Ispitivanje odziva membrane na bazi Ag2S:AgCl:PTFE=1:1:2 s udjelom nanočestica ZnO 0.2, 0.4, 0.6%

Jurišić, Andrea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:746006

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

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

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 S UDJELOM NANOČESTICA ZnO 0.2, 0.4, 0.6 %

ZAVRŠNI RAD

ANDREA JURIŠIĆ

Matični broj:1249

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 S UDJELOM NANOČESTICA ZnO 0.2, 0.4, 0.6 %

ZAVRŠNI RAD

ANDREA JURIŠIĆ

Mentor: doc.dr.sc Ante Prkić

Matični broj:1249

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

TESTING OF THE MEMBRANE RESPONES MADE OF Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 WITH ZnO NANOPARTICLES FRACTION OF 0.2, 0.4, 0.6 %

BACHELOR THESIS

ANDREA JURIŠIĆ

Mentor: Assistant Professor PhD Ante Prkić

Parent number: 1249

Split, September 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA:

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Preddiplomski studij kemijske tehnologije,smjer: Kemijsko inženjerstvo
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održane 29. studenoga 2017.
Mentor: doc.dr.sc. Ante Prkić
Pomoć pri izradi:Andrea Sedlar, dipl.ing.

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 S UDJELOM NANOČESTICA ZnO 0.2, 0.4, 0. 6 %

Andrea Jurišić, 1249

Sažetak:U cilju ovog rada ispituje se odziv ionsko-selektivne membrane na Ag^+ i Cl^- ione pri pH = 0, 1, 2. Mjerenja su ponovljena tri puta kako bi se dobile granice dokazivanja i granica određivanja Ag^+ i Cl^-iona. Za ispitivanje odziva i određene osjetljivosti na kloridne i srebrove ione korištena je potenciometrijska metoda koja se pokazala najučinkovitijom zbog svoje jednostavnosti, niske cijene i praktičnosti.

Ključne riječi:potenciometrija, kloridni ioni, srebrovi ioni, membranske ionsko-selektivne elektrode

Rad sadrži:36 stranice, 19 slika, 12 tablica, 0 priloga, 10 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:(27.rujan.2018.)

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

UniversityofSplit
Faculty of Chemistry and Technology Chemistry
Scientificarea: Naturac Sciences
Scientificfield: Chemistry

Thesis subject was approved in 3rd meeting of Faculty Council of Faculty of Chemisty and Technology, held on November 29th 2017.
Mentor: AssistantProfessor PhD Ante Prkić
Technical assistance: Andrea Sedlar, BSc Chem.

TESTING OF THE MEMBRANE RESPONES MADE OF Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 WITH ZnO NANOPARTICLES FRACTION OF 0.2, 0.4, 0.6 %

Andrea Jurišić, 1249

Summary: Purpose of this thesis is testing the response of ion-selective membranes on Ag^+ and Cl^-ions at pH=0, 1, 2. The measurements were repeated three times to obtain the limits of detection and determination limit of Ba^{2+} ions. The potenciometric method,which proved to be the most effective because of its simplicity, low cost and practicality, was used to test the response and specific sensitivity of Ag^+ and Cl^-.

Keywords:potentiometry, choride ions,silver ions,membraneion-selective electrode

Thesis contains: 36 pages, 19 figures, 12 tables, 0 supplements, 10 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:**(September 27th 2018.)**

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 na Kemijsko-tehnološkom fakultetu tijekom kolovoza 2018. pod direktnim nadzorom Andree Sedlar dipl. ing. i pod mentorstvom doc.dr.sc. Ante Prkića.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Testiranje membranskih ion-selektivnih elektrodana kloridne i srebrove ione, pri pH=0, 1, 2, zasebno, tijekom tri uzastopna mjerenja. Na osnovu izmjerenih potencijala konstruirani su grafovi odziva pojedine membrane.

SAŽETAK

U ovom radu rađena je priprema heterogenih membranskih elektoda i potenciometrijsko određivanje pri pH=0, 1, 2. Mjerenja su ponovljena tri puta za svaku membranu kako bi se dobile granice dokazivanja i granica određivanja Ag^+i Cl^- iona.

Membrane koje su se koristile za testiranje metodom slijednog razrjeđivanja tijekom završnog rada sljedećeg su sastava:

- Membrana 1: Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 i 0,2 mas.% nanočestica ZnO
- Membrana 2: Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 i 0,4 mas.% nanočestica ZnO
- Membrana 3: Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 i 0,6 mas.% nanočestica ZnO

Membrane su se ispitivale na odziv na ione u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopinu srebrovog nitrata za određvanje srebrovih iona i natrijevog klorida za određivanje kloridnih iona metodom slijednog razrjeđivanja. Za ispitivanje odziva i određivanja osjetljivostina kloridne i srebrove ione, provedena je potenciometrijska metoda kao često korištena zbog svoje jednostavnosti, niske cijene i praktičnosti.

SUMMARY

In this thesis the main goal was to prepare heterogenic membrane electrodes and potenciometric defining in pH=0, 1, 2. The measurements were repeated three times for each membrane to obtain the limits of detection and determination limit of Ag^+ and Cl^-ions.

The membranes that were used were made of:

- Membrane 1: Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 and 0, 22 mas.% nanoparticles ZnO
- Membrane 2: Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 and 0, 4 mas.% nanoparticles ZnO
- Membrane 3: Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2 and 0, 6 mas.% nanoparticles ZnO

Membrane electrodes are tested for response on primary ions in electrochemical cell by using silver nitrate to determine Ag^+ ions and sodium chloride to determine Cl^- ions using sequential dilution method. The potenciometric method, which proved to be the most effective because ofits simplicity, low cost and practicality, was used to test the response and specific sensitivity of Ag^+ and Cl^- ions.

SADRŽAJ

UVOD **1**

1.OPĆI DIO **2**

1.1 POTENCIOMETRIJA 3

1.1.1 INDIKATORSKE ELEKTRODE 4

1.1.2 METALNE (KOVINSKE) ELEKTODE 5

1.1.2.1 ELEKTRODE I.REDA 5

1.1.2.2 ELEKTRODE II.REDA 6

1.1.2.3 ELEKTRODE III.REDA 8

1.1.2.4 Inertne metalne elektrode 8

1.1.3 Membranske elektrode 8

1.1.3.1 Elektrode s kristalnom membranom 10

1.1.3.1.1 Homogene membrane 11

1.1.3.1.2 Heterogene membrane 11

1.1.3.2 Elektrode s nekristalnom membranom 11

1.1.3.2.1 Staklene elektrode 11

1.1.3.2.2 Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem) 12

1.1.4. Specijalne ionsko-selektivne elektrode 12

1.1.4.1 Elektrode za plinove 12

1.1.4.2 Biosenzori 12

1.1.5 Referentne elektrode 13

1.1.5.1 Standardna vodikova elektroda 13

1.1.5.2 Kalomelova elektroda 14

1.1.5.3 Elektroda srebro/srebrov klorid 15

2. EKSPERIMENTALNI DIO **17**

2.1 OPREMA I REAGENSI 18

2.2 Priprava otopina 18

2.2.1 Priprava srebrovog nitrata 18

2.2.2. Priprava natrijevog klorida 18

2.3 Priprava pufera: 19
2.4 Postupak rada 19
3. RASPRAVA 32
4. ZAKLJUČAK 35
5. LITERATURA 36

UVOD

Većina metoda je skupa, zahtijevaju predtretman uzorka, stručno osoblje, što poskupljuje cijeli proces analize. S druge strane, poteciometrijske metode su jednostavne za rukovanje, relativno jeftine, imaju široko mjerno područje, osjetljivost i pogodne za kontinuirano praćenje kemijskih vrsta. Potenciometri omogućavaju mjerenje razlike potencijala uz minimalan tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Unutar eletrokemijske ćelije nalaze se uronjene dvije elektrode od kojih je jedna indikatorska i jedna referenta elektroda. Analit se može mjeriti u širokom koncentracijskom području iznosi i do sedam redova veličine ovisno o analitu, selektivnost se može povećati promjenom reakcijskih uvjeta npr. pH otopine uzorka, dodatak komplesirajućeg sredstva i sl. S nekom od ovih kombinacija moguće je razviti potenciometrijsku metodu za određivanje različitih analita, odnosno u ovom radu srebrovih i kloridnih iona. Glavni nedostatak potenciometrijskih metoda u odnosu na ostale tehnike je značajno viša koncentracija dokazivanja tj. veća detekcijska granica te niža selektivnost.

1.OPĆI DIO

1.1 POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da zanemarivo utječe na stanje ravnoteže na elektrodama. Uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, potenciometrija omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te aktiviteta odnosno koncentracija i koeficijenata aktiviteta velikoga broja molekulskih vrsta u otopinama. Potenciometrijska mjerenja provodimo uz uporabu dviju elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Zato se potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja ne mijenja. Druga je elektroda indikatorska elektroda, njezin potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji.[2]

Kako se eksperimentalno ne mogu odrediti apsolutne vrijednosti pojedinačnih potencijala polučlanka, određuju se naponi članka. Elektrokemijski članak se sastoji od dva vodiča, koji se nazivaju elektrodama, uronjena u otopinu elektrolita. U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine da se spriječi njihovo miješanje, a elektricitet se iz jedne otopine u drugu provodi elektrolitnim mostom (elektrolitni most je vodljiva otopina).

Jedan jednostavni članak se može opisati na sljedeći način:

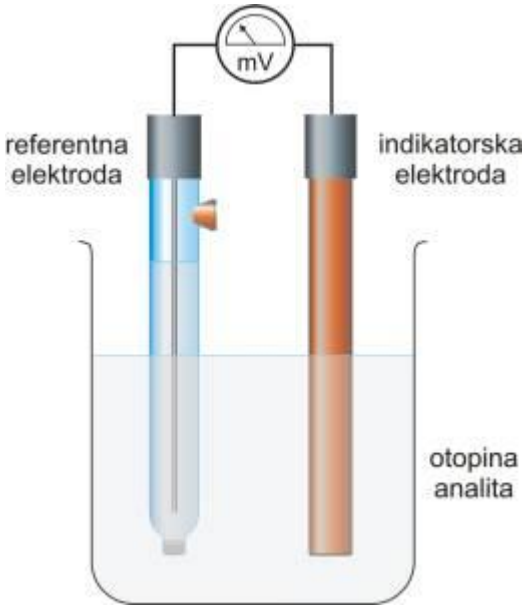
- referentna elektroda || elektrolitni most || otopina analita | indikatorska elektroda

Referenta elektroda ima točno poznat elektrodni potencijal (E_{ref}) koji ne ovisi o koncentraciji analita niti o koncentraciji drugih iona u otopini. Indikatorska elektroda razvija potencijal (E_{ind}) koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji daje visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Kontaktni potencijal (E_{kon}) nastaje na granici između dviju tekućina koje stvaraju elektrolitni most.

Napon članka može se prikazati jednadžbom:

$$E_{članka} = E_{ind} - E_{ref} + E_{kon.}$$

Pri izvođenju potenciometrijske analize potrebno je izmjeriti napon članka, korigirati ga za potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal te iz potencijala indikatorske elektrode izračunati koncentraciju analita.[3]



Slika1. Prikaz elektrokemijskog članka[3]

1.1.1 INDIKATORSKE ELEKTRODE

Idealna indikatorska elektroda daje brz i reproducibilan odziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita. Iako ne postoji indikatorska elektroda koja je potpuno selektivna, na tržištu je dostupno nekoliko vrlo selektivnih elektroda. Postoje dvije vrste indikatorskih elektroda: metalne i membranske.[4]

Kod metalnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina. [5]

1.1.2 METALNE (KOVINSKE) ELEKTODE

Metalne indikatorske elektrode mogu se razvrstati kao:

- elektrode I. reda
- elektrode II. reda
- elektrode III. reda.
- inertne metalne elektrode

Ponašanje metalne elektrode pri poteciometrijskom mjerenjima ovisi o stanju metalne površine. Prije upotrebe metalneelektrode treba uvijekočistiti. Kratkotrajno umakanje u dušičnu kiselinu i nakon toga temeljito ispiranje destiliranom vodom postupak koji se najčešće primjenjujeza čišćenje.[2]

1.1.2.1 ELEKTRODE I.REDA

Elektrode I. reda su čiste kovine koje su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Tako brzo uspostavljanje dinamičke ravnoteže između metala i njihovih iona u otopini pokazuju metalne elektrode poput cinka, bakra, bizmuta, srebra, kadmija, kositra, olova, talija i žive.

Primjerice, ravnoteža između kovine M i njezina kationa M^{n+} je

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

za koju se potencijal računa prema izrazu

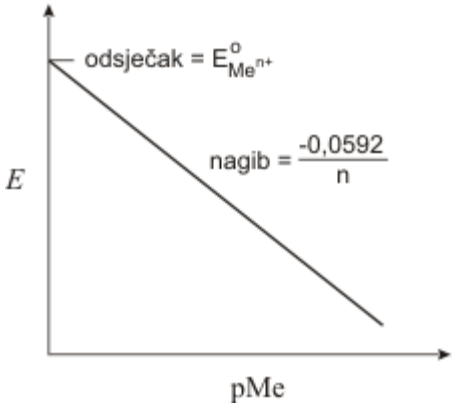
$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{M^{n+}} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E^{\circ}_{M^{n+}} + \frac{0{,}059}{n} \log a_{M^{n+}}$$

umjesto$a_{M^{n+}}$ u razrijeđenim otopinama može se uzeti koncentracija $[M^{n+}]$, pa se elektrodni potencijal može pisati

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{M^{n+}} - \frac{0{,}059}{n} \text{pM}$$

Iz jednadžbe može sezaključiti da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Kod nekih

kovina često nagib odstupa od idealnog što se može pripisati deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.[3]



Slika 2.Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I.reda

1.1.2.2 ELEKTRODE II.REDA

Elektrode drugog reda su metalne elektrode kojima je ravnotežni potencijal funkcija koncentracije aniona u otopini. Primjer su srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. U obiju je elektroda metal prekriven svojom teško topljivom soli i uronjen u otopinu koja sadrži isti anion kao i teško topljiva sol. Na taj način je koncentracija kationa metala, odnosno elektrodni potencijal, određen koncentracijom aniona preko produkta topljivosti teško topljive soli.[6]

Primjerice srebrena elektroda uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.

Elektrodna reakcija u tom slučaju je:

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

pri čemu je $E°_{AgCl}$ = 0.222 V. Aktivitet Ag^+jednak je:

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{sp}}{a_{Cl^-}}$$

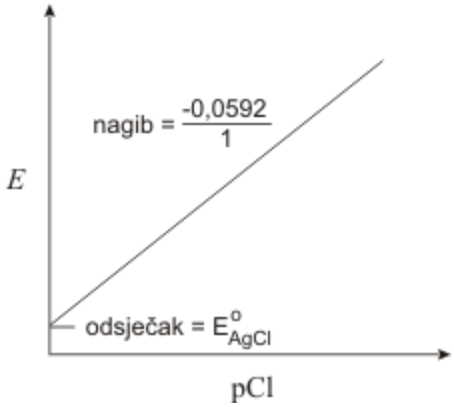
Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode može se prikazati:

$$E_{ind} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0,059 \log\frac{K_{sp}}{a_{Cl^-}}$$

odnosno

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{\text{AgCl}} - 0{,}059\ \log[\text{Cl}^-] = 0{,}222 + 0{,}059\text{pCl}$$

dakle u otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrna elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.[3]



Slika 3. Ovisnost koncentracijekloridnih iona o potencijalu elektrode II.reda

Živa služi kao indikatorska elektroda drugog reda za anion EDTA, (Y^{4-}).

Kada se mala količina HgY^{2-} doda otopini koja sadrži Y^{4-}, polureakcija se može prikazati:

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

pri čemu je $E(HgY^{2-}) = 0.21$ V. Potencijal elektrode može se izraziti:

$$E_{\text{ind}} = 0{,}21\ - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

Konstanta stabilnosti HgY^{2-} kompleksa je velika ($6{,}3\times10^{21}$) pa koncentracija kompleksa ostaje konstantna u širokom području koncentracija Y^{4-} te se Nernstova jednadžba može napisati

$$E_{\text{ind}} = K - \frac{0{,}059}{2}\log[\text{Y}^{4-}] = K - \frac{0{,}059}{2}\text{pY}$$

gdje je

$$K = 0{,}21 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

dakle živina elektroda se može koristiti kao elektroda drugog reda za praćenje titracije s EDTA.[3]

Elektrode I. i II. reda razvijaju potencijal kao redoks reakcije u kojem metalne elektrode prolaze promjenu oksidacijskog stanja. [6]

1.1.2.3 ELEKTRODE III.REDA

Elektrode trećeg reda jesu metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kationa metala od kojeg je elektroda. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona. Koncentracija zajedničkog aniona opet je u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa. Ove su elektrode vrlo trome i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostavit prije nego što se dobije stabilni potencijal.

Živina elektroda može poslužiti i kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) kationa koji s Y^{4-}anionom tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-}kompleksa.[3]

1.1.2.4 Inertne metalne elektrode

Inertne kovine (zlato, platina ili paladij) i ugljik pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru. Primjerice, potencijal platinske elektrode uronjene u otopinu koja sadrži cerijeve(III) i cerijeve(IV) katione je:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} \quad - 0{,}059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Dakle redoks elektrodama nazivamo one kovinske elektrode u kojima metal elektrode sam ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi samo kao nosač elektrona drugog redoks para. Njihov standardni elektrodni potencijal je jako pozitivan, uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini.[3]

1.1.3 Membranske elektrode

Selektivne membranske ionske elektrode imaju veliku primjenu u potenciometriji. Važno je istaknuti da se membranske elektrode bitno razlikuju od metalnih elektroda u izvedbi i načinu djelovanja. Metalne elektrode djeluju prijelazom elektrona površinom kojom se dodiruju elektroda i otopina. Membranske elektrode djeluju prijelazom iona s jedne strane membrane na drugu.[4]

Kod ovih elektroda potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne

u potenciometrijskoj ćeliji. Elektrokemijska ćelija sastoji se od dva galvanska polučlanka: ionsko selektivne elektrode (ISE) i referentne elektrode. Ovisno o izvedbi može biti ISE s čvrstofaznim kontaktom kada je membrana u direktnom kontaktu s vanjskim vodičem (npr. kod Ag_2S ISE) ili selektivna membrana može biti smještena između dvije vodene faze od kojih je u jednoj aktivitet ciljanog iona konstantan (unutarnja otopina), te je kontakt s vanjskim vodičem ostvaren preko unutarnje referentne elektrode. Često se membranske elektrode nazivaju joši ionsko-selektivne elektrode zbog njihove visoke selektivnosti. Također, nazivaju se još i p-ionelektrode, jer se njihov izlazni signal očitava kao p-funkcija, odnosno negativni logaritam aktiviteta dotičnog iona, odnosno kao pH, pCu, pAg i dr.

U većini membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. Posljedica je razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Da bi membrana mogla služiti kao osjetilo u materijalu same membrane moraju postojati pokretljivi nosioci električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu.[7] Pretpostavi li se da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno 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 otopine,a a_ir aktivitet iona na drugo 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-sustave iako je način uspostavljanja potencijala različit odnosno membrani potecijal nastaje zamjenom iona, dok na metalnoj elektrodi nastaje zbog redoks reakcije gdje sudjeluju elektroni.[2,8]

Iako se u osnovi ISE se mogu podijeliti u dvije osnovne grupe, ovisno o tome je li membrana tekuća ili kruta (čvrsta), ova se podjela, iako jednostavna, ne čini praktičnom jer ne daje uvid u sam sastav membrane, prirodu unutarnjeg kontakta i način prepoznavanja analita.[8]

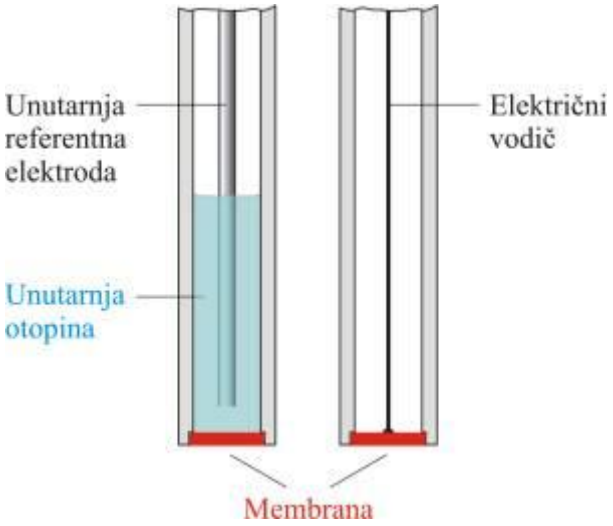
Membranske elektrode se s obzirom na sastav membrane dijele na:

- elektrode s kristalnom membranom mogu imat homogene i heterogene membrane,
- elektrode s nekristalnom membranom su staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem

1.1.3.1 Elektrode s kristalnom membranom

Ove elektrode mogu biti homogene i heterogene. Membrana im sadrži slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu.[8]

Membrane iz smjese PbS,CdS i CuS sa Ag_2S su selektivne za Pb^{2+},Cd^{2+} odnosno Cu^{2+}. Budući da su dvovalentni ioni u kristalima nepokretni, u ovim membranama struju provode srebrovi ioni čija je pristutnost nužna. Razvijena je i kristalična elektroda za određivanje fluoridnih iona. Membrana te elektrode sastoji se od dijela monokrista lalantanova flourida kojem je dodan europijev(II) fluorid radi poboljšanja vodljivosti. Membrana postavljena između referente i ispitivane otopine, pokazuje teorijski odziv na promjene aktiviteta fluoridnih iona u području 10^0 do 10^{-6}M. Ta je elektroda za nekoliko redova veličine selektivnija za fluoridne ione nego za druge uobičajene anione. Samo hidroksidni ioni unose ozbiljne smetnje, ali iznad pH = 8.[4]



Slika 4. Prikaz elektrode s kristalnom membranom[3]

1.1.3.1.1 Homogene membrane

Kod ove vrste membrana kristalna tvar je načinjena od jednog spoja ili iz homogene smjese spojeva (npr. Ag_2S , AgI/Ag_2S). E. Pungor i K. Toth[7] predložili su da se ovaj tip membrane stavi pod nazivnik taložnih ionsko-selektivnih elektroda, jer se njihovo elektrokemijsko ponašanje može objasniti pomoću ravnoteže na granici faza i konstante produkta topljivosti.[8] Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izrađena od Ag_2S selektivna za ione Ag^+, Cl^-, I^-, Hg_2^{2+} i druge ione koji tvore slabotopljive sulfide.[3]

1.1.3.1.2 Heterogene membrane

Kod ovih elektroda aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana). Heterogene membrane pripravljaju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom (ili drugim nosivim materijalom). Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za čije su mjerenje namijenjene.[3]

1.1.3.2 Elektrode s nekristalnom membranom

Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene specije kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. staklo, PVC).[6]

1.1.3.2.1 Staklene elektrode

Staklena elektroda je jedna od prvih membranskih elektroda. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodičnne kiseline stalnog pH, koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stjenki. Ionsko-selektivne membranske elektrode zasnovane na staklu u kojoj se potencijal razvija kao izmjena reakcija na površini membrane. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s nekom referentnom elektrodom rad i mjerenja elektromotorne sile članka. Shematski prikaz ovog članka je sljedeći:[6,3]

ZKE | $[H_3O^+]=a_1$ | staklena membrana | $[H_3O^+]=a_2$, $[Cl^-]$=1.0 M, AgCl(zas.) | Ag

1.1.3.2.2 Selektivne elektrode s tekućom membranom (elektrode s mobilnim prenosiocem)

Kod ove vrste elektroda razlika potencijala se uspostavlja na dodirnoj površini između ispitivane otopine i tekuće polimerne membrane. Membrana je hidrofobna, viskozna i sadrži mobilnu aktivnu komponentu, a obično je smještena između dvije vodene faze: uzorka i unutarnje otopine.[8]

1.1.4. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Ove membrane sadrže obično dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine. Dijelimo ih na elektrode za plinove i enzimske elektrode (biosenzori).[3]

1.1.4.1 Elektrode za plinove

Razvijen je niz membranskih elektroda koje reagiraju na koncentraciju otopljenih plinova. 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. Jednom kad plinoviti analit prolazi kroz membranu reagira s membranom čija koncentracija može se pratiti pomoću odgovarajuće ionsko-selektivne elekrode.[3,6]

1.1.4.2 Biosenzori

Biosenzori su podskupina kemijskih senzora gdje je element biološki aktivan materijal: enzim, antitijelo, biološka kemikalija, tkivo, stanica, organeli... Ipak, najčešće korišteni biološki aktivni elementi su enzimi i antitijela. Enzimi su velike molekule proteina koje kataliziraju kemijske reakcije. Njihova je zadaća pretvorba reaktanta A (analita) u neki od produkata B s time da enzim pri tome ostaje nepromijenjen.[9] Najčešći razred potenciometrijskih senzora su tzv. enzimske elektrode. u kojima je enzim zarobljen ili imobiliziran na površinu ionske selektivne elektrode. Reakcija analita s enzimom proizvodi proizvod čija koncentracija se prati pomoću ionsko selektivne elektrode. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka,nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva .[4] Prva takva elektroda bila je elektroda za mjerenje koncentracije uree.[6,9]

1.1.5 Referentne elektrode

Potenciometrijski elektrokemijskičlanci konstruirani su tako da je jedna od polučlanaka poznatog potencijala, a potencijal drugog članka se mjeri i pokazuje aktivitet analita. Dogovorno je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referetna elektroda uvijek anoda. Indikatorska elektroda raspolaže nekim svojstvima koja omogućavaju selektivno reagiranje na promjene u aktivnosti analita koji se mjeri. Za razliku od indikatorske referentna elektroda mora biti konstruirana tako da je sastav čvrst i njegov odgovor je stabilan tijekom vremena, uz promatrane promjene mjerenog potencijala uslijed samo promjena koncentracije analita.[10]

Osim toga, referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe, a pri prolazu malih struja mora zadržavati konstantan potencijal. Standardna vodikova elektroda je univerzalna referenta elektroda prema kojoj se iskazuje potencijal ostalih elektroda. Struja plina, potrebna za rad vodikove elektrode, ponekad može biti opasna, zbog mogućnosti izazivanja požara, a priprava i održavanje platinizirane površine su zahtjevni. Zato se standardna vodikova elektroda često zamjenjuje mnogo pogodnijim sekundarnim referentnim elektrodama. Potencijali sekundarnih elektroda u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi pomno su određeni kako bi se mogli prevesti u potencijal standardne vodikove elektrode.[4]

1.1.5.1 Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda je redoks elektroda koja predstavlja osnovne termodinamičke skale potencijala. Procijenjena vrijednost apsolutnog elektrodnog potencijala ove elektrode je 4,44±0,02 V pri25°C. Dogovorno je uzeto da potencijal redukcije vodika na standardnoj vodikovoj elektrodi ($E°$) iznosi 0,000 V na svim temperaturama. Osnovna polućelijska reakcija koja se odvija u SHE je:

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

Ova reakcija se događa na elektrodi od spužvaste platine, koja je uronjena u otopinukiseline u kojoj je aktivitet hidronijevih kationa jednak jedinici. Na elektrodu se dovodi plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Platinska elektroda je pogodna za upotrebu u standardnoj vodikovoj elektrodi zbog sljedećih faktora:

- inertnost (otpornost prema koroziji)
- mogućnost katalize redukcije vodikovog iona

- visoka gustoća struje izmjene za redukciju hidronijevih kationau odnosu na druge materijale
- odlična reproducibilnost potencijala (odstupanje manje od 10μV)

Za konstrukciju elektroda slične funkcije, mogu se, osim platine koristiti i drugi metali, kao što je paladijupaladij-vodikovoj elektrodi.[11]

Standardna vodikova elektroda

$$Pt/H_2(a=1)/H^+(a=1)$$

A potencijal se može prikazati

$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\text{H}_2}(\text{g})}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E_{\text{ind}} = E^\circ - \frac{0.0592}{2}\ln\frac{a_{\text{H}_2}(\text{g})}{a_{\text{H}^+}^2}$$

1.1.5.2 Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda se često upotrebljava kao referentna elektroda jer ima točno poznat potencijal koji znatno ovisi o temperaturi. Ova elektroda je jednostavnija za izradu i održavanje u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Sastoji se od krute paste živinog(I) klorida, Hg_2Cl_2, i tekuće elementarne žive pričvršćene na štapiću koja je uronjena u zasićenu otopinu kalijevog klorida.Potrebno je da otopina bude zasićena jer to omogućuje konstantnu ionsku jakost koja se kontrolira kalijevim kloridom te je potencijal niži i bliži standardnoj vodikovoj elektrodi. Ova zasićena otopina omogućuje razmjenu kloridnih iona. Elektrodna reakcija u polučlanku:

$$Hg_2Cl_2\,(s) + e^- \rightleftharpoons Hg\,(l) + Cl^-\,(aq)$$

Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) ima standardni potencijal 0.244V pri 25°C. Nedostatak ove elektrode je njen veliki temperaturni koeficijent što je potrebno uzeti u obzir ako tijekom mjerenja dolazi do većih promjena temperature.[3-10]

Kalomelova elektroda

$$Hg \,|\, Hg_2Cl_2(\text{zas.}),KCl(x)$$

Gdje je *x* koncentracija KCl u otopini.

A potencijal se može prikazati:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{\text{Hg(l)}} a^2_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}$$

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



Slika 5. Prikaz kalomelove elektrode[3]

1.1.5.3 Elektroda srebro/srebrov klorid

Ovaj sustav je istovjetan zasićenoj kalomelovoj elektrodi, a sastoji se od srebrene elektrode uronjene u otopinu zasićenu kalijevim i srebrovim kloridom.

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl(zas.),KCl(zas.)} \mid$$

može se prikazati sljedećom polureakcijom:

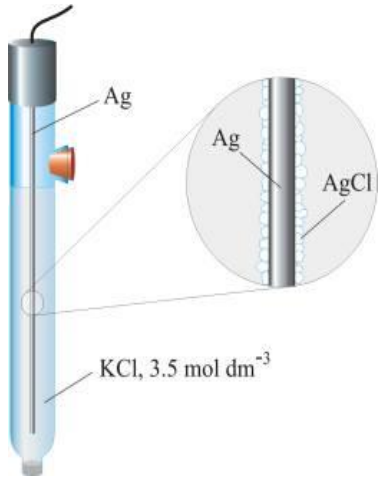
$$\text{AgCl(s)} + e^- \rightleftarrows \text{Ag (s)} + \text{Cl}^-$$

Na 25°C potencijal zasićene srebro/srebrov klorid elektrode prema standardnoj vodikovoj elektrodi iznosi 0.199V.[3-6]

Potencijal se može prikazati:

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

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



Slika 6. Prikaz srebro/srebrov klorid elektrode[3]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 OPREMA I REAGENSI

Pribor koji je korišten tijekom rada :

- Ionsko-selektivna elektroda kućne izrade
- Dvospojna referetna elektroda Orion 90-02, Orion, SAD
- Milivoltmetar SevenExcellence, Mettler Toledo, SAD
- Analitička vaga, Mettler Toledo, SAD
- Magnetska miješalica Berghoff, Njemačka
- Mikropipeta1-5 mL
- pH-metar, Metrohm, Njemačka

Kemikalije i otapala:

- natrijev klorid (NaCl)
- srebrov nitrat ($AgNO_3$)
- perklorna kiselina ($HClO_4$)

2.2 Priprava otopina

2.2.1 Priprava srebrovog nitrata

Masa srebrova nitrata izračunata je prema izrazu:

$$m = c * M * V = 0{,}1 \text{ mol dm}^{-3} * 169{,}87 \text{ g mol}^{-1} * 2{,}0 \text{ dm}^3 = 34{,}0 \text{ g}$$

Dobivena masa srebrovog nitrata prenesese u odmjenu tikvicu 2L i nadopuni do oznake destiliranom vodom. Nakon toga se provodi standardizacija Morhovom titracijom uz primarni standard NaCl. Provode se 2-3 uzastopne titracije uz indikator K_2CrO_4.

2.2.2. Priprava natrijevog klorida

Masa natrijevog klorida izračunata je prema izrazu:

$$m = c * M * V = 0{,}1 \text{ mol dm}^{-3} * 58{,}443 \text{ g mol}^{-1} * 1{,}0 \text{ dm}^3 = 5{,}84 \text{ g}$$

Izračunata masa natrijevog klorida izvagana je na analitičkoj vagi te potom razrijeđena odgovarajućim puferom u određenom volumenu.



Slika 7. Aparatura za potenciometrijsko mjerenje

2.3 Priprava pufera:

Volumen perklorne kiseline izračunat je prema izrazu :

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$V_1 = \frac{c_1 * V_2}{c_1} = \frac{0{,}1 \text{ mol dm}^{-3} * 1 \text{ dm}^3}{11{,}64 \text{ mol dm}^{-3}} = 0{,}008591 \text{ dm}^3 = 8{,}60 \text{ mL}$$

Izračunati volumen perklorne kiseline prebačen je u odmjernu tikvicu od 1000 ml i nadopunjen destiliranom vodom do oznake

2.4 Postupak rada

Isprešana membrana stavljena je u tijelo elektrode. Prilikom mjerenja korištena je ionsko–selektivna elektroda s kristalnom heterogenom membranom. Mikropipetom se otpipetira 50 mL zadane otopine, zatim se spoje elektrode i uključimagnetska mješalica. Da bi se dobila krivulja umjeravanja, potencijal se mora ustaliti. Nakon toga se vrši testiranje na kloridne i srebrove ione .

Ispitane su tri membrane :

- Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2i 0,2 mas% ZnO
- Ag_2S:AgCl:PTFE=1:1:2i 0,4 mas% ZnO
- Ag_2S:AgCl:PTFE=1:!:2 i 0,6 mas% ZnO

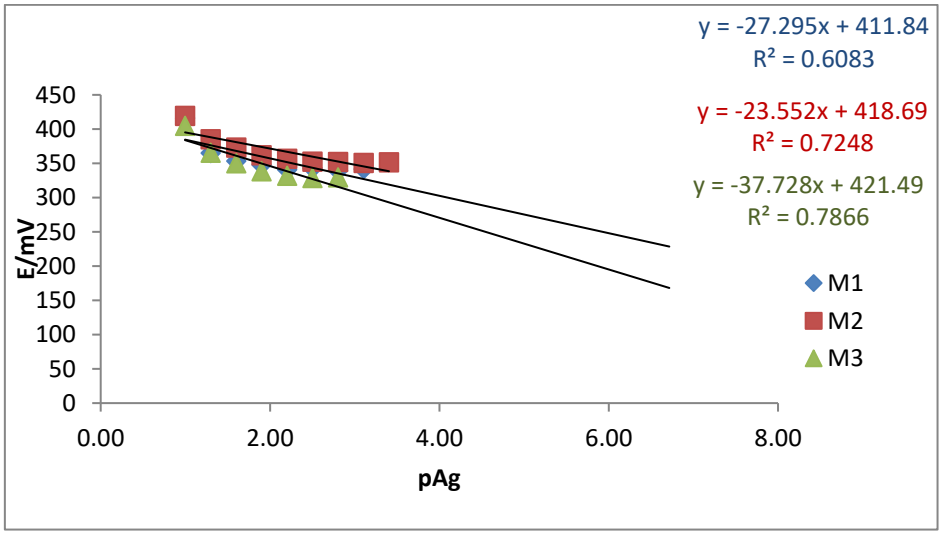
Metodom slijednog razrjeđivanja uzima se 25 mL otopine u kojoj se vršilo mjerenje te dodaje 25 mL pufera, pH=0, 1, 2. Mjerenja su ponovljena dva puta. Razrjeđenja i mjerenja su provedena sve dok se potencijali nisu ustalili, odnosno dok se vrijednosti između 2 koncentracije nisu razlikovale za jedan do dva mV .

2.5 REZULTATI

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =0**

Tablica 1. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na srebrove ione

$[Ag^+]$/mol dm^{-3}	pAg	membrana 1	membrana 2	membrana 3
0, 10076	1,00	416, 1	419	404, 8
0, 05038	1,30	365, 2	385, 2	365, 6
0, 02519	1, 60	353, 3	373	350
0, 012595	1,90	347, 8	361, 6	338, 5
0, 006298	2, 20	340, 9	356, 6	331, 6
0, 003149	2, 50	343, 1	352, 3	328, 6
0, 001574	2, 80	339, 1	351, 9	329, 6
0, 000787	3, 10	341, 5	350, 7	/
0, 000394	3,40	/	351, 4	/
0, 000197	3,71	/	352	/

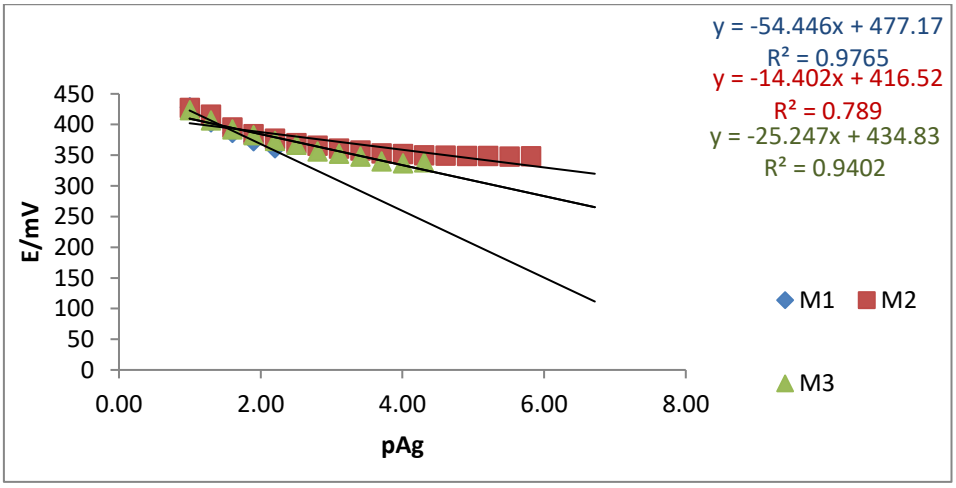


Slika 8. Prikaz testiranja odziva elektrode na srebrove ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =1**

Tablica 2. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na srebrove ione

$[Ag^+]$, mol dm^{-3}	pAg	membrana 1	membrana 2	membrana 3
0, 10076	1, 00	427, 7	426, 6	423
0, 05038	1, 30	403, 1	416	406, 3
0, 02519	1, 60	386, 2	394, 8	391, 1
0, 012595	1, 90	372, 6	384, 1	382, 6
0, 00698	2, 20	361	376, 6	373, 1
0, 003149	2, 50	/	369, 3	366, 8
0, 001574	2, 80	/	365, 3	356
0, 000787	3, 10	/	360, 8	352, 2
0, 000394	3, 40	/	357, 6	347, 6
0, 000197	3, 71	/	352, 9	339, 7
$9, 85\times10^{-5}$	4, 01	/	351, 7	336, 8
$4, 925\times10^{-5}$	4, 31	/	349, 8	338, 2
$2, 463\times10^{-5}$	4, 61	/	349	/
$1, 231\times10^{-5}$	4, 91	/	348, 7	/
$6, 156\times10^{-6}$	5, 21	/	348, 5	/
$3, 078\times10^{-6}$	5, 51	/	347, 5	/
$1, 539\times10^{-6}$	5, 81	/	347, 8	/

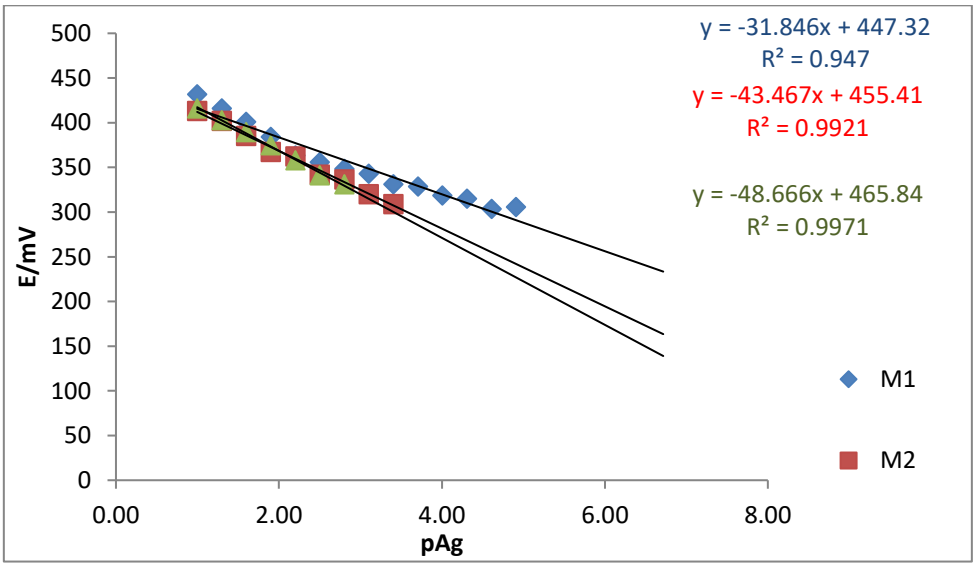


Slika 9. Prikaz testiranja odziva elektrode na srebrove ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =2**

Tablica 3. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na srebrove ione

$[Ag^+]$, mol dm^{-3}	pAg	membrana 1	membrana 2	membrana 3
0, 10076	1	431, 8	413	416, 2
0, 05038	1,30	416, 1	402, 2	402, 9
0, 02519	1,60	401	385, 3	389, 4
0, 012595	1, 90	384, 1	367, 47	374, 9
0, 00698	2, 20	363, 2	362, 2	358, 1
0, 003149	2, 50	355, 7	341, 9	341, 1
0, 001574	2, 80	348, 4	336, 6	331, 1
0, 000787	3, 10	342, 8	320	/
0, 000394	3, 40	331, 3	309, 1	/
0, 0000197	3, 71	328, 5	/	/
$9, 85\times10^{-5}$	4, 01	318, 5	/	/
$4, 925\times10^{-5}$	4, 31	314, 9	/	/
$2, 463\times10^{-5}$	4,61	303, 6	/	/
$1, 231\times10^{-6}$	4, 91	305, 6	/	/

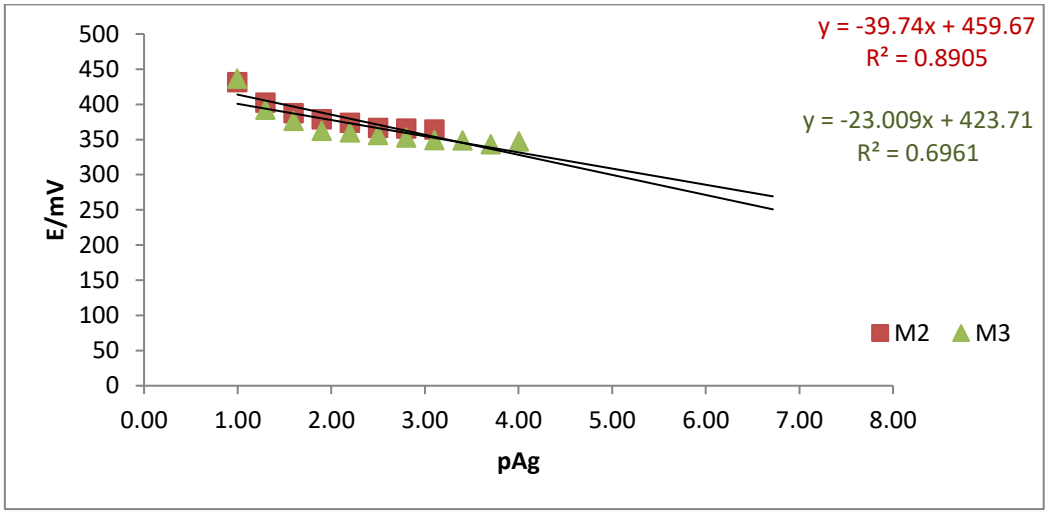


Slika 10 . Prikaz testiranja odziva elektrode na srebrove katione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =0 (ponovljeno)**

Tablica 4. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na srebrove ione

$[Ag^+]$, mol dm^{-3}	pAg	membrana 1	membrana 2	membrana 3
0, 10076	1, 00	/	431, 5	436, 9
0, 05038	1, 30	/	402, ,5	392, 7
0, 02519	1, 60	/	387, 4	376, 5
0, 012595	1, 90	/	379, 1	362, 7
0, 00698	2, 20	/	373, 7	360, 3
0, 003149	2, 50	/	366, 7	356, 5
0, 001574	2, 80	/	365, 6	353, 1
0, 000787	3, 10	/	364, 4	349, 4
0, 000394	3, 40	/	/	348, 7
0, 000197	3, 71	/	/	343, 4
$9,85\times10^{-5}$	4, 01	/	/	347, 4

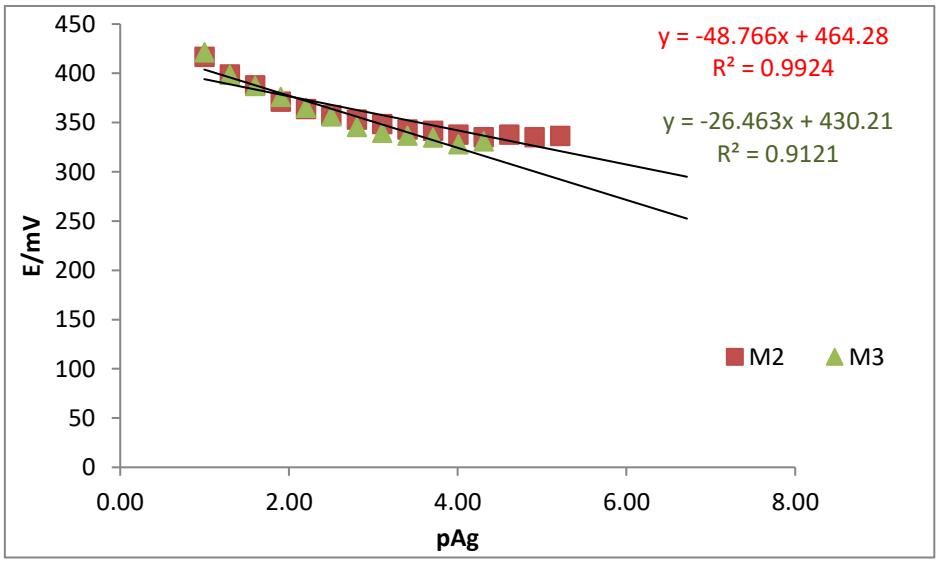


Slika 11. Prikaz testiranja odziva elektrode na srebrove ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =1 (ponovljeno)**

Tablica 5. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na srebrovekatione

$[Ag^+]$, mol dm^{-3}	pAg	membrana 1	membrana 2	membrana 3
0, 10076	1, 00	/	416, 6	421, 4
0, 5038	1, 30	/	398, 8	398, 6
0, 02519	1, 60	/	387, 9	387, 1
0, 012595	1, 90	/	371, 3	376, 1
0, 006298	2, 20	/	363, 8	364, 9
0, 003149	2,50	/	357, 6	356, 4
0, 001574	2, 80	/	353	345, 4
0, 000787	3, 10	/	348, 4	339, 7
0, 000394	3, 40	/	342, 8	336, 6
0, 000197	3, 71	/	341, 6	334, 9
$9,85\times10^{-5}$	4, 01	/	337, 6	328, 1
$4,925\times10^{-5}$	4, 31	/	335, 1	331
$2,463\times10^{-5}$	4, 61	/	337, 6	/
$1,231\times10^{-6}$	4, 91	/	335,1	/
$6,155\times10^{-7}$	5, 21	/	336, 5	/

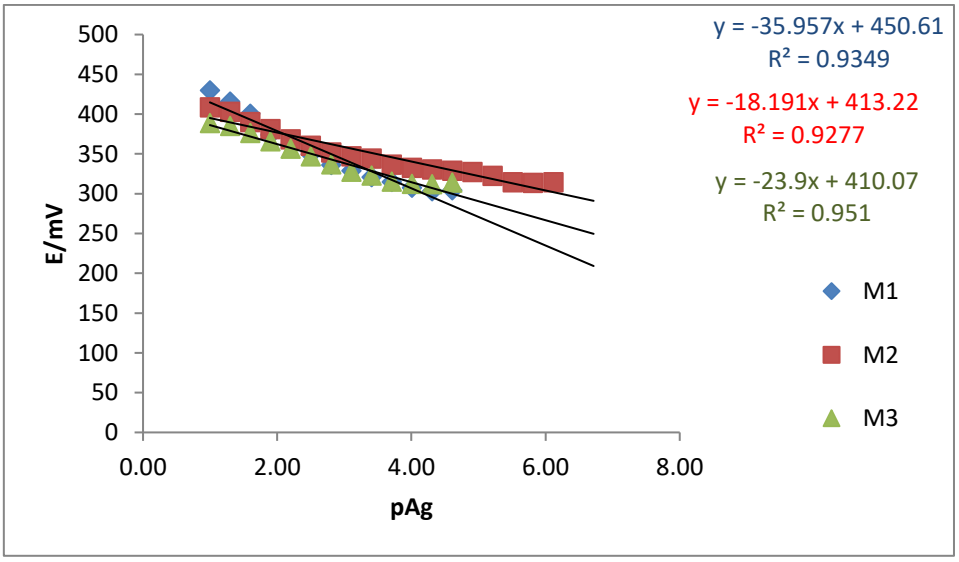


Slika 12. Prikaz testiranja odziva elektrode na srebrove ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =2 (ponovljeno)**

Tablica 6. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na srebrove ione

$[Ag^+]$, mol dm^{-3}	pAg	membrana 1	membrana 2	membrana3
0, 10076	1, 00	430	408, 5	388, 7
0, 5038	1, 30	415, 6	402, 9	385, 3
0, 02519	1, 60	400, 6	389, 8	376, 3
0, 012595	1, 90	373, 8	381	365, 7
0, 006298	2, 20	362, 6	368, 4	356, 5
0, 003149	2,50	349, 5	360, 1	347
0, 001574	2, 80	336, 2	351, 8	336, 7
0, 000787	3, 10	328, 9	346, 8	327, 8
0, 000394	3, 40	320, 9	344, 1	322, 7
0, 000197	3, 71	314, 6	336, 4	315, 1
$9, 85\times10^{-5}$	4, 01	307, 4	332, 3	312, 4
$4, 925\times10^{-5}$	4, 31	303, 2	330, 4	311, 9
$2, 463\times10^{-5}$	4, 61	304, 4	328, 8	314
$1, 231\times10^{-6}$	4, 91	/	327, 1	/
$6, 155\times10^{-7}$	5, 21	/	322, 6	/
$3, 0775\times10^{-7}$	5, 51	/	314, 5	/
$1, 539\times10^{-7}$	5, 81	/	313, 7	/
$7, 694\times10^{-8}$	6, 11	/	314, 5	/

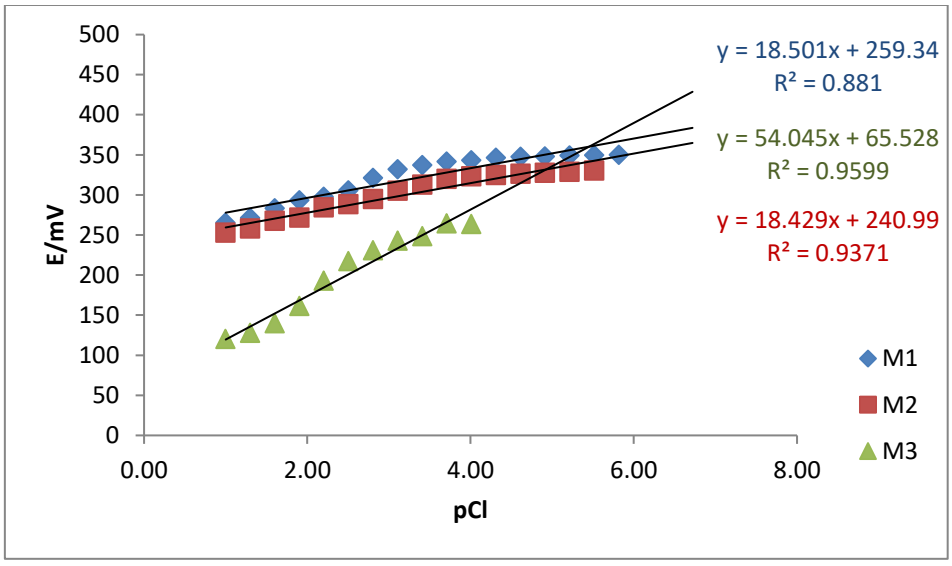


Slika 13. Prikaz testiranja odziva elektrode na srebrove ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =0**

Tablica 7. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na kloridne ione

$[Cl^-]$, mol dm^{-3}	pCl	membrana 1	membrana 2	membrana 3
0, 1	1, 00	265, 2	253	120, 3
0, 05	1, 30	271, 2	257, 9	127, 8
0, 025	1, 60	283	267, 8	140
0, 0125	1, 90	293	267, 8	161, 4
0, 0625	2, 20	297, 6	271, 4	193, 1
0, 003125	2, 51	305, 3	284, 2	217, 3
0, 001563	2, 81	321, 2	288, 4	230, 8
0, 000781	3, 11	331, 9	294, 9	242, 7
0, 000391	3, 41	337, 1	305, 2	246, 6
00, 000195	3, 71	341, 6	312, 9	264, 3
$9,75\times10^{-5}$	4, 01	343	319, 9	263, 8
$4,875\times10^{-5}$	4, 31	346, 3	323, 3	/
$2,4375\times10^{-5}$	4, 61	347, 5	327, 4	/
$1,2188\times10^{-5}$	4, 91	348	328, 8	/
$6,009375\times10^{-6}$	5, 21	348, 9	330, 3	/
$3,046875\times10^{-6}$	5, 52	349, 6	/	/
$1,5234\times10^{-6}$	5, 82	350	/	/

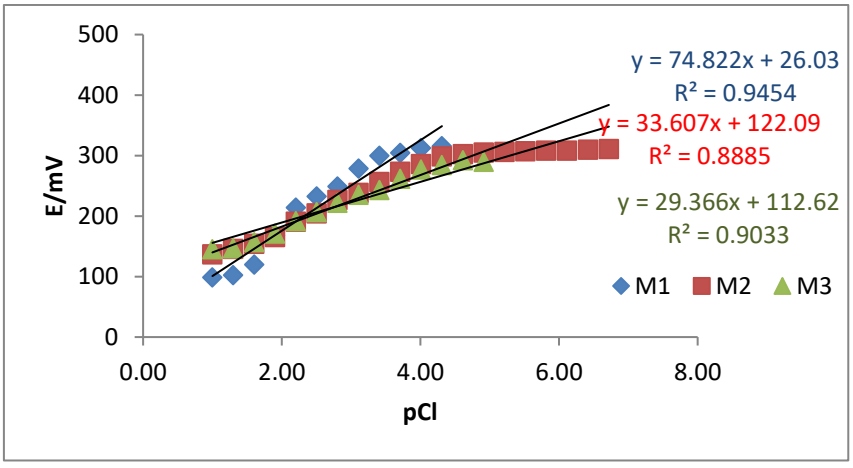


Slika 14. Prikaz testiranja odziva elektrode na kloridne ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =1**

Tablica 8. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na kloridne ione

$[Cl^-]$, mol dm^{-3}	pCl	Membrana 1	Membrana 2	Membrana 3
0, 1	1, 00	98, 7	136, 9	145, 4
0, 05	1, 30	102, 7	145, 9	147
0, 025	1, 60	120	154, 4	157, 1
0, 0125	1, 90	168	165, 7	171, 5
0, 0625	2, 20	214, 1	190, 9	192
0, 003125	2, 51	232, 4	206, 6	206, 7
0, 001563	2, 81	248, 9	226, 6	222
0, 000781	3, 11	278, 7	238, 3	235, 5
0, 000391	3, 41	300, 1	256, 7	243, 3
00, 000195	3, 71	304, 8	273, 2	261, 9
$9,75\times10^{-5}$	4, 01	312, 5	285	277
$4,875\times10^{-5}$	4, 31	309	302, 6	284, 5
$2,4375\times10^{-5}$	4, 61	/	305, 2	292, 2
$1,2188\times10^{-5}$	4, 91	/	306, 3	290
$6,009375\times10^{-6}$	5, 21	/	307, 3	/
$3,046875\times10^{-6}$	5, 52	/	308, 2	/
$1,5234\times10^{-6}$	5, 82	/	308, 4	/
$7,617\times10^{-7}$	6, 12	/	309, 7	/
$3,809\times10^{-7}$	6, 42	/	310, 7	/
$1,904\times10^{-7}$	6, 72	/	314	/
$9,521\times10^{-8}$	7, 02	/	314, 1	/
$4,7606\times10^{-8}$	7, 32	/	314, 7	/
$2,3803\times10^{-8}$	7, 62	/	313, 7	/

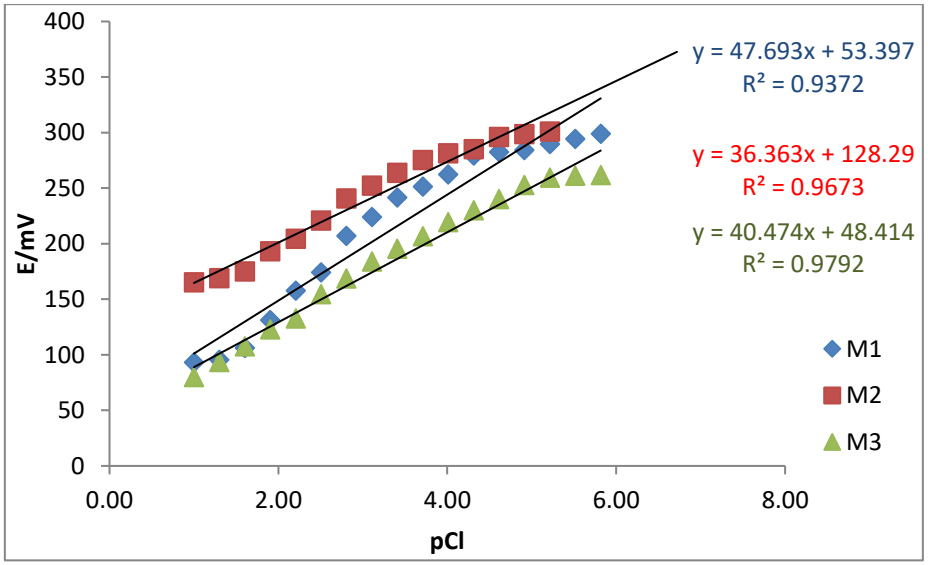


Slika 15. Prikaz testiranja odziva elektrode na kloridne ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =2**

Tablica 9. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na kloridne ione

$[Cl^-]$, mol dm^{-3}	pCl	Membrana 1	Membrana 2	Membrana 3
0, 1	1, 00	93, 1	165	79, 9
0, 05	1, 30	95, 5	168, 8	93, 3
0, 025	1, 60	105, 9	174, 8	107, 5
0, 0125	1, 90	131, 2	193	122, 6
0, 0625	2, 20	157, 7	204, 2	132, 4
0, 003125	2, 51	173, 9	220, 7	154, 5
0, 001563	2, 81	206, 8	240, 5	168, 5
0, 000781	3, 11	223, 8	252, 2	183, 7
0, 000391	3, 41	241, 3	263, 5	195, 3
00, 000195	3, 71	251, 1	275, 2	2066, 5
$9,75\times10^{-5}$	4, 01	262, 3	281, 1	219, 3
$4,875\times10^{-5}$	4, 31	279	284, 9	229,8
$2,4375\times10^{-5}$	4, 61	284, 1	296	239, 9
$1,2188\times10^{-5}$	4, 91	289, 6	296, 6	252, 8
$6,009375\times10^{-6}$	5, 21	294, 36	300	259, 4
$3,046875\times10^{-6}$	5, 52	298, 9	/	261
$1,5234\times10^{-6}$	5, 82	298, 1	/	261,7
$7,617\times10^{-7}$	6, 12	/	/	264, 4
$3,809\times10^{-7}$	6, 42	/	/	265

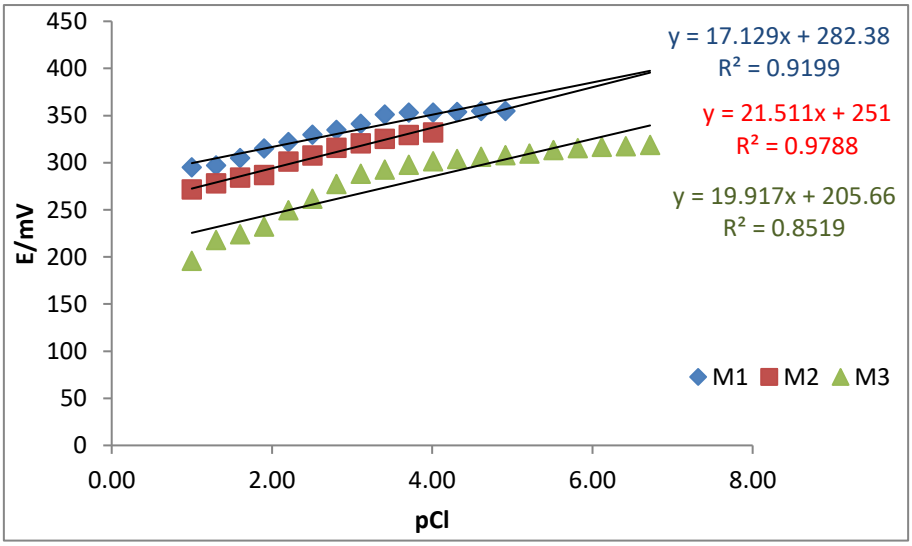


Slika 16. Prikaz testiranja odziva elektrode na kloridne ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =0 (ponovljeno)**

Tablica 10. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na kloridne ione

$[Cl^-]$, mol dm^{-3}	pCl	Membrana 1	Membrana 2	Membrana 3
0, 1	1, 00	295	271, 9	196
0, 05	1, 30	297, 3	278, 1	218
0, 025	1, 60	305, 3	284, 2	224, 2
0, 0125	1, 90	315, 2	287	232, 2
0, 0625	2, 20	321, 9	301, 4	249, 6
0, 003125	2, 51	329, 8	307, 6	261, 9
0, 001563	2, 81	335	316	277, 5
0, 000781	3, 11	341, 5	320, 6	288, 4
0, 000391	3, 41	351, 2	325, 3	292, 7
00, 000195	3, 71	353, 1	329, 4	298
9, 75×10^{-5}	4, 01	354, 1	323, 3	301, 7
4, 875×10^{-5}	4, 31	354, 9	/	304
2, 4375×10^{-5}	4, 61	354, 8	/	306, 5
1, 2188×10^{-5}	4, 91	/	/	308
6, 009375×10^{-6}	5, 21	/	/	309, 7
3, 046875×10^{-6}	5, 52	/	/	313, 4
1, 5234×10^{-6}	5, 82	/	/	315, 7
7, 617×10^{-7}	6, 12	/	/	316, 9
3, 809×10^{-7}	6, 42	/	/	317, 5

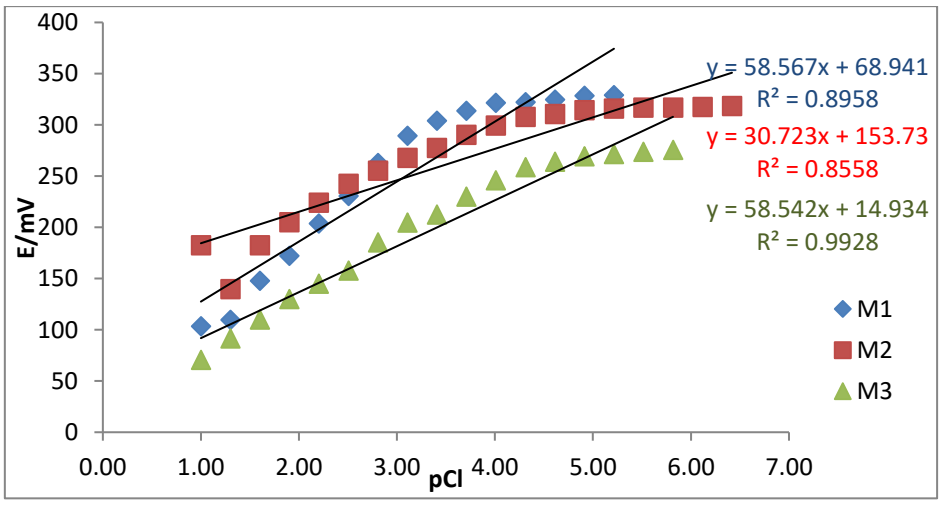


Slika 17. Prikaz testiranja odziva elektrode na kloridne ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =1 (ponovljeno)**

Tablica 11. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na kloridne ione

$[Cl^-]$, mol dm^{-3}	pCl	Membrana 1	Membrana 2	Membrana 3
0, 1	1, 00	103, 4	182, 7	70, 6
0, 05	1, 30	109, 8	139, 7	91. 6
0, 025	1, 60	147, 8	182, 7	110
0, 0125	1, 90	172, 3	204, 9	130
0, 0625	2, 20	203, 7	224	145, 2
0, 003125	2, 51	230, 8	242, 7	157, 8
0, 001563	2, 81	262, 8	255, 4	185, 5
0, 000781	3, 11	289, 3	267, 8	206, 6
0, 000391	3, 41	304, 2	277, 6	212, 6
00, 000195	3, 71	313, 8	290, 4	230
9, 75×10^{-5}	4, 01	321, 5	299, 4	246, 1
4, 875×10^{-5}	4, 31	322, 2	307, 9	258, 7
2, 4375×10^{-5}	4, 61	324, 6	310, 7	264, 2
1, 2188×10^{-5}	4, 91	328, 5	314, 4	269, 5
6, 009375×10^{-6}	5, 21	329, 1	316	271, 5
3, 046875×10^{-6}	5, 52	329, 9	316, 9	273, 9
1, 5234×10^{-6}	5, 82	330, 5	316, 8	275, 7
7, 617×10^{-7}	6, 12	/	317, 6	273, 9
3, 809×10^{-7}	6, 42	/	319, 2	275, 7
1, 904×10^{-7}	6, 72	/	312, 3	276, 1
9, 521×10^{-8}	7, 02	/	/	278, 2
4, 7606×10^{-8}	7, 32	/	/	279, 1

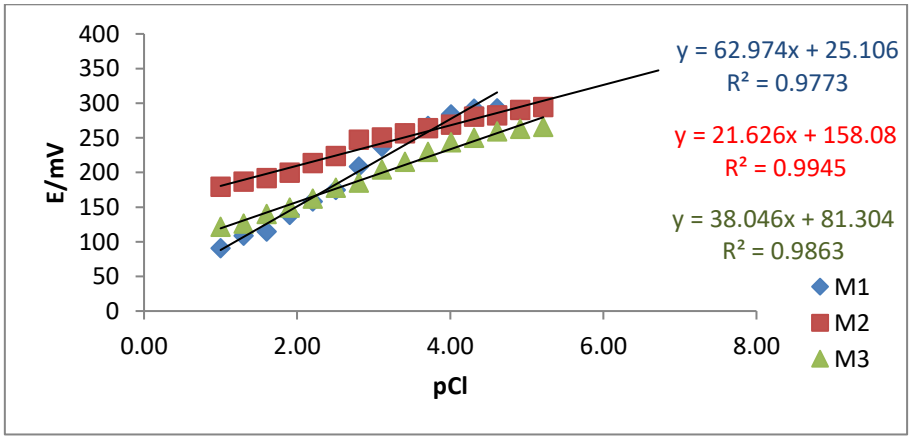


Slika 18. Prikaz testiranja odziva elektrode na kloridne ione

- **Membrana 1, 2, 3 pri pH =2 (ponovljeno)**

Tablica 12. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrona na kloridne ione

$[Cl^-]$, mol dm^{-3}	pCl	Membrana 1	Membrana 2	Membrana 3
0, 1	1, 00	90, 9	179, 6	121, 5
0, 05	1, 30	108, 6	186, 8	126, 2
0, 025	1, 60	114, 7	191, 9	139, 9
0, 0125	1, 90	138, 5	199, 6	149, 2
0, 0625	2, 20	158	213, 6	162, 3
0, 003125	2, 51	174, 9	223, 8	177, 9
0, 001563	2, 81	208, 7	247, 1	185, 2
0, 000781	3, 11	237, 2	250, 5	204, 3
0, 000391	3, 41	256, 2	256, 6	215, 3
00, 000195	3, 71	267, 3	264	226, 9
$9, 75\times10^{-5}$	4, 01	283, 9	268, 9	243, 5
$4, 875\times10^{-5}$	4, 31	291, 1	280, 5	250, 1
$2, 4375\times10^{-5}$	4, 61	292, 7	282, 6	259, 1
$1, 2188\times10^{-5}$	4, 91	/	290, 4	263, 1
$6, 009375\times10^{-6}$	5, 21	/	294, 3	265, 6
$3, 046875\times10^{-6}$	5, 52	/	/	273
$1, 5234\times10^{-6}$	5, 82	/	/	274
$7, 617\times10^{-7}$	6, 12	/	/	274, 1
$3, 809\times10^{-7}$	6, 42	/	/	275, 1
$1, 904\times10^{-7}$	6, 72	/	/	275, 4



Slika 19. Prikaz testiranja odziva elektrode na kloridne ione

3. RASPRAVA

Cilj svakog provedenog analitičkog mjerenja je dobiti, pouzdane, točne i dosljedne podatke,odnosno vjerodostojne rezultate analize. U tu svrhu nužno je istražiti i opisati analitičke metode u onom obliku i opsegu kako bi se njenom primjenom dobili reprezentativni rezultati.Validirane tj. certificirane analitičke metode služe postizanju tog cilja, kao mjerilo pouzdanosti rezultata provedenog mjerenja. Rezultati validiranih metoda mogu se koristiti u prosuđivanju kvalitete, pouzdanosti i dosljednosti analitičkih rezultata, što je svrha svake dobre analitičke prakse. Također, svi laboratoriji provode validaciju analitičih metoda, što zahtjeva poštivanje propisa i standarda kvalitete. Analitičke metode moraju biti razvijene, potvrđene, i ponovljive u svim slučajevima: tijekom uporabe i provedbe u rutinskom testiranju, kada je instrument ili oprema korištena u drugom laboratoriju, te kada god se promijene uvjeti pri kojoj je metoda bila validirana ili kadaju ispituje drugi analitičar. Svakoj metodi ispitivanja analita se pristupa individualno i na temelju toga se procjenjuje što treba napraviti za dokaz svrhovitosti.

U ovom radu opisan je razvoj novih membrana za ion-selektivne elektrode u svrhu njihove primjene, odnosno, testiranja njihovaodziva na Ag^+i Cl^-ione u ispitivanoj otopini. Ispitivanje odziva membrana1, 2, 3 pri pH=0, 1, 2 utvrđeno je da membrane pokazuju slab odziv prema promjeni koncentracije željenih, ispitivanih srebrovih i kloridnih iona. Ako pretpostavimo da homogenizacija membrana nije ispravno provedena i nedostatak ili pak suvišak određene interferencijske vrste utječe loše na odziv membrane, odgovor jeli to zapravo uzrok možemo dobiti koristeći različite spektroskopske tehnike kao što su pretražni elektronski mikroskop (SEM), mikroskopske atomske sile (AFM), redgeska difrakcija (XRD) i infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom tranformacijom (FTIR) ili pak provođenjem voltametrijskih metoda koje bi potvrdile početne pretpostavke zašto se membrane 1, 2, 3 nisu pokazale selektivne na srebrove i kloridne ione.

S druge strane, ako se pretpostavi da je prah za membrane 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 se srebrov hidroksid se počinje taložiti iznad pH=10, a mjerenja su se provodila pri pH=0-2.

Ipak, temeljem eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti da testiranjem ionsko-selektivnih membrana na odziv srebrovih i kloridnihiona pokazuje slab odziv pri pH=0, 1, 2, što upućuje da pH=0, 1, 2 nije prikladna za razvoj novih potenciometrijskih metoda te je

prijedlog da se istraživanje usmjeri testiranju novih membrana, jer mijenjajući pH nećemo utjecati na selektivnost.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenog ispitivanja ovim radom izvedeni su zaključci:

- Opisana potenciometrijska metoda određivanja Ag^+ i Cl^- iona,s korištenom referentnom elektrodom (DJRE) za utvrđivanje djelotvornosti membrane 1, 2, 3 ne pokazuje dobar odziv pri pH=0, 1, 2.
- Nanočestice ZnO nisu poboljšale osobine membrana, dapače, može se reći da su negativno utjecale
- Daljnji razvoj eksperimentalnog mjerenja treba usmjeriti k razvoju pogodnijeg sastava membrane za dobivanje bolje selektivnosti određivanih srebrovih i kloridnih iona tj. nezaobilaznog parametra validacijemetode kojom se dokazuje odziv analita od interesa. Ovim parametrom želimo dokazati da točno i specifično određujemo željeni analit, u prisustvu drugih komponenti u uzorku.

5. LITERATURA

1. http://www.amasci.net/index.php?topic=481.0%3Bwap2 (25.8.2018.)
2. I.Piljac, Senzori *fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010.
3. http://www.periodni.com/enig/potenciometrijskisenzori.html (25.8.2018.)
4. D.Skoog, D.M.West, J.F.Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
5. T.Šafarik, *Potenciometrijsko određivanje kationskih površinski aktivnih tvari pomoću FIA/SIA sustava vlastite izrade*, Završni rad, Osijek, 2015.
6. D.Harvey, *Modernanalityticalchemistry*,London 2000.
7. W.E.Morf, *Theprinciplesof ion-selectiveelectrodesandof membrane transport*,Swiss Federal Institute ofTechnology, Zürich 1981.
8. M.Buzuk,*Doktorska disertacija*,2010.
9. https://www.fer.hr/_download/repository/MP11_BioKemijskiSenzori.pdf (26.8.2018.)
10. https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes (26.8.2018.)