Priprava membrane LaF3 postupkom taloženja La3+ i F- uz dodatak Eu(NO3)3 za FISE

Bek, Eva

Master's thesis / Diplomski 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:167:620347

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

PRIPRAVA MEMBRANE LaF_3 POSTUPKOM SUTALOŽENJA La^{3+} I F^- UZ DODATAK $Eu(NO_3)_3$ I Eu^{3+} ZA FISE

DIPLOMSKI RAD

EVA BEK

Matični broj: 71

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

SMJER: ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA

PRIPRAVA MEMBRANE LaF_3 POSTUPKOM SUTALOŽENJA La^{3+} I F^- UZ DODATAK $Eu(NO_3)_3$ I Eu^{3+} ZA FISE

DIPLOMSKI RAD

EVA BEK

Matični broj: 71

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

ORIENTATION: ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY

PREPARATION LaF_3 MEMBRANE BY PRECIPITATION OF La^{3+} AND F^- WITH ADDITION OF $Eu(NO_3)_3$ AND Eu^{3+} FOR FISE

GRADUATE THESIS

EVA BEK

Parent number: 71

Split, October 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Kemija, smjer: Organska kemija i biokemija

Znanstveno područje: prirodne znanosti
Znanstvano polje: kemija
Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
Mentor: prof**.** dr. sc. Marija Bralić
Pomoć pri izradi: Josip Radić, mag. chem.

PRIPRAVA MEMBRANE LaF_3 POSTUPKOM SUTALOŽENJA La^{3+} I F^- UZ DODATAK $Eu(NO_3)_3$ I Eu^{3+} ZA FISE

Eva Bek , 71

Sažetak:
U ovom radu dobiven je slabo topljiv talog LaF_3 sutaloženjem NaF i $La(NO_3)_3$ s europijem. Bijeli puderasti talog sušen je u sušioniku na 60˚C. Pripravljane su membrane različitih debljina, zbog veće čvrstoće u membrane dodavan je teflon. Odzivne karakteristike elektrode ispitivane su metodom slijednog razrijeđenja počevši od koncentracije fluorida 10^{-1} do 10^{-7} $molL^{-1}$. Kako bi se dobile bolje odzivne karakteristike na površinu membrana nanošene su nanočestice Fe_xO_y. Pripravljene membrane nisu pokazale očekivane odzivne karakteristike, promjena potencijala po dekadi znatno je niža od teorijske vrijednosti (59 mV) i iznosila je 15 mV. Dodatak nanočestica nije znatno poboljšalo odzivne karakteristike. Dodatak europija u različitim postotcima (0,3 %, 1%, 3%) nije znatno poboljšao odzivne karakteristike.

Ključne riječi: taloženje, potencijal, membrane, nanočestice
Rad sadrži: 37 stranica, 19 slika, 17 literaturnih referenci
Jezik izvornika: hrvatski
Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv.prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. doc. dr. sc. Ante Prkić - član
3. prof. dr. sc. Marija Bralić - član-mentor

Datum obrane: 23. listopad, 2018.
Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Chemistry, Orientation: Organic Chemistry and Biochemistry

Scientific area: natural sciences
Scientific field: chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. III.
Mentor: PhD Marija Bralić, full professor
Technical assistance: Josip Radić, MSc

PREPARATION LaF_3 MEMBRANE BY PRECIPITATION OF La^{3+} AND F^- WITH ADDITION OF $Eu(NO_3)_3$ AND Eu^{3+} FOR FISE

Eva Bek, 71

Abstract:
Sažetak:
In the present thesis, sparingly soluble LaF_3 was obtained by precipitating NaF with $La(NO_3)_3$ with the addition of europium.The white powder-like precipitate was put in the dryer at 60˚C. The membranes of different thicknesses were prepared, after which the Teflon was added in order to make membranes harder. Response characteristics were tested by using the serial dilution method with concentrations of fluoride ranging from 10^{-1} to 10^{-7} $molL^{-1}$. Fe_xO_y nanoparticles were deposited on the membrane surfaces in order to receive better response. The prepared membranes did not show any kind of response that was expected, which is due to potential change towards decades being around 15 mV, which is much lower than the theoretical value (59 mV). The addition of europium ofdifferent percentages (0,3%, 1% and 3%) did not significantly improve response characteristics of membranes.

Keywords: precipitating, potential, membranes, nanoparticles
Thesis contains: 37 pages, 19 figures, 17 references
Original in: Croatian
Defence committee:

1. associate prof. PhD Josipa Giljanović — chair person
2. assistant prof. PhD Ante Prkić — member
3. full prof. PhD Marija Bralić — supervisor

Defence date: October 23, 2018.
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr.sc. Marije Bralić, u razdoblju od travnja do listopada 2018. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Mariji Bralić na strpljenju, pomoći i vodstvu pri izradi diplomskog rada.

Također zahvaljujem asistentu Josipu Radiću, -mag. chem. na doprinosu i pomoći prilikom izradi diplomskog rada.

Hvala kolegama što su obogatili ovaj dio mog života, posebno Denisu Kriviću na savjetima i pomoći prilikom pisanja diplomskog rada.

Na kraju, zahvaljujem svojoj obitelji na strpljenju, razumijevanju i podršci koje mi nikada nije manjkalo, posebno ne tijekom studiranja.

Eva Bek

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Dobiti slabo topljivi talog LaF_3 sutaloženjem NaF i $La(NO_3)_3$ i Eu^{3+} pri sobnim uvijetima

2. Pripraviti membrane za FISE iz iztaloženog LaF_3 i Eu^{3+} uz dodatak teflona i nanočestica

3. Ispitati karakteristike napravljenih membrana, potencijometrijskom metodom

SAŽETAK

U ovom radu dobiven je slabo topljiv talog LaF_3 sutaloženjem NaF i $La(NO_3)_3$ s europijem. Bijeli puderasti talog sušen je u sušioniku na 60˚C. Pripravljane su membrane različitih debljina, zbog veće čvrstoće u membrane dodavan je teflon. Odzivne karakteristike elektrode ispitivane su metodom slijednog razrijeđenja počevši od koncentracije fluorida 10^{-1} do 10^{-7} $molL^{-1}$. Kako bi se dobile bolje odzivne karakteristike na površinu membrana nanošene su nanočestice Fe_xO_y. Pripravljene membrane nisu pokazale očekivane odzivne karakteristike, promjena potencijala po dekadi znatno je niža od teorijske vrijednosti (59 mV) i iznosila je 15 mV. Dodatak nanočestica nije znatno poboljšalo odzivne karakteristike. Dodatak europija u različitim postotcima (0,3 %, 1%, 3%) nije znatno poboljšao odzivne karakteristike.

Ključne riječi: taloženje, potencijal, membrane, nanočestice

SUMMARY

In the present thesis, sparingly soluble LaF_3 was obtained by precipitating NaF with $La(NO_3)_3$ with the addition of europium.The white powder-like precipitate was put in the dryer at 60˚C. The membranes of different thicknesses were prepared, after which the Teflon was added in order to make membranes harder. Response characteristics were tested by using the serial dilution method with concentrations of fluoride ranging from 10^{-1} to 10^{-7} $molL^{-1}$. Fe_xO_y nanoparticles were deposited on the membrane surfaces in order to receive better response. The prepared membranes did not show any kind of response that was expected, which is due to potential change towards decades being around 15 mV, which is much lower than the theoretical value (59 mV). The addition of europium ofdifferent percentages (0,3%, 1% and 3%) did not significantly improve response characteristics of membranes.

Keywords: precipitating, potential, membranes, nanoparticles

Sadržaj

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. POTENCIOMETRIJA 2

1.1.1. Standardne (referentne) elektrode 6

1.1.2. Ionsko selektivne elektrode 6

1.2. FLUORIDNA IONSKO – SELEKTIVNA ELEKTRODA 7

1.2.1. Vrijeme života FISE 9

1.2.2. Utjecaj difuzije na dinamički odziv FISE 10

1.2.3 Utjecaj acetatnog pufera na FISE 11

1.2.3. Unutarnji elektrolitni kontakt s LaF3 – membranom 12

1.3. PREGLED NOVIJE LITERATURE 13

2. EKSPERIMENTALNI DIO 15

2.1. PRIPREMA OTOPINA 15

2.1.1. Otopina lantanovog nitrata (c = 0, 10 mol L^{-1}) 15

2.1.2. Otopina natrij-fluorida (c = 0, 3500 mol L^{-1}) 15

2.1.3. Otopina natrij–fluorida (c = 0,1000 mol L^{-1}) 16

2.1.4. Otopina kalijevog nitrata (c = 0,10 mol L^{-1}) 16

2.1.5. Priprava otopine natrijevog acetata (c = 0,50 mol L^{-1}) 16

2.1.6. Priprava otopine octene kiseline (c =0,50 mol L^{-1}) 16

2.1.7. Priprava acetatnog pufera pH = 4,70 17

2.1.8. Otopina za razrjeđenje 17

2.2. PRIPREMA MEMBRANA 17

2.2.1 TALOŽENJE LaF_3 IZ NaF I $La(NO_3)_3$ 17

3.2.2 PRIPRAVA MEMBRANE....21
2.3. Labaratorijska izvedba elektrode....23
2.4. Mjerni uređaji i pribor....24
3.REZULTATI MJERENJA....25
3.1 Testiranje odziva fluoridne ionsko–selektivne elektrode....25
4. RASPRAVA....34
5. ZAKLJUČAK....36
6. LITERATURA....37

UVOD

Elektroda selektivna na fluoride je jedna od najšire rabljenih ionsko-selektivnih elektroda u analitičkoj praksi. Kod komercijalno dostupnih fluorid ionsko-selektivnih elektroda membrana elektrode izrađena je od monokristala LaF_3 dopiranog s europijem. U ranijim radovima , autori su pokušavali pripraviti ionsko-selektivnu elektrodu koja je selektivna na fluoridne ione s membranama dobivenim taloženjem fluorida a različitim vrstama metala, ali su mnoge tako izrađene elektrode u praksi pokazale određene manjkavosti. Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mijeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje se provodi tako da kroz ćeliju ne teče struja ili teče jako mala električna struja da je njen utjecaj na mjerenje zanemariv. Razlika potencijala između referentne i radne (indikatorske) elektrode mjeri se pomoću osjetljivih uređaja kao što su potenciometar i voltmetar.

U ovom radu membrana je napravljena od LaF_3 umetnuta je u laboratorijski izvedeno tijelo za membranu, te su njene odzivne karakteristike mjerene potencijometrijski.

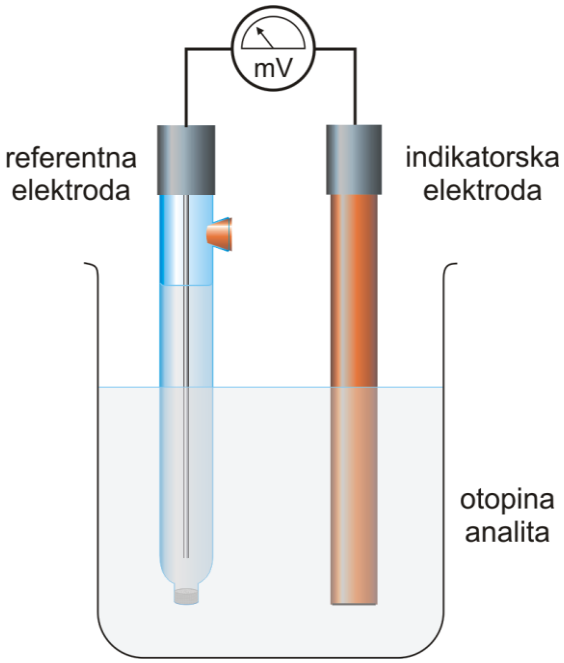
1. OPĆI DIO

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 ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.

Razlika potencijala između elektroda mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja potenciometra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH- odnosno pIon-metar. Ove mjerne naprave omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalan tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju.

Potenciometrijska mjerenja provode se uz upotrebu dviju elektroda. Uvijek je jedna od njih referentna elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih ionskih ili molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Zato se potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja ne mijenja. Druga elektroda je indikatorska (radna) elektroda. Njezin potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji[1].



Slika 1 – Ćelija s parom elektroda[2]

Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji mogu biti raznolike.

Razvrstavaju se temeljem razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i do razlike potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu.[1]

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: kovinske elektrode i membranske (selektivne) elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda- otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda, kao što je već rečeno, potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.[1]

Potencijal reverzibilne kovinske elektrode, na aktivnoj površini gdje je uspostavnjena dinamička ravnoteža između metala i njegovih iona u otopini, dat je Nerstovom jednadžbom.

Za redoks-sustav metala iskazanog općenitom relacijom:

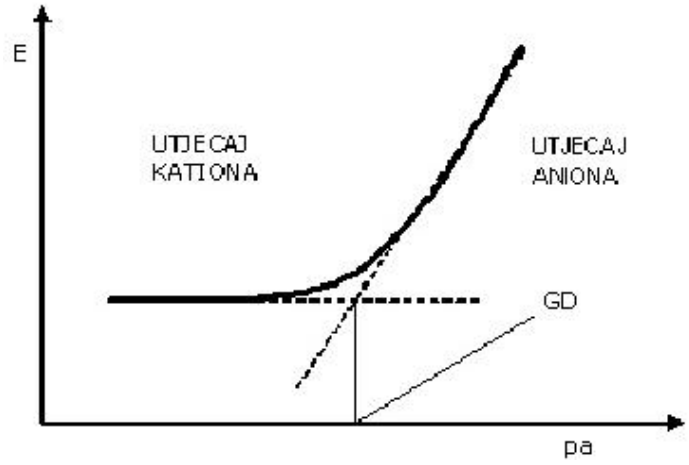
$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M \qquad (1)$$

potencijal elektrode kod 25˚C je:

$$E=E^0_{M^{z+}/M} + \frac{0{,}059V}{z} log \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \qquad (2)$$

Gdje je E° standardni potencijal redoks- sustava, a $a_{M^{z+}}$ i a_M aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks - sustava metala.[1]

Budući da je aktivitet čistog metala a_M = 1, potencijal kovinske elektrode spomenutih metala ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini. Područje koncentracije, odnosno područje u kojem potencijal elektrode linearno slijedi promjenu koncentracije (log *c*) naziva se linearno dinamičko područje (Slika 3). Granica detekcije predstavlja koncentraciju kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala, odnosno kao što slika 2 ilustrira to je granični aktivitet u točki GD koja je sjecište ekstrapoliranih linearnih područja baždarne krivulje.[1]

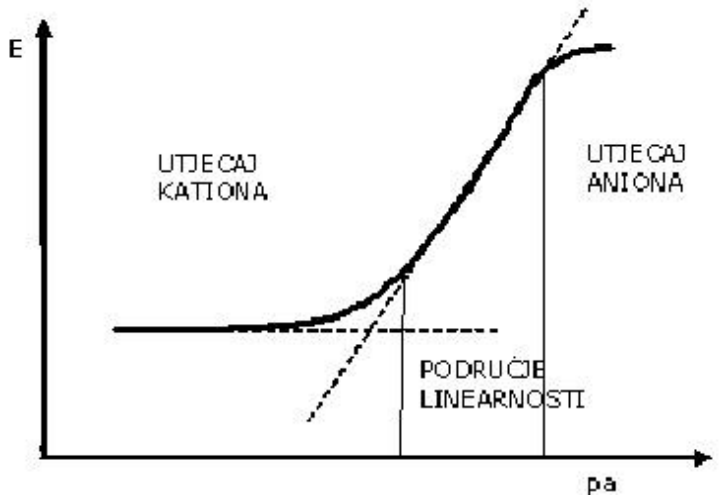


Slika 2 - Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta – granica detekcije[1]

Nagib pravca (S) u području linearnosti predstavlja promjenu potencijala po log *c*:

$$\frac{dE}{dlogc} = \frac{0.059}{z_i} = S \qquad (3)$$

Za ione koji imaju *z* = 1 , nagib pravca iznosi *S* = 0.059



Slika 3 - Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta – područje linearnosti[1]

Selektivne membranske elektrode imaju vrlo široku primjenu u potenciometriji. Kod ovih elektroda potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Često se membranske elektrode nazivaju još i ionsko selektivne elektrode zbog njihove visoke selektivnosti. Nazivaju se još i p-ion elektrode, jer se njihov izlazni signal registrira kao p-funkcija, kao što je pH; pCa 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. Membrane nisu

dvodimenzionalna sita koja propuštaju samo jednu vrstu iona. To su tijela koja imaju određenu debljinu, i zbog toga dolazi do izmjene na obje strane membrane između dva elektrolita i do razlike potencijala. Da bi membrana mogla služiti kao osjetilo u materijalu same membrane moraju postojati pokretljivi nosioci električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu[1].

1.1.1. Standardne (referentne) elektrode

Referentne elektrode imaju stalan potencijal tijekom elektroanalitičkog postupka, pa služe kao standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode (radne ili indikatorske).[1]

Vrste referentnih elektroda:

- standardna vodikova elektroda
- kalomelova elektroda Hg/Hg_2Cl_2
- elektroda srebro/srebrov klorid Ag/AgCl

1.1.2. Ionsko selektivne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode su elektrode čiji je potencijal (primarno) ovisan o jednoj ionskoj vrsti.

Razlika potencijala koja se uspostavi na među površini membrana/ ispitivana otopina jedini je promjenjivi doprinos ukupnom potencijalu indikatorske elektrode odnosno razlici potencijala između indikatorske i referentne elektrode. Koriste se membrane od različitih materijala ovisno o analitu (ionu na koji je elektroda selektivna) i ostalim željenim svojstvima. Sadrže internu referentnu elektrodu (najčešće Ag/AgCl).[1]

Vrste ionsko-selektivnih elektroda:

- staklene elektrode – selektivne za H^+ i druge monovalentne katione (Na^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ $NH_4{}^+$)
- ionsko-selektivne elektrode s čvrstom membranom
- selektivne elektrode s heterogenom čvrstom membranom
- selektivne elektrode s tekućom membranom
- elektrode za plinove
- enzimske elektrode

1.2. FLUORIDNA IONSKO – SELEKTIVNA ELEKTRODA

Prve ionsko-selektivne elektrode s heterogenim membranama pripravili su Pungor i Hollos – Rokosingi još 1961. godine [3] , a ionsko-selektivne elektrode s membranom od kristalnog materijala pripravili su Frant i Ross.[4]

Za fluoridnu ionsko-selektivnu elektrodu (FISE)[5] koristili su se monokristali lantanovog flourida. Kako monokristal lantanovog flourida nema zadovoljavajuću vodljivost dopiran je s ionima europija. Produkt topljivosti svježe[6] istaloženog lantanovog flourida kod ionske jakosti, I=0.08mol L^{-1} , je $K_{sp}(LaF_3)=10^{-17,9}mol^4L^{-4}$. Stajanjem LaF_3 mijenja konstantu[6] produkta topljivosti $K_{sp}(LaF_3)=10^{-24,2}mol^4L^{-4}$. Razlika u konstanti produkta topljivosti posljedica je različite energije kristalne rešetke koja je mnogo veća kod svježe istaloženih polikristaličnih materijala nego kod monokristala.

Konstanta produkta topljivosti (K_{sp}) umnožak je ravnotežnih koncentracija (točnije aktiviteta) iona taloga podignutih na potenciju svog stehiometrijskog faktora u ravnotežnoj jednadžbi.

Za bilo koji spoj opće formule A_aB_b

$$A_aB_b(s) \rightarrow aA^+ + bB \qquad (4)$$

konstanta produkta topljivosti iznosi

$$K_{sp}(A_aB_b) = [A^+]^a \cdot [B^-]^b \qquad (5)$$

Topljivost, kao i sve konstante ravnoteže ovisi o temperaturi. Što je manja vrijednost konstante produkta topljivosti, to je manja topljivost tvari.[7]

Ova elektroda pokazuje odziv u skladu s Nerstovim izrazom za monovalentne aktivne ione u neutralnoj i slabo kiseloj sredini unutar koncentracijskog područja fluorida od 10^{-1} do 10^{-6} $molL^{-1}$.[6]

Donja granica detekcije ove elektrode može biti i niža, čak do koncentracije F^- ona 10^{-7} mol L^{-1} za ionsku jakost otopine I=2 mol L^{-1} .

Zapažena je interferencija hidroksidnih iona na odziv FISE. Frant i Ross [4] smatrali su da selektivnost prema hidroksidnim ionima može biti karakterizirana koeficijentom selektivnosti $K^{pot}(F^-, OH^-)$ = 0,1. Utvrđeno je da se koeficijent selektivnosti mijenja u ovisnosti o koncentraciji fluoridnih iona i o vremenu. Ovisnost o vremenu je izrazitija u lužnatim otopinama, u čemu važnu ulogu ima prodiranje OH^- iona u kristalnu rešetku lantanovog trifluorida. Posljedica prodiranja OH^- - iona u kristalnu rešetku LaF_3 je oslobađanje F^- iona, njihovu difuziju u otopinu i promjenu potencijala. Kod ispitivanja odziva ove elektrode utvrđeno je da se stabilan potencijal postiže za 0,5 sekundi kod visokih koncentracija, dok se kod koncentracije fluorida 10^{-6} mol L^{-1} stabilan potencijal uspostavlja u vremenu od 3 min. Frant i Ross[4] preporučili su kao najpogodniji pH za mjerenje s ovom elektrodom pH = 5 – 5,5 uz primjenu TISAB- pufera. Elektroda ima vrlo široku primjenu u praktičnim analitičkim određivanjima kao i kod proučavanja mehanizma reakcija stvaranja fluoridnih kompleksa.

Primjena FISE u praktičnim analizama:

- Određivanje F^- - iona u anorganskim supstancama dimećoj HNO_3 fluorosilicijevoj kiselini, metalnim oksidima, fosfatima, mineralima i stijenama
- Određivanje F^- - iona u organskim supstancama
- Određivanje F^- - iona u okolišu: zraku, ispušnim plinovima, vodi za piće, otpadnim vodama i morskoj vodi
- Određivanje F^- - iona u biologiji, medicini i industrijskoj hrani; posebice u uzorcima kao što su: kosti, zubi, serum, urin, pasta za zube, biljke, pića…

Primjena FISE kod proučavanja kinetike nekih reakcija:

- Reakcije ionizacije HF
- Računanje konstanti stabilnosti za reakcije različitih kationa s F^-- ionima
- Proučavanje mehanizma reakcije između Fe(III)- iona i F^- iona u fluoridnom mediju
- Ispitivanje kinetike nastajanja kompleksa $MF_n^{(3-n)+}$

U posljednjih 15-ak godina ova elektroda našla je svoju primjenu i u protočnoj analizi [8].

1.2.1. Vrijeme života FISE

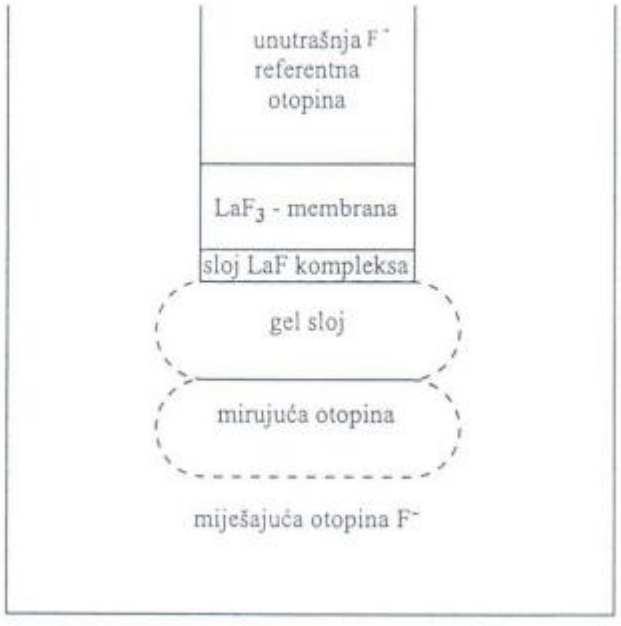
Tijekom vremena upotrebe elektrodni odziv slabi[9] , postaje sve sporiji i elektroda je na kraju neprikladna za upotrebu. Brzina promjene odziva može se uočiti već 1 do 6 mjeseci poslije kupnje. Dužim korištenjem odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog.

Mertens i suradnici [10] opisali su vrijeme odziva koje može biti od 1 do 10 min. Ako bi se elektroda kupovala nakon što pokazuje slabije odzivne karakteristike to bi bilo skupo za analizu, pa su Stahr i suradnici [9] pokazali kako obnoviti komercijalnu izvedbu FISE-e koja je potpuno izgubila kontakt. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjeđenja ili ishlapljivanja unutrašnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Obnovom istog elektroda ponovno pokazuje dobar odziv. Kao unutrašnji elektrolit autori su upotrijebili: otopinu HCl, c(HCl) = 1 mol L^{-1}, pripravljenu s redestiliranom vodom zasićenom s $CaCl_2$. U otopinu su

dodali 1-2 kapi otopine $AgNO_3$, $c(AgNO_3)$ = 1 mol L^{-1}. Jedan mililitar pripravljene otopine dodan je u tijelo elektrode. Karakteristike odziva obnovljene elektrode u potpunosti su usporedive s komercijalnom elektrodom iako može doći do paralelnog pomaka vrijednosti potencijala u pozitivnom ili negativnom smjeru.

1.2.2. Utjecaj difuzije na dinamički odziv FISE

Hawkings i suradnici[11] su pokušali protumačiti dinamički odziv FISE pomoću četiri odvojena čimbenika: difuzijom iona, nedefiniranim reakcijama, topljivošću LaF_3 membrane i kalibracijskim pomakom potencijala. Pretpostavili su da se električna ravnoteža uspostavlja veoma brzo kroz čvrstu membranu te da je sumarni spori odziv rezultat procesa na granici membrana vanjska otopina. Kod razmatranog modela mogu nastati miješane soli na površini ili gel sloj La- kompleksa. Za brzinu odziva elektrode od značaja mogu biti i efekti izazvani statičkim slojem otopine.



Slika 4 - Shematski prikaz granice faza membrana / otopina

Ispitivana je i brzina odziva FISE i to za vremenski interval od 0,5 do > 10^{-4} min i koncentraciju fluorida od 0,7 ng g^{-1} do 15 μg g^{-1} . Pokazalo se da vrijeme potrebno za postizanje ravnotežnog potencijala kod niskih koncentracijaF^-- iona može biti od 2 do čak 10 sati.

Promjena potencijala FISE kod definiranih eksperimentalnih uvjeta može biti posljedica promjene debljine i sadržaja fluorida u La–kompleksnom sloju na površini LaF_3 membrane (slika 4). Svaka promjena sadržaja fluorida u otopini dovodi do reverzibilne promjene sastava graničnog sloja. Reakcija može biti prikazana:

$$\mathrm{La}(X_a, F_{3-a}) + yF^- \rightarrow \mathrm{La}(X_{a-y}, F_{(3-a+y)} + yX^-) \qquad (6)$$

Gdje X može biti klorid, acetat, hidroksid ili DCTA anion. Veličine konstante brzine k_1 , k_2 određene su smjesom aniona[4].

Kompleksnost odziva LaF_3 elektrode nameće ograničenje za njenu primjenu kod niskih koncentracija fluorida, ali uz kontrolirano kondicioniranje ova elektroda može biti uspješno primijenjena i kod niskih koncentracija F^- - iona.

1.2.3 Utjecaj acetatnog pufera na FISE

Ispitivan je utjecaj acetatnog iona na odziv FISE[12]. Eksperimentalno je utvrđeno da prisutnost acetata utječe na izgled krivulje kalibracije. Kod većih koncentracija acetata prisutnog u otopini područje linearnosti je smanjeno do pF vrijednosti 3,6.

Pretpostavljeno je da je mogući utjecaj od nastajanja lantan–acetat kompleksa ili od miješanja taloga $LaF_2Ac_{(s)}$ tj. da dolazi do izmjene iona na membrani

$$LaF_3(s) + nAc^- \rightarrow LaAc_n{}^{(3-n)+} + 3F^- \qquad (7)$$

Ili

$$LaF_3(s) + Ac^- \rightarrow LaF_2Ac(s) + F^- \quad (8)$$

Ovaj utjecaj može se smanjiti, a područje linearnosti povećati iznad pF 3,6 dodatkom male količine La $(NO_3)_3$ u otopinu ili dodatkom suviška nitrat–iona u otopinu.

1.2.3. Unutarnji elektrolitni kontakt s LaF3 – membranom

Od prvih radova Franta i Rossa [4,13] veliki broj publikacija odnosi se na tumačenje odziva potencijala fluoridne ionsko–selektivne elektrode uključujući mehanizam funkcioniranja unutarnjeg kontakta sa selektivnom membranom. Kod komercijalno dostupnih fluoridnih ionsko–selektivnih elektroda kontakt između unutarnje srebro/srebro–kloridne referentne elektrode ostvaren je preko tekućeg elektrolita. Unutrašnja elektrolitna otopina sadrži kloridne i fluoridne ione u određenim koncentracijama koje definiraju radni potencijal FISE.

Uočeno je da odziv komercijalne elektrode s vremenom postaje tromiji nakon čega potpuno nestaje. Gubitak kontakta između unutarnje referentne elektrode i osjetljive membrane rezultat je ispitivanja ili cijeđenja unutrašnje otopine. Kontakt je moguće obnoviti obradom tijela elektrode i dodavanjem svježe standardne otopine[9]. Međutim, ovaj način obnove unutarnjeg kontakta nije se pokazao kao dobro rješenje. Ghosh i suradnici[14] pripravili su ISE s kalcij fluoridnom membranom. Kalcij fluorid su pripravili u obliku kristala koji su dopirali s ionima europija. Cijela procedura nastajanja kristala i dopiranja izvođena je pri temperaturi 1380˚C. Kristal je kontrolirano hlađen, posebice se kontrolirao rast kristala čija je konačna debljina iznosila 40 nm a promjer 10 mm. Kao unutrašnje otopine koristili su otopine nitratne kiseline, kalijevog nitrata, kalcijevog klorida i kalijevog fluorida različitih koncentracija, kao i kombinacija ovih otopina u različitim omjerima. Kod svih unutrašnjih otopina kao unutarnju elektrodu koristili su platinsku elektrodu.

Odziv elektrode prema kalcijevim ionima ispitan je uz korištenje unutrašnje otopine koja je sadržavala ione kalcijevog klorida i kalijevog fluorida, promjena potencijala po dekadi

koncentracije bila je 20 mV. Kada su kao unutrašnju otopinu koristili otopinu $CaCl_2$ $c(CaCl_2)$ = 0,1 mol L^{-1} pomiješanu s nekoliko kapi otopine HNO_3, $c(HNO_3)$ =0,01 mol L^{-1}, dobivena je promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 30mV, međutim elektroda pokazuje slabu selektivnost. Bolji rezultati dobiveni su kada je kao unutrašnja otopina korištena otopina kalijevog fluorida, c(KF) = 0,1 mol L^{-1} pomiješana s nekoliko kapi otopine HNO_3, $c(HNO_3)$ =0,01 mol L^{-1}.

Ispitivan je odziv elektrode prema fluoridnim ionima, te je dobivena promjena poetncijala po koncentracijskoj dekadi od 15 do 40 mV u području koncentracije fluorida 10^{-1} do 10^{-5} mol L^{-1} Elektroda je bila testirana i na druge ione i pokazalo se da odziv elektrode ovisi o sastavu unutrašnje otopine.

1.3. PREGLED NOVIJE LITERATURE

Neki autori pripravili su novi fluoridni ionsko–selektivni senzor temeljen na kombinaciji jedinstvenih osobina grafenovog oksida s anionskom selektivnošću metaloporfirina. Elektroda je pripravljena iz smjese 27% PVC-a, 54% NPOE-a, 4% NaTPB-a i 15 %NbTPP-GO-a. Senzor pokazuje Nerstov odziv (58.3 mV po dekadi) u području koncentracije od 5,0 x 10^{-1} do 5,0 x 10^{-7} mol L^{-1} s granicom detekcije od 8,0 x 10^{-8} mol L^{-1}. Odziv senzora stabilan je u pH području od 3,0 do 7,0, također senzor temeljen naNbTPP – GO – a pokazuju selektivnost prema velikom broju aniona. Vrijeme života pripravljenog senzora je dugo (više od 12 tjedana) a vrijeme odziva je oko 20 s.[15]

Razvijena je nova fluorid selektivna elektroda pripravljena od 70% Ag_2S, 10% Cu_2S i 20% CaF_2. Linearna promjena potencijala je u području koncentracije od 1 x 10^{-6} do 1 x 10^{-1} mol L^{-1} fluoridnog iona. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi fluorida za ovaj senzor iznosila je 26±2 mV. Nađeno je da promjena pH vrijednosti u području od 1 do 8 nema utjecaja na promjenu potencijala elektrode.Nije zabilježena interferencija kationa kao što su K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} te aniona Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i PO_4^{3-}. Životni vijek elektrode je više od 2 godine kada se koristi bar 4 do 5 puta dnevno, a vrijeme odziva je oko 60 s.

Mjerenja su izvedena pri konstantnoj ionskoj jakosti (0,1 mol L^{-1} $NaNO_3$) i na sobnoj temperaturi. Elektroda je korištena za određivanje fluoridnog iona u gradskoj vodi Ankare i u bocama izvorske vode primjenom standardne metode dodavanja.[16]

Bis (2-metilbenzaldehid) butan-2,3-dihidrazon (TDSB) je korišten kao nova N-N Schiffova baza koja ima ulogu izvrsnog ionskog nosača u pripravi senzora za La(III) membrane. Najbolje odzivne karakteristike dobivene su s membranom koja sadrži 30% poli (vinil klorid), 60% benzil acetat, 6% TDSB i 4% natrijev tetrafenilborat. Ovaj senzor pokazuje vrlo dobru selektivnost prema ionima La(III) te drugih kationa, uključujući alkalne, zemno alkalne, prijelazne i teške metalne ione. Predložena elektroda pokazuje nenstovsko ponašanje (s nagibom od 19,8 mV po dekadi) u širokom rasponu koncentracija ($1,0 \times 10^{-5}$-$1,0 \times 10^{-1}$ M). Granica detekcije senzora je $7,0 \times 10^{-6}$ M. senzor ima vrlo kratko vrijeme odziva, u cijelom rasponu koncentracija (~ 5 s), a može se koristiti najmanje dvanaest tjedana u području pH od 3,0 do 9,4. Predloženi senzor uspješno je primijenjen kao indikatorska elektroda za potenciometrijsku titraciju La (III), s EDTA. Također je uspješno primijenjena u određivanju fluoridnih iona u tri preparata za ispiranje usta[17].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Tijekom eksperimentalnog rada korištene su slijedeće kemikalije p.a. čistoće:

- Octena kiselina ,($C_2H_4O_2$),T.T.T, Sveta Nedjelja
- Natrijev acetat bezvodni,($C_2H_3NaO_2$), Gram-mol, Zagreb
- Kalijev nitrat,(KNO_3), Kemika, Zagreb
- Natrijev fluorid (NaF), Kemika, Zagreb
- Lantan (III) nitrat heksa hidrat ($La(NO_3)_3x6H_2O$, Alfa Aesar
- Politetrafluoroetilen (teflon), Alfa Aesar

2.1. PRIPREMA OTOPINA

2.1.1. Otopina lantanovog nitrata (c = 0, 10 mol L^{-1})

Za pripravu otopine lantanovog nitrata $c(La(NO_3)_3)$ = 0,10 mol L^{-1} izvagano je 8,123 g $La(NO_3)_3$, ($M(La(NO_3)_3)$ = 324,92 g mol^{-1}). Odvagana masa otopljena je u destiliranoj vodi, prenesena u odmjernu tikvicu od 250 mL te se sve nadopuni destiliranom vodom do oznake.

2.1.2. Otopina natrij-fluorida (c = 0, 3500 mol L^{-1})

Za pripravu otopine natrijevog fluorida c(NaF) = 0, 3500 mol L^{-1} izvagano je 3,674 g NaF, (M(NaF) = 41, 99 g mol^{-1}). Odvagana masa otopljena je u destiliranoj vodi, prenesena u odmjernu tikvicu od 250 mL te se sve nadopuni destiliranom vodom do oznake. NaF je prethodno sušen 2 h na 110˚C.

2.1.3. Otopina natrij–fluorida (c = 0,1000 mol L^{-1})

Za pripravu otopine natrijevog fluorida c(NaF) = 0, 10 mol L^{-1}) izvagano je 2,1 g NaF, (M(NaF) = 41,99 g mol^{-1}). Odvagana masa otopljena je u 500 mL otopine za razrijeđenje.

2.1.4. Otopina kalijevog nitrata (c = 0,10 mol L^{-1})

Za pripravu otopine kalijevog nitrata c(KNO_3) = 0,10 mol L^{-1} izvagano je 10,11 g KNO_3, (M(KNO_3) = 101,1032 g mol^{-1}). Odvagana masa otopljena je u destiliranoj vodi, prenesena u odmjernu tikvicu od 1 L te se sve nadopuni destiliranom vodom do oznake.

2.1.5. Priprava otopine natrijevog acetata (c = 0,50 mol L^{-1})

Za pripravu otopine natrijevog acetata, c(NaAc) = 0,50 mol L^{-1} izvagano je 10,254 g NaAc, (M(NaAc) = 82,035 g mol^{-1}). Odvagana masa otopljena je u destiliranoj vodi, prenesena u odmjernu tikvicu od 250 mL te se sve nadopuni destiliranom vodom do oznake.

2.1.6. Priprava otopine octene kiseline (c =0,50 mol L^{-1})

Za pripravu otopine octene kiseline, c(HAc)= 0,50 mol L^{-1} otpipetirano je 7,20 mL ledene octene kiseline, preneseno u odmjernu tikvicu od 250 mL te se sve nadopuni destiliranom vodom do oznake.

Za pripravu 0,1 mol L^{-1} otopine octane kisline uzeli smo 7,2 mL koncentrirane octane kiseline i razrijedili destiliranom vodom do 250 mL.

2.1.7. Priprava acetatnog pufera pH = 4,70

Za pripravu acetatnog pufera pH = 4,70 pomiješano je 250 mL otopine octene kiseline (c(HAc) = 0,50 mol L^{-1}) s 250 mL otopine natrijevog acetata (c(NaAc) = 0,50 mol L^{-1}). pH se podešava kapaljkom dodatkom pripravljenih otopina HAc ili NaAc dok se ne postigne vrijednost pH = 4,70.

2.1.8. Otopina za razrjeđenje

Za pripravu otopine za razrjeđenje otpipetirano je 50,0 mL acetatnog pufera pH=4,70, preneseno u odmjernu tikvicu od 500 mL te se sve nadopuni otopinom kalijevog nitrata, c(KNO_3)= 0,10 mol L^{-1}do oznake.

2.2. PRIPREMA MEMBRANA

2.2.1 TALOŽENJE LaF_3 IZ NaF I $La(NO_3)_3$

Cilj je dobiti slabo topljiv talog LaF_3 iz NaF i $La(NO_{3)3}$.

$$La(NO_3)_3 + 3NaF \rightleftharpoons LaF_3 + 3\ NaNO_3 \qquad (9)$$

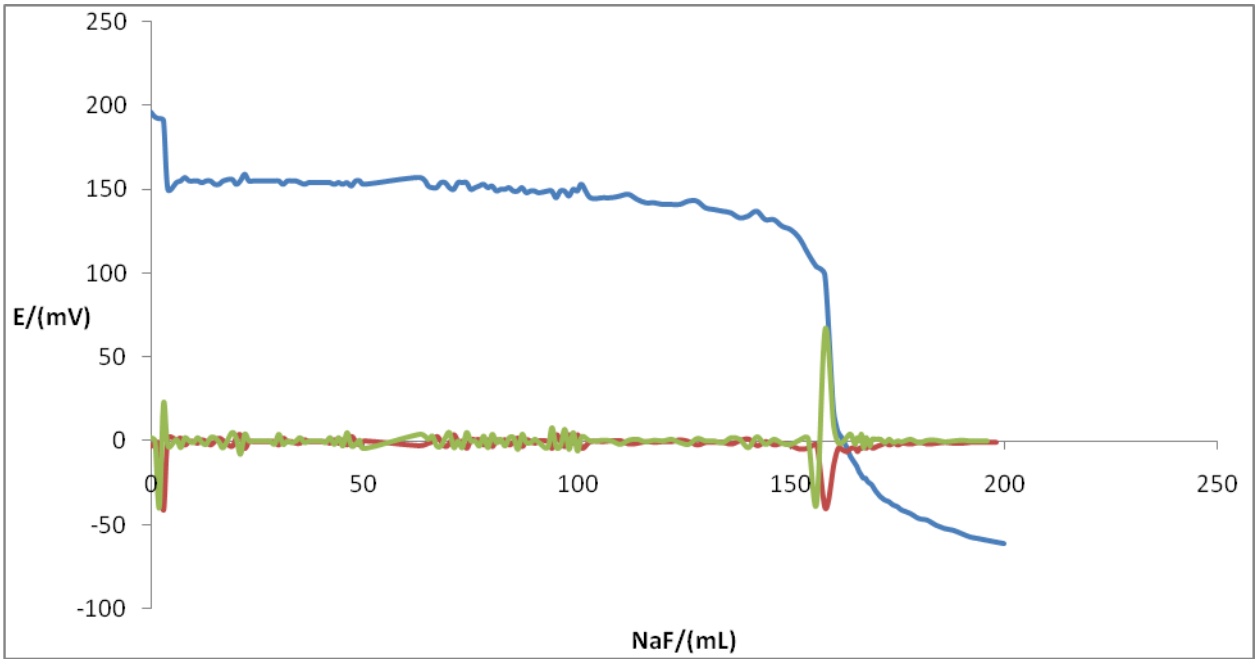
Taloženje je vršeno na četiri načina: uz povremeno miješanje, bez miješanja, miješanjem pomoću magnetne mješalice te sutaloženjem s europijem. Mjeren je potencijal kako bi se uočila točka ekvivalencije.

2.2.1.1. TALOŽENJE LaF_3 IZ NaF i $La(NO_3)_3$UZ POVREMENO MIJEŠANJE

U čaši od 600 mL nalazi se 250 mL 0,1 mol L^{-1} otopine $La(NO_3)_3$ (pH= 3,98). Bireta je napunjena 0,35 mol L^{-1} otopinom NaF koju smo dokapavali (1 kap/1s) u čašu s $La(NO_3)_3$. Već nakon dodatka prvih kapi NaF, na površini je nastalo bijelo zamućenje. Prilikom ovog

taloženja, otopina u koju dokapavamo NaF mješana je staklenim štapićem dodatka svakog mL NaF i mjeren je elektrodni potencijal koji je prema očekivanjima nakon dodatka prvih 50 mL bio konstantan (oko 155 mV). Sljedećih 50 mL zabilježena je vrijednost potencijala oko 150 mV. Potencijal je bio skoro pa konstanta do naglog pada odnosno do trenutka kad se kvantitativno istaložio LaF_3. U tom trenutku u otopini je jasno vidljiv nastanak bijelog taloga. Tijekom miješanja uočili smo da štapićem razbijamo kristaliće pa je odlučeno da ćemo vršiti taloženje bez miješanja. Oko točke ekvivalencije došlo je do značajnog odvajanja faza (gornja faza – vodeni sloj, donja faza – puderasti, želatinozni talog). Nakon završetka titracije, nakon što je otopina nekoliko puta izmiješana sa staklenim štapićem, relativno brzo bi došlo do odvajanja faza.

-Izvršeno je dekantiranje (oko 350 mL prozirne faze-pipetom, a ostatak volumena oko 100 mL filtrirano je plavom filter vrpcom). Dobivena je puderasta vlažna smjesa koju smo s filter papirom (m = 1,0385 g) stavili u sušionik na 60 ˚C, te ostavili preko noći. Nakon sušenja dobili smo čvrstu krutu kristaličnu masu.



Slika 5 - Promjena potencijala s dodatkom NaF

2.2.1.2. TALOŽENJE LaF_3 BEZ MIJEŠANJA

U čaši od 600 mL nalazi se 250 mL 0,1 mol L^{-1} otopine $La(NO_3)_3$ (pH=3,98). Bireta je napunjena 0,35 mol L^{-1} otopinom NaF koju smo dokapavali (1 kap/1s) u čašu s $La(NO_3)_3$. Talog je odmah počeo nastajati i tonuti na dno čaše. Oko očekivane točke ekvivalencije (oko 150-160 mL dodanog NaF) došlo je do naglog odvajanja faza. Nakon što je prethodno pipetom odvojeno 50 mL prozirne faze, pokušali smo filtracijom (bijela vrpca) odvojiti LaF_3, ali pore filter papira su se vrlo brzo začepile, a nakon nekog vremena filtrat je postao zamućen. Filtracija je prekinuta. Zaključeno je da su čestice LaF_3, dobivene bez miješanja, manje od čestice LaF dobivenih povremenim miješanjem. Filter papir je ispran destiliranom vodom u drugoj čaši. Sve je ostavljeno preko noći.

Nakon što je otopina ostavljena preko noći vidljivo je slijedeće:

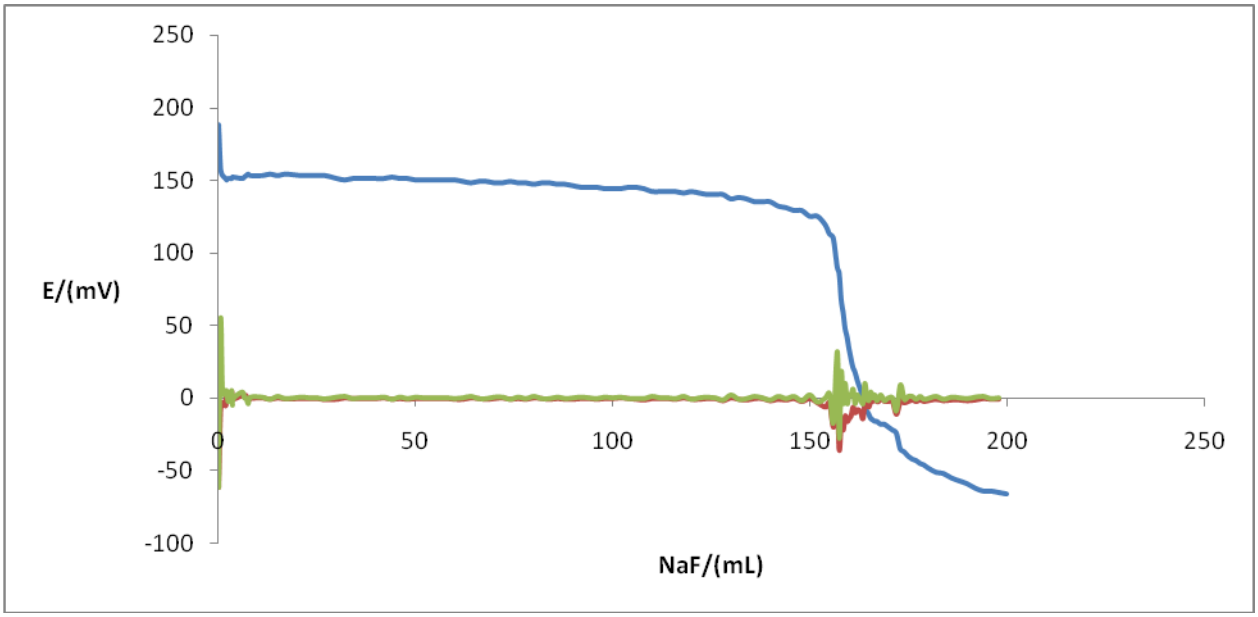
1) U čaši u kojoj je talog s filter papira, filtrat i destilirana voda kojom smo isprali filter papir, talog je na dnu a otopina poviše taloga je bistra.
2) U čaši u kojoj je preostali dio (oko 250 mL) otopine u kojoj smo vršili taloženje nema nikakve promjene. Zamućena otopina u kojoj su kroz cijeli volumen dispergirane čestice LaF_3.

Pod 2.) otopina je centrifugirana 5 minuta 5000 okretaja u minuti, pa 15 minuta pri 8500 okretaja u minuti. Talog je stavljen u sušionik pri 60° C te ostavljen preko noći.

2.2.1.3. TALOŽENJE LaF_3 IZ NaF i $La(NO_3)_3$ S MAGNETNOM MIJEŠALICOM

Kao i u prethodna dva taloženja pripravljene su otopine započelo se s taloženjem uz mijšanje s magnetskom miješalicom. Magnetska miješalica postavljena je na 150 okretaja u minuti. Dodatkom prvih kapi NaF u otopinu $La(NO_3)_3$ nastajalo je zamućenje. Mjeren je elektrodni potencijal od početka taloženja. Nakon dodatka 200 mL 0,35 mol L^{-1} NaF,

otopina je ostavljena preko noći. Nakon filtriranja, sušenjem 24 h u sušioniku na 60˚C, dobili smo identičnu masu kao i kod priprave LaF_3 s povremenim miješanjem.



Slika 6 - Promjena potencijala s dodatkom NaF

3.2.1.4 SUTALOŽENJE LaF_3 S EUROPIJEM UZ MIJEŠANJE S MAGNETNOM MIJEŠALICOM

Otopljeno je 6,4984 g $La(NO_3)_3x6H_20$ u 100 mL destilirane vode te je dobivena otopina 0,2 $molL^{-1}$ La^{3+} .

U tri tikvice od 50 mL otipipetira se 25 mL otopine 0,2 mol L^{-1} otopine lantana.

U prvu tikvicu doda se 0,0065 g $Eu(NO_3)_3x6H_20$ te nadopuni destiliranom vodom do oznake. Očekuje se oko 0,74g LaF_3 s Eu u kristalnoj rešetci (oko 0,3% Eu).

U drugu tikvicu doda se 0,0217g $Eu(NO_3)_3x6H_20$ te nadupuni destiliranom vodom do oznake. Očekuje se oko 0,74 g LaF_3 s Eu u kristalnoj rešetci (oko 1% Eu).

U treću tikvicu doda se 0,065g $Eu(NO_3)_3x6H_20$ te nadopuni destiliranom vodom do oznake. . Očekuje se oko 0,74 g LaF_3 s Eu u kristalnoj rešetci (3% Eu).

Tako pripremljene otopine titrirane se s otopinom NaF, c(NaF) = 0,35 mol L^{-1}, dobiveni talog ostavljen je 24 h u matičnoj otopini, dekantiran, filtriran te sušen u sušioniku na 60˚C. Od dobivenog taloga pripravljene su membrane.

3.2.2 PRIPRAVA MEMBRANE

Membrane su pripravljene u preši pod pritiskom od 8 tona sat vremena. Membrane su pripravljene od smjese istaloženih taloga LaF_3 s teflonom ili bez teflona. Membrane u koje nije dodavan teflon su se listale i pucale prilikom vađenja iz kalupa. Kada je dodano 10 % teflona membrane nisu pucale.



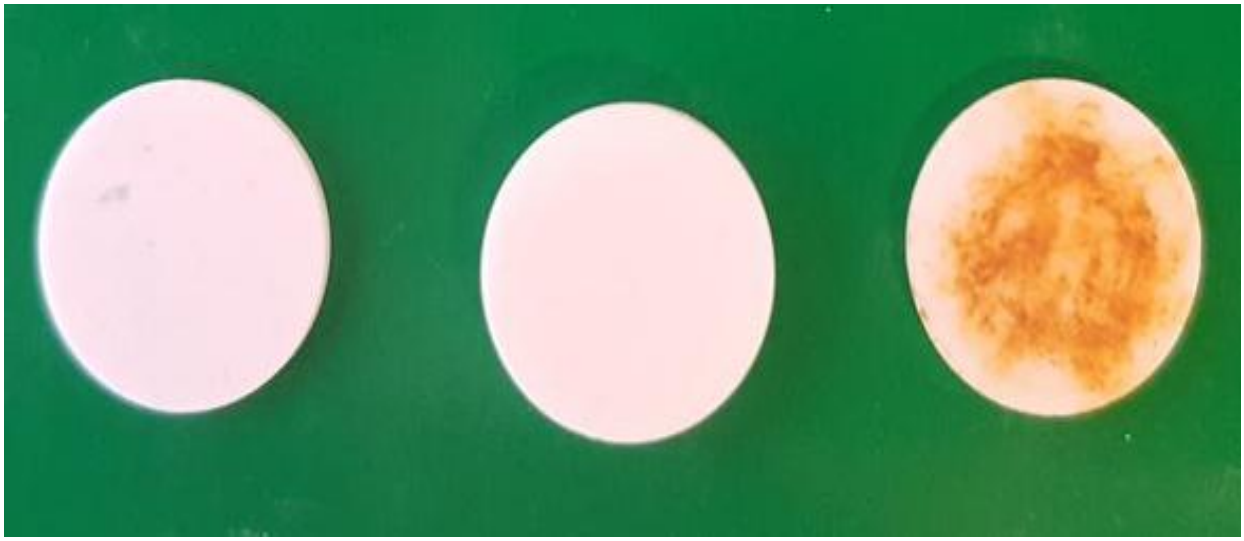
Slika 7 - Preša za pripravu membrana



Slika 8 - Kalup za prešanje membrana

Masa pripravnjene membrane je:

1) 0,9 g LaF_3 + 0,1g teflona
2) 0,45g LaF_3 + 0,05g teflona
3) 0,63 LaF_3 + 0,07g teflona + 0,0062g $Eu(NO)_3x6H_2O$
4) 0,45g LaF_3+ 0,005g teflona + 0,0147g $Eu(NO)_3x6H_20$
5) 0,45 g LaF_3 + 0,005g teflona + 0,0441g $Eu(NO)_3x6H_20$



Slika 9 - Prikaz isprešanih membrana

2.3. Labaratorijska izvedba elektrode

U tijelo elektrode umetnute su LaF_3 membrane koje su pripremljene na prethodno opisan način. Membrane su isprane s redestiliranom vodom kako bi se uklonile zaostale istaložene soli. Dva prstena od silikonske gume umetnuta su između membrane i tijela elektrode kako bi spriječila miješanje unutarnje i vanjske otopine. Kontakt s milivoltmetrom ostvaren je preko koaksijalnog kabela.

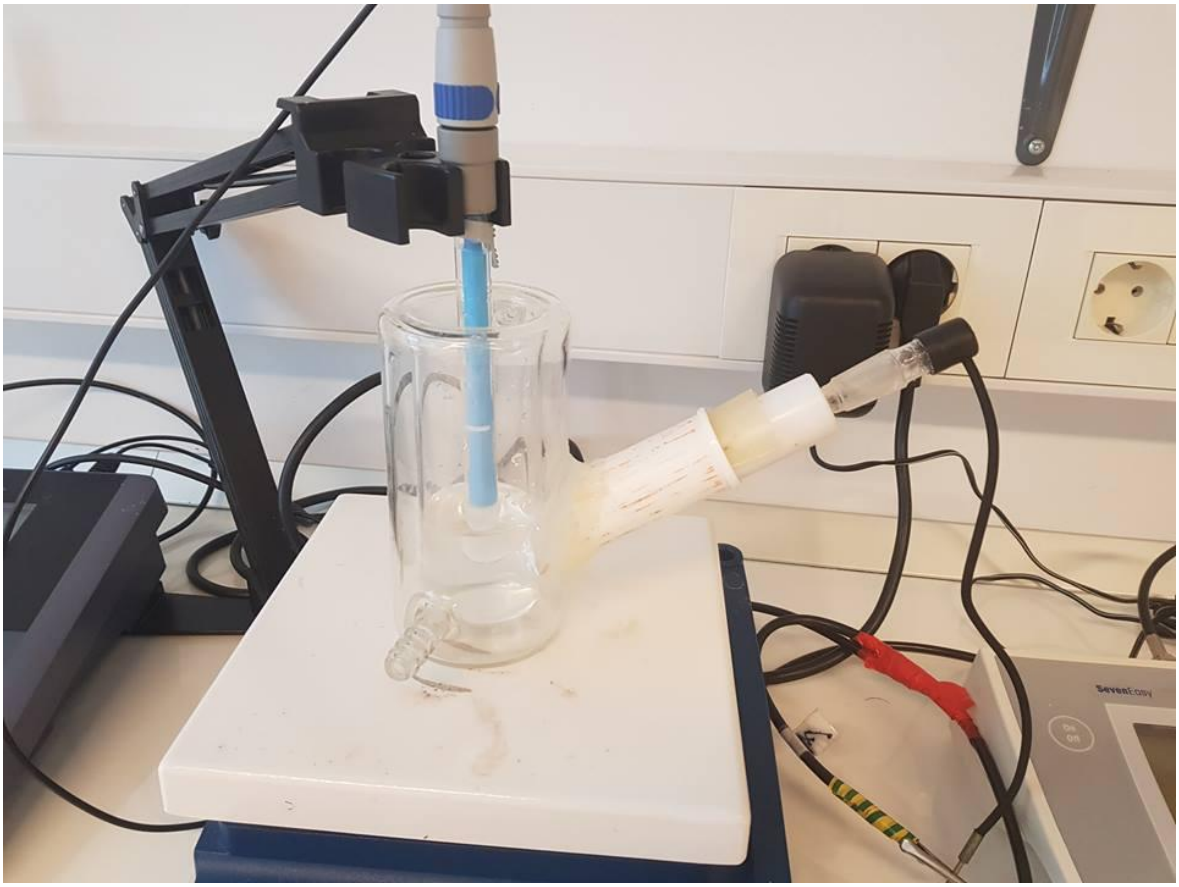


Slika 10 – tijelo za elektrodu

2.4. Mjerni uređaji i pribor

Za ispitivanja provedena u ovom diplomskom radu korišteni su sljedeći mjerni uređaji i pribor:

1) pH/mV-metar, Mettler Toledo, Slovenija
2) Analitička vaga, Mettler, AT 261, (preciznost 0.00001 g), Švicarska
3) Magnetska mješalica, Železnik; MM 510, Slovenija
4) Sušionik, ST-01/02, Zagreb, Hrvatska
5) Ćelija za potenciometriju



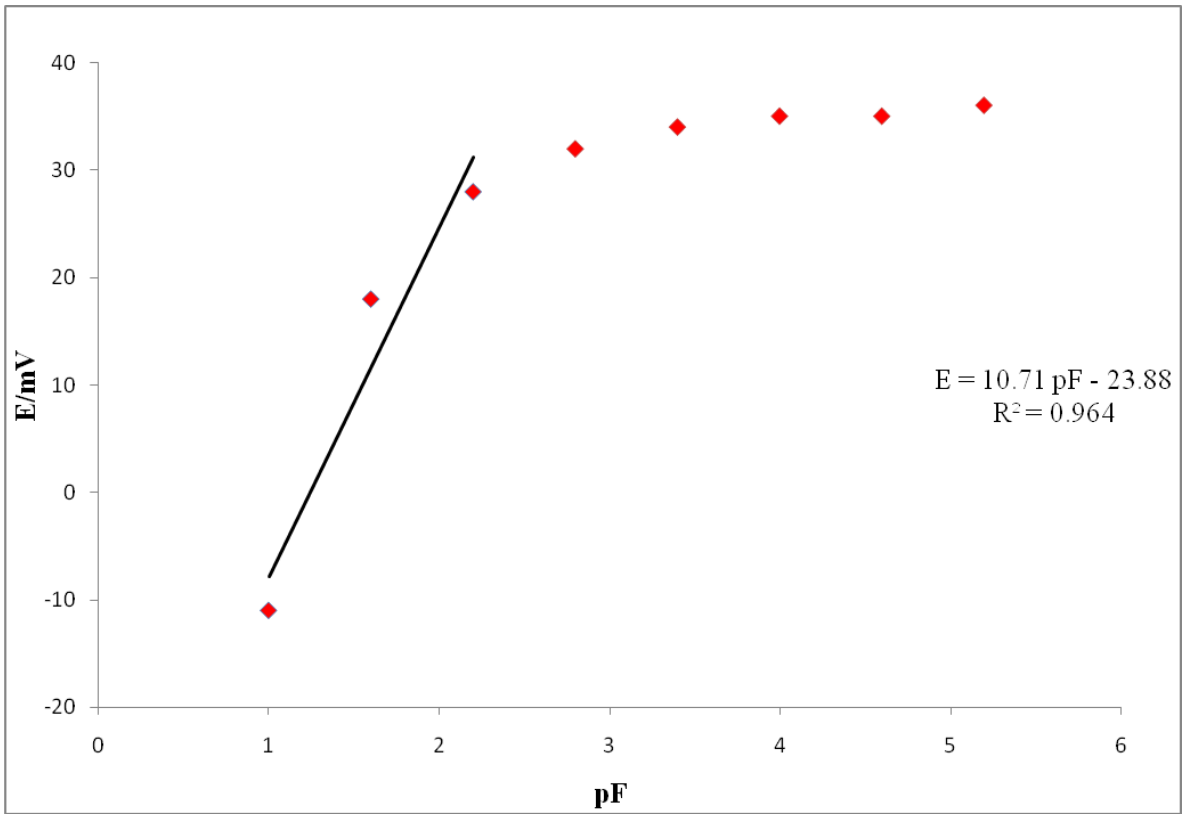
Slika 11 - Aparatura za potenciometriju

3.REZULTATI MJERENJA

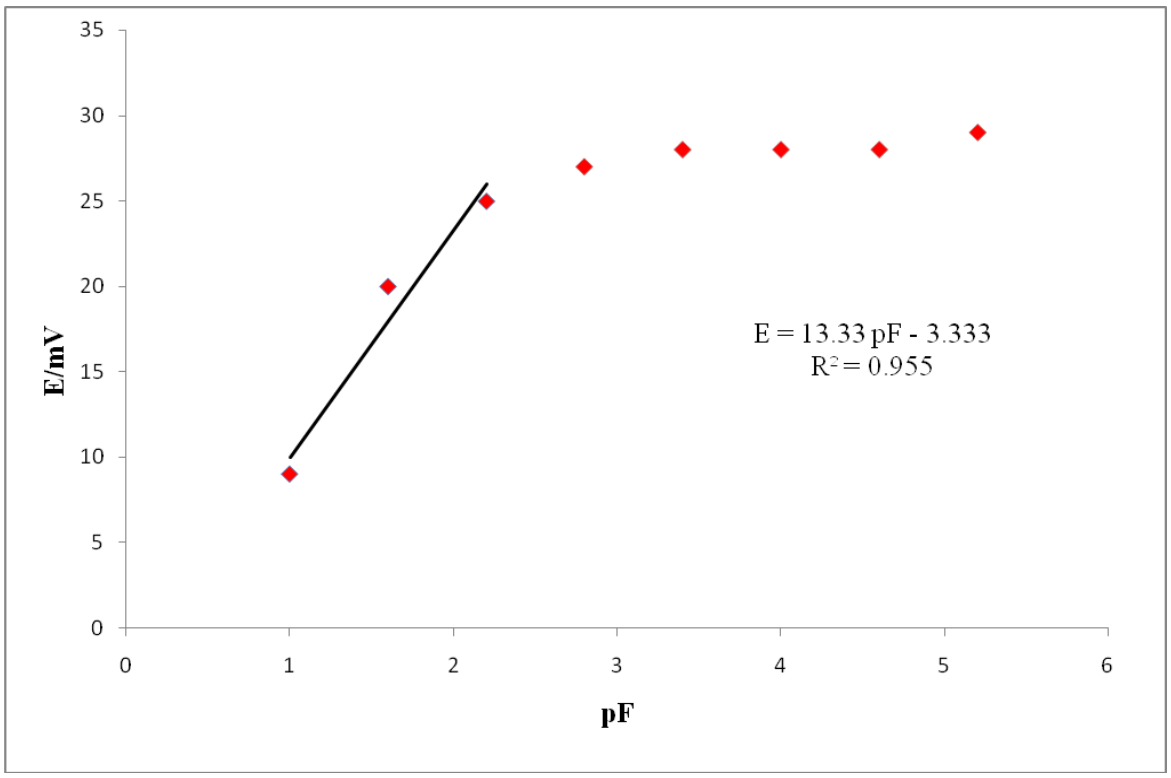
3.1 Testiranje odziva fluoridne ionsko–selektivne elektrode

Ispitivan je odziv pripravljenih fluoridne ionsko-selektivnih elektroda dobivenih sutaloženjem La^{3+} i Eu (različiti % Eu) prema fluoridnim ionima metodom slijednog razrjeđenja. Početna koncentracija fluorida je 10^{-1} mol L^{-1}, a pH otopine je 4,7. Ispitivanje odziva vršeno je do $c(F^-) = 10^{-6}$ mol L^{-1}. Niže koncentracije postignute su dodatkom otopine za razrjeđenje. Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim. Podatci mjerenja prikazani su na slijedećim slikama.

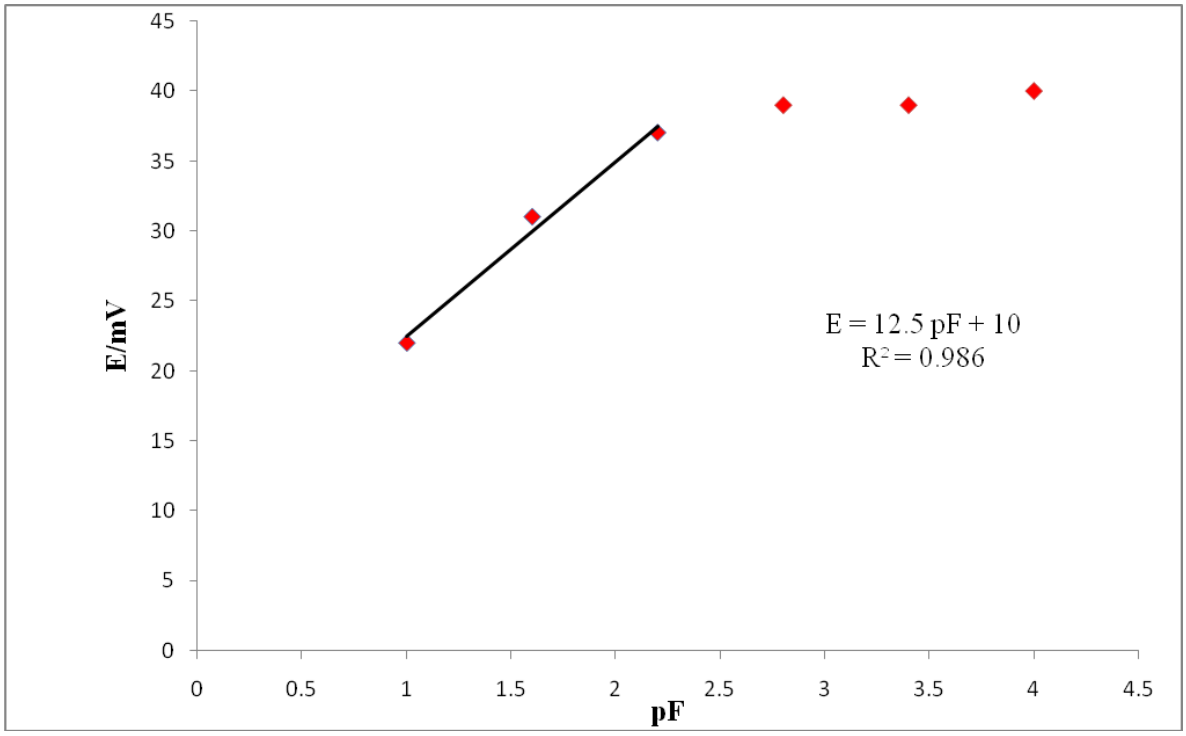
Nakon mjerenja membrana se ostavila u otopini NaF, (c(NaF) = $1x10^{-3}$ mol L^{-1}), da bi se kondicionirala te se idući dan mjerio potencijal na prethodno opisan način. Na površinama određenih membrana nanosile su se nanočestice radi boljih odzivnih karakteristika.



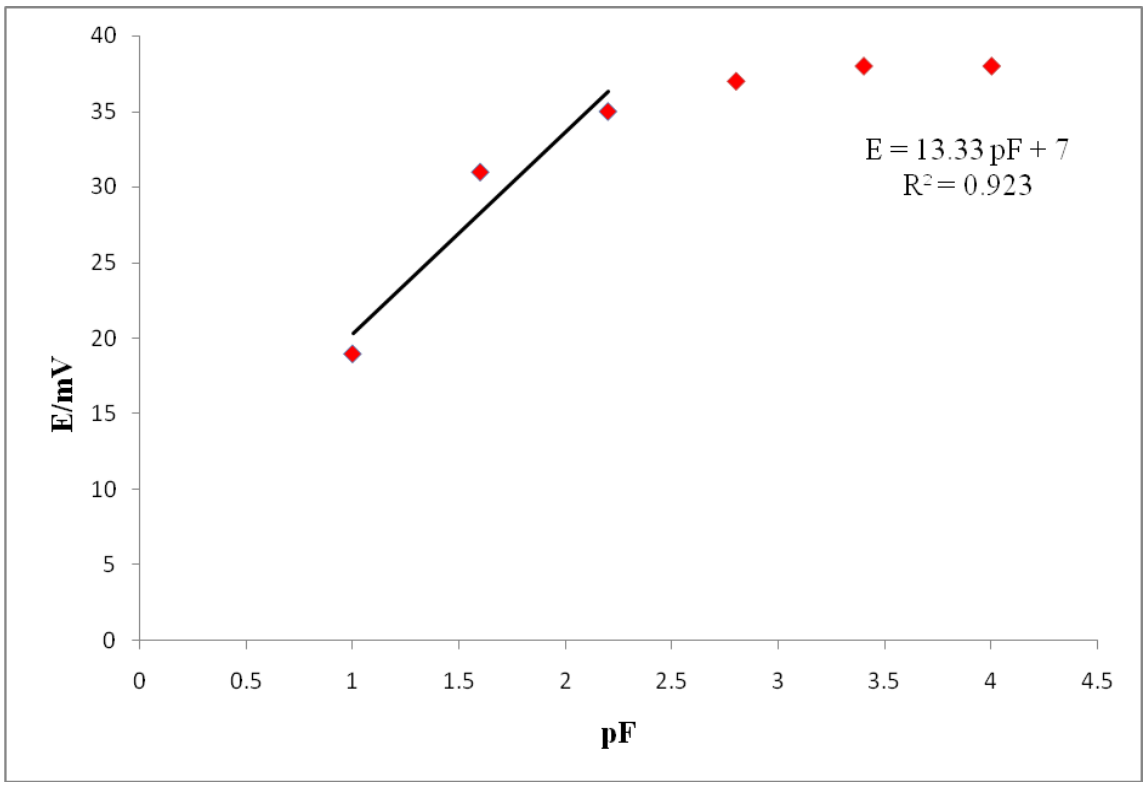
Slika 12 - Ovisnost potencijala o koncentraciji F^- za membranu od 0,45 g LaF_3 +0,05 g teflona + 0,3 % Eu (nekondicionirana) , pH =4,70, unutarnji kontakt: otopina KCl (*c*(KCl = 3 $molL^{-1}$))



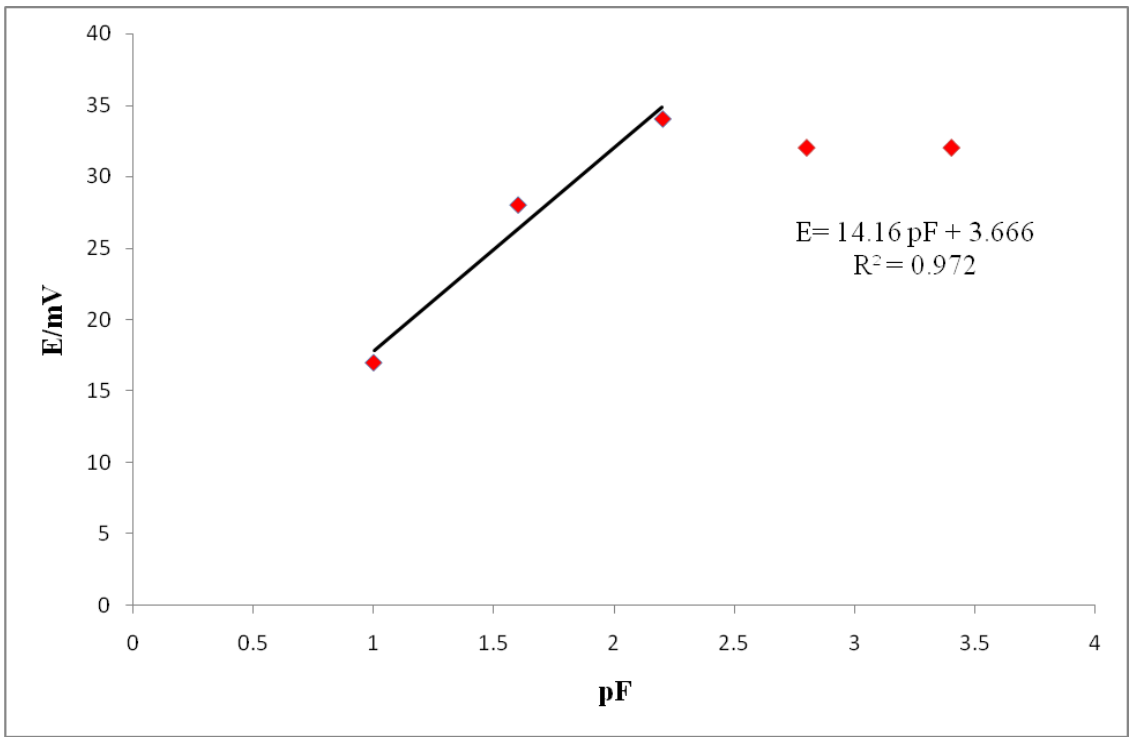
Slika 13 - Ovisnost potencijala o koncentraciji F^- za membranu od 0,45 g LaF_3 +0,05 g teflona + 0,3 % Eu (kondicionirana), pH =4,70, unutarnji kontakt: otopina KCl (*c*(KCl = 3 $molL^{-1}$))



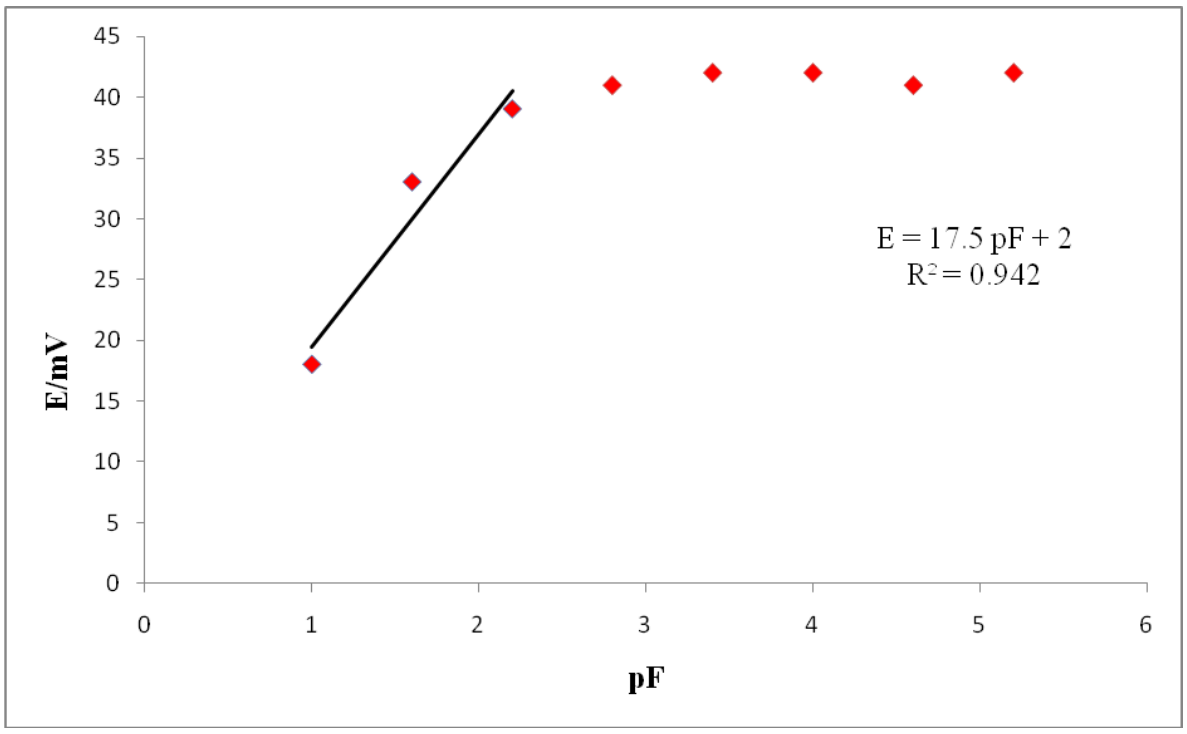
Slika 14 - Ovisnost potencijala o koncentraciji F^- za membranu od 0,45 g LaF_3 +0,05 g teflona + 0,3 % Eu + nanočestice (nekondicionirana), pH =4,70, unutarnji elektrolitni kontakt: otopina KCl (c(KCl = 3 $molL^{-1}$))



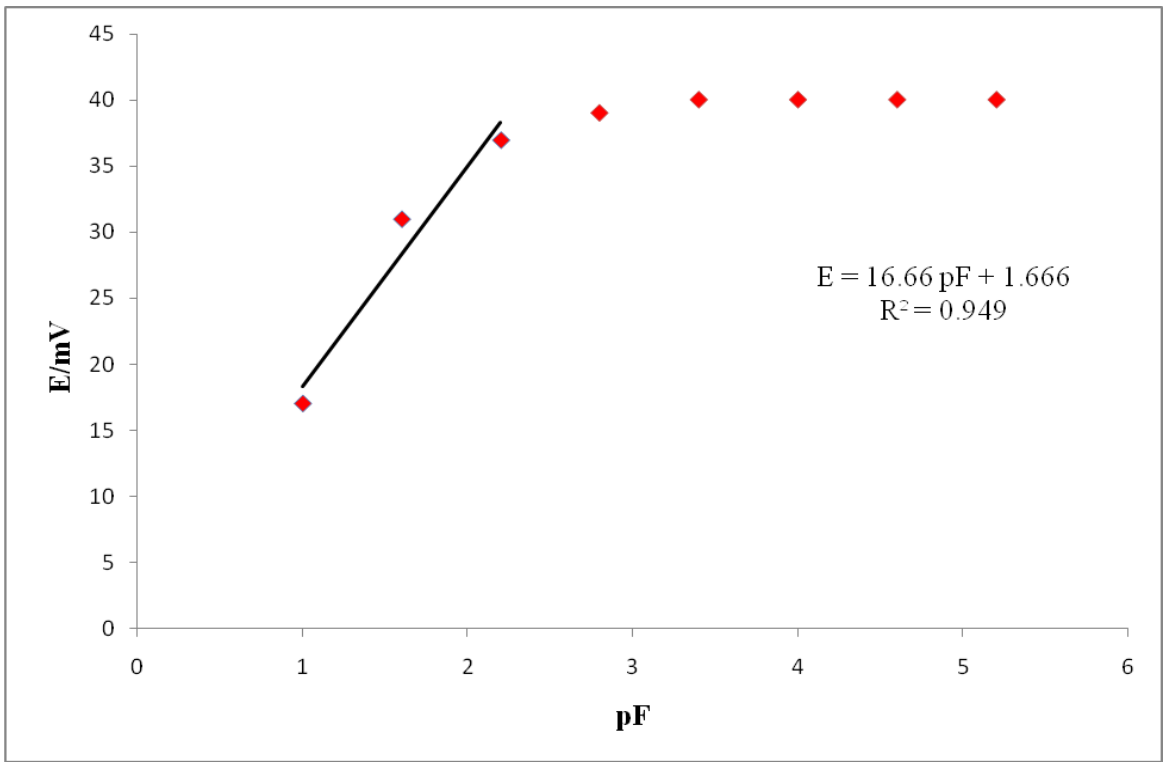
Slika 15 - Ovisnost potencijala o koncentraciji F^- za membranu od 0,45 g LaF_3 +0,05 g teflona + 0,3 % Eu + nanočestice (kondicionirana)$^-$, pH =4,70, unutarnji elektrolitni kontakt: otopina KCl (c(KCl = 3 $molL^{-1}$))



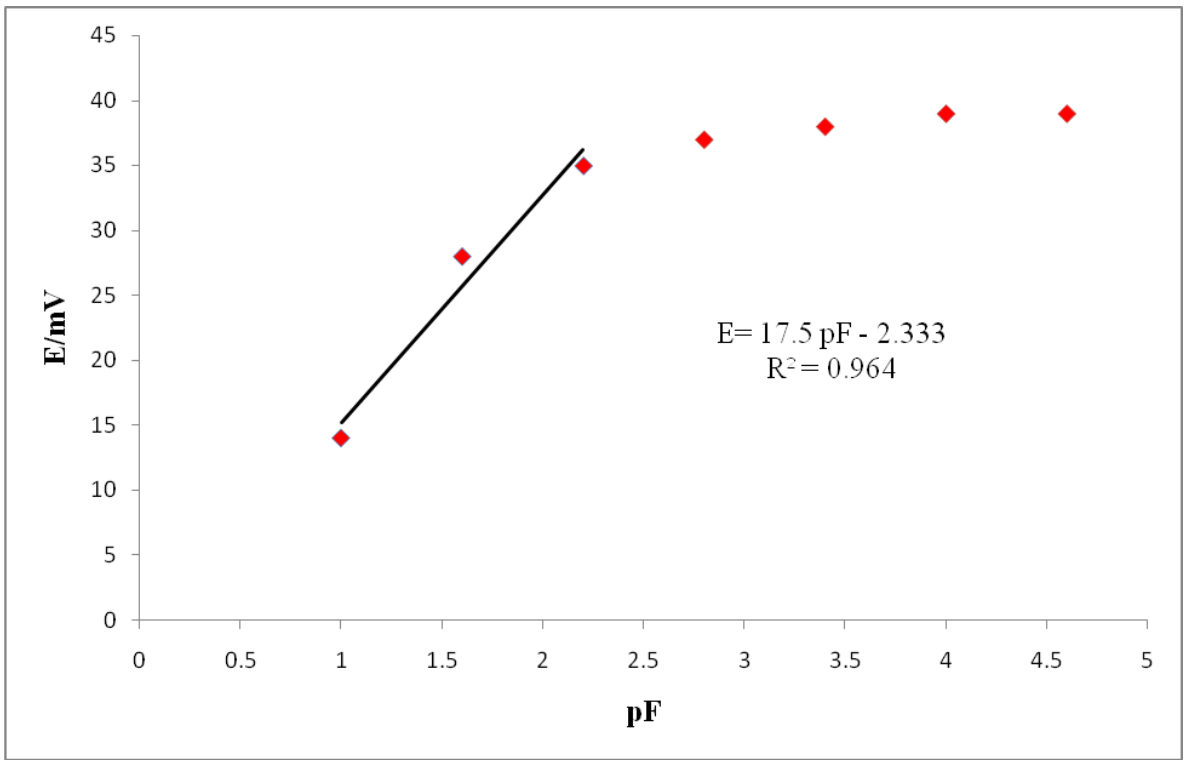
Slika 16 - Ovisnost potencijala o koncentraciji F^{-} za membranu od 0,45 g LaF_3 +0,05 g teflona + 1 % Eu (nekondicionirana), pH =4,70, unutarnji elektrolitni kontakt: otopina KCl (c(KCl = 3 $molL^{-1}$))



Slika 17 - Ovisnost potencijala o koncentraciji F^- za membranu od 0,45 g LaF_3 +0,05 g teflona + 1 % Eu (kondicionirana)$^-$, pH =4,70, unutarnji elektrolitni kontakt: otopina KCl (c(KCl = 3 $molL^{-1}$))



Slika 18 - Ovisnost potencijala o koncentraciji F^{-} za membranu od 0,45 g LaF_3 +0,05 g teflona + 3 % Eu (nekondicionirana), pH =4,70, unutarnji elektrolitni kontakt: otopina KCl (c(KCl = 3 $molL^{-1}$))



Slika 19 - Ovisnost potencijala o koncentraciji F^{-} za membranu od 0,45 g LaF_3 +0,05 g teflona + 3 % Eu (kondicionirana), pH =4,70, unutarnji elektrolitni kontakt: otopina KCl (c(KCl = 3 $molL^{-1}$))

4. RASPRAVA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja se temeljina mjerenju razlike potencijala između radne (indikatorske) i referentne elektrode. Razlika potencijala između elektroda mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja potenciometra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH- odnosno plon-metar. Ove mjerne naprave omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalan tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Ionsko selektivne elektrode su elektrode čiji je potencijal (primarno) ovisan o jednoj ionskoj vrsti. U ovom radu radu izvršeno je testiranje membrana koje su napravljene sutaloženjem LaF_3 s Eu^{3+}, odzivne karakteristike ispitivane su pri konstantnom miješanju otopine, konstantnoj temperaturi i pH=4,70. Dobiveni rezultatni nisu pokazali očekivane vrijednosti promjene potencijala po koncentracijskoj dekadi. Nekondicionirana membrana koja u sebi sadrži 0,3% Eu^{3+} (slika 12) pokazala je linearnu promijenu potencijala do koncentracije fluorida 6,25 x 10^{-3} mol L^{-1}. Uočeno je i da je promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi od 10,00 mV do 29,00 mV što je dosta niže od očekivane vrijednosti (59 mV). Kondicijoniranjem membrane koja sadrži 0,3 % Eu^{3+} nije došlo do poboljšanja odzivnih karakteristika (slika 13), kao ni dodatkom nanočestica (slika 14). Dodatkom većih količina europija također nije došlo do poboljšanja odzivnih karakteristika. Kod membrana koje u sebi sadrže 1% (slika 16) i 3% Eu^{3+} (slika 18) također imamo linearnu promjenu potencijala do koncentracije fluorida 6,25 x 10^{-3}. Promjena potencijala kod ovih membrana je od 5 mV do 15 mV. Kondicioniranjem membrana s 1% i 3% nije došlo do poboljšanja odzivnih karakteristika (slika 19).

Dosada u literaturi nisu pronađeni znanstveni članci koji su na ovaj način pripravljali membrane za FISE ali su neki autori opisali pripravu membrana na bazi CaF_2, Ag_2S i Cu_2S[16] ili na bazi ionofora.[15,17] Ako su elektrode bille na bazi kalcijevog fluorida elektroda je pokazivala promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 26 mV s linearnom promjenom do koncentracije fluorida 10^{-1}do 10^{-6} mol L^{-1}. Kod membrana s ionoforama promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je 19,8 mV s linearnom promjenom do koncentracije 10^{-5} mol L^{-1}, odnosno 58,3 mV s linearnom promjenom do 10^{-7} mol L^{-1}.[15,17]

Iako je FISE jedna od najstarijih ionsko selektivnih elektroda još uvijek je predmet istraživanja mnogih autora i zbog toga iako rezultati prikazani u ovom radu nisu ohrabrujući trebalo bi istraživanje nastaviti s usmjerenjem na ispitivanje kristalografije nastalih kristala kao i variranjem unutarnjih elektrolitnih otopina.

5. ZAKLJUČAK

Membrane pripravljene na ovaj način nisu pokazale očekivane vrijednosti promjene potencijala. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekad je znatno niža od očekivane vrijednosti (59mV).

Dodatak europija u različitim omijerima nije dovelo do željene promjene potencijala kao ni dodatak nanočestica.

Kako bi se poboljšale odzivne karakteristike istraživanje je potrebno nastaviti varirajući postotak LaF_3, teflona i europija kao i mijenjajući unutarnju elektrolitnu otopinu i kontakt..

6. LITERATURA

1. N. Đonlagić, Elektroanalitičke metode, Tuzla (2004) str. 2-5

URL: https://www.scribd.com/doc/188301787/Seminarski-Rad-Potenciometrija, (22.08.2018.)

2. URL: https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html, (06.10.2018.)

3. *E. Pungor, E. Hollos- Rokosingi*. Preparation and properties of a new solid state borate ion selective electrode and its application, Acta, Chim., Acad. Hung., **27** (1961) 63, doi: http://www.academia.edu/3491427/Preparation_and_properties_of_a_new_solid_state_borate_ion_selective_electrode_and_its_application

4. *M.S. Frant, J.W. Ross*, Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, Science **154** (1966) 1559, doi: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/5924922

5. *J.J. Lingane*, Preparation of Standard Chromous Sulfate or Chromous Chloride Solutions of Determinate Concentracion, Analytical Chemistry, **40** (1968) 935,

doi: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60017a006

6. *J.Koryta*, Membrane Electrodes, Analytical Chemistry. Acta. **61**, (1972) 329, doi: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac60307a032

7.URL: https://www.periodni.com/hr/konstante_produkta_topljivosti.html,(10.8.2018.)

8. *J.Koryta*, Exchange kinetics at potassium – selective liquid membrane electrodes, Analytical Chemistry, Acta, **233** (1990)1, doi: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00269a003?src=recsys&journalCode=ancham

9. *H.M. Stahr, P.F. Ross and W. Hyde*,Selective Fluoride Electrode Mechanism Studies Microchem. J., **25** (1980) 232, doi: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0026265X80901344

10. *J. Martens, P. Van den Winkel and D.L Massart*, Effect of polishing the fluoride – selective electrode on the response time and sensitivity in flow systems, Analytical Chemistry, **48** (1976) 272, doi: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267000855750

11. *R.C Hawkings, L.P.V. Corriveau*, Dynamic response oft he fluoride ion – selective electrode, S.A. Kushneriuk and Analytical Chemistry. Acta, **102** (1978.) 61, doi: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267001934610

12. *T. Anfalt and D. Jagner*, A photometric and potentiostatic investigation of the complex formation between fluoride and lanthanumalizarin complexone, Analytical ChemistryActa, **47** (1969) 483, doi: https://www.researchgate.net/publication/229297887_Effect_of_acetate_buffer_on_the_potentiometric_titration_of_fluoride_with_lanthanum_using_a_lanthanum_fluoride_membrane_electrode

13. *M.S Grant and J.W. Ross Jr*., Serum fluoride analysis with the fluoride electrode, Analytical Chemistry, **40** (1968) 1169, doi: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60259a017

14. *M. Ghosh, M.R. Dhaneshwar, R.G. Dhaneswar and B. Ghosh*, Analyticl Control of Drug – Type Substances with Membrane Electrodes, Analyst, **103** (1978) 768, doi: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080284347500092

15.URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23158301, (25.8.2018.)

16.URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914009006845, (25.8.2018.)

17. *M. R. Ganjali, P. Matloobi, M. Ghorbani, P. Norouzi, and M.S.-Niasari*, La(III) Selective Membrane Sensor Based on a New N-N Schiff's Base, Bulletin oft he Korean Chemical Society **26** (2005) 38-42, doi: https://www.mdpi.com/1424-8220/7/4/438/htm