

Ispitivanje odziva membrane na bazi BaSO₄:PTFE=1:1 s dodatkom elementarnog srebra ili bakra

Perišin, Katarina

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:167:835883>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI
BASO₄:PTFE=1:1 S DODATKOM ELEMENTARNOG SREBRA
ILI BAKRA

ZAVRŠNI RAD

Katarina Perišin

373

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANE NA BAZI
BASO₄:PTFE=1:1 S DODATKOM ELEMENTARNOG SREBRA
ILI BAKRA

ZAVRŠNI RAD

Katarina Perišin

373

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY
CHEMISTRY

**TESTING THE RESPONSE OF MEMBRANES BASED ON
BASO₄:PTFE=1:1 WITH ADDITION ELEMENTAL SILVER
OR COPPER**

BACHELOR THESIS

Katarina Perišin

373

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet
Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada prihvaćena na 19. sjednici Vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018.:

Mentor: doc. dr. sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Josipa Ercegović, laborant

Katarina Perišin, 373

Sažetak

Izrađene su ionsko-selektivne membrane barijevog sulfata na kojima je izvršeno testiranje na sulfatne i barijeve ione s dodatkom elementarnog srebra i bakra.

Potenciometrijska metoda se zbog svoje jednostavnosti, praktičnosti i prihvatljive cijene pokazala najučinkovitijom za ovakav način ispitivanja. Selektivnost same elektrode povećana je promjenom reakcijskih uvjeta kao što je pH otopine uzorka. Ispitivao se odziv sulfatne ionsko-selektivne membrane na Ba^{2+} i SO_4^{2-} ione pri pH=7. Nakon dobivenih rezultata izračunate su srednje vrijednosti izmjerenih potencijala kako bi se dobile granice dokazivanja i granice određivanja Ba^{2+} i SO_4^{2-} .

Ključne riječi: ionsko-selektivne elektrode, potenciometrija, barijev sulfat

Rad sadrži: 39 stranica, 11 literaturnih referenci, 20 slika, 10 tablica

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: 30. rujna 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study - Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. November 23rd 2018

Mentor: Assistant Professor PhD Ante Prkić

Technical assistance: Josipa Ercegović

Katarina Perišin, 373

Abstract:

Ion-selective membranes based on barium sulfate with the addition of elemental silver and copper were made and tested for sulfate and barium ions. The potentiometric method has been proven to be the most efficient for this type of test because of its simplicity, convenience and reasonable price. The selectivity of the electrode itself was increased by changing reaction conditions such as the pH of the sample solution. The response of the sulfate ion-selective membrane to Ba^{2+} and SO_4^{2-} ions at $\text{pH} = 7$ was investigated. Following the obtained results, the mean values of the measured potentials were calculated to obtain the limits of detection and the limits of quantification of Ba^{2+} and SO_4^{2-} ions.

Keywords: ion-selective electrode, potentiometry, barium sulphate

Thesis contains: 39 pages, 11 references, 20 figures, 10 tables

Original in: Croatian

Defence Committee:

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

Defence date: September 30th 2019.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za Analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc.dr.sc. Ante Prkića, u razdoblju od srpnja do rujna 2019. godine.

Ovaj završni rad je izrađen u sklopu provedbe projekta UIP-2017-05-6282 Razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode s dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida koji financira HRZZ.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Anti Prkiću koji je svojim znanstvenim pristupom, stručnim savjetima i strpljenjem pomogao u izradi ovog završnog rada.

Također se zahvaljujem i laborantici Josipi Ercegović na pomoći tijekom izvedbe eksperimentalnog dijela rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Testiranje membrana izrađenih od barijevog sulfata i teflona uz dodatak elementarnog srebra i bakra pri $\text{pH}=7$ u otopinama barijevog klorida i natrijevog sulfata.

SAŽETAK

Izrađene su ionsko-selektivne membrane barijevog sulfata na kojima je izvršeno testiranje na sulfatne i barijeve ione s dodatkom elementarnog srebra i bakra.

Potenciometrijska metoda se zbog svoje jednostavnosti, praktičnosti i prihvatljive cijene pokazala najučinkovitijom za ovakav način ispitivanja. Selektivnost same elektrode povećana je promjenom reakcijskih uvjeta kao što je pH otopine uzorka. Ispitivao se odziv sulfatne ionsko-selektivne membrane na Ba^{2+} i SO_4^{2-} ione pri $\text{pH}=7$. Nakon dobivenih rezultata izračunate su srednje vrijednosti izmjerenih potencijala kako bi se dobile granice dokazivanja i granice određivanja Ba^{2+} i SO_4^{2-} .

SUMMARY

Ion-selective membranes based on barium sulfate with the addition of elemental silver and copper were made and tested for sulfate and barium ions. The potentiometric method has been proven to be the most efficient for this type of test because of its simplicity, convenience and reasonable price. The selectivity of the electrode itself was increased by changing reaction conditions such as the pH of the sample solution. The response of the sulfate ion-selective membrane to Ba^{2+} and SO_4^{2-} ions at $\text{pH} = 7$ was investigated. Following the obtained results, the mean values of the measured potentials were calculated to obtain the limits of detection and the limits of quantification of Ba^{2+} and SO_4^{2-} ions.

Sadržaj

UVOD	1
1 OPĆI DIO.....	2
1.1 POTENCIOMETRIJA	3
1.1.1 Referentna elektroda.....	5
1.1.2 Standardna vodikova elektroda	6
1.1.3 Kalomelova elektroda.....	6
1.1.4 Elektroda $Ag/AgCl$	8
1.1.5 Elektrolitni most	9
1.1.6 Potenciometrijski senzori	9
1.1.7 Kontaktni potencijal	9
1.1.8 Indikatorske elektrode	10
1.1.9 Metalne (kovinske) elektrode	10
1.1.10 Membranske elektrode	13
2 EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
2.1 Pribor	19
2.2 Kemikalije i otapala:	19
2.3 Priprema	20
2.4 Taloženje i filtracija	21
2.5 Sušenje i žarenje	21
2.6 Postupak rada	22
3 REZULTATI.....	24
4 RASPRAVA.....	35
5 ZAKLJUČAK	37
6 LITERATURA.....	39

UVOD

U ovom radu napravljeno je potenciometrijsko testiranje membrana izrađenih od barijevog sulfata i teflona uz dodatak elementarnog bakra i srebra na ione Ba^{2+} i SO_4^{2-} .

Glavni nedostatak potenciometrijskih i spektrofotometrijskih metoda u odnosu na ostale analitičke tehnike i metode je značajno viša koncentracija dokazivanja (iznad $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), tj. veća detekcijska granica te manja selektivnost. Pojedini analiti (npr. I^- , Br^- , F^- , H^+) se mogu mjeriti u širokom koncentracijskom području koristeći potenciometrijske metode. Za navedene analite linearno koncentracijsko područje iznosi, može iznositi, i do sedam redova veličine a selektivnost se može povećati promjenom reakcijskih uvjeta, npr. pH otopine uzorka, dodatak kompleksirajućeg sredstva, redoks-reagensa i sl. Optimizirajući navedene parametre moguće je razviti jeftinu, brzu, jednostavnu i selektivnu potenciometrijsku metodu za određivanje različitih analita, odnosno što se pokušalo u ovom radu, barijevih i sulfatnih iona.

1. OPĆI DIO

1.1 POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je metoda elektrokemijske analize koja se zasniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode (radna elektroda) o koncentraciji određene ionske vrste s kojom je ona u aktivnom, reverzibilnom kontaktu.¹

Temelji se na mjerenju razlike potencijala između radne i referentne elektrode (polučlanaka) uronjene u otopinu elektrolita, na način da kroz elektrokemijsku ćeliju teče toliko mala struja koja ne utječe na ravnotežno stanje elektroda. Na taj se način mjeri električni rad koji ovisi o potencijalu članka. Što je potencijal članka veći, to veća količina elektrona prelazi sa jedne elektrode na drugu i obavlja veći rad. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta te se zbog toga tijekom mjerenja ne mijenja, dok potencijal radne elektrode ovisi o aktivitetu, odnosno koncentraciji molekulskih vrsta. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva električna veličina, tj. razlika potencijala između elektroda.²

Primjenjuje se na dva načina. Jedan od njih služi za određivanje koncentracije određene ionske vrste u otopini (pr. vodikovi ioni kada se kao indikatorska elektroda uzima vodikova elektroda, ili se određuje koncentracije nekih drugih iona pa se za njihovo određivanje koriste ionsko-selektivne elektrode), dok drugi služi za određivanje završne točke titracije (pr. redoks i taložne reakcije) kada se kao radna elektroda upotrebljava ona koja je reaktivna obzirom na vrstu iona koji se troše ili nastaju tijekom titracije.

Laboratorijskim eksperimentom se mogu odrediti samo naponi članaka. Zbog toga je određeno da je potencijal standardne vodikove elektrode 0,000 V pri svim temperaturama, a u literaturi su dani standardni elektrodni potencijali u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.

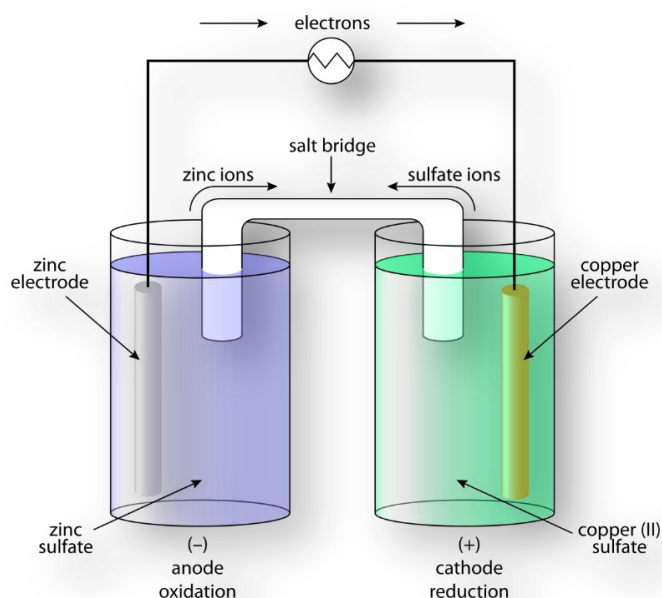
Elektrokemijski članci se dijele na galvanski ili elektrolitički, koji se dalje dijele u reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne).

Galvanski ili članci su baterije u kojima se kemijska energija spontano pretvara u električnu. Ovaj članak sastoji se od dva polučlanka, a svaki polučlanak od elektrode uronjene u elektrolit. Elektrolit može biti zajednički za obje elektrode ili različit za svaku elektrodu. Dva elektrolita odvajamo polupropusnom membranom ili ih spajamo elektrolitskim mostom. Ako se elektrode povežu nekim vodičem, elektroni putuju kroz vodič od negativnog pola prema pozitivnom polu, odnosno tok elektrona se kreće s anode (oksidacija) prema katodi (redukcija) preko vanjskog vodiča. Iz dobivene razlike redoks potencijala tvari koja se oksidirala odnosno reducirala, možemo izračunati elektromotornu silu.

Za razliku od galvanskog članka, u elektrolitičkom članku elektrokemijske reakcije se ne mogu odvijati spontanim putem jer je za pokretanje tih reakcija potreban vanjski izvor električne energije. Elektrokemijska reakcija u galvanskom članku može se preokrenuti ako se obrnu polovi elektroda. Kod reverzibilnih članaka dolazi do promjene toka elektrona kada se promijeni smjer elektrokemijske reakcije. U ireverzibilnim lancima promjena smjera struje uzrokuje potpuno različite reakcije na jednoj ili objema elektrodama. U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine da se spriječi njihovo miješanje, a elektricitet se iz

otopine u drugu provodi

elektrolitnim mostom.³



Slika 1. Galvanski članak

1.1.1. Referentna elektroda

Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Dogovorno je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek anoda.⁴

Idealna referentna elektroda trebala bi imati sljedeće osobine:

- potencijal mora biti poznat i stalan i ne smije ovisiti o sastavu otopine
- ne smije se mijenjati pri prolazu malih struja kroz članak
- izvedba mora biti jednostavna.

No zbog svoje složenosti u izvedbi i ne tako praktične primjene u radu, umjesto vodikove elektrode sve se češće koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid referentna elektroda. Glavna karakteristika je u tome da se u unutrašnjem dijelu elektrode nalazi srebrna žica i zasićena otopina srebrovog klorida, dok se u vanjskoj cijevi koja je u kontaktu sa vanjskom otopinom, nalazi drugi elektrolit koji je sa ispitivanom otopinom povezan preko elektrolitskog mosta zvanog „frita“. Ta otopina u vanjskom omotaču gradi „solni most“ između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine, te se na taj način sprječava kontaminacija unutrašnje otopine referentne elektrode.



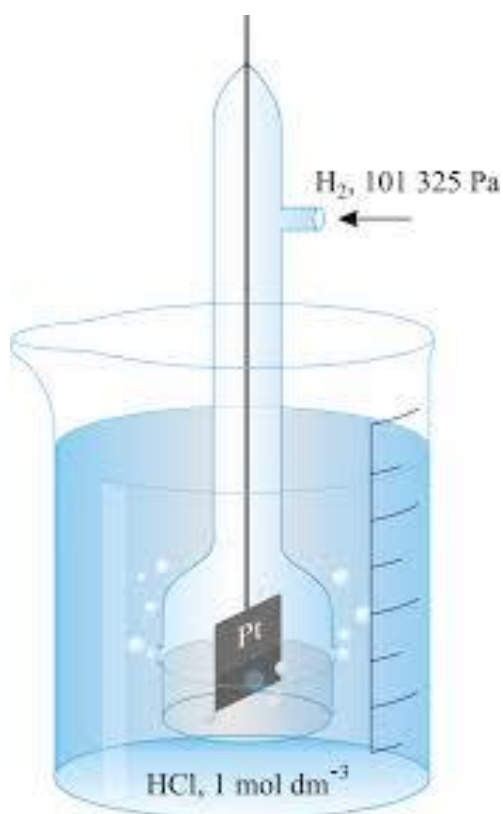
Slika 2. Prikaz različitih elektroda⁵

1.1.2. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (SVE) je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda. Sastoji se od pločice izrađene od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Standardni elektrodni potencijal neke elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda.⁴

Standardna vodikova elektroda
 $\text{Pt} | \text{H}_2(a=1) | \text{H}^+(a=1)$
Reakcija na elektrodi u polučlanku je:
 $2\text{H}^+(aq) + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2(g)$
A potencijal se može prikazati:
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}(g)}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \ln \frac{a_{\text{H}_2}(g)}{a_{\text{H}^+}^2}$$



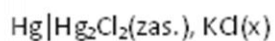
Slika 3. Shematski prikaz standardne vodikove elektrode⁴

1.1.3. Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda se najčešće upotrebljava kao referentna elektroda u laboratoriju, jer ju je lako pripremiti tako da ima točno poznati potencijal. U unutrašnjoj cijevi nalazi se pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalno ime za živin(I) klorid) i otopine kalijeva klorida u koju je uronjena platinska žica. Ta je pasta s otopinom kalijeva klorida u vanjskoj cijevi spojena

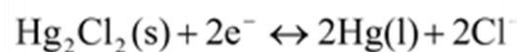
pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve.^{6,7}

Kalomel elektroda



Gdje je x koncentracija KCl u otopini.

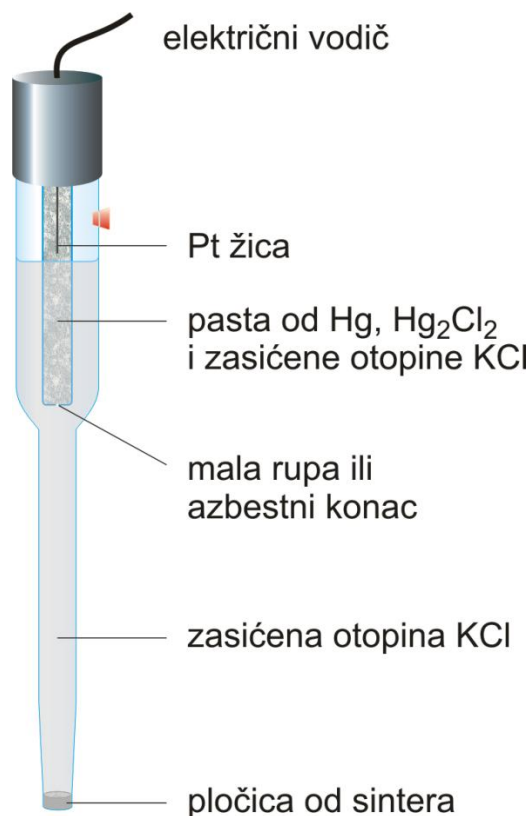
Elektrodna reakcija u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati:

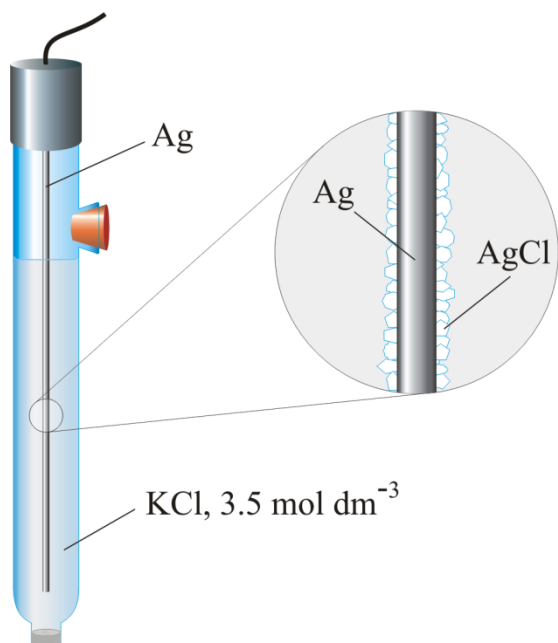
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}(\text{l})}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} \times a_{\text{Cl}^-}^2$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$



Slika 4. Shematski prikaz kalomelove elektrode⁴

1.1.4. Elektroda $Ag/AgCl$



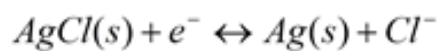
Srebro/srebrov klorid elektroda je najčešće korištena referentna elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Sastoji se od srebrene žice prevučene tankim slojem srebrova klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom. Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid je temperaturno i koncentracijski ovisan, a pri temperaturi od 25°C iznosi 0,199 V.^{6,7}

Slika 5. Elektroda $Ag/AgCl$ ⁴

Elektroda srebro/ srebrov klorid

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

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati:

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

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

1.1.5. Elektrolitni most

Elektrolitni most sprječava miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika radi što bolje vodljivosti i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji. Zasićena otopina kalijeva klorida odgovara tim zahtjevima i njen kontaktni potencijal iznosi nekoliko milivolta.

1.1.6. Potenciometrijski senzori

Potenciometrijski senzori su senzori koji daju signal razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode koncentracije analita. Razlika potencijala nastaje zbog kemijske reakcije analita s aktivnim centrima na površini indikatorske elektrode.

Najveći su razvoj pokazali elektrokemijski senzori. U usporedbi s drugim vrstama senzora, npr. optičkim, masenim i termičkim sensorima, elektrokemijski senzori su se pokazali vrlo privlačnima dostupne cijene, praktičnosti i jednostavnosti. U većini elektrokemijskih senzora analit reagira s aktivnom tvari senzora, pri čemu dolazi do promjene fizikalnih svojstava. U elektrokemijskim člancima, potenciometrijski senzori su uvijek indikatorske elektrode.

1.1.7. Kontaktni potencijal

Kontaktni potencijal nastaje na granici dvaju elektrolita različitih sastava kada ioni nastoje prijeći iz otopine s većom koncentracijom u otopinu s nižom koncentracijom dotičnog iona. Manji kationi su pokretljiviji i brže difundiraju, pa se naboji odvajaju. Ravnotežni uvjeti se postižu brzo.

Kontaktni potencijal može se smanjiti stavljanjem pogodnog elektrolita u elektrolitni most koji služi kao veza između otopina. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika radi što bolje vodljivosti i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzni potencijal

bio što manji. Zasićena otopina kalijeva klorida odgovara tim zahtjevima i njen kontaktni potencijal iznosi nekoliko milivolta.

1.1.8. Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odaziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita. Indikatorske elektrode koje koristimo u potenciometriji mogu biti raznolike. Razvrstavaju se ih na temelju razlike u načinu nastajanja potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina.

Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu.

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda:

- Kovinske (metalne) elektrode
- Selektivne (membranske) elektrode²

1.1.9. Metalne (kovinske) elektrode

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

Metalne indikatorske elektrode se uglavnom razvrstavaju kao:

- Elektrode I. reda
- Elektrode II. reda
- Elektrode III. reda

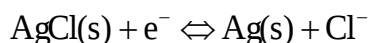
- inertne redoks elektrode

1.1.9.1. Elektrode I. reda

Elektrode I. reda su čisti metali koji su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Tako se ponašaju metali: bizmut, bakar, cink, kadmij, kositar, olovo, srebro, talij i živa.

Korištenje cinka kao elektrode I. reda u kiselim otopinama dolazi do otapanja cinka.

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



Pri čemu je $E^o_{AgCl} = 0,222$ V. Aktivitet srebrovih iona je:

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

Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode je:

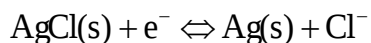
$$E_{ind} = E^o_{Ag^+/Ag(s)} + 0,0592 \log \frac{K_{sp}^o}{a_{Cl^-}}$$

Iz jednadžbe može se 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 deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.⁴

1.1.9.2. Elektrode II. reda

Upotrebljavaju se i za određivanje aniona koji s kationom kovine stvaraju slabo topljive taloge, odnosno stabilne komplekse. Tako primjerice srebrena elektroda uronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini.⁹

Elektrodna reakcija u tom slučaju je:



Pri čemu je $E^\circ_{\text{AgCl}} = 0,222 \text{ V}$. Aktivitet srebrovih iona je:

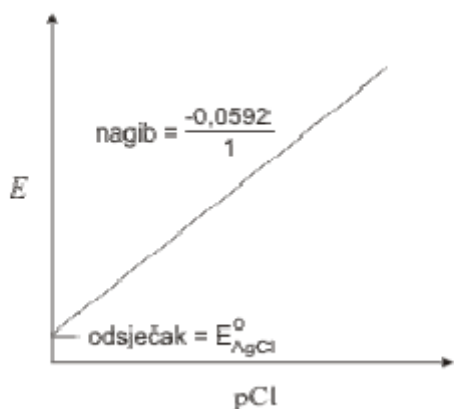
$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}^\circ}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Prema Nernstovoj jednačbi potencijal elektrode je:

$$E_{\text{ind}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}} + 0,0592 \log \frac{K_{\text{sp}}^\circ}{a_{\text{Cl}^-}}$$

U otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrena elektroda može poslužiti

kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.



Slika 6. Linearna ovisnost koncentracije Y^{4-} iona o potencijalu elektrode II. reda

1.1.9.3. Elektrode III. reda

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

posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal.

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

1.1.9.4. Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Inertne kovine (zlato, platina ili paladij) i ugljik pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru. Redoks elektrodama nazivaju se one kovinske elektrode u kojima metal elektrode sam ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi samo kao nosač elektrona drugog redoks para. Njihov standardni elektrodni potencijal je jako pozitivan, te uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini.

1.1.10. Membranske elektrode

Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Pretpostavi li se granična površina između dviju elektrolitnih faza kroz koju može prolaziti jedna ionska vrsta tada se ovisno o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne odnosno druge strane na graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala. Ako se pretpostavi da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno s pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani (E_m) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini može se prikazati formulom:⁹

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j}{a_{ir}}$$

a_j - aktivitet iona na jednoj strani

a_{ir} – aktivitet iona na drugoj strani

Ako se pretpostavi da je a_{ir} konstantan, E_m se može prikazati:

$$E_m = K + \frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

$$K = -\frac{RT}{z_j F} \ln a_{ir}$$

Prikazuje se istom relacijom kao i za redoks-sustav iako je način uspostavljanja potencijala različit (na membrani izmjena iona, na kovini redoks-reakcija).

Obzirom na sastav membrane membranske elektrode mogu se podijeliti na:

- elektrode s kristalnom membranom mogu imati homogene i heterogene membrane
- elektrode s nekristalnom membranom su staklene elektrode, elektrode s mobilnim prenosioce

1.1.10.1. Elektrode s kristalnom membranom

Membrana ove elektrode sadrži slabo topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana je u ovisnosti o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koje čine membranu. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani.⁸

a) Homogene membrane

Ove membrane sadrže kristalnu supstancu jednog spoja (Ag_2S), homogene smjese spojeva ($\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$) ili mogu biti monokristalne pločice (LaF_3).

Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izgrađena od srebrova sulfida selektivna za ione Ag^+ ,

Cl^- , I^- , Hg_2^{2+} druge ione koji tvore slabo topljive sulfide. U vodljivim membranama (onima sa srebrovim solima) električni kontakt se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.¹⁰

b) Heterogene membrane

Kod ovih elektroda aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana).

Heterogene membrane pripremaju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom (ili drugim nosivim materijalom). Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za koju su selektivne.¹⁰

1.1.10.2. Elektrode s nekrystalnom membranom

Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene čestice kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filter) ili neporozan npr. staklo, PVC. Staklena elektroda je jedna od prvih membranskih elektroda. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stjenki. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s nekom referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka. Shematski prikaz ovog članka je:

a_1 - aktivitet vanjske otopine (nepoznati)

a_2 - aktivitet unutarnje otopine (konstantan)

Membrane su od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH = 12, a one od litijevo stakla i iznad pH 12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena elektroda prije

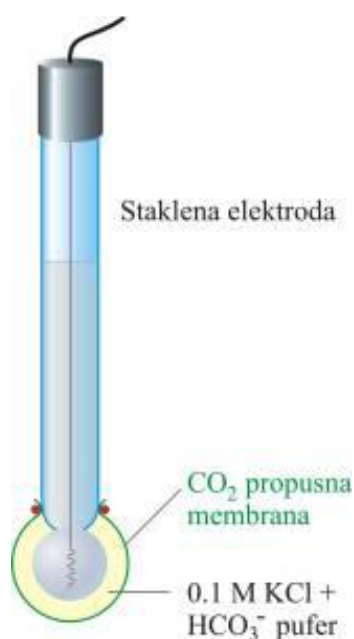
mjerenja mora moći u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata - pH-metra. Vodljivost staklene elektrode posljedica je kretanja Na^+ i H^+ kationa. Natrijevi kationi nose naboj u suhoj unutrašnjosti.⁸

1.1.10.3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Ove elektrode obično sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine.

Elektrode za plinove

Takve elektrode sadrže dvije membrane. Između hidrofozne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode je proporcionalan parcijalnom tlaku mjenog plina u uzorku.



Slika 7. Shematski prikaz elektrode za plinove⁴

1.1.10.4. Biosenzori (*Enzimske elektrode*)

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

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Pribor

Pribor koji je korišten tijekom rada je:

- Ionsko-selektivna sulfatna elektroda
- Dvospojna referentna elektroda – Orion DJERE 90 – 02, Sjedinjene Američke Države
- milivoltmetar – Melter Toledo Seven Excellence, Sjedinjene Američke Države
- analitička vaga – Mettler – Toledo, AT 261, Sjedinjene Američke Države
- magnetska miješalica – Heildolf, Njemačka
- mikropipete 1-5mL, DragonMed, Kina

2.2. Kemikalije i otapala:

- barijev sulfat (BaSO_4)
- barijev klorid dihidrat ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), Kemika, Hrvatska
- natrijev sulfat (Na_2SO_4), Kemika, Hrvatska
- natrijev nitrat (NaNO_3), Kemika, Hrvatska

2.3. Priprema

Prethodno smo izračunali masu natrijevog sulfata i barijevog nitrata.

Masa natrijevog sulfata dobije se sljedećim proračunom:

$$c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V = 0,5 \text{ L}$$

$$m = c \cdot M \cdot V = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 142,04 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 7,102 \text{ g}$$

Dobivena masa natrijevog sulfata za pripravu otopine prebaci se u odmjernu tikvicu volumena 1000 ml i razrijedi destiliranom vodom do oznake.

Masa natrijevog nitrata iznosi

$$m = c \cdot M \cdot V = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 84,9947 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 4,2497$$

Postupak pripreme otopine je jednak kao i kod natrijevog sulfata.

2.4. Taloženje i filtracija

Taloženje se provodi se u čašama od 600 mL, zatim slijedi filtracija (dok se jednu otopina taloži, druga se filtrira). Filtar papir se nakon završene filtracije skuplja, zatim se suši i žari. Tijekom taloženja iz birete, kap po kap, dodaje se taložni reagens ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$). U svaku čašu prije titracije doda se po 200 mL Na_2SO_4 . Dobiveni talog je bijele boje.

2.5. Sušenje i žarenje

Nakon nekoliko taloženja i filtracije, dobiju se sitne čestice istaloženog BaSO_4 .

Poslije filtriranja, osušeni filtir papir stavljen je u eksikator na sušenje, zatim u lončiće za žarenje. Dobiveni barijev sulfat stavlja se u tarionik i nakon homogenizacije pretvara se u bijeli prah bine strukture.

Ukupno je pripremljeno 35,000 g barijevog sulfata za izradu membrana.



Slika 8. Izgled barijevog sulfata nakon sušenja i žarenja

2.6. Postupak rada

Miješanjem čvrstog barijevog sulfata i teflona te dodatka elementarnog bakra, odnosno srebra, pripremljene su sljedeće membrane prešanjem u trajanju od 1 h pri 740 MPa:

$\text{BaSO}_4\text{:PTFE} = 1\text{:}1$ uz dodatak 1,0 % elementarnog bakra (veličina čestica 70 μm)

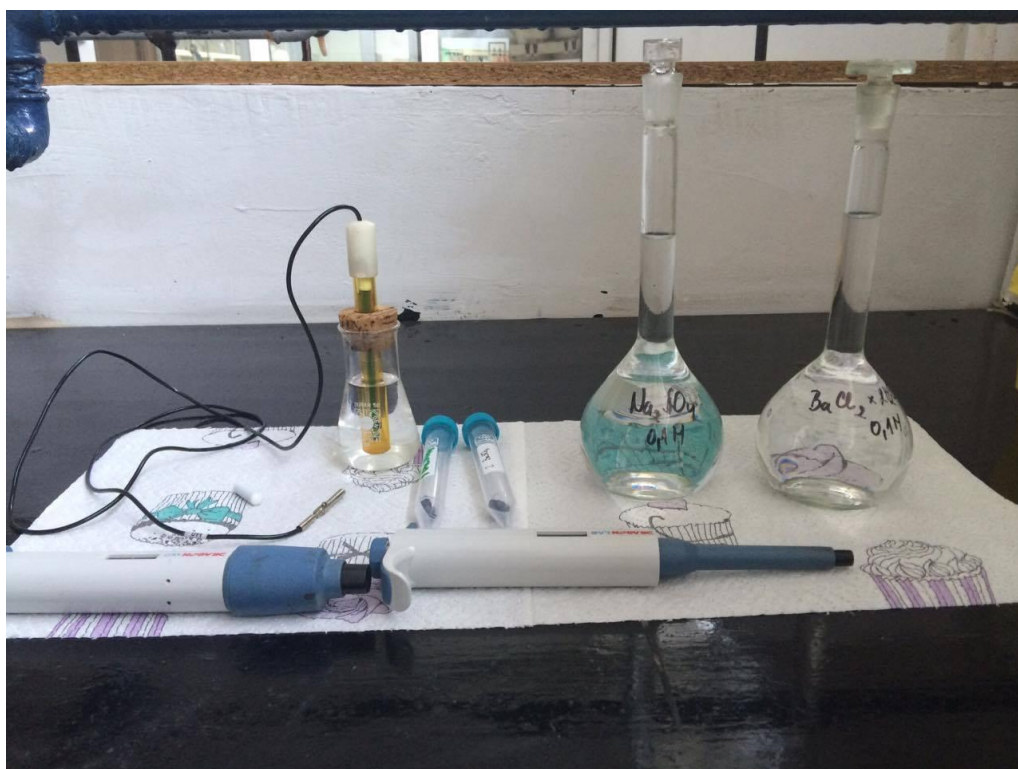
$\text{BaSO}_4\text{:PTFE} = 1\text{:}1$ uz dodatak 1,0 % elementarnog srebra (veličina čestica 70 μm)

Prah BaSO_4 je prosijan i utvrđeno je da je većina praha ($\geq 96\%$) veličine čestica 45-70 μm .

Vrši se testiranje na barijeve i sulfatne ione. Ispituju se 2 membrane.

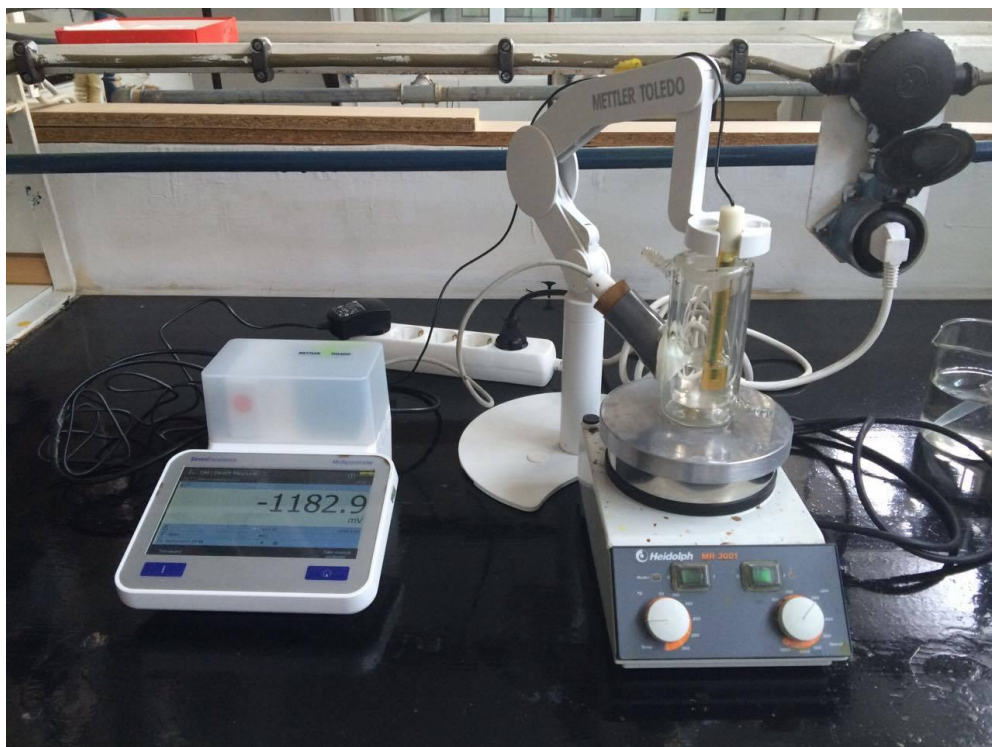
Započinje se s 0,1 M otopinom sulfata. Metodom slijednog razrjeđivanja uzima se 25 mL otopine u kojoj se vršilo mjerenje te dodaje 25 mL pufera, pH = 7. Mjerenja su se ponovila 3 puta.

Nakon pripreme i prešanja membrana, pripravljene su otopine natrijevog sulfata i barijevog nitrata koje su se koristile za ispitivanje odziva membrana.



Slika 9. Prikaz aparature i pripremljenih otopina

Isprešana membrana stavljena je u tijelo elektrode. Prilikom mjerenja korištena je ionsko-selektivna elektroda s kristalnom homogenom membranom koja se sastoji od barijevog sulfata koji služi kao vodič električne struje.



Slika 10. Prikaz potenciometrijskog mjerenja

Prije samog mjerenja potencijala obiju membrana, izvršeno je mjerenje potencijala na odziv barijevih iona.

Mikropipetom otpipetirano je 50 mL zadane otopine, zatim su spojene elektrode i uključeno magnetska miješalica. Da bi se dobila krivulja umjeravanja, potencijal elektrode se ustaliti, tj. postati konstantan. Razrjeđenja i mjerenja su provedena sve dok se potencijali nisu ustalili, odnosno dok se vrijednosti nisu razlikovale za jedan do dva mV između dvije koncentracije.

3. REZULTATI

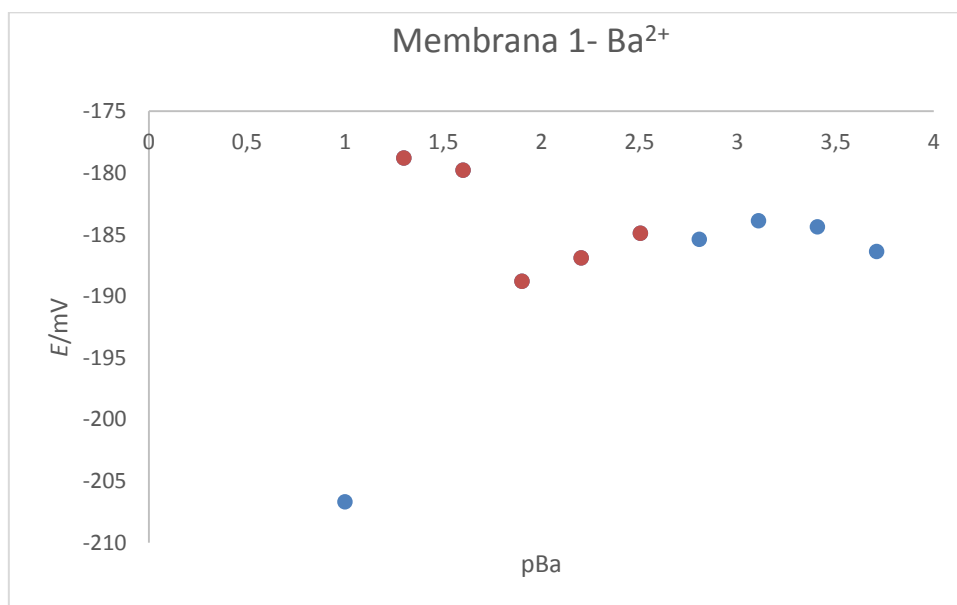
Testiranje odziva elektrode na Ba²⁺ ione

Membrana 1

1. Mjerenje

Tablica 1. Promjena kocentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri neutralnom pH

[Ba ²⁺]/mol L ⁻¹	pBa	E/mV	t/s
1,00×10 ⁻¹	1,00	-206,7	8
5,00×10 ⁻²	1,30	-178,8	188
2,50×10 ⁻²	1,60	-179,8	13
1,25×10 ⁻²	1,90	-188,8	7
6,25×10 ⁻³	2,20	-186,9	13
3,13×10 ⁻³	2,51	-184,9	13
1,56×10 ⁻³	2,81	-185,4	13
7,81×10 ⁻⁴	3,11	-183,9	22
3,91×10 ⁻⁴	3,41	-184,4	31
1,95×10 ⁻⁴	3,71	-186,4	13

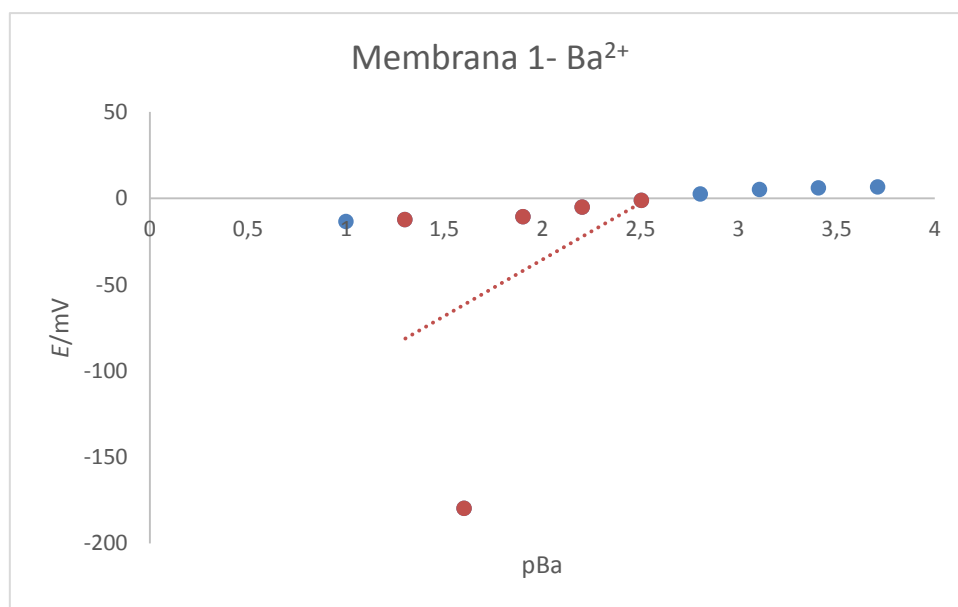


Slika 11. Prikaz odziva na barijeve ione

2. Mjerenje

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

$[\text{Ba}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	pBa	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-13,6	176
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-12,5	19
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-10,8	28
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-5,2	80
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	-1,3	40
$3,13 \times 10^{-3}$	2,51	2,4	52
$1,56 \times 10^{-3}$	2,81	5,0	28
$7,81 \times 10^{-4}$	3,11	6,0	17
$3,91 \times 10^{-4}$	3,41	6,6	16

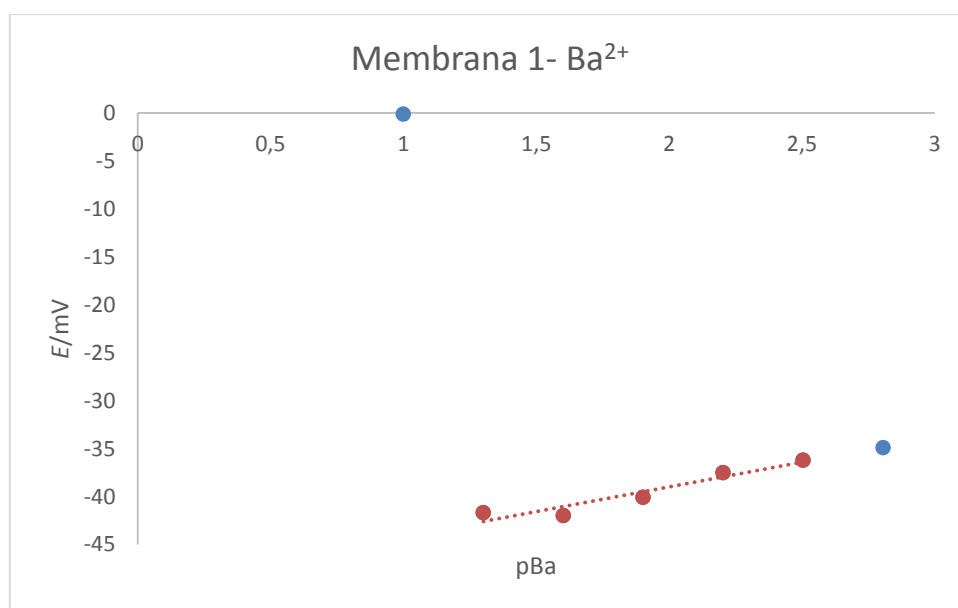


Slika 12. Prikaz odziva elektrode na barijeve ione

3. Mjerenje

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

$[\text{Ba}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	pBa	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-0,1	7
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-41,7	9
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-42,0	26
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-40,1	33
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	-37,5	71
$3,13 \times 10^{-3}$	2,51	-36,2	52
$1,56 \times 10^{-3}$	2,81	-34,9	13



Slika 13. Prikaz odziva elektrode na barijeve ione

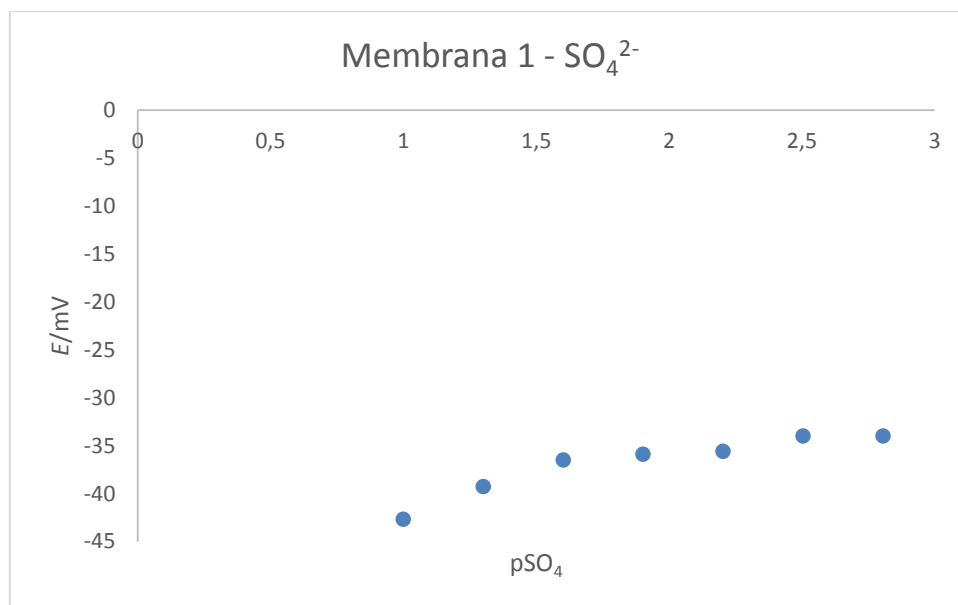
Testiranje odziva elektrode na SO_4^{2-} ione

Membrana 1

1. Mjerenje

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

$[\text{SO}_4^{2-}]/\text{mol L}^{-1}$	pSO_4	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-42,7	276
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-39,3	23
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-36,5	13
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-35,9	37
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	-35,6	22
$3,13 \times 10^{-3}$	2,51	-34,0	13

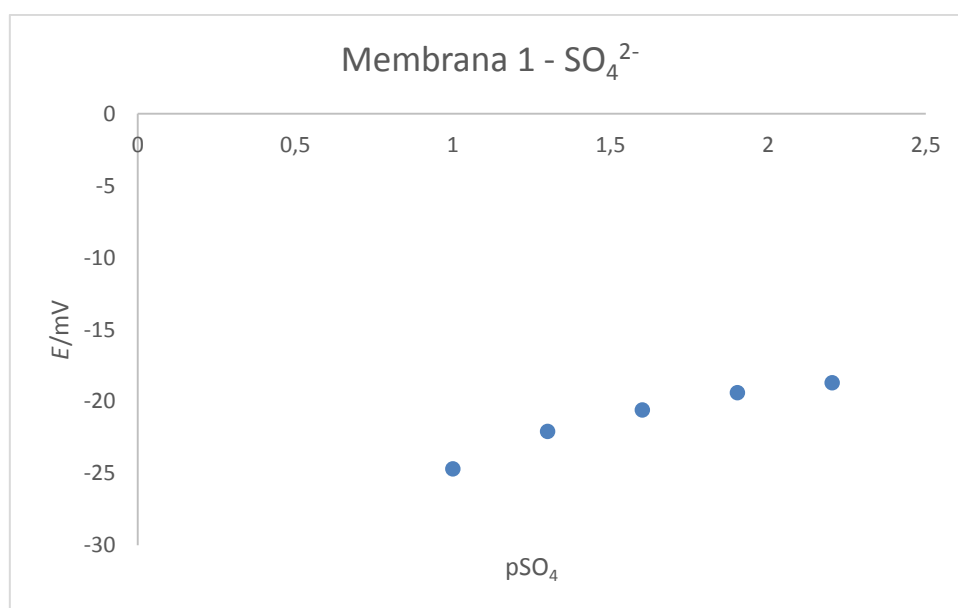


Slika 14. Prikaz odziva elektrode na sulfatne ione

2.Mjerenje

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

$[\text{SO}_4^{2-}]/\text{mol L}^{-1}$	pSO_4	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-24,7	7
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-22,1	19
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-20,6	13
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-19,4	13
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	-18,7	12

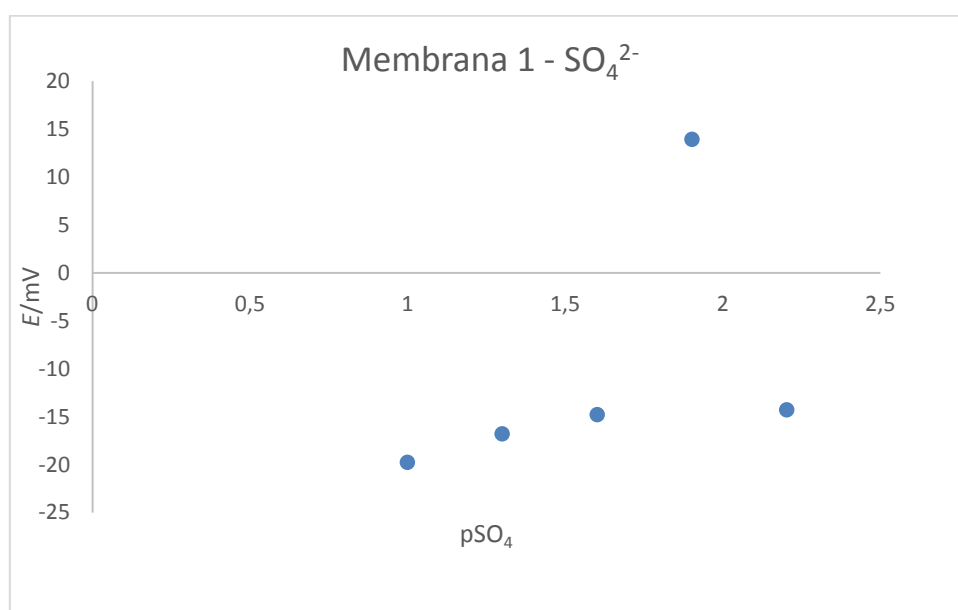


Slika 15. Prikaz odziva elektrode na sulfatne ione

3.Mjerenje

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

$[\text{SO}_4^{2-}]/\text{mol L}^{-1}$	pSO_4	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-19,8	175
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-16,8	69
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-14,8	26
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-13,9	15
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	-14,3	12



Slika 16. Prikaz odziva elektrode na sulfatne ione

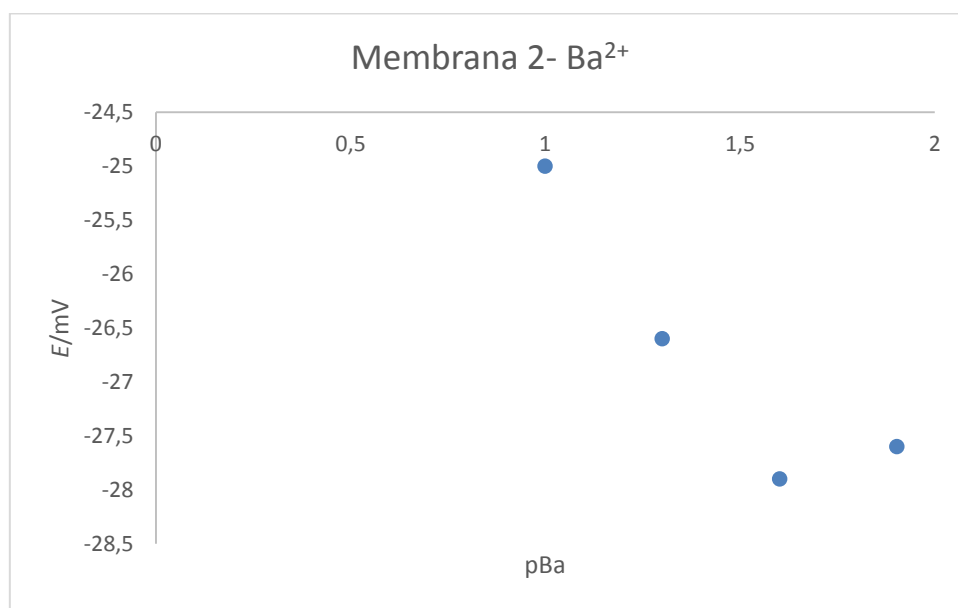
Testiranje odziva elektrode na Ba^{2+} ione

Membrana 2

1.Mjerenje

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

$[\text{Ba}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	pBa	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-25,0	221
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-26,6	51
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-27,9	17
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-27,6	10

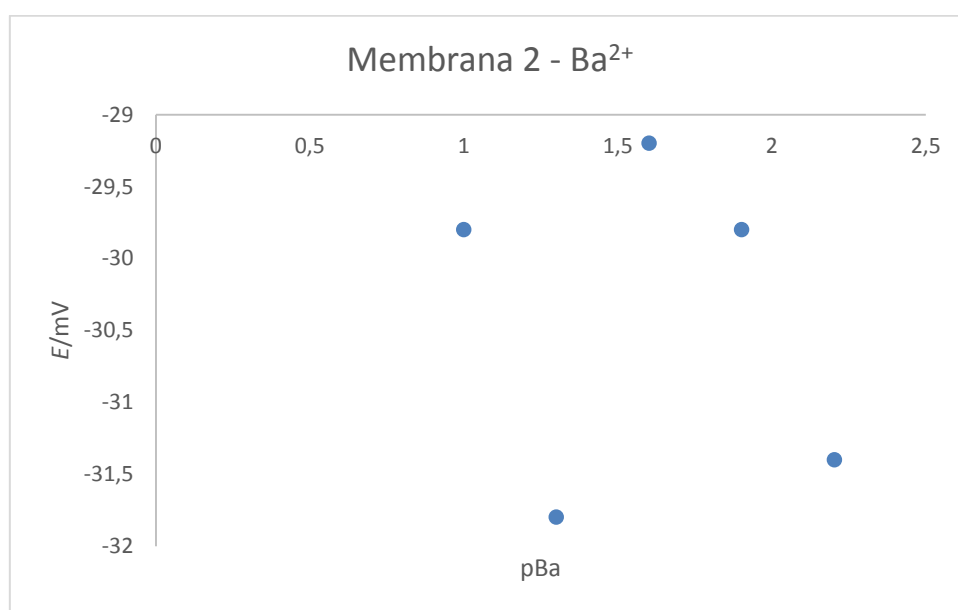


Slika 17. Prikaz odziva elektrode na barijeve ione

2. Mjerenje

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

$[\text{Ba}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	pBa	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-29,8	233
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-31,8	19
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-29,2	63
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-29,8	49
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	-31,4	13



Slika 18. Prikaz odziva elektrode na barijeve ione

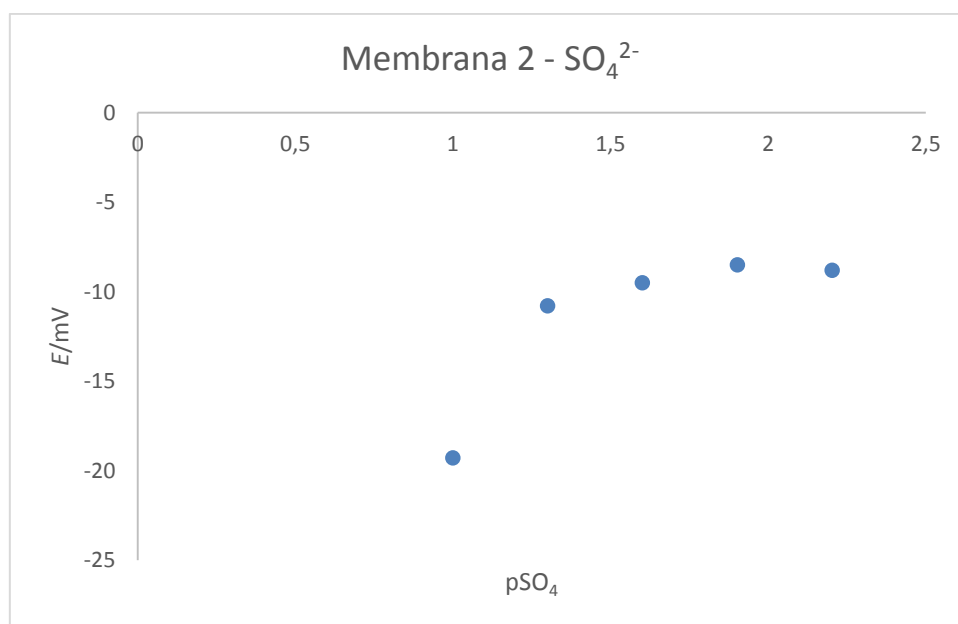
Testiranje odziva elektrode na SO_4^{2-} ione

Membrana 2

1. Mjerenje

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

$[\text{SO}_4^{2-}]/\text{mol L}^{-1}$	pSO_4	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-19,3	92
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-10,8	7
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-9,5	13
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-8,5	13
$6,25 \times 10^{-3}$	2,20	-8,8	13

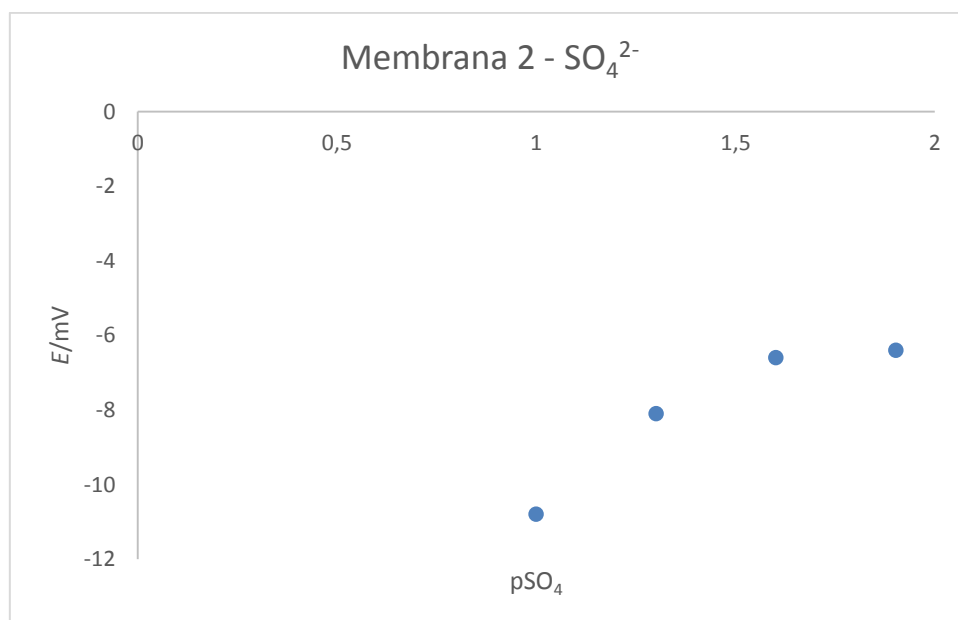


Slika 19. Prikaz odziva elektrode na sulfatne ione

2. Mjerenje

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

$[\text{SO}_4^{2-}]/\text{mol L}^{-1}$	pSO_4	E/mV	t/s
$1,00 \times 10^{-1}$	1,00	-10,8	103
$5,00 \times 10^{-2}$	1,30	-8,1	70
$2,50 \times 10^{-2}$	1,60	-6,6	21
$1,25 \times 10^{-2}$	1,90	-6,4	11



Slika 20. Prikaz odziva elektrode na sulfatne ione

4 RASPRAVA

Osnovna zadaća svakog analitičkog laboratorija jest dobivanje brzih, točnih i vjerodostojnih rezultata analize. Zbog toga se neprestano razvijaju nove analitičke metode koristeći dostupne tehnike. Zato je važno opisati analitičke metode u onom obliku i opsegu kako bi se njenom primjenom dobili točni i pouzdani rezultati.

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

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

Temeljem eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da $\text{pH}=7$ nije prikladan za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje barijevih i sulfatnih iona.

Zbog toga navodimo prijedlog da se testiranje membrana provede pri nižim vrijednostima pH vodenih otopina.

5 .ZAKLJUČAK

ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenog rada, može se zaključiti:

- a) Opisana potencijometrijska metoda ne prikazuje prihvatljiv odziv membrane na barijeve katione pri $\text{pH}=7$
- b) Opisana potencijometrijska metoda također nije primjenjiva ni za sulfatne ione
- c) Testiranje membrana bi se trebalo provoditi pri nižim pH vrijednostima

6. LITERATURA

1. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49739>(11.9.2019.)
2. <https://www.scribd.com/doc/188301787/Seminarski-Rad-Potenciometrija> (11.9.2019.)
3. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak>(11.9.2019.)
4. D. Skoog, D. M. West, J.F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
5. <http://www.shsan-xin.com/en/productsdetail.asp?ID=246>(11.9.2019.)
6. D. Harvey, *Modern analytical chemistry*, London, 2000.
7. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th Edition, W.H.Freeman and Company, New York, 2010.
8. J. Wang, *Analytical electrochemistry* Wiley-VCH, New York, 2000.
9. J. Ružička, E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2nd ed, Willey, New York, 1988.
10. F. Scholtz (Edition), *Electroanalytical Methodes*, 2nd Edition, Springer, Berlin, 2010.