Priprema membrana Ag2S:AgCl:PTFE =1:1:2 s komponentama Ag ili Cu i potenciometrijsko određivanje pri ph=7

Kelavić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:589179

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPREMA MEMBRANA Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 S KOMPONENTAMA Ag ILI Cu I POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE PRI PH = 7

ZAVRŠNI RAD

ANA KELAVIĆ

Matični broj: 193

Split, rujan 2016

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

PRIPREMA MEMBRANA Ag_2S:AgCl:PTFE= 1:1:2 S KOMPONENTAMA Ag ILI Cu I POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE PRI PH = 7

ZAVRŠNI RAD

ANA KELAVIĆ

Matični broj: 193

Split, rujan 2016

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMISTRY

Ag_2S:AgCl:PTFE WITH 1:1:2 RATIO MEMBRANE PREPARATION WITH Ag OR Cu COMPONENTS AND POTENCIOMETRIC DEFINING AT PH=7

BACHELOR THESIS

ANA KELAVIĆ

Parent number: 193

Split, november 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti
Znanstveno polje: kemija
Tema rada: je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. Dr.sc. Ante Prkić
Pomoć pri izradi: laborant Josipa Ercegović

PRIPREMA MEMBRANA Ag2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 S KOMPONENTAMA Ag ILI Cu I POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE PRI PH = 7

Ana Kelavić, 193

Sažetak: Osnovni cilj ovoga rada je testiranje heterogenih membranskih elektroda čiji je glavni sastojak srebrov klorid u kombinaciji s dodatkom elementarnog srebra ili bakra u neutralnom mediju. Opisana je priprava i dobivanje membrana, njihovo ispitivanje u dvije osnovne otopine srebrovog nitrata, odnosno natrijevoga klorida za njihov odziv na srebrove katione, odnosno kloridne anione. Odziv i određena osjetljivost na srebrove i kloridne ione ispituje se kod slijedećih membrana: Ag_2S:AgCl:PTFE u omjeru 1:1:2; Ag_2S:AgCl:PTFE u omjeru 1:1:2 uz dodatak 10 mg elementarnog srebra; Ag_2S:AgCl:PTFE u omjeru 1:1:2 uz dodatak 10 mg elementarnog bakra. Razvijene membranske elektrode pokazuju slab odziv na ispitivane ione.Teoretski bi se smanjivanjem PH vrijednosti trebala postići dobra ponovljivost i selektivnost za srebrove i kloridne ione, jer sam postupak proizvodnje i ispitivanja ovih elektroda je poprilično jeftin i brz te se danas dosta koriste i imaju veliki interes znanstvenika u njihovom istraživačkom radu.

Ključne riječi: membranska elektroda, srebrov klorid, srebrov nitrat, natrijev klorid, potenciometrija

Rad sadrži: 55 stranica, 29 slika, 19 tablica, 0 priloga, 13 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član
3. doc. dr. sc. Ante Prkić - član-mentor

Datum obrane: (15. rujan. 2016**.)**

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35**.**

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Chemistry

Scientific area: nature science
Scientific field: chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4
Mentor: PhD Ante Prkić, Assistant Professor
Technical assistance: laboratory assistant Josipa Ercegović

Ag2S:AgCl:PTFE WITH 1:1:2 RATIO MEMBRANE PREPARATION WITH Ag OR Cu COMPONENTS AND POTENCIOMETRIC DEFINING AT PH=7

Ana Kelavić, 193

Abstract: The base goal of this thesis is testing heterogenic membrane electrodes whose main ingredient is Silver Chloride combined with either elementary silver or copper in a neutral medium. The preparation and production of membranes, their testing in two basic solutions, silver nitrate and sodium chloride, for response on silver cations or chloride anions, respectively.
The following electrodes are tested for response and specific sensitivity on silver and chloride ions: Ag2S:AgCl:PTFE with 1:1:2 ratio; Ag2S:AgCl:PTFE with 1:1:2 ratio with addition of 10 mg of elementary silver; Ag2S:AgCl:PTFE with 1:1:2 ratio with addition of 10 mg of elementary copper. The developed membrane electrodes are showing a weak response on the tested ions. In theory, a good consistency and selectivity should be achieved through use of a lower PH value medium, for the production and testing procedure of these electrodes is very cheap and quick and vastly used today, getting a lot of attention from scientist in their researches.

Keywords: heterogenic membrane, silver chloride, silver nitrate, sodium chloride, potentiometry

Thesis contains: 55 pages, 29 figures, 19 tables, 0 supplements, 13 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Josipa Giljanović, associate professor	**chair person**
2. PhD Vesna Sokol, associate professor	**member**
3. PhD Ante Prkić, assistant professor	**supervisor**

Defence date: (September15th 2016.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko- tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ante Prkića, u razdoblju od travnja do rujna 2016. godine.

Osobitu zahvalnost za podršku, razumijevanje, preneseno znanje i izdvojeno vrijeme tijekom izrade završnog rada dugujem mentoru doc. dr. sc. Anti *Prkiću.*

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Priprava srebrovog klorida i izrada selektivnih membranskih elektroda od srebrovog klorida, srebrovog sulfida i teflona u omjeru 1:1:2 s ili bez elementarnog srebra ili bakra.

- Testiranje membranske elektrode na srebrove i kloridne ione u otopinama srebrovog nitrata i natrijevog klorida pri neutralnom pH te utvrđivanje moguće praktične primjene.

SAŽETAK

Osnovni cilj ovoga rada je testiranje heterogenih membranskih elektroda čiji je glavni sastojak srebrov klorid u kombinaciji s dodatkom elementarnog srebra ili bakra u neutralnom mediju. Opisana je priprava i dobivanje membrana, njihovo ispitivanje u dvije osnovne otopine srebrovog nitrata, odnosno natrijevoga klorida za njihov odziv na srebrove katione, odnosno kloridne anione.

Odziv i određena osjetljivost na srebrove i kloridne ione ispituje se kod slijedećih membrana:

- Membrana 1: Ag_2S:AgCl:PTFE u omjeru 1:1:2
- Membrana 2: Ag_2S:AgCl:PTFE u omjeru 1:1:2 uz dodatak 10 mg elementarnog srebra
- Membrana 3: Ag_2S:AgCl:PTFE u omjeru 1:1:2 uz dodatak 10 mg elementarnog bakra

Razvijene membranske elektrode pokazuju slab odziv na ispitivane ione.

Teoretski bi se smanjivanjem PH vrijednosti trebala postići dobra ponovljivost i selektivnost za srebrove i kloridne ione, jer sam postupak proizvodnje i ispitivanja ovih elektroda je poprilično jeftin i brz te se danas dosta koriste i imaju veliki interes znanstvenika u njihovom istraživačkom radu.

SUMMARY

The base goal of this thesis is testing heterogenic membrane electrodes whose main ingredient is Silver Chloride combined with either elementary silver or copper in a neutral medium. The preparation and production of membranes, their testing in two basic solutions, silver nitrate and sodium chloride, for response on silver cathions or chloride anions, respectively.

The following electrodes are tested for response and specific sensitivity on silver and chloride ions:

- Ag2S:AgCl:PTFE with 1:1:2 ratio
- Ag2S:AgCl:PTFE with 1:1:2 ratio with addition of 10 mg of elemetary silver
- Ag2S:AgCl:PTFE with 1:1:2 ratio with addition of 10 mg of elemetary copper

The developed membrane electrodes are showing a weak response on the tested ions.

In theory, a good consistency and selectivity should be achieved through use of a lower PH value medium, for the production and testing procedure of these electrodes is very cheap and quick and vastly used today, getting a lot of attention from scientist in their researches.

SADRŽAJ

UVOD **1**

1.1 POTENCIOMETRIJA 4

1.1.1 INDIKATORSKE ELEKTRODE 6

1.1.2 METALNE (KOVINSKE) ELEKTRODE 6

1.1.2.1 ELEKTRODE I. REDA 6

1.1.2.2 ELEKTRODE II. REDA 8

1.1.2.3 ELEKTRODE III. REDA 10

1.1.2.4 INERTNE METALNE ELEKTRODE 10

1.1.3 MEMBRANSKE ELEKTRODE 11

1.1.3.1 ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM 12

1.1.3.1.1 HOMOGENE MEMBRANE 12

1.1.3.1.2 HETEROGENE MEMBRANE 13

1.1.3.2 ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM 14

1.1.4 SPECIJALNE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE 15

1.1.5 ELEKTRODE S METALNIM KONTAKTOM ILI (SVE)ČVRSTE ELEKTRODE 16

1.1.6 REFERENTNE ELEKTRODE 18

1.1.7 STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA 18

1.1.8 KALOMELOVA ELEKTRODA 19

1.1.9 ELEKTRODA SREBRO/SREBROV KLORID 20

2. EKSPERIMENTALNI DIO **22**

2.1 OPREMA I REAGENSI 22

2.2 POSTUPAK RADA 23

2.2.1 TITRACIJA SREBROVOG KLORIDA 23

2.2.2 TALOŽENJE SREBROVOG KLORIDA 24

2.2.3 FILTRACIJA NASTALOG TALOGA 24

2.2.4 SUŠENJE I USITNJAVANJE TALOGA 25

2.2.5 IZBLJELJIVANJE TALOGA 25

2.3 PRIPRAVA OTOPINA 27

2.3.1 OTOPINA SREBROVOG NITRATA 27

2.3.2 OTOPINA NATRIJEVOG KLORIDA 27

2.4 ISPITIVANJE MEMBRANA 27

2.5 REZULTATI 29

2.5.1 PRVO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Ag^+ IONA 29
2.5.2 DRUGO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Ag+ IONA 32
2.5.3 TREĆE MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Ag+ IONA.....35
2.5.4 PRVO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Cl- IONA 38
2.5.5 DRUGO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Cl- IONA 41
2.5.6 TREĆE MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Cl- IONA.....44
3. RASPRAVA 48
4. ZAKLJUČAK 51
LITERATURA 53

UVOD

Za određivanje srebrovih i kloridnih iona razvijene su različite tehnike i metode. Većina metoda je skupa, zahtijevaju predtretman uzorka, stručno osoblje, što poskupljuje cijeli proces analize. S druge strane, ionsko-selektivne elektrode (ISE) su jednostavne za rukovanje, relativno jeftine, imaju široko mjerno područje, osjetljivost i pogodne su za kontinuirano praćenje kemijskih vrsta.

Zbog raznolike uporabe srebra i klora u industriji, biološkim sustavima i medicini, nužno je brzo i točno određivanje srebrovih i kloridnih iona u različitim uzorcima. Srebro i klor se, u vodenim otopinama, uglavnom nalaze u formi srebrovih kationa, odnosno kloridnih iona, stoga je razvoj ISE za određivanje srebrovih i koridnih iona, predmet istraživanja mnogih znanstvenika. U tu su svrhu, sintetizirane i istražene mnoge organske i anorganske molekule, kao potencijalni reagensi za navedene ione.

Općenito, srebro je bijeli metal koji se lako može kovati, te od svih metala ima najvišu električnu i toplinsku vodljivost, visoku reflektivnost i veliku otpornost prema koroziji zbog čega se srebro upotrebljava u elektrotehnici za izradu raznih vodiča. Također, u kombinaciji s drugim metalima poput bakra, cinka, nikla čini legure, koje su čvršće, jeftinije, otpornije od elementarnog, čistog srebra. Najveća količina srebra upotrebljava se u proizvodnji novca, nakita i pribora za jelo. Osim toga, srebro služi i za dobivanje srebrnih soli, za tvrdo lemljenje, u zubarstvu, te se koristi kao galvanska prevlaka, odnosno može služiti za posrebrivanje manje plemenitih metala. Ioni srebra imaju antibakterijsko djelovanje, pa ima široku primjenu u medicini, farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji.[1] Međutim, njegova potencijalna štetnost okoliša se zanemaruje, iako nije jako štetan za ljude poput drugih teških metala. Pokazalo se da neprihvatljiv toksičan učinak za zdravlje ljudi imaju nanočestice ili soli od srebra. Agencija za Zaštitu Okoliša SAD obavila je rezultate istraživanja gdje količina Ag^+ iona veća od 1,6 nM u vodi je otrovno za ribe i mikroorganizme, a maksimalna razina onečišćenja ukupnog srebra u vodi za piće je ograničeno na 0,9 μM. Stoga je potrebno pronaći unčinkovitu analitičku metodu za određivanje i mjerenje srebrovih iona.[2]

Klor je plin vrlo otrovan, jer nadražuje dišne organe. Svejedno, uporaba klora je raznovrsna. Glavna mu je primjena u proizvodnji organskih spojeva, prvenstveno vinil-klorida za PVC mase. Postoji cijelo područje kemije organskih spojeva klora. Drugi važniji organski spojevi

klora su klorirani ugljikovodici, vinilacetat, kloropren (iz kojeg se proizvodi poznati neopren), poljoprivredne kemikalije, plastifikatori i farmaceutski proizvodi. Također se, praktički u cijelom svijetu, koristi za kloriranje pitke vode i vode u bazenima (u svrhu dezinfekcije), te u uređajima za hlađenje i za izbjeljivanje tekstila.[3]

I na kraju, srebrov klorid je bijela tvar, slabotopljiv u vodi, a otapa se u nekim anorganskim otapalima npr. u amonijaku, te u otopinama tiosulfata i cijanida. Izložen sunčevom svjetlošću na kratko vrijeme, ne mijenja se, dok dužem izlaganju se može reducirati na elementarno srebro što je u ovom eksperimentalnom radu bio slučaj. Korištenjem određenih sredstava koja ne reduciraju neosvijetljenu sol, poput razvijača primjenjuje se u fotografiji.[1]

Kemijski elementi srebro i klor i njihov spoj srebrov klorid dosta su jeftiniji od drugih tvari a imaju dobra i odgovarajuća svojstva za ispitivanje i uporabu, te njihovo jednostavno dobivanje i proizvodnja, temelj su analitičke i elektroanaličke kemije.

1. OPĆI DIO

1.1 POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijskog članka uz ravnotežne uvjete. Ova metoda omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija, te aktiviteta odnosno koncentracija i koeficijenta aktiviteta velikog broja molekulskih otopina uz uvjet da su reakcije na elektrodama reverzibilne.[4] Potenciometrijska određivanja se temelje na mjerenju razlike potencijala između dviju elektroda, indikatorske i referentne, koje su uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom, što predstavlja elektrokemijski članak.

Potencijal referentne elektrode je točno određen, jer ne ovisi o koncentraciji analita odnosno aktivnih molekulskih vrsta niti o koncentraciji drugih iona u otopini, zbog toga se ne mijenja tijekom mjerenja. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu (koncentraciji) analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji daje visoko selektivan odziv na ispitivane ione.[5]

Apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka se ne mogu odrediti eksperimentalno, te se mjeri razlika potencijala, odnosno mjere se potencijali članaka u odnosu na potencijal referentne elektrode.[6]

Kako se laboratorijskim eksperimentom mogu odrediti samo naponi članaka, dogovoreno je da se za referentnu elektrodu uzima standardna vodikova elektroda čiji potencijal iznosi 0,000 V pri svim temperaturama.[7]

Osnovna podjela elektrokemijskih članaka je na elektrolitičke i galvanske članke, koji se pak dijele na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne).

U galvanskim ili voltnim člancima reakcije na elektrodama teku spontano, a tok elektrona ide od anode prema katodi pomoću vanjskog vodiča. Takvi članci služe za pohranu energije i nazivaju se baterije. Elektrolitički članci, za razliku od galvanskog članka trebaju vanjski izvor energije kako bi se reakcija odvijala i to predstavlja njihovu glavnu razliku. Elektrokemijska reakcija u galvanskom članku može se preokrenuti ako se obrnu polovi elektroda. Promjena smjera elektrolitičke reakcije odnosno struje

uzrokuje kod reverzibilnih članaka promjenu toka elektrona, dok kod ireverzibilnih članaka utječe na odvijanje potpuno različitih reakcija na jednoj ili objema elektrodama.

U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine kako bi se spriječilo njihovo miješanje, a elektroni se provode iz jedne otopine u drugu elektrolitinim mostom.[7] Bez njega bi došlo do nakupljanja pozitivnog naboja u anodnom dijelu, tj. negativnog naboja u katodnom dijelu što bi vrlo brzo onemogućilo rad članka.[4]

Jednostavni elektrolitički članak se prikazuje na sljedeći način:

indikatorska elektroda| otopina 1||elektrolitni most||otopina 2|referentna elektroda

1.1.1 INDIKATORSKE ELEKTRODE

Idealna indikatorska elektroda daje brz i reproducibilan odziv na promjene koncentracije analita. Postoje raznolike indikatorske elektrode a temelj predstavlja način nastajanja razlike potencijala na granici faza površina elektroda-otopina. Razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i razlike potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu. Iako ne postoji potpuno selektivna indikatorska elektroda, na tržištu je dostupno nekoliko selektivnijih.

Indikatorske elektrode se dijele na dvije temeljne vrste: kovinske (metalne) i selektivne (membranske) elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda –otopina je posljedica redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.[7]

1.1.2 METALNE (KOVINSKE) ELEKTRODE

Metalne indikatorske elektrode se mogu razvrstati kao: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda i inertne redoks-elektrode.

Metalne elektrode se u potenciometriji koriste različitih oblika poput štapića, metalne žice, pločice, diska, te mogu biti utaljene ili zalijepljene u staklo ili plastiku. Ponašanje elektrode ovisi o stanju metalne površine, zato prije svake upotrebe elektrodu treba očistiti. Čišćenje se elektrode vrši umakanjem kratkotrajno u dušičnu kiselinu ili temeljitim ispiranjem pomoću destilirane vode, ali se mogu čistiti i elektrolizom.[5]

1.1.2.1 ELEKTRODE I. REDA

Elektrode prvog reda su čisti metali koji su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima u otopini.

Takvo brzo uspostavljanje dinamičke ravnoteže između metala i njihovih iona u otopini pokazuju metalne elektrode poput cinka, bakra, bizmunta, srebra, kadmija, kositra, olova, talija i žive. Međutim, cink se ponaša ograničeno u kiselim otopinama jer dolazi do njegova otapanja.

Ravnoteža između metala M i njegovih kationa M^{n+} prikazuje se:

$$M^{n+} + ne^{-} \rightleftarrows M(s)$$

Potencijal elektrode računa se prema Nernstovom izrazu:

$$E_{\text{ind}} = E^{o}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{a_M}{a_{M^{n+}}}$$

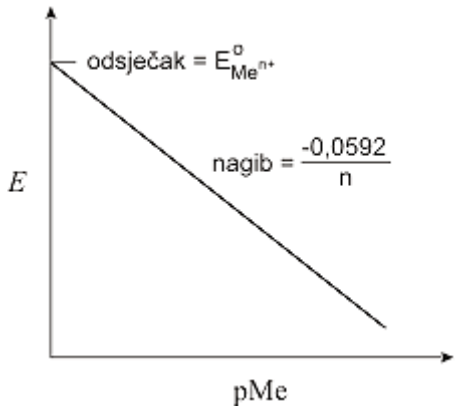
Budući da je aktivitet čistog metala, dogovorno jednak jedan, potencijal metalne elektrode spomenutih metala ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini, te se računa prema izrazu:

$$E_{ind} = E^{o}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E^{o}_{M^{n+}/M(s)} + \frac{0{,}0592}{n} \log a_{M^{n+}}$$

Umjesto $a_{M^{n+}}$ u razrijeđenim otopinama može se uzeti koncentracija $[M^{n+}]$, pa se potencijal elektrode može prikazati:

$$E_{ind} = E^{o}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0{,}0592}{n} pM$$

Iz ove jednadžbe možemo zaključiti da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjivanjem koncentracije sve negativniji. Zbog postojanja deformacija u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini kod nekih metala nagib odstupa od idealnog.[6,8-10]



Slika 1. Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda

1.1.2.2 ELEKTRODE II. REDA

Metalne elektrode ne služe samo za određivanje vlastitih iona kationa, nego se mogu upotrebljavati i za određivanje aniona koji s kationom metala stvara teško topljive taloge, odnosno stabilne komplekse. Elektrode koje se koriste za mjerenje aniona nazivaju se elektrode drugog reda, te se koriste u taložnoj potenciometriji.

Primjerice, srebrova elektroda uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida pokazivat će reproducibilnu promjenu u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.[8-10]

Elektrodnu reakciju srebra povezanu kemijskom reakcijom taloženja teško topljivog taloga srebrova klorida možemo prikazati:

$$\mathrm{AgCl(s)} + e^- \rightleftarrows \mathrm{Ag(s)} + \mathrm{Cl^-}$$

Potencijal elektrode se računa prema Nernstovom izrazu:

$$E_{\mathrm{ind}} = E^o_{AgCl/Ag^+} - \log\frac{a_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{AgCl}}} = E^o_{\mathrm{AgCl/Ag^+}} - \log a_{\mathrm{Cl^-}}$$

Ako je srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu srebrovog klorida, tada je aktivitet kloridnog iona jednak jedan.

Aktiviteti čistog srebra i srebrova klorida, prema definiciji, iznose jedan, dok se aktivitet srebrovih iona prikazuje:

$$a_{\mathrm{Ag^+}} = \frac{K^{\mathrm{o}}_{\mathrm{sp}}}{a_{\mathrm{Cl^-}}}$$

Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode iznosi:

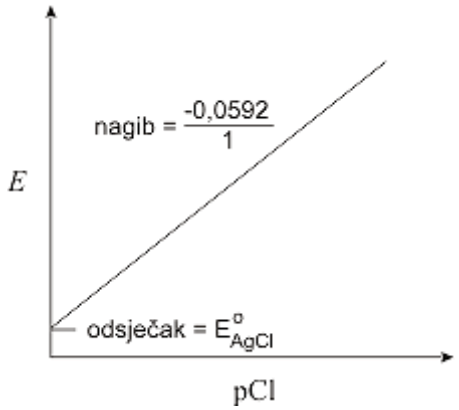
$$E_{\mathrm{ind}} = E^o_{\mathrm{Ag^+/Ag(s)}} + 0{,}0592\log\frac{K^o_{\mathrm{sp}}}{a_{\mathrm{Cl^-}}} = E^o_{Ag^+/Ag(s)} + 0{,}592 log K^o_{sp} - 0{,}592 log a_{\mathrm{Cl^-}}$$

$$E^o_{\mathrm{AgCl/Ag(s)}} = E^o_{\mathrm{Ag^+/Ag}} + 0{,}0592 log a_{\mathrm{Cl^-}} = 0{,}222\ \mathrm{V}$$

Odnosno

$$E_{\mathrm{ind}} = E^0_{\mathrm{AgCl/Ag(s)}} - 0{,}0592\log[Cl^-] = 0{,}222 + 0{,}0592 \times \mathrm{pCl}$$

Dakle, srebrna elektroda služi kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione u otopini zasićenoj srebrovim kloridom.[4,6,7,11]



Slika 2. Ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda

Primjenom ovih elektroda nije nužno da otopina elektrokemijske ćelije bude potpuno zasićena teško topljivom soli, nego samo otopina uz površinu indikatorske elektrode. To se može postići nanošenjem sloja teško topljive soli na aktivnu površinu elektrode.[5]

Primjerice, metalna elektroda od žive koristi se za određivanje aktiviteta aniona etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) s kojima metalni ion elektrode tvori stabilni, topljivi kompleks, HgY^{2-}.
Potencijal živine elektrode je posljedica kemijskih reakcija stvaranja i raspadanja kompleksa prema reakciji i Nerstovom izrazu proizlazi:

$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftarrows Hg(l) + Y^{4-}$$

$$E_{ind} = E_{HgY^{2-}/Hg(l)} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}$$

Pri čemu je $E_{HgY^{2-}/Hg(l)} = 0{,}210$ V. Potencijal elektrode se može izraziti:

$$E_{ind} = 0.210 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

Ako je koncentracija živinih iona konstantna i malena u odnosu prema ionima EDTA, tada koncentracija kompleksa ostaje i dalje konstantna u širokom području koncentracije iona Y^{4-}, pa slijedi:

$$E_{ind} = K - \frac{0{,}0592}{2}\log[Y^{4-}] = K + \frac{0{,}0592}{2}pY$$

gdje je

$$K = 0{,}210 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[\mathrm{HgY}^{4-}]}$$

Živina elektroda se može koristiti za praćenje titracije s EDTA.[7]

1.1.2.3 ELEKTRODE III. REDA

Elektrode trećeg reda su metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, a ne kationa metala od kojeg je elektroda. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali njihova koncentracija kontrolirana je koncentracijom zajedničkog aniona, koji je opet u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa. Elektrode trećeg reda su nestabilne i trome zbog niza ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego se dobije stabilni potencijal. Živina elektroda može poslužiti kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) kationa, npr. kalcijevih, cinkovih, kobaltovih, niklovih i bakrovih iona koji s Y^{4-} anionom tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa.

U svim metalnim elektrodama do sada nabrojanih, njihov potencijal proizlazi iz redoks-rekacije koja se odvija na samoj elektrodi.[7]

1.1.2.4 INERTNE METALNE ELEKTRODE

Metali koji se upotrebljavaju kod inertnih metalnih elektroda za redoks-sustav su platina, zlato, paladij i ugljik koji pokazuju odziv na potencijal redoks-sustava s kojim su u dodiru. Redoks-elektrodama u užem smislu nazivamo one metalne elektrode u kojima metal od kojega je izgrađena elektroda ne sudjeluje u redoks-reakciji, nego služi kao nositelj elektrona drugog redoks-para. Njihov standardni potencijal je jako pozitivan, te uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks-sustava u otopini.

Inertne metalne elektrode koriste se isključivo pri izvođenju redoks-potenciometrijske titracije

Takve elektrode su vodikova i kinhidronska elektroda koje se koriste za određivanje aktiviteta vodikovih iona u otopini.

1.1.3 MEMBRANSKE ELEKTRODE

Selektivne membranske elektrode imaju veliku primjenu u potenciometriji. Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Pretpostavimo li graničnu površinu između dviju elektrolitnih faza kroz koju može prolaziti jedna ionska vrsta tada se ovisno o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne odnosno s druge strane na graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala, a javlja se prelaskom aktivnih iona iz faze gdje im je veći aktivitet u fazu s manjim aktivitetom.[6] Pretpostavi li se da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno s pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani (E_m) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini prikazuje:

$$E_\mathrm{m} = \frac{RT}{z_\mathrm{j}F} \ln \frac{a_\mathrm{j}}{a_\mathrm{ir}}$$

Gdje je a_j aktivitet iona na jednoj strani, a a_ir aktivitet iona na drugoj strani.
Pretpostavimo li da je a_ir konstantan, E_m možemo izraziti:

$$E_\mathrm{m} = \frac{RT}{z_\mathrm{j}F} \ln a_\mathrm{j}$$

Dakle, potencijal membrane prikazuje se istom relacijom kao i za redoks-sustav iako je način uspostavljenja potencijala različit, odnosno na membrani potencijal nastaje zamjenom iona, dok na metalnoj elektrodi nastaje zbog redoks reakcije gdje sudjeluju i elektroni.[5]
Primjena ovih membrana temelji se na ionskoj izmjeni, odnosno na graničnoj fazi membrana-otopina.

Membranske elektrode se dijele s obzirom na sastav membrane na:

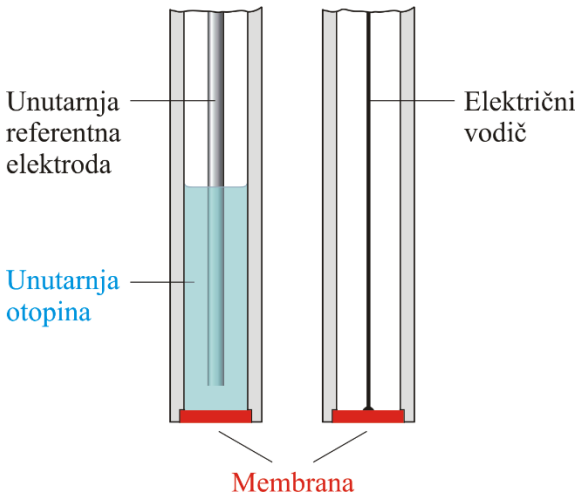
- elektrode s kristalnom membranom mogu imati homogene i heterogene membrane,
- elektrode s nekristalnom membranom su staklene elektrode i elektrode s mobilnom prenositeljem.

Membrana koja služi za izradu elektrode ima određenu debljinu i ako se postavi između dva elektrolita doći će do zamjene iona na objema stranama membrane, te kao posljedica se stvara razlika potencijala na jednoj i drugoj strani.

U materijalu same membrane dodaju se pokretljivi nosioci električnog naboja za prijenos elektrona kroz membranu.[12]

1.1.3.1 ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM

Membrana ove elektrode sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koje čine membranu. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode su selektivne na one ione sadržane u membrani. Ove elektrode mogu biti homogene i heterogene.



Slika 3. Izgled elektrode s kristalnom membranom

1.1.3.1.1 HOMOGENE MEMBRANE

U ovim membranama kristalna tvar je načinjena od jednog spoja ili od homogene vrste spojeva (npr Ag_2S, AgI/Ag_2S). Membrane se najviše izrađuju od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna. Primjenom homogenih čvrstih membrana izrađene su ionsko-selektivne elektrode za ione Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, S^{2-}, F^-, Cl^-, I^-, SCN^-, CN^- Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane. Iz toga slijedi da su te elektrode selektivne na ione sadržane u kristalu membrane.

Površina elektrode selektivna je i na druge vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izrađena od Ag_2S selektivna za ione Ag^+, Cl^-, I^- i Hg_2^{2+} jer ion jednovalentne žive tvori teško topljivi sulfid.

U vodljivim membranama (onima s Ag solima) električni kontakt se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.
Primjerice, za određivanje bakrovih(II) kationa u vodenim otopinama razvijene su ISE s homogenom kristalnom membranom na bazi srebrovog sulfida i bakrovog(I) jodida, odnosno srebrovog sulfida i bakrovog(II) sulfida.
Navedene elektrode mogu se jednostavno izraditi u laboratoriju. Prvo se istalože potrebne soli koje se mogu pomiješati (uz eventualni dodatak inaktivne komponente, npr. teflon, polietilen, polistiren ili polipropilen u prahu) u željenome omjeru i prešati u membranu.
Ove membrane izrađuju se kao pločice monokristala ili polikristalne prešane pločice debljine ≈ 3 mm.

E. Pungor i K. Toth su ovaj tip membrane stavili pod nazivnik taložnih ionsko-selektivnih elektroda, jer se njihovo elektrokemijsko ponašanje može objasniti pomoću ravnoteže na granici faza i konstante produkta topljivosti. Godine 1937. Kolthoff i Sanders su čvrstu pločicu dobivenu iz rastaljenog srebrova klorida koristili kao membransku elektrodu selektivnu na Ag^+ i Cl^- ione . Daljnja istraživanja doprinijela su velikom broju materijala za homogene membrane.

Danas je moguće nabaviti velik broj komercijalno dostupnih ionsko-selektivnih elektroda npr. za srebrove, bakrove(II), jodidne,... ione s tim da su većinom ponuđene ionsko-selektivne elektrode u kombiniranoj izvedbi, odnosno u istoj elektrodi se nalaze indikatorska i referentna elektroda što olakšava eksperimentalni i praktični rad.[12]

1.1.3.1.2 HETEROGENE MEMBRANE

Kod ovih elektroda aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Najčešće se za nosivi materijal uzima silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena, poli(vinil)-klorida ili poli(dimetilsiloksana). Te se membrane pripremaju miješanjem i prešanjem aktivne tvari i inaktivnog nosača u pločice debljine ≈ 5mm. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nositelja. Električni kontakt ostvaruje se preko unutrašnje elektrolitske otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne.

Ovakve elektrode koriste se za određivanje iona: Ag^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-} i prije uporabe moraju se kondicionirati u 0,001 mol L^{-1} otopini iona za koje su selektivne.[11]

1.1.3.2 ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene čestice kao aktivne komponente membrana. Inaktivan nositelj membrane može biti porozan (mikroporozni filtar) ili neporozan (staklo, PVC).

Najpoznatija elektroda s nekristalnom membranom služi za mjerenje pH, a sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stjenki. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s nekom referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka.[5]

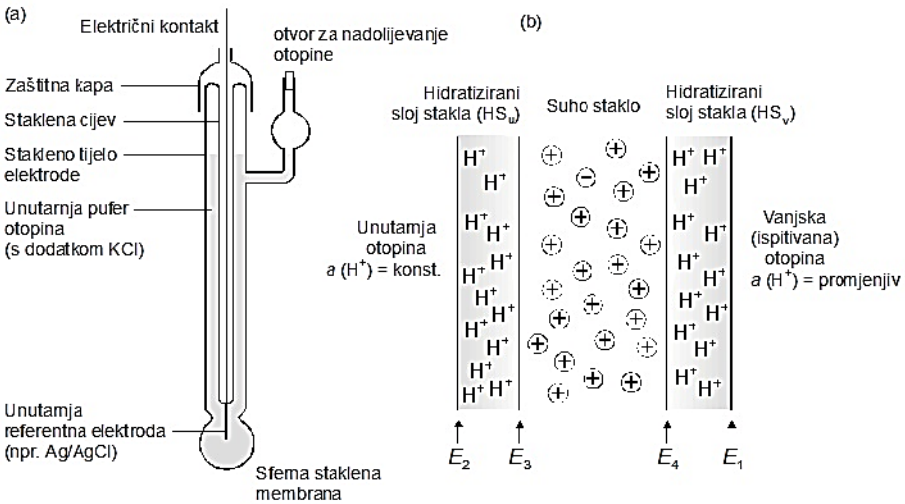
Shematski prikaz članka je sljedeći:

$$\text{ZKE}\,||[H_3O^+] = a_1|\text{staklena membrana}\,|[H_3O^+] = a_2, [Cl^-] = 1{,}0\ \text{M}, \text{AgCl(zas.)}|\,\text{Ag}$$

a_1= aktivitet vanjske otopine (nepoznati), a_2= aktivitet unutrašnje otopine (konstantan)

Membrane su izgrađene od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH=12, a one od litijevog stakla i iznad pH=12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata – pH-metra.[7]

Vodljivost u hidratiziranoj staklenoj elektrodi posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi ioni nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane, a protoni se gibaju u sloju gela.[6]



Slika 4. Staklena elektroda (a) i presjek kroz staklenu membranu (b)

Granični potencijal (E_b) sastoji se od dvije razlike potencijala koje nastaju na granici faza gel-otopina i predstavlja razliku tih potencijala. Razlika potencijala (E_2) određena je aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela.[7] Odnos između graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona može se prikazati kako slijedi:

$$E_b = \Delta E_1 - \Delta E_2 = 0{,}0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

Iz jednadžbe je vidljivo da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. Budući da je aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini konstantan, granični potencijal je ustvari mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini.[6]

U današnjoj praksi polimerne ionsko-selektivne elektrode, na bazi ionofora, spadaju među najraširenije kemijske senzore. Ionofori su (organski ili anorganski) spojevi i glavni sastojci membrane koji se selektivno vežu na određene katione i anione, a mogu biti neutralne ili nabijene čestice ovisno u kakvoj se formi nalaze kad su u membrani nekompleksirane. Veliki izbor ionofora čini glavnu osnovu za razna ispitivanja selektivnosti analita. Osim ionofora, ove elektrode u svom sastavu imaju lipofilne dodatke kao ionsko-izmjenjivačke strane, plastifikatore koji daju optimalnu viskoznost membrani, neophodnu za kretanje kemijskih vrsta u njoj. Potenciometrijske osobine ove membrane direktno su u korelaciji sa sastavom membrane, međusobnim omjerima sastavnica membrane te njihovim kemijskim i fizikalnim karakteristikama.[13]

1.1.4 SPECIJALNE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Specijalne ionsko-selektivne elektrode sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine i dijele se u dvije skupine: elektrode za plinove i biosenzore. Biosenzor je senzor čiji je osjetilni dio izrađen od enzima, antitijela, stanica, tkiva ili nekakvog mikroorganizma.[6]

1.1.4.1 ELEKTRODE ZA PLINOVE

Ove elektrode sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode)

nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode proporcionalan je parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku.[6]

1.1.4.2 BIOSENZORI

Princip rada enzimskih elektroda ili biosenzora temeljen je na specifičnom katalitičkom djelovanju biološke tvari za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Prva takva elektroda bila je elektroda za mjerenje koncentracije uree.[6]

Biosenzori se često smatraju neovisnom grupom senzora, no također se mogu smatrati i kemijskim senzorima, što odgovara IUPAC-ovoj definiciji : „Biosenzori su kemijski senzori u kojem sustav prepoznavanja koristi biokemijski mehanizam“ [12]

1.1.5 ELEKTRODE S METALNIM KONTAKTOM ILI (SVE)ČVRSTE ELEKTRODE

Kod ovih elektroda električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektronskog ili miješanog vodiča (s elektronskom i ionskom vodljivošću), koji zamjenjuje unutarnju referentnu elektrodu. Tu ubrajamo senzore s krutim kristalnim membranama, senzore kod kojih je elektronski vodič presvučen membranskim koktelom (*coated wire electrodes*-CWE), te elektrode od ugljikove paste (CPE).

U pastu, koja se sastoji od grafitnog praha disperziranog u nevodljivom mineralnom ulju, umiješa se elektroaktivna tvar. Kao nosač aktivne tvari koristi se hidrofobni prah grafitni prah smješten u teflonskoj cijevi. Na otvorenu površinu nosača utrlja se aktivna tvar (npr. srebrov halogenid i dr.) i tako membranska elektroda postane selektivna za određenu ionsku vrstu. Iako mineralna ulja imaju neke prednosti poput lipofilnosti, elektrokemijske neaktivnosti u ispitivanom području potencijala, malog tlaka pare, ona mogu sadržavati spojeve koji negativno djeluju na detekciju i analizu.

Umjesto tekuće matrice poput mineralnih ulja, mogu se koristiti i krute matrice poput polimera. Prednosti ovakvih elektroda se očituju u povećanoj mehaničkoj

stabilnosti što produžava trajnost senzora, ali komplicira samu izvedbu. U današnje vrijeme za izradu elektroda od ugljikove paste (*carbon paste electrode* - CPE) umjesto grafita sve više se koriste ugljikove nanocijevi. Osim njih, postoje elektrode na bazi sitotiska pomoću kojih su određivani ioni srebra, bakra, amonijevih, nitratnih, vodikovih i kalijevih iona.

1.1.6 REFERENTNE ELEKTRODE

U potenciometrijskim mjerenjima elektrokemijski članak osim radne odnosno indikatorske elektrode sadržava i referentnu elektrodu.
Potencijal te elektrode ne mijenja se tijekom provođenja elektroanalitičkog mjerenja. Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Ona služi kako standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode poput radne ili indikatorske ili prema kojem kontroliramo vanjski napon kojeg dovodimo na radnu elektrodu.
Referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe, mora imati poznat i stalan potencijal, te pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati. Dogovorom je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek anoda.[8,9]

Osim standardne vodikove elektrode kao referentne elektrode se koriste kalomelove i srebro/srebrov klorid elektrode. Često se koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode pod nazivom dvospojna referentna elektroda (eng. *Double Junction Reference Electrode*). Kod ovih elektroda ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida nalazi se u unutrašnjem dijelu tijela elektrode a sa vanjskom otopinom povezana je preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit koje je pak u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi solni most između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Na taj način se osigurava nemogućnost kontaminacije unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane otopine.[7]

1.1.7 STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA

Standardna vodikova elektroda (SVE) sastoji se od pločice spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa.

Ona je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda. Potencijal standardne vodikove elektrode dogovorno je uzet kao 0,000 V pri svim

temperaturama, a potencijal neke elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda.[8-10]

Standardna vodikova elektroda

$$\mathrm{Pt|H_2}(a=1)|\mathrm{H^+}(a=1)$$

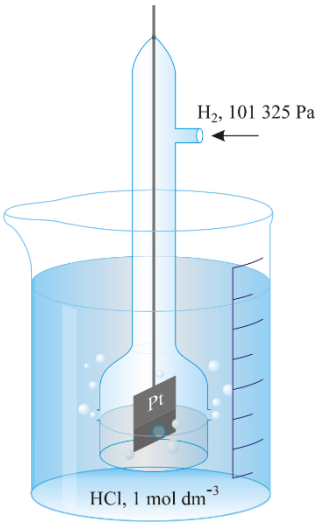
Reakcija na elektrodi u polučlanku je:

$$2\mathrm{H^+(aq)} + 2\mathrm{e^-} \rightleftarrows \mathrm{H_2(g)}$$

A potencijal se može prikazati:

$$E_{\mathrm{ind}} = E^0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\mathrm{H_2(g)}}}{a^2_{\mathrm{H^+}}}$$

$$E_{\mathrm{ind}} = E^o - \frac{0{,}0592}{2}\,ln\,\frac{a_{\mathrm{H_2(g)}}}{a^2_{H^+}}$$



SLIKA 5. Standardna vodikova elektroda

1.1.8 KALOMELOVA ELEKTRODA

Kalomelova elektroda se najčešće upotrebljava kao referentna elektroda jer ju je lako pripremiti tako da ima točno poznat potencijal. U unutrašnjoj cijevi nalazi se pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalni naziv za živin(I) klorid, Hg_2Cl_2) i otopine kalijevog klorida u koju je uronjena platinska žica. Ta je pasta s otopinom kalijevog klorida u vanjskoj cijevi spojena pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve.

Zasićena kalomelova elektroda ima potencijal 0,244V pri 25°C. Jedini nedostatak ove elektrode je veliki temperaturni koeficijent promjene potencijala što je važno ukoliko se tijekom mjerenja događaju veće promjene temperature.[11]

Kalomelova elektroda

$$Hg|Hg_2Cl_2(zas.), KCl(x)$$

Gdje je x koncentracija KCl u otopini.

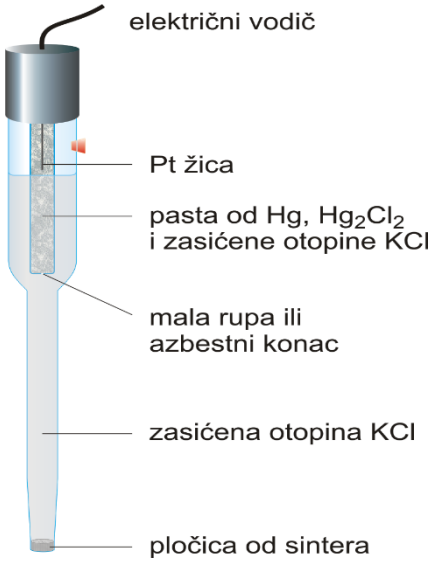
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg(l) + 2Cl^-$$

A potencijal se može prikazati:

$$E_{ind} = E^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a^2_{Hg(l)} \times a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}}$$

$$E_{ind} = E^o - \frac{0{,}0592}{2} \ln a^2_{Cl^-}$$



SLIKA 6. Zasićena Kalomelova elektroda

1.1.9 ELEKTRODA SREBRO/SREBROV KLORID

Elektroda srebro/srebrov klorid jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda zbog svoje jednostavnosti, stabilnosti, niske cijene i neotrovnosti. Sastoji se od srebrne žice presvučene tankim slojem srebrovog klorida uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom.[6]

Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid iznosi 0,199 V u zasićenoj otopini srebrovog klorida i pri temperaturi od 25°C. Njen potencijal je također temperaturno i koncentracijski ovisan.[7]

Elektroda srebro/srebrov klorid

$$Ag|AgCl(zas.), KCl(zas.)$$

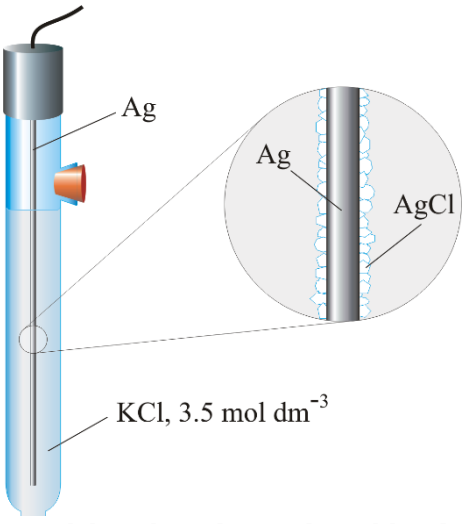
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^-$$

A potencijal se može prikazati:

$$E_{ind} = E^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag(s)} \times a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$$

$$E = E^o - 0{,}0592 \ln a_{Cl^-}$$



Slika 7. Elektroda srebro/srebrov klorid

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 OPREMA I REAGENSI

Oprema korištena prilikom eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Exellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 (± 0,1mg), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Milipore Simplicity, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000) μL/ (1-5) mL
- Toplomjer
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, birete, lijevci, tarionik, stakleni štapići
- Filter papir plavi, brus- papir
- Uređaj za prešanje

Reagensi i otapala korišteni prilikom eksperimentalnog rada:

1.	Srebrov nitrat	$AgNO_3$	Kemika, Hrvatska
2.	Natrijev klorid	NaCl	Kemika, Hrvatska
3.	Dušična kiselina	HNO_3	Kemika, Hrvatska
4.	Politetrafluoretilen	PTFE	

2.2 POSTUPAK RADA

2.2.1 TITRACIJA SREBROVOG KLORIDA

POTREBAN PRIBOR
Dvije birete od 50 mL, laboratorijske čaše od 600 mL, odmjerna tikvica od 500 mL, menzura od 100 mL

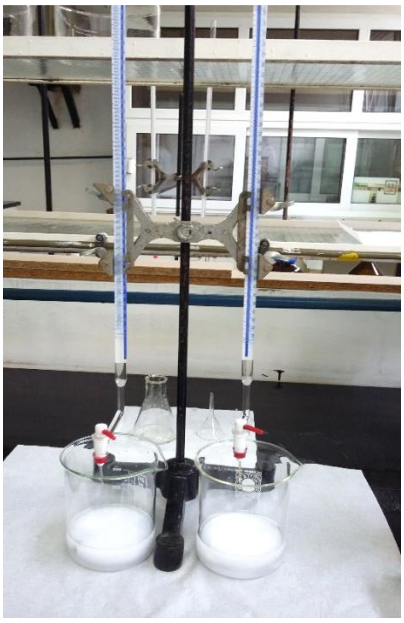
POTREBNE KEMIKALIJE
Taložni reagens srebrovog nitrata, $c(AgNO_3)$= 0,1 mol L^{-1}; natrijev klorid NaCl p.a

Potrebno je prvo prirediti 500 mL otopine NaCl približne koncentracije c= 0,1 mol L^{-1}

tako da se odvagana količina soli usipa u odmjernu tikvicu od 500 mL, te se doda malo destilirane vode i uz mućkanje pričeka da se što više soli otopi. Nakon toga je tikvicu potrebno nadopuniti do oznake. U menzuru od 100 mL ulije se uzorak i doda u čašu od 600 mL, dodavanje uzorka se ponovi kako bi u u čaši ukupno bilo 200 mL uzorka. Zatim se doda oko 2 mL HNO_3 (konc.) i promućka.

Birete se napune taložnim reagensom $AgNO_3$, te se titracija uzorka vrši kap po kap s 200 mL reagensa. Teorijski bi trebao nastati bijeli talog srebrova klorida, AgCl, ali nastaje talog svijetlo ljubičaste boje. Boja je posljedica izlučivanja elementarnog srebra zbog djelovanja svjetlosti na spoj.

Nakon titracije čaše se prekriju satnim staklom i pokriju aluminijskom- folijom.



Slika 8. Aparatura za taloženje AgCl (s)

2.2.2 TALOŽENJE SREBROVOG KLORIDA

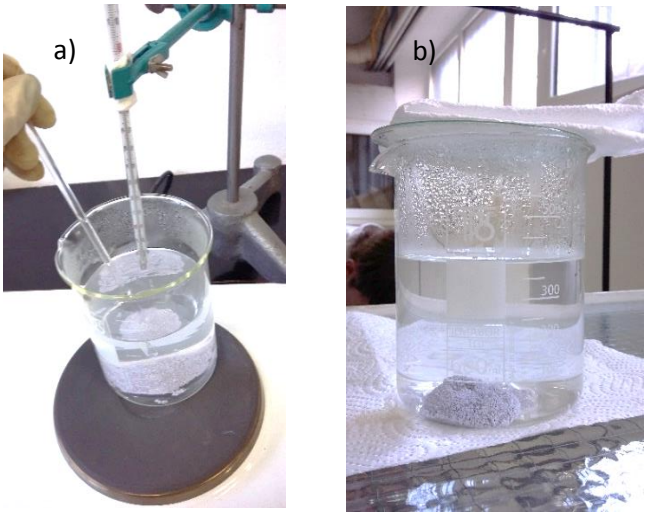
POTREBAN PRIBOR

Toplomjer, stakleni štapić

POTREBNE KEMIKALIJE

Taložni reagens srebrovog nitrata, c($AgNO_3$)= 0,1 mol L^{-1}

Prije filtracije je potrebno zagrijati otopinu sve dok se talog ne slegne i otopina ne postane bistra. Nakon što se talog slegne, bistroj otopini iznad taloga dodamo 1-2 kapi reagensa da ispitamo je li taloženje potpuno (ako se otopina zamućuje, znači da taloženje nije potpuno pa moramo dodati još taložnog reagensa i zagrijavati).



Slika 9. a) Zagrijavanje uzorka b) Potpuno taloženje- bistra otopina

2.2.3 FILTRACIJA NASTALOG TALOGA

POTREBAN PRIBOR

Dva lijevka, dvije čaše od 600 mL, plavi filter papir

Plavi filter papir se pripremi i stavi u lijevak, te pričeka da se otopina potpuno ohladi. Nakon hlađenja, vrši se filtriranje uz dekantiranje. Talog se kvantitativno prebaci na filter papir i ispire malim količinama tople vode. Ukoliko je voda vruća doći će do otapanja taloga koji se neće zadržavati na filter papiru što će prouzrokovati gubitke soli.

2.2.4 SUŠENJE I USITNJAVANJE TALOGA

POTREBAN PRIBOR
Sušionik, tarionik

Kada je temperatura u sušioniku postigla vrijednost od 110 ^{o}C stavi se talog na 2h. Potom se talog prebaci u tarionik i polaganim stiskanjem pretvara u fini usitnjeni prah koji je pogodan za daljnja ispitivanja.

2.2.5 IZBLJELJIVANJE TALOGA

POTREBAN PRIBOR:
Stakleni štapić

POTREBNE KEMIKALIJE:
Otopina kalijeva cijanida razrjeđ. c(KCN) $\approx 10^{-4}$ mol L^{-1}

Koristi se jako mala koncentracija otopine cijanida, jer u većim koncentracijama došlo bi do otapanja taloga AgCl. Međutim, pokušaj izbjeljivanja, odnosno ispiranja viška srebra čini jako malu promjenu u boji nastaloga taloga.

2.2.6 HOMOGENIZACIJA

POTREBAN PRIBOR:
Analitička vaga, posuda za vaganje

POTREBNE KEMIKALIJE
Srebrov sulfid (Ag2S)
Teflon (PTFE)
Srebrov klorid (AgCl)

Za pripravu homogenih membrana kao neaktivni nosač (matrica) korišten PTFE.

Na analitičku vagu stavi se posuda u kojoj se odvažu sastojci Ag2S, AgCl, PTFE u omjeru 1:1:2.Ukupna masa uzorka u posudi iznosi 1g. Postupak vaganja se ponovi uz dodatak 10 mg Ag i potom uz dodatak 10 mg Cu. Nastale su tri različite smjese sastojaka za membrane. Uzorci se mrve u tarioniku kako bi se smanjila veličina čestica, miješaju u tarioniku da bi se postigla homogenost, te pohranjuju do analize.

TABLICA 1: Omjer masa sastojaka uz mogućnost dodataka za tri različite membrane

SASTOJCI	OMJER 1:1:2 MASA (g)	DODATAK	NAZIV
Ag_2S : AgCl: PTFE	0,25:0,25:0,50	Bez dodatka	MEMBRANA 1
Ag_2S : AgCl: PTFE	0,25:0,25:0,50	10 mg Cu (s)	MEMBRANA 2
Ag_2S : AgCl: PTFE	0,25:0,25:0,50	10 mg Ag (s)	MEMBRANA 3

2.2.6 PREŠANJE

POTREBAN PRIBOR

Ručna hidraulična preša, 25 tona

Za dobivanje tableta od praha, potreban je kalup za prešanje. U udubinu kalupa se stavi uzorak, te se zatvori metalnim valjkom koji se potom postavi u sredinu uređaja, te dobro pričvrsti. Nakon toga se namjesti tlak od 740 MPa u trajanju od 1h za dobivanje jedne tablete. Dobivene homogene membrane su brušene brusnim papirom finoće 600, 800 i 1200.



Slika 10. Ručna hidraulična preša na Kemijsko- tehnološkom fakultetu u Splitu

2.3 PRIPRAVA OTOPINA

2.3.1 OTOPINA SREBROVOG NITRATA

Za pripravu standardne otopine srebrovog nitrata, koncentracije 0,1 mol L^{-1}, otopljeno je 1,69 g srebrovog nitrata ($AgNO_3$) u deioniziranoj vodi do konačnog volumena od 100 cm^3. Ova otopina je standardizirana s 0,1 mol L^{-1} natrijevog klorida. Ostale koncentracije srebrovog nitrata priređene su razrjeđivanjem standardne otopine.

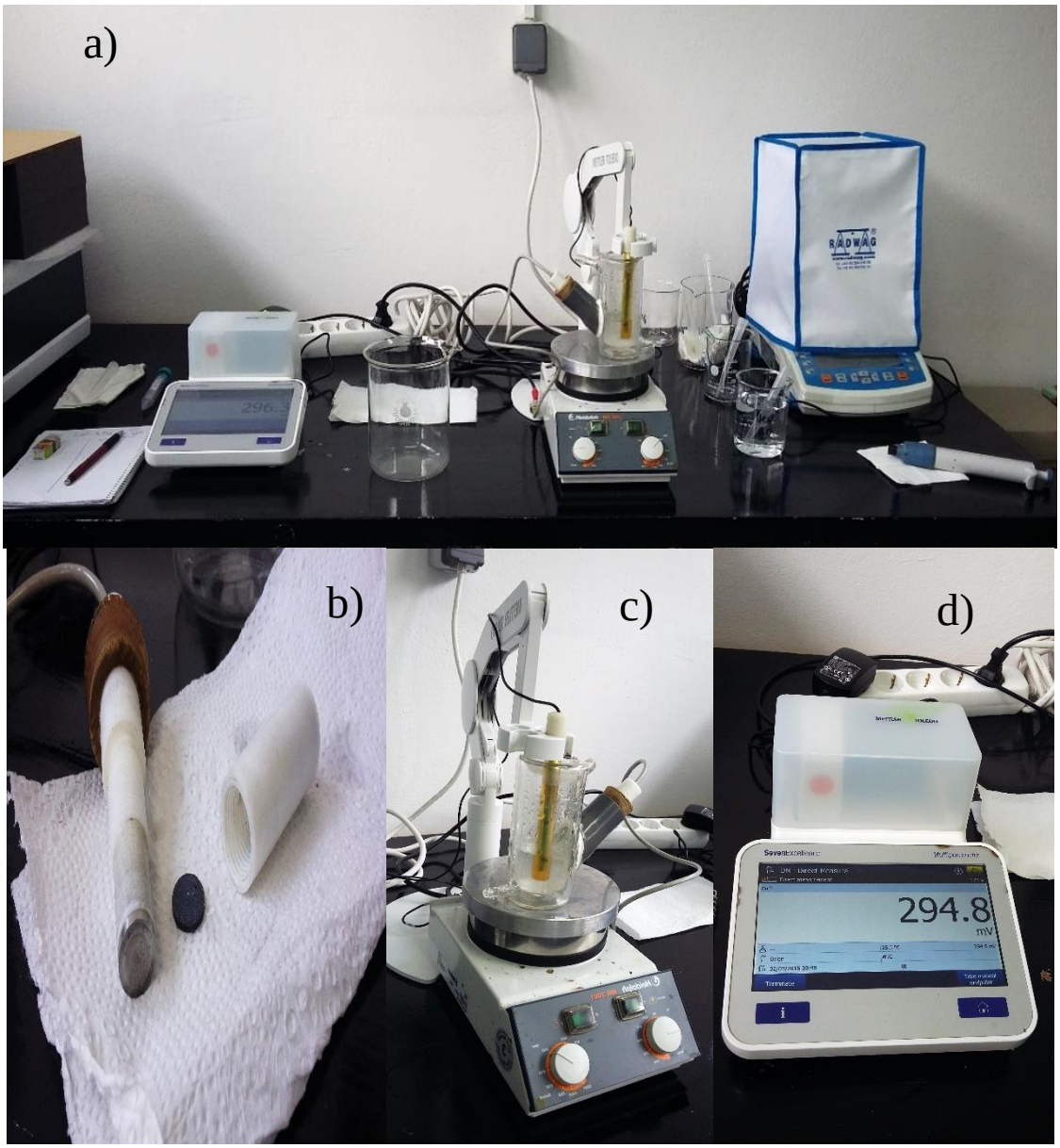
2.3.2 OTOPINA NATRIJEVOG KLORIDA

Za pripravu otopine natrijevog klorida, koncentracije 0,1 mol L^{-1} {c(NaCl) = 0,1 mol L^{-1}}, otopljeno je 0,58 g natrijevog klorida u deioniziranoj vodi na konačni volumen od 100 cm^3 .

2.4 ISPITIVANJE MEMBRANA

Indikatorska elektroda s homogenom membranom je radna elektroda koja se postavi u ćeliju s određenom pripravljenom otopinom. Ukoliko se ispituje razlika potencijala između referentne Ag/AgCl elektrode s dvostrukom stijenkom i radne elektrode na srebrove katione primjenjuje se otopina srebrova nitrata, odnosno otopina natrijevog klorida ako se mjeri razlika potencijala za kloridne ione. Mjerenje se radi dodatkom određenog volumena destilirane vode pomoću mikropipete u reakcijsku posudu, odnosno razrjeđivanjem ispitivane otopine može se odrediti osjetljivost i selektivnost radne elektrode na koncentraciju srebrovih i kloridnih iona. Cijelo vrijeme mjerenja sustav, u ćeliji ima temperaturu 20 ^oC, a pH je neutralan i nepromjenjen. Radna otopina u reakcijskoj posudi je miješana elektromagnetskom miješalicom s magnetnim štapićem izoliranim teflonom.

Tri homogene membrane pripravljene su prethodnim opisanim postupcima, te ispitane kao membrana za elektrode koje će se koristiti u potenciometrijskoj analizi srebrovih kationa, odnosno za kloridnih iona.



Slika 11. a) Aparatura za potenciometrijsko mjerenje b) indikatorska elektroda sa membranom c) referentna elektroda pridržavana dizalicom i uronjena u ćeliju sa magnetskom mješalicom d) pHmetar koji prikazuje izmjereni elektrodni potencijal.

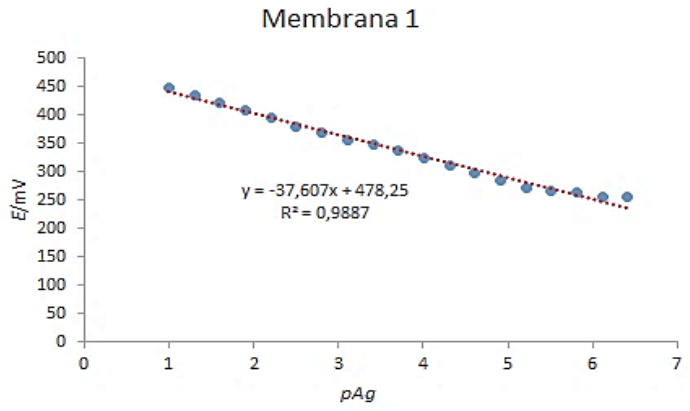
2.5 REZULTATI

2.5.1 PRVO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Ag^+ IONA

a) MEMBRANA 1 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 bez dodataka)

TABLICA 2. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
Koncentracija $[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	potencijal E/mV	Vrijeme odziva t/s
1,000E-01	1,00	447,7	189
5,000E-02	1,30	436,1	7
2,500E-02	1,60	423,4	69
1,250E-02	1,90	407,7	148
6,250E-03	2,20	394,6	198
3,125E-03	2,51	381,3	163
1,563E-03	2,81	369,3	197
7,813E-04	3,11	356,8	186
3,906E-04	3,41	348,5	7
1,953E-04	3,71	337,0	17
9,766E-05	4,01	323,5	9
4,883E-05	4,31	311,9	9
2,441E-05	4,61	297,5	13
1,221E-05	4,91	285,6	52
6,104E-06	5,21	273,2	33
3,052E-06	5,52	267,3	19
1,526E-06	5,82	262,9	34
7,629E-07	6,12	256,8	40
3,815E-07	6,42	255,2	67

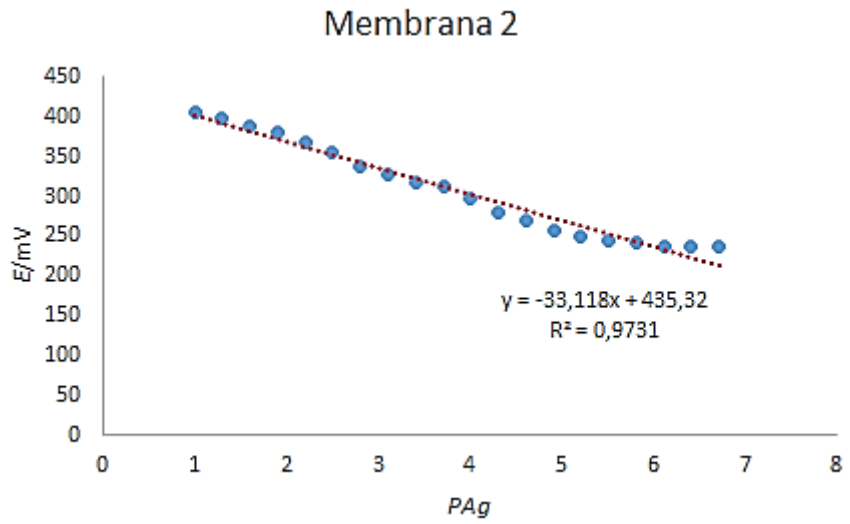


Slika 12. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1 o koncentraciji Ag^+ iona

b) MEMBRANA 2 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Ag(s))

TABLICA 3. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	406,3	401
5,000E-02	1,30	398,3	67
2,500E-02	1,60	388,7	101
1,250E-02	1,90	380,7	83
6,250E-03	2,20	367,5	7
3,125E-03	2,51	355,4	12
1,563E-03	2,81	339,0	19
7,813E-04	3,11	327,1	26
3,906E-04	3,41	317,1	24
1,953E-04	3,71	312,0	19
9,766E-05	4,01	297,0	18
4,883E-05	4,31	280,6	27
2,441E-05	4,61	270,7	62
1,221E-05	4,91	257,6	89
6,104E-06	5,21	250,9	147
3,052E-06	5,52	245,5	43
1,526E-06	5,82	242,7	27
7,629E-07	6,12	238,2	42
3,815E-07	6,42	237,9	69
1,907E-07	6,72	236,7	41

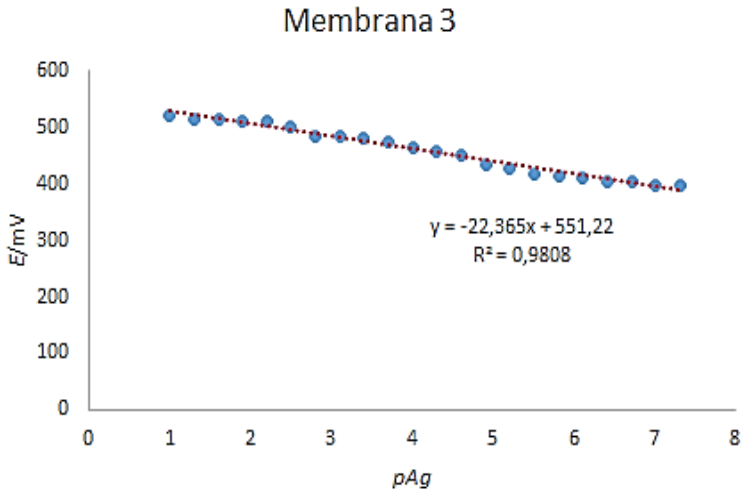


Slika 13. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2 o koncentraciji Ag^+ iona

c) MEMBRANA 3 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Cu(s))

TABLICA 4. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	PAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	521,8	290
5,000E-02	1,30	516,2	107
2,500E-02	1,60	513,7	63
1,250E-02	1,90	510,1	240
6,250E-03	2,20	511,4	32
3,125E-03	2,51	502,0	63
1,563E-03	2,81	484,9	193
7,813E-04	3,11	485,1	74
3,906E-04	3,41	481,3	173
1,953E-04	3,71	475,9	71
9,766E-05	4,01	463,0	70
4,883E-05	4,31	456,2	125
2,441E-05	4,61	451,3	120
1,221E-05	4,91	435,6	117
6,104E-06	5,21	426,4	141
3,052E-06	5,52	416,1	49
1,526E-06	5,82	413,8	157
7,629E-07	6,12	410,5	14
3,815E-07	6,42	405,2	19
1,907E-07	6,72	403,8	31
9,537E-08	7,02	399,1	104
4,768E-08	7,32	396,3	215



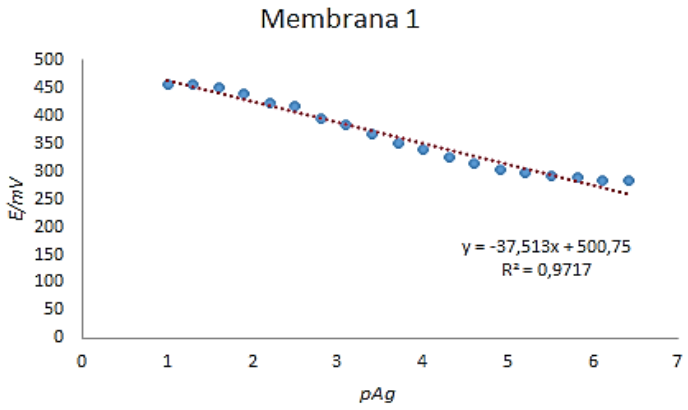
Slika 14. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3 o koncentraciji Ag+ iona

2.5.2 DRUGO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Ag+ IONA

a) MEMBRANA 1 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 bez dodataka)

TABLICA 5. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	457,4	135
5,000E-02	1,30	456,4	12
2,500E-02	1,60	451,2	195
1,250E-02	1,90	439,0	186
6,250E-03	2,20	424,3	345
3,125E-03	2,51	417,2	23
1,563E-03	2,81	395,0	303
7,813E-04	3,11	385,3	21
3,906E-04	3,41	366,2	299
1,953E-04	3,71	351,3	206
9,766E-05	4,01	338,6	23
4,883E-05	4,31	324,3	9
2,441E-05	4,61	313,8	36
1,221E-05	4,91	304,5	62
6,104E-06	5,21	296,4	33
3,052E-06	5,52	292,3	42
1,526E-06	5,82	288,4	24
7,629E-07	6,12	284,9	56
3,815E-07	6,42	283,9	17

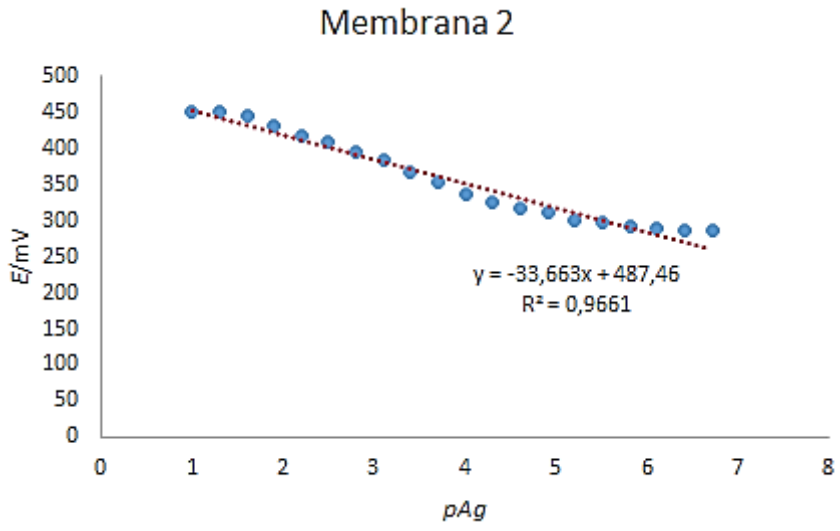


Slika 15. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1 o koncentraciji Ag+ iona

b) MEMBRANA 2 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Ag(s))

TABLICA 6. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	451,7	565
5,000E-02	1,30	451,4	121
2,500E-02	1,60	445,2	205
1,250E-02	1,90	432,5	237
6,250E-03	2,20	418,9	332
3,125E-03	2,51	408,6	276
1,563E-03	2,81	395,6	299
7,813E-04	3,11	383,2	317
3,906E-04	3,41	367,3	223
1,953E-04	3,71	352,7	187
9,766E-05	4,01	337,8	217
4,883E-05	4,31	324,9	7
2,441E-05	4,61	317,0	27
1,221E-05	4,91	310,6	31
6,104E-06	5,21	300,6	56
3,052E-06	5,52	298,2	40
1,526E-06	5,82	292,6	72
7,629E-07	6,12	289,8	31
3,815E-07	6,42	286,1	126
1,907E-07	6,72	285,9	25

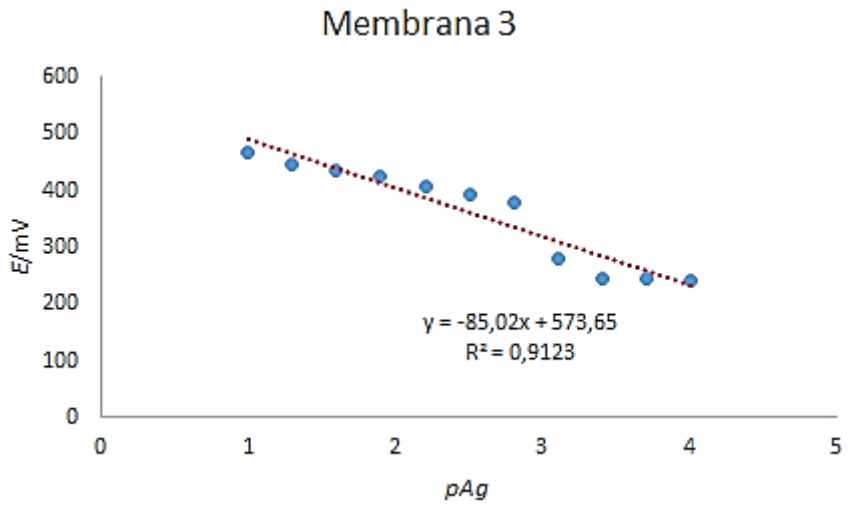


Slika 16. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2 o koncentraciji Ag+ iona

c) MEMBRANA 3 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Cu(s))

TABLICA 7. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	466,0	41
5,000E-02	1,30	447,8	28
2,500E-02	1,60	435,8	67
1,250E-02	1,90	424,2	71
6,250E-03	2,20	406,2	365
3,125E-03	2,51	393,3	65
1,563E-03	2,81	380,4	135
7,813E-04	3,11	281,5	142
3,906E-04	3,41	246,4	127
1,953E-04	3,71	243,2	214
9,766E-05	4,01	242,5	321



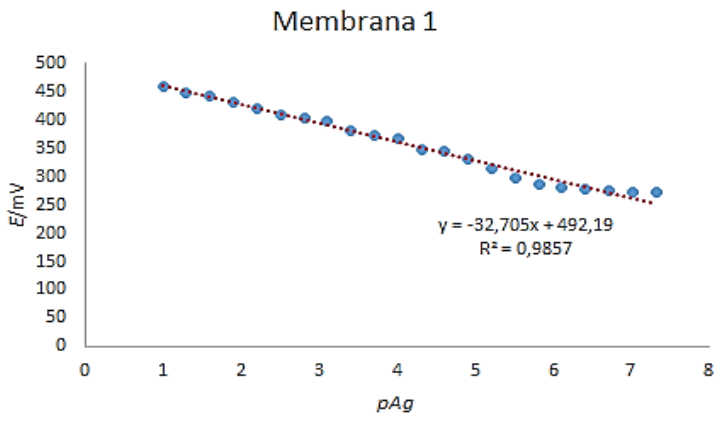
Slika 17. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3 o koncentraciji Ag+ iona

2.5.3 TREĆE MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Ag+ IONA

a) MEMBRANA 1 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 bez dodataka)

TABLICA 8. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	458,1	214
5,000E-02	1,30	448,0	45
2,500E-02	1,60	442,1	384
1,250E-02	1,90	431,1	180
6,250E-03	2,20	420,1	206
3,125E-03	2,51	409,8	212
1,563E-03	2,81	403,7	94
7,813E-04	3,11	398,7	41
3,906E-04	3,41	381,7	256
1,953E-04	3,71	373,4	76
9,766E-05	4,01	366,1	112
4,883E-05	4,31	346,7	218
2,441E-05	4,61	345,3	22
1,221E-05	4,91	331,6	226
6,104E-06	5,21	314,5	228
3,052E-06	5,52	298,9	53
1,526E-06	5,82	286,2	155
7,629E-07	6,12	281,3	144
3,815E-07	6,42	277,5	62
1,907E-07	6,72	274,8	44
9,537E-08	7,02	272,7	33
4,768E-08	7,32	272,1	30

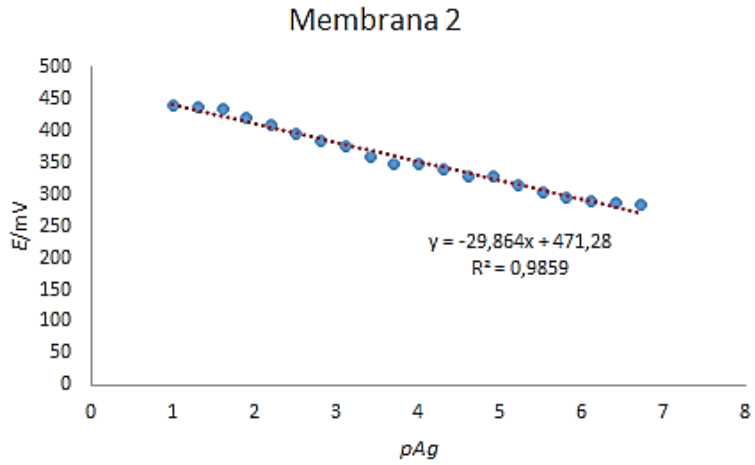


Slika 18. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1 o koncentraciji Ag+ iona

b) MEMBRANA 2 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Ag(s))

TABLICA 9. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	440,3	394
5,000E-02	1,30	438,2	54
2,500E-02	1,60	433,5	91
1,250E-02	1,90	421,2	168
6,250E-03	2,20	410,0	64
3,125E-03	2,51	395,7	155
1,563E-03	2,81	382,8	210
7,813E-04	3,11	374,9	111
3,906E-04	3,41	360,3	164
1,953E-04	3,71	347,3	119
9,766E-05	4,01	348,7	30
4,883E-05	4,31	340,4	113
2,441E-05	4,61	327,5	136
1,221E-05	4,91	327,4	93
6,104E-06	5,21	314,5	50
3,052E-06	5,52	304,3	83
1,526E-06	5,82	296,0	82
7,629E-07	6,12	288,1	79
3,815E-07	6,42	285,6	61
1,907E-07	6,72	283,6	124

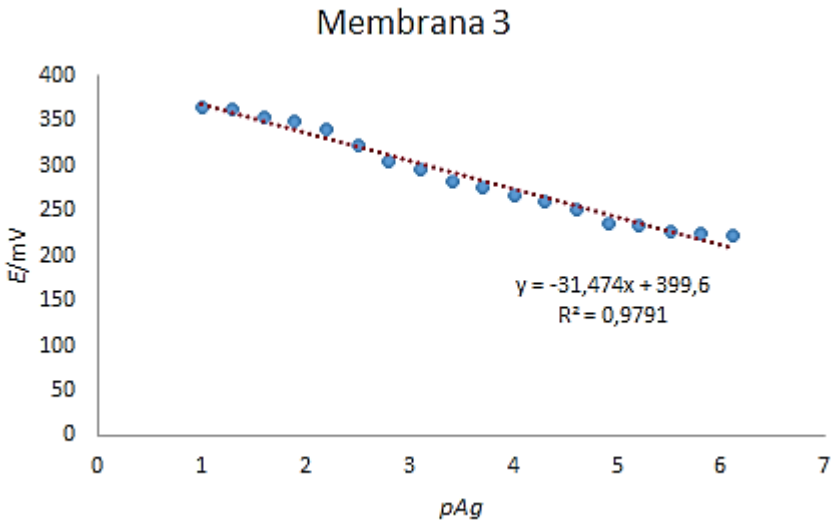


Slika 19. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2 o koncentraciji Ag+ iona

c) MEMBRANA 3 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Cu(s))

TABLICA 10. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	364,6	582
5,000E-02	1,30	362,7	538
2,500E-02	1,60	355,0	237
1,250E-02	1,90	349,9	101
6,250E-03	2,20	340,9	101
3,125E-03	2,51	321,9	227
1,563E-03	2,81	304,9	233
7,813E-04	3,11	295,2	147
3,906E-04	3,41	283,0	158
1,953E-04	3,71	275,9	39
9,766E-05	4,01	266,1	60
4,883E-05	4,31	260,4	41
2,441E-05	4,61	251,9	14
1,221E-05	4,91	236,8	48
6,104E-06	5,21	233,5	30
3,052E-06	5,52	227,9	119
1,526E-06	5,82	223,8	16
7,629E-07	6,12	222,2	63



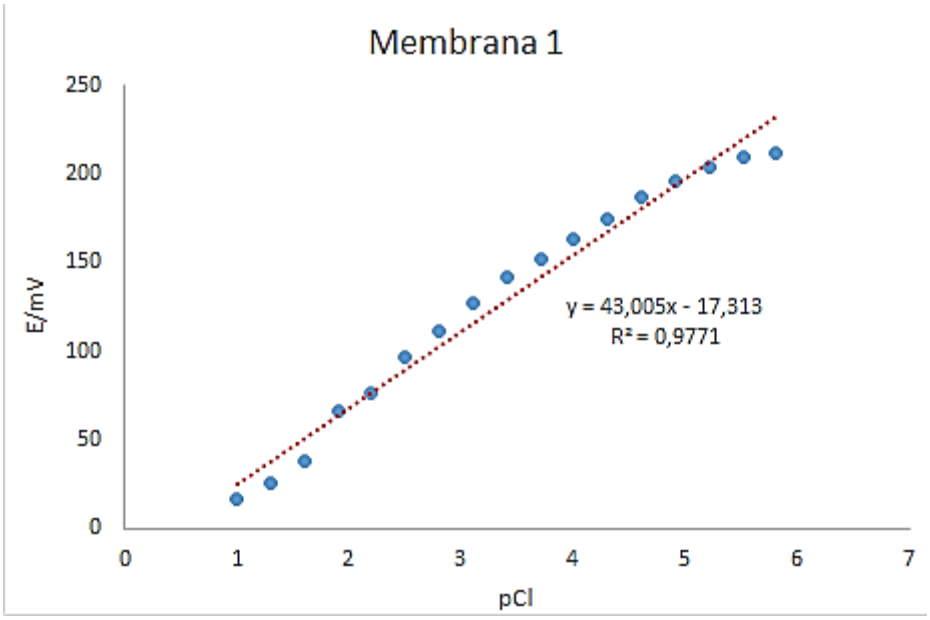
Slika 20. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3 o koncentraciji Ag+ iona

2.5.4 PRVO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Cl- IONA

a) MEMBRANA 1 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 bez dodataka)

TABLICA 11. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Cl^-]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	17,0	182
5,000E-02	1,30	25,9	19
2,500E-02	1,60	37,7	20
1,250E-02	1,90	66,8	333
6,250E-03	2,20	76,7	18
3,125E-03	2,51	97,1	320
1,563E-03	2,81	111,3	161
7,813E-04	3,11	127,6	192
3,906E-04	3,41	141,3	113
1,953E-04	3,71	151,6	72
9,766E-05	4,01	163,0	78
4,883E-05	4,31	174,2	77
2,441E-05	4,61	186,4	59
1,221E-05	4,91	195,6	67
6,104E-06	5,21	203,9	53
3,052E-06	5,52	209,9	51
1,526E-06	5,82	211,4	44

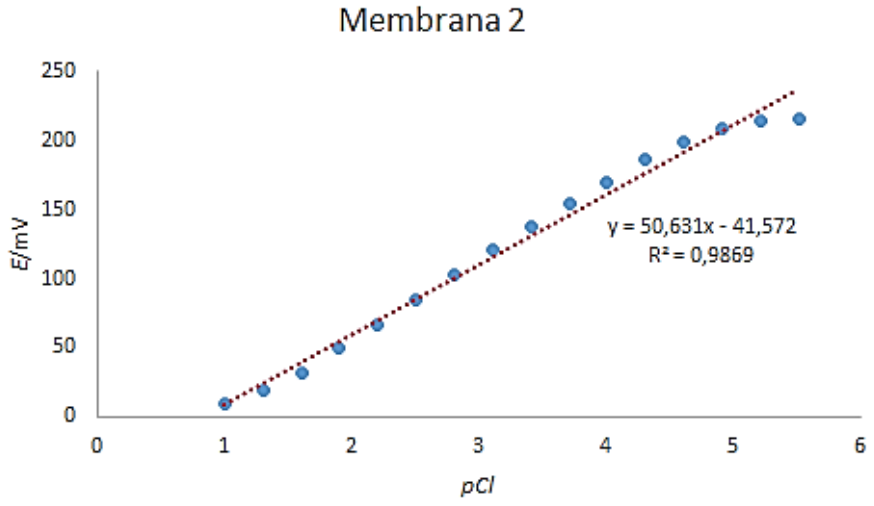


Slika 21. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1 o koncentraciji Cl^- iona

b) MEMBRANA 2 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Ag(s))

TABLICA 12. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Cl^-]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	9,0	142
5,000E-02	1,30	19,2	26
2,500E-02	1,60	32,2	26
1,250E-02	1,90	49,6	118
6,250E-03	2,20	66,8	137
3,125E-03	2,51	85,4	137
1,563E-03	2,81	103,5	185
7,813E-04	3,11	120,6	110
3,906E-04	3,41	137,7	89
1,953E-04	3,71	154,4	59
9,766E-05	4,01	170,4	94
4,883E-05	4,31	186,5	59
2,441E-05	4,61	199,6	56
1,221E-05	4,91	208,9	61
6,104E-06	5,21	214,6	35
3,052E-06	5,52	215,5	22

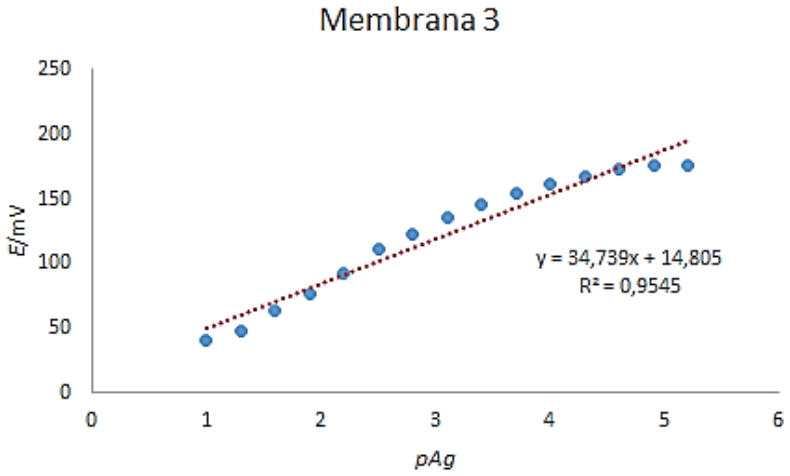


Slika 22. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2 o koncentraciji Cl^- iona

c) MEMBRANA 3 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Cu(s))

TABLICA 13. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Cl^-]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	41,0	268
5,000E-02	1,30	47,9	52
2,500E-02	1,60	63,8	133
1,250E-02	1,90	76,5	65
6,250E-03	2,20	92,1	109
3,125E-03	2,51	111,2	186
1,563E-03	2,81	122,8	81
7,813E-04	3,11	135,1	103
3,906E-04	3,41	145,3	50
1,953E-04	3,71	153,8	64
9,766E-05	4,01	161,0	56
4,883E-05	4,31	167,0	55
2,441E-05	4,61	172,5	39
1,221E-05	4,91	175,8	31
6,104E-06	5,21	175,4	32



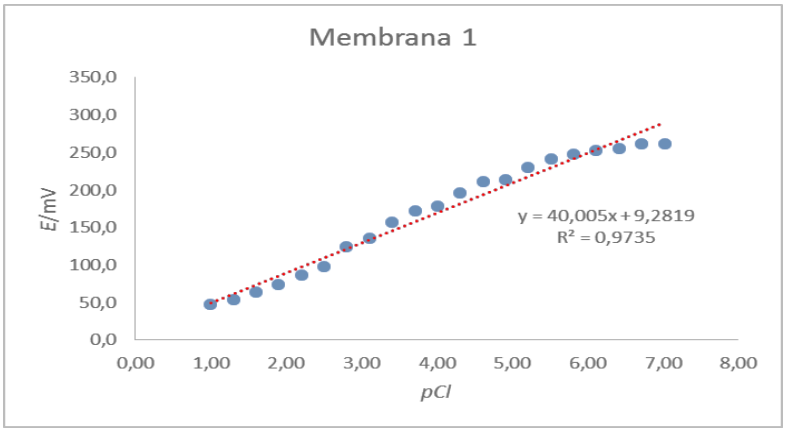
Slika 23. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3 o koncentraciji Cl^- iona

2.5.5 DRUGO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Cl- IONA

a) MEMBRANA 1 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 bez dodataka)

TABLICA 14. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Cl^-]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	47,2	249
5,000E-02	1,30	54,3	36
2,500E-02	1,60	63,7	22
1,250E-02	1,90	74,1	22
6,250E-03	2,20	86,9	22
3,125E-03	2,51	97,4	20
1,563E-03	2,81	124,6	440
7,813E-04	3,11	135,6	20
3,906E-04	3,41	157,2	467
1,953E-04	3,71	171,8	295
9,766E-05	4,01	178,7	17
4,883E-05	4,31	195,8	240
2,441E-05	4,61	211,5	228
1,221E-05	4,91	214,4	8
6,104E-06	5,21	229,8	202
3,052E-06	5,52	241,6	102
1,526E-06	5,82	247,9	87
7,629E-07	6,12	252,3	66
3,815E-07	6,42	255,7	35
1,907E-07	6,72	261,6	27
9,537E-08	7,02	261,9	62

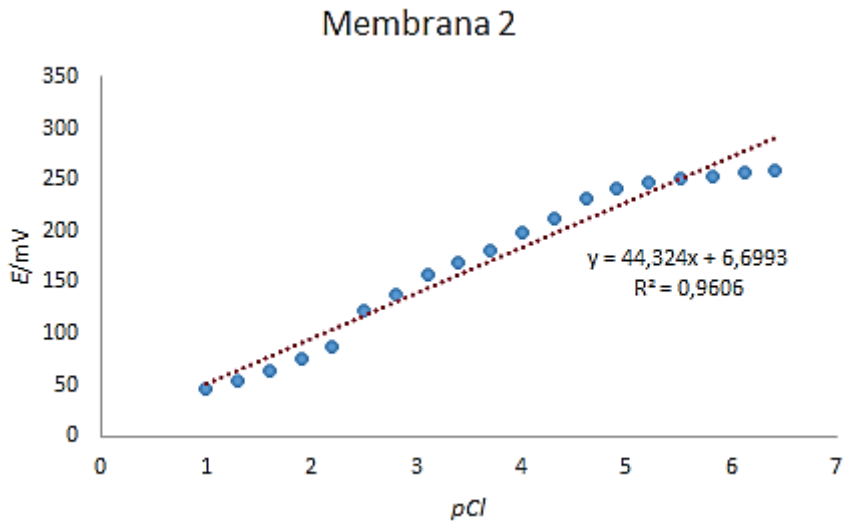


Slika 24. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1 o koncentraciji Cl^- iona

b) MEMBRANA 2 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Ag(s))

TABLICA 15. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	46,2	181
5,000E-02	1,30	53,4	19
2,500E-02	1,60	64,3	31
1,250E-02	1,90	75,9	27
6,250E-03	2,20	88,3	22
3,125E-03	2,51	122,1	465
1,563E-03	2,81	139,1	254
7,813E-04	3,11	158,2	310
3,906E-04	3,41	170,0	17
1,953E-04	3,71	181,6	10
9,766E-05	4,01	198,3	134
4,883E-05	4,31	213,1	18
2,441E-05	4,61	231,2	183
1,221E-05	4,91	241,9	102
6,104E-06	5,21	246,8	7
3,052E-06	5,52	251,4	7
1,526E-06	5,82	253,5	29
7,629E-07	6,12	257,2	24
3,815E-07	6,42	258,6	24

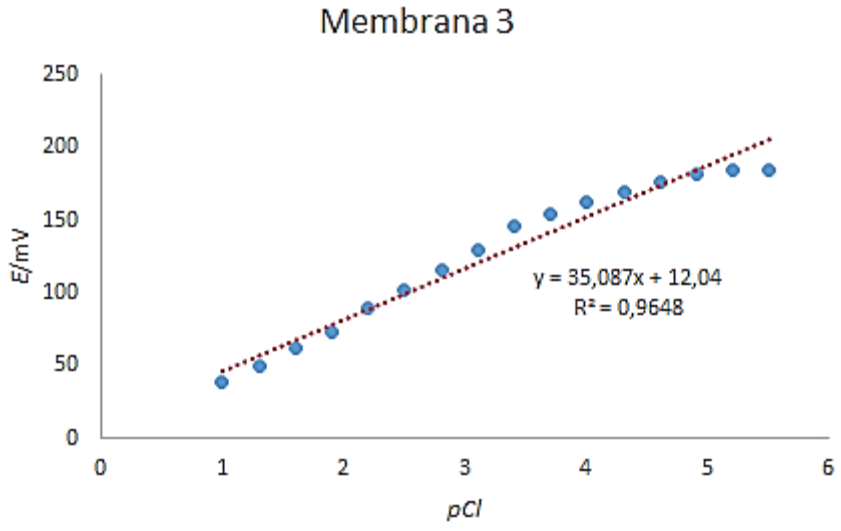


Slika 25. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2 o koncentraciji Cl^- iona

c) MEMBRANA 3 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Cu(s))

TABLICA 16. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Cl^-]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	39,2	24
5,000E-02	1,30	49,6	24
2,500E-02	1,60	61,6	16
1,250E-02	1,90	73,1	24
6,250E-03	2,20	90,0	142
3,125E-03	2,51	101,6	23
1,563E-03	2,81	116,0	21
7,813E-04	3,11	130,0	23
3,906E-04	3,41	146,1	171
1,953E-04	3,71	154,7	7
9,766E-05	4,01	162,6	41
4,883E-05	4,31	169,2	7
2,441E-05	4,61	176,8	78
1,221E-05	4,91	182,2	49
6,104E-06	5,21	184,2	28
3,052E-06	5,52	184,6	22



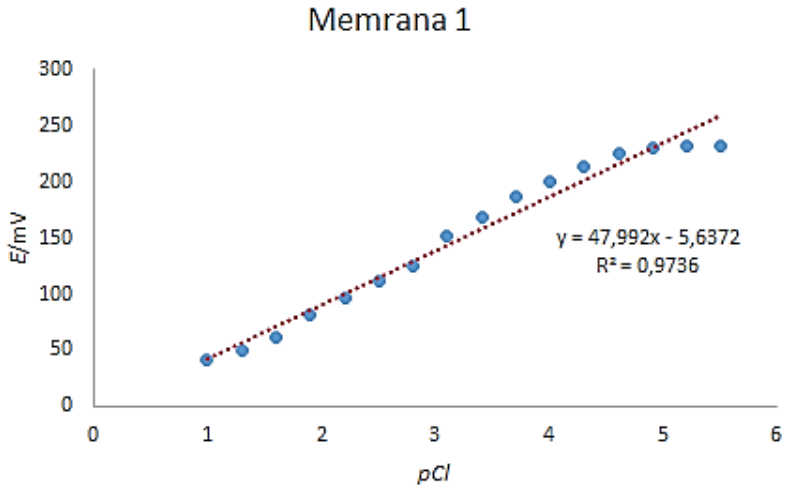
Slika 26. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3 o koncentraciji Cl^- iona

2.5.6 TREĆE MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Cl- IONA

a) MEMBRANA 1 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 bez dodataka)

TABLICA 17. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Cl^-]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	41,6	168
5,000E-02	1,30	50,4	47
2,500E-02	1,60	61,5	26
1,250E-02	1,90	82,2	277
6,250E-03	2,20	96,7	123
3,125E-03	2,51	111,6	56
1,563E-03	2,81	125,7	69
7,813E-04	3,11	152,5	376
3,906E-04	3,41	168,4	17
1,953E-04	3,71	186,7	213
9,766E-05	4,01	200,1	110
4,883E-05	4,31	214,5	109
2,441E-05	4,61	225,8	382
1,221E-05	4,91	229,8	56
6,104E-06	5,21	231,8	101
3,052E-06	5,52	232,0	14

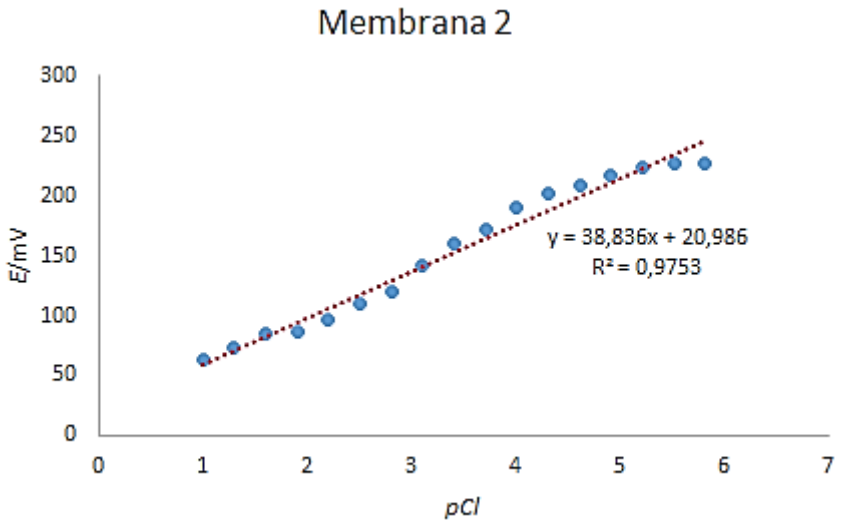


Slika 27 Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1 o koncentraciji Cl^- iona

b) MEMBRANA 2 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Ag(s))

TABLICA 18. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	63,9	389
5,000E-02	1,30	73,4	47
2,500E-02	1,60	84,8	42
1,250E-02	1,90	86,2	48
6,250E-03	2,20	96,3	22
3,125E-03	2,51	109,4	19
1,563E-03	2,81	120,6	25
7,813E-04	3,11	142,6	248
3,906E-04	3,41	160,6	203
1,953E-04	3,71	172,7	60
9,766E-05	4,01	189,8	41
4,883E-05	4,31	202,0	213
2,441E-05	4,61	208,7	50
1,221E-05	4,91	217,6	50
6,104E-06	5,21	224,4	54
3,052E-06	5,52	226,9	28
1,526E-06	5,82	227,0	22

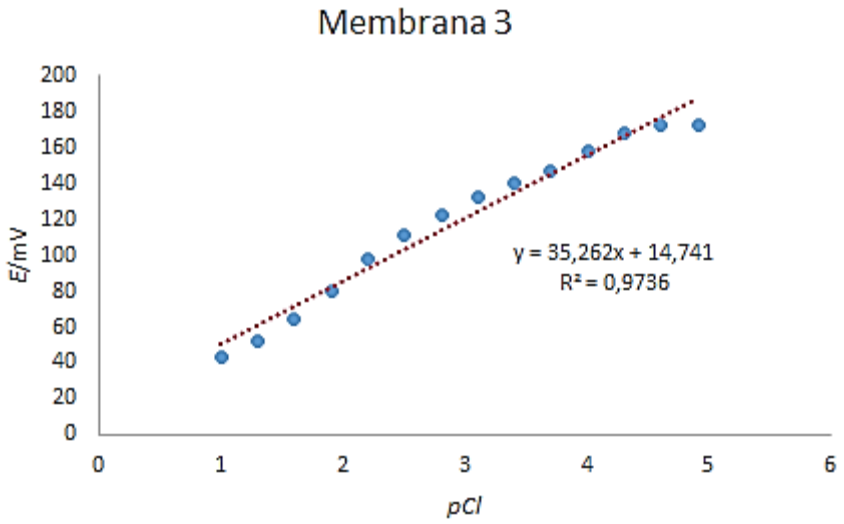


Slika 28. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 2 o koncentraciji Cl^- iona

c) MEMBRANA 3 (Ag_2S: AgCl: PTFE = 1:1:2 uz 10 mg Cu(s))

TABLICA 19. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

pH=7			
$[Ag^+]$/ mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
1,000E-01	1,00	43,7	74
5,000E-02	1,30	52,7	32
2,500E-02	1,60	64,2	18
1,250E-02	1,90	80,6	183
6,250E-03	2,20	97,5	245
3,125E-03	2,51	111,4	201
1,563E-03	2,81	123,0	107
7,813E-04	3,11	132,3	64
3,906E-04	3,41	140,8	17
1,953E-04	3,71	147,2	11
9,766E-05	4,01	158,4	15
4,883E-05	4,31	168,6	110
2,441E-05	4,61	172,7	65
1,221E-05	4,91	172,9	13



Slika 29. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 3 o koncentraciji Cl^- iona

3. RASPRAVA

3. RASPRAVA

Osnovna zadaća svakog analitičkog laboratorija jest dobivanje brzih, točnih i vjerodostojnih rezultata analize. Zbog ovog razloga se neprestano razvijaju nove analitičke metode koristeći dostupne tehnike, odnosno mijenjajući neke parametre postojećih metoda. Zato je važno opisati analitičke metode u onom obliku i opsegu kako bi se njenom primjenom dobili točni i pouzdani rezultati. Najbolji način izbjegavanja problema tijekom uporabe metode jest provođenje validacije analitičke metode. Premda se samom validacijom analitičke metode ne mogu predvidjeti svi problemi koji se mogu javiti tijekom primjene metode, postupci razvoja i validacije upućuju na one najčešće. Validacija se realizira kroz uspostavljanje ciljeva vezano za karakteristike izvođenja, dobivanje podataka o karakteristikama izvođenja, dokumentiranje validiranog postupka, zaključke o primjenjivosti metode za namijenjenu svrhu.

U ovom radu opisan je razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektorode i njihovo testiranje na odziv osnovnih iona, srebrovih i kloridnih iona. Ispitivanje odziva membrana pri pH = 7 utvrđeno je da membrane pokazuju slab odziv prema promjeni koncentracije osnovnih iona. Podrobniji odgovor što je uzrok ovomu bi se mogao dobiti koristeći različite spektroskopske tehnike kao što su pretražni elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomske sile (AFM), rendgenska difrakcija (XRD) i infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili pak provođenjem voltametrijskih pokusa koji bi poslužili za karakterizaciju reakcija koje se odvijaju na površini membrane. Nabrojane spektroskopske tehnike poslužile bi za kvantitativnu i kvalitativnu karakterizaciju površine membrane. Temeljem tih podataka moglo bi se utvrditi jesu li na površini membrane prisutne sve očekivane vrste (u ovom slučaju srebrovi, kloridni i sulfidni ioni) te u kolikoj količini. Ukoliko neke od vrsta nema u očekivanoj količini (mora biti po iznosu jednaka udjelu vrste u ukupnoj masi membrane), može se pretpostaviti da homogenizacija praha prije prešanja membrane nije ispravno provedena i nedostatak ili pak suvišak određene vrste utječe na loš odziv membrane.

S druge strane, ako se pretpostavi da je prah za membranu dobro homogeniziran, na odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. U ovom slučaju nije bilo za očekivati takav

slučaj jer srebrov hidroksid se taloži iznad pH = 10, a mjerenja su se provodila pri pH = 7, dok kloridi kao konjugirana baza jake kiseline neće protonirati. Također, tijekom ispitivanja nije dolazilo do promjene oksidacijskog stanja ni jednog od analita i nisu dodavani reagensi koji će sudjelovati u paralelnim reakcijama kompleksiranja ili taloženja.

Ipak, temeljem eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da pH = 7 nije prikladan za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje srebrovih i kloridnih iona i prijedlog je da se testiranja membrana provode pri nižim vrijednostima pH vodenih otopina.

4. ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenog rada mogu se donijeti zaključci:

a) Opisana potenciometrijska metoda ne prikazuje prihvatljiv odziv membrane na srebrove katione pri pH=7.
b) Opisana potenciometrijska metoda pokazuje bolji odziv na kloridne ione, negoli za srebrove katione, ali ipak otprilike 25 % je niži od teorijski očekivanog pri pH = 7
c) Ispitivanja treba nastaviti u smjeru nižih pH vrijednosti i mijenjajući sastav membrana.

LITERATURA

LITERATURA

1. S. Blumentritt, *Periodensystem der Elemente*, 6. izd., Blume-Verlag, Münster (Savezna Republika Njemačka) 2012.
2. T. Yin, Y. Liu, W. Qin, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (8) B91-B94 (2013)
3. Hrvatska enciklopedija (LZMK), Broj 10 (Hu-Km), str. 718.. Za izdavača: Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 2003.
4. https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektrokemija (20.08.2016).
5. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veli ina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010.
6. D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
7. A. Prkić, *Doktorska disertacija*, 2013.
8. D. Harvey, *Modern analytical chemistry*, *London*, 2000.
9. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis, 8th Edition*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
10. F. Scholtz (Editor), *Electroanalytical Methods*, 2nd Edition, Springer, Berlin, 2010.
11. http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (20.08.2016).
12. . M. Buzuk, *Doktorska disertacija*, 2010.
13. T. Alizadeha, M. Rashedi, Y. Hanifehpourcr, S. Woo Joo, *Electrochimica Acta*