem daju slojeve različite debljine te se takvi ne mogu koristiti u spektroskopskim ispitivanjima zbog nedovoljne reproducibilnosti. Ovim metodama se ne mogu dobiti dva potpuno jednaka senzorska sloja s istim sastavom. Također tako pripremljeni senzorski slojevi vrlo brzo pucaju i otpadaju s nosača, no pokazuju promjenu boje prilikom promjene pH medija. Ovi problemi se mogu izbjeći korištenjem automatiziranih uređaja koji uranjanjem ili razmazivanjem daju slojeve jednake debljine.

Najpogodniji način priprave sol-gel senzorskih slojeva je *spin coating* tehnika. *Spin coating* tehnika daje slojeve jednake debljine, što je jako važno za određivanje spektroskopskih karakteristika. Jednaka debljina slojeva istoga sastava je određena konstantnom brzinom vrtnje uređaja i jednakim volumenom uzorka koji se dodaje na nosač. Slojevi pripremljeni ovom metodom su vrlo stabilni i otporni kako na zraku, tako i u vodenim otopinama kiselina i lužina, manje pucaju te su dugotrajniji. Također, senzorski slojevi se mogu koristiti više puta.

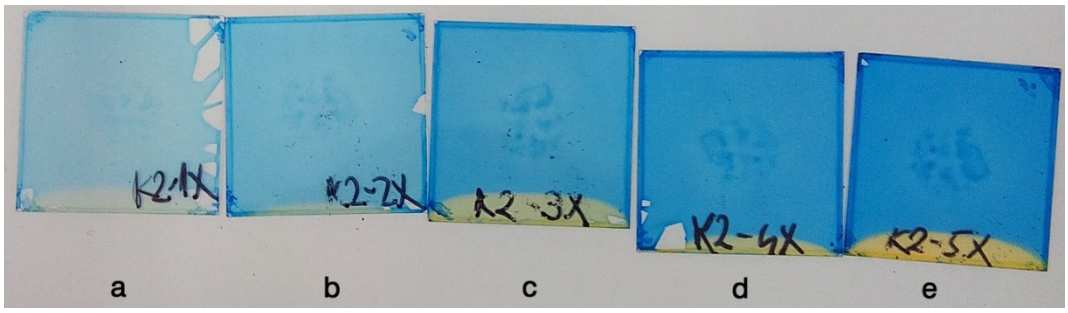
Svi pripremljeni sol-gel senzorski slojevi pokazuju istu promjenu boje kao i otopine pH indikatorskih boja. Različita količina indikatorske boje na pločici daje istu boju, no različiti intezitet obojenja. Slika 4.2. **a-e**. prikazuje pripremljene K1 sol-gel senzorske pločice, koje sadržavaju indikator BCP u različitim omjerima (količine indikatorskih boja prikazane su u Tablici 1.). Pločica na slici 4.2.**a** sadrži referentnu količinu indikatorske boje (n=1.6641x$10^{-5}$ mol), pločica pod **b** dvostruko veću količinu indikatorske boje od **a**, pločica pod **c** trostruko, pod **d** četverostruko, a pod **e** peterostruko veću količinu boje u odnosu na **a.**




**Slika 4.2.** *Sol-gel senzorske pločice s indikatorom BCP.*

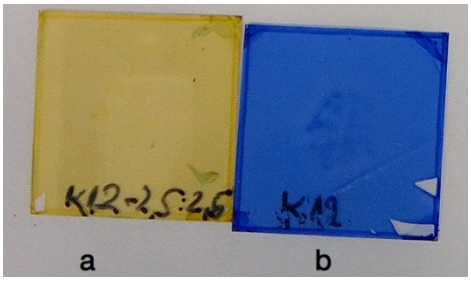
K1 senzorske pločice pokazuju boje od žute, koja je prisutna u kiselom mediju do ljubičaste koja je karakteristična za lužnati medij. Kako lužina nije bila u kontaktu s cijelom površinom senzorske pločice, taj dio je ostao žute boje (boja indikatora u kiselom mediju).

Gotovo identična stvar se događa i sa senzorskim pločicama koje sadrže indikatorsku boju BCG (K2 senzorske pločice). K2 senzorske pločice (Slika 4.3. **a-e**) mijenjaju boju od žute u kiselom mediju do plave u lužnatom mediju. Omjer količine indikatora u pločicama je jednak kao i kod K1 senzorskih pločica. Pločica na slici 4.3.**a** sadrži referentnu količinu indikatorske boje (n(referentno)=1.6641x$10^{-5}$ mol), pločica pod **b** dvostruko veću količinu indikatorske boje od **a**, pločica pod **c** trostruko, pod **d** četverostruko, a pod **e** peterostruko veću količinu boje u odnosu na **a.**




**Slika 4.3.** *Sol-gel senzorske pločice s indikatorom BCG.*

Treća vrsta sol-gel senzorskih pločica se razlikuje od ostalih dviju po tome što su u njihovom sastavu kombinirana dva indikatora, BCP i BCG u omjeru 2,5:2,5 u odnosu na referentnu količinu indikatora. Senzorske pločice K12 također pokazuju promjenu boje promjenom pH medija. Na slici 4.4. **a** prikazana je pločica K12 u kiselom mediju, boja te pločice odgovara boji oba indikatora u kiselom mediju (žuta boja u oba slučaja). Na slici 4.4. **b** prikazana je pločica K12 u lužnatom mediju, boja te pločice odgovara kombinaciji boja oba indikatora u lužnatom mediju.



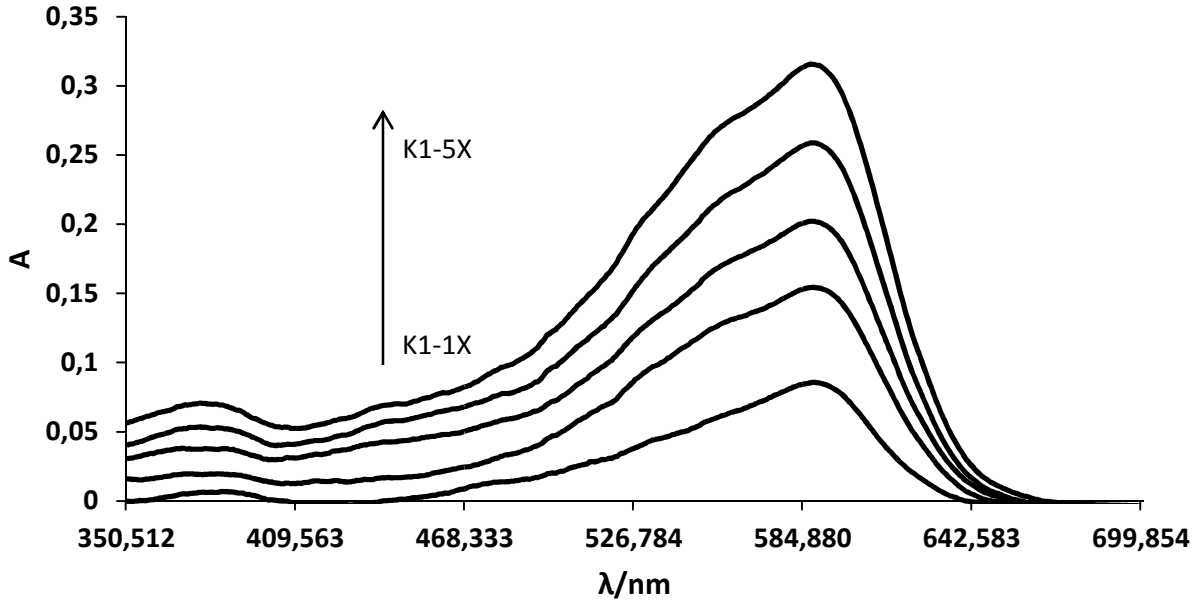

**Slika 4.4.** S*ol-gel senzorske pločice K12 u **a**-kiselom i **b**-lužnatom mediju.*

## 4.3. Ispitivanje apsorbancije i kapaciteta senzorskih slojeva

Sve pH indikatorske boje moraju postojati u minimalno dvije strukturne forme, koje su okarakterizirane različitim bojama. Svaki strukturni oblik će pokazati drugačije ponašanje prilikom spektroskopskih ispitivanja što će rezultirati različitim spektrima. Ako se indikator nalazi imobiliziran u sol-gel senzoru, tada bi trebao pokazivati promjenu boje ako se promijeni pH medija u kojem se nalazi.

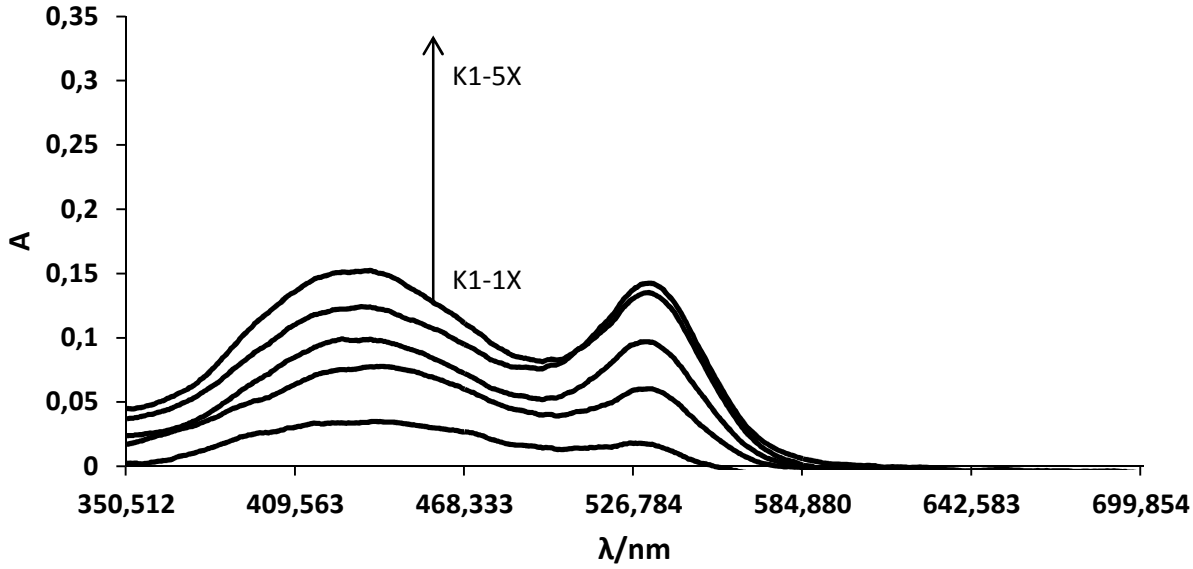
### *4.3.1. K1 senzorski sloj*

Slika 4.5. pokazuje apsorpcijske spektre K1 senzorskih slojeva u lužnatom mediju na kojima se vidi da je maksimalna apsorbancija svakog sloja, koji sadrži imobilizirani indikator BCP pri valnoj duljini od 587 nm. Slobodni BCP u deprotoniranom obliku pokazuje maksimalnu apsorbanciju pri 591 nm [50].




**Slika 4.5.** *UV-Vis apsorpcijski spektri K1 senzorskih slojeva različitih sadržaja indikatora na staklu u lužnatom mediju.*

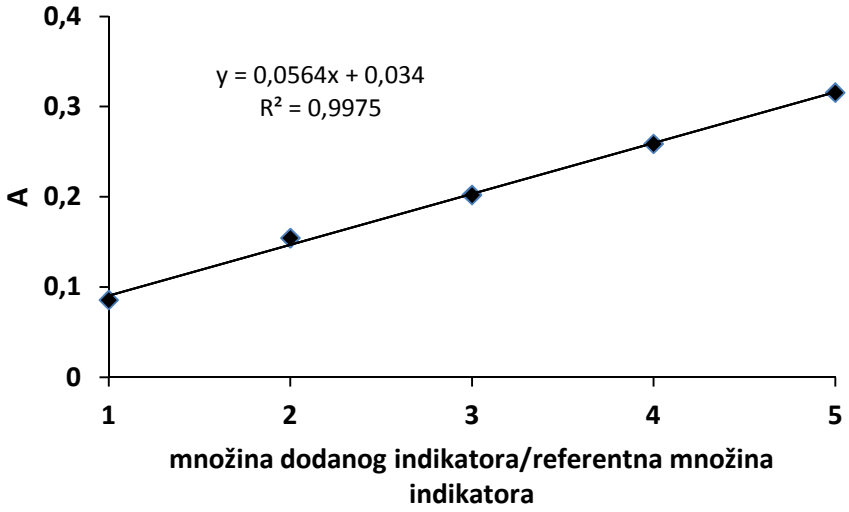
Apsorpcijski spektri K1 senzorskih slojeva u kiselom mediju prikazani su na slici 4.6. Na njima se uočava maksimalna apsorbancija pri valnoj duljini od 435 nm. Protonirani oblik BCP-a u otopini pokazuje maksimalnu apsorbanciju pri 433 nm [50].




**Slika 4.6.** *UV-Vis apsorpcijski spektri K1 senzorskih slojeva različitih sadržaja indikatora na staklu u kiselom mediju.*

Najveći iznos apsorbancije i u kiselom i u lužnatom mediju pokazuje K1-5X senzorski sloj, a najmanji K1-1X. Spektri pokazuju da porastom sadržaja BCP-a u senzorskom sloju, raste i iznos apsorbancije.

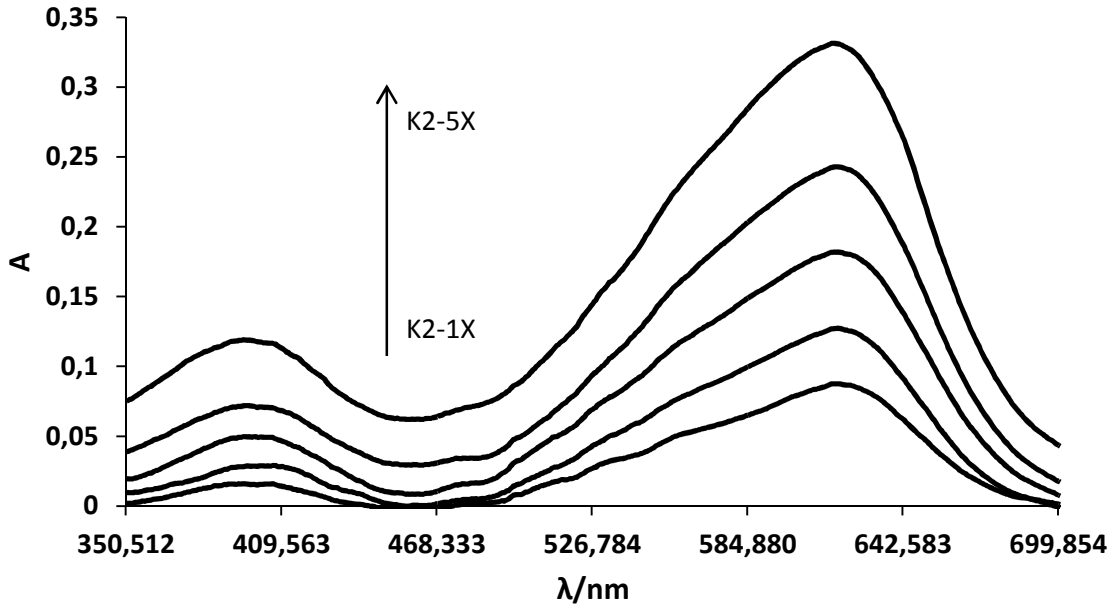
Kako bi se odredilo kapacitet sol-gela potrebno je pratiti kako se mijenja apsorbancija senzorskih slojeva s povećanjem udjela indikatorske boje u senzorskom sloju. Slika 4.7. pokazuje da se apsorbancija linearno povećava s povećavanjem sadržaja indikatorske boje u gelu. Povećanjem količine indikatorske boje povećava se i broj mjesta u sol-gel strukturi u koja se mogu smjestiti molekule indikatora. Također može se pretpostaviti da su molekule bromokrezol ljubičastog jednoliko raspoređene u sol-gel strukturi. Od pripremljenih K1 sol-gel senzorskih slojeva, K1-5X sloj pokazuje najbolja svojstva jer daje maksimalnu apsorbanciju.




**4.7.** *Promjena apsorbancije pri 591 nm u odnosu na količinu BCP u K1 slojevima.*

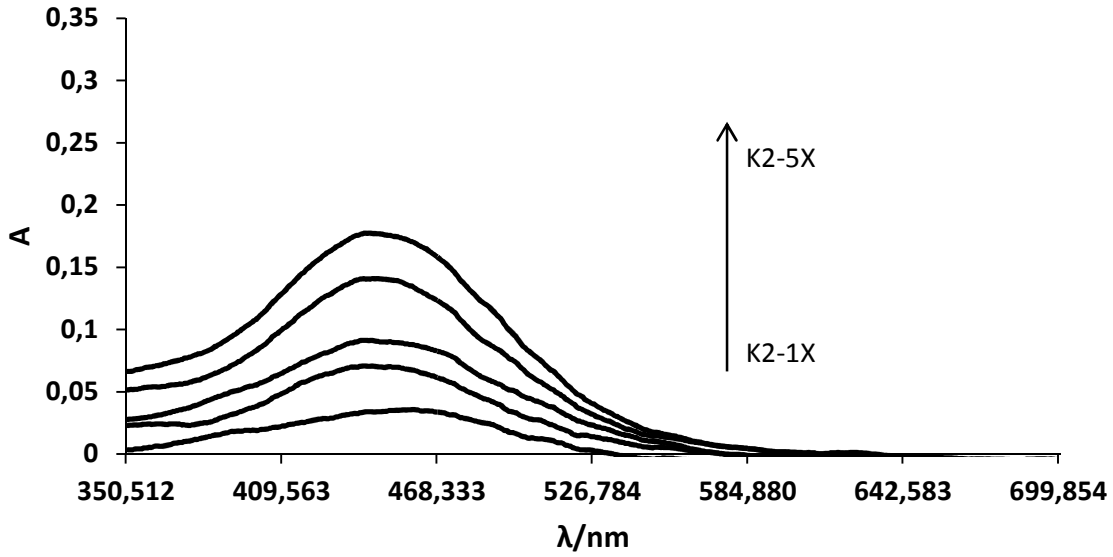
### *4.3.2. K2 senzorski sloj*

Slika 4.8. pokazuje apsorpcijske spektre K2 senzorskih slojeva u lužnatom mediju. Maksimalan iznos apsorbancije za svaki pripremljeni senzorski sloj se nalazi pri valnoj duljini od 617 nm. Otopina indikatora BCG pokazuje maksimalnu apsorbanciju pri valnoj duljini od 610 nm [51].




**Slika 4.8.** *UV-Vis apsorpcijski spektri K2 senzorskih slojeva različitih sadržaja indikatora na staklu u lužnatom mediju.*

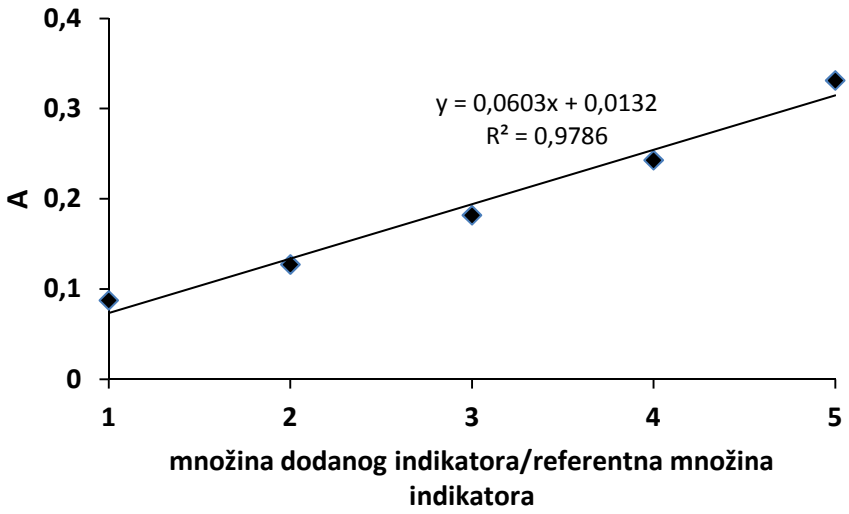
Apsorpcijski spektri K2 senzorskih slojeva u kiselom mediju prikazani su na slici 4.9. Na njima se uočava maksimalna apsorbancija pri valnoj duljini od 440 nm. Protonirani oblik BCG-a u otopini pokazuje maksimalnu apsorbanciju pri 435 nm [51]. Oba indikatora u protoniranome obliku, to jest u kiselom mediju, su žute boje stoga im se apsorpcijski maksimumi nalaze pri istim valnim duljinama.




**Slika 4.9.** *UV-Vis apsorpcijski spektri K2 senzorskih slojeva različitih sadržaja indikatora na staklu u kiselom mediju.*

Kao i kod K1 senzorskih slojeva, najveći iznos apsorbancije i u kiselom i u lužnatom mediju pokazuje K2-5X senzorski sloj, a najmanji K2-1X što znači da porastom sadržaja BCG-a u senzorskom sloju, raste i iznos apsorbancije.

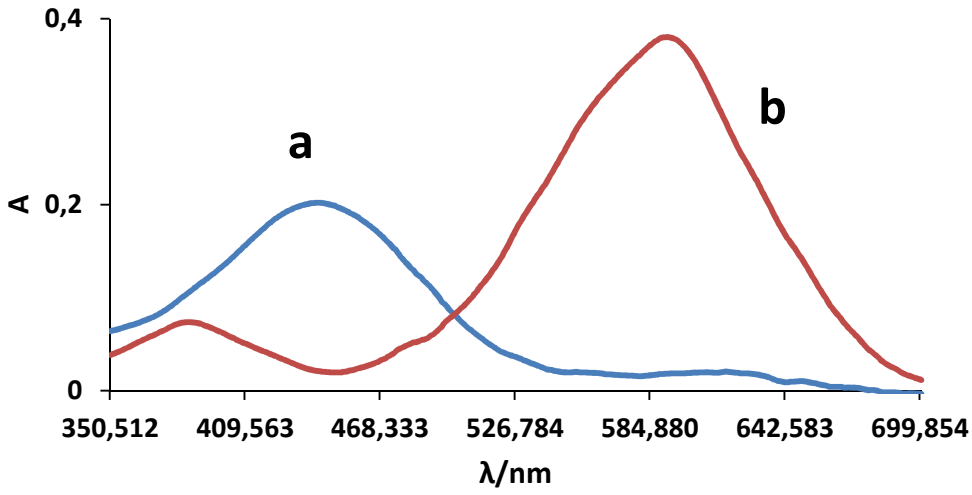
Slika 4.10. pokazuje da se apsorbancija linearno povećava s povećavanjem sadržaja indikatorske boje u gelu i kod K2 senzorskih slojeva. Isto tako, pretpostavlja se da su molekule bromokrezol zelenog jednoliko raspoređene u sol-gel strukturi te da se povećanjem količine indikatorske boje povećava se i broj mjesta u sol-gel strukturi u koja se mogu smjestiti molekule indikatora.




**4.10.** *Promjena apsorbancije pri 617 nm u odnosu na količinu BCG u K2 slojevima.*

### *4.3.3. K12 senzorski sloj*

Na slici 4.11. prikazani su apsorpcijski spektri K12 senzorskog sloja u (**a**) kiselom mediju i (**b**) lužnatom mediju. Apsorpcijski maksimum u kiselom mediju se nalazi pri valnoj duljini od 441 nm što je gotovo identično maksimumu apsorpcijskog spektra K2 senzorskog sloja u kiselom mediju i odgovara žutoj boji. Apsorpcijski maksimum u lužnatom mediju se nalazi pri valnoj duljini od 592 nm i bliži je apsorpcijskom maksimumu K1 senzorskog sloja u lužnatom mediju. Množine indikatora u K12 senzorskom sloju su u omjeru 2,5:2,5 , no iznosi apsorbancije K12 sloja gotovo odgovaraju apsorbancijama K1-5X i K2-5X senzorskih slojeva.



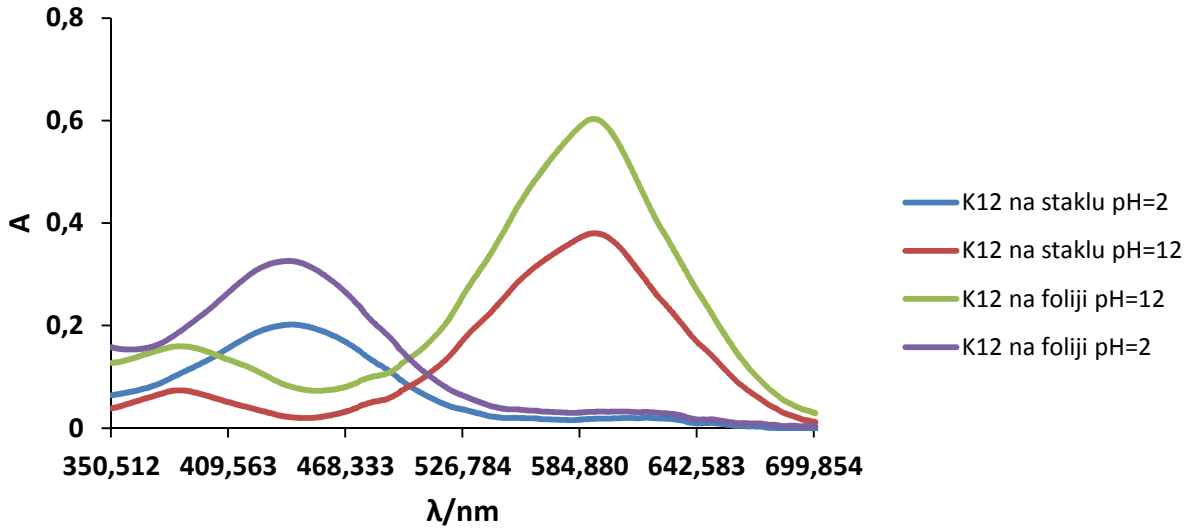

**Slika 4.11.** *UV-Vis apsorpcijski spektar K12 senzorskog sloja na staklu u (**a**) kiselom mediju i (**b**) lužnatom mediju.*

## 4.4. Utjecaj nosača na karakteristike senzorskog sloja

Sol-gel kokteli su naneseni spin-coating tehnikom na obje vrste nosača (staklene pločice i PVC folija). Senzorski slojevi na staklenom nosaču pokazuju prednosti u odnosu na senzore na PVC foliji zbog toga što su stabilniji i dugotrajniji. Već nakon 2-3 mjerenja senzorski sloj puca i postaje neupotrebljiv. Razlog zbog čega se to događa je taj da je nosač fleksibilan i može u određenim granicama mijenjati svoj oblik, no senzorski sloj na njemu je krut i ne može slijediti takve promjene. Već pri malim deformacijama oblika dolazi do pojave pukotina i otpadanja senzorskog sloja s nosača. Zbog pukotina na senzorskim slojevima vrlo je teško snimiti apsorpcijske UV-Vis spektre.

Mikroskopsko pokrovno stakalce, obrađeno na opisani način, puno je prihvatljiviji nosač senzorskih slojeva jer je kao oni krut i ne dopušta promjenu strukture gela to jest njegovo pucanje. Takvi se senzorski slojevi mogu koristiti mnogo puta, a na nosaču nisu uočena djelovanja vodenih otopina HCl-a i NaOH. Za sva ostala mjerenja i ispitivanja su korišteni senzorski slojevi na staklu.

Jedina prednost PVC folije kao nosača je ta da takvi senzorski slojevi daju veću apsorbanciju pri istim uvjetima i istim valnim duljinama što je vidljivo slici 4.12.



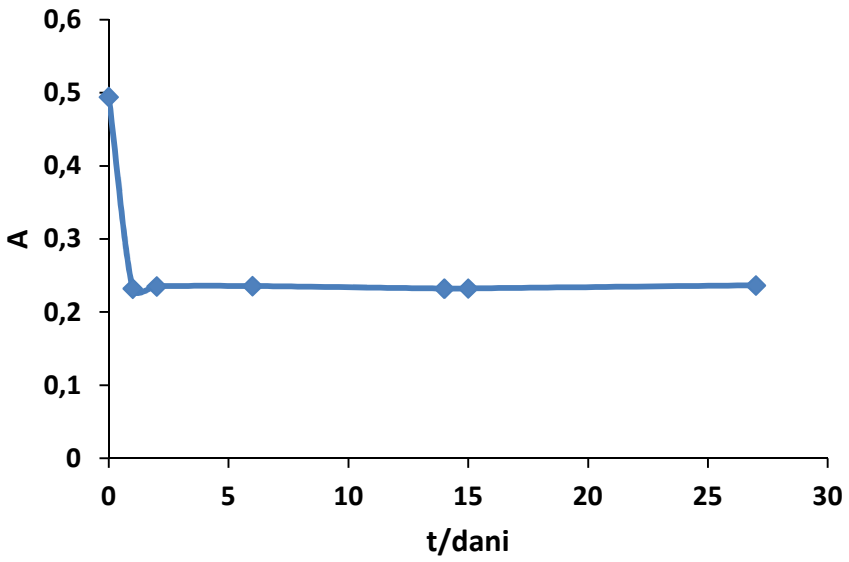

**Slika 4.12.** *Usporedba apsorpcijskih spektara K12 senzorskog sloja na staklu i foliji pri različitim pH vrijednostima.*

## 4.5. Ispitivanje ispiranja indikatora iz senzorskih slojeva

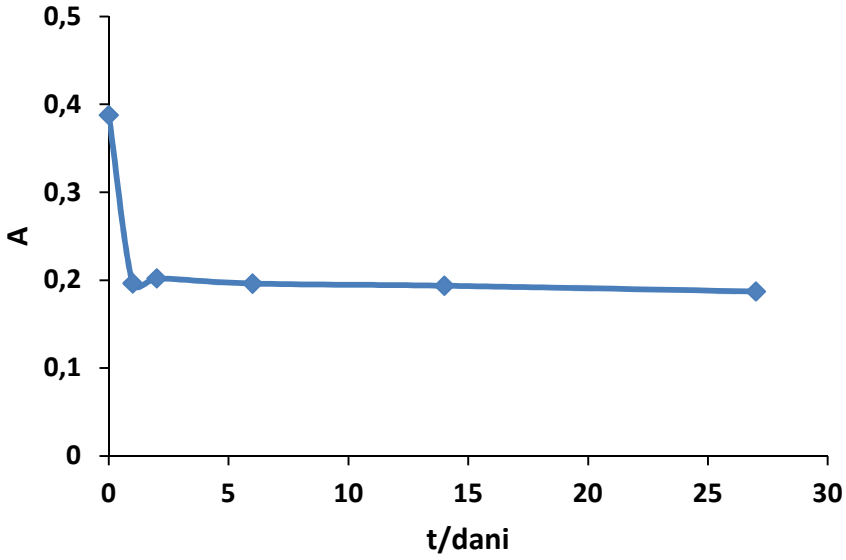
Kako su pH indikatori zadržali svoju aktivnost unutar sol-gel strukture, zaključujemo da su te molekule fizički zarobljene, jer da su se kovalentno vezale tada bi izgubile svoju funkciju i ne bi došlo do promjene boje promjenom pH medija. Prilikom mjerenja pH vodenih otopina pomoću sol-gel senzora koji u sebi sadrže pH indikatore, može doći do ispiranja onih molekula indikatora koje nisu dovoljno čvrsto zarobljene unutar gel strukture.

Ako se indikatori ispiru sa senzorskog sloja doći će do smanjenja apsorbancije; a apsorbancija kao što je pokazano, ovisi o sadržaju indikatora unutar senzorskog sloja. Za ispitivanje ispiranja korištena su tri senzorska sloja, K1-5X, K2-5X i K12, koji sadržavaju velike količine indikatora.

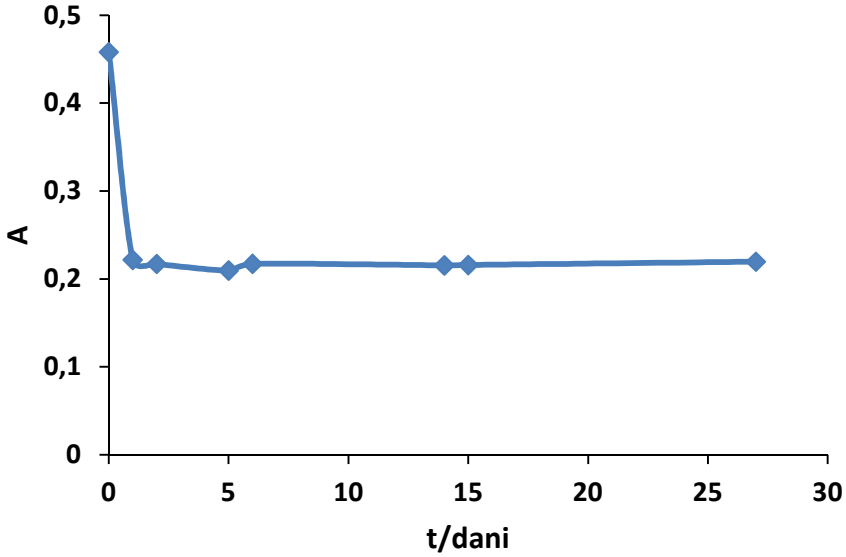
Na Slikama 4.13., 4.14. i 4.15. prikazana je ovisnost maksimalne apsorbancije o vremenu koje je senzor proveo u vodi. Iz njih je vidljivo da se apsorbancija za svaki senzorski sloj smanjila za gotovo polovicu iznosa unutar prvoga dana. Nakon toga apsorbancija se nije značajnije mijenjala. Zaključak je da se dio molekula indikatorske boje isprao sa senzorskog sloja.




**Slika 4.13.** *Ispiranje indikatora s K1-5X senzorskog sloja.*



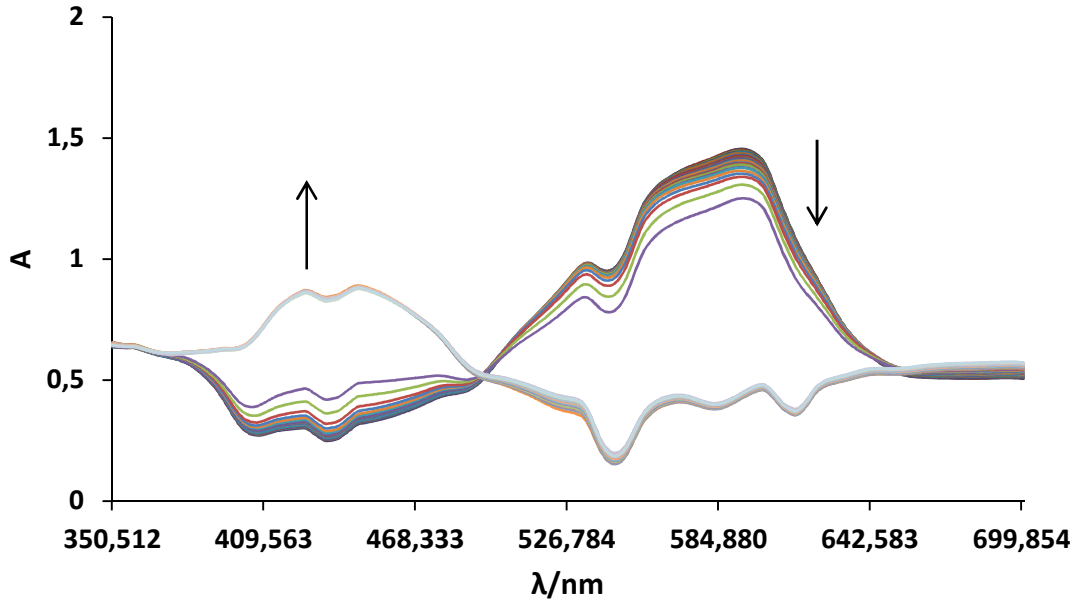

**Slika 4.14.** *Ispiranje indikatora s K2-5X senzorskog sloja.*




**Slika 4.15.** *Ispiranje indikatora s K12 senzorskog sloja.*

## 4.6. pH titracije

Kiselo-bazne titracije uz korištenje sol-gel senzorskih pločica kao indikator završne točke, provedene su prema postupku opisanom u poglavlju 3.4.3., a rezultat titriranja baze s kiselinom za K1-5X senzorski sloj prikazan je na slici 4.16. Na početku titriranja, u lužnatom mediju prisutan je deprotonirani oblik indikatora. Njegov UV-Vis spektar pokazuje apsorpcijski maksimum pri 593 nm. Kako se u reakcijsku smjesu dodaje kiselinu tako se postupno smanjuje sadržaj hidroksidnih iona u otopini. Iz slike 4.16. je vidljivo da se opisani apsorpcijski maksimum prisutan pri 593 nm, smanjuje kako se povećava pH otopine. Povećanje pH uzrokuje protoniranje molekula bromokrezol ljubičastog te pojavu novoga apsorpcijskog maksimuma pri 440 nm koji je prisutan do kraja titracije. Trenutak u kojem apsorpcijski maksimum pri 593 nm naglo nestane, a isto tako se pojavi onaj na 440 nm označen je kao završna točka titracije.




**Slika 4.16.** *Promjena apsorpcijskih spektara prilikom titriranja otopine NaOH s otopinom HCl uz korištenje K1-5X senzorskog sloja.*

Slično vrijedi i za titracije kiseline bazom (podatci nisu prikazani), u tom slučaju apsorpcijski maksimum pri 440 nm postupno nestaje, a u ekvivalentnoj točki se pojavljuje apsorpcijski maksimum pri 593 nm.

# 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu prikazana je priprava i karakterizacija optičkog sol-gel senzora za mjerenje pH, upotrebom pH indikatora.

Sintetizirane su tri vrste sol-gel senzorskih slojeva. Prva vrsta je u svome sastavu sadržavala bromokrezol ljubičasto, druga bromokrezol zeleno, a treća kombinaciju tih dvaju pH indikatora u jednakim omjerima. Sve tri vrste su uspješno ugrađene u strukturu krutoga gela, što se vidjelo po promjeni boje kada se promijenila pH vrijednost medija u kojem su se nalazile senzorske pločice. Molekule bromokrezol ljubičasto i bromokrezol zeleno su zadržale svoju aktivnost i pokazuju odziv na promjenu pH unutar gel strukture.

Povećanjem sadržaja pH indikatora bromokrezol ljubičasto u K1 senzorskim slojevima i bromokrezol zeleno u K2 senzorskim slojevima, povećava se i iznos apsorbancije. Najveći iznosi apsorbancije su dobiveni kod K1-5X i K2-5X senzorskih slojeva.

Tijekom vremena dio pH indikatora izašao je iz krutog gela što je rezultiralo smanjenjem maksimalne apsorbancije za oko 50% kod ispitivanih K1-5X, K2-5X i K12 senzorskih slojeva.

Kao najprikladniji nosač za sve sol-gel senzore je pokrovno stakalce. Slojevi su stabilniji i dugotrajniji od onih na PVC foliji jer je dušična kiselina djelovala na staklo i tako omogućila bolje i jače prijanjanje sol-gela. Stabilnost i dugotrajnost također je odlika senzorskih slojeva pripremljenih *spin-coating* tehnikom jer su nastali slojevi jednake debljine. Slojevi koji su nejednake debljine podložniji su pucanju zbog različite brzine sušenja gela.

Pripremljeni K1-5X, K2-5X i K12 senzorski slojevi mogu biti korišteni za detekciju završne točke kiselo-baznih titracija. Ostali senzorski slojevi nisu toliko pogodni jer sadržavaju manje pH indikatora i manji intenzitet apsorbancije, čime je teže uočljiva promjena boje u završnoj točki.

Sol-gel sustavi imaju veliki potencijal u upotrebi kao kemijski senzori i biosenzori zbog svojih svojstava, načina priprave i cijene.

# 6. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE „KISELO-BAZNE REAKCIJE“

## 6.1. Uvod

Kemija je predmet s kojim se učenici prvi put susreću u sedmom razredu osnovne škole te je obavezan nastavni predmet i u osmom razredu. Iako se čini da je učenicima osnovne škole cjelokupno gradivo kemije potpuno novo, ono je samo nadogradnja gradiva i detaljnije opisivanje pojava s kojima su se već susreli prije. Nastava iz prirode u nižim razredima služi kao mali uvod u kemiju, gdje se učenici upoznavaju s nekim jednostavnim kemijskim promjenama u okolini (gorenje, kisele kiše...) koje su vjerojatno uočili i zapazili.

Očito je da većina učenika prolazi kroz razne psihičke i fizičke promjene u razdoblju života kada se prvi put susreću s kemijom i sama pomisao na mnogobrojne kemijske simbole, jednadžbe i valencije im predstavlja veliku muku i stres. Sve to kemiju čini veoma omraženim predmetom u školi. Posao nastavnika kemije, kao i profesora fizike i matematike nije nimalo lak. Ti nastavni predmeti su najčešće okarakterizirani kao najteži u mnogim školama. Stoga profesori imaju veliki i težak posao, moraju veliku količinu gradiva prenijeti na najlakši način i učiniti da učenici donekle zavole te predmete. Istina je da je gradivo kemije opširno i ponekad zamorno. Smatram da se svo gradivo kemije može pokazati preko pokusa ili eksperimenta. Pokus je prva asocijacija na riječ kemija. Djeca vole promatrati promjene i najviše su fascinirani ako su te promjene neočekivane i spektakularne, tako da su gorenje, vatromet i eksplozije najomiljenije kemijske promjene. Iako svi kemijski pokusi nisu tako dojmljivi, no sam doživljaj pokusa, kada učenik vidi da se nešto dogodilo s nekom tvari, pomaže u shvaćanju kemijskih principa. Na primjer napisana kemijska jednadžba reakcije natrija s vodom učeniku vrlo malo znači, ali kada on doživi komadić natrija kako skače i trči po vodi, kako pri tome nastaju neki mjehurići i kako se na kraju nešto zapali, još ako se doda koja kap fenolftaleina pa bezbojna otopina poprimi ljubičastu boju, to mu je lakše za shvatiti nego li da je napamet naučio kemijsku jednadžbu. Često se događa da profesor nije u mogućnosti izvesti pokuse, koje bi želio,

zbog neadekvatnog prostora i uvjeta ili zbog nedostatka kemikalija i opreme, no to ne bi trebalo spriječiti njegovu kreativnost da smisli drugi način na koji bi dočarao taj pokus.

Nastavu kemije se nikako ne smije svesti na to da učenici dobiju hrpu gradiva koje moraju znati napamet i da ih nakon toga profesor to ispita. Gradivo koje se uči treba biti što konkretnije, a znanje koje učenici steknu trebaju znati primijeniti na nekim drugim primjerima i problemima. Kemijski problemi najefikasnije se rješavaju eksperimentom. Ako je učenik shvatio osnovne kemijske koncepte, prilikom promatranja i zabilježavanja promjena tijekom izvođenja pokusa, samostalno će moći doći do određenih zaključaka i to je ono što se danas treba poticati u školama. Kemija je vrlo zanimljiva, šarena i dinamična znanost u kojoj se svaki dan otkrije nešto novo i zanimljivo i takvom se treba pokazati učenicima.

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je opisati provedbu dva školska sata u kojima bi se obradilo temu kiselo-baznih reakcija. Izabrana tema je namijenjena učenicima drugih razreda srednje škole koji pohađaju gimnazijski program i učenicima koji idu u kemijske tehničke škole. Temu se obrađuje u redovnoj nastavi i sastavni je dio redovitog programa. Tema je proširena grupnim radom u kojem bi učenici samostalno izveli pokus.

## 6.2. Priprema za nastavni sat

**PREDMET:** KEMIJA

**PREDMETNI PROFESOR:** Marko Ivić

**RAZRED:** drugi razred gimnazije

**NASTAVNA CJELINA:** Kiseline, baze i soli

**NASTAVNA JEDINICA:** Kiselo-bazne reakcije

**KLJUČNI POJMOVI:** titracije, kiselo-bazni indikatori, ekvivalentna i završna točka

**TIP SATA:** upoznavanje i usvajanje novih sadržaja (prvi sat) i primjena stečenog znanja (drugi sat)

**OBLIK RADA:** frontalni, grupni rad

**NASTAVNE METODE:** predavanje, razgovor i demonstracija pokusa

**NASTAVNA SREDSTVA:** prezentacija, udžbenik, radni listići

**NASTAVNA POMAGALA:** ploča i kreda, računalo s projektorom, kemijski pribor (birete, pipete, čaše, Erlenmayerove i odmjerne tikvice, vaga) i kemikalije (otopina natrijevog hidroksida i klorovodične kiseline, natrijev karbonat, pH indikatori)

**POTREBNO PREDZNANJE:** kiseline, baze, pH i računanje pH vrijednosti, kostanta disocijacije, priprema otopine zadane koncentracije

**KORELACIJA S DRUGIM PREDMETIMA**: biologija (pH ravnoteža u krvi, želudcu..)

**LITERATURA:** Aleksandra Habuš, Dubravka Stričević, Snježana Liber; OPĆA KEMIJA 2 udžbenik za drugi razred gimnazije;  Profil, Zagreb

## ZADAĆE NASTAVNOG SATA

### a) Materijalni zadatak

Učenici će

- Spoznati koncepte reakcija neutralizacije
- Moći nabrojati kiselo-bazne indikatore i opisati njihovu ulogu prilikom titriranja
- Opisati tijek kiselo-baznih titracija tj. kako se mijenja pH otopine s povećanjem volumena titranta
- Opisati titracijsku krivulju u slučaju titriranja jake baze s jakom kiselinom i titriranja jake kiseline jakom bazom
- Definirati točku ekvivalencije i završnu točku titracije

### b) Funkcionalni zadatak

Učenici će razviti sposobnosti eksperimentalnog određivanja završne točke titracije, te skiciranja titracijske krivulje i odabira prikladnog pH indikatora

### c) Odgojni zadatak

Učenici će:

- razvijati sustavnost u radu
- stjecati vještine točnosti, preciznosti i urednosti u radu
- razvijati povjerenje u vlastite kemičarske sposobnosti
- razvijati odnos uvažavanja prema kemiji

## 6.3. Artikulacija nastavnog sata

| **ETAPE**<br>*Vrijeme* | **SADRŽAJ** | **METODE** | **SREDSTVA I POMAGALA** |
|---|---|---|---|
| **UVOD**<br>Prvi sat<br><br>*5 min* | Najava gradiva i plana rada<br>Ponavljanje prethodno naučenog gradiva: kiseline, baze, pH vrijednost, ionski produkt vode, konstanta disocijacije kiselina i baza | Razgovor s učenicima | Kreda, ploča |
| **GLAVNI DIO**<br><br><br>*10 min* | Upoznavanje učenika s pojmom neutralizacije<br>Izvođenje pokusa: Dobivanje natrijevog klorida reakcijom neutralizacije<br>Objašnjenje izvedenog pokusa (svojstva reaktanata i produkata, reakcija) | Metoda demonstracije, razgovor, izlaganje | Kreda, ploča, pribor i kemikalije<br>PowerPoint prezentacija |
| <br><br>*10 min* | Kiselo-bazni indikatori:<br>-Što su to kiselo-bazni indikatori<br>-Vrste indikatora<br>-Princip djelovanja<br>-Priprema indikatora iz crvenog kupusa | Izlaganje, razgovor | PowerPoint prezentacija, kreda, ploča |
| <br><br><br>*20 min* | Titracije:<br>-Čemu služe titracije<br>-Svojstva reakcija neutralizacije (proučenost reakcije, osjetljivost, specifičnost, uočavanje određenih promjena u točki ekvivalencije)<br>-Izvođenje pokusa: Titriranje natrijeve lužine klorovodičnom kiselinom uz opisivanje potrebnog pribora i tijeka pokusa<br>-Opisivanje titracijske krivulje, točke ekvivalencije i završne točke | Metoda demonstracije, razgovor, izlaganje | Kreda, ploča, pribor i kemikalije<br>PowerPoint prezentacija |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Drugi sat<br><br>*5 min* | Podjela učenika u 4 grupe<br>Podjela pribora, kemikalija i svih ostalih materijala za rad<br>Objašnjavanje metode rada i načina evaluacije | Razgovor, diskusija, postavljanje pitanja | |
| *25 min* | GRUPNI RAD: Izvođenje pokusa pod nazivom Titracija otopine natrijevog karbonata klorovodičnom kiselinom:<br>- priprema otopina<br>- pipetiranje i pripremanje uzorka<br>- titriranje uzorka<br>- bilježenje rezultata<br>- određivanje završne točke<br>- izračunavanje koncentracije i mase uzorka<br>- rješavanje zadataka na pripremljenim nastavnim materijalima | Samostalno izvođenje pokusa, postavljanje pitanja | Pribor i kemikalije |
| **ZAVRŠNI DIO**<br><br>*15 min* | Iznošenje rezultata, njihovo komentiranje, zajednička evaluacija grupnog rada | Razgovor, učeničko izlaganje | Radni listić, ploča, kreda |

## 6.4. Plan ploče

### Kiselo-bazne reakcije

Neutralizacija- reakcija između kiselina i baza

kiselina + baza → sol + voda

$Na^+(aq) + OH^-(aq) + H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + 2H_2O(l)$

$\underline{OH^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow 2H_2O(l)}$ brza, ionska i egzotermna reakcija

Kiselo-bazni indikatori - slabe organske kiseline ili baze, mijenjaju boju ovisno o pH
- fenolftalein, metiloranž, bromokrezol zeleno...

$HIn + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + In^-$

Boja A Boja B

Titracija- određivanje nepoznate koncentracije kiseline ili baze
- reakcija neutralizacije uz korištenje kiselo-baznih indikatora

Titracijska krivulja- graf ovisnosti pH o volumenu dodanog titranta

Točka ekvivalencije- točka postignuta tijekom titriranja, u kojoj količina kiseline odgovara količini baze

Završna točka- postignuta tijekom titriranja u kojoj indikator promijeni boju

## 6.5. Uputa nastavniku

Za uspješno razumijevanje ovoga gradiva učenici bi trebali savladati pripravu otopina i iskazivanje sastava otopina (množinska i masena koncentracija), te računanje i značenje pH vrijednosti. Također moraju biti upoznati s kiselinama i bazama, njihovim konstantama disocijacije i s ionskim produktom vode. To gradivo se ukratko može ponoviti na početku prvoga sata.

Pojam neutralizacije učenici će najlakše shvatiti kroz pokus dobivanja natrijevog klorida reakcijom neutralizacije. Ovo je vrlo jednostavan pokus koji se može izvesti tako da se u jednu čašu ulije točno 30 mL otopine natrijevog hidroksida množinske koncentracije 1 mol/L, a u drugu čašu 30 mL otopine klorovodične kiseline iste koncentracije. U obje čaše se doda nekoliko kapi indikatora metiloranža te se zabilježi pH otopina te njihova temperatura. Sadržaj jedne čaše se prelije u drugu i potom se ispita pH, temperatura i boja nastale otopine. Mali volumen nastale otopine se stavi na satno staklo i ostavi na toplom mjestu ili se može staviti u porculansku zdjelicu i upariti na plameniku. U oba slučaja zaostati će bijela kristalna tvar, natrijev klorid. Učenici iz pokusa vide da je crvena kisela otopina postala narančasta kada se u nju dodala žuta lužnata otopina. Također vide da je pH porastao kao i temperatura otopine. Iz toga mogu zaključiti da je neutralizacija brza i egzotermna reakcija. Produkti neutralizacije su voda i sol. Učenicima treba naglasiti da prilikom neutralizacije reagiraju $H_3O^+$ i $OH^-$ ioni od kojih nastaju dvije molekule vode. $H_3O^+$ kao jaka kiselina daje proton jakoj bazi $OH^-$ kako bi nastala slaba kiselina $H_2O$ i slaba baza $H_2O$. Metalni kationi i anioni kiselina koji tvore soli, ostaju u otopini nepromijenjeni, tj. otopljeni u vodi. Kada voda ispari na posudi zaostaje trag soli, što je dokaz nastalog produkta.

Važno je naglasiti i stehiometriju neutralizacije. Za potpunu neutralizaciju (kada izreagiraju svi prisutni oksonijevi i hidroksidni ioni) klorovodične kiseline ne ćemo upotrijebiti jednaku količinu primjerice natrijeve lužine kao za neutralizaciju sumporne kiseline. Potpuna neutralizacija di- i triprotonskih kiselina zahtijeva veću količinu lužine, uz uvjet da su im koncentracije jednake.

Što se tiče kiselo-baznih indikatora učenici bi trebali naučiti da su to slabe organske kiseline i baze, čije otopine mijenjaju boju s promjenom pH. Promjena boje je posljedica promjene strukture molekule indikatora, koja se dogodi kada molekula indikatora otpusti vodikov ion. Svaki indikator mijenja boju u određenom pH području,

neki u kiselom, neki u lužnatom i zato je za kiselo-bazne titracije bitan odabir prikladnog indikatora kako ne bi dobili grešku u završnoj točki. Pošto su i indikatori po sastavu kiseline ili baze, oni mogu trošiti titrant prilikom titriranja, a velika količina indikatora može dovesti do pogrešaka u rezultatima titriranja. Sok crvenog kupusa je prirodan kiselo-bazni indikator, u kiselom mediju je crveni, u neutralnom ljubičast, a u bazičnom zeleni.

Titracija je postupak određivanja nepoznate koncentracije kiseline ili baze pomoću reakcije neutralizacije uz korištenje indikatora. Da bi se moglo odrediti neku nepoznatu koncentraciju pomoću titriranja, reakcija između analita i titranta mora biti brza, irevezibilna i proučena, u ekvivalentnoj točki mora nastati uočljiva promjena nekog svojstva i bitno je da titrant reagira samo s analitom. Titracijom bi se trebalo moći odrediti male količine analita. Prilikom titriranja se koristi odmjerno posuđe kao što su odmjerne tikvice, pipete i birete. Na primjer, otopinu kiseline poznate koncentracije postupno dodajemo u otopinu lužine (koja sadrži i indikator) nepoznate koncentracije, ali poznatog volumena. Kada se boja indikatora promijeni titracija je gotova. Tada iz podataka o utrošenom volumenu kiseline, njene koncentracije i volumenu lužine možemo izračunati koncentraciju lužine. Tijek titracije možemo pratiti i grafički ako se nakon svakog dodavanja titranta pH metrom odredi pH otopine te volumen dodanog titranta. Dobivene pH vrijednosti se nanesu na ordinatu, a volumen na apcisu grafa. Prati se ovisnost pH o volumenu dodanog titranta. Eksperimentalno dobivene točke se spoje i dobijemo titracijsku krivulju. Iz nje je vidljivo da se u početku titracije pH postupno mijenja, a zatim naglo, kako dodajemo titrant. Pri kraju titriranja pH se ponovno postupno mijenja. Na titracijskoj krivulji se nalazi ekvivalentna točka, točka u postupku titriranja u kojoj količina kiseline odgovara količini baze. Ekvivalentna točka titracije jakih kiselina s jakim bazama se javlja pri pH=7. Ako se titrira slaba baza jakom kiselinom tada će ekvivalentna točka biti u kiselom području (pH<7), a ako se titrira slaba kiselina jakom bazom tada će ekvivalentna točka biti u lužnatom području. Za razliku od ekvivalentne točke, završna točka je točka u postupku titriranja u kojoj indikator promijeni boju. Razlika između te dvije točke je pogreška završne točke.

Nastavnik treba pokazati kako se pravilno izvodi titriranje na primjeru titriranja otopine NaOH s otopinom HCl-a, da bi učenici stekli vizualni dojam i kako bi bili spremniji za samostalno izvođenje titriranja. To titriranje bi trebalo izgledati ovako: U tri Erlenmeyerove tikvice otpipetira se po 25 mL pripremljene otopine NaOH i u svaku se doda 2-3 kapi metiloranža i 20 mL destilirane vode. Bireta se napuni otopinom HCl-a do oznake 0 mL. U jednu Erlenmeyerovu tikvicu iz birete se, uz stalno miješanje, dodaje po

0,5 mL otopine HCl-a sve dok se ne promijeni boja indikatora. Bireta se ponovo napuni do oznake nula i u drugu tikvicu se dodaje po 1 mL HCl-a sve do 2 mL ispred završne točke titracije. Zatim se dodaje oprezno kap po kap kiseline, uz stalno miješanje, sve dok žuta boja indikatora ne prijeđe u svijetlonarančastu boju (boju kožice crvenog luka). Utrošeni volumen se očita na dvije decimale i zapiše se. Isti postupak se ponovi s trećom tikvicom. Utrošci klorovodične kiseline, u posljednje dvije titracije, se ne smiju razlikovati za više od 0,1 mL. Za izračunavanje nepoznate koncentracije otopine NaOH uzima se srednju vrijednost volumena zadnjih dvaju titriranja.

U grupnom radu učenici moraju odrediti nepoznatu koncentraciju otopine natrijevog karbonata metodom titracije. Za početak svaka grupa će dobiti izvagani uzorak krutoga natrijevog karbonata. Učenici ne znaju masu uzorka. S tim uzorkom učenici, u odmjernoj tikvici, pripremaju otopinu nepoznate koncentracije. Zatim titriraju alikvote te otopine te zapisuju rezultate. Pošto se u svakoj od 4 grupe nalazi više učenika, međusobno mogu raspodijeliti posao koji trebaju obaviti. Jedan pripravlja otopinu, jedan puni biretu, jedan titrira, jedan računa nepoznatu koncentraciju, jedan rješava zadatke, a jedan izlaže rezultate.

Na kraju sata učenici iznose svoje rezultate, a nastavnik ih ocjenjuje. Ako se nastavnikovi i učenikovi rezultati razlikuju za manje od 5% svi učenici u grupi dobivaju ocijenu odličan uz uvjet da su točno riješili zadatke s radnog listića. Ako je pogreška između 5 i 15% ocjena je vrlo dobar, između 15 i 30% dobar, između 30 i 45% dovoljan.

## 6.6. Radni listić za učenike

### Titracija otopine natrijevog karbonata klorovodičnom kiselinom

**Pribor**: 3 Erlenmeyerove tikvice od 300 mL, odmjerna tikvica od 100 mL, pipeta od 25 mL, bireta od 50 mL, stativ i klema za biretu

**Kemikalije**: Otopina klorovodične kiseline točno poznate koncentracije (c = 0,1 mol/L), indikator metiloranž, natrijev karbonat i voda

**Postupak**:

U odmjernu tikvicu kvantitativno se prenese dobiveni uzorak natrijevog karbonata te se u nju doda malo destilirane vode. Tikvicu se promućka dok se ne otopi sav natrijev karbonat i zatim ju se napuni vodom do oznake.

U tri Erlenmeyerove tikvice otpipetira se po 25 mL pripremljene otopine natrijevog karbonata i u svaku se doda 2-3 kapi metiloranža i 20 mL destilirane vode. Vodu se dodaje da bi volumen otopine bio veći kako bi se bolje uočila promjena boje indikatora.

Bireta se napuni otopinom HCl-a (čija je koncentracija poznata i iznosi 0,1 mol/L) do oznake 0 mL.

U jednu Erlenmeyerovu tikvicu iz birete se, uz stalno miješanje, dodaje po 0,5 mL otopine HCl-a sve dok se ne promijeni boja indikatora. Tako se odredi približan volumen titracijskog sredstva koji valja utrošiti do završne točke titracije.

Bireta se ponovo napuni do oznake nula i u drugu tikvicu se dodaje po 1 mL HCl-a sve do 2 mL ispred završne točke titracije. Zatim se dodaje oprezno kap po kap kiseline, uz stalno miješanje, sve dok žuta boja indikatora ne prijeđe u svijetlonarančastu boju (boju kožice crvenog luka). Utrošeni volumen se očita na dvije decimale i zapiše se. Očitavanje mora biti vrlo precizno jer je to najveći izvor pogreške pri titriranju, pa je ovdje poželjna pomoć nastavnika budući da učenici nemaju iskustva s očitavanjem. Isti postupak se ponovi s trećom tikvicom. Utrošci klorovodične kiseline, u posljednja dva titriranja, se ne smiju razlikovati za više od 0,1 mL. Za izračunavanje nepoznate koncentracije otopine natrijevog karbonata uzima se srednja vrijednost volumena zadnjih dvaju titriranja.

Zabilježite promjene koje su se dogodile prilikom izvođenja pokusa.

Skicirajte i opišite aparatu za titraciju.

Zadatci:

1. Napiši jednadžbu reakcije klorovodične kiseline s natrijevim karbonatom u molekulskom i ionskom obliku.

2. Koliko je utrošeno klorovodične kiseline za pojedino titriranje? Izračunaj srednju vrijednost volumena utrošene kiseline.

3. Iz dobivenih podataka izračunaj množinsku koncentraciju otopine i masu natrijevog karbonata u početnoj otopini.

4. Kako bi izgledala titracijska krivulja za ovo titriranje. Označi osi i pokaži položaj ekvivalentne odnosno završne točke titracije.

5. Objasni zašto smo pri titriranju koristili indikator metiloranž, a ne fenolftalein.

6. Može li velika količina indikatora utjecati na rezultate titriranja? Objasni.

7. Napiši i izjednači jednadžbe kemijskih reakcija ako reagiraju:

a) fosforna kiselina i kalcijeva lužina

b) sumporna kiselina i natrijev hidrogenkarbonat

c) dušična kiselina i stroncijeva lužina

d) octena kiselina i kalijeva lužina

8. Za titriranje 20,0 mL otopine bromovodične kiseline nepoznate koncentracije utroši se 48,4 mL otopine natrijeve lužine množinske koncentracije 0,05 mol/L. Izračunaj masenu i množinsku koncentraciju dušične kiseline.

# 7. LITERATURA


1. David T. Harvey; Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill; 1 edition, 1999
2. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch; Fundamentals of Analytical Chemistry, Brooks Cole; 8 edition, 2003
3. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromocresol_purple#section=Names-and-Identifiers (20.1.2016.)
4. Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 88TH Edition 2007-2008. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2007
5. O'Neil, M.J. (ed.). The Merck Index – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006
6. Nizam M. El-Ashgar et al. "Sol-Gel Thin Films Immobilized with Bromocresol Purple pH-Sensitive Indicator in Presence of Surfactants," ISRN Analytical Chemistry, vol. 2012, Article ID 604389, 11 pages, 2012. doi:10.5402/2012/604389
7. Diamond, D.; Lau, K. T.; Brady, S.; Cleary, J. (2008). „Integration of analytical measurements and wireless communications—Current issues and future strategies". *Talanta* 75 (3): 606
8. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bromocresol_purple#section=Names-and-Identifiers (20.1.2016.)
9. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/114359?lang=en&region=HR (10.2.2016.)
10. http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013000100031&script=sci_arttext (10.2.2016.)
11. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/114359?lang=en&region=HR (10.2.2016)
12. http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/11_Electrochemical_Methods/11B%3A_Potentiometric_Methods (11.2.2016.)
13. http://www.britannica.com/science/colloid (10.2.2016.)
14. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer; Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press; 1 edition, New York, 1990
15. M.G. Voronkov, V.P. Mileshkevich, Y.A.Yuzhelevski; The Siloxane Bond, (Consultants Bureau, New York), 1978
16. H. Schmidt, H.Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Crystalline Solids,* **63**, (1984) 1-11

**17.** D. Avnir, V.R. Kaufman, *J. Non-Crystalline Solids,* **192**, (1987) 180-182

**18.** E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, Molecular Characterization of Composite Interfaces, eds H. Ishida, G. Kumar, Plenum, New York, 1985

**19.** K.D. Keefer, Better Ceramics Through Chemistry, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R Ulrich, North Holland, New York, 1984, p.15-24

**20.** Aegerter, Michel A, Leventis, Nicholas, Koebel, Matthias M., Aerogels Handbook, Springer-Verlag New York, 1st edition, 2011

**21.** Leighton T.G., The acoustic bubble., Academic Press, London, 1994

**22.** C.C. Lin, J.D.Basil Better Ceramics Through Chemistry II, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R Ulrich; Mat. Res. Soc. Pittsburgh, Pa., 1986., p.585

**23.** Horacio E. Bergna, The Colloid Chemistry of Silica, American Chemical Society, Washington, DC 1994

**24.** T. Kawaguchi, J. Iura, N. Taneda, H. Hishikura, Y. Kokubu *J. Non-Crystalline Solids,* **82**, (1986) 50-56.

**25.** P.C. Wayne, Jr., Y.K. Kao, L.V. LaCroix, *Int. J. Heat Mass Trans.,* **19**, 1976, 487-492

**26.** Scherer, G. W. *J.* Am. *Ceram. Soc.* 1990, **73**, 3-14.

**27.** Hrubesh, L. W.; Tillotson, T. M.; Poco, J. F. *In Better Ceramics Through Chemistry IV;* Zelinski, B. J. J.; Brinker, C. J.; Clark, D. E.; Ulrich, D. R., Eds.;Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1990; pp 215-319.

**28.** http://article.sapub.org/10.5923.j.nn.20120206.01.html (25.1.2016.)

**29.** Rahaman, M.N. (2007). *Ceramic Processing*. Boca Raton: CRC Press. pp. 242–244

**30.** http://hosting.umons.ac.be/php/lpsi/en/dip-coating/ (25.4.2016.)

**31.** https://en.wikipedia.org/wiki/Dip-coating#/media/File:Dip_coating.png (25.4.2016.)

**32.** L.D. Landau, B.G. Levich, *Acta Physiochim,* U.R.S.S., **17**, 1942, 42-54.

**33.** Quéré, David (1999). "FLUID COATING ON A FIBER". *Annual Review of Fluid Mechanics* **31** (1): 347–384

**34.** D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Imaging Tech.,* **13**, 1987, 122-129

**35.** http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php (25.4.2016.)

**36.** A.G. Emslie, F.T. Bonner, L.G. Peck, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1958, 858-862.

**37.** L.E. Scriven, *Better Ceramics Through Chemistry III;* Brinker, C. J.; Clark, D. E.; Ulrich, D. R., Eds.;Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1988; pp 717-729

**38.** Bănică, Florinel-Gabriel (2012). *Chemical Sensors and Biosensors:Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons. p. 576

**39.** N. Frančič et al., His6-OPH enzyme-based bio-hybrid material for detection of Ops, *Anal. Bioanal. Chem.* (2011.) **401**:2631–2638

**40.** Vidhya S., Bhaskar M. M., *Sol-Gel Thin Film Based Sensors And Biosensors,* Int. J. Pharm. Bio. Sci. 2016., **7**: 297 – 310

**41.** Leventis N., Rawashdeh A-M. M., Elder I. A., Yang J., Dass A., Sotiriou-Leventis C.: Improving the dynamic range, sensitivity, and response time of sol-gel-based optical oxygen sensors. *Chem Mater* **16**, 2004, 1493–1506

**42.** Wallace J. M., Rice J. K., Pietron J. J., Stroud R. M., Long J. W., Rolison D. R. (2003) Silica nanoarchitectures incorporating self-organized protein superstructures with gas-phase bioactivity. *Nano Lett* **3**: 1463–1467.

**43.** http://www.78stepshealth.us/enzyme-immobilization/encapsulation-of-enzymes-using-polymers-and-solgel-techniques.html (25.4.2016.)

**44.** Adnan Mujahid, Peter A. Lieberzeit, Franz L. Dickert*: Chemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Materials*, *Materials*, ***3***, 2010, 2196-2217

**45.** http://cdn.intechweb.org/pdfs/29116.pdf (25.4.2016.)

**46.** F.R. Zaggout et al. / Materials Letters 59 (2005) 2928– 2931

**47.** F.R. Zaggout et al. / Materials Letters 60 (2006) 3463–3467

**48.** F.R. Zaggout / Materials Letters 60 (2006) 1026–1030

**49.** http://www.avantes.com/products/fiber-optics/item/245-reflection-probe-standard (19.1.2016.)

**50.** NizamM. El-Ashgar et al. Sol-Gel Thin Films Immobilized with Bromocresol Purple pH-Sensitive Indicator in Presence of Surfactants, ISRN Analytical Chemistry, Volume 2012, Article ID 604389, 11 pages

**51.** S. Jurmanović et al. / *Thin Solid Films* **518** (2010) 2234–2240

.

# 8. ŽIVOTOPIS

**OSOBNI PODATCI**


| | |
|---|---|
| IME I PREZIME | Marko Ivić |
| ADRESA | Stublovačka 99 |
| | 33520 Slatina |
| OBITELJ | Otac Damir, majka Anica, brat Slavko |
| MAIL | mivic@kemija.unios.hr |
| DATUM ROĐENJA | 28.06.1991. |


**OBRAZOVANJE**

| | |
|---|---|
| VRIJEME (OD – DO) | 2006. – 2010. |
| NAZIV INSTITUCIJE | Srednja škola Marka Marulića, opća gimnazija, Slatina |
| VRIJEME (OD – DO) | 2010. – 2013. |
| NAZIV INSTITUCIJE | Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku |
| | Preddiplomski studij kemije |
| | Završni rad: Priprema i karakterizacija makrocikličkih kompleksnih spojeva sa Schiffovim bazama |
| | Mentor: doc.dr.sc. Berislav Marković |
| VRIJEME (OD – DO) | 2013. – 2016. |
| NAZIV INSTITUCIJE | Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku |
| | Diplomski studij kemije |

## OSTALO

POSTERSKO IZLAGANJE:

Karnaš, Maja; Babić, Hrvoje; Ivić, Marko; Borges, Saulo; Sakač, Nikola. **Direct potentiometry study of amylose and cetylpyridinium chloride interaction //** *8th International Congress "Flour-Bread '15"*.

| | |
|---|---|
| NAGRADE | Pročelnikova nagrada za ak. godinu 2012./2013.<br>Pročelnikova nagrada za ak. godinu 2013./2014. |
| SUDJELOVANJA | Festival znanosti 2013. (izlaganje: Pametni materijali)<br>Festival znanosti 2014. (izlaganje: Antiradarski sustavi)<br>Festival znanosti 2015. (izlaganje: Organske solarne ćelije i radionica)<br>Primatijada 2015. (izlaganje: Solarna energija-energija budućnosti i radionica: Znanost 4 u 1) |
| STRANI JEZICI | Engleski (aktivno korištenje) |
| TEHNIČKE VJEŠTINE | Windows operativni sustavi<br>Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint)<br>ChemDraw |
| VOZAČKA DOZVOLA | B kategorija |