Ispitivanje odziva membrana za ionsko-selektivne elektrode sastava FeS:Ag2S:PTFE 1:4:5 u acetatnome puferu

Glavinić, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:167:236750

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA ZA IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE SASTAVA FeS:Ag_2S:PTFE 1:4:5 U ACETATNOME PUFERU

ZAVRŠNI RAD

JOSIPA GLAVINIĆ

Matični broj: 33

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA ZA IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE SASTAVA FeS:Ag_2S:PTFE 1:4:5 U ACETATNOME PUFERU

ZAVRŠNI RAD

JOSIPA GLAVINIĆ

Matični broj: 33

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY

FOOD TECHNOLOGY

TESTING THE RESPONSE OF MEMBRANES FOR ION-SELECTIVE ELECTRODES CONSTITUTED OF FeS:Ag_2S:PTFE 1:4:5 IN ACETIC BUFFER

BACHELOR THESIS

JOSIPA GLAVINIĆ

Parent number: 33

Split, September 2019.

Temeljna dokumentacijska kartica

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Preddiplomski studij prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018.

Mentor: doc. dr. sc. Ante Prkić
Pomoć pri izradi: Andrea Sedlar, mag. chem.

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA ZA IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE SASTAVA FeS:Ag_2S:PTFE 1:4:5 U ACETATNOME PUFERU

Josipa Glavinić, 33

Sažetak: Osnovni cilj ovoga završnoga rada je testiranje membranskih elektroda napravljenih od mješavine srebrovog sulfida, željezovog(II) sulfida, te teflona u otopini acetatnog pufera pri pH=4,00. Opisano je testiranje prethodno napravljenih triju membrana u osnovnoj otopini željezovog(II) sulfata heptahidrata, te ispitivanje odziva na željezove(II) katione potenciometrijskom metodom, koja se pokazala najučinkovitijom zbog jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene. Odziv na željezove(II) ione ispituje se kod triju membrana istog kemijskog sastava, za usporedbu služi membrana istog kemijskog sastava, no različitog omjera komponenti. Dobiven je slab odziv željezovih kationa na razvijene membranske elektrode. Rezultati su prikazani grafički.

Ključne riječi: ionsko-selektivne elektrode, potenciometrija, membranske elektrode, željezovi(II) kationi

Rad sadrži: 43 stranice, 16 slika, 4 tablice, 9 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. rujna 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Chemical Technology

Scientific area: Natural Sciences
Scientific field: Chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology on 19th meeting held on November 23rd 2018

Mentor: Assistant Professor PhD Ante Prkić
Tehnical assistance: Andrea Sedlar

TESTING THE RESPONSE OF MEMBRANES FOR ION-SELECTIVE ELECTRODES CONSTITUTED OF FeS:Ag_2S:PTFE 1:4:5 IN ACETIC BUFFER

Josipa Glavinić, 33

Abstract: The main goal of this bachelor thesis was to test membrane electrodes made of a mixture of silver sulfide, ferrous sulfide and teflon in acetate buffer at pH = 4.00. Testing of three pre-made membranes in the solution of ferrous sulfate heptahydrate, and testing the response to ferrous cations by the potentiometric method. Potentiometry has been proven to be the most effective because of its simplicity, convenience and low price. The reaction to ferrouse cations is tested on three pre-made membranes with the same chemical composition and for comparison. There were three membranes with the same chemical composition, but with different ratio of components. The response of ferrous cations to the prepared membrane electrodes was poor. The results were presented graphically.

Keywords: ion-selective electrode, potentiometry, membrane electrode, ferrous cations

Thesis contains: 43 pages, 16 figures, 4 tables, 9 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 2019.

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc.dr.sc.Ante Prkića, uz pomoć Andree Sedlar, mag.chem., tijekom srpnja i kolovoza 2019.godine.

Zahvala

Iskreno se zahvaljujem na razumijevanju, strpljenju i stručnoj pomoći mentoru doc.dr.sc.Anti Prkiću koji je pomogao u izradi ovog završnog rada.

Zadatak završnog rada:

- Testiranje odziva triju prethodno napravljenih membrana za ionsko-selektivne elektrode na Fe^{2+} kationе u otopini acetatnog pufera te utvrđivanje moguće praktične primjene pri pH=4,00.

SAŽETAK

Osnovni cilj ovoga završnoga rada je testiranje membranskih elektroda napravljenih od mješavine srebrovog sulfida, željezovog sulfida, te teflona u otopini acetatnog pufera pri pH=4,00. Opisano je testiranje prethodno napravljenih triju membrana u osnovnoj otopini željezovog sulfata heptahidrata, te ispitivanje odziva na željezove(II) katione potenciometrijskom metodom, koja se pokazala najučinkovitijom zbog jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene.

Odziv na željezove ione ispituje se kod triju membrana istog kemijskog sastava, za usporedbu služi membrana istog kemijskog sastava, no različitog omjera komponenti.

Dobiven je slab odziv željezovih kationa na razvijene membranske elektrode. Rezultati su prikazani grafički.

SUMMARY

The main goal of this bachelor thesis was to test membrane electrodes made of a mixture of silver sulfide, ferrous sulfide and teflon in acetate buffer at pH = 4.00. Testing of three pre-made membranes in the solution of ferrous sulfate heptahydrate, and testing the response to ferrous cations by the potentiometric method. Potentiometry has been proven to be the most effective because of its simplicity, convenience and low price.

The reaction to ferrouse cations is tested on three pre-made membranes with the same chemical composition and for comparison. There were three membranes with the same chemical composition, but with different ratio of components.

The response of ferrous cations to the prepared membrane electrodes was poor. The results were presented graphically.

SADRŽAJ

UVOD **1**
1. OPĆI DIO **2**
1.1 Potenciometrija 3
1.1.1 Indikatorske elektrode 4
1.1.2 Metalne (kovinske) indikatorske elektrode 5
1.1.3 Elektrode prvog reda 5
1.1.4 Elektrode drugog reda 6
1.1.5 Elektrode trećeg reda 7
1.1.6 Membranske (selektivne) elektrode 8
1.1.7 Referentne elektrode 12
1.1.8 Standardna vodikova elektroda (SVE) 13
1.1.9 Kalomelova elektroda 13
1.1.10 Srebro/srebrov klorid elektroda 14
1.1.11 Elektrolitni most 15
2 EKSPERIMENTALNI DIO **16**
2.1 Pribor i kemikalije 17
2.2 Priprema otopina za rad 17
2.3 Postupak rada 19
2.4 Rezultati 22
3 RASPRAVA **26**
4 ZAKLJUČAK **28**
5 LITERATURA **30**

UVOD

Potenciometrijske metode mogu se koristiti za određivanje željezovih(II) kationa zbog svoje jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene. Temelji se na mjerenju razlike potencijala među dvjema elektrodama, indikatorskoj i referentnoj. Analit je moguće mjeriti u širokom koncetracijskom području, dok se selektivnost može povećati promjenom reakcijskih uvjeta kao što je promjena pH otopine uzorka.

Ispitivan je odziv membrane na željezove(II) katione u elektrokemijskog ćeliji u otopini acetatnog pufera metodom slijednog razrjeđenja. Izvršeno je više mjerenja za svaku membranu, te je zabilježeno vrijeme potrebno za uspostavu stabilnog potencijala. Rezultati su očitavani na milivoltmetru. Metoda razrjeđivanja trajala je sve dok razlika potencijala između dva mjerenja nije iznosila ≤ 1 mV.

1. OPĆI DIO

1.1 Potenciometrija

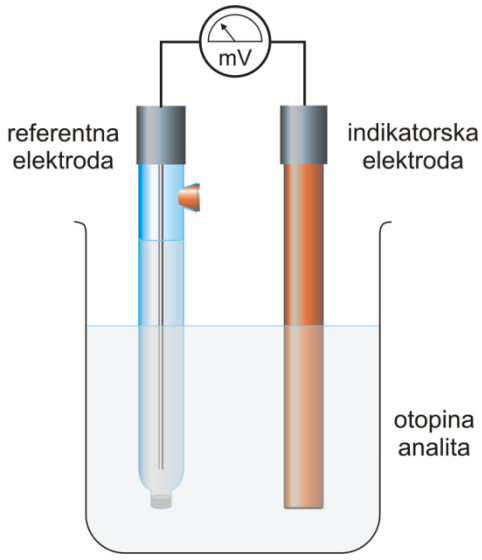
Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja se zasniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o aktivitetu određene ionske vrste s kojom je ona u neposrednom kontaktu u ispitivanoj otopini.[1]

Temelji se na mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode, indikatorske i referentne uz postojane ravnotežne uvjete. Elektrode su uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom što predstavlja elektrokemijski članak kojim teče električna struja neznatne jakosti koja ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. Zahvaljujući spontanim elektrokemijskim reakcijama uspostavlja se električni potencijal na elektrodama.

Potencijal referentne elektrode točno je određen, ne ovisi o koncentraciji analita niti o koncentraciji ostalih iona u otopini, te se tokom mjerenja ne mijenja, dok se potencijal indikatorske elektrode mijenja tokom mjerenja te je ovisan o koncentraciji analita. Signal odziva je razlika potencijala između elektroda, koji ovisi o temperaturi, aktivitetu i otapalu. Najpoznatija referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE) čiji potencijal prema međunarodnom dogovoru iznosi 0,000 V pri svim temperaturama.

Elektrokemijski članci dijele se na dvije osnovne vrste: galvanski (voltni) i elektrolizni (elektrolitički). Galvanski članci pohranjuju električnu energiju i reakcije na elektrodama teku spontano (primjer: baterija). Tok elektrona od anode prema katodi nastaje preko vanjskog vodiča. S druge strane, elektrolitički članak troši električnu energiju zbog tog što je za rad takvog članka potreban vanjski izvor električne energije. Elektrokemijske reakcije ne odvijaju se spontano unutar članka. Elektrokemijski članci mogu se podijeliti na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Promjena smjera struje kod reverzibilnog članka djeluje na smjer reakcije, dok kod ireverzibilnog članka dolazi do potpuno različite polureakcije na jednoj, ili pak obje elektrode. Najčešće su elektrode uronjene u potpuno različite otopine da bi se spriječilo njihovo miješanje. Elektricitet, koji je zapravo proces koji omogućuje nastanak kemijske reakcije, iz jedne u drugu otopinu provodi se elektrolitičkim mostom, koji je zapravo određena vodljiva otopina.[2]

Jednostavan elektrokemijski članak: referetna elektroda | elektrolitni most | otopina analita | indikatorska elektroda[3]



Slika 1. Prikaz jednostavnog elektrokemijskog članka

1.1.1 Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odaziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Potpuno selektivna indikatorska elektroda ne postoji. Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji mogu biti raznolike, a probiru se na temelju razlike u načinu nastajanja potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina, što je posljedica elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Na taj način dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a samim time i razlike potencijala između otopine i elektrode.[4]

Dijele se na dvije osnovne vrste:

- metalne (kovinske)
- membranske (selektivne)

1.1.2 Metalne (kovinske) indikatorske elektrode

Kod metalnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj graničnoj površini elektroda-otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi. Razvrstavaju se kao *elektrode prvog reda, elektrode drugog reda, elektrode trećeg reda i inertne metalne elektrode za redoks sustave.*[5]

1.1.3 Elektrode prvog reda

Elektrode prvog reda čisti su metali (kovine) u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Reakcija je jednostavna. Brzo uspostavljanje ravnoteže između metala i njihovih iona u otopini pokazuju metalne elektrode poput bakra, cinka, bizmuta, srebra, kositra, olova, kadmija, talija i žive.

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

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

Obzirom da je aktivitet čistog metala dogovorno jednak jedan, potencijal metalne elektrode spomenutih metala ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini.

Potencijal se izračunava prema formuli :

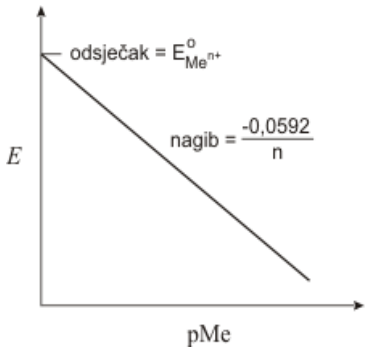
$$E_{\text{ind}} = E^\circ_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0{,}059\ V}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E^\circ_{M^{n+}/M(s)} + \frac{0{,}059\ V}{n} \log a_{M^{n+}}$$

Elektrodni potencijal često se izražava i p-funkcijom kationa:

$$E_{ind} = E^\circ_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0{,}059}{n} \text{pM}$$

Prethodna jednadžba opisuje ponašanje velikog broja metala koji se upotrebljavaju kao metalne indikatorske elektrode prvog reda.

Iz jednadžbe se može zaključiti 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 napetosti i deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na njenoj površini.[2]



Slika 2. Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I.reda

1.1.4 Elektrode drugog reda

Kod elektroda drugog reda metali se ne koriste samo kao indikatorske elektrode za vlastite katione već i za određivanje aniona koji s kationom tvore slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Primjer takvih su kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda. Srebrova elektroda uronjena u zasićenu otopinu slabo topljivog srebrovog klorida pokazuje ponovljivu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.[6]

U slučaju srebrove elektrode jednadžba glasi:

$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^-$

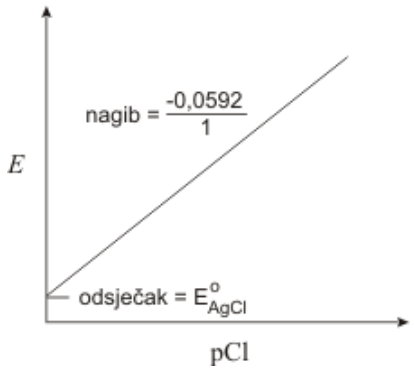
Gdje je $E°_{AgCl}$= 0,222 V

Aktivitet Ag^+ iona jednak je : $a_{Ag+} = \frac{K^{\circ}_{sp}}{a_{Cl-}}$

Potencijal elektrode prema Nernstovoj jednadžbi:

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

U otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrova elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.[4]



Slika 3. Linerana ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II.reda

1.1.5 Elektrode trećeg reda

Elektrodama trećeg reda pripadaju metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal zapravo funkcija koncentracije nekog drugog kationa, koji se nalazi u elektrolitu u suvišku, a ne kationa metala od kojeg je napravljena elektroda. Metal je u ovom slučaju u kontaktu s dvije teško topljive soli (jedna ima kation metala elektrode, a druga ima kation kojem je potrebno odrediti koncentraciju; obje soli imaju isti anion) uronjene u otopinu soli drugog metala. Potencijal elektroda ovisi o koncentraciji njihovih kationa u otopini, a njegova koncentracija kontrolirana je koncentracijom zajedničkog aniona preko produkta topljivosti. Ova vrsta elektroda vrlo je nestabilna i troma, što je posljedica niza ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije dobivanja stalnog potencijala.[7]

Kao elektroda trećeg reda može poslužiti živina elektroda za mjerenje koncentracije kationa koji s Y^{4-} anionom tvori stabilne komplekse, no manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa. [2]

1.1.5.1 Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Redoks elektrode su kovinske elektrode gdje metal elektrode ne sudjeluje samostalno u redoks reakciji, nego služi kao nositelj elektrona drugog redoks para. Inertne kovine poput platine, paladija, zlata ili ugljika pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u kontaktu, odnosno na inertnim se elektrodama

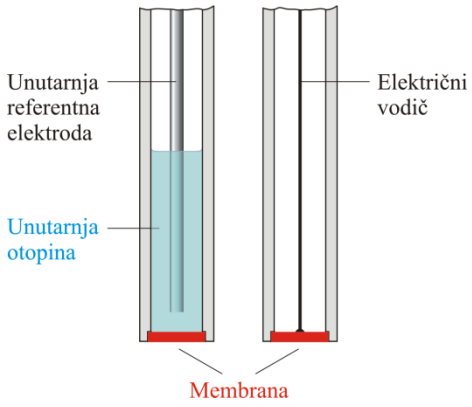
uspostavlja redoks potencijal nakon uranjanja u otopinu u kojoj se određena ionska vrsta nalazi u dva oksidacijska stanja. Standardni elektrodni potencijal jako je pozitivan, te kada su elektrode uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini. Redoks potencijale mogu formirati i organske tvari gdje podliježu relativno reverzibilnim redoks reakcijama.[7]

1.1.6 Membranske (selektivne) elektrode

Selektivne membranske elektrode imaju širok spektar primjene u potenciometriji. Napravljene su na način da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Ponekad se membranske elektrode nazivaju p-ionskim elektrodama zato što se podaci dobiveni primjenom istih prikazuju kao p-funkcije kao što je pH, pCa ili pNO_3. Membrane koje se upotrebljavaju za izradu takvih membrana mogu biti kristalične, nekristalične, te specijalne ionsko-selektivne membrane. Elektrode s kristaličnom membranom mogu imati homogene i heterogene membrane, dok u nekristalične ubrajamo staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenosiocem. U specijalne ionsko-selektivne membrane ubrajamo membrane za plinove i enzimske elektrode (biosenzori).[4]

1.1.6.1 Elektrode s kristaličnom membranom

Membrana ove elektrode kao aktivnu komponentu sadrži teško topljivu sol metala. Selektivnost ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli. Potencijal ovih membrana posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove su elektrode selektivne na ione prisutne u membrani.



Slika 4. Elektroda s kristaličnom membranom

a) Homogene membrane

Ovaj tip membrane sadrži kristalnu tvar napravljenu od jednog spoja ili homogene smjese spojeva (npr. Ag_2S, AgI/Ag_2S) ili mogu biti monokristalne pločice (LaF_3). Najčešće su napravljene od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna. Površina elektrode selektivna je i na ostale molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne komplekse. Tako je primjerice membrana od Ag_2S selektivna za ione Ag^+, Cl^-, I^-, Hg_2^{2+}, te ostale ione koji mogu tvoriti teško topljive sulfide.

b) Heterogene membrane

Ovaj tip membrane sadrži aktivnu tvar raspršenu u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu, koji može biti silikonska guma ili polimerni materijali na bazi PVC, PE ili poli(dimetilsilokana). Pripravljaju se miješanjem i prešanjem aktivne tvari i inaktivnog nosača (silikonske gume ili dr.). Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor nosača. Električni kontakt uspostavlja se putem unutarnje elektrolitne otopine i referentne elektrode. Ovakav tip elektroda potrebno je kondicionirati prije korištenja u otopini iona za koju su selektivne.[4]

1.1.6.2 Elektrode s nekristaličnom membranom

Ovaj tip elektroda kao aktivne komponente membrana sadrži ionske ili nenabijene specije. Inaktivni nosač može biti neporozan (npr. staklo, PVC) ili porozan (npr. mikroporozni filtar).

a) Staklena elektroda

Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini HCl stalnog pH, a nalazi se unutar posudice tankih staklenih stjenki. Da bi se mogla izmjeriti elektromotorna sila, prilikom određivanja pH staklena elektroda spaja se sa referentnom elektrodom.

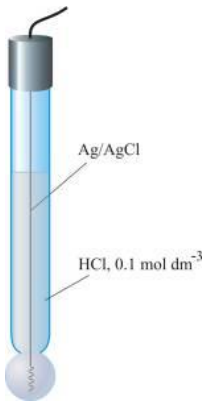
Shematski prikaz:

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

a_1=aktivitet vanjske otopine (nepoznat)

a_2=aktivitet unutarnje otopine (konstantan)

Membrane su izgrađene od stakla specijalnog kemijskog sastava. Pouzdane su do pH=12, a one od litijevog stakla i iznad pH=12. Na suha stakla pH ne utječe pa se prethodno staklena elektroda mora namočiti u vodenoj otopini. Staklene elektrode imaju sposobnost stvaranja velikog otpora pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata (pH-metar). Vodljivost same elektrode posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona. Na^+ ioni nositelji su naboja u suhoj unutrašnjosti. Staklena elektroda najčešće se izrađuje kao kombinirana (indikatorska i referentna elektroda nalaze se u istom tijelu) .[8]



Slika 5. Shematski prikaz elektrode s nekristaličnom membranom

b) Elektrode s mobilnim prenosiocem

Ovaj tip elektroda naziva se još i elektroda s tekućom membranom, a dijele se u tri skupine:

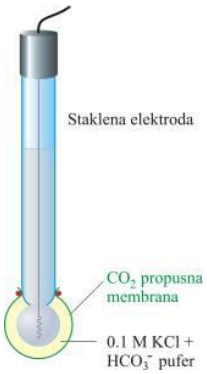
- membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosilac (npr. kvaternu amonijevu sol) kao aktivnu tvar membrane, otopljenu u prikladnom otapalu, osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.
- membrane koje sadrže negativno nabijeni mobilni prenosilac (npr. $(RO)_2PO^-$ ili tetra-p-klorfenilborat) otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa
- membrane koje sadrže nenabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane (npr. antibiotik valinomicin u difenil-eteru koji gradi kompleks s K^+ili visoko selektivni ligand za Ca^{2+}otopljen u nitrofenil-oktil eteru). Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.[4]

1.1.6.3 Specijalne ionsko-selektivne elektrode (ISE)

Ovakav tip elektroda obično sadrži dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine.

a) Elektrode za plinove

Elektrode sadrže dvije membrane. Tanki sloj elektrolitske otopine nalazi se između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne na ione (staklena membrana pH elektrode). Prilikom interakcije s određenim plinom dolazi do nastanka iona koji utječu na potencijal koji je razmjeran parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku. Znatnu elektrokemijsku aktivnost pokazuju vodik, kisik, fluor i klor kada su dovedeni na neku inertnu elektrodu uronjenu u otopinu elektrolita.



Slika 6. Prikaz elektrode za plinove (CO_2)

b) Enzimske elektrode (biosenzori)

Temelj rada ovih elektroda djeluje na principu specifičnog katalitičkog djelovanja enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je enzim imobiliziran. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira iz ispitivanog uzorka u taj prostor dobivamo produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Prva takva elektroda bila je elektroda za mjerenje koncentracije ureje.

1.1.7 Referentne elektrode

Referentna elektroda je ona elektroda čiji je elektrodni potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji analita i koncentraciji drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. U potenciometriji se referentna elektroda uvijek označava kao anoda. Idealna referentna elektroda treba zadovoljavati ove uvjete:

- poznat i stalan potencijal, neovisan o sastavu otopine analita
- jednostavna izvedba
- pri prolazu malih struja mora zadržati konstantan potencijal

Najpoznatije referentne elektrode su standardna vodikova elektroda, kalomelova elektroda, te srebro/ srebrov klorid elektroda. U modernim laboratorijima uz kalomelovu i srebro/srebrov klorid elektrodu, često se koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode, tzv. dvospojna referentna elektroda (engl. *Double Junction Reference Electrode*, DJRE).[2]

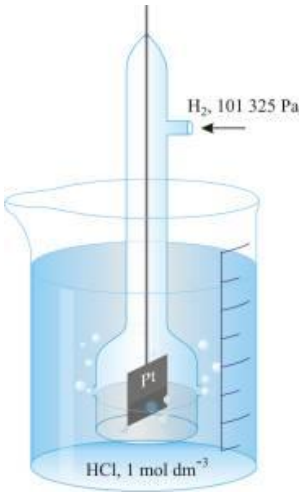
Sastoji se od ćelije sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida koja se nalazi u unutrašnjosti elektrode, a s vanjskom je otopinom povezana preko vanjske cijevi kod sadrži drugi elektrolit povezan s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode čini solni most, između unutarnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Na taj način sprječava se kontaminacija unutarnje otopine referentne elektrode s ionima iz ispitivane otopine.[7]

1.1.8 Standardna vodikova elektroda (SVE)

Standardna vodikova elektroda univerzalna je referentna elektroda na temelju koje se iskazuju potencijali ostalih elektroda. Sastoji se od platinirane pločice uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta struja plinovitog vodika pri uvjetima atmosferskog tlaka. Platina djeluje kao izvor elektrona za izbijanje vodikovih iona, te kao adsorbens za vodikove ione koji su nastali tim procesom. Priprema platinirane površine provodi se elektrodepozicijom (elektrotaloženjem) Pt iz kisele otopine divodikovog heksakloroplatinata. Izlučeni metal elektrodi daje tamnosivu ili crnu površinu.[7]

Potencijal standardne vodikove elektrode dogovorno je uzet kao 0,000 V pri svim temperaturama. Standardni elektrodni potencijal neke elektrode definiran je kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda, a druga je elektroda mjerenog redoks sustava.

Struja plina koja je potrebna za rad SVE ponekad može biti opasna, a priprema i održavanje platinizirane površine zahtjevna, pa se ova vrsta elektrode često zamjenjuje pogodnijim sekundarnim referentnim elektrodama, kalomelovom ili srebro/srebrov klorid elektrodama.[4]



Slika 7. Standardna vodikova elektroda

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

Reakcija u polučlanku:

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

Potencijal se može prikazati:

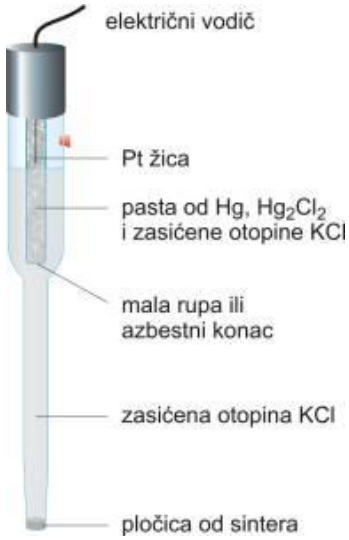
$$E = E° \quad \text{—} ln \text{——}$$

$$E° \quad \text{———} \quad \text{——}$$

1.1.9 Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda (KE) najčešće se upotrebljava kao referentna elektroda u laboratorijima zbog svoje lake pripreme uz točno određen potencijal. KE sastoji se od vanjske cijevi duljine 5-15 cm i promjera 0,5-1,0 cm. Elektroda se sastoji od

mase žive, koja mora biti savršeno čista, prekrivena slojem živinog(I) klorida (kalomela) u kontaktu s otopinom kalijevog klorida, koja djeluje kao elektrolit. Veza s otopinom analita ostvaruje se putem sinter pločice, komadića poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve učvršćenog na kraju vanjske cijevi. Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) ima standardni potencijal 0,244 V pri 25°C. Nedostatak ovog tipa elektrode je visoki temperaturni koeficijent.[2]



Slika 8. Zasićena kalomelova elektroda

$Hg|Hg_2Cl_{2(zas)}, KCl_{(x)}$

x= koncentracija KCl u otopini

Reakcija u polučlanku:

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

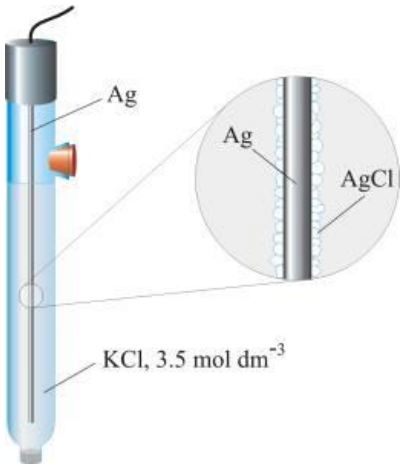
Potencijal se može prikazati:

$$E_{ZKE} = E^\circ - \frac{RT}{2F} ln \frac{a^2_{Hg(l)} \cdot a^2_{Cl-}}{a_{Hg_2Cl_2}}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{2F} ln\, a_{Cl-}$$

1.1.10 Srebro/srebrov klorid elektroda

Ovaj tip elektroda sastoji se od srebrne žice svinute u spiralu prevučene tankim slojem srebrovog klorida. Uronjena je u otopinu kalijevog klorida točno poznate koncentracije zasićenog srebrovim kloridom. Zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, stabilnosti i niske cijene jedna je on najčešće korištenih referentnih elektroda.



$Ag|AgCl_{(zas.)}, KCl_{(zas)}$

Reakcija u polučlanku:

$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$

Potencijal se može prikazati:

$$E = E° \qquad \text{——————}$$

$$= E° - 0{,}059 \log a_{Cl}$$

Slika 9. Ag/AgCl elektroda

1.1.11 Elektrolitni most

Treći dio potenciometrijskog članka čini elektrolitni most koji sprječava miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti dovoljno velika zbog što bolje vodljivosti i mora imati ione približno jednake pokretljivosti, da bi difuzijski potencijal bio što manji. Takve zahtjeve zadovoljava otopina kalijeva klorida, a njen potencijal iznosi nekoliko milivolta.

2 EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Pribor i kemikalije

Pribor korišten prilikom eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Exellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 ($\pm$0,1 mg), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (1000-5000 μL)
- Odmjerne tikvice, lijevci, stakleni štapić, laboratorijske čaše
- Brus papir

Kemikalije i otopine korištene prilikom eksperimentalnog rada:

- željezov(II) sulfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)
- natrijev acetat bezvodni (CH_3COONa)
- natrijev nitrat ($NaNO_3$)
- octena kiselina (CH_3COOH)
- hidroksi amonijev klorid $HONH_3Cl$

2.2 Priprema otopina za rad

a) Priprema osnovne otopine **$FeSO_4 \cdot 7H_2O$**

c ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) = 0,1 mol L^{-1}

M ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) = 278,01 g mol^{-1}

V (H_2O) = 250 mL = 0,25 L

$m = c \cdot V \cdot M$ = 0,1 mol L^{-1} · 278,01g mol^{-1} · 0,25 L = 6,9503 g

Dodatkom $HONH_3Cl$ željezovi(3+) ioni prevode se natrag u željezove(2+) ione.

c ($HONH_3Cl$) = 0,055 g mol^{-1}

$m = c \cdot V \cdot M$ = 0,055 g mol^{-1} · 0,25 L · 69,49 g mol^{-1} = 0,955 g

Za pripremu standardne otopine $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, koncentracije 0,1 mol L^{-1}, potrebno je otopiti u acetatnom puferu 6,9503 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, te 0,955 g $HONH_3Cl$.

b) Priprema acetatnog pufera pH=4

Octena kiselina (HAc)

ρ = 1,05 kg L^{-1} = 1050 g L^{-1}

V = 2 L

w = 100%

M = 60,05 g mol^{-1}

c = 17,49 mol L^{-1}

$c_1V_1 = c_2V_2$

V_1 = 0,00114 L = 1,14 mL

Poželjno je staviti približnu količinu izračunate vrijednosti V_1 te umjeravati pH-metrom s kiselinom ili lužinom ovisno o željenoj pH vrijednosti.

Natrijev acetat (NaAc)

$$p\mathrm{H} = p\mathrm{K}a + \log\frac{[\mathrm{Ac}^-]}{[\mathrm{HAc}]}$$

$$4{,}00 = 4{,}75 + \log\frac{[\mathrm{Ac}^-]}{0{,}01}$$

$[Ac^-] = 1{,}778 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$m\ (Ac^-) = c \cdot V \cdot M = 1{,}778 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}} \cdot 2\mathrm{L} \cdot 82{,}034\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

$m\ (Ac^-) = 0{,}30$ g

Dodatak $NaNO_3$ održava ionsku jakost kontantnom.

$c\ (NaNO_3) = 0{,}1\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$

$V = 2$L

$M = 84{,}99\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

$m = c \cdot V \cdot M$

$m = 16{,}98$ g

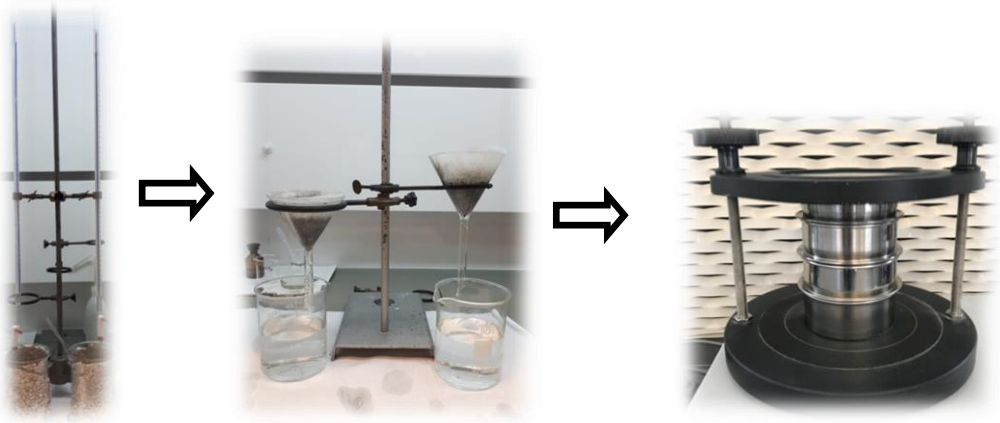
Za pripremu acetatnog pufera dodaje se 1,14 mL 100% octene kiseline, 0,30 g natrijeva acetata, te 16,98 g $NaNO_3$.

2.3 Postupak rada

Ionsko-selektivne membranske elektrode napravljene su na način da njihov potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u otopini. U ovom radu korištene su tri isprešane membrane (M10.C.11.;M10.C.12.;M10.C.13.) umetnute u tijelo elektrode. Membrane su napravljene na način da je pomiješana određena količina Ag_2S, FeS i PTFE.

a) Dobivanje Ag_2S

Crni talog Ag_2S dobiven je miješanjem srebrovog nitrata te natrijeva sulfida nonahidrata. Crni talog je filtriran, te ispran otopinom kloroforma. Poslije sušenja ide na prosijavanje kojim se dobiju frakcije čestica različitih veličina.[9]

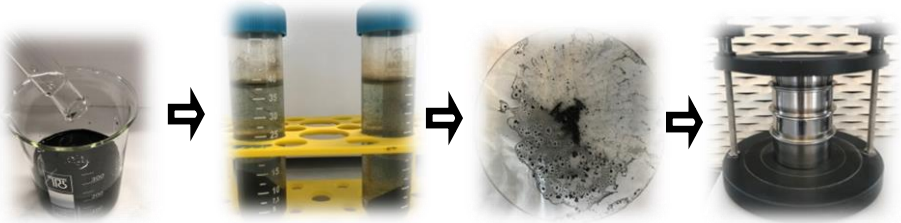


TALOŽENJE - FILTRACIJA - PROSIJAVANJE

Slika 10. Dobivanje taloga Ag_2S [9]

b) Dobivanje FeS

Crni talog FeS dobiven je miješanjem željezovog(II) sulfata heptahidrata i natrijevog sulfida nonahidrata. Dobiveni talog se prebacuje u kivete i ide u centrifugu. Obzirom da Fe^{2+} jako brzo oksidira u Fe^{3+} potrebno je koristiti klorovodičnu kiselinu za ispiranje i uklanjanje oksidiranog oblika željeza. Talog se ostavlja u vakuum sušioniku na 50°C tijekom 2 h. Poslije toga uslijedilo je prosijavanje kojim su se dobile četiri frakcije. Prva frakcija bile su čestice veće od 100 mikrona, zatim čestice veličine 75 – 100 mikrona, treća frakcija bile su čestice reda veličine 45 – 75 mikrona, i posljednja vrsta, čestice manje od 45 mikrona. Nakon prosijavanja, homogenizirana smjesa FeS, Ag_2S i PTFE ide na prešu. Dakle, omjer komponenti koje idu na prešu pod pritiskom od 5T je 1:4:5, odnosno 0,20 g Ag_2S, 0,05 g FeS, te 0,25 g PTFE, a čestice su reda veličine <45 mikrona.[9]



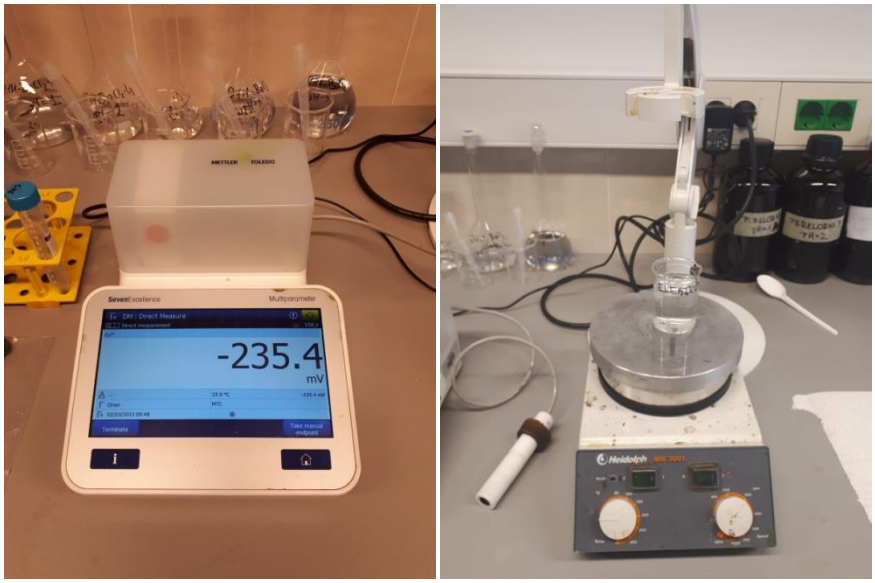
TALOŽENJE - CENTRIFUGIRANJE – VAKUUM SUŠENJE – PROSIJAVANJE

Slika 11.Dobivanje taloga FeS [9]

Membrana M10.C.1. nastala je homogenizacijom 1 g FeS, te 4 g Ag_2S, iz čije je smjese oduzeto 0,25 g te pomiješano s PTFE.

c) Postupak potenciometrijskog mjerenja

Postupak započinjemo sa 40 mL 0,1 M otopine $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ koja se stavlja u ćeliju, te se provjeravaju mjehurići zraka na membrani i brtvi elektrode. Metodom slijednog razrjeđenja mikropipetom se uzima 25 mL otopine, te se dodaje 25 mL pufera odgovarajućeg pH. Tijekom mjerenja se prati elektrodni potencijal. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.



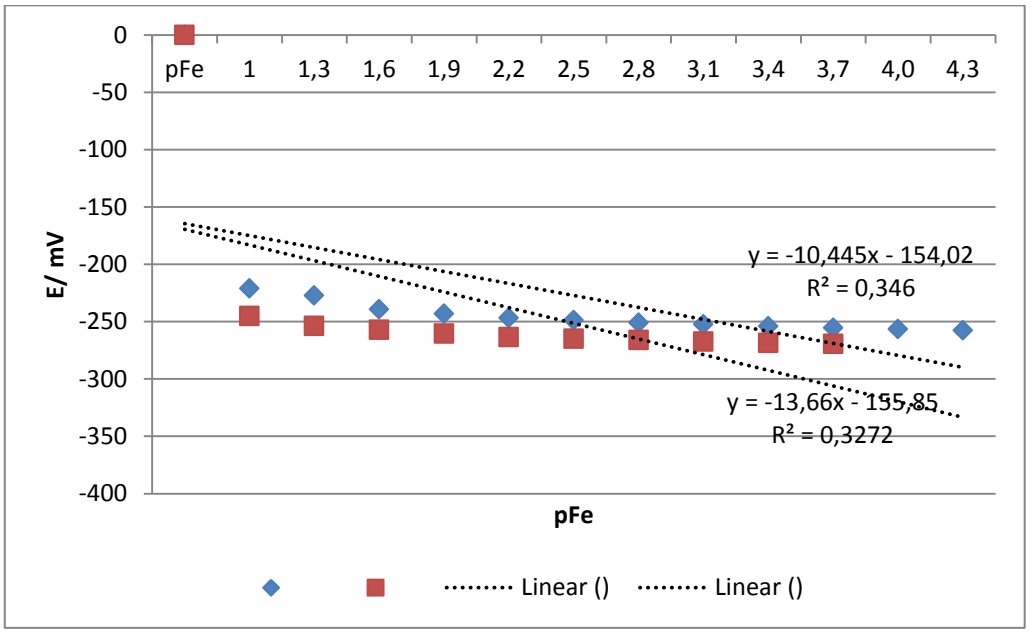
Slika 12. Potenciometrijsko mjerenje

2.4 Rezultati

Membrana M10.C.11.

[Fe2+] / mol L^{-1}	pFe	E1 / mV	E2 / mV
0,1	1	-221	-245,1
0,05	1,3	-227,2	-253,8
0,025	1,6	-239,3	-257,2
0,0125	1,9	-243,2	-260,5
0,00625	2,2	-246,8	-263,4
0,003125	2,5	-248,8	-264,8
0,001563	2,8	-250,8	-266
0,000781	3,1	-252,4	-267,3
0,000391	3,4	-254	-268,4
0,000195	3,7	-255,3	-269,4
9,77E-05	4,0	-256,4	
4,88E-05	4,3	-257,5	

Tablica 1. Izmjereni potencijal ispitivanja odziva elektrode na Fe^{2+} ione

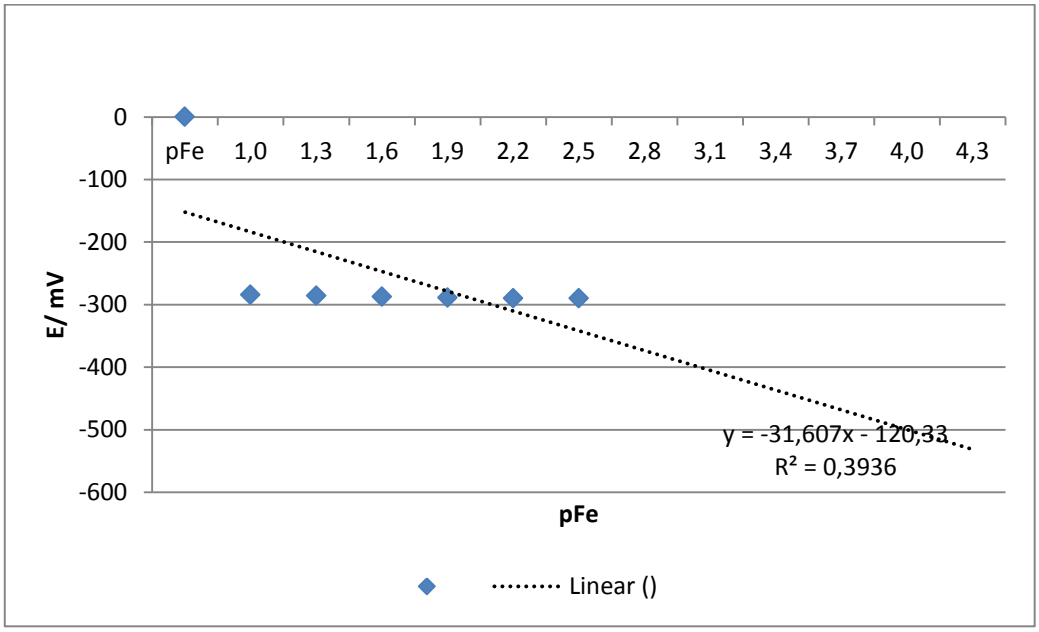


Slika 13.Prikaz ispitivanja odziva elektrode na Fe^{2+} ione

Membrana M10.C.12.

[Fe2+] / mol L^{-1}	pFe	E1 / mV
0,1	1,0	-284,6
0,05	1,3	-286
0,025	1,6	-287,3
0,0125	1,9	-288,9
0,00625	2,2	-290,2
0,003125	2,5	-290,3
0,001563	2,8	
0,000781	3,1	
0,000391	3,4	
0,000195	3,7	
9,77E-05	4,0	
4,88E-05	4,3	

Tablica 2. Izmjereni potencijal ispitivanja odziva elektrode na Fe^{2+} ione

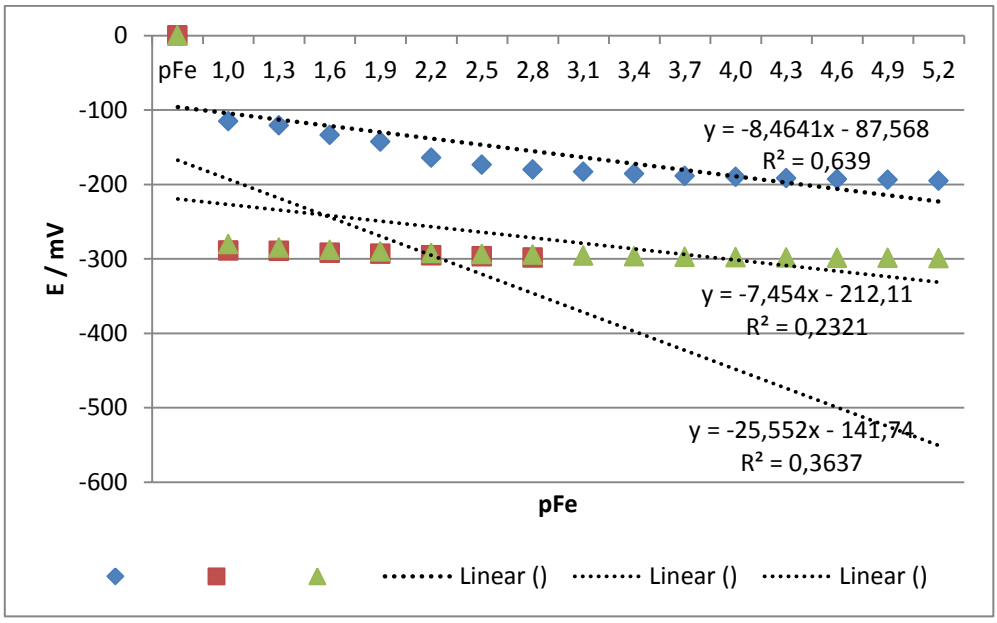


Slika 14. Prikaz ispitivanja odziva elektrode na Fe^{2+} ione

Membrana M10.C.13

[Fe2+] / mol L^{-1}	pFe	E1 / mV	E2 / mV	E3 / mV
0,1	1,0	-115,2	-288,9	-280,4
0,05	1,3	-121	-289,3	-285
0,025	1,6	-133,7	-292	-288,1
0,0125	1,9	-142,9	-293,4	-290,1
0,00625	2,2	-164,1	-295,2	-292,3
0,003125	2,5	-173,8	-296,6	-293,5
0,001563	2,8	-180,2	-298,4	-294,7
0,000781	3,1	-183,3		-295,6
0,000391	3,4	-185,6		-296,7
0,000195	3,7	-188,6		-297,5
9,77E-05	4,0	-190,1		-298,1
4,88E-05	4,3	-191,6		-298,4
2,44E-05	4,6	-192,9		-298,7
1,22E-05	4,9	-194,1		-299
6,1E-06	5,2	-195,1		-299,4

Tablica 3.Izmjereni potencijal ispitivanja odziva elektrode na Fe^{2+} ione



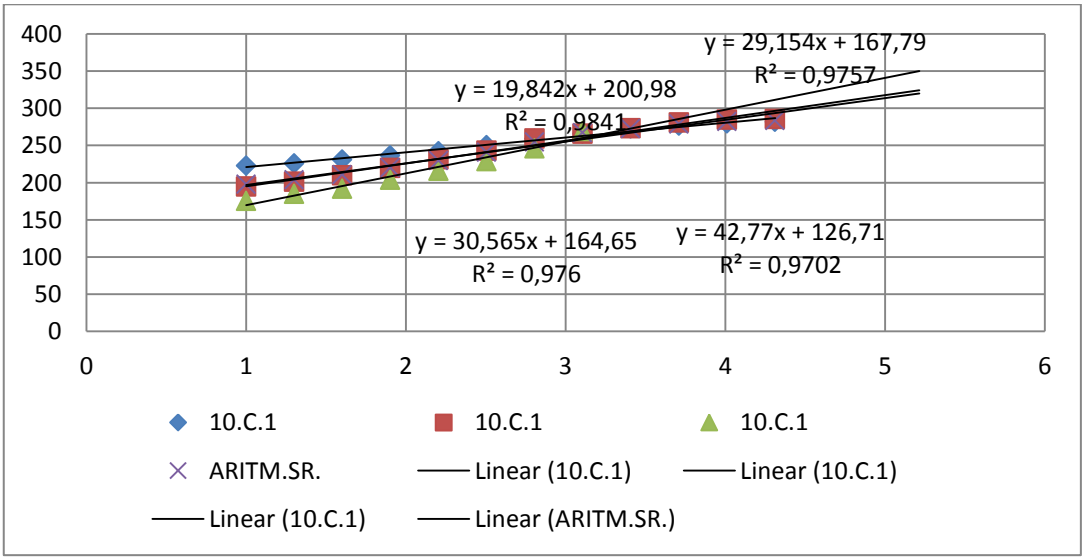
Slika 15. Prikaz ispitivanja odziva elektrode na Fe^{2+} ione

Membrana M10.C.1.

- Membrana čiji rezultati služe za usporedbu s rezultatima prethodno navedenih

[Fe2+] / mol L^{-1}	pFe	M10.C.1.	M10.C.1.	M10.C.1.
0,1	1	223	194,8	175,6
0,05	1,30103	225,6	201,4	185
0,025	1,60206	230,9	210	192
0,0125	1,90309	236,6	219,9	203,9
0,00625	2,20412	242,3	231,3	216
0,003125	2,50515	250,5	243,1	228,8
0,001563	2,80618	259	259,2	245,9
0,000781	3,10721	266	265,9	269,1
0,000391	3,40824	272,6	273	
0,000195	3,70927	276,6	280,8	
9,77E-05	4,0103	279,4	284,8	
4,88E-05	4,31133	281,6	285,7	
2,44E-05	4,61236	284,1		
1,22E-05	4,91339	285,2		
6,1E-06	5,21442	285,9		
3,05E-06	5,51545			
1,53E-06	5,81648			
7,63E-07	6,11751			
3,81E-07	6,41854			
1,91E-07	6,71957			
9,54E-08	7,0206			

Tablica 4.Izmjereni potencijal ispitivanja odziva elektrode na Fe^{2+} ione



Slika 16. Prikaz ispitivanja odziva elektrode na Fe^{2+} ione

3 RASPRAVA

Osnovni cilj svakog analitičkog laboratorija je dobivanje brzih i točnih rezultata eksperimentalne analize. Bitno je opisati analitičke metode u onom obliku gdje analitička metoda odgovara kriterijima koji se odnose na određene značajke učinkovitosti. Neprestano se razvijaju nove analitičke tehnike koje se temelje na već postojećima, širi se znanje te dolazi do konstantnih promjena i noviteta u analitici. Stoga se kvaliteta rada analitičkih laboratorija procjenjuje na temelju točnosti i sljedivosti pojedinih analitičkih rezultata.

U ovom radu opisan je razvoj novih ionsko-selektivnih membrana, te ispitivanje odziva istih na željezove(II) katione. Provedeno je više mjerenja za svaku, osim kod membrane M.10.C.12. kod koje je uočen narančasti trag koji je ukazivao na to da je Fe^{2+} oksidirao u Fe^{3+}, a početni rezultati su bili loši, stoga daljnja mjerenja nisu bila potrebna. Za usporedbu je poslužila membrana M.10.C.1. koja je napravljena homogenizacijom FeS i Ag_2S, iz čije je smjese oduzeta određena količina te pomiješana s teflonom. Usporedbom triju membrana s membranom M.10.C.1. dolazimo do zaključka da ta membrana pokazuje relativno dobar odziv na promjenu koncentracije željezovih(II) kationa, što se vidi u grafičkim prikazima.

Ispitivanjem je utvrđeno da pripremljene membrane pokazuju slab odziv na promjenu koncentracije željezovih(II) kationa, s obzirom da ionsko-selektivne elektrode trebaju dati brz odziv i široko koncentracijsko područje mjerenja, nakon eksperimentalne analize može se pretpostaviti da je na odziv utjecao pH ili pak suvišak određene ionske vrste. Dakle, korištene membrane nisu prikladne za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje Fe^{2+} iona.

4 ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenog eksperimenta može se donijeti sljedeći zaključak:

Opisana potenciometrijska metoda određivanja Fe^{2+} iona ne pokazuje dobar odziv pri pH=4,00. Ispitivanje treba nastaviti uz promjene pH i promjenom sastava membrana. Membrana M10.C.1. pokazala je dobar odziv.

5 LITERATURA

1. http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49739 (13.8.2019.)
2. D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, Osnove analitičke kemije, ŠK, Zagreb 1999.
3. https://glossary.periodni.com/rjecnik.php (15.8.2019.)
4. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (13.8.2019.)
5. Nj. Radić, L. Kukoč-Modun, *Uvod u analitičku kemiju,* Školska knjiga, Zagreb 2016.
6. https://glossary.periodni.com/rjecnik.php (15.8.2019.)
7. M. Metikoš – Huković: Elektrokemija, Zagreb, 2000.
8. D. Harvey:Modern analytical chemistry, London, 2000.
9. A. Sedlar, A. Prkić, J. Giljanović: Preparation of a novel membranes for ion-selective electrodes for iron determination based on iron(II) sulfide and silver sulfide, Split, 2018.