Ispitivanje odziva membrana na bazi FePO4 : Ag2S : PTFE u omjerima 1:4:5 i 1.5:6 pri pH vrijednostima 1 i 1,5

Dragićević, Danijela

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:167:201822

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 NA BAZI $FePO_4$:Ag_2S:PTFE U OMJERIMA 1:4:5 I 1:5:6 PRI pH VRIJEDNOSTIMA 1 I 1,5

ZAVRŠNI RAD

DANIJELA DRAGIĆEVIĆ

Matični broj : 1179

Split, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $FePO_4$:Ag_2S:PTFE U OMJERIMA 1:4:5 I 1:5:6 PRI pH VRIJEDNOSTIMA 1 I 1.5

ZAVRŠNI RAD

DANIJELA DRAGIĆEVIĆ

Matični broj : **1179**

Split, srpanj 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMICAL TEHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

TESTING THE RESPONSES OF MEMBRANES MADE OF $FePO_4$:Ag_2S:PTFE= 1:4:5 AND $FePO_4$:Ag_2S:PTFE =1:5:6 AT pH=1 AND pH=1,5

BACHELOR THESIS

DANIJELA DRAGIĆEVIĆ

Mentor: Associate Professor Ante Prkić

Parent number : 1179

Split, July 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Prediplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: prirodne znanosti
Znanstveno polje: kemija
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019.
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić
Pomoć pri izradi: Andrea Paut, mag. chem.

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $FePO_4$:Ag_2S:PTFE U OMJERIMA 1:4:5 i 1:5:6 PRI pH VRIJEDNOSTIMA 1 i 1,5

Danijela Dragićević, 1179

Sažetak: Cilj ovog završnog rada je ispitivanje odziva ionsko-selektivnih membrana na Fe^{3+} ione pri pH=1 i pH=1,5. Postupak pripreme i ispitivanje ovih elektroda je jednostavan, relativno jeftin, praktičan i brz te se danas vrlo često koriste. Selektivnost metode je povećana promjenom pH otopine uzorka. Membrane koje su se koristile tijekom rada slijedećeg su sastava:

- MEMBRANA 4 : $FePO_4$:Ag_2S:PTFE= 1:4:5
- MEMBRANA 5 : $FePO_4$:Ag_2S:PTFE= 1:5:6

Membrane su ispitivane metodom slijednog razrjeđenja pri čemu se koristila otopina željezovog(III) klorida. Metodom slijednog razrjeđenja se mjerio potencijal koji ovisi o smanjenju koncentracije Fe^{3+} iona i vrijeme odziva. Mjerenja su se ponavljala tri puta. Rezultati su prikazani grafički.

Ključne riječi: ionsko-selektivne elektrode, potenciometrija, željezovi(III) ioni, željezov(III) klorid
Rad sadrži: 39 stranica, 18 slika, 6 tablica, 0 priloga i 44 referenci
Jezik izvornika: hrvatski
Sastav Povjerenstva za obranu:
1. Prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec- član
3. Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić – član-mentor
Datum obrane: 17. srpnja 2020.
Rad je 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

Undergraduate study of chemical tehnology

Scientific area: nature science

Scientific field: chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology 28th session held on September 25th 2019

Mentor: Associate Professor Ante Prkić, PhD

Technical assistance: Andrea Paut, mag. chem.

TESTING THE RESPONSES OF MEMBRANES MADE OF $FePO_4$:Ag_2S:PTFE= 1:4:5 AND $FePO_4$:Ag_2S:PTFE =1:5:6 AT pH=1 AND pH=1,5

Danijela Dragićević, 1179

Abstract: The base of this bachelor thesis is testing the responses of membranes on Fe^{3+}ions at pH=1 and pH=1,5. The preparation and testing procedures for these electrodes are simple, relatively inexpensive, practical and fast and are nowadays very commonly used. The selectivity of the method is increased by changing the pH of the sample solution

The membranes that were used were made of:

- MEMBRANE 1 : $FePO_4$:Ag_2S:PTFE=1:4:5
- MEMBRANE 2: $FePO_4$:Ag_2S:PTFE=1:5:6

The membranes were examined by sequential dilution method using a solution of ferric chloride. The sequential dilution method measured the potential, which depends on the decrease of Fe^{3+} ion concentration and response time. The measurements were repeated three times. The results are presented graphically.

Keywords: ion-selective elektrodes, potentiometry, ferric ions, ferrice chloride

Thesis contains: 39 pages, 18 figures, 6 tables, 0 supplements and 44 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Josipa Giljanović – PhD, full professor, chair person
2. Boris-Marko Kukovec – PhD, assistant professor, member
3. Ante Prkić – PhD, associate professor, supervisor

Defence date: 17th July 2020.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod neposrednim voditeljstvom Andree Paut, mag. chem. i pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića, u razdoblju od siječnja do ožujka 2020.godine.

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

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću koji je prihvatio mentorstvo i na taj način mi dao priliku da sudjelujem u znanstveno-istraživačkom radu kao što je ovaj.

Veliko hvala Andrei Paut, mag. chem. koja se toliko potrudila da bih ponajprije shvatila cilj samog završnog rada i koja je u svakom trenutku bila spremna odgovoriti na sve nejasnoće i upite tijekom izvedbe eksperimentalnog dijela te pisanja samog rada.

Osobitu zahvalnost dugujem svojim roditeljima i sestrama koji su uvijek bili tu, uvijek me podržavali u svemu što sam radila i ovaj rad posvećujem njima. Hvala!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Testiranje membranske elektrode na željezove(III) ione u otopini željezovog klorida pri pH = 1 i pH = 1,5 te na osnovu rezultata koji su prikazani grafički utvrđivanje primjene u praksi

SAŽETAK

Cilj završnog rada je testiranje selektivnih membranskih elektroda čija je glavna komponenta željezov(III) fosfat u kiselom mediju (pH = 1 i pH = 1.5). U ovom radu objašnjena je priprema i dobivanje membrana te priprava otopine željezovog(III) klorida za odziv na željezove(III) ione.

Odziv na željezove(III) ione ispituje se kod dvije membrane :

- Membrana 4 - $FePO_4$:Ag_2S:PTFE u omjeru 1:4:5
- Membrana 5 - $FePO_4$:Ag_2S:PTFE u omjeru 1:5:6

Membrane su ispitivane metodom slijednog razrjeđenja pri čemu se koristila otopina željezovog(III) klorida. Metodom slijednog razrjeđenja se mjerio potencijal koji ovisi o smanjenju koncentracije Fe^{3+} iona i vrijeme odziva. Mjerenja su se ponavljala tri puta. Rezultati su prikazani grafički.

SUMMARY

The base of this bachelor thesis is testing selective membrane elektrodes whose main component is ferrous phosphate in acidic medium (pH = 1 and pH = 1.5). This thesis explains the preparation and production of membranes and the preparation of a solution of ferric chloride for response to ferric ions.

The response to iron(III) is tested with two membranes:

Membrane 4 - $FePO_4$: Ag_2S: PTFE in 1: 4: 5 ratio

Membrane 5 - $FePO_4$: Ag_2S: PTFE in 1: 5: 6 ratio

The membranes were examined by sequential dilution method using a solution of ferric chloride. The sequential dilution method measured the potential, which depends on the decrease of Fe^{3+} ion concentration and response time. The measurements were repeated three times. The results are presented graphically.

Sadržaj

UVOD....1

1.OPĆI DIO....2

1.1. POTENCIOMETRIJA....3

1.1.2. METALNE(KOVINSKE) ELEKTRODE....5

1.1.3. MEMBRANSKE (SELEKTIVNE) ELEKTRODE....9

1.1.4. SPECIJALNE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE....13

1.1.5. REFERENTNE ELEKTRODE....16

1.1.6. STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA....16

1.1.7. KALOMELOVA ELEKTRODA....18

1.1.8. ELEKTRODA SREBRO/SREBROV KLORID....19

2. EKSPERIMENTALNI DIO....21

2.1. OPREMA I REAGENSI....22

2.2. PRIPREMA OTOPINA....23

2.3. POSTUPAK RADA....25

2.4. REZULTATI....28

3. RASPRAVA....34

4.ZAKLJUČAK....36

LITERATURA....39

UVOD

Za određivanje željezovih(III) iona postoje brojne metode koje su relativno skupe jer zahtijevaju veću energiju, veću radnu snagu te na taj način nisu ekonomične. Takve metode su primjerice plazma-masena spektrometrija, voltametrija, kromatografija, atomska apsorpcijska spektrometrija i brojne druge. Međutim, postoje ionsko-selektivne elektrode (ISE) koje pokazuju učinkovitost, brz odziv na željezove ione, imaju široko mjerno područje te su relativno jeftine.[1]

Zbog ovih značajki danas se često koriste i zanimljive su brojnim znanstvenicima u njihovim istraživačkim radovima. Velika mana potenciometrijskih metoda u odnosu na druge tehnike je značajno viša koncentracija dokazivanja odnosno veća detekcijska granica te manja selektivnost.

Općenito, željezo je jedan od najvažnijih metala čija je rasprostranjenost u prirodi velika. U čistom stanju je bijel, mekan, ima slabu toplinsku i električnu provodnost. Pojavljuje se u obliku ruda: silikatnih, oksidnih, karbonatnih te sulfidnih. Najvažnije oksidne rude željeza su limonit, hematit i magnetit, a karbonatna siderit te se one koriste za dobivanje željeza. Željezo je neplemeniti metal tj. metal s negativnim elektrodnim potencijalom i kao takav otapa se u neoksidirajućim kiselinama. U oksidirajućim kiselinama se ne otapa već postaje pasivan stvaranjem površinskog oksidnog sloja. Na zraku nije stabilan te nakon određenog vremena na njegovoj površini dolazi do stvaranja hrđe. Stupnjevi oksidacije kod željeza su +2, +3 i +6. Spojevi stupnja oksidacije +2 imaju ionski karakter dok spojevi stupnja oksidacije +3 imaju kovalentni karakter.[2]

Željezo se najviše primjenjuje u obliku čelika, a manje u obliku sirovog ili lijevanog željeza. Lako se prerađuje te se koristi za izradu strojeva, automobila, građevina. Čelik je legura željeza koji se danas koristi isključivo za izradu konstrukcija. Također, željezo ima veliku važnost u životu biljaka i životinja. Nalazi se u svim stanicama jer je glavni sastojak hemoglobina.[3]

1.OPĆI DIO

1.1. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektrokemijska metoda kojom se mjeri razlika potencijala između dviju elektroda, referentne i indikatorske, u elektrokemijskoj ćeliji s elektrolitom. Metoda se izvodi u ravnotežnim uvjetima. Kroz elektrokemijsku ćeliju tijekom mjerenja napona ne teče struja ili teče relativno mala struja koja ne utječe na ravnotežno stanje na elektrodama tj. ne dolazi do promjene sastava otopine te je zbog toga potenciometrija jako korisna kvantitativna metoda. Ovom metodom se određuju promjene slobodne entalpije, konstante ravnoteže kemijskih reakcija i aktivitet odnosno koncentracija i koeficijent aktiviteta velikog broja molekulskih vrsta u otopinama. Za mjerenje razlike potencijala koriste se osjetljivi mjerni uređaji kao što su potenciometar i voltmetar s velikom ulaznom impedancijom ili pH-metar.[4]

Razlika potencijala koja se javlja između indikatorske i referentne elektrode nastaje kao posljedica razlike aktiviteta između vanjske i unutarnje otopine. Referentna elektroda je elektroda čiji je potencijal (E_{ref}) poznat i ne mijenja se tijekom mjerenja jer ne ovisi o aktivitetima odnosno o koncentracijama iona u otopini i o koncentraciji analita. S druge strane, potencijal (E_{ind}) indikatorske elektrode ovisi o aktivitetu odnosno koncentraciji analita. Na granici između dvije kapljevine koje formiraju elektrolitni most nastaje kontaktni potencijal. (E_{kon}).

Apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka ne mogu se odrediti eksperimentom jer dolazi do stvaranja granične faze s dodatnom elektrokemijskom ravnotežom i razlikom potencijala prilikom spajanja dviju faza na elektrodu u ispitivanom sustavu te se mogu odrediti samo potencijali članaka.[5]

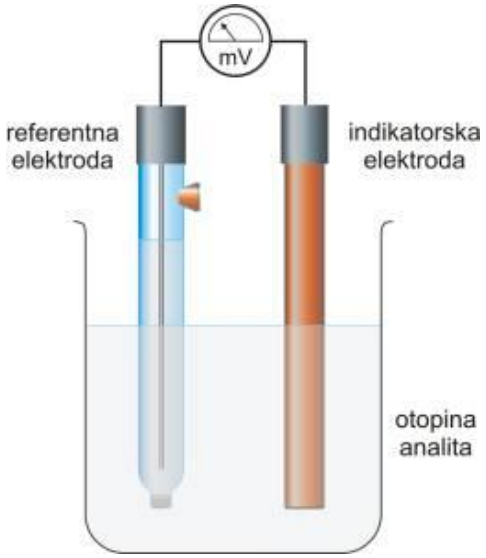
Posljedica toga je definiranje univerzalne referentne elektrode, standardne vodikove elektrode(SVE) koja se simbolički prikazuje: $Pt|H_2(a=1)|H^+(a=1)$. Prema IUPAC-ovoj konvekciji standardni potencijal vodikove elektrode jednak je nula volti (E_0 = 0.0 V) pri svim temperaturama.[6]

Potencijal članka se može prikazati :

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{kon}}$$

Elektrokemijski članak je članak u kojem dolazi do pretvaranja kemijske energije u električnu energiju i obrnuto. Jednostavni prikaz elektrokemijskog članka (***Slika 1***.):

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



Slika 1. Prikaz elektrokemijskog članka[8]

Razlikuju se elektrolitički i galvanski članci kao osnovni elektrokemijski članci. Kod elektrolitičkih članaka je kemijska reakcija omogućena vanjskim izvorom energije, a kod galvanskih članaka odvija se spontana kemijska reakcija na elektrodama kao posljedica razlike potencijala elektroda, dok tok elektrona ide s anode prema katodi preko vanjskog vodiča. Galvanski ili voltini članci služe kao spremnik za energiju i nazivaju se baterije.

1.1.1. INDIKATORSKE ELEKTRODE

Idealna indikatorska elektroda daje brz, učinkovit i ponovljiv odziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita. Razlikuju se dvije vrste indikatorskih elektroda : metalne (kovinske) i selektivne (membranske). Razlikuju se na temelju razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina koja je posljedica elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Kod metalnih elektroda je razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda posljedica redoks-reakcije na elektrodi. Kod selektivnih elektroda razlika potencijala je posljedica promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili nekim drugim načinom kroz međusloj membrana – ispitivana otopina.[4]

1.1.2. METALNE(KOVINSKE) ELEKTRODE

Potencijal reverzibilne metalne elektrode opisan je Nernstovim izrazom. Opći prikaz redoks sustava je : $M^{Z+} + ze^- \rightleftarrows M$ i potencijal elektrode pri 25^oC je :

$$E = E^{o}_{M^{Z+}/M} + \frac{0{,}059\ V}{z} \log \frac{a_{M^{Z+}}}{a_M}$$

gdje je:

E^o - standardni elektrodni potencijal redoks sustava

$a_{M^{Z+}}$ i a_M - aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks - sustava metala

Metalne elektrode se dijele na:

a) elektrode I. reda,
b) elektrode II.reda ,
c) elektrode III.reda,
d) inertne kovinske elektrode.

1.1.2.1. ELEKTRODE I. REDA

Brzo formiranje dinamičke ravnoteže između metala i njegovog iona u otopini objašnjavaju kovinske elektrode metala: bakar, cink, bizmut, kadmij, kositar, olovo, srebro, talij i živa. Cink se kao elektroda prvog reda koristi ograničeno jer se otapa u kiselim otopinama. Kako je aktivitet čistog metala jednak jedan, potencijal kovinske

elektrode metala će ovisiti samo o aktivitetu iona metala u otopini te se prikazuje Nernstovim izrazom. Ravnoteža između metala M i njegovih iona, kationa M^{n+} je:

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

te potencijal za ovu ravnotežu glasi:

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

gdje je:

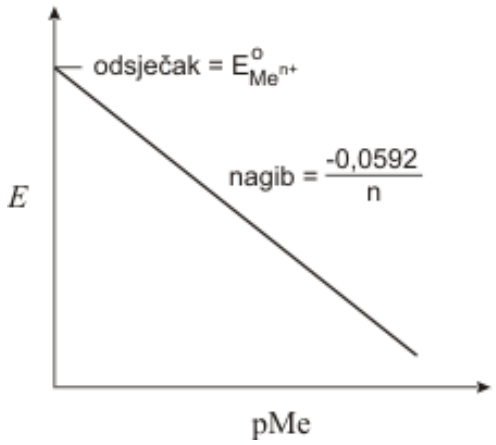
E_{ind} – elektrodni potencijal metalne elektrode

$a_{\text{M}^{\text{n}+}}$ - aktivitet iona ili približna molarna koncentracija $[M^{n+}]$ kod razrijeđenih otopina

Kako se u razrijeđenim otopinama umjesto aktiviteta $a_{\text{M}^{\text{n}+}}$ može uzeti koncentracija $[M^{n+}]$, elektrodni potencijal se prikazuje :

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

Povećavajući koncentraciju metalnih iona u otopini iz jednadžbe se zaključuje da je potencijal elektrode sve pozitivniji, a smanjujući koncentraciju sve negativniji ***(Slika 2.***). Neke kovine daju nagib koji odstupa od teorijskog što se objašnjava napetostima i deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnostima tankog sloja oksida na površini.[5]



Slika 2. Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda[8]

1.1.2.2. ELEKTRODE II. REDA

Osim što se metali mogu koristiti kao indikatorske elektrode za vlastite katione, također se koriste za određivanje aniona koji s kationima metala formiraju slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Potencijal takvih kovinskih elektroda ovisi o dosegu kemijske reakcije i o aktivitetu molekulske vrste koja kemijski reagira s metalnim ionom. Primjerice, potencijal srebrene elektrode ovisi o koncentraciji kloridnog iona u otopini ***(Slika 3.)***.[5]

Za reakciju :

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

potencijal elektrode prema Nernstovoj jednadžbi je:

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

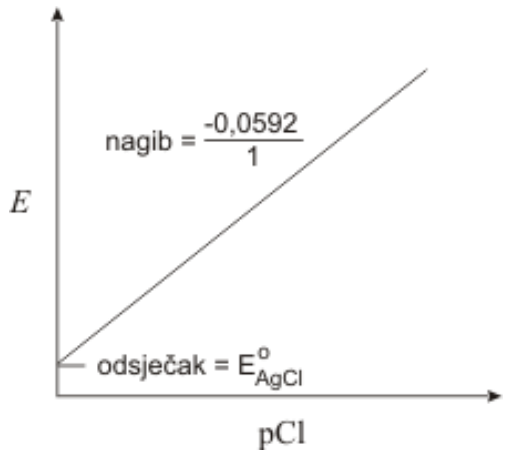
odnosno

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

budući da se aktivitet srebrovih iona prikazuje jednadžbom:

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

Može se zaključiti da se srebrena žica u dodiru sa slabo topljivim AgCl može koristiti kao elektroda drugog reda za mjerenje aktiviteta kloridnih iona.



Slika 3. Ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda[8]

Pomoću metalnih elektroda se određuje aktivitet aniona koji služi metalnom ionu elektrode da tvori stabilan i topljiv kompleks. Za primjer služi živina elektroda koja se koristi za određivanje aktiviteta Y^{4-} odnosno aniona etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA). Ako se otopini koja sadrži Y^{4-} ione pridoda u vrlo malim količinama Hg^{2+} iona, u otopini se nalazi samo kompleksni HgY^{2-} ioni.[4]

Kao posljedica elektrodne reakcije koja je vezana s kemijskom reakcijom stvaranja i raspada kompleksa javlja se potencijal metalne žive koji proizlazi iz reakcije:

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

i prema Nernstovom izrazu za ovu reakciju glasi:

$$E_{\text{ind}} = 0{,}210V - \frac{0{,}059V}{2}\log\frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

gdje je $E^{\text{o}}_{HgY^{2-}/Hg} = 0{,}210V$

Budući da je konstanta nastajanja HgY^{2-} relativno velika (iznosi $6{,}3\cdot10^{21}$), koncentracija kompleksa ostaje konstantna u širokom rasponu koncentracija Y^{4-} te Nernstova jednadžba može biti zapisana u obliku :

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

pri čemu je:

$$K = 0{,}21 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

Uz navedene uvjete živina elektroda se koristi kao elektroda drugog reda za titracije s EDTA.

1.1.2.3. ELEKTRODE III. REDA

Elektrode trećeg reda su kovinske elektrode kod kojih je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, a ne kationa metala od kojeg je sama elektroda napravljena. Potencijal elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, dok se njegova koncentracija regulira koncentracijom zajedničkog aniona koji pokazuje ovisnost o koncentraciji drugog kationa. Razlog zbog kojeg su ove elektrode

trome i nestabilne je taj što se javlja čitav spektar ravnoteža koje se moraju formirati prije nego što se dobije stabilni potencijal.[8]

Živina elektroda se može koristiti kao i elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} i Cu^{2+} iona koji sa Y^{4-} stvaraju stabilne komplekse, ali nisu stabilni kao HgY^{4-} kompleks odnosno manje su stabilni.[4]

1.1.2.4. INERTNE KOVINSKE ELEKTRODE

Inertne kovinske elektrode su redoks elektrode gdje se metal elektrode koristi kao nositelj elektrona drugog redoks sustava te na taj način sam ne sudjeluje u nekoj redoks reakciji. Takve elektrode su zapravo elektrode plemenitih odnosno inertnih metala: platine, zlata, paladija i ugljika koji pokazuju odziv na potencijal elektrona redoks sustava s kojim su u kontaktu. Njihov standardni potencijal je pozitivan. Veliku primjenu imaju kod redoks-potenciometrijskih titracija. U inertne kovinske elektrode ubrajaju se vodikova i kinhidronska elektroda.[4]

Za primjer se uzima platinska elektroda, koja je uz elektrodu zlata najčešće korištena inertna elektroda. Uronjena u otopinu koja sadrži cerijeve(III) i cerijeve(IV) ione, platinska elektroda pokazuje potencijal koji se opisuje sljedećom relacijom:

$$E_{\text{ind}} = E^{o}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - 0{,}0592\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Prije uporabe inertne kovinske elektrode zahtijevaju čišćenje što se radi uranjanjem u nitratnu kiselinu i ispiranjem destiliranom vodom ili elektrolizom gdje se kroz elektrodu provodi katodna struja male jačine.[4]

1.1.3. MEMBRANSKE (SELEKTIVNE) ELEKTRODE

U potenciometriji veliku primjenu imaju membranske elektrode, osjetne naprave koje su kreirane tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Razlika potencijala se javlja s jedne odnosno s druge strane na graničnoj površini što ovisi o aktivitetu aktivnih iona ukoliko se pretpostavi granična površina između dviju elektrolitnih faza kroz koju može proći samo jedna ionska vrsta.

Pretpostavi li se da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razliku potencijala na membrani (E_{m}) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini je moguće prikazati:

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

gdje je a_{j} aktivitet iona na jednoj strani, a a_{ir} aktivitet iona na drugoj strani.

Ukoliko se pretpostavi da je a_{ir} konstantan, E_{m} se iskazuje relacijom:

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

Membranske elektrode često dobivaju naziv p-ionskih elektroda zbog rezultata koje se prikazuju kao p-funkcije poput pH, pCa ili pNO_3 .[5]

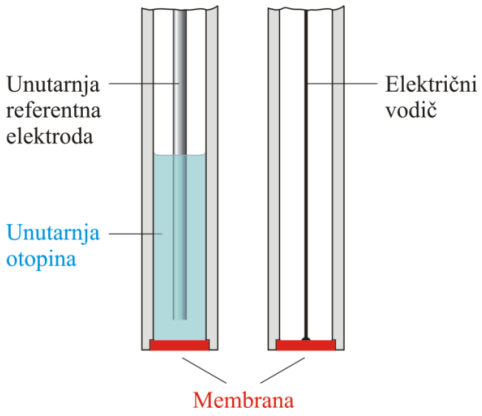
Membranske elektrode se dijele na osnovu sastava membrane na :

- elektrode s kristalnom membranom koje mogu biti homogene i heterogene membrane,
- elektrode s nekristalnom membranom koje mogu biti staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem.

Također, postoje elektrode koje su osjetljive na plin te se temelje na elektrodama s nekristalnom membranom.

1.1.3.1. ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM

Elektrode s kristalnom membranom se dijele na homogene i heterogene ***(Slika 4.)***. Membrana ovih elektroda sadrži teže topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost kao jedno od svojstava membrana ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koje čine membranu. Kao posljedica stanja ravnoteže reakcije izmjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane javlja se potencijal elektroda s kristalnom membranom. Elektrode su selektivne na ione koji se nalaze u membrani.[7]



Slika 4. Izgled elektrode s kristalnom membranom[8]

a) Homogene membrane

Membrane sadrže kristalnu tvar jednog spoja (Ag_2S), homogene smjese spojeva (AgI/Ag_2S) ili mogu biti monokristalne pločice (LaF_3). Za pripremu homogenih membrana koje će pokazivati odziv na određene katione odnosno anione koriste se u vodi teško topljive soli. Također, često se stvaraju membrane od smjese dviju ili više kristalnih tvari gdje je samo jedna tvar membrane elektrokemijski aktivna.

Pomoću ovih membrana napravljene su ionsko-selektivne elektrode za ione: Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, F^-, S^{2-} ,Cl^-, I^-, CN^- i SCN^-. Primjerice, membrana napravljena od Ag_2S je selektivna za ione: Ag^+, Cl^-, I^-, Hg_2^{2+} i druge ione koji formiraju teško topljive spojeve bilo s ionima srebra ili sa sulfidnim ionima. Električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane moguće je realizirati neposredno preko metalnog vodiča kod vodljivih membrana koje su napravljene od Ag-soli jer su Ag^+ ioni pokretljivi kroz tijelo membrane. Za primjer mogu se koristiti bakrovi(II) ioni za čije određivanje su izrađene ionsko-selektivne elektrode s homogenom kristalnom membranom na bazi srebrovog sulfida i bakrovog(I) jodida odnosno srebrovog sulfida i bakrovog(II) sulfida. Izrada elektroda je vrlo jednostavna. Najprije se istalože soli u laboratoriju koje se mogu pomiješati te po potrebi se dodaje neka inaktivna tvar kao što je teflon, polistiren ili polipropilen u prahu te se prešaju u membranu.[7]

Svojstva homogenih elektroda s čvrstom membranom prvenstveno ovise u kakvom je stanju površina elektrode. Takve elektrode koje imaju fino ispoliranu površinu imaju brži odziv. Ionsko-selektivne elektrode se danas mnogo koriste jer su pristupačne, a pojavljuju se u kombiniranom obliku što znači da jedna elektroda sadrži i indikatorsku i referentnu elektrodu.

b) Heterogene membrane

Kod elektroda s heterogenom membranom aktivna tvar je dispergirana u čvrstom elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najviše se koristi silikonska guma koja daje čvrstu membranu. Manje u upotrebi su polimerni materijali na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana. Ove membrane se pripremaju tako da se najprije miješa aktivni materijal primjerice sa silikonskom gumom, a potom slijedi prešanje u pločice. Nakon što su očvrsnule, membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje izravno preko unutrašnje elektrolitske otopine i unutrašnje referentne elektrode.[7]

Prije korištenja, ove elektrode se kondicioniraju u 0,1 M otopini iona za koje su selektivne. Ovim elektrodama se određuju ioni: Ag^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^- i S^{2-}.

1.1.3.2. ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM

Ove elektrode obuhvaćaju ionske ili nenabijene čestice koje predstavljaju aktivne komponente membrane. Što se tiče inaktivnog nositelja, može biti porozan kao što je mikroporozni filtar ili neporozan kao primjerice staklo i PVC. Jedna od najpoznatijih elektroda s nekristalnom membranom je staklena elektroda ***(Slika 5.)***. Ta elektroda se sastoji od tanke staklene membrane (pokazuje osjetljivost na pH), otopine klorovodične kiseline koja je zasićena srebrovim kloridom dok srebrena žica u toj otopini karakterizira referentnu elektrodu Ag/AgCl koja ne pokazuje osjetljivost na pH.

Staklene membrane su napravljene od raznog stakla koji imaju određeni kemijski sastav i pokazuju dobar odziv do pH = 12, a one napravljene od litijevog ili barijevog stakla pokazuju selektivnost i iznad pH = 12.[7]

Kako bi odredili pH, pri mjerenju elektromotorne sile članka se staklena elektroda spaja sa vanjskom referentnom elektrodom odnosno zasićenom kalomelovom elektrodom.[4]

Članak se može prikazati shematski:

ZKE||$[H_3O^+]$ = a_1|staklena membrana|$[H_3O^+]$=$a_2$$[Cl^-]$ =1,0 M, AgCl(zasićena)|Ag

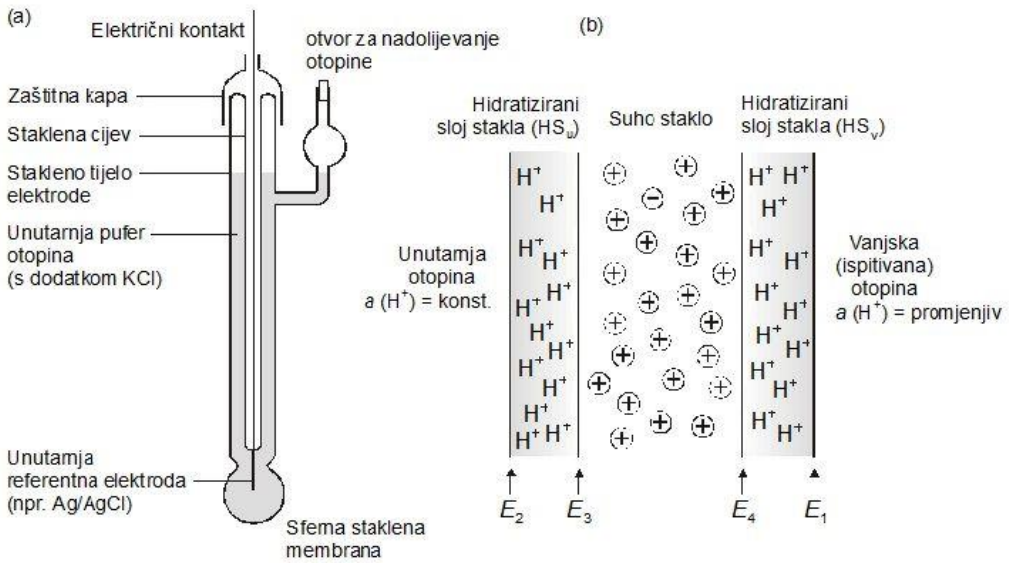
gdje je: a_1=aktivitet vanjske otopine (nepoznati) , a_2=aktivitet unutrašnje otopine (konstantan)

Površina staklene membrane se mora uroniti u otopinu kako bi imala ulogu pH elektrode jer u protivnom na suho staklo neće utjecati pH. Potrebno je da staklena elektroda provodi električnu struju, a vodljivost se javlja kao posljedica gibanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi ioni nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane dok se protoni gibaju u sloju gela. Na membrani se formira granični potencijal E_b koji ovisi o pH-vrijednosti otopine analita. Predstavlja razliku potencijala E_1 i E_2 koji nastaju na granici faza: gela i otopine.[5]

Odnos između graničnog potencijala i vodikovih iona moguće je predočiti :

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

Može se zaključiti da granični potencijal ovisi o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane.



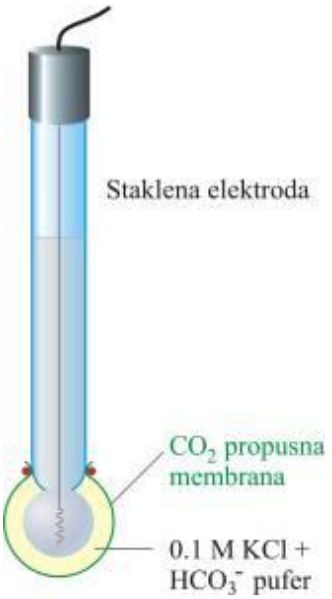
Slika 5. Staklena elektroda (a) i presjek kroz staklenu membranu (b)[7]

1.1.4. SPECIJALNE IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ova vrsta elektroda obuhvaća dvije membrane koje su razdvojene slojem elektrolitske otopine koji je relativno tanak i dijeli se na: elektrode za plinove i biosenzore.

a) Elektrode za plinove

Elektrode za plinove se koriste za mjerenje koncentracije ili parcijalnog tlaka NH_3, CO_2, SO_2, NO_2, HF, H_2S i HCN ***(Slika 6.)***. Uključuju dvije membrane: hidrofobnu koja je propusna za plin i membranu koja pokazuje selektivnost za ione. Između njih je tanki sloj elektrolitne otopine gdje se interakcijom s nekim plinom stvaraju ioni koji utječu na potencijal same elektrode. Potencijal elektrode je razmjeran parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku.[4]



Slika 6. Shematski prikaz elektrode za plinove[8]

b) Biosenzori

Biosenzori su uređaji čiji izumitelj je Leland C. Clark. Naime, Clark je 1962.godine na površinu elektrokemijskog senzora imobilizirao enzim.[9]

Biosenzori rade na temelju specifičnog katalitičkog djelovanja enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor koji se nalazi između površine selektivne elektrode i dijafragme sadrži materijal u kojem je imobiliziran enzim. Kako enzim reagira na molekulsku vrstu katalitički, stvara se produkt na kojeg je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Elektroda za mjerenje koncentracije uree je prva takva elektroda. Urea reagira s vodom pomoću enzima ureaze.[5]

Biosenzori se dijele:

- prema tipu pretvorbe signala (elektrokemijski, optički, temperaturni biosenzori i bisenzori mase),
- prema korištenom bioreceptoru (enzimski biosenzori i imunosenzori).

Biosenzori imaju veliku primjenu u proizvodnom procesu, zdravstvenoj skrbi, biomedicini, agrikulturi, praćenju okoliša i drugo.[9]

1.1.5. REFERENTNE ELEKTRODE

Za točno mjerenje elektrodnog potencijala vrlo je važna kvaliteta referentne elektrode. Referentna elektroda je elektroda čiji je elektrodni potencijal (E_{ref}) poznat, stalan i ne ovisi o koncentraciji analita. Pomoću referentne elektrode se mjeri potencijal radne odnosno indikatorske elektrode. Dogovorom je odlučeno da je referentna elektroda uvijek anoda.

Idealna referentna elektroda bi trebala imati određene karakteristike, a one su:

- jednostavna izvedba,
- stalan i poznat potencijal, neovisan o sastavu otopine,
- pri prolazu malih struja potencijal mora biti konstantan i reproducibilan.

Primjer referentnih elektroda su standardna vodikova elektroda, kalomelova elektroda te elektroda srebro/srebrov klorid. Međutim, standardna vodikova elektroda se ne koristi za svakodnevna mjerenja jer je opasna zbog struje plina, a i njezino održavanje je zahtjevno i složeno. Najčešće korištena je elektroda Ag/AgCl zbog svoje jednostavnosti jer se lako pripremaju, isplativosti te stabilnosti. Naziva se još dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Elektrode). Ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida u ovih elektroda smještena je u unutrašnjem dijelu tijela elektrode, a s vanjskom otopinom je povezana preko vanjske cijevi u kojoj se nalazi drugi elektrolit koji se nalazi u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta koji se naziva „frit“. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi takozvani „solni most“ između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane elektrode.[7]

1.1.6. STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA

Osnovna referentna elektroda kada je u pitanju elektrokemijska ćelija sa vodenom otopinom je standardna vodikova elektroda (SVE) koja se prikazuje simbolički:

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

Prema standardnoj vodikovoj elektrodi definiraju se potencijali ostalih elektroda. Ova elektroda se sastoji od pločica izrađenih od spužvaste platine koje su uronjene u otopinu

vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa ***(Slika 7.)***.[7]

Elektrokemijska reverzibilnost sustava $2H^+/H_2$ prikazuje se reakcijom:

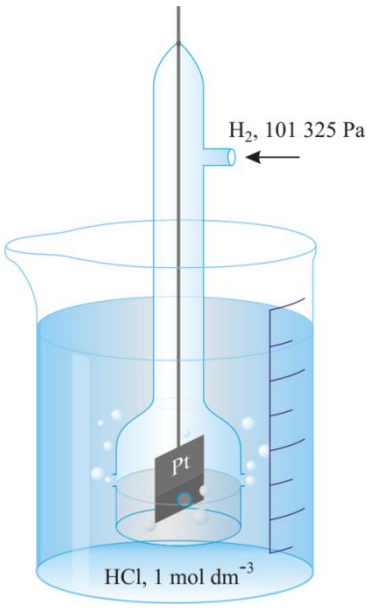
$$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows 2H(ads.) \leftrightarrow H_2(aq)$$

Potencijal vodikove elektrode ovisi o aktivitetu plinovitog vodika i aktivitetu vodikovih iona u otopini te prema Nernstovoj jednadžbi iznosi:

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_{2(g)}}}{a^2_{H^+}}$$

odnosno

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



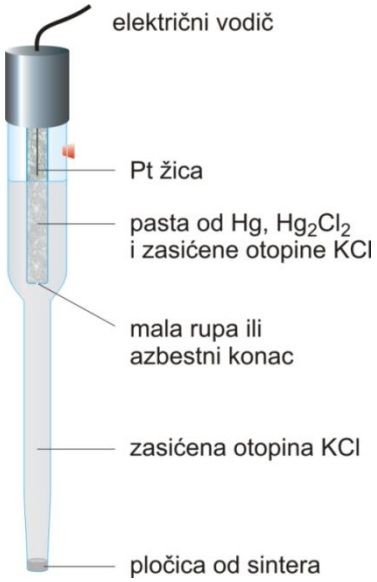
Slika 7. Standardna vodikova elektroda[8]

Prema konvenciji standardni potencijal vodikove elektrode (E^o) je 0,000 V pri svim temperaturama, a potencijal elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka gdje je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda.[6]

1.1.7. KALOMELOVA ELEKTRODA

Živa je metal koja se koristi za pripremu elektroda. Većina soli jednovalentne žive su teško topljive pa je moguća jednostavna kontrola koncentracije Hg_2^{2+} iona u otopini te na taj način i kontrola potencijala referentne elektrode koji je temeljen na redoks-sustavu $Hg_2^{2+}/2Hg$. Kalomel je trivijalan naziv za živin(I) klorid. Kalomelova elektroda je jednostavna za izradu te se često koristi u laboratorijima. U unutrašnjoj cijevi je smjesa koja sadrži živu, kalomel i otopinu kalijeva klorida. Sama unutrašnja cijev je spojena malim otvorom s vanjskom cijevi u kojoj se zapravo nalazi otopina kalijeva klorida. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve ***(Slika 8.)***.[7]

Mana kalomelove elektrode je što ima veći temperaturni koeficijent te on stvara problem kada tijekom mjerenja nastaju bitne temperaturne promjene.[5]



Slika 8. Shematski prikaz zasićene kalomelove elektrode

Kalomelova elektroda se može prikazati:

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

pri čemu je x koncentracija KCl u otopini.

Elektrodna reakcije u polučlanku je:

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

Potencijal se iskazuje na sljedeći način:

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

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

Elektrodni potencijal zasićene kalomelove elektrode iznosi 0,244 V pri temperaturi 25^{o}C.

1.1.8. ELEKTRODA SREBRO/SREBROV KLORID

Elektroda srebro/srebrov klorid se često koristi kao referentna elektroda jer se lako izrađuje, stabilna je, neotrovna te ekonomična. Ona se najčešće koristi u kombinaciji sa zasićenom otopinom KCl čiji elektrodni potencijal iznosi +0,197 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Ove elektrode sastoje se od srebrene elektrode koja je uronjena u otopinu zasićenu kalijevim i srebrovim kloridom ***(Slika 9.)***:

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

Elektrodna reakcija je:

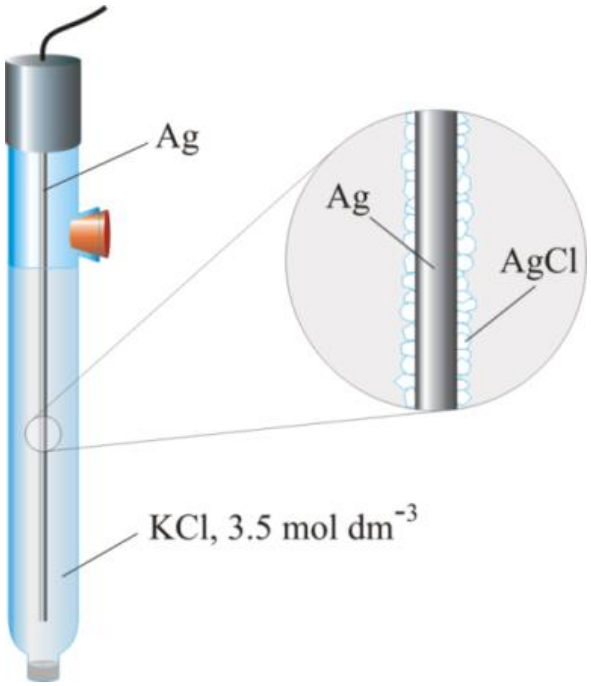
$$\mathrm{AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-}$$

Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid je ovisan o koncentraciji i temperaturi, a pri temperaturi od 25^{o}C u zasićenoj otopini srebrovog klorida iznosi 0,199 V.

Potencijal se iskazuje na slijedeći način:

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

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



Slika 9. Elektroda srebro/srebrov klorid[8]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. OPREMA I REAGENSI

Oprema korištena prilikom eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Exellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Elektrode), Orion, 90-02, SAD
- Magnetna mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH-metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 (± 0,1g), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Milipore Simplicity, SAD
- Mikropipeta, DragonMed, (100-1000) µL/(1-5) mL
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, lijevci, stakleni štapići, pokrovna stakla

Reagensi i otapala tijekom eksperimentalnog rada:

- Željezov(III) klorid, ($FeCl_3$), Fluka
- Sumporna kiselina (H_2SO_4)

2.2. PRIPREMA OTOPINA

2.2.1 Priprema pufera H_2SO_4 za pH = 1

$\rho(H_2SO_4) = 1840\ \text{g L}^{-1}$

$w(H_2SO_4) = 96\ \%$

$M = 98{,}079\ \text{g mol}^{-1}$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m_{\text{smjese}} \cdot w}{M \cdot V_{\text{smjese}}}$$

$$\rho = \frac{m_{\text{smjese}}}{V_{\text{smjese}}}$$

$$c = \frac{\rho \cdot w}{M}$$

$$c = \frac{1840\ \text{g L}^{-1} \cdot 0{,}96}{98{,}079\ \text{g mol}^{-1}}$$

$$c = 18\ \text{mol L}^{-1}$$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

c_u c_u c_u

$$HSO_4 \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

$$[H^+] = c(H_2SO_4) + [SO_4^{2-}]$$

$$c(H_2SO_4) = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(c(H_2SO_4) + [SO_4^{2-}])[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

$$[HSO_4^-] = c(H_2SO_4) - [SO_4^{2-}]$$

$$K_{a2} = \frac{(c(H_2SO_4) + [SO_4^{2-}])[SO_4^{2-}]}{c(H_2SO_4) - [SO_4^{2-}]}$$

$$[SO_4^{2-}] = [H^+] - c(H_2SO_4)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]([H^+] - c(H_2SO_4))}{2 \cdot c(H_2SO_4) - [H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-1} = 0{,}1$$

$$1{,}02 \cdot 10^{-2} = \frac{0{,}1 \cdot (0{,}1 - c_u)}{2 \cdot c_u - 0{,}1} \rightarrow \quad 0{,}01 - 0{,}1 \cdot c_u = 0{,}0204 \cdot c_u - 1{,}02 \cdot 10^{-3}$$

$0{,}01+1{,}02 \cdot 10^{-3} = 0{,}0204 \cdot c_u + 0{,}1 \cdot c_u$

$0{,}01102 = 0{,}1204 \cdot c_u$

$c_u = 0{,}09153 \text{ mol L}^{-1}$

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

$$V_2 = \frac{c_1 V_1}{c_2} = \frac{0{,}09153 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L}}{18 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$V_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{L} = 5 \text{ mL}$$

Priprema pufera H_2SO_4 za pH = 1,5:

$$\text{pH}=1{,}5 \rightarrow -\log[H^+] = 1{,}5$$

$$[H^+] = 10^{-1{,}5} = 0{,}03 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]([H^+] - c(H_2SO_4))}{2 \cdot c(H_2SO_4) - [H^+]}$$

$$1{,}02 \cdot 10^{-2} = \frac{0{,}03 \cdot (0{,}03 - c_u)}{2 \cdot c_u - 0{,}03} \rightarrow \quad 9 \cdot 10^{-4} - 0{,}03 \cdot c_u = 0{,}0204 \cdot c_u - 3{,}06 \cdot 10^{-4}$$

$0{,}0504 \cdot c_u = 1{,}206 \cdot 10^{-3}$

$c_u = 0{,}02393 \text{ mol L}^{-1}$

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

$$V_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_2} = \frac{0{,}02393 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L}}{18 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$V_2 = 1{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1{,}33 \text{ mL}$$

Mikropipetom je uzeta približna vrijednost volumena(V_1) H_2SO_4 i dodana u 1 L vode te uz pomoć pH-metra namještana s H_2SO_4 kako bi se dobio pH = 1 odnosno pH = 1,5.

2.2.2 Priprema 0,5 L otopine $FeCl_3$ koncentracije c = 0,01 mol L^{-1} u pH = 1

$c(FeCl_3)$ = 0,01 mol L^{-1}

$M(FeCl_3)$ = 162,21 g mol^{-1}

V = 0,5L

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0{,}01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0{,}5 \text{ L} \cdot 162{,}21 \text{ g mol}^{-1}$$

m = 0,81105 g

Nakon teorijskog izračunavanja potrebne mase $FeCl_3$, izvagano je 0,81105 g $FeCl_3$ na analitičkoj vagi te otopljeno u puferu odnosno u H_2SO_4 u odmjernoj tikvici u cilju dobivanja otopine poznate koncentracije i pH.

2.3. POSTUPAK RADA

Ionsko-selektivne elektrode su elektrode čiji potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste. U eksperimentalnom radu su korištene membrane koje u svom sastavu uključuju željezov(III) fosfat ($FePO_4$), srebrov sulfid (Ag_2S) i teflon. Željezov(III) fosfat i srebrov sulfid su komponente koje su prethodno istaložene u laboratoriju na način da je željezov fosfat(III) istaložen miješanjem željezovog(III) klorida ($FeCl_3$) i dinatrijevog hidrogenfosfata (Na_2HPO_4), a srebrov sulfid miješanjem srebrovog nitrata ($AgNO_3$) i natrijevog sulfida (Na_2S). Veličina čestica Ag_2S je od 45 do 100 mikrona. Nakon taloženja željezovog(III) fosfata i srebrovog sulfida, njihovim miješanjem sa teflonom i vaganjem dobivene su membrane što su u ovom slučaju membrane M4 i M5.

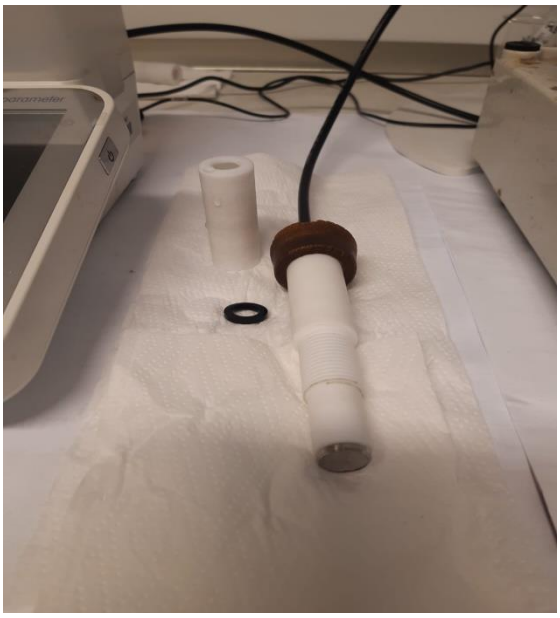
Membrana M4 je napravljena tako da je omjer $FePO_4$:Ag_2S:PTFE - izvagan u omjeru 1:4:5. Membrana M5 je napravljena tako da je omjer $FePO_4$:Ag_2S:PTFE - izvagan u omjeru 1:5:6.

Nakon toga membrane su prešane pod pritiskom od pet tona u trajanju od dva sata te su na taj način pripremljene membrane koje se koriste u ovom eksperimentalnom radu. Takve isprešane membrane su se ispolirale brusnim papirom te stavile u tijelo elektrode ***(Slika 11.)***.

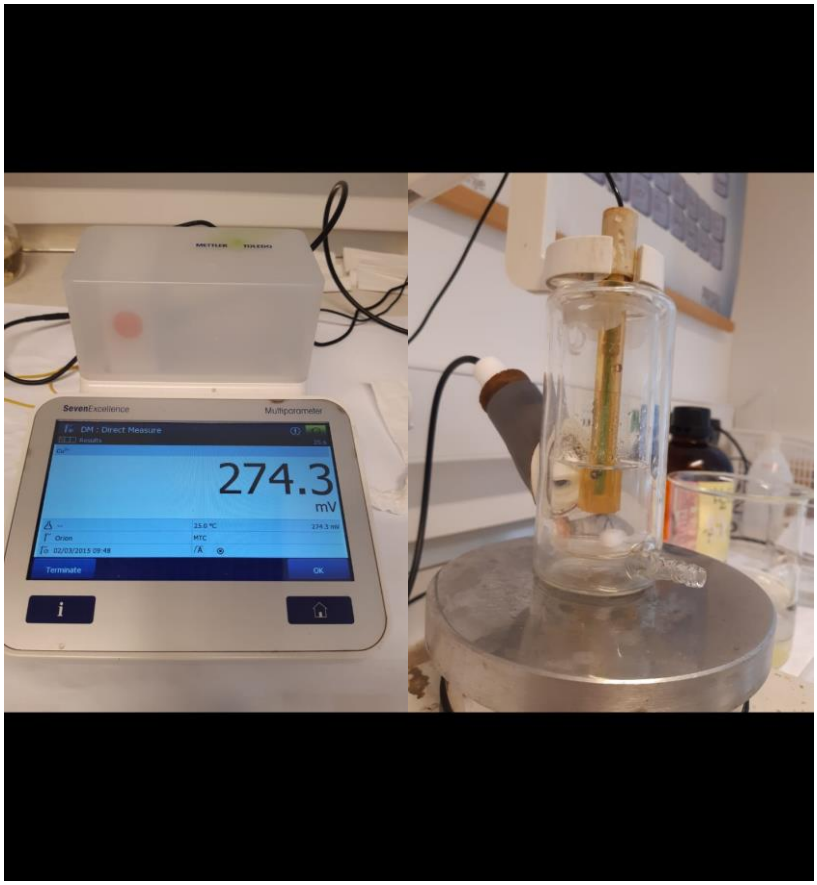
50 mL otopine željezovog(III) klorida koncentracije 0,01 mol L^{-1} stavlja se u ćeliju u kojoj se nalazi tijelo elektrode. Pomoću pH-metra se očitava razlika potencijala između indikatorske i referentne elektrode te vrijeme odziva elektrode. Otopini se najprije odredi početni potencijal. Metodom slijednog razrjeđenja uzima se mikropipetom 25 mL pripremljene otopine $FeCl_3$ te se dodaje 25 mL odgovarajućeg pufera pri određenom pH te se pri tome ne mijenja ukupni volumen otopine. Otopina se miješa elektromagnetskom miješalicom. S obzirom na promjenu koncentracije prati se promjena potencijala. Nakon svakog razrjeđenja se očitava potencijal pomoću milivoltmetra i vrijeme odziva. Razrjeđenje se vrši sve dok razlika potencijala između zadnjeg i predzadnjeg potencijala nije jedan ili manja od jedan milivolt. Testiraju se membrane (M4 i M5) na željezove(III) ione. Mjerenja su ponovljena tri puta.



Slika 10. Aparatura za potenciometrijsko mjerenje



Slika 11. Tijelo elektrode



Slika 12. Milivoltmetar koji prikazuje izmjereni potencijal (lijevo) i referentna elektroda uronjena u ćeliju s magnetskom miješalicom (desno)

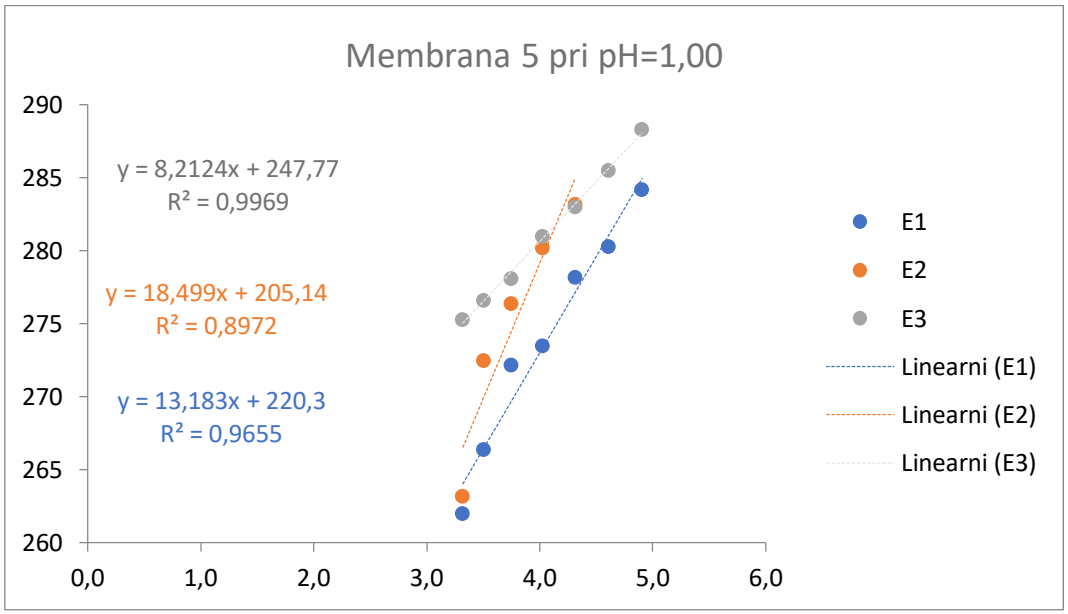
2.4. REZULTATI

- E_1, E_2, E_3(mV) - predstavljaju razliku potencijala između indikatorske i referentne elektrode
- t(s) - predstavlja vrijeme odziva

- **Rezultati odziva membrane M5 na Fe^{3+} ione pri pH = 1,00**

Tablica 1. Izmjereni potencijal testiranja odziva na Fe^{3+} ione

$c(Fe^{3+})$ /moldm^{-3}	pFe^{3+}	E_1/mV	t/s	E_2/mV	t/s	E_3/mV	t/s
1 x 10^{-2}	3,3	261,4	190	263,2	355	275,3	30
5 x 10^{-3}	3,5	262,0	262	272,5	107	276,6	15
2,5 x 10^{-3}	3,7	266,4	89	276,4	49	278,1	15
1,25 x 10^{-3}	4,0	272,2	76	280,2	50	281	17
6,25 x 10^{-4}	4,3	273,5	170	283,2	7	283	23
3,13 x 10^{-4}	4,6	278,2	76	283,0	29	285,5	41
1,56 x 10^{-4}	4,9	280,3	12			288,3	21
7,81 x 10^{-5}	5,2	284,2	25			288,4	106
3,91 x 10^{-5}	5,5	284,6	26				

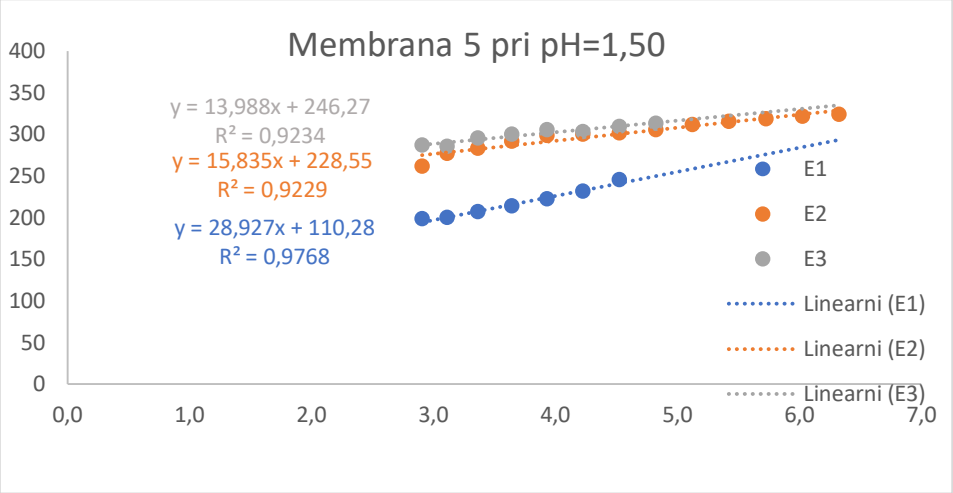


Slika 13. Prikaz testiranja odziva membrane M5 na željezove(III) ione pri pH = 1,00

- **Rezultati odziva membrane M5 na Fe^{3+} ione pri pH = 1,50**

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

c(Fe^{3+})/ $moldm^{-3}$	pFe^{3+}	E_1/mV	t/s	E_2/mV	t/s	E_3/mV	t/s
1×10^{-2}	2,9	198,1	218	261,3	49	286,9	111
5×10^{-3}	3,1	199,5	64	276,7	117	285,2	44
$2,5 \times 10^{-3}$	3,4	206,6	66	282,8	7	295,5	39
$1,25 \times 10^{-3}$	3,6	213,4	17	291,3	21	299,9	22
$6,25 \times 10^{-4}$	3,9	222,1	34	298,5	105	304,9	23
$3,13 \times 10^{-4}$	4,2	231,1	96	300	85	303,1	75
$1,56 \times 10^{-4}$	4,5	245	29	301,4	29	309	24
$7,81 \times 10^{-5}$	4,8			305,5	31	312,8	34
$3,91 \times 10^{-5}$	5,1			311,7	15		
$1,95 \times 10^{-5}$	5,4			315,3	27		
$9,77 \times 10^{-6}$	5,7			318,3	19		
$4,88 \times 10^{-6}$	6,0			321,3	12		
$2,44 \times 10^{-6}$	6,3			323,9	19		
	6,6			325,1	13		
	6,9			326,3	19		

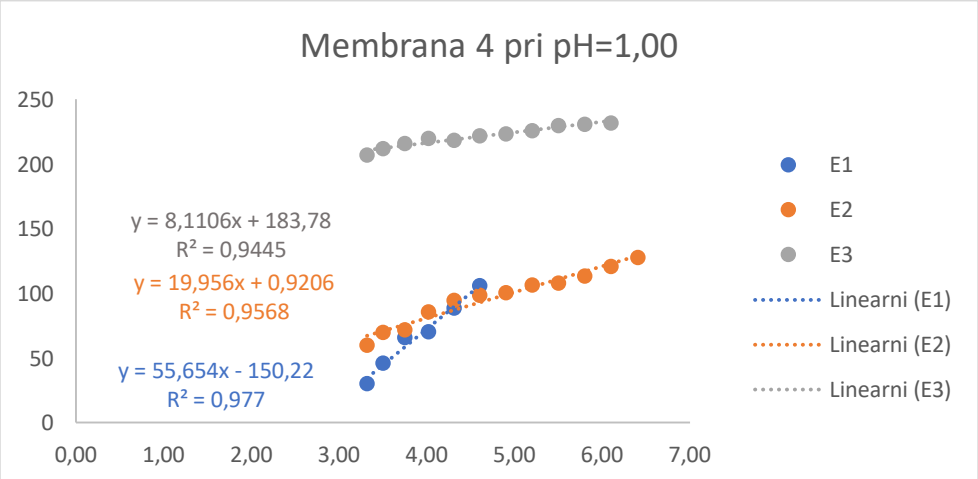


Slika 14. Prikaz testiranja odziva membrane M5 na željezove(III) ione pri pH = 1,50

- **Rezultati odziva membrane M4 na Fe^{3+} ione pri pH = 1,00 tijekom prvog mjerenja**

Tablica 3. Izmjereni potencijal testiranja odziva na Fe^{3+} ione

$c(Fe^{3+})/moldm^{-3}$	pFe^{3+}	E_1/mV	t/s	E_2/mV	t/s	E_3/mV	t/s
1×10^{-2}	3,32	30	70	59,7	197	206,9	9
5×10^{-3}	3,50	46,3	303	69,6	176	211,8	12
$2,5 \times 10^{-3}$	3,75	65,7	166	72	72	216,1	9
$1,25 \times 10^{-3}$	4,02	70,5	641	85,6	96	219,8	7
$6,25 \times 10^{-4}$	4,31	88,8	1269	94,8	47	218,3	42
$3,13 \times 10^{-4}$	4,61	106,1	17	98,5	122	221,7	16
$1,56 \times 10^{-4}$	4,91			100,7	194	223,3	33
$7,81 \times 10^{-5}$	5,20			106,3	40	225,7	95
$3,91 \times 10^{-5}$	5,51			108,1	54	229,7	30
$1,95 \times 10^{-5}$	5,81			113,2	31	230,6	21
$9,77 \times 10^{-6}$	6,11			121	134	231,7	13
	6,41			128	114	229,8	36
	6,71			154,4	333		
	7,01			159,4	165		
	7,31			181,3	103		
	7,61			180,6	75		

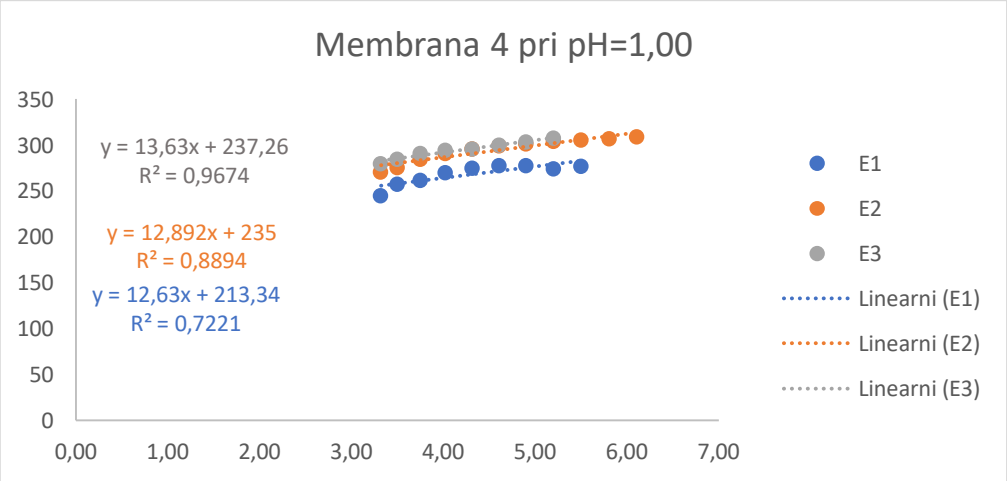


Slika 15. Prikaz testiranja odziva membrane M4 na željezove(III) ione pri pH = 1,00. I. testiranje

- **Rezultati odziva membrane M4 na Fe^{3+} ione pri pH = 1,00 tijekom drugog mjerenja**

Tablica 4. Izmjereni potencijal testiranja odziva na Fe^{3+} ione

c(Fe^{3+})/moldm^{-3}	pFe^{3+}	E_1/mV	t/s	E_2/mV	t/s	E_3/mV	t/s
1 x 10^{-2}	3,32	245,1	49	270,5	267	279,6	224
5 x 10^{-3}	3,50	257,3	100	275,7	76	284,8	74
2,5 x 10^{-3}	3,75	261,2	7	284,7	170	291	7
1,25 x 10^{-3}	4,02	269,6	50	290,8	136	294	40
6,25 x 10^{-4}	4,31	274,8	37	295,8	78	296,6	13
3,13 x 10^{-4}	4,61	277,7	11	299,4	53	300	40
1,56 x 10^{-4}	4,91	277,7	33	301,3	11	303,5	41
7,81 x 10^{-5}	5,20	274,2	48	303,7	25	307,5	13
3,91 x 10^{-5}	5,51	276,7	48	305,2	29	309,7	13
1,95 x 10^{-5}	5,81	279	15	307	31	310,3	15
9,77 x 10^{-6}	6,11	279	18	309	27		
4,88 x 10^{-6}	6,41			310,3	35		
2,44 x 10^{-6}	6,71			311,3	28		
	7,01			312,1	34		

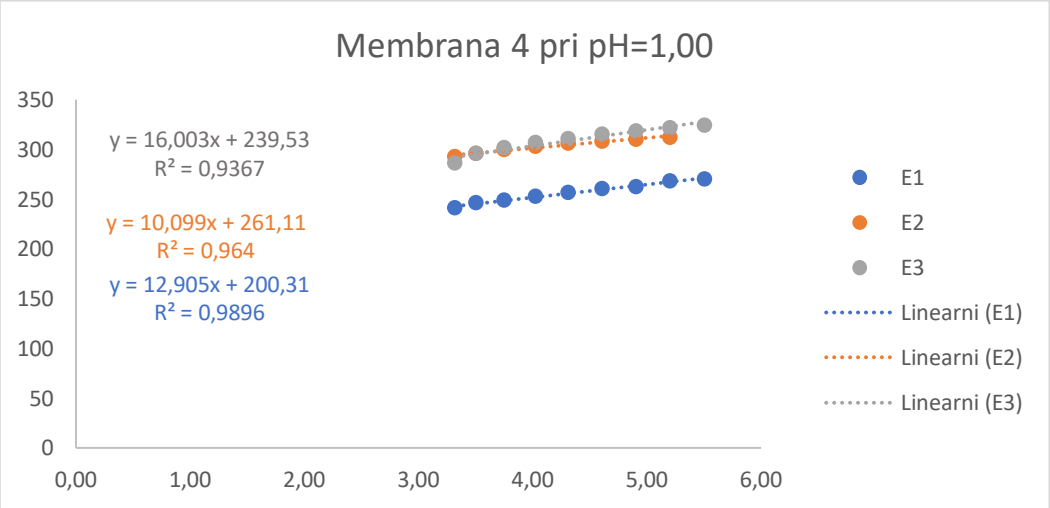


Slika 16. Prikaz testiranja odziva membrane M4 na željezove(III) ione pri pH = 1,00. II. testiranje

- **Rezultati odziva membrane M4 na Fe^{3+} ione pri pH = 1,00 tijekom trećeg mjerenja**

Tablica 5. Izmjereni potencijal testiranja odziva na Fe^{3+} ione

c(Fe^{3+})/moldm^{-3}	pFe^{3+}	E_1/mV	t/s	E_2/mV	t/s	E_3/mV	t/s
1 x 10^{-2}	3,32	241,2	151	292,6	231	286,1	340
5 x 10^{-3}	3,50	246,4	13	296	127	296,1	7
2,5 x 10^{-3}	3,75	249,1	38	300	70	301,6	193
1,25 x 10^{-3}	4,02	252,8	55	303,3	45	307,2	150
6,25 x 10^{-4}	4,31	256,7	43	306	15	311,1	71
3,13 x 10^{-4}	4,61	260,3	44	308,1	13	315,1	58
1,56 x 10^{-4}	4,91	262,6	13	310,3	30	318,7	47
7,81 x 10^{-5}	5,20	268,2	23	312,2	13	321,9	48
3,91 x 10^{-5}	5,51	270,5	7	313,6	20	324,2	52
1,95 x 10^{-5}	5,81	271,4	19			325,2	27
9,77 x 10^{-6}	6,11					326,1	19
4,88 x 10^{-6}							
2,44 x 10^{-6}							

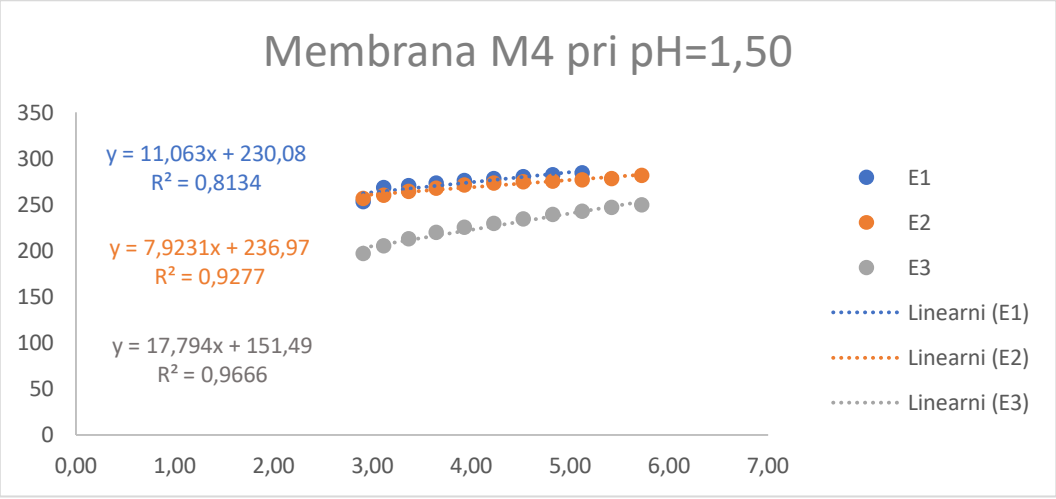


Slika 17. Prikaz testiranja odziva membrane M4 na željezove(III) ione pri pH = 1,00. III. testiranje

- **Rezultati odziva membrane M4 na Fe^{3+} ione pri pH = 1,50**

Tablica 6. Izmjereni potencijal testiranja odziva na Fe^{3+} ione

c(Fe^{3+})/moldm^{-3}	pFe^{3+}	E_1/mV	t/s	E_2/mV	t/s	E_3/mV	t/s
1 x 10^{-2}	2,9	252,9	500	256,3	250	196,8	169
5 x 10^{-3}	3,1	268,4	7	259,9	57	205,2	22
2,5 x 10^{-3}	3,4	270,5	13	264,3	13	212,5	35
1,25 x 10^{-3}	3,6	273,2	13	267,5	13	219,4	26
6,25 x 10^{-4}	3,9	275,7	13	271,1	12	225	33
3,13 x 10^{-4}	4,2	277,9	13	273,2	11	229,5	16
1,56 x 10^{-4}	4,5	280,1	13	274,3	35	233,9	9
7,81 x 10^{-5}	4,8	282,4	13	275	30	238,8	14
3,91 x 10^{-5}	5,1	284,1	17	276,6	16	242,5	28
1,95 x 10^{-5}	5,4	285,1	17	278	14	246,4	25
9,77 x 10^{-6}	5,7	285,7	13	281,3	50	249,4	13
4,88 x 10^{-6}	6,0			281,9	12	251,3	18
2,44 x 10^{-6}	6,3					252,1	13



Slika 18. Prikaz testiranja odziva membrane M4 na željezove(III) ione pri pH = 1,50

3. RASPRAVA

Ionsko-selektivne elektrode se često primjenjuju u analitičkoj kemiji te su zanimljive mnogim znanstvenim istraživačima zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti, osjetljivosti i širokog mjernog područja za razliku od kromatografije, plazma-masene spektrometrije, voltametrije i brojnih drugih metoda i tehnika koje su relativno skupe metode.

Ovaj rad objašnjava razvoj ionsko-selektivnih membrana čiji cilj je razvijanje jednostavnijih potenciometrijskih senzora za određivanje željezovih(III) iona. Ispitivanja su provedena na dvjema membranama: M4 i M5. Membrane su pripremljene od željezovog(III) fosfata, srebrovog sulfida i teflona u različitim omjerima.

Na temelju rezultata može se zaključiti da prethodno pripremljena membrana M5 pri pH=1,00 i pH=1,50 pokazuje nezadovoljavajući odziv prema promjeni koncentracije željezovih(III) iona.

Za membranu M4 pri pH=1,00 proveli smo devet mjerenja. Membrana M4 pri pH=1,00 je pokazala najbolji odziv prilikom mjerenja broj dva jer je nagib pravca najbliži teorijskom nagibu za trovalentne ione, ali faktor korelacije nije dobar. Mjerenja za ovu membranu bi se trebala ponoviti. Pri pH=1,50 ova membrana pokazuje neodgovarajući odziv prema koncentraciji željezovih(III) iona.

4.ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenog ispitivanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

a) Opisana potenciometrijska metoda ne prikazuje prihvatljiv odziv membrane na željezove(III) katione pri pH vrijednostima 1 i 1,5.
b) Membrana M4 pokazuje zadovoljavajući odziv na željezove(III) ione pri pH=1,00 pri mjerenju broj 2, ali faktor korelacije ne ispunjava teorijsku vrijednost.
c) Membrana M5 pokazuje neodgovarajući odziv na željezove(III) ione pri pH vrijednostima 1 i 1,5.
d) Ispitivanja treba nastaviti u smjeru ispitivanja pri različitim pH vrijednostima pri tom mijenjajući sastave membrana.

LITERATURA

LITERATURA

1. M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2010.

2. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i Anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995.,1015-1036.

3. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html (20.03.2020)

4. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint, Zagreb, 2010., 80-90, 211-236.

5. D. Skoog, D.M. West, J.F. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., 380-420.

6. Senka Gudić, *Elektrokemija (skripta)*, 2019.

7. A. Prkić, *Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola*, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2013., 17-36.

8. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (28.03.2020.)

9. F. Španović, *Biosenzori*, Završni rad, Osijek, 2018.