Površinski potencijal na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita

Klačić, Tin

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:226342

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

TIN KLAČIĆ

POVRŠINSKI POTENCIJAL NA MEĐUPOVRŠINI (111) FLUORIT/VODENA OTOPINA ELEKTROLITA

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra kemije

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Tajane Preočanin i neposrednim vodstvom Danijela Namjesnika, dipl. ing. u okviru HRZZ projekta pod nazivom Električko nabijanje međupovršina na granici čvrsta faza/vodena otopina elektrolita (IP-2014-09-6972).

ZAHVALE

Neizmjerno zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Tajani Preočanin na ustupanju zanimljive teme, velikom pruženom povjerenju, velikom uvažanju mišljenja, pomoći pri eksperimentalnom i pismenom dijelu ovog diplomskog rada te na svim korisnim raspravama, savjetima i suradnjama tijekom izrade ovog diplomskog rada, ali i šire.

Zahvaljujem svom neposrednom voditelju Danijelu Namjesniku, dipl. ing. na zabavnom diskutiranju, pomoći oko izrada monokristalnih elektroda, pomoći oko računalne obrade podataka i oko svih tehničkih poteškoća koje su se pojavile u izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem svim članovima Zavoda za fizikalnu kemiju s kojima sam bio u doticaju tijekom svog fakultetskog obrazovanja na susretljivosti, a posebice zahvaljujem prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću, prof. dr. sc. Vladislavu Tomišiću i prof. dr. sc. Tomislavu Cvitašu na prenesenom znanju, vještinama i znanstvenom iskustvu. Zahvaljujem Jasmini Salopek, dipl. ing. na korisnim raspravama i savjetima o ionski selektivnim elektrodama. Dr. sc. Zlatku Brkljači i Antunu Barišiću, mag. chem. kao i svim ostalim članovima grupe za koloidnu i međupovršinsku kemiju zahvaljujem na zanimljivim i zabavnim diskusijama te na ugodnom druženju tijekom tjednih sastanaka i stvaranju opuštajuće radne atmosfere.

Zahvaljujem svim ostalim članovima Zavoda za fizikalnu kemiju koji su na različite načine doprinijeli ovom diplomskom radu.

Posebno bih se zahvalio svim članovima Centra izvrsnosti za napredne materijale i senzore s Instituta za fiziku što su mi omogućili snimanja uzoraka mikroskopom atomskih sila uz neposrednu pomoć Borne Pielića, mag. phys.

Zahvaljujem dr. sc. Johannesu Lützenkirchenu s Instituta za skladištenje nuklearnog otpada u Karlsruheu što mi je ustupio fluoridnu ionski selektivnu elektrodu za kinetička mjerenja provedena u ovome diplomskom radu.

Prijateljima i kolegama Željku, Tomislavu, Ivanu, Petru i Vedranu zahvaljujem na razumijevanju i potpori tijekom cijelog mog života te na korisnim znanstvenim raspravama i ugodnim druženjima.

Na kraju, od srca zahvaljujem svojoj dragoj majci i svojoj dragoj Ana Mariji što su mi uvijek bile oslonac i spremne na svaku pomoć. Zahvaljujem im na svoj pruženoj ljubavi, razumijevanju, odricanju, strpljenju, bezuvjetnoj podršci i na mnoštvu lijepih trenutaka tijekom svih ovih godina.

Tin Klačić

SADRŽAJ

§ SAŽETAK ..... **VI**

§ ABSTRACT ..... **VII**

§ 1. UVOD 1

§ 2. LITERATURNI PREGLED 3

2.1. Električni međupovršinski sloj 3

2.1.1. Povijesni pregled modela električnog međupovršinskog sloja 3

2.1.2. Opći model električnog međupovršinskog sloja 7

2.1.3. Električna neutralnost površine 10

2.2. Relativni aktivitet površinskih skupina 11

2.3. Kemijska ravnoteža u međupovršinskom sloju 14

2.4. Određivanje površinskog potencijala monokristalnim elektrodama 18

2.5. Ionski selektivne elektrode 20

2.5.1. Fluoridna ionski selektivna elektroda 21

2.5.2. Kalcijeva ionski selektivna elektroda 24

2.6. Mikroskopija atomskih sila 26

2.7. Fluorit 28

2.7.1. Struktura (111) plohe fluorita 29

2.7.2. Kinetika otapanja (111) plohe fluorita 30

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO 32

3.1. Materijali 32

3.2. Priprava ishodnih otopina 33

3.3. Mjerenja površinskog potencijala monokristalnim elektrodama 33

3.3.1. Izrada fluoritnih monokristalnih elektroda novog dizajna 33

3.3.2. Ispitivanje stabilnosti signala fluoritne monokristalne elektrode 34

3.3.3. Ovisnost površinskog potencijala fluorita o pH 36

3.3.4. Utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal fluorita 37

3.3.5. Utjecaj Ca^{2+} iona na površinski potencijal fluorita 37

3.3.6. Utjecaj F^{-} iona na površinski potencijal fluorita 38

3.4. Mjerenja mikroskopom atomskih sila 39

3.5. Kinetička mjerenja otapanja (111) plohe fluorita 40
3.5.1. Baždarenje fluoridne ionski selektivne elektrode 40
3.5.2. Praćenje koncentracije F^- iona tijekom otapanja fluorita 41
3.5.3. Baždarenje kalcijeve ionski selektivne elektrode 42
3.5.4. Praćenje koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja fluorita 43
3.5.5. Praćenje površinskog potencijala tijekom otapanja fluorita 44

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA 45
4.1. Površinski potencijal na međupovršini (111) fluorit/otopina elektrolita 45
4.1.1. Odziv fluoritne monokristalne elektrode 45
4.1.2. Ovisnost površinskog potencijala fluorita o pH 47
4.1.3. Utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal fluorita 53
4.1.4. Utjecaj Ca^{2+} iona na površinski potencijal fluorita 56
4.1.5. Utjecaj F^- iona na površinski potencijal fluorita 59
4.2. Morfološka karakterizacija (111) plohe fluorita AFM-om 63
4.3. Kinetika otapanja (111) plohe fluorita 66
4.3.1. Baždarni dijagrami ionski selektivnih elektroda 66
4.3.2. Vremenska ovisnost koncentracije F^- iona za otapanje fluorita 70
4.3.3. Vremenska ovisnost koncentracije Ca^{2+} iona za otapanje fluorita 71
4.3.4. Vremenska ovisnost površinskog potencijala fluorita tijekom otapanja 76
4.4. Model površinskih reakcija za međupovršinu fluorita 78

§ 5. ZAKLJUČAK 86
§ 6. POPIS LITERATURE 88
§ 7. POPIS I OBJAŠNJENJA KORIŠTENIH KRATICA 94

§ 8. PRILOZI VIII
8.1. Dodatak VIII
8.2. Životopis IX

§ SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet Diplomski rad
Kemijski odsjek

POVRŠINSKI POTENCIJAL NA MEĐUPOVRŠINI (111) FLUORIT/VODENA OTOPINA ELEKTROLITA

TIN KLAČIĆ

Zavod za fizikalnu kemiju, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

Za svrhu određivanja površinskog potencijala (111) kristalografske plohe fluorita konstruirane su dvije fluoritne monokristalne elektrode novog dizajna. Izrađenim monokristalnim elektrodama ispitana je stabilnost odziva te ponovljivost mjerenja. Potenciometrijskim titracijama istražio se utjecaj pH sustava, ionske jakosti otopine, koncentracije Ca^{2+} iona te koncentracije F^- iona na površinski potencijal (111) plohe fluorita. Fluorit je slabo topljiv u vodenim otopinama pa se topografskim mjerenjima mikroskopom atomskih sila proučio utjecaj otapanja (111) plohe fluorita na morfologiju njezine površine. Istražena je kinetika otapanja (111) plohe fluorita praćenjem koncentracije Ca^{2+} i F^- iona u otopini tijekom 24 sata otapanja fluorita *in situ* mjerenjima s fluoridnom i kalcijevom ionski selektivnom elektrodom. Na temelju rezultata navedenih mjerenja predložen je model električnog međupovršinskog sloja i model površinskih reakcija za međupovršinu (111) fluorit/vodena otopina elektrolita.

(94 + XI stranica, 52 slike, 6 tablica, 86 literaturnih navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: električni međupovršinski sloj, fluorit, model površinskih reakcija, monokristalne elektrode, površinski potencijal

Mentor: prof. dr. sc. Tajana Preočanin
Neposredni voditelj: Danijel Namjesnik, dipl. ing.

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Tajana Preočanin
doc. dr. sc. Ivana Biljan
izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić
Zamjena: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Datum diplomskog ispita: 24. studenoga 2017.

§ ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

INNER SURFACE POTENTIAL AT (111) FLUORITE/AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE

TIN KLAČIĆ

Division for Physical Chemistry, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia

For the purpose of determining the inner surface potential of (111) fluorite plane two fluorite single-crystal electrodes of the new design were constructed. The reproducibility and sensitivity of the constructed single-crystal electrodes were tested. A series of potentiometric titrations was carried out to examine the surface potential of (111) fluorite plane as a function of pH, ionic strength and concentrations of Ca^{2+} and F^{-} ions. Due to the fact that fluorite is a semisoluble salt in aqueous solutions the topographic measurements were done by atomic force microscope to examine the influence of dissolving (111) fluorite plane on the morphology of its surface. The kinetics of dissolving (111) fluorite plane was investigated by monitoring the concentrations of Ca^{2+} and F^{-} ions in solution for 24 hours of dissolution by *in situ* measurements with fluoride and calcium ion-selective electrode. Based on the results of the above mentioned measurements, a model of the electrical interfacial layer and a surface complexation model for the (111) fluorite/NaCl solution interface was proposed.

(94 + XI pages, 52 figures, 6 tables, 86 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb.

Keywords: electrical interfacial layer, fluorite, inner surface potential, single-crystal electrode, surface complexation model

Mentor: Dr. Tajana Preočanin, Professor
Assistant mentor: Danijel Namjesnik, dipl. ing.

Reviewers: Dr. Tajana Preočanin, Professor
Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
Dr. Snežana Miljanić, Associate Professor
Substitute: Dr. Davor Kovačević, Professor

Date of exam: 24 November 2017.

§ 1. UVOD

Fluorit, polimorf kalcijeva fluorida (CaF_2) pri ambijentalnim uvjetima,[1] je industrijski značajan mineral koji se upotrebljava u proizvodnji fluorovodične kiseline, aluminija, opalescentnih stakla, emajla, optičkih leća i zrcala, itd. Metalurški proces proizvodnje tehnički čistog fluorita iz ruda je složen i uglavnom se temelji na flotaciji.[2] Flotacija je postupak odjeljivanja hidrofobnih čvrstih tvari od hidrofilnih propuhivanjem zraka kroz njihovu suspenziju, pri čemu hidrofobne čestice vezane uz mjehuriće zraka isplivaju na površinu.[3] Očigledno, flotacija fluorita je proces koji ovisi o površinskim svojstvima fluorita, stoga je od velike važnosti temeljito istražiti površinska svojstva fluorita kako bi se bolje razumio mehanizam flotacije fluorita i optimizirao sam proces.[4]

Pri kontaktu kristalične krutine, pa tako i monokristala fluorita, s vodenom otopinom elektrolita dolazi do preraspodjele iona uz njezinu površinu, nastajanja nabijenih površinskih skupina i u konačnici formiranja električnog međupovršinskog sloja.[5] Izloži li se selektivno samo jedna kristalografska ploha monokristala fluorita vodenoj otopini elektrolita na toj se plohi može definirati 0-ploha koju čine nabijene površinske skupine nastale interakcijama s potencijal odredbenim ionima. 0-plohu određuje površinski potencijal Ψ_0 koji je moguće eksperimentalno odrediti potenciometrijskim mjerenjima s monokristalnim elektrodama.[6–8]

Jedan od glavnih ciljeva ovog diplomskog rada je bio istražiti površinski potencijal (111) kristalografske plohe fluorita u vodenim otopinama elektrolita. Stoga su za svrhu određivanja površinskog potencijala izrađene fluoritne monokristalne elektrode nove izvedbe čime se izbjegao rad s potencijalno opasnom elementarnom živom.[9] Izrađenim fluoritnim monokristalnim elektrodama provjerena je stabilnost odziva, osjetljivost te ponovljivost mjerenja. Pretpostavlja se da površinski potencijal (111) plohe fluorita ovisi o relativnim aktivitetima oksonijevih (H^+) i hidroksidnih (OH^-) iona u otopini,[4,10] stoga je napravljen niz mjerenja, poput alkalimetrijskih i acidimetrijskih potenciometrijskih titracija, kako bi se ustanovila ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pH. Također, istraživanja su pokazala da ionska jakost utječe na površinski potencijal nekih metalnih oksida,[6,7,11-16] pa je stoga ispitan njezin utjecaj za slučaj (111) plohe fluorita potenciometrijskom titracijom s inertnim elektrolitom. Nadalje, jedan od ciljeva ovog diplomskog rada je bio ispitati utjecaj kalcijevih (Ca^{2+}) i fluoridnih (F^-) iona, za koje se također pretpostavlja da su potencijal odredbeni ioni fluorita,[10,17,18] na površinski potencijal (111) plohe fluorita.

Fluorit je slabo topljiv u vodi ($K_s^{\ominus} = 3{,}08\times10^{-11}$ pri 25 °C)[19] pa se topografskim mjerenjima mikroskopom atomskih sila (AFM-om) na površinama nekorištenog monokristala fluorita i monokristala fluorita korištenog u mjerenjima površinskog potencijala istražio utjecaj otapanja (111) plohe fluorita na morfologiju njezine površine. Uz navedene ciljeve ovog diplomskog rada, cilj je bio i praćenjem koncentracije Ca^{2+} i F^- iona tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita ionski selektivnim elektrodama istražiti kinetiku otapanja (111) plohe fluorita, a praćenjem elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne monokristalne elektrode i kombinirane elektrode tijekom 24 sata dobiven je uvid o utjecaju otapanja (111) plohe fluorita na površinski potencijal.

Na temelju rezultata navedenih eksperimentalnih mjerenja razvijen je i predložen model električnog međupovršinskog sloja[5] i model površinskih reakcija[20] za međupovršinu (111) plohe fluorita u vodenim otopinama elektrolita.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

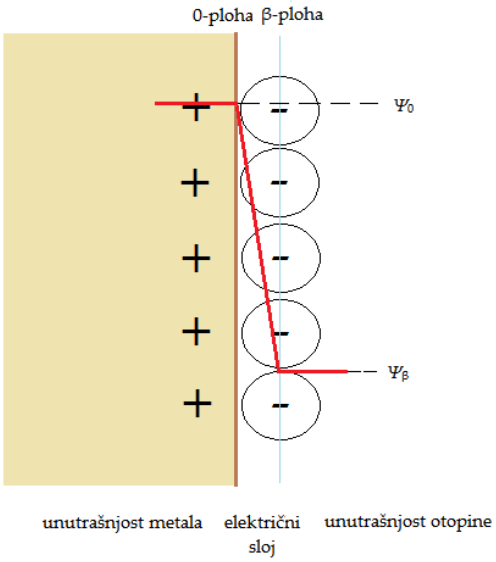
2.1. Električni međupovršinski sloj

Električni međupovršinski sloj (*electrical interfacial layer*, EIL) dio je elektrolitne otopine koji se nalazi u direktnom kontaktu s nabijenom površinom. Ioni iz elektrolitne otopine vezani su za površinu elektrostatskim silama, ali i drugim vrstama interakcija poput vodikovih veza i van der Waalsovih interakcija što rezultira akumulacijom naboja u međupovršinskom sloju i nastankom elektrostatskog potencijala.[5,21]

2.1.1. Povijesni pregled modela električnog međupovršinskog sloja

Kako bi se razumjeli procesi na površinama metalnih elektroda, a kasnije i metalnih oksida u kontaktu s vodenom otopinom elektrolita bilo je potrebno razviti niz modela koji će čim bolje prikazati stvarnu situaciju na međupovršini faza čvrsta tvar/tekućina, ali će biti dovoljno jednostavni za obradu eksperimentalnih podataka.

Prvi model za EIL uz površinu metalnih elektroda predložio je H. Helmholtz 1879. godine (slika 2.1.).[22] Prema njegovom modelu na površini metala nalazio se sloj nabijenih površinskih skupina, a paralelno tom sloju u otopini nalazio se sloj suprotno nabijenih iona (protuiona). Ovakav model EIL-a predstavlja električni dvosloj prema kojemu je unutarnji dio Helmholtzovog dvosloja nabijena površina, a vanjski dio Helmholtzovog dvosloja sloj je protuiona.



Slika 2.1. Helmholtzov model električnog međupovršinskog sloja.[23]

Helmholtzov model karakteriziraju 0-ploha i β-ploha. 0-ploha je određena površinskim potencijalom Ψ_0 i površinskom gustoćom naboja σ_0 te predstavlja površinu metala, a β-ploha je određena potencijalom Ψ_β i površinskom gustoćom naboja σ_β te predstavlja plohu na kojoj su smješteni centri asociranih protuiona. Opisani dvosloj se može razmatrati kao pločasti kondenzator konstantnog električnog kapaciteta po površini

$$C = \frac{\sigma_0}{\Psi_0 - \Psi_\beta} \tag{2.1.}$$

Omjer električnoga naboja raspoređenog na nekoj dvodimenzijskoj plohi i njezine površine je površinska gustoća naboja na toj plohi, a prema Helmholtzovom modelu površinske gustoće naboja na 0-plohi i β-plohi su po iznosu jednake, ali suprotnog su predznaka pa za njihov odnos vrijedi

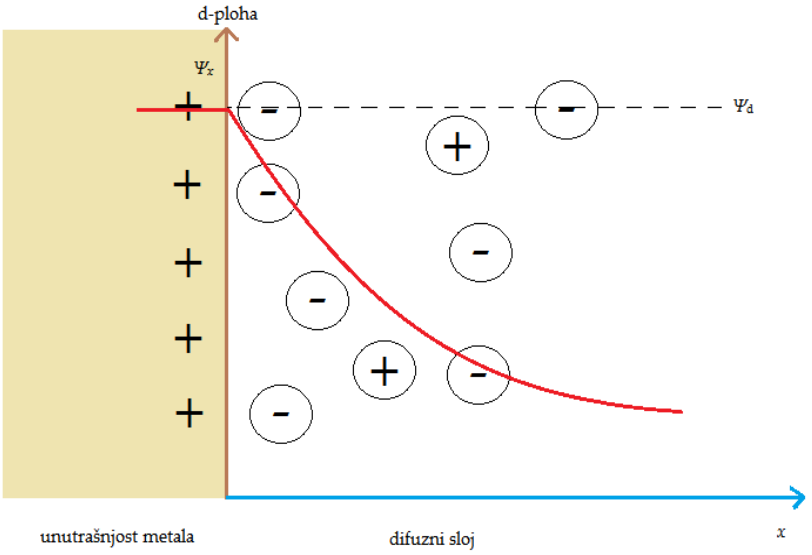
$$\sigma_0 = -\sigma_\beta \tag{2.2.}$$

Potencijal unutar električnog sloja Ψ_x linearno se smanjuje s udaljenošću od 0-plohe i na nekoj udaljenosti x jednak je

$$\Psi_x = \Psi_0 - \sigma_0 \cdot \frac{x}{\varepsilon} \tag{2.3.}$$

gdje je ε permitivnost medija između 0-plohe i β-plohe koja je jednaka umnošku relativne permitivnosti medija (ε_r) i permitivnosti vakuuma ($\varepsilon_0 \approx 8{,}85\times10^{-12}$ F m^{-1}). Budući da je Helmholtzov model EIL-a značajno odstupao od stvarnog stanja na međupovršini faza krutina/tekućina, bilo je potrebno razviti nove modele koji će dati bolje slaganje s eksperimentalnim pronalascima.[24,25]

Nedostatke Helmholtzovog modela pokušali su ukloniti M. Gouy (1910.)[26] i D. L. Chapman (1913.)[27] pretpostavivši statističku Poisson-Boltzmannovu raspodjelu protuiona u EIL-u čime se protuioni ne akumuliraju uz površinu metala u obliku monoionskog sloja, već su raspršeni u difuznom sloju na različitim udaljenostima od površine (slika 2.2.). Prema njihovoj teoriji permitivnost i viskoznost otapala, koje je stukturni kontinuum, su konstantne, a protuioni su prikazani kao točkasti naboji čija se veličina zanemaruje. Raspodjela protuiona unutar difuznog sloja ovisi o elektrostatskim silama između nabijene površine i protuiona te o termičkom gibanju protuiona. Debljina difuznog sloja odgovara ionskoj atmosferi prema Debye-Hückelovoj teoriji. Gouy-Chapmanov model EIL-a karakterizira d-ploha određena potencijalom Ψ_d i površinskom gustoćom naboja σ_d, a predstavlja početak difuznog sloja.[24,25,28]



Slika 2.2. Gouy-Chapmanov model električnog međupovršinskog sloja.[23]

Upotrebom Poisson-Boltzmannove raspodjele i izjednačavanjem ukupnog naboja u difuznom sloju s površinskim nabojem dobiven je izraz za površinsku gustoću naboja

$$\sigma_{\mathrm{d}} = \sqrt{8 I_c R T \varepsilon} \cdot \mathrm{sh} \frac{\Psi_{\mathrm{d}} F}{2RT} \tag{2.4.}$$

pri čemu je R opća plinska konstanta, F Faradayeva konstanta, T termodinamička temperatura, ε permitivnost otapala, a I_c je ionska jakost otopine temeljena na množinskoj koncentraciji.[24] Ionska jakost neke otopine je mjera jakosti električnog polja uzrokovanog prisutnošću iona u toj otopini i jednaka je polovini zbroja produkata koncentracija c_{i} i kvadrata nabojnih brojeva z_{i} svih iona prisutnih u toj otopini

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{\mathrm{i}=1}^{N} c_{\mathrm{i}} z_{\mathrm{i}} \tag{2.5.}$$

gdje je N ukupni broj svih iona u promatranoj otopini.[29] Iz poznate površinske gustoće naboja σ_{d}, jednadžba (2.4.), moguće je izraziti površinski potencijal na početku difuznog sloja pomoću jednadžbe

$$\Psi_{\mathrm{d}} = \frac{2RT}{F} \cdot \mathrm{arsh} \left(\frac{\sigma_{\mathrm{d}}}{\sqrt{8 I_c R T \varepsilon}} \right) \tag{2.6.}$$

Ovisnost potencijala Ψ_x na nekoj udaljenosti x od d-plohe dana je izrazom

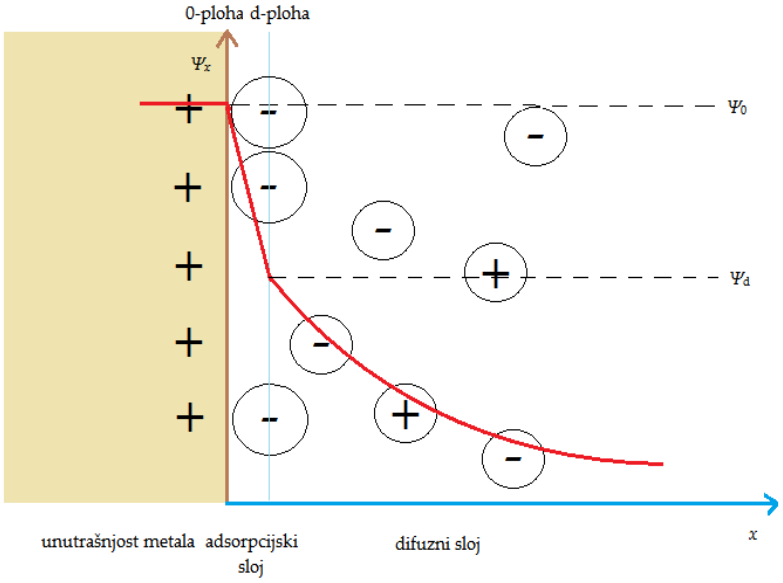
$$\Psi_x = \frac{4RT}{F} \cdot \mathrm{arth} \left[\frac{\exp(-\kappa x) \cdot \left(\exp\left(\frac{\Psi_{\mathrm{d}} F}{2RT} \right) - 1 \right)}{1 + \exp\left(\frac{\Psi_{\mathrm{d}} F}{2RT} \right)} \right] \tag{2.7.}$$

pri čemu je κ Debye-Hückelova recipročna debljina ionske atmosfere definirana izrazom

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I_c}{\varepsilon RT}} \tag{2.8.}$$

iz kojeg je vidljiva njezina ovisnost o ionskoj jakosti otopine, permitivnosti otapala i termodinamičkoj temperaturi.[5,24]

O. Stern je u Gouy-Chapmanov model EIL-a uveo dodatni sloj koji je nazvao adsorpcijski sloj i time je 1924. postavio model[30] koji predstavlja kombinaciju Helmholtzovog i Gouy-Chapmanovog modela (slika 2.3.).

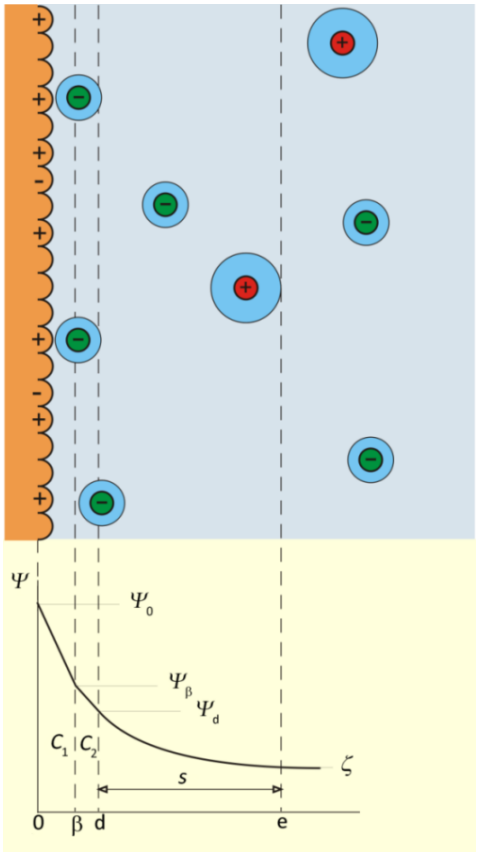


Slika 2.3. Sternov model električnog međupovršinskog sloja.[23]

Adsorpcijski sloj razmatra se kao sloj iona asociranih uz samu površinu krute faze koji svojim nabojem tek djelomično poništavaju naboj površine. Sternov model se zasniva na pretpostavci da ioni imaju konačne dimenzije te da središte iona ne može biti na površini, već postoji minimalna udaljenost iona od površine i ona odgovara efektivnom radijusu iona. Nadalje, model objašnjava kako postoji djelovanje elektrostatskih i adsorpcijskih sila između površine i protuiona kojima je dio protuiona privučen na površinu gdje se adsorbira na aktivna površinska mjesta. U adsorpcijskom sloju potencijal se linearno smanjuje s povećanjem udaljenosti od 0-plohe, dok se u difuznom sloju potencijal smanjuje nelinearno u skladu s Gouy-Chapmanovom teorijom. Ovim modelom postavljen je temelj za opis strukture i ponašanja realnog EIL-a i većina današnjih modela zasniva se upravo na tom modelu EIL-a. Međutim, razlikuju se po broju slojeva koji se razmatraju pa tako imamo model dvosloja, model trosloja ili čak model četverosloja.[24,25,28]

2.1.2. Opći model električnog međupovršinskog sloja

Za metalne okside u vodenoj otopini elektrolita postavljen je opći model električnog međupovršinskog sloja (*general model of electrical interfacial layer*, GM-EIL) koji se sastoji od tri sloja omeđena četirima plohama s odgovarajućim potencijalima (slika 2.4.).



Slika 2.4. Opći model električnog međupovršinskog sloja.[5]

Na površini krute faze nalazi se 0-ploha koju čine nabijene površinske skupine nastale interakcijama s potencijal odredbenim ionima. U slučaju većine metalnih oksida potencijal odredbeni ioni su H^+ i OH^- ioni. 0-plohu određuje površinski potencijal Ψ_0 i površinska gustoća naboja σ_0. Središta asociranih protuiona tvore β-plohu koja je određena potencijalom Ψ_β i površinskom gustoćom naboja σ_β. Unutar sloja između 0-plohe i β-plohe koji se naziva unutrašnji Helmholtzov sloj potencijal se linearno mijenja s udaljenošću između te dvije plohe, a razlika potencijala na te dvije plohe određena je površinskom gustoćom naboja na 0-plohi σ_0 i električnim kapacitetom po površini C_1 prema jednadžbi

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_0}{C_1} \tag{2.9.}$$

Površinski potencijal Ψ_0 moguće je izmjeriti pomoću tranzistora s efektom polja osjetljivih na ione ili pomoću monokristalnih elektroda o čemu će više biti rečeno u poglavlju 2.4. Potencijal Ψ_β nije direktno mjerljiva fizikalna veličina pa se razvijaju eksperimentalne metode kojima bi se potencijal Ψ_β neposredno mogao odrediti.

Početak difuznog sloja koji se proteže do unutrašnjosti otopine predstavlja d-ploha odgovarajućeg potencijala Ψ_d i površinske gustoće naboja σ_d. Dio otopine između β-plohe i d-plohe naziva se vanjskim Helmholtzovim slojem te se unutar njega potencijal linearno mijenja od β-plohe prema d-plohi. Da bi bio zadovoljen uvjet elektroneutralnosti međupovršine ukupna gustoća naboja jednaka je nuli

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \tag{2.10.}$$

Iz ovog uvjeta može se definirati ukupna gustoća naboja vezanog uz površinu σ_s koja je po iznosu jednaka površinskoj gustoći naboja u difuznom sloju, ali je suprotnog predznaka

$$\sigma_s = -\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_\beta \tag{2.11.}$$

Iz navedenog slijedi da je razlika potencijala na β-plohi i onoga na d-plohi određena ukupnom gustoćom naboja vezanog uz površinu i električnim kapacitetom po površini C_2 prema jednadžbi

$$\Psi_\beta - \Psi_d = \frac{\sigma_s}{C_2} \tag{2.12.}$$

Površinska gustoća naboja u difuznom sloju σ_d i potencijal na d-plohi Ψ_d prema Gouy-Chapmanovoj teoriji dani su jednadžbama (2.4.) i (2.6.). Iz podataka dobivenih mjerenjima s mikroskopom atomskih sila (*atomic force microscope,* AFM) moguće je eksperimentalno odrediti potencijal na d-plohi Ψ_d.

Granicu između difuznog sloja vezanog uz površinu različitim interakcijama i iona koji se slobodno gibaju u elektrolitu predstavlja e-ploha (elektrokinetička ili klizna ploha) koja je određena ζ-potencijalom (elektrokinetičkim potencijalom) koji predstavlja otpor kidanju nabijenih slojeva uz površinu i njegova vrijednost karakterizira neki sustav. Prema Gouy-Chapmanovoj teoriji ζ-potencijal je dan izrazom koji je izveden iz jednadžbe (2.7.)

$$\zeta = \frac{4RT}{F} \cdot \operatorname{arth}\left[\frac{\exp(-\kappa s) \cdot \left(\exp\left(\frac{\Psi_d F}{2RT} \right) - 1 \right)}{1 + \exp\left(\frac{\Psi_d F}{2RT} \right)} \right] \tag{2.13.}$$

gdje je R opća plinska konstanta, F Faradayeva konstanta, T termodinamička temperatura, Ψ_d potencijal na d-plohi, κ Debye-Hückelova recipročna debljina ionske atmosfere definirana izrazom (2.8.), a s udaljenost e-plohe od d-plohe (slika 2.4.) koja može iznositi od 0,5 nm do 2 nm. ζ-potencijal je moguće eksperimentalno odrediti nizom metoda poput elektroforeze, potencijala strujanja, elektroosmoze, sedimentacijskog potencijala, akustoforeze itd. Elektroforeza je elektrokinetička metoda koja se temelji na migraciji električki nabijenih čestica kroz medij zbog djelovanja električnoga polja. Električki nabijene čestice mogu biti ioni ili koloidi. Čestice se razlučuju na temelju njihove razlike u električnoj pokretljivosti i svojstvima medija u kojem se elektroforeza provodi. ζ-potencijal se ne može direktno izmjeriti elektroforezom, ali se može izračunati iz električne pokretljivosti. Za razliku od elektroforeze, potencijal strujanja je elektrokinetička metoda koja se temelji na generiranju električnog polja uslijed protoka medija pod utjecajem vanjskog tlaka kroz kapilaru sa stacionarnom električki nabijenom površinom uzorka. Potencijal strujanja je u znanstvenoj zajednici vrlo prihvatljiva metoda za određivanje ζ-potencijala makroskopskih krutih uzoraka poput primjerice određenih kristalografskih ploha monokristala.

Prilikom interpretacije eksperimentalnih rezultata učestalo se koriste pojednostavljeni modeli GM-EIL-a. U prvom pojednostavljenju d-ploha se poistovjećuje s e-plohom čime se pretpostavlja da je potencijal na d-plohi Ψ_d približno jednak ζ-potencijalu, tj. da vrijedi

$$|\Psi_0| > |\Psi_\beta| > |\Psi_d| \approx |\zeta| \tag{2.14.}$$

Ovom pretpostavkom GM-EIL se svodi na tzv. model električnog dvosloja (*triple layer model*, TLM). Prema drugom pojednostavljenju pretpostavlja se beskonačno veliki električni kapacitet po površini C_2 čime se β-ploha poistovjećuje s d-plohom, a prema izrazu (2.12.) potencijali na β-plohi Ψ_β i d-plohi Ψ_d su približno jednaki, odnosno vrijedi

$$|\Psi_0| > |\Psi_\beta| \approx |\Psi_d| > |\zeta| \tag{2.15.}$$

Ovom pretpostavkom GM-EIL se svodi na Sternov model (*basic Stern model*, BSM) koji je opisan u prethodnom poglavlju. Pretpostavi li se da su ζ-potencijal i potencijal na d-plohi Ψ_d jednaki potencijalu na β-plohi Ψ_β

$$|\Psi_0| > |\Psi_\beta| \approx |\Psi_d| \approx |\zeta| \tag{2.16.}$$

GM-EIL-a se svodi na Helmholtzov model, što je za interpretaciju većine eksperimentalnih rezultata pregruba aproksimacija.[5,21,24,25,28,31-33]

2.1.3. Električna neutralnost površine

Stanje električne neutralnosti površine opisano je trima fizikalnim veličinama: točkom nul-naboja, izoelektričnom točkom i točkom površinskog nul-potencijala.

Točka nul-naboja (*point of zero charge*, pzc) odgovara stanju površine kada je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli ($\sigma_0 = 0$ C m^{-2}). Budući da naboj na 0-plohi stvaraju interakcije površinskih skupina s potencijal odredbenim ionima, točka nul-naboja je okarakterizirana relativnim aktivitetom tih iona. U slučaju metalnih oksida potencijal odredbeni ioni su uglavnom H^+ i OH^- ioni pa je točka nul-naboja okarakterizirana s pH vrijednosti (pH_{pzc}) u kojoj je površinska gustoća naboja na 0-plohi jednaka nuli. Masena titracija i potenciometrijska kiselo-bazna titracija suspenzija pri različitim ionskim jakostima otopine uobičajene su metode koje se koriste za određivanje pH_{pzc} vrijednosti.[21]

Izoelektrična točka (*isoelectric point*, iep) odgovara stanju površine kod kojeg je elektrokinetički potencijal jednak nuli ($\zeta = 0$ V), odnosno električna pokretljivost čestica je jednaka nuli pa su prema tome posljedično potencijal difuznog sloja i ukupna gustoća naboja vezanog uz površinu jednaki nuli ($\Psi_d = 0$ V i $\sigma_s = 0$ C m^{-2}). Izoelektrična točka je okarakterizirana relativnim aktivitetom potencijal odredbenih iona pa tako u slučaju metalnih oksida pH_{iep} vrijednost karakterizira stanje površine kada je ukupna gustoća naboja vezanog uz površinu jednaka nuli ($\sigma_s = 0$ C m^{-2}). Poznavanje izoelektrične točke promatranog sustava pruža vrijedne informacije o adsorpciji iona i interakcijama između koloidnih čestica. Izoelektrična točka nekog sustava može se odrediti različitim elektrokinetičkim metodama kao što su elektroforeza, potencijal strujanja, elektroosmoza, sedimentacijski potencijal, itd. Odabir metode za određivanje izoelektrične točke ovisit će o svojstvima ispitivanog sustava, veličini čestica, koncentraciji suspenzije te ionskoj jakosti sustava.[21,34]

Točka površinskog nul-potencijala (*point of zero potential*, pzp) odgovara stanju površine kod kojeg je potencijal na 0-plohi jednak nuli ($\Psi_0 = 0$ V). Kao i u slučaju drugih spomenutih stanja električne neutralnosti površine, točka površinskog nul-potencijala okarakterizirana je relativnim aktivitetom potencijal odredbenih iona pa tako u slučaju metalnih oksida pH_{pzp} vrijednost karakterizira tu točku. Budući da mjerenja s monokristalnim elektrodama daju relativne vrijednosti površinskog potencijala, potrebno je poznavati vrijednost pH_{pzp} kako bi se odredila apsolutna vrijednost površinskog potencijala.[21]

U odsutnosti specifične adsorpcije iona (adsorpcije koja ovisi o kemijskoj prirodi adsorbensa i adsorbenda)[35] i u slučaju zanemarive ili simetrične asocijacije protuiona svi međupovršinski potencijali jednaki su nuli ($\Psi_0 = \Psi_\beta = \Psi_d = \zeta = 0$ V) i sve gustoće naboja jednake su nuli ($\sigma_0 = \sigma_\beta = \sigma_s = \sigma_d = 0$ C m^{-2}) pa se sve točke električne neutralnosti površine podudaraju i odgovaraju točki elektroneutralnosti. Za metalne okside točka elektroneutralnosti okarakterizirana je pH_{eln} vrijednošću pa je stoga

$$pH_{eln} = pH_{pzc} = pH_{iep} = pH_{pzp} \quad I_c \to 0 \tag{2.17.}$$

Iz jednadžbe (2.17.) vidljivo je da se točka elektroneutralnosti može eksperimentalno odrediti samo pri niskim ionskim jakostima što se postiže koristeći niske koncentracije elektrolita. U suprotnom, pri višim koncentracijama elektrolita, došlo bi do značajnije asocijacije protuiona na površinu.[21]

2.2. Relativni aktivitet površinskih skupina

Standardno stanje sustava definirano je s obzirom na sastav i idealnost tog sustava te s obzirom na tlak koji djeluje na taj sustav. Relativni aktivitet neke kemijske vrste B (a_B) je fizikalna veličina definirana izrazom

$$a_B = \gamma_B \cdot r_B \tag{2.18.}$$

pri čemu je γ_B koeficijent aktiviteta kemijske vrste B i on opisuje odstupanje od izabranog idealnog stanja kod kojeg je $\gamma_B = 1$, a r_B je veličina nazvana relativni sadržaj kemijske vrste B i ona pokazuje odstupanje od izabranog standardnog sastava.

Za čvrste i tekuće homogene smjese relativni sadržaj kemijske vrste B definiran je množinskim udjelom kemijske vrste B (x_B) pa izraz za relativni aktivitet komponente B u čvrstoj ili tekućoj homogenoj smjesi glasi

$$a_B = \gamma_B \cdot x_B \tag{2.19.}$$

Kao standardno stanje čvrste i tekuće tvari uzima se čista tvar ($x^\ominus = 1$) pri standardnom tlaku ($p^\ominus = 10^5$ Pa). Otopine su homogene smjese u kojima se termodinamički drugačije pristupa otapalu nego otopljenoj tvari. Otapalo se razmatra na jednak način kao i tvari u čvrstim ili tekućim homogenim smjesama, tj. relativni sadržaj se iskazuje množinskim udjelom, a standardno stanje otapala čisto je otapalo pri standardnom tlaku. Relativni sadržaj otopljene tvari B definira se množinskom koncentracijom ili molalnošću

$$r_B = \frac{c_B}{c^\ominus} \tag{2.20.}$$

$$r_{\mathrm{B}} = \frac{b_{\mathrm{B}}}{b^{\ominus}} \tag{2.21.}$$

gdje je $c^{\ominus}$ = 1 mol dm^{-3} standardna množinska koncentracija, a $b^{\ominus}$ = 1 mol kg^{-1} standardna molalnost. Standardno stanje za neku otopljenu tvar hipotetsko je stanje kada su tlak i množinska koncentracija ili molalnost standardni, a otopina se ponaša idealno, tj. kao da ne postoje međudjelovanja između čestica otopljene tvari. Relativni aktivitet otopljene tvari B uključuje koeficijent aktiviteta (γ_{B}), faktor koji opisuje odstupanje otopine od idealnog ponašanja. Budući da koeficijent aktiviteta nije moguće eksperimentalno odrediti za pojedinu kemijsku vrstu, najčešće se računa iz proširenog Debye-Hückelovog zakona o čemu će više biti rečeno u poglavlju 2.5.

Sastav površine se opisuje površinskom koncentracijom ili množinskim udjelom određenih površinskih skupina u ukupnoj množini svih površinskih skupina. Uvriježeno je površinske skupine pisati kao ≡S gdje ≡ označava da je površinska skupina vezana za unutrašnjost čvrste tvari (npr. monokristala) stoga će se u daljnjem tekstu koristiti takva notacija. Površinska koncentracija skupina ≡S (Γ_{S}) intenzivna je veličina koja se izražava kao

$$\Gamma_{\mathrm{S}} = \frac{n_{\mathrm{S}}}{A} \tag{2.22.}$$

pri čemu je n_{S} množina površinskih skupina ≡S na ukupnoj površini A. Množinski udio površinskih skupina ≡S dan je jednadžbom

$$x_{\mathrm{S}} = \frac{n_{\mathrm{S}}}{n_{\mathrm{uk}}} \tag{2.23.}$$

gdje je n_{S} množina površinskih skupina ≡S, a n_{uk} ukupna množina svih površinskih skupina koje su uključene u reakcije na međupovršini. Relativni sadržaj površinskih skupina ≡S izražen pomoću površinske koncentracije skupina ≡S glasi

$$r_{\mathrm{S}} = \frac{\Gamma_{\mathrm{S}}}{\Gamma^{\ominus}} \tag{2.24.}$$

pri čemu je izabrana standardna površinska koncentracija $\Gamma^{\ominus}$ = 1 mol m^{-2}. Relativni sadržaj izražen pomoću množinskog udjela površinskih skupina ≡S glasi

$$r_{\mathrm{S}} = x_{\mathrm{S}} = \frac{n_{\mathrm{S}}}{n_{\mathrm{uk}}} \tag{2.25.}$$

Iz navedenog slijedi da su relativni aktiviteti površinskih skupina ≡S dani jednadžbama

$$a_{\mathrm{S}} = \gamma_{\mathrm{S}} \cdot \frac{\Gamma_{\mathrm{S}}}{\Gamma^{\ominus}} \tag{2.26.}$$

$$a_S = \gamma_S \cdot \frac{n_S}{n_{uk}} \tag{2.27.}$$

S obzirom na dvije različite definicije relativnog sadržaja, a time i relativnog aktiviteta za površinske skupine, postavlja se pitanje koju od dvije jednadžbe (2.26. ili 2.27.) bi trebalo upotrijebiti za računanje termodinamičkih konstanti ravnoteže reakcija u međupovršinskom sloju. S termodinamičkog stajališta oba koncepta su prihvatljiva, no kako je vrijednost termodinamičkih konstanti ravnoteže reakcija u međupovršinskom sloju podložna izboru definicije relativnog sadržaja nužno je definirati da li se izraz za termodinamičku konstantu ravnoteže u međupovršinskom sloju izrazio preko površinske koncentracije ili množinskog udjela određenih površinskih skupina u ukupnoj množini svih površinskih skupina.

Zamislimo li hipotetski proces transformacije površinskih skupina ≡S iz idealnog u realno stanje, odgovarajuća reakcijska Gibbsova funkcije bit će jednaka razlici kemijskih potencijala površinskih skupina ≡S u realnom i idealnom stanju

$$\equiv S(\text{idealno}) \rightleftharpoons \equiv S(\text{realno})$$

$$\Delta_r G = \mu_{S(\text{realno})} - \mu_{S(\text{idealno})} = \Delta^{\text{realno}}_{\text{idealno}} \mu_S \tag{2.28.}$$

Kemijski potencijal realnog stanja površinskih skupina ≡S jednak je

$$\mu_{S(\text{realno})} = \mu_S^{\ominus} + RT \ln a_S \tag{2.29.}$$

dok je kemijski potencijal idealnog stanja površinskih skupina ≡S jednak

$$\mu_{S(\text{idealno})} = \mu_S^{\ominus} + RT \ln r_S \tag{2.30.}$$

gdje je R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, $\mu_S^{\ominus}$ standardni kemijski potencijal, a_S relativni aktivitet, a r_S relativni sadržaj površinskih skupina ≡S. Odstupanje realnog od idealnog stanja površinskih skupina matematički se može raspisati kako bi se definirao koeficijent aktiviteta površinskih skupina ≡S

$$\begin{aligned}
\Delta^{\text{realno}}_{\text{idealno}} \mu_S &= \mu_{S(\text{realno})} - \mu_{S(\text{idealno})} \\
&= \mu_S^{\ominus} + RT \ln a_S - \mu_S^{\ominus} - RT \ln r_S \\
&= RT \ln(\gamma_S \cdot r_S) - RT \ln r_S \\
&= RT \ln \gamma_S + RT \ln r_S - RT \ln r_S \\
&= RT \ln \gamma_S
\end{aligned}$$

iz čega slijedi

$$\gamma_S = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{idealno}}^{\text{realno}}\mu_S}{RT}\right) \tag{2.31.}$$

Kako je koeficijent aktiviteta površinskih skupina određen s obzirom na odstupanje realnog od idealnog stanja, potrebno je definirati idealno stanje površine. Stoga je kao idealno stanje površine izabrano ono pri kojem su elektrostatski efekti na površini zanemarivi. Može se pretpostaviti da je površina najčešće električno nabijena pa elektrostatski potencijal Ψ djeluje na površinske skupine ≡S naboja z_S te je razlika kemijskog potencijala realnog i idealnog stanja dana izrazom

$$\Delta_{\text{idealno}}^{\text{realno}}\mu_S = z_S F\Psi \tag{2.32.}$$

pri čemu je F Faradayeva konstanta. Uvrsti li se jednadžba (2.32.) u jednadžbu (2.31.) dolazi se do konačnog izraza za koeficijent aktiviteta površinskih skupina ≡S

$$\gamma_S = \exp\left(\frac{z_S F\Psi}{RT}\right) \tag{2.33.}$$

Kompleksne površinske skupine mogu imati nekoliko različito ili isto nabijenih komponenti na koje djeluju različiti elektrostatski potencijali pa je tada koeficijent aktiviteta površinskih skupina potrebno poopćiti prema izrazu

$$\gamma = \exp\left(\frac{F\cdot\sum_i z_i\Psi_i}{RT}\right) \tag{2.34.}$$

gdje su z_i parcijalni naboji pojedinih komponenata promatrane kompleksne površinske skupine na koje djeluju različiti elektrostatski potencijali Ψ_i. Najjednostavniji primjer izraza za koeficijent aktiviteta kompleksne površinske skupine je za međupovršinski ionski par $\equiv S^{z_S}\cdot P^{z_P}$ nastao vezanjem protuiona P nabojnog broja z_P na površinsku skupinu ≡S nabojnog broja z_S. Na protuion P djeluje potencijal Ψ_β, dok na površinsku skupinu ≡S djeluje površinski potencijal Ψ_0.[21,36-39]

2.3. Kemijska ravnoteža u međupovršinskom sloju

Kemijska ravnoteža na međupovršini čvrsta tvar/vodena otopina elektrolita primarno je opisana za metalne okside modelom površinskih reakcija (*surface complexation model,* SCM).[20] SCM predstavlja općeniti pristup i njime se pretpostavljaju ravnotežne reakcije koje

se odvijaju na površini čvrste tvari, a opisane su termodinamičkim konstantama ravnoteže. Ravnoteže u međupovršinskom sloju metalni oksid/vodena otopina elektrolita se mogu opisati pomoću nekoliko različitih mehanizama površinskih reakcija od kojih se najčešće koriste 1-pK, 2-pK i MUSIC modeli.[5,21,23,31,32,36]

Sva tri modela zasnovana su na pretpostavci da se na površini metalnih oksida nalaze površinske skupine oblika $\equiv M_nO$ (gdje ≡ označava vezu s unutrašnjosti kristala, M metalni ion, a *n* označava broj iona metala s kojima je koordiniran terminalni kisikov atom) na kojima se mogu događati reakcije protonacije ili deprotonacije. U 1-pK modelu ta površinska skupina u deprotoniranom obliku ima parcijalni naboj primjerice −0,5 te se može jednom protonirati do parcijalnog naboja 0,5. 2-pK model predviđa amfoternu $\equiv M_nOH$ površinsku skupinu koja se može protonirati u $\equiv M_nOH_2^+$ skupinu ili deprotonirati u $\equiv M_nO^-$ skupinu. MUSIC (*multisite complexation model*) model površinskih reakcija[40,41] pretpostavlja da na površini metalnog oksida postoji nekoliko različitih površinskih skupina koje imaju različite afinitete za vezanje H^+ iona, odnosno koje imaju različite termodinamičke konstante ravnoteže za njihovu protonaciju. Prema MUSIC modelu površinskih reakcija aktivne površinske skupine formiraju se ovisno o koordinaciji metalnih iona oko terminalnog kisikovog atoma. Stoga će vezanje H^+ iona na površinske skupine ovisiti o formalnom naboju terminalnog atoma kisika, tj. svaka veza između metalnog iona i terminalnog atoma kisika dijelom kompenzira naboj na terminalnom atomu kisika. Dakle, početni naboj kisika (−2) valja uvećati za valenciju veze metalni ion-kisik pomnoženu s brojem tih veza. Primjerice ako je terminalni kisikov atom vezan za dva metalna iona vezama valencije $^1/_3$ postojat će tri različite površinske skupine oblika $\equiv M_2O^{-4/3}$, $\equiv M_2OH^{-1/3}$ i $\equiv M_2OH_2^{+2/3}$. MUSIC model površinskih reakcija razmatra i mogućnost da se površinske skupine nalaze na različitim kristalografskim plohama pa svaka od tih skupina ima karakterističan afinitet vezanja protona, a samim time i karakterističnu vrijednost termodinamičke konstante ravnoteže. S godinama je SCM prilagođen za razmatranje ravnoteža na drugim međupovršinama, osim onih metalnih oksida, poput međupovršine srebrov halogenid/vodena otopina elektrolita,[42-45] međupovršine pirit/vodena otopina elektrolita[46] i drugih. U nastavku poglavlja bit će opisan općeniti model površinskih reakcija koji je moguće poopćiti na bilo koji od potonje spomenutih modela.

Općenito, vezanje ili otpuštanje nekog iona A nabojnog broja z_A na površinsku skupinu odnosno s površinske skupine ≡S nabojnog broja z_S može se opisati ravnotežnom reakcijom

$$\equiv S^{z_S} + A^{z_A}(aq) \rightleftharpoons \equiv SA^{z_S+z_A} \qquad (2.35.)$$

u kojoj se ion A smatra potencijal odredbenim ionom (*potential determing ion*, PDI) koji se veže na površinsku skupinu na 0-plohi i time utječe na površinski potencijal (Ψ_0).[36] Termodinamička konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije jednaka je umnošku relativnih aktiviteta sudionika (a_i) te kemijske reakcije

$$K^\circ = \prod_i a_i^{\nu_i} \tag{2.36.}$$

gdje je ν_i stehiometrijski koeficijent i-tog sudionika reakcije koji dogovorno poprima pozitivne vrijednosti za produkte, a negativne vrijednosti za reaktante u toj kemijskoj reakciji. Pri standardnom tlaku termodinamička konstanta ravnoteže jednaka je standardnoj konstanti ravnoteže ($K^\circ = K^\ominus$; $p = p^\ominus$).[21,24] Prema tome termodinamička konstanta ravnoteže vezanja iona A za kemijsku reakciju (2.35.) glasi

$$K^\circ = \frac{a(\equiv \mathrm{SA}^{z_S+z_A})}{a(\equiv \mathrm{S}^{z_S}) \cdot a(\mathrm{A}^{z_A})} \tag{2.37.}$$

Uvrste li se u izraz (2.37.) jednadžbe (2.26.) i (2.34.) za relativni aktivitet površinskih skupina izražen površinskim koncentracijama dobije se

$$K^\circ = \frac{\gamma(\equiv \mathrm{SA}^{z_S+z_A}) \cdot \dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{SA}^{z_S+z_A})}{\Gamma^\ominus}}{\gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_S}) \cdot \dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_S})}{\Gamma^\ominus} \cdot a(\mathrm{A}^{z_A})} = \frac{\exp\left[\dfrac{(z_S + z_A)\Psi_0 F}{RT}\right] \cdot \Gamma(\equiv \mathrm{SA}^{z_S+z_A})}{\exp\left(\dfrac{z_S \Psi_0 F}{RT}\right) \cdot \Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_S}) \cdot a(\mathrm{A}^{z_A})}$$

$$K^\circ = \exp\left(\frac{z_A \Psi_0 F}{RT}\right) \cdot \frac{\Gamma(\equiv \mathrm{SA}^{z_S+z_A})}{\Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_S}) \cdot a(\mathrm{A}^{z_A})} \tag{2.38.}$$

Valja uočiti da se vezani ion A i površinska skupina ≡S nalaze na površinskom potencijalu Ψ_0 kao što je i spomenuto ranije. Prema kemijskoj reakciji (2.35.) termodinamička konstanta ravnoteže otpuštanja iona A s površinske skupine ≡S imat će recipročnu vrijednost termodinamičke konstante vezanja iona A na površinsku skupinu ≡S.[36]

Na β-plohu EIL-a mogu se asocirati protuioni čime se postiže kompenzacija površinskog naboja i formira se međupovršinski ionski par. Općenito, asocijacija protuiona P nabojnog broja z_P na površinsku skupinu ≡S nabojnog broja z_S opisana je procesom

$$\equiv \mathrm{S}^{z_S} + \mathrm{P}^{z_P}(\mathrm{aq}) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{S}^{z_S} \cdot \mathrm{P}^{z_P} \tag{2.39.}$$

Odgovarajuća termodinamička konstanta ravnoteže asocijacije protuiona na površinske skupine za proces (2.39.) glasi

$$K^\circ = \frac{a(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}} \cdot \mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})}{a(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}}) \cdot a(\mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})} \tag{2.40.}$$

Asocirani protuioni na suprotno nabijene površinske skupine tvore međupovršinske ionske parove koji se mogu promatrati kao orijentirani dipoli kojima se nabijeni krajevi nalaze na različitim elektrostatskim potencijalima. Tako se površinske skupine $\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}}$ nalaze na površinskom potencijalu Ψ_0, a centri protuiona $\mathrm{P}^{z_\mathrm{P}}$ nalaze se na potencijalu Ψ_β pa se koeficijenti aktiviteta nastalih međupovršinskih ionskih parova računaju prema jednadžbi (2.34.). Sukladno tome izvede li se konačan izraz za termodinamičku konstantu ravnoteže za proces (2.39.) dobije se

$$K^\circ = \frac{\gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}} \cdot \mathrm{P}^{z_\mathrm{P}}) \cdot \dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}} \cdot \mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})}{\Gamma^\ominus}}{\gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}}) \cdot \dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}})}{\Gamma^\ominus} \cdot a(\mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})} = \frac{\exp\left[\dfrac{\left(z_\mathrm{S}\Psi_0 + z_\mathrm{P}\Psi_\beta\right) \cdot F}{RT}\right] \cdot \Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}} \cdot \mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})}{\exp\left(\dfrac{z_\mathrm{S}\Psi_0 F}{RT}\right) \cdot \Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}}) \cdot a(\mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})}$$

$$K^\circ = \exp\left(\frac{z_\mathrm{P}\Psi_\beta F}{RT}\right) \cdot \frac{\Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}} \cdot \mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})}{\Gamma(\equiv \mathrm{S}^{z_\mathrm{S}}) \cdot a(\mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})} \tag{2.41.}$$

gdje su veličine označene s Γ površinske koncentracije pojedinih površinskih vrsta, $a(\mathrm{P}^{z_\mathrm{P}})$ je relativni aktivitet protuiona u otopini, Ψ_0 površinski potencijal, Ψ_β potencijal na β-plohi, R opća plinska konstanta, F Faradayeva konstanta i T termodinamička temperatura.[21,36]

Ukupna površinska koncentracija aktivnih površinskih skupina (Γ_uk) jednaka je sumi površinskih koncentracija (Γ_i) svih N površinskih skupina

$$\Gamma_\mathrm{uk} = \sum_{\mathrm{i}=1}^{N} \Gamma_\mathrm{i} \tag{2.42.}$$

Površinske gustoće naboja na 0-plohi i β-plohi mogu se izraziti preko površinskih koncentracija aktivnih površinskih skupina. Prema tome izraz za površinsku gustoću naboja na 0-plohi definiran je jednadžbom

$$\sigma_0 = F \cdot \sum_{\mathrm{S}=1} z_\mathrm{S}\Gamma_\mathrm{S} \tag{2.43.}$$

dok izraz za površinsku gustoću naboja na β-plohi glasi

$$\sigma_\beta = F \cdot \sum_{\mathrm{P}=1} z_\mathrm{P}\Gamma_\mathrm{P} \tag{2.44.}$$

pri čemu je F Faradayeva konstanta, z_S je parcijalni nabojni broj kemijske vrste koja se nalazi na 0-plohi odnosno z_P je parcijalni nabojni broj kemijske vrste koja se nalazi na β-plohi, a Γ_S i Γ_P su površinske koncentracije pripadajućih kemijskih vrsta.[21] Primjerice za 1-pK model koji uzima u obzir dvije aktivne površinske skupine, $\equiv S^{z_S}$ i $\equiv SH^{z_S+1}$, na koje se mogu asocirati jednostruko nabijeni kationi (K^+) i anioni (A^-) površinska gustoća naboja na 0-plohi (σ_0) će biti jednaka

$$\sigma_0 = F \cdot \left\{ z_s \cdot \Gamma(\equiv S^{z_S}) + z_s \cdot \Gamma(\equiv S^{z_S} \cdot K^+) + (z_S + 1) \cdot \Gamma(\equiv SH^{z_S+1}) + (z_S + 1) \cdot \Gamma(\equiv SH^{z_S+1} \cdot A^-) \right\} \quad (2.45.)$$

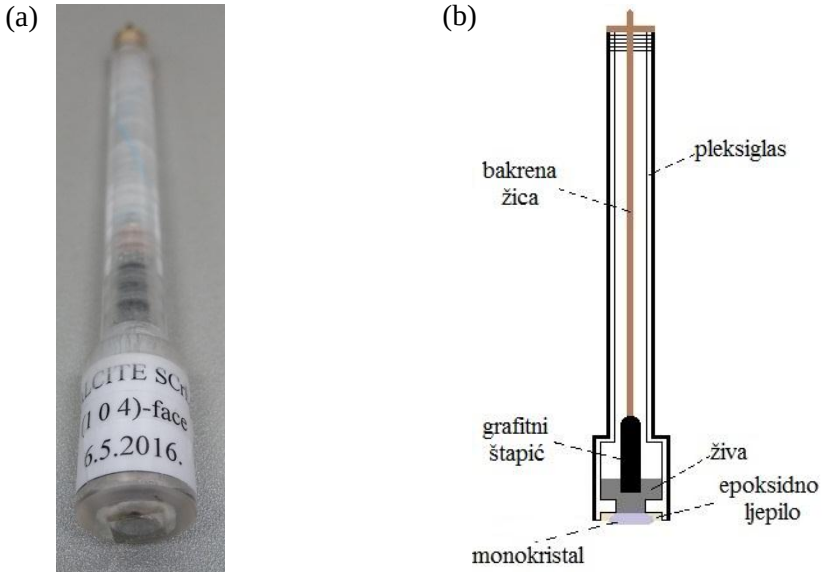
Dok će za isti slučaj površinska gustoća naboja na β-plohi (σ_β) biti jednaka

$$\sigma_\beta = F \cdot \left\{ \Gamma(\equiv S^{z_S} \cdot K^+) - \Gamma(\equiv SH^{z_S+1} \cdot A^-) \right\} \quad (2.46.)$$

2.4. Određivanje površinskog potencijala monokristalnim elektrodama

Jedan od prvih pokušaja određivanja površinskog potencijala (Ψ_0) bila je izrada elektroda načinjenih od metalne žice prekrivene slojem koloidnih čestica odgovarajućeg metalnog oksida.[47,48] Pretpostavlja se da je sloj koloidnih čestica metalnog oksida bio porozan pa je izmjereni potencijal dominantno bio određen redoks ravnotežom. Naprosto, elektrode ovakvog tipa se ponašaju kao redoks elektrode druge vrste.[8] Problem poroznosti sloja koloidnih čestica metalnog oksida riješen je konstrukcijom monokristalnih elektroda (*single-crystal electrode*, SCrE). Početkom 2000. godine je objavljena znanstvena publikacija o "ledenoj elektrodi", elektrodi s tankim slojem leda dobivenim hlađenjem na platinskoj pločici, koja se smatra pionirom monokristalnih elektroda.[49,50] Kasnijih godina pripravljene su i ispitane SCrE različitih metalnih oksida[11-16] i srebrovih halogenida.[42-45]

Određivanje površinskog potencijala SCrE-om (slika 2.5.) je praktično i pouzdano, ali zahtjeva poznavanje izrade takvih elektroda jer SCrE nisu komercijalno dostupne. Budući da površinski potencijal ovisi o plohi monokristala koja je izložena vodenoj otopini elektrolita, monokristalna elektroda se konstruira tako da je samo željena ploha izložena otopini elektrolita. Izlaganje željene plohe i istovremena izolacija ostalih ploha monokristala postiže se lijepljenjem monokristala epoksidnim ljepilom u pleksiglasno kućište i obljepljivanjem rubova montiranog monokristala. Kontakt monokristala i grafitnog štapića spojenog na bakrenu žicu ostvaren je putem elementarne žive, koja dobro prijanja uz monokristal, kako bi se izbjegao veliki kontaktni otpor na granici monokristala i grafitnog štapića.[8]



Slika 2.5. (a) Primjer monokristalne elektrode i (b) shematski prikaz monokristalne elektrode.

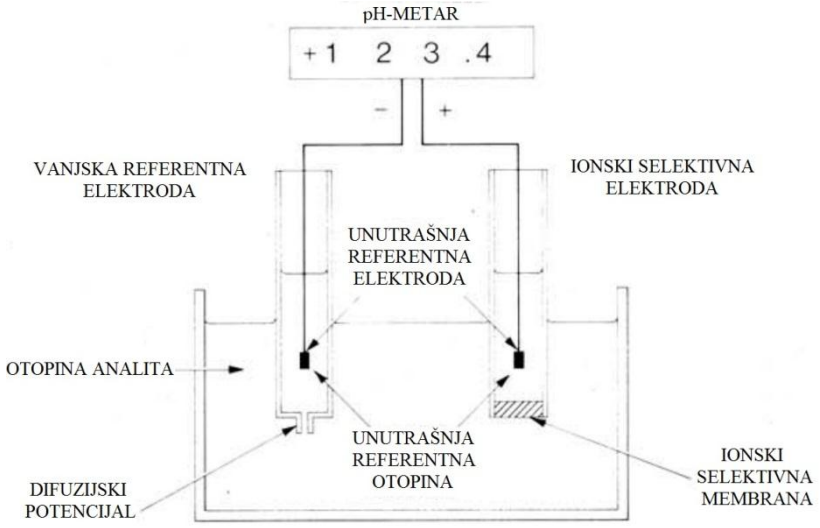
Površinski potencijal na 0-plohi nije moguće odrediti oduzimanjem elektrodnog potencijala referentne elektrode od izmjerene elektromotivnosti članka sastavljenog od SCrE i referentne elektrode, jer elektromotivnost između SCrE i referentne elektrode ne uključuje samo površinski potencijal i elektrodni potencijal referentne elektrode, nego i potencijale na ostalim granicama faza. To su granice faza monokristal|živa, živa|grafit i grafit|bakar. Međutim, ukoliko je površinski potencijal jednak nuli (pH_{pzp}) izmjerenu elektromotivnost članka određivat će elektrodni potencijal referentne elektrode i potencijali na svim granicama faza izuzevši granicu faza monokristal|otopina elektrolita. Ti potencijali su konstantni i neovisni su o sastavu otopine elektrolita, za razliku od površinskog potencijala, pa će se površinski potencijal moći odrediti oduzimanjem izmjerene elektromotivnosti članka i elektromotivnosti članka kada je površinski potencijal jednak nuli. Dakle,

$$\Psi_0 = E - E(\mathrm{pzp}) \tag{2.47.}$$

gdje je E izmjerena elektromotivnost članka, a E(pzp) elektromotivnost članka u točki površinskog nul-potencijala koja se u određenim slučajevima poistovjećuje s točkom nul-naboja (pzc) ili izoelektričnom točkom (iep) koje su najčešće poznate iz literature. Drugi način da se odredi E(pzp) je iz eksperimentalnih podataka traženjem točke infleksije krivulje ovisnosti elektromotivnosti članka o negativnom logaritmu relativnog aktiviteta potencijal odredbenih iona.[6-8] Osmišljene su i metode određivanja površinskog potencijala za sustave bez točke infleksije u ovisnosti elektromotivnosti članka o negativnom logaritmu relativnog aktiviteta potencijal odredbenih iona poput međupovršina srebrovih halogenida.[42-45]

2.5. Ionski selektivne elektrode

Potenciometrija je analitička tehnika kojom se određuje relativni aktivitet i/ili koncentracija iona u otopini mjerenjem elektromotivnosti galvanskog članka.[51] Nužan preduvjet uspješnog potenciometrijskog mjerenja je da člankom ne teče električna struja, jer će u protivnom ona potaknuti elektrolizu. U praksi se najčešće za potenciometrijska mjerenja koriste galvanski članci sačinjeni od referentne elektrode (npr. Ag/AgCl ili zasićena kalomelna elektroda) koja ima stalan i stabilan potencijal neovisan o sastavu elektrolitne otopine te ionski selektivne elektrode (slika 2.6.).[39,51,52] Ionski selektivna elektroda (*ion-selective electrode*, ISE) je vrsta elektrode kojoj je potencijal membrane selektivno ovisan o relativnom aktivitetu određenih iona u kontaktnoj otopini, tj. otopini analita.[53]



Slika 2.6. Galvanski članak sastavljen od referentne i ionski selektivne elektrode.[52]

Spojimo li te dvije elektrode na voltmetar izmjerit ćemo napon, tj. razliku električnih potencijala, a ako člankom ne teče električna struja izmjerit ćemo elektromotivnost članka. Uobičajeno se za potenciometrijsko mjerenje koriste komercijalno dostupni pH-metri koji imaju veliki unutrašnji otpor.[39,52]

Ako se referentna elektroda i ISE urone u otopinu analita (otopinu iona za koje je potencijal membrane ISE selektivno ovisan) i spoje na pH-metar (slika 2.6.) izmjerena elektromotivnost članka E bit će dana Nernstovom jednadžbom

$$E = K + \alpha \cdot \left[\frac{\ln(10)RT}{zF} \right] \log(a_i) \qquad (2.48.)$$

pri čemu je *K* koeficijent pripadajućeg galvanskog članka, koeficijent α opisuje odstupanje od Nernstove jednadžbe, *R* je opća plinska konstanta, *T* je termodinamička temperatura, *F* je Faradayeva konstanta, a_i je relativni aktivitet analita, a *z* je stehiometrijski broj elektrona u elektrodnoj reakciji koji se u većini slučajeva može poistovjetiti s nabojnim brojem analita.[39,52] Detaljan izvod ove jednadžbe bit će dan kasnije u poglavlju 2.5.1. Korelacija između relativnog aktiviteta analita a_i i koncentracije analita c_i dana je jednadžbom

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^\ominus} \tag{2.49.}$$

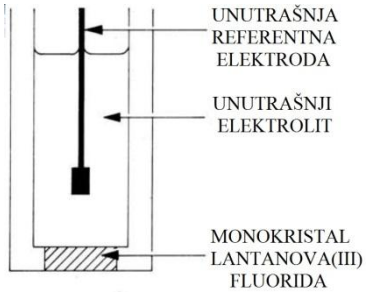
gdje je $c^\ominus$ standardna koncentracija, a γ_i koeficijent aktiviteta analita koji se može teorijski izračunati proširenim Debye-Hückelovim zakonom prema jednadžbi

$$\log(\gamma_i) = \frac{-A_c z_i^2 \sqrt{I_c/c^\ominus}}{1+\sqrt{I_c/c^\ominus}} \tag{2.50.}$$

pri čemu je A_c koeficijent koji ovisi o relativnoj permitivnosti medija i termodinamičkoj temperaturi (za vodu pri 25°C iznosi 0,511), z_i je nabojni broj analita, a I_c je ionska jakost otopine analita temeljena na množinskoj koncentraciji dana jednadžbom (2.5.).[38,39,52]

2.5.1. Fluoridna ionski selektivna elektroda

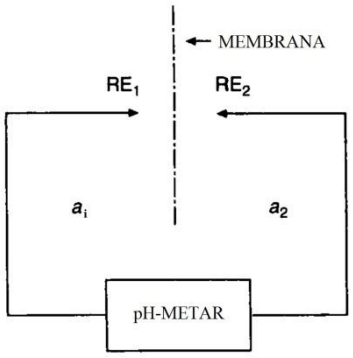
Veliki napredak u području ISE-a napravili su M. S. Frant i J. W. Ross Jr. 1966. godine razvojem fluoridne ISE s čvrstom membranom (slika 2.7.).[54] Fluoridna ISE je među najstarije razvijenim ISE, ali se i dan danas učestalo koristi u različitim mjerenjima.[55]



Slika 2.7. Izvedba fluoridne ionski selektivne elektrode.[52]

Membrana, tj. element za prepoznavanje takve elektrode je načinjen od monokristala lantanova(III) fluorida (LaF_3) dopiranog s europijevim(II) ionima (Eu^{2+}) koji je montiran u plastično kućište elektrode. Unutrašnjost fluoridne ISE je ispunjena unutrašnjim elektrolitom koji sadrži kloridne i fluoridne ione, a u unutrašnji elektrolit je uronjena unutrašnja referentna Ag/AgCl elektroda.[52]

Valja napomenuti da je princip rada fluoridne ISE odnosno mehanizam transporta naboja u fluoridnoj ISE izuzetno složen te da je i u današnje vrijeme predmet mnogih rasprava. Jedno od predloženih teorijskih objašnjenja principa rada fluoridne ISE je preko koncentracijskog članka (slika 2.8.).[55]



Slika 2.8. Shematski prikaz koncentracijskog članka. RE_1 je vanjska referentna elektroda uronjena u otopinu analita nepoznatog relativnog aktiviteta a_i, a RE_2 je unutrašnja referentna elektroda uronjena u unutrašnji elektrolit poznatog relativnog aktiviteta iona a_2.[55]

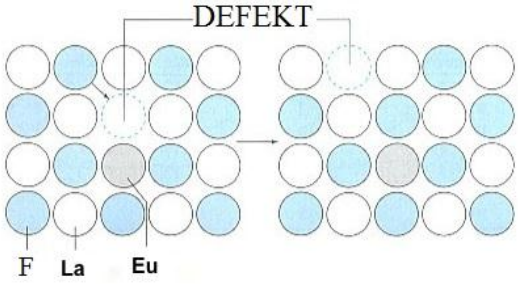
Elektromotivnost članka (slika 2.6. odnosno slika 2.8.) je dana izrazom

$$E = E_{\mathrm{RE}_2} - E_{\mathrm{RE}_1} + E_{\mathrm{D}} + E_{\mathrm{M}} \tag{2.51.}$$

pri čemu je E_{RE_2} elektrodni potencijal unutrašnje referentne elektrode uronjene u unutrašnji elektrolit fluoridne ISE, E_{RE_1} elektrodni potencijal vanjske referentne elektrode uronjene u otopinu analita, E_{D} difuzijski potencijal, a E_{M} je membranski potencijal. Od svih navedenih potencijala jedino membranski potencijal ovisi o sastavu otopine analita. Stoga će promjena elektromotivnosti članka E uslijed promjene sastava otopine analita biti posljedica promjene membranskog potencijala.[51,55,56] Budući da su relativni aktiviteti analita odnosno F^- iona (a_i i a_2) različiti s vanjske i unutrašnje strane membrane fluoridne ISE doći će do transfera analita sa strane većeg relativnog aktiviteta prema strani manjeg relativnog aktiviteta analita.[55] Jedan od predloženih mehanizama transfera analita membranom fluoridne ISE je „preskakivanje“ F^- iona putem defekata u kristalnoj strukturi LaF_3 nastalih dopiranjem Eu^{2+} ionima (slika 2.9.). Nakupljanjem transferiranih F^- iona s jedne strane membrane generira se negativan naboj na toj strani membrane, dok na drugoj strani membrane zaostaje pozitivan naboj. Nastala razlika potencijala, tj. membranski potencijal E_{M} može se opisati modificiranom Nernstovom jednadžbom

$$E_{\mathrm{M}} = -\alpha \cdot \left[\frac{\ln(10)RT}{zF}\right] \log\left(\frac{a_2}{a_i}\right) \tag{2.52.}$$

gdje koeficijent α opisuje odstupanje od Nernstove jednadžbe, a_2 je relativni aktivitet F^- iona u unutrašnjem elektrolitu fluoridne ISE, a a_i je relativni aktivitet F^- iona u otopini analita.[51,57]



Slika 2.9. Shematski prikaz transfera fluoridnih iona monokristalom lantanova(III) fluorida.[57]

Uvrsti li se jednadžba (2.52.) u jednadžbu (2.51.) dobije se slijedeći izraz

$$E = E_{\mathrm{RE}_2} - E_{\mathrm{RE}_1} + E_{\mathrm{D}} - \alpha \cdot \left[\frac{\ln(10)RT}{zF}\right]\log(a_2) + \alpha \cdot \left[\frac{\ln(10)RT}{zF}\right]\log(a_i) \qquad (2.53.)$$

Uz pretpostavku da je relativni aktivitet F^- iona u unutrašnjem elektrolitu fluoridne ISE a_2 stalan i pod pretpostavkom da su E_{RE_2}, E_{RE_1} i E_D konstantne vrijednosti konačna jednadžba za elektromotivnost članaka sastavljenog od referentne elektrode i fluoridne ISE je dana jednadžbom (2.48.) gdje je

$$K = E_{\mathrm{RE}_2} - E_{\mathrm{RE}_1} + E_{\mathrm{D}} - \alpha \cdot \left[\frac{\ln(10)RT}{zF}\right]\log(a_2) \qquad (2.54.)$$

Jednadžba (2.48.) predstavlja direktnu korelaciju između mjerljive elektromotivnosti članka E i nepoznatog relativnog aktiviteta F^- iona u otopini analita (a_i).[55,56]

Četiri su osnovne grupe svojstva ISE-a: selektivnost, osjetljivost, vremenski faktori te preciznost, točnost i ponovljivost mjerenja.[55] Selektivnost ISE podrazumijeva preferirani odziv ISE prema jednom analitu te u manjoj mjeri prema sličnim analitima tzv. interferirajućim analitima. Kvantitativni opis selektivnosti se uobičajeno iskazuje koeficijentom selektivnosti k_{ij} preko Nicolskii-Eisenmanove jednadžbe

$$E = L + \alpha \cdot \left[\frac{\ln(10)RT}{zF}\right]\log(a_i + k_{ij}a_j^{n/z}) \qquad (2.55.)$$

pri čemu je E elektromotivnost članka, L koeficijent sličan koeficijentu K iz izraza (2.54.), a_i je relativni aktivitet analita, a_j je relativni aktivitet interferirajućeg analita, n je nabojni broj analita, a z je nabojni broj interferirajućeg analita. Fluoridna ISE je jedna od najselektivnijih ISE-a, jer je jedini poznati interferirajući analit OH^- ion. Za navedeni slučaj vrijednost koeficijenta selektivnosti $k_{F,OH}$ iznosi 0,1 što znači da će fluoridna ISE imati jednak odziv u

otopini koja sadrži 10 puta više OH^- iona od F^- iona za prisutne F^- ione i za prisutne OH^- ione odnosno odziv je dvostruko veći od onog za same F^- ione. Stoga je potrebno dobro regulirati pH tijekom mjerenja fluoridnom ISE.[52,55] Osjetljivost ISE opisuju: područje odziva, linearno područje odziva i detekcijska granica.[55] U otopinama analita pH bliskog neutralnom ($5 \leq pH \leq 8$) fluoridnom ISE se mogu detektirati koncentracije fluorida u rasponu od približno 10^{-6} mol dm^{-3} pa sve do zasićene otopine F^- iona.[58] Vremenski faktori podrazumijevaju vrijeme odziva ISE, vrijeme oporavka ISE i vrijeme života ISE.[55] Vrijeme odziva ISE je ono vrijeme koje je potrebno ISE-u da se uspostavi ravnoteža na membrani i da se 99 % stabilizira opaženi signal odziva.[55,58] Kod fluoridne ISE vrijeme odziva varira od nekoliko sekundi u koncentriranijim otopinama analita pa do nekoliko minuta u koncentracijama otopina analita bliskih graničnoj vrijednosti.[58] Vrijeme oporavka ISE je ono vrijeme koje prođe prije nego li je ISE spremna za novo mjerenje, a vrijeme života ISE tijekom upotrebe je ono vrijeme nakon kojeg se odziv ISE tijekom nekoliko uzastopnih mjerenja smanjuje za neki postotak (npr. 5 %).[55] Bitno je razlikovati preciznost i točnost mjerenja. Preciznost mjerenja podrazumijeva što manje odstupanje između izmjerenih vrijednosti, dok točnost mjerenja podrazumijeva da su izmjerene vrijednosti bliske očekivanoj vrijednosti.[55] Ponovljivost mjerenja fluoridnom ISE ovisi o nizu faktora poput temperaturnih fluktuacija, hidrodinamičkih fluktuacija uslijed miješanja otopine analita, itd. Unutar detekcijskih granica fluoridne ISE ponovljivost mjerenja je neovisna o koncentraciji fluorida. Uz redovito baždarenje mjernog instrumenta opažena je ponovljivost mjerenja fluoridnom ISE od 2 %.[52,55,58] Radi bolje preglednosti neka od svojstva fluoridne ISE su prikazana tablično (tablica 2.1.).

Tablica 2.1. Svojstva fluoridne ionski selektivne elektrode.

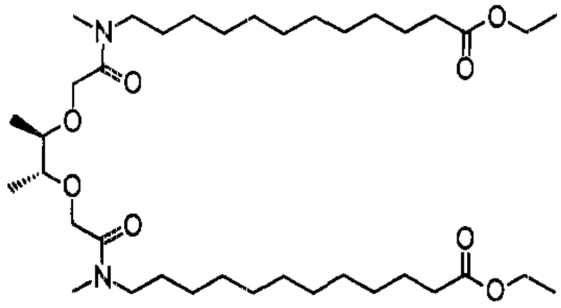
SVOJSTVO FLUORIDNE ISE	VRIJEDNOSTI	REFERENCA
selektivnost	$k_{F,OH} = 0{,}1$	55.
linearno područje odziva	10^{-6} mol $dm^{-3} \leq c(F^-) \leq$ zasićena otopina F^-	58.
vrijeme odziva	nekoliko s do nekoliko min	58.
reproducibilnost mjerenja	2 %	58.

2.5.2. Kalcijeva ionski selektivna elektroda

P. Anker i njegovi suradnici[59] su 1981. godine razvili kalcijevu ISE s tekućom membranom u svrhe određivanja ukupne koncentracije Ca^{2+} iona u ljudskom krvnom serumu ne znajući da će ona postati jedna od najčešće korištenih kalcijevih ISE-a. Membrana takve elektrode je

načinjena od hidrofobnog poli(vinil-klorida) (PVC-a) u koji je ugrađen ionski izmjenjivač (ionofor) poznat pod imenom ETH 1001. Osim PVC-a i ETH 1001 membrana sadrži i nabijene aditive poput borata ili tetraamonijevih soli radi elektroneutralnosti membrane i bolje propusnosti iona kroz membranu. Kao i u slučaju fluoridne ISE membrana kalcijeve ISE je montirana u plastično kućište elektrode, a unutrašnjost kalcijeve ISE je ispunjena unutrašnjim elektrolitom u koji je uronjena unutrašnja referentna Ag/AgCl elektroda.[51,55,59]

ETH 1001 (slika 2.10.) je sintetski neutralni spoj amfifilnog karaktera koji selektivno kompleksira Ca^{2+} ione u vodenoj fazi i unosi ih u unutrašnjost membranske faze.



Slika 2.10. Struktura ionskog izmjenjivača poznatog pod imenom ETH 1001 koji se koristi kao element za prepoznavanje u kalcijevim ionski selektivnim elektrodama.[59]

Upravo polarna građa molekule ETH 1001 omogućuje uspješan transport iona kroz membranu tako da se svojim hidrofilnim krajem molekule "priljubljuje" uz Ca^{2+} ion u vodenoj fazi i unosi ga u membranu usmjeravajući svoje duguljaste hidrofobne lance prema membranskoj fazi. Nakupljanjem transferiranih Ca^{2+} iona s jedne strane membrane generira se pozitivan naboj na toj strani membrane, dok na drugoj strani membrane zaostaje negativan naboj. Nastala separacija naboja uvjetuje nastanak razlike potencijala na suprotnim stranama membrane, tj. uvjetuje nastanak tzv. membranskog potencijala (E_M) koji se može opisati modificiranom Nernstovom jednadžbom (2.52.). Na istovjetan način kao i u slučaju fluoridne ISE može se izvesti jednadžba (2.48.) koja predstavlja direktnu korelaciju između mjerljive elektromotivnosti članka E sačinjenog od referentne elektrode i kalcijeve ISE te nepoznatog relativnog aktiviteta Ca^{2+} iona u otopini analita (a_i).[51,55,56]

Selektivnost opisane membrane kalcijeve ISE glavninom će ovisiti o termodinamičkoj konstanti stabilnosti kompleksa ETH 1001 i Ca^{2+} iona te o koeficijentu razdjeljenja Ca^{2+} iona između vodene i membranske faze.[51,55] Neki od poznatih interferirajućih analita kalcijeve ISE su H^+, Na^+, K^+ i Mg^{2+} ioni za koje su pripadajući koeficijenti selektivnosti k_{ij} pregledno prikazani u tablici 2.2. s još nekim svojstvima kalcijeve ISE.[59,60]

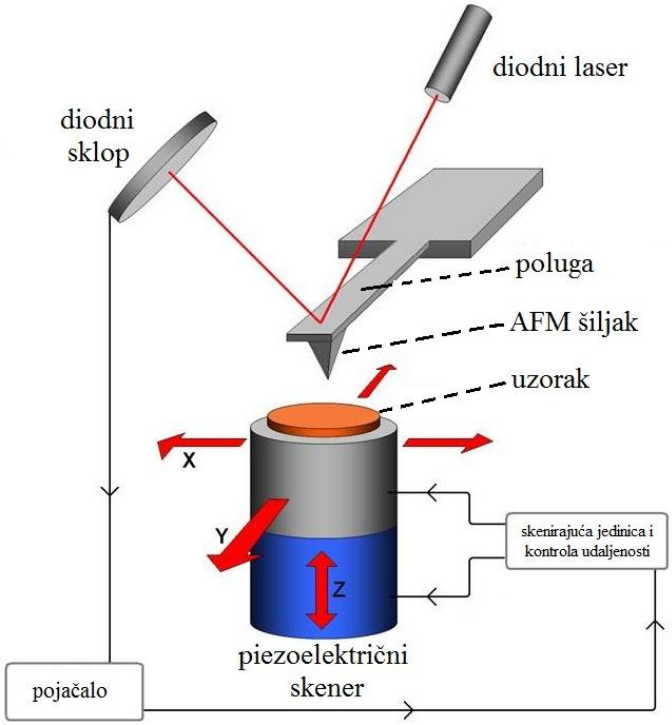
Tablica 2.2. Svojstva kalcijeve ionski selektivne elektrode.

SVOJSTVO KALCIJEVE ISE	VRIJEDNOSTI	REFERENCA
selektivnost	$k_{Ca,H} = 10^{-2,9}$; $k_{Ca,Na} = 10^{-3,7}$; $k_{Ca,K} = 10^{-3,7}$; $k_{Ca,Mg} = 10^{-4,7}$	60.
donja granica detekcije	$c(Ca^{2+}) = 7\times10^{-7}$ mol dm^{-3}	59.
vrijeme odziva	oko 1 min	59.

Membrana opisane kalcijeve ISE je posebno pogodna za mjerenja u kiselom pH području s vremenom odziva od oko 1 minute te donjom granicom detekcije Ca^{2+} iona čak do 7×10^{-7} mol dm^{-3} uz vrlo dobru pouzdanost i ponovljivost mjerenja.[59]

2.6. Mikroskopija atomskih sila

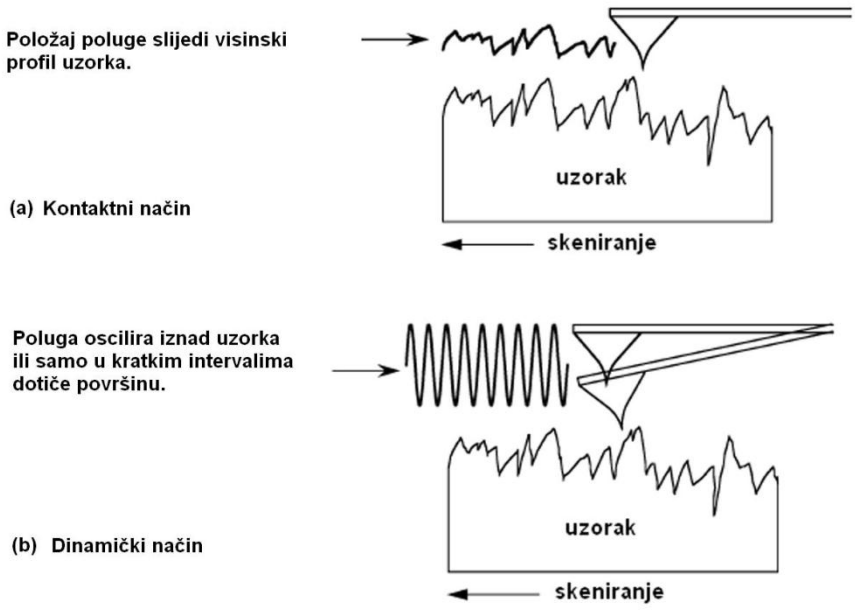
Mikroskop atomskih sila (*atomic force microscope*, AFM) 1986. godine izumili su G. Binnig, C. F. Quate i C. Gerber.[61] Njihov izum je bio veliki iskorak u znanosti površina jer je omogućio stvarne topografske prikaze površina u tri dimenzije s vertikalnim razlučivanjem od oko 1 Å i lateralnim od oko 1 nm. AFM pretražuje površinu uzorka pomoću oštrog šiljka duljine nekoliko mikrometara i radijusa zakrivljenosti od približno 10 nm montiranog na savitljivu polugu dužine 100 do 200 μm (slika 2.11.).[62]



Slika 2.11. Princip rada mikroskopa atomskih sila (AFM-a).[63]

AFM mjeri silu međudjelovanja između šiljka i površine uzorka tako što se očitavaju promjene u refleksiji laserske zrake uslijed pomaka poluge uzrokovanog interakcijom s uzorkom. Slika reljefa površine uzorka dobiva se uz pomoć piezoelektričnog translacijskog postolja koje pomiče uzorak ispod šiljka ili šiljak preko površine uzorka s točnošću od nekoliko Å. Sila međudjelovanja šiljka i površine obično je van der Waalsova i reda veličine je od samo nekoliko pN do nN. Iz tog razloga važno je da poluga ima malu masu te da je cijeli uređaj dobro vibracijski izoliran. Kako bi se postiglo dobro razlučivanje važno je da se za mjerenja koriste robusni i oštri šiljci. Tipični radijusi zakrivljenosti komercijalnih šiljaka su 10 do 20 nm, a najčešće korišteni šiljci su od silicijeva nitrida.

Dva uobičajena načina rada AFM-a su kontaktni i dinamički (slika 2.12.). U kontaktnom načinu šiljak je u kontinuiranom kontaktu s površinom uzorka. Sila koju poluga vrši na uzorak može perturbirati njegovu površinu što je npr. čest slučaj kod mekih bioloških uzoraka. U nježnijem dinamičkom načinu, šiljak tijekom prelaženja preko površine uzorka oscilira gore-dolje. Razlikuju se dvije mogućnosti za dinamičan način rada: nekontaktni u kojem je udaljenost između vrha šiljka i površine uzorka uvijek veća od van der Waalsove udaljenosti te tzv. tapkajući način u kojem šiljak samo povremeno dolazi u kontakt s površinom uzorka.[62]



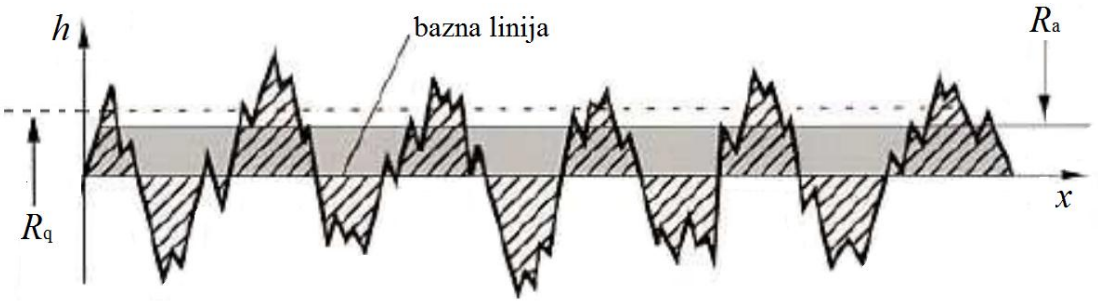
Slika 2.12. (a) Kontaktni i (b) dinamički način rada AFM-a.[62]

Osim površinske morfologije, AFM-om je moguće ispitivati i mehanička svojstva uzorka, sile koje vladaju između makromolekula i šiljka te električna svojstva uzoraka.[62]

Jedno od najbitnijih mehaničkih svojstva uzorka koje se može odrediti AFM-om je zasigurno hrapavost površine koja je bitna za opisivanje teksture površine uzorka. Hrapavost površine se može opisati pomoću nekoliko statističkih parametara od koji se najčešće koristi prosječna vrijednost hrapavosti (*roughness average*, R_a) i RMS hrapavost (*root mean square roughness*, R_q). Prosječna vrijednost hrapavosti je definirana izrazom

$$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L |h(x)|\mathrm{d}x \qquad (2.56.)$$

pri čemu je $h(x)$ funkcija koja opisuje visinski profil površine uzorka duž osi x odnosno bazne linije (slika 2.13.), a L je duljina za koju želimo izračunati prosječnu vrijednost hrapavosti.



Slika 2.13. Visinski profil površine nekog uzorka $h(x)$ duž bazne linije s naznačenom vrijednosti prosječne hrapavosti (R_a) i RMS hrapavosti (R_q).[64]

Za razliku od prosječne vrijednosti hrapavosti RMS hrapavost je statistički parametar koji je osjetljiviji na promjene u visinskom profilu zbog kvadriranja funkcije $h(x)$ u izrazu za RMS hrapavost koji glasi

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L |h^2(x)|\mathrm{d}x} \qquad (2.57.)$$

Računalni programi koji se koriste za obradu AFM podataka snabdjeveni su funkcijama koje automatski izračunavaju prosječnu vrijednost hrapavosti i RMS hrapavost.[64]

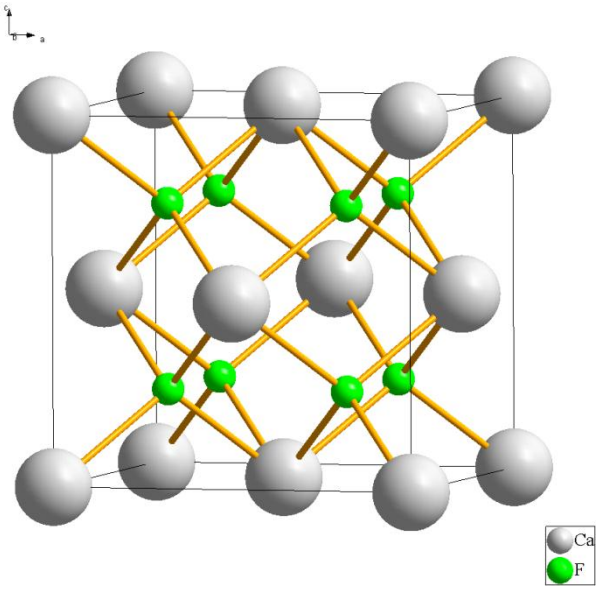
2.7. Fluorit

Fluorit je jedan od polimorfa kalcijeva fluorida (CaF_2) čija su prirodna nalazišta vezana uz vulkanska i hidrotermalna područja.[1,65] Metalurški proces proizvodnje tehnički čistog fluorita iz ruda je složen i uglavnom se temelji na flotaciji.[2] Flotacija je postupak odjeljivanja hidrofobnih čvrstih tvari od hidrofilnih propuhivanjem zraka kroz njihovu suspenziju, pri čemu hidrofobne čestice vezane uz mjehuriće zraka isplivaju na površinu.[3] Očigledno,

flotacija fluorita je proces koji ovisi o površinskim svojstvima fluorita. Površina fluorita je hidrofobna, a radijusi Ca^{2+} i F^- iona koji su sadržani u strukturi fluorita su 0,112 nm odnosno 0,133 nm. Prema Paulingovoj skali elektronegativnost fluora je 3,98 dok je elektronegativnost kalcija 1,00. Razlika u elektronegativnostima fluora i kalcija od 2,98 ističe izraziti ionski karakter veza u strukturi fluorita.[2] Fluorit je industrijski značajan mineral koji se upotrebljava u proizvodnji fluorovodične kiseline, aluminija, opalescentnih stakla, emajla, optičkih leća i zrcala, itd.[2,4]

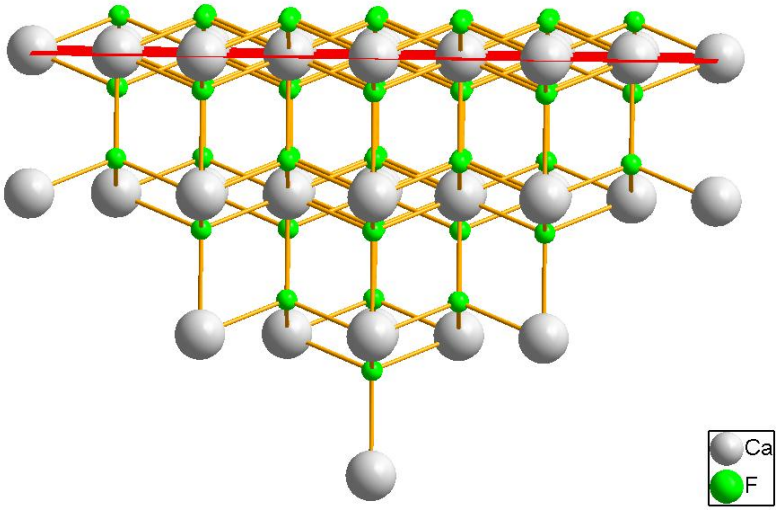
2.7.1. Struktura (111) plohe fluorita

Fluorit kristalizira u kubičnoj kristalnoj rešetci ($Fm\bar{3}m$ prostorna grupa) s parametrom jedinične ćelije a = 5,4323 Å. Stoga osnovu strukture fluorita (slika 2.14.) čini kocka na čijim se uglovima nalaze Ca^{2+} ioni. Svaki ion Ca^{2+} je okružen s osam iona F^-, ali stehiometrija zahtjeva da je svaki ion F^- tetraedarski okružen samo sa četiri iona Ca^{2+}.[66,67]



Slika 2.14. Jedinična ćelija fluorita napravljena prema kristalografskim podacima[1] u računalnom programu *Diamond Demonstration Version 3.1f*.[68]

Površina kalanih kristala fluorita najčešće je građena od kristalografskih ploha (111), (110) i (100). Međutim, (111) ploha je daleko najzastupljenija zbog toga što je energetski najstabilnija od sve tri spomenute plohe.[2] Na atomskoj razini strukture (111) plohe fluorita (slika 2.15.) opaža se planarni heksagonski raspored Ca^{2+} iona ispod i iznad kojeg se nalaze slojevi F^- iona na udaljenosti od 1,88 Å. Ovakav strukturni motiv F-Ca-F-F-Ca-F slojeva ponavlja se u prostoru okomito na (111) plohu fluorita.[66]



Slika 2.15. Struktura površine fluorita s crveno označenom (111) plohom napravljena prema kristalografskim podacima[1] u računalnom programu *Diamond Demonstration Version 3.1f*.[68]

2.7.2. Kinetika otapanja (111) plohe fluorita

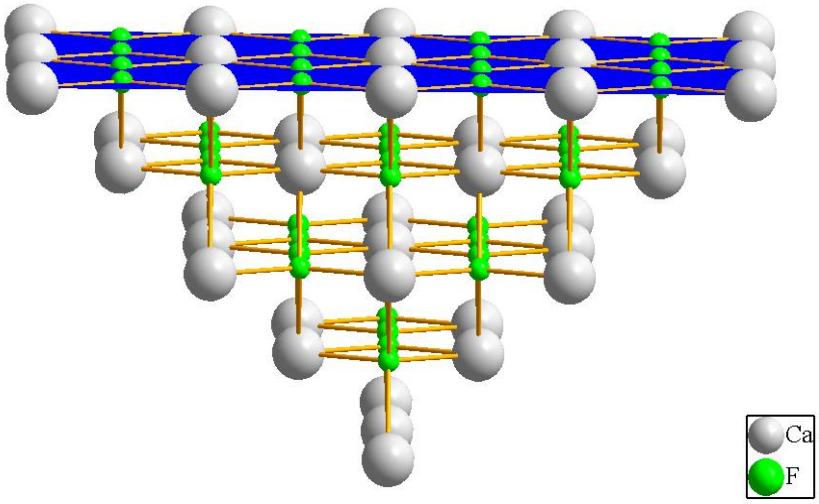
Fluorit je mineral koji je slabo topljiv u vodi ($K_s^{\ominus} = 3{,}08\times10^{-11}$ pri 25 °C),[19] a poznati čimbenici koji utječu na brzinu otapanja fluorita su pH otopine, koncentracija Ca^{2+} iona u otopini, temperatura, itd. Smanjenjem pH otopine pospješuje se otapanje fluorita, dok povećanje koncentracije Ca^{2+} iona u otopini inhibira brzinu otapanja.[66] R. Zhang i njegovi suradnici[65] su predložili empirijsku jednadžbu kojom su opisali brzinu otapanja koloidnih čestica fluorita (r) u otopini klorovodične kiseline

$$-r = k\left[\frac{(a_{\mathrm{H}})^2}{a_{\mathrm{Ca}}}\right]^{\alpha} \qquad (2.58.)$$

gdje je k koeficijent brzine otapanja fluorita, a_{H} i a_{Ca} su relativni aktiviteti H^+ odnosno Ca^{2+} iona, a α je kinetički parametar koji ovisi o temperaturi, pH otopine i specifičnoj površini koloidnih čestica.

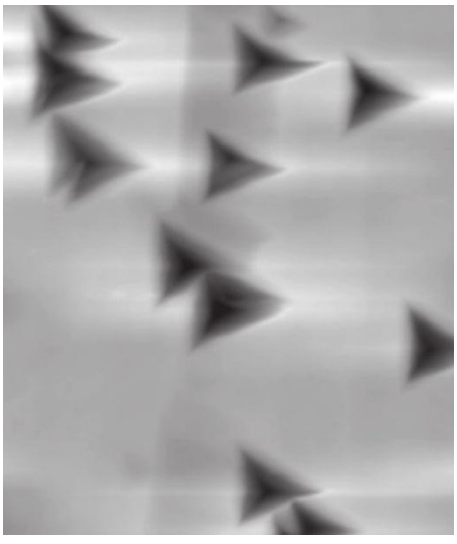
Istraživanja su pokazala da se različite kristalografske plohe fluorita otapaju različitim brzinama pri istim eksperimentalnim uvjetima.[69-71] Otapanje (110) plohe fluorita je znatno brže naspram otapanja (111) i (100) ploha fluorita što se objašnjava strukturnim različitostima ovih ploha. Naime na (110) plohi (slika 2.16.) se nalaze F^- i Ca^{2+} ioni dok se u strukturi (111) i (100) plohe pojavljuju alternirajući slojevi F^- i Ca^{2+} iona (slika 2.15.). Kada se ion (npr. F^-) ukloni s (111) ili (100) plohe njegov protuion (npr. Ca^{2+}), koji je u drugome sloju, je lokalno

zasjenjen nabojem prvoga sloju iona pa ga je teže izolirati iz strukture nego li ione F^- i Ca^{2+} koji su jedan pored drugoga na (110) plohi fluorita. Stoga će se na površini fluorita kinetički nestabilnije plohe poput (110) plohe otapati brže nego li one stabilnije poput (111) plohe koje će zaostajati na površini i oblikovati njezinu topografiju.[69]



Slika 2.16. Struktura površine fluorita s plavo označenom (110) plohom napravljena prema kristalografskim podacima[1] u računalnom programu *Diamond Demonstration Version 3.1f*.[68]

S topografskog gledišta za otapanje (111) plohe fluorita pri niskom pH karakteristično je formiranje jednakostraničnih trokutastih brazdi s trigonalnom piramidalnom morfologijom (slika 2.17.).[66]



Slika 2.17. AFM prikaz 10,0 μm × 8,0 μm (111) plohe fluorita nakon 85 minuta otapanja u vodenoj otopini HCl (pH ≈ 2). Na prikazu su jasno vidljive jednakostranične trokutaste brazde koje su formirane otapanjem (111) plohe fluorita.[66]

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U izvedbi ovog diplomskog rada su korištene sljedeće polazne kemikalije:

– natrijev klorid, NaCl, *p.a.* (*Sigma-Aldrich*)

– natrijev hidroksid, NaOH, *p.a.* (*Sigma-Aldrich*)

– klorovodična kiselina, HCl, *p.a.* (*VWR Chemicals*)

– kalcijev klorid dihidrat, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, *p.a.* (*Fluka*)

– natrijev fluorid, NaF, *p.a.* (*Sigma-Aldrich*)

– standardni puferi pH = 4,0; pH = 7,0; pH = 10,0 (*Kemika*)

– komprimirani argon, φ(Ar) = 99,995 % (*Messer*)

– komprimirani dušik, $\varphi(N_2)$ = 99,999 % (*Messer*)

– sintetski monokristali fluorita, 10 × 9 × 1 mm^3 CaF_2 (*SurfaceNet*)

– srebrena vodljiva boja, Leitsilber L100 (*Kemo*)

U izvedbi ovog diplomskog rada su korištene sljedeće elektrode:

– fluoritne monokristalne elektrode

– kombinirana elektroda, 3 mol dm^{-3} KCl (*Metrohm*)

– fluoridna ionski selektivna elektroda, Orion 9409BN (*Thermo Scientific*)

– kalcijeva ionski selektivna elektroda, Calcium ionophore I (*Sigma-Aldrich*)

U izvedbi ovog diplomskog rada su korišteni sljedeći instrumenti i pribor:

– analitička vaga, XS 205 DU/A (*Mettler Toledo*)

– pH-metar, 826 pH mobile (*Metrohm*)

– magnetska miješalica, 728 Stirrer (*Metrohm*)

– termostat, F12 (*Julabo*)

– Faradayev kavez kućne izrade

– mikroskop atomskih sila, FlexAFM (*Nanosurf*)

– termostat, F12 (*Julabo*)

– reakcijska ćelija s dvostrukom stijenkom i poklopcem

– dijelovi monokristalnih elektroda (pleksiglas, epoksidno ljepilo, itd.)

– različiti žičani kablovi

– različiti analitički pribor (pipete,automatske mikropipete, odmjerne tikvice, itd.)

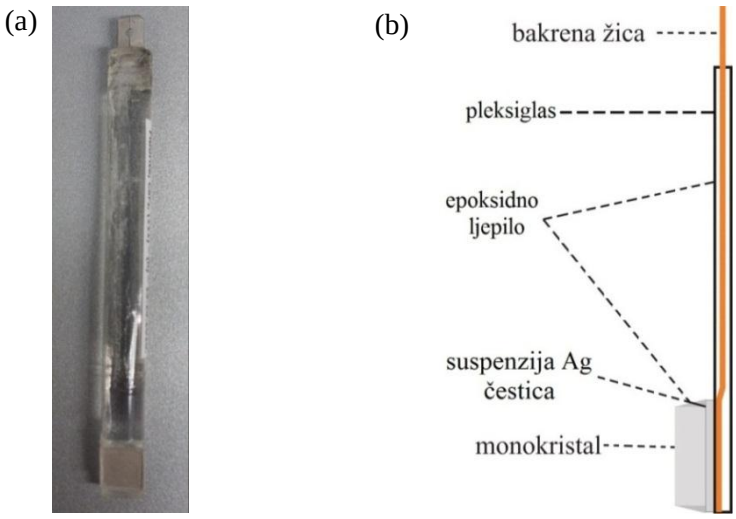
3.2. Priprava ishodnih otopina

Iz polaznih kemikalija pripravljene su vodene otopine natrijeva klorida (c = 5,00 mol dm^{-3}; c = 1,00 mol dm^{-3}), natrijeva hidroksida (c = 0,1 mol dm^{-3}), klorovodične kiseline (c = 0,1 mol dm^{-3}), kalcijeva klorida dihidrata (c = 1,00 mol dm^{-3}; c = 1×10^{-3} mol dm^{-3}) i natrijeva fluorida (c = 0,80 mol dm^{-3}; c =1×10^{-3} mol dm^{-3}) koji je zbog higroskopnosti prethodno osušen na 130 °C oko 2 sata u sušioniku. Otopine su pripravljene standardnim analitičkim postupcima korištenjem deionizirane vode (> 18,2 MΩ cm pri 25 °C). Tako pripravljene otopine čuvane su u plastičnim i staklenim bočicama od 30, 50 i 100 mL dobro začepljene plastičnim poklopcem i parafilmom u zamračenim uvjetima te su poslužile kao ishodne otopine za daljnja mjerenja.

3.3. Mjerenja površinskog potencijala monokristalnim elektrodama

3.3.1. Izrada fluoritnih monokristalnih elektroda novog dizajna

Dosadašnja izrada monokristalnih elektroda bila je dizajna opisanog u poglavlju 2.4. i uključivala je upotrebu elementarne žive čije su pare opasne za zdravlje. Izbjegavanje upotrebe žive postignuto je osmišljavanjem novog dizajna monokristalne elektrode (slika 3.1.) koja je konstruirana tako da je jedna od dvije najveće plohe kvadratičnog monokristala fluorita premazana srebrenom vodljivom bojom, tj. suspenzijom srebrenih čestica u smjesi lakohlapljivih organskih tekućina (aceton, etilacetat, 1-etoksipropan-2-ol, etanol).



Slika 3.1. (a) Konstruirana fluoritna monokristalna elektroda novog dizajna i (b) shematski prikaz monokristalne elektrode novog dizajna.

Potom je pocinčana bakrena žica ($\phi \approx 0{,}2$ mm) prislonjena na plohu sa slojem srebrenih čestica i mjesto njihovog kontakta je dodatno premazano suspenzijom srebrenih čestica. Nakon što su organske komponente isparile, mjerenjem otpora između sloja srebra i bakrene žice utvrđen je veoma nizak kontaktni otpor (< 1 Ω). Ploha monokristala s česticama srebra i bakrenom žicom učvršćena je na nosač od pleksiglasa lijepljenjem pomoću epoksidnog ljepila. Ljepilo je priljubilo monokristal na pleksiglasni nosač, a time i na bakrenu žicu. Navedenim epoksidnim ljepilom zalijepljen je dio žice od ruba kristala do vrha pleksiglasnog nosača na kojem je bakrena žica zalemljena za metalni priključak. Uz lijepljenje za pleksiglasni nosač taj je dio i dobro premazan epoksidnim ljepilom u svrhu onemogućavanja kontakta s otopinom elektrolita kada elektroda u istu bude uronjena. Plohe okomite na dvije najveće plohe kristala također su premazane ljepilom.[9]

Opisanim postupkom konstruirane su dvije fluoritne monokristalne elektrode koje su korištene u daljnjim mjerenjima. Jedna fluoritna monokristalna elektroda (**SCrE 1**) je korištena za određivanje površinskog potencijala (111) plohe fluorita pri različitim eksperimentalnim uvjetima, dok je druga fluoritna monokristalna elektroda (**SCrE 2**) korištena u kinetičkim mjerenjima. Valja napomenuti da su (111) plohe monokristala fluorita, od kojih su izrađene SCrE, polirane CMP metodom[72] i da proizvođač (*SurfaceNet*) garantira da su plohe korištenih uzoraka upravo navedenih Millerovih indeksa pa stoga nisu dodatno provjerene njihove kristalografske orijentacije.

3.3.2. Ispitivanje stabilnosti signala fluoritne monokristalne elektrode

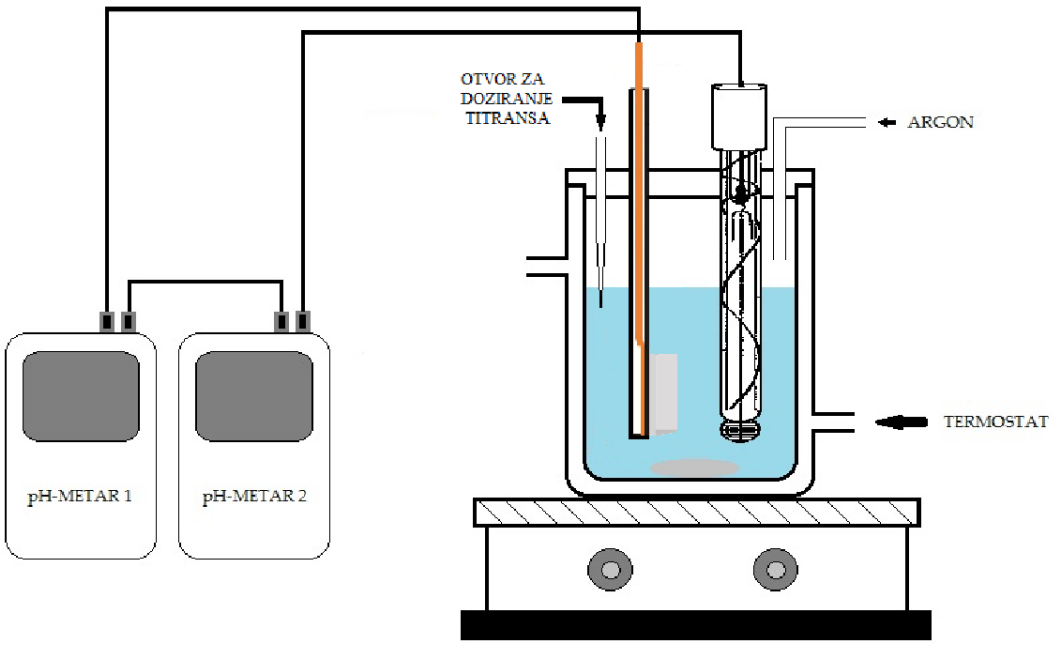
Testirano je vrijeme potrebno da se signal odziva fluoritne monokristalne elektrode stabilizira što je posredni pokazatelj postizanja ravnoteže na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita. Navedeno vrijeme odgovara vremenu potrebnom da se elektromotivnost članka sačinjenog od fluoritne monokristalne elektrode i kombinirane elektrode stabilizira ($\mathrm{d}E/\mathrm{d}t <$ 0,05 mV/min). Za mjerenje elektromotivnosti članka korištena je aparatura sastavljena od **SCrE 1** koja je zajedno s kombiniranom elektrodom uronjena u 25 mL prethodno pripravljene otopine elektrolita koja se nalazila u termostatiranoj reakcijskoj ćeliji (slika 3.2.). Sustav je pomoću termostata održavan pri stalnoj temperaturi od 25 °C i stavljen je u Faradayev kavez kućne izrade kako bi se izolirao od utjecaja vanjskih električnih polja. Da bi se izbjegao utjecaj ugljikova dioksida (CO_2) na mjerenja eksperimenti su provedeni u atmosferi argona te je u eksperimentima korištena svježe pripravljena deionizirana voda koja

je prethodno nakratko propuhana argonom. Rad magnetske miješalice reguliran je računalnim programom *WinLpt v 0.2.8* (*Build 13*), a elektromotivnost članka je mjerena pH-metrom automatskim prikupljanjem podataka svake 4 sekunde računalnim programom *RS232 Data Logger* (*v.2.7, Eltima Software*) preko IR porta u *Microsoft Excel 2013* datoteku u kojoj su kasnije sirovi podaci obrađeni.

(a)



(b)



Slika 3.2. (a) Aparatura korištena za mjerenje elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne monokristalne elektrode novog dizajna i kombinirane elektrode te (b) shematski prikaz iste aparature.

Napravljena su dva eksperimenta kojima se testirala stabilnost signala **SCrE 1**. U prvom eksperimentu **SCrE 1** je čuvana u ambijentalnim uvjetima („na suhom“) prije samog mjerenja elektromotivnosti, za razliku od drugog eksperimenta u kojemu je **SCrE 1** prije mjerenja elektromotivnosti čuvana barem 24 sata u oko 10 mL otopine NaCl ($c = 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}) čiji je pH ≈ 5,0 podešen otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}). U oba mjerenja elektromotivnosti članka tijekom vremena stabilizacije korištena je vodena otopina elektrolita istoga sastava koja je pripravljena tako da je u reakcijsku ćeliju otpipetirano 25 mL deionizirane vode i dodano 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}) za regulaciju ionske jakosti. Zatim je u reakcijsku ćeliju dodana otopina HCl kako bi se sustav podesio na pH ≈ 5,0 i potom je reakcijska smjesa promiješana pomoću magnetske miješalice brzinom od približno 600 okretaja u minuti oko 300 sekundi. pH otopina elektrolita određen je pomoću kombinirane elektrode koja je prije svakog seta mjerenja baždarena trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C.

3.3.3. Ovisnost površinskog potencijala fluorita o pH

Kako bi se ispitala ovisnost površinskog potencijala na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita o pH sustava mjerena je elektromotivnost članka sastavljenog od **SCrE 1** i kombinirane elektrode prilikom acidimetrijske i alkalimetrijske titracije u širokom pH području, od pH ≈ 3,5 do pH ≈ 10,5. Tijekom titracija pH sustava je praćen pomoću kombinirane elektrode koja je prije svakog seta mjerenja baždarena trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Učinjena su dva seta mjerenja u atmosferi argona pri 25 °C i pri dvije različite ionske jakosti ($I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} i $I_c \approx 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3}) koristeći aparaturu (slika 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u poglavlju 3.3.2.

Za mjerenja pri $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} u termostatiranu reakcijsku ćeliju otpipetirano je 25 mL deionizirane vode i 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}) za održavanje stalne ionske jakosti. U slučaju acidimetrijske titracije pH je podešen na približno 10,5 zalužnjivanjem otopinom NaOH (c = 0,1 mol dm^{-3}), a u slučaju alkalimetrijske titracije pH je podešen na približno 3,5 zakiseljavanjem otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}). Nakon stabilizacije odziva elektromotivnosti članka tako pripravljene otopine elektrolita titrirane su otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) odnosno otopinom NaOH (c = 0,1 mol dm^{-3}) tako da se nakon svakog dodatka titransa otopina promiješala magnetskom miješalicom brzinom od približno 600 okretaja u minuti oko 200 sekundi. Mjerenjem pH sustava nakon svakog

dodatka titransa kada je signal elektromotivnosti članka stabiliziran (dE/dt < 0,05 mV/min) može se ustanoviti ovisnost elektromotivnosti članka o pH sustava, a zatim i pH ovisnost površinskog potencijala na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita.

Za mjerenja pri $I_c \approx 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3} primijenjen je isti postupak samo što je u termostatiranu reakcijsku ćeliju otpipetirano 25 mL deionizirane vode i 50 μL otopine NaCl (c = 5,00 mol dm^{-3}) za održavanje stalne ionske jakosti.

3.3.4. Utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal fluorita

Utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal međupovršine (111) fluorit/vodena otopina elektrolita istražen je potenciometrijskom titracijom s otopinom NaCl koji se prema literaturnim navodima[4,10,17] smatra inertnim elektrolitom. Mjerenja su provedena u atmosferi argona koristeći aparaturu (slika 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u poglavlju 3.3.2. Kako bi se dobilo na statističkoj težini rezultata učinjena su tri istovjetna, ali nezavisna mjerenja prema sljedećem naputku.

U reakcijsku ćeliju termostatiranu na 25 °C otpipetirano je 25 mL deionizirane vode i potom je pH podešen na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. pH vrijednost otopine je utvrđena kombiniranom elektrodom koja je prije svakog mjerenja baždarena trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Nakon početne stabilizacije signala elektromotivnosti članka sačinjenog od **SCrE 1** i kombinirane elektrode pripravljena otopina je titrirana otopinom NaCl (c = 5,00 mol dm^{-3}) tako da se nakon svakog dodatka titransa otopina promiješala magnetskom miješalicom brzinom od približno 600 okretaja u minuti oko 100 sekundi. Mjerenjem elektromotivnosti članka nakon svakog dodatka titransa kada je signal stabiliziran (dE/dt < 0,05 mV/min) može se ustanoviti ovisnost elektromotivnosti članka o ionskoj jakosti sustava koja dominantno ovisi o koncentraciji NaCl u reakcijskoj smjesi. Iz navedene ovisnosti određen je utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal fluorita.

3.3.5. Utjecaj Ca^{2+} iona na površinski potencijal fluorita

Ispitan je utjecaj relativnog aktiviteta Ca^{2+} iona, za koje se pretpostavlja da su potencijal odredbeni ioni fluorita,[10,17,18] na površinski potencijal međupovršine (111) fluorit/vodena otopina elektrolita potenciometrijskom titracijom s otopinom $CaCl_2$. Mjerenja su provedena u atmosferi argona koristeći aparaturu (slici 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u

poglavlju 3.3.2. Kako bi se dobilo na statističkoj težini rezultata učinjena su tri istovjetna, ali nezavisna mjerenja prema sljedećem naputku.

U reakcijsku ćeliju termostatiranu na 25 °C otpipetirano je 25 mL deionizirane vode i 5 μL otopine NaCl (c = 5,00 mol dm^{-3}). Potom je podešen pH na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. pH vrijednost otopine je utvrđena kombiniranom elektrodom koja je prije svakog mjerenja baždarena trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Nakon početne stabilizacije signala elektromotivnosti članka sačinjenog od **SCrE 1** i kombinirane elektrode pripravljena otopina je titrirana otopinom $CaCl_2$ (c = 1,00 mol dm^{-3}) s pet dodataka po 50 μL tako da se nakon svakog dodatka titransa otopina promiješala magnetskom miješalicom brzinom od približno 600 okretaja u minuti oko 100 sekundi. Ukoliko se pH reakcijske smjese značajnije smanjio od početne vrijednosti 5,0 ± 0,1 tijekom titracije podešen je dodatkom otopine NaOH (c = 0,1 mol dm^{-3}). Mjerenjem elektromotivnosti članka nakon svakog dodatka titransa kada je signal stabiliziran (dE/dt < 0,05 mV/min) ustanovljena je ovisnost elektromotivnosti članka o koncentraciji Ca^{2+} iona u sustavu, a iz navedene ovisnosti uz korekciju za ionsku jakost određen je utjecaj koncentracije Ca^{2+} iona na površinski potencijal (111) plohe fluorita.

3.3.6. Utjecaj F^- iona na površinski potencijal fluorita

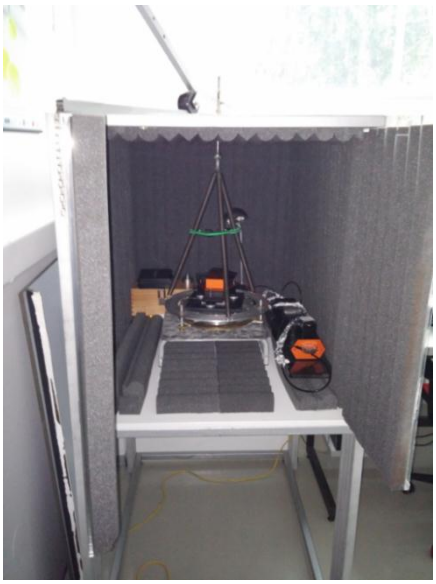
Istražen je utjecaj relativnog aktiviteta F^- iona, za koje se također pretpostavlja da su potencijal odredbeni ioni fluorita,[10,17,18] na površinski potencijal međupovršine (111) fluorit/vodena otopina elektrolita potenciometrijskom titracijom s otopinom NaF. Mjerenja su provedena u atmosferi argona koristeći aparaturu (slika 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u poglavlju 3.3.2. Kako bi se dobilo na statističkoj težini rezultata učinjena su tri istovjetna, ali nezavisna mjerenja prema sljedećem naputku.

U reakcijsku ćeliju termostatiranu na 25 °C otpipetirano je 25 mL deionizirane vode i 5 μL otopine NaCl (c = 5,00 mol dm^{-3}). Potom je podešen pH na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. pH vrijednost otopine je utvrđena kombiniranom elektrodom koja je prije svakog mjerenja baždarena trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Nakon početne stabilizacije signala elektromotivnosti članka sačinjenog od **SCrE 1** i kombinirane elektrode pripravljena otopina je titrirana otopinom NaF (c = 0,80 mol dm^{-3}) s pet dodataka po 63 μL tako da se nakon svakog dodatka titransa otopina promiješala magnetskom miješalicom brzinom od približno

600 okretaja u minuti oko 200 sekundi. Ukoliko se pH reakcijske smjese značajnije povećao od početne vrijednosti 5,0 ± 0,1 tijekom titracije podešen je dodatkom otopine HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}). Mjerenjem elektromotivnosti članka nakon svakog dodatka titransa kada je signal stabiliziran (dE/dt < 0,05 mV/min) ustanovljena je ovisnost elektromotivnosti članka o koncentraciji F^- iona u sustavu, a iz navedene ovisnosti uz korekciju za ionsku jakost određen je utjecaj koncentracije F^- iona na površinski potencijal (111) plohe fluorita.

3.4. Mjerenja mikroskopom atomskih sila

Ambijentalna AFM mjerenja provedena su na (111) plohi fluorita pri sobnoj temperaturi i vlažnosti zraka od 60-80 % na Institutu za fiziku u laboratoriju Centra za napredne materijale i senzore na komercijalnom FlexAFM-u (*Nanosurf*).[73] Snimanja su provedena u dinamičkom tapkajućem načinu rada, opisanom ranije u poglavlju 2.6. Korištene su silicijske sonde (*ACLA probes, Applied NanoStructures*) sa nominalnom konstantom opruge od 58 nN/nm, nominalnom rezonantnom frekvencijom od 190 kHz i nominalnim radijusom zakrivljenosti vrha šiljka od 10 nm. Cijeli postav AFM-a nalazi se na postolju, načinjenom od vertikalno naslaganih teških metalnih ploča međusobno odijeljenih gumom, koje je dodatno ovješeno o opruge što sve zajedno služi za izolaciju od vibracija.



Slika 3.3. Postav FlexAFM-a s izolacijom od vibracija i akustičnom izolacijom.

Dodatno se AFM nalazi u kutiji od pleksiglasa koja je obložena spužvom, za akustičnu izolaciju (slika 3.3.). Procesiranje i analiza podataka dobivenih AFM mjerenjima je vršena uz pomoć programskih paketa *Nanosurf Easyscan 2 Version 3.0.2.4* i *WSxM 4.0 beta 8.0*.[74]

Za topografska AFM mjerenja pripremljen je novi, nekorišteni, monokristal fluorita te je izvađen monokristal fluorita iz **SCrE 1** koja je korištena u prethodnim mjerenjima za određivanje površinskog potencijala (111) plohe fluorita. Napravljena su AFM snimanja površine (111) plohe nekorištenog monokristala fluorita, a zatim i površine (111) plohe korištenog monokristala fluorita uz prethodno kratko ispiranje monokristala deioniziranom vodom te propuhivanje monokristala plinovitim dušikom kako bi se čim više uklonile adsorbirane nečistoće i zaostala voda s njihovih površina. Kako bi se dobilo na pouzdanosti rezultata učinjene su dvije AFM snimke različitih 10,1 μm × 10,1 μm područja na površini nekorištenog odnosno korištenog monokristala fluorita.

3.5. Kinetička mjerenja otapanja (111) plohe fluorita

Istražena je kinetika otapanja (111) plohe fluorita praćenjem koncentracije Ca^{2+} i F^- iona tijekom otapanja *in situ* mjerenjima s fluoridnom i kalcijevom ionski selektivnom elektrodom koje su neposredno prije mjerenja baždarene.

3.5.1. Baždarenje fluoridne ionski selektivne elektrode

Fluoridna ISE je skladištena „na suhom“ u ambijentalnim uvjetima i neposredno prije baždarenja je membrana fluoridne ISE isprana s oko 30 mL deionizirane vode kao što je preporučeno pripadajućim korisničkim uputama.[58] Baždarenje fluoridne ISE je provedeno u atmosferi argona koristeći aparaturu (slika 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u poglavlju 3.3.2. samo što je u ovom slučaju fluoritna SCrE zamijenjena fluoridnom ISE. Fluoridna ISE je baždarena na dva načina, uz miješanje reakcijske smjese i bez miješanja reakcijske smjese o čemu će više biti rečeno u nastavku poglavlja.

Pripravljeno je 100 mL otopine NaF ($c = 1\times10^{-7}$ mol dm^{-3}) razrjeđivanjem 10 μL ishodne otopine NaF ($c = 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}) s deioniziranom vodom u odmjernoj tikvici. Otpipetirano je 25 mL tako pripravljene otopine NaF i 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}) u reakcijsku ćeliju termostatiranu na 25 °C. Potom je u pripravljenu otopinu elektrolita postavljena fluoridna ISE zajedno s kombiniranom elektrodom i podešen je pH sustava na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. pH vrijednost otopine je utvrđena kombiniranom elektrodom koja je prije mjerenja baždarena trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Kada je sustav bio spreman za baždarenje magnetska miješalica je ugođena na brzinu od približno 600

okretaja u minuti te je nakon stabilizacije signala elektromotivnosti članka (dE/dt < 0,05 mV/min) sačinjenog od fluoridne ISE i kombinirane elektrode zabilježena njezina vrijednost. Zatim je isključena magnetska miješalica i nanovo je zabilježena vrijednost elektromotivnosti članka nakon što se signal stabilizirao. Postupak mjerenja elektromotivnosti članka uz miješanje i bez miješanja reakcijske smjese ponovljen je za različite koncentracije NaF u reakcijskoj smjesi koje su postignute titracijom s otopinom NaF (c = 1×10^{-3} mol dm^{-3}). Ukoliko se pH reakcijske smjese tijekom titracije značajnije povećao od početne vrijednosti 5,0 ± 0,1 podešen je dodatkom otopine HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}). Pripisivanjem različitih koncentracija, tj. negativnih logaritama koncentracija F^- iona u reakcijskoj smjesi (p[F]) odgovarajućim izmjerenim vrijednostima elektromotivnosti članka uz miješanje i bez miješanja reakcijske smjese načinjeni su baždarni dijagrami za fluoridnu ISE.

3.5.2. Praćenje koncentracije F^- iona tijekom otapanja fluorita

Kako bi se proučila kinetika otapanja (111) plohe fluorita praćena je koncentracija F^- iona u vremenu (svake 4 s) tijekom 24 sata otapanja fluorita. Koncentracija F^- iona određena je mjerenjem elektromotivnost članka sastavljenog od kombinirane elektrode i fluoridne ISE koja je neposredno prije mjerenja baždarena prema naputku danom u poglavlju 3.5.1. Mjerenja su provedena u atmosferi argona pri 25 °C i I_c ≈ 1×10^{-3} mol dm^{-3} koristeći aparaturu (slika 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u poglavlju 3.3.2. samo što su se u ovom slučaju u reakcijskoj ćeliji nalazile tri elektrode: fluoritna **SCrE 2**, fluoridna ISE i kombinirana elektroda. **SCrE 2** je predstavljala selektivan izvor (111) plohe fluorita zato što je montiranom monokristalu fluorita samo (111) ploha bila izložena otopini, a ostale plohe su premazane epoksidnim ljepilom (poglavlje 3.3.1.). Kao što je spomenuto ranije fluoridnom ISE je praćena koncentracija F^- iona, a kombiniranom elektrodom je praćen pH reakcijske smjese uz prethodno baždarenje elektrode trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Učinjena su dva jednodnevna sukcesivna eksperimenta. Jedan uz miješanje reakcijske smjese i jedan bez miješanja reakcijske smjese prema sljedećem naputku.

U termostatiranu reakcijsku ćeliju otpipetirano je 25 mL deionizirane vode i 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}) za održavanje stalne ionske jakosti. Potom je podešen pH sustava na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. Magnetska miješalica je ugođena na brzinu od približno 600

okretaja u minuti, **SCrE 2** je uronjena u reakcijsku smjesu i započeto je mjerenje elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoridne ISE i kombinirane elektrode.

Nakon otprilike 24 sata mjerenje je prekinuto i reakcijska ćelija je zajedno s elektrodama temeljito isprana s velikim količinama deionizirane vode. Nakon što se reakcijska ćelija sasušila u nju je otpipetirano 25 mL deionizirane vode i 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}). U otopinu elektrolita su postavljene fluoridna ISE i kombinirana elektroda. pH sustava je podešen na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. Magnetska miješalica je isključena, **SCrE 2** je uronjena u reakcijsku smjesu i započeto je mjerenje elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoridne ISE i kombinirane elektrode koje je potrajalo narednih 24 sata.

3.5.3. Baždarenje kalcijeve ionski selektivne elektrode

Kalcijeva ISE je barem 24 sata prije baždarenja čuvana u oko 10 mL otopine $CaCl_2$ (c = 1×10^{-3} mol dm^{-3}) i neposredno prije baždarenja je membrana kalcijeve ISE isprana s oko 30 mL deionizirane vode kao što je literaturno preporučeno.[59] Baždarenje kalcijeve ISE je provedeno u atmosferi argona koristeći aparaturu (slika 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u poglavlju 3.3.2. samo što je u ovom slučaju fluoritna SCrE zamijenjena kalcijevom ISE. Kao i u slučaju fluoridne ISE kalcijeva ISE je baždarena na dva načina, uz miješanje reakcijske smjese i bez miješanja reakcijske smjese o čemu će više biti rečeno u nastavku poglavlja.

Pripravljeno je 100 mL otopine $CaCl_2$ (c = 1×10^{-7} mol dm^{-3}) razrjeđivanjem 10 μL ishodne otopine $CaCl_2$ (c = 1×10^{-3} mol dm^{-3}) s deioniziranom vodom u odmjernoj tikvici. 25 mL tako pripravljene otopine $CaCl_2$ i 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}) otpipetirano je u reakcijsku ćeliju termostatiranu na 25 °C. Potom je u pripravljenu otopinu elektrolita postavljena kalcijeva ISE zajedno s kombiniranom elektrodom i podešen je pH sustava na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. pH vrijednost otopine je utvrđena kombiniranom elektrodom koja je prije mjerenja baždarena trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Kada je sustav bio spreman za baždarenje magnetska miješalica je ugođena na brzinu od približno 600 okretaja u minuti te je nakon stabilizacije signala elektromotivnosti članka (dE/dt < 0,05 mV/min) sačinjenog od kalcijeve ISE i kombinirane elektrode zabilježena njezina vrijednost. Zatim je isključena magnetska miješalica i nanovo je zabilježena vrijednost elektromotivnosti

članka nakon što se signal stabilizirao. Postupak mjerenja elektromotivnosti članka uz miješanje i bez miješanja reakcijske smjese ponovljen je za različite koncentracije $CaCl_2$ u reakcijskoj smjesi koje su postignute titracijom s otopinom $CaCl_2$ ($c = 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}). Ukoliko se pH reakcijske smjese značajnije smanjio od početne vrijednosti 5,0 ± 0,1 tijekom titracije podešen je dodatkom otopine NaOH (c = 0,1 mol dm^{-3}). Pripisivanjem različitih koncentracija, tj. negativnih logaritama koncentracija Ca^{2+} iona u reakcijskoj smjesi (p[Ca]) odgovarajućim izmjerenim vrijednostima elektromotivnosti članka uz miješanje i bez miješanja reakcijske smjese načinjeni su baždarni dijagrami za kalcijevu ISE.

3.5.4. Praćenje koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja fluorita

Kako bi se proučila kinetika otapanja (111) plohe fluorita praćena je koncentracija Ca^{2+} iona u vremenu (svake 4 s) tijekom 24 sata otapanja fluorita. Koncentracija Ca^{2+} iona je određena mjerenjem elektromotivnosti članka sačinjenog od kombinirane elektrode i kalcijeve ISE koja je neposredno prije mjerenja baždarena prema naputku danom u poglavlju 3.5.3. Mjerenja su provedena u atmosferi argona pri 25 °C i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koristeći aparaturu (slika 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u poglavlju 3.3.2. samo što su se u ovom slučaju u reakcijskoj ćeliji nalazile tri elektrode: fluoritna **SCrE 2**, kalcijeva ISE i kombinirana elektroda. **SCrE 2** je predstavljala selektivan izvor (111) plohe fluorita zato što je montiranom monokristalu fluorita samo (111) ploha bila izložena otopini, a ostale plohe su premazane epoksidnim ljepilom (poglavlje 3.3.1.). Kao što je spomenuto ranije kalcijevom ISE je praćena koncentracija Ca^{2+} iona, a kombiniranom elektrodom je praćen pH reakcijske smjese uz prethodno baždarenje elektrode trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Učinjena su dva jednodnevna sukcesivna eksperimenta. Jedan uz miješanje reakcijske smjese i jedan bez miješanja reakcijske smjese prema sljedećem naputku.

U termostatiranu reakcijsku ćeliju otpipetirano je 25 mL deionizirane vode i 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}) za održavanje stalne ionske jakosti. U otopinu elektrolita su postavljene kalcijeva ISE i kombinirana elektroda. Potom je podešen pH sustava na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. Magnetska miješalica je ugođena na brzinu od približno 600 okretaja u minuti, **SCrE 2** je uronjena u reakcijsku smjesu i započeto je mjerenje elektromotivnosti članka sačinjenog od kalcijeve ISE i kombinirane elektrode.

Nakon otprilike 24 sata mjerenje je prekinuto i reakcijska ćelija je zajedno s elektrodama temeljito isprana s velikim količinama deionizirane vode. Nakon što se reakcijska ćelija sasušila u nju je otpipetirano 25 mL deionizirane vode i 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}). U otopinu elektrolita su postavljene kalcijeva ISE i kombinirana elektroda. pH sustava je podešen na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. Magnetska miješalica je isključena, **SCrE 2** je uronjena u reakcijsku smjesu i započeto je mjerenje elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoridne ISE i kombinirane elektrode koje je potrajalo narednih 24 sata.

3.5.5. Praćenje površinskog potencijala tijekom otapanja fluorita

Ispitan je utjecaj otapanja (111) plohe fluorita na površinski potencijal međupovršine (111) fluorit/vodena otopina elektrolita mjerenjem elektromotivnosti članka sačinjenog od **SCrE 2** i kombinirane elektrode svake 4 s tijekom otprilike 24 sata. Eksperiment je proveden u atmosferi argona pri 25 °C i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koristeći aparaturu (slika 3.2.) i prikupljanje podataka kao što je opisano u poglavlju 3.3.2.

U termostatiranu reakcijsku ćeliju otpipetirano je 25 mL deionizirane vode i 25 μL otopine NaCl (c = 1,00 mol dm^{-3}) za održavanje stalne ionske jakosti. Potom je podešen pH sustava na približno 5,0 otopinom HCl (c = 0,1 mol dm^{-3}) uz povremeno miješanje otopine magnetskom miješalicom. pH vrijednost otopine je utvrđena kombiniranom elektrodom koja je prije mjerenja baždarena trima puferima (pH = 4,0; pH = 7,0 i pH = 10,0) pri 25 °C. Magnetska miješalica je isključena i započeto je mjerenje elektromotivnosti članka sačinjenog od **SCrE** 2 i kombinirane elektrode koje je potrajalo narednih 24 sata.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom poglavlju bit će prikazani i detaljno raspravljeni rezultati ovog diplomskog rada koji su podijeljeni u tri tematske cjeline: površinski potencijal na međupovršini (111) fluorit/otopina elektrolita, strukturna karakterizacija (111) plohe fluorita AFM-om i kinetika otapanja (111) plohe fluorita. Na temelju dobivenih rezultata razvijen je model električnog međupovršinskog sloja i model površinskih reakcija za međupovršinu (111) plohe fluorita u vodenim otopinama elektrolita koji će biti prikazani u zasebnoj, posljednjoj, cjelini.

4.1. Površinski potencijal na međupovršini (111) fluorit/otopina elektrolita

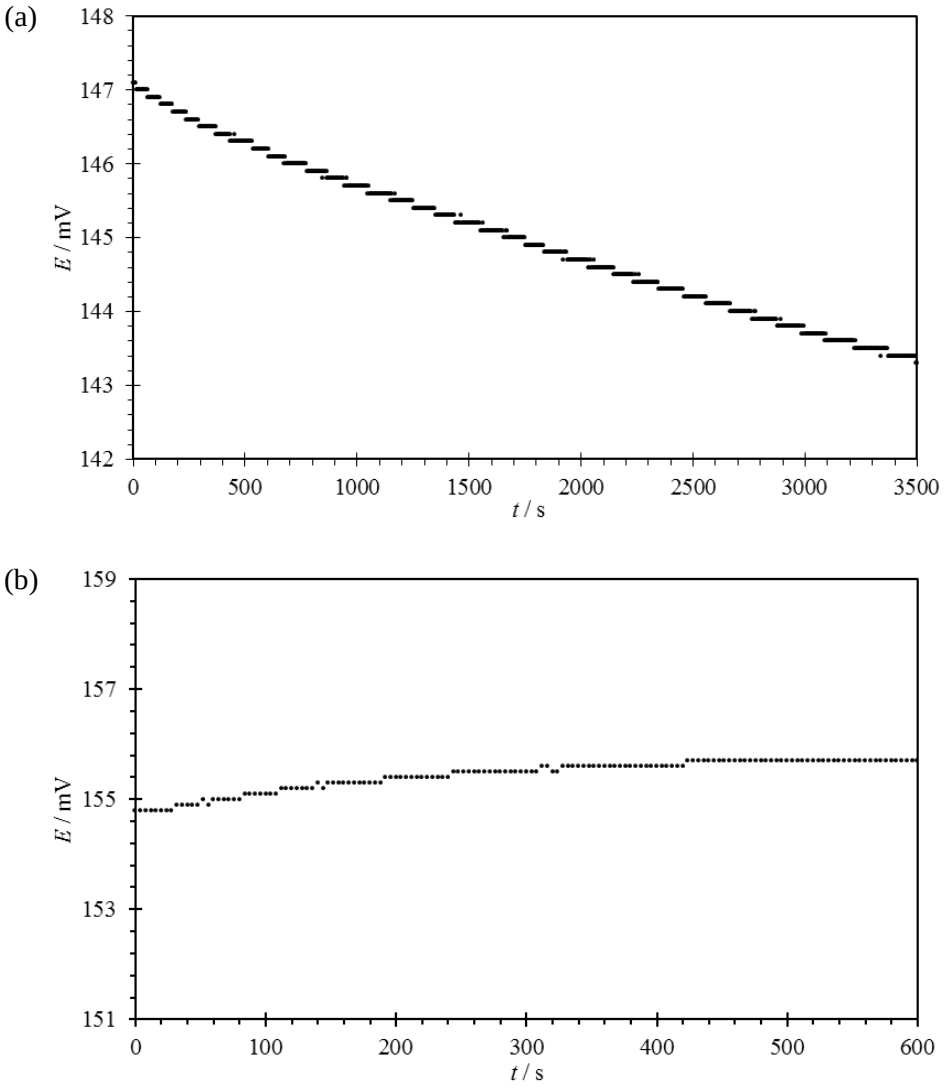
4.1.1. Odziv fluoritne monokristalne elektrode

Testirano je vrijeme potrebno da se signal odziva fluoritne monokristalne elektrode stabilizira što je posredni pokazatelj postizanja ravnoteže na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita. Navedeno vrijeme odgovara vremenu potrebnom da se elektromotivnost članka sačinjenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode stabilizira ($\mathrm{d}E/\mathrm{d}t$ < 0,05 mV/min) u otopini elektrolita pripravljenoj prema propisu danom u poglavlju 3.3.2.

Napravljena su dva eksperimenta kojima se testirao odziv fluoritne SCrE. U prvom eksperimentu fluoritna SCrE je čuvana u ambijentalnim uvjetima („na suhom“) prije samog mjerenja elektromotivnosti, za razliku od drugog eksperimenta u kojemu je fluoritna SCrE prije mjerenja elektromotivnosti čuvana barem 24 sata u otopini NaCl ($c = 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}) čiji je pH ≈ 5,0 podešen otopinom HCl. Pri pH ≈ 5,0 minimiziran je utjecaj otapanja ugljikova dioksida i stvaranja CO_3^{2-} iona u otopini elektrolita. Time je spriječeno formiranje sloja kalcijeva karbonata ($CaCO_3$) na površini fluorita kojeg su J. D. Miller i J. B. Hiskey opazili vibracijskom spektroskopijom.[17] Pojednostavljena jednadžba za tu površinsku reakciju glasi

$$\equiv CaF_2 + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons \equiv CaCO_3 + 2F^-(aq) \qquad (4.1.)$$

Kada bi nastao sloj kalcijeva karbonata na površini fluorita površinska svojstva monokristala fluorita korištenog u mjerenjima SCrE-om bi pripadala površinskim svojstvima kalcita. S druge strane pri pH ≈ 5,0 minimiziran je i utjecaj otapanja fluorita. Stoga je većina mjerenja s fluoritnom SCrE provedena upravo pri pH ≈ 5,0 koji je procijenjen kao optimalan pH pri kojemu su izbjegnuta oba neželjena učinka, onaj ugljikova dioksida i onaj otapanja fluorita.



Slika 4.1. Vremenska ovisnost odziva fluoritne SCrE uronjene u otopinu elektrolita čiji je pH = (5,0 ± 0,1), a $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} pri 25 °C i u atmosferi argona. (a) Fluoritna SCrE je čuvana u ambijentalnim uvjetima („na suhom“) prije mjerenja. (b) Fluoritna SCrE je prije mjerenja čuvana u otopini NaCl ($c = 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}) čiji je pH ≈ 5,0.

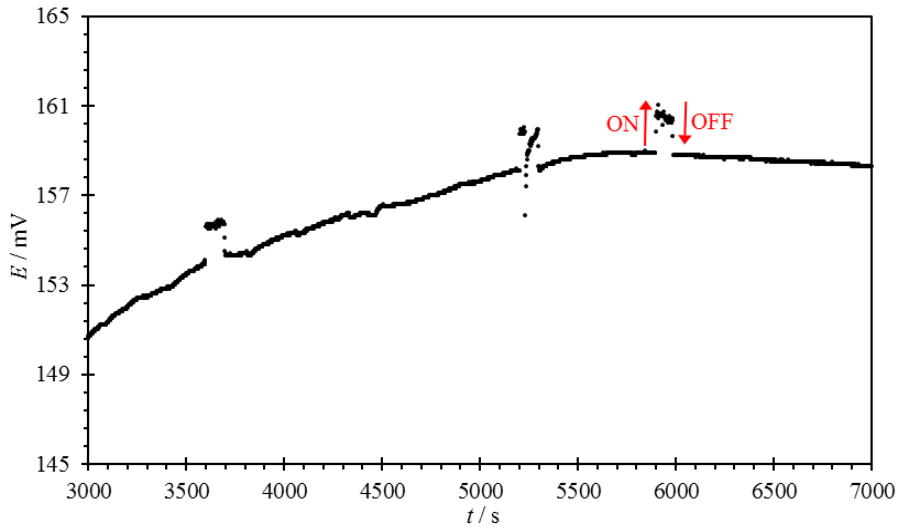
Fluoritna SCrE koja je čuvana u ambijentalnim uvjetima prije samog mjerenja elektromotivnosti dala je stabilan signal tek nakon približno sat vremena (slika 4.1.a). Ista fluoritna SCrE koja je prije mjerenja elektromotivnosti čuvana barem 24 sata u otopini NaCl ($c = 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}) čiji je pH ≈ 5,0 dala je stabilan signal nakon približno 10 minuta (slika 4.1.b). Ovakva razlika u brzini stabilizacije signala odziva fluoritne SCrE, tj. u brzini uspostave ravnoteže na međupovršini (111) fluorit/otopina elektrolita tumači se relativno sporim procesom hidratacije hidrofobne (111) plohe fluorita.[2,75] Tako da se u slučaju kada je fluoritna SCrE čuvana u ambijentalnim uvjetima prije samog mjerenja elektromotivnosti prvo

površinske skupine moraju hidratirati. Tek onda se uspostavlja relativno brza ravnoteža hidratiziranih površinskih skupina s ionima iz otopine elektrolita. Kao što je rečeno, vrijeme koje je potrebno da se uspostavi ravnoteža između hidratiziranih površinskih skupina na (111) plohi fluorita i iona iz otopine je oko 10 minuta. Na temelju dobivenih rezultata (slika 4.1.) odlučeno je da će se fluoritna SCrE konstantno čuvati u otopini NaCl ($c = 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}) čiji je pH ≈ 5,0 podešen otopinom HCl i da će se neposredno prije korištenja isprati s oko 30 mL deionizirane vode.

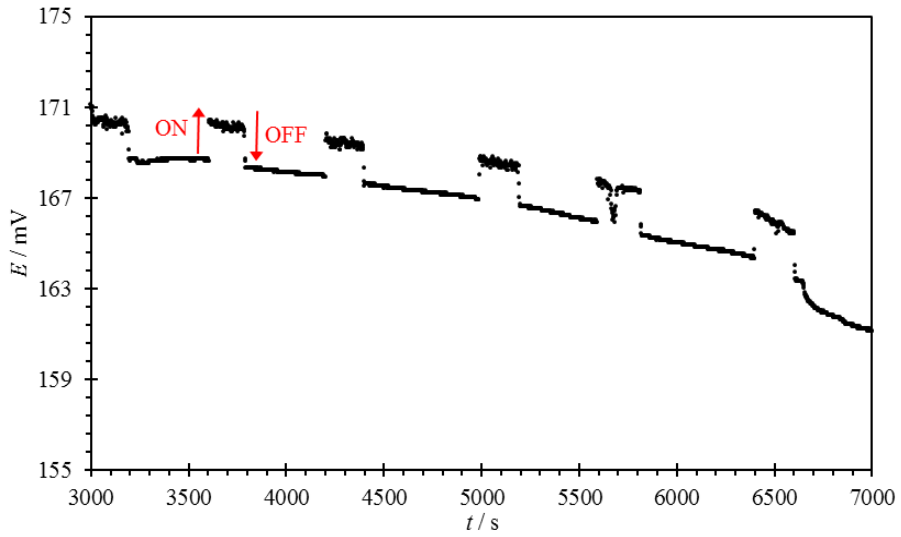
4.1.2. Ovisnost površinskog potencijala fluorita o pH

Ispitana je ovisnost površinskog potencijala na međupovršini (111) fluorit/otopina elektrolita o pH sustava. Navedena ovisnost određena je pri dvije različite ionske jakosti ($I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} i $I_c \approx 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3}) mjerenjem elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode kao što je opisano u poglavlju 3.3.3.

Prilikom acidimetrijske (slika 4.2.) i alkalimetrijske (slika 4.3.) potenciometrijske titracije opaženi su nagli skokovi i padovi u mjerenoj elektromotivnosti članka (E) koji se pripisuju tzv. efektu miješanja koji je zamijećen i kod mjerenja SCrE-om metalnih oksida[76] kao i kod mjerenja staklenom elektrodom.[77-79]



Slika 4.2. Izdvojeni dio vremenske ovisnosti elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode tijekom titracije otopine NaOH otopinom HCl u pH području od 7,6 do 6,2. Acidimetrijska titracija je provedena u atmosferi argona pri 25 °C i ionskoj jakosti od 1×10^{-3} mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Oznaka ON i OFF predstavlja jedan od trenutaka kada je uključena odnosno isključena magnetska miješalica.

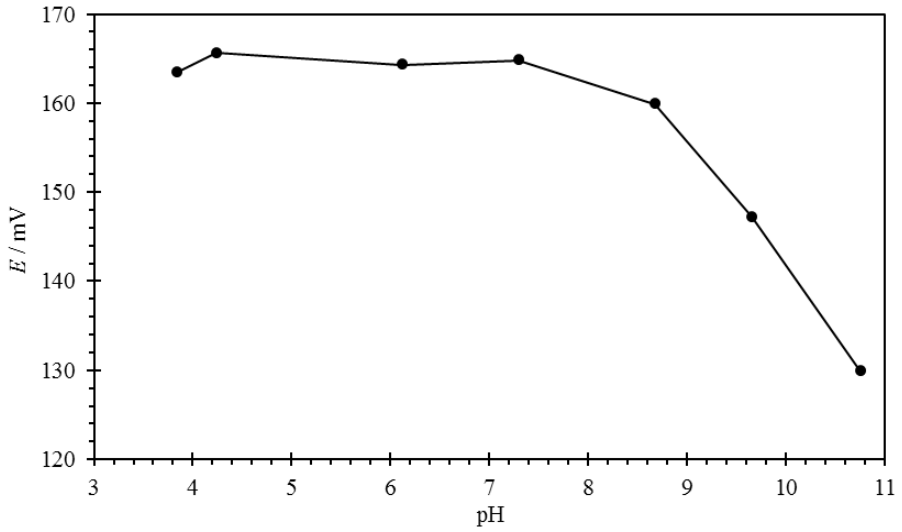


Slika 4.3. Izdvojeni dio vremenske ovisnosti elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode tijekom titracije otopine HCl otopinom NaOH u pH području od 4,9 do 9,6. Alkalimetrijska titracija je provedena u atmosferi argona pri 25 °C i ionskoj jakosti od 1×10^{-3} mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Oznaka ON i OFF predstavlja jedan od trenutaka kada je uključena odnosno isključena magnetska miješalica.

Naime, neposredno prije dodatka titransa uključena je magnetska miješalica te je miješanje reakcijske smjese nastavljeno kroz kratki vremenski period (oko 200 s). Ovaj postupak se može opaziti na slici 4.2. i slici 4.3. u obliku naglih skokova i padova elektromotivnosti članka. Pretpostavlja se da u ovakvom dinamičkom stanju međupovršine do skokova u elektromotivnosti članka dolazi zbog efektivnog prenabijanja površine fluorita, tj. mjeri se elektromotivnost članka veća od ravnotežne elektromotivnosti. J. D. Miller i njegovi suradnici su mjerenjima ζ-potencijala ustanovili da je površina koloidnih čestica fluorita pozitivno nabijena u širokom pH području, od pH ≈ 3,0 do pH ≈ 9,8.[18] Stoga je jedan od mogućih mehanizama efekta miješanja zasnovan na narušavanju strukture EIL-a međupovršine fluorit/otopina elektrolita. Miješanjem reakcijske smjese lokalno se smanjuje koncentracija asociranih protuiona i reorijentiraju se molekule vode uz pozitivno nabijenu površinu fluorita. Uspostavlja se kvazi-ravnoteža u kojoj površinski naboj fluorita nije više zasjenjen negativno nabijenim ionima na β-plohi. To za posljedicu ima porast površinskog potencijala. Isključi li se miješalica ponovno se uspostavlja ravnoteža u EIL-u. Brzom difuzijom protuioni se asociraju uz površinu fluorita, efektivno zasjenjuju površinski naboj fluorita i površinski potencijal opada.[76] Rast i pad površinskog potencijala fluorita indirektno se opaža naglim skokovima i padovima u elektromotivnosti članka poput onih prikazanih na slikama 4.2. i 4.3.

Osim efekta miješanja opaženog na slikama 4.2. i 4.3. valja primijetiti i različite trendove krivulja prikazanih na tim slikama. Tako prilikom acidimetrijske titracije (slika 4.2.) elektromotivnost raste što je i očekivano jer se povećava količina pozitivnog naboja na površini fluorita. Suprotno, kod alkalimetrijske titracije (slika 4.3.) elektromotivnost pada što je također očekivano jer se smanjuje količina pozitivnog naboja na površini fluorita.

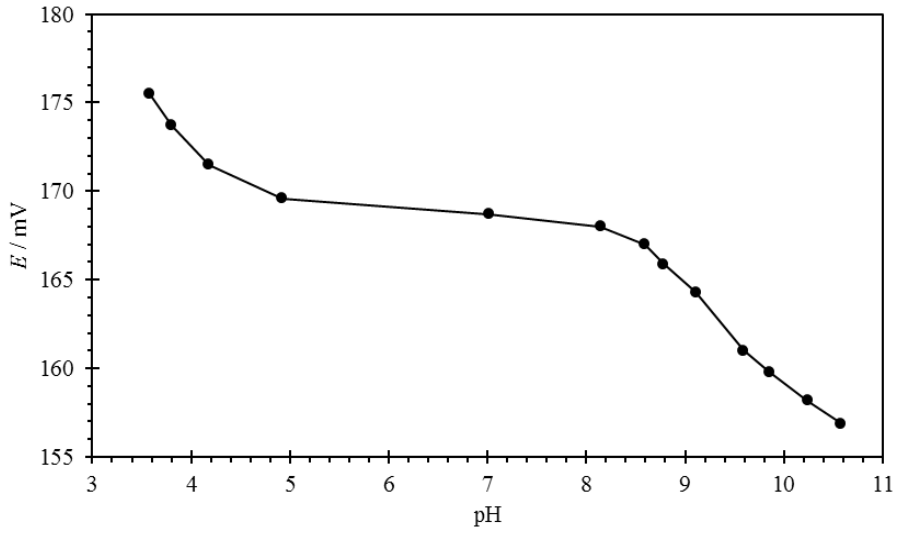
Prati li se krivulja na slici 4.2. u vremenu uviđa se da nakon dodatka kiseline i završetka miješanja reakcijske smjese elektromotivnost članka raste do uspostavljanja ravnoteže koja se očituje u obliku platoa približno konstantne elektromotivnosti. Prati li se pak krivulja na slici 4.3. u vremenu uviđa se da nakon dodatka lužine i završetka miješanja reakcijske smjese elektromotivnost članka pada do uspostavljanja ravnoteže koja se također očituje u obliku platoa približno konstantne elektromotivnosti. Mjerenjem pH sustava nakon svakog dodatka titransa kada je signal elektromotivnosti članka stabiliziran dolazi se do ovisnosti elektromotivnosti članka o pH sustava (slika 4.4. i slika 4.5.).



Slika 4.4. Ovisnost elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode o pH. Titracija otopine NaOH otopinom HCl je provedena u atmosferi argona pri 25 °C i ionskoj jakosti od 1×10^{-3} mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Linija je provučena kroz točke kako bi se lakše pratio trend.

Da bi se iz izmjerenih elektromotivnosti (slika 4.4. i slika 4.5.) odredila ovisnost površinskog potencijala na međupovršini (111) fluorit/otopina elektrolita o pH sustava potrebno je znati točku površinskog nul-potencijala (pH_{pzp}) za istraživani sustav (poglavlje 2.4.). Učestalo se točka površinskog nul-potencijala (pH_{pzp}) poistovjećuje s točkom nul-naboja (pH_{pzc}) ili izoelektričnom točkom (pH_{iep}). Pritom se treba obratiti pozornost na to da je točka nul-naboja,

tj. izoelektrična točka određena pri istim eksperimentalnim uvjetima pri kojima su provedena mjerenja površinskog potencijala.



Slika 4.5. Ovisnost elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode o pH. Titracija otopine HCl otopinom NaOH je provedena u atmosferi argona pri 25 °C i ionskoj jakosti od 1×10^{-3} mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Linija je provučena kroz točke kako bi se lakše pratio trend.

Literaturno je poznat čitav niz točaka nul-naboja i izoelektričnih točaka za međupovršinu fluorit/otopina elektrolita koje su određene za različite vrste uzorka nekolicinom metoda pri drugačijim eksperimentalnim uvjetima (tablica 4.1.). Zanimljivo da se u niti jednom od literaturnih izvora spomenutih u tablici 4.1. ne navodi pri kojoj su temperaturi mjerenja učinjena, no može se pretpostaviti da su mjerenja napravljena pri sobnoj temperaturi. Iz tablice 4.1. se jasno može zaključiti da točka nul-naboja odnosno izoelektrična točka za međupovršinu fluorit/otopina elektrolita nije jednoznačno određena i proteže se širokim pH područjem, od 3,6 do 10,2. Koliko je poznato jedino su J. D. Miller i njegovi suradnici[18] proveli mjerenja potencijala strujanja na (111) plohi fluorita i dobili da je ζ-potencijal negativan u cijelome istraženom pH području. Ovakav rezultat je bio neočekivan i objašnjen je neravnotežom između slabo topljivog fluorita i vodene otopine. Nedavno je ista znanstvena grupa otkrila da će potencijal strujanja na (111) plohi fluorita ovisiti o načinu kojim je očišćena površina uzorka prije samog mjerenja. Tako je površini fluorita koja je isprana samo deioniziranom vodom određen ζ-potencijal −21 mV pri pH ≈ 5,8 i 1×10^{-3} mol dm^{-3} KCl. Pri istim eksperimentalnim uvjetima površini fluorita koja je isprana acetonom, etanolom i deioniziranom vodom određen je ζ-potencijal u vrijednosti od 32 mV.[75]

Tablica 4.1. Točka nul-naboja i izoelektrična točka međupovršine fluorit/otopina elektrolita određena za različite vrste uzoraka nekolicinom metoda pri drugačijim eksperimentalnim uvjetima.

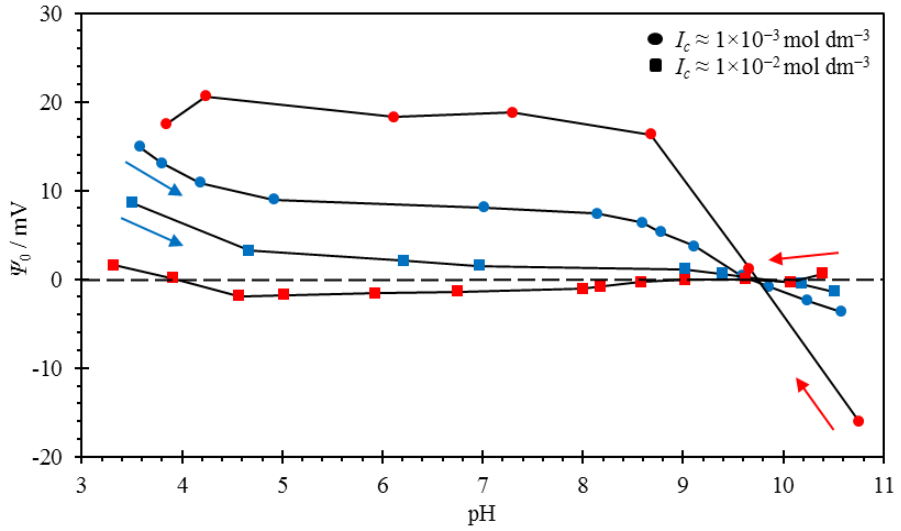
VRSTA UZORKA	pH	METODA	I_c / mol dm^{-3}	REFERENCA
koloidne čestice naturalnog fluorita	3,6 (iep)	elektroforeza	1×10^{-3} (NaCl)	10.
koloidne čestice naturalnog fluorita	10,2 (iep)	sedimentacijski potencijal	/	17.
koloidne čestice sintetskog i naturalnog fluorita	9,8 (iep)	elektroforeza	1×10^{-3} (KCl)	18.
(111) ploha monokristala fluorita	*	potencijal strujanja	1×10^{-3} (KCl)	18.
monokristal fluorita nepoznate kristalografske orijentacije	6,2 (pzc)	vibracijska spektroskopija generirana zbrojem frekvencija	/	80.
(110) ploha monokristala fluorita	9,2 (pzc)	mikroskopija atomskih sila	1×10^{-3} ($NaNO_3$)	81.

* ζ-potencijal negativan u cijelom istraženom pH području (od pH ≈ 4 do pH ≈ 10)

Budući da su elektroforetska mjerenja J. D. Millerove znanstvene grupe na 16 različitih uzorka koloidnih čestica sintetskog i naturalnog fluorita[18] rezultirala pouzdanim rezultatima pretpostavljeno je da točka površinskog nul-potencijala na (111) plohi fluorita odgovara izoelektričnoj točki određenoj u tom istraživanju (pH_{pzp} = pH_{iep} = 9,8). U prilog ovoj pretpostavci ide i činjenica da su mjerenja površinskog potencijala fluorita provedena pri sličnim eksperimentalnim uvjetima.

Stoga su sve točke koje prikazuju ovisnost elektromotivnosti članka o pH (slika 4.4. i 4.5.) pomaknute za vrijednost elektromotivnosti članka u točki površinskog nul-potencijala (pH_{pzp} = 9,8). Ovim postupkom je dobivena ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pH otopine elektrolita koja je sumarno prikazana za acidimetrijsku i alkalimetrijsku titraciju pri dvije ionske jakosti (slika 4.6.). Razmotri li se površinski potencijal (111) plohe fluorita za acidimetrijsku i alkalimetrijsku titraciju pri $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} može se izvesti nekoliko zaključka. Tijekom acidimetrijske titracije površinski potencijal na (111) plohi

fluorita se povećava što je posljedica vezanja H^+ iona na površinske skupine i formiranja pozitivnog naboja na površini, dok se tijekom alkalimetrijske titracije površinski potencijal smanjuje što je posljedica disociranja H^+ iona s površinskih skupina čime se stvara negativni naboj na površini fluorita. Površina (111) plohe fluorita je pozitivno nabijena u širokom pH području (od 3,5 do 9,8) što je u skladu s rezultatima nekoliko studija.[17,18,82]



Slika 4.6. Ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pH za acidimetrijsku (crvene točke i crvene strelice) i alkalimetrijsku (plave točke i plave strelice) titraciju. Mjerenja su provedena u atmosferi argona pri 25 °C i ionskim jakostima naznačenim na legendi. Ionske jakosti su održavane stalnim pomoću NaCl. Linije su provučene kroz točke kako bi se lakše pratio trend.

Nadalje, iz dobivenih krivulja sa slike 4.6. zaključuje se da su H^+ i OH^- ioni potencijal odredbeni ioni za međupovršinu (111) fluorit/otopina elektrolita što se slaže s rezultatima istraživanja drugih znanstvenih grupa.[4,10,80] Iako su H^+ i OH^- potencijal odredbeni ioni njihov utjecaj na površinski potencijal (111) plohe fluorita nije velik, jer se promjenom koncentracije H^+ iona za otprilike sedam redova veličine površinski potencijal promijeni za manje od 40 mV. Odstupanja površinskog potencijala (111) plohe fluorita dobivenog acidimetrijskom i alkalimetrijskom titracijom pripisuju se različitim brzinama titriranja, utjecaju otapanja fluorita, ali i mogućem utjecaju ugljikova dioksida. Nazire se da je krivuljama pri $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} jedna točka zajednička pri niskom pH, međutim to se ne opaža pri visokom pH. U kiselom pH području određen je nešto manji površinski potencijal za alkalimetrijsku titraciju od onog određenog acidimetrijskom titracijom što nije u skladu s poznatom teorijom o fenomenu histereze,[12] nego je suprotno. Objašnjenje bi mogla biti drugačija kinetika ovih procesa od prethodno istraženih međupovršina ili činjenica da su mjerenja dobivena

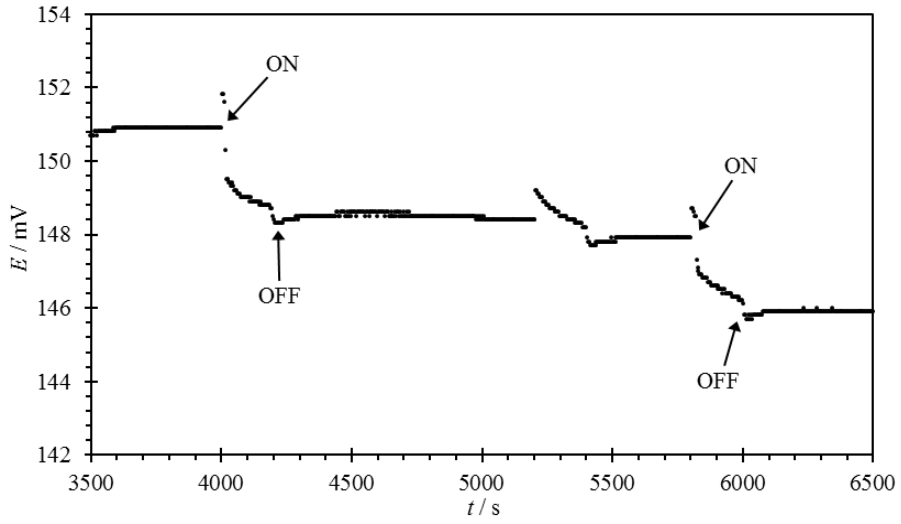
alkalimetrijskom i acidimetrijskom titracijom napravljena različitim brzinama titriranja. Međutim, najvjerojatnije da je ovakav rezultat posljedica morfoloških promjena površine korištenog monokristala fluorita koje su nastale zbog otapanja fluorita. Naime acidimetrijska titracija je napravljena petnaestak dana nakon alkalimetrijske titracije, a fluoritna SCrE je u međuvremenu čuvana u otopini NaCl (c = 1×10^{-3} mol dm^{-3}) čiji je pH ≈ 5,0 podešen otopinom HCl (poglavlje 4.1.1.). Pretpostavlja se da je tijekom tog vremena došlo do morfoloških promjena površine fluorita i na površini više nije bila zastupljena samo (111) ploha fluorita, već su bile zastupljene i plohe fluorita drugih kristalografskih orijentacija. Na temelju kristalografskih podataka na svakoj od tih ploha se mogu definirati različite površinske skupine koje imaju različite afinitete prema vezanju potencijal odredbenih iona koji određuju površinski potencijal Ψ_0. Utjecaj otapanja fluorita detaljnije će se razmotriti u poglavljima 4.2. i 4.3.

Kao što je i očekivano krivulje dobivene acidimetrijskom i alkalimetrijskom titracijom pri $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (slika 4.6.) su izraženijih promjena površinskog potencijala u odnosu na krivulje dobivene pri $I_c \approx 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3}. Tako pri istom pH, ali pri većoj ionskoj jakosti otopine apsolutna vrijednost površinskog potencijala fluorita je manja nego li pri manjoj ionskoj jakosti otopine. Ispada da površinski potencijal fluorita gotovo ne ovisi o pH sustava pri $I_c \approx 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3}. Potonje opažanje će se detaljno obrazložiti u sljedećem poglavlju.

4.1.3. Utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal fluorita

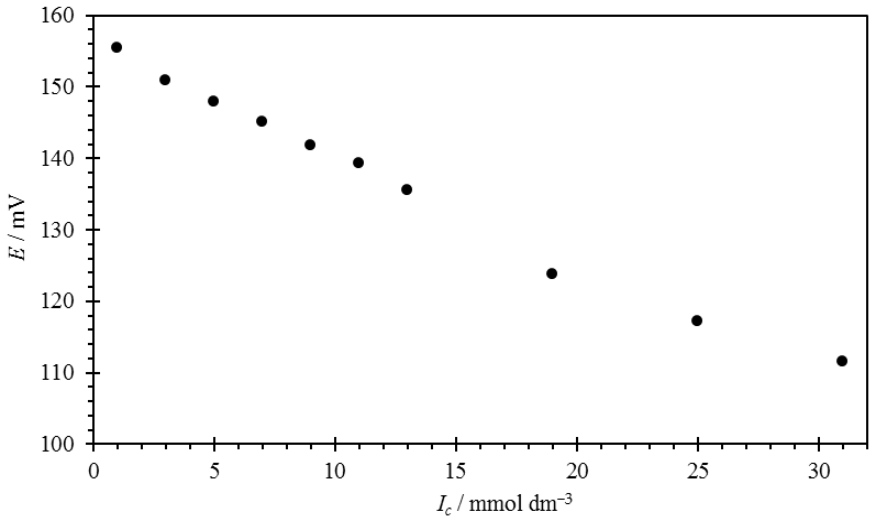
Brojna istraživanja su pokazala da ionska jakost utječe na površinski potencijal nekih metalnih oksida,[6,7,11-16] pa je stoga ispitan njezin utjecaj za slučaj (111) plohe fluorita potenciometrijskom titracijom s inertnim elektrolitom. Prema literaturnim navodima[4,10,17] kao inertni elektrolit za potenciometrijsku titraciju je odabran NaCl.

Tijekom titracije s otopinom NaCl mjerena je elektromotivnost članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode (slika 4.7.) prema naputku opisanom u poglavlju 3.3.4. Sa slike 4.7. može se vidjeti izuzetna stabilnost signala elektromotivnosti članka koja se naglo smanji nakon dodatka titransa. Interesantno da se prilikom titracije otopinom NaCl jasno ne primjećuje efekt miješanja koji je opažen kod kiselo-baznih titracija (poglavlje 4.1.2.). Vjerojatno je on pritajen dominantnim efektom dodatka NaCl koji smanjuje površinski potencijal fluorita, tj. mjerenu elektromotivnost članka. Također poznato je i da se efekt miješanja smanjuje s povećanjem ionske jakosti otopine.[76]



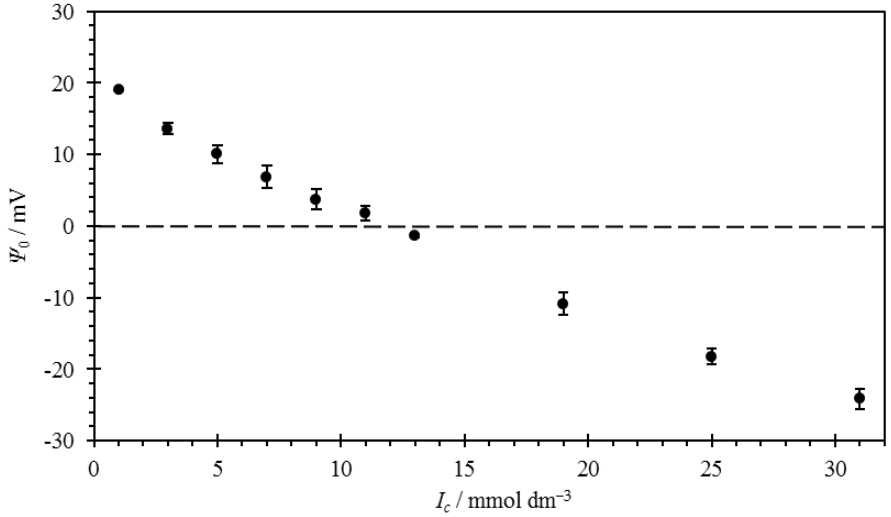
Slika 4.7. Izdvojeni dio vremenske ovisnosti elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode tijekom titracije s inertnim elektrolitom (otopinom NaCl). Titracija je provedena u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C. Oznaka ON i OFF predstavlja trenutak kada je uključena odnosno isključena magnetska miješalica. U tom periodu je dodan titrans.

Zabilježena je elektromotivnost članka nakon svakog dodatka titransa kada je signal stabiliziran. Na taj način je ustanovljena ovisnost elektromotivnosti članka o ionskoj jakosti sustava (slika 4.8.) koja dominantno ovisi o koncentraciji NaCl u reakcijskoj smjesi. Ionska jakost temeljena na množinskoj koncentraciji je za svaki dodatak titransa izračunata prema jednadžbi (2.5.).



Slika 4.8. Ovisnost elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode o ionskoj jakosti otopine. Titracija je provedena otopinom inertnog elektrolita (NaCl) u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C.

Prema slici 4.6. procijenjeno je da površinski potencijal (111) plohe fluorita pri $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}, 25 °C i pH ≈ 5,0 iznosi 19 mV. Upravo je to stanje početna točka potenciometrijske titracije s inertnim elektrolitom pa su sve točke sa slike 4.8. umanjene za određenu vrijednost. Dobivena je ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o ionskoj jakosti otopine (slika 4.9.).



Slika 4.9. Ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o ionskoj jakosti otopine koja je regulirana titracijom s otopinom inertnog elektrolita (NaCl) u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C. Standardna odstupanja odgovaraju trima istovjetnim, ali nezavisnim mjerenjima.

Povećanjem ionske jakosti otopine od 1 mmol dm^{-3} do 31 mmol dm^{-3} pri pH ≈ 5,0 površinski potencijal (111) plohe fluorita se smanjuje. Sličan trend je opažen u kiselom pH području za utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal hematita,[11,14] rutila[15] i cerijeva dioksida.[16] Usporedi li se razlika površinskog potencijala pri $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} i $I_c \approx 1\times10^{-2}$ mol dm^{-3} te pH ≈ 5,0 sa slike 4.6. za krivulje dobivene acidimetrijskom titracijom s razlikom površinskog potencijala pri istim ionskim jakostima sa slike 4.9. uviđa se odlično slaganje. Razlika površinskog potencijala od otprilike 21 mV sa slike 4.6. bliska je razlici površinskog potencijala sa slike 4.9. koja iznosi oko 19 mV. Da bi se objasnio ovakav utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal (111) plohe fluorita potrebno je razmotriti što se događa s Na^+ i Cl^- ionima u EIL-u. Na temelju rezultata fotoelektronske spektroskopije X-zrakama (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS)[65] i vibracijske spektroskopije generirane zbrojem frekvencija (*vibrational sum frequency spectroscopy*, VSFS)[83] predloženo je da su Na^+ i Cl^- ioni smješteni na β-plohi i u difuznom sloju međupovršine fluorit/otopina elektrolita. Asocijacijom Na^+ i Cl^- iona na površinu dio površinskih skupina (111) plohe fluorita bit će

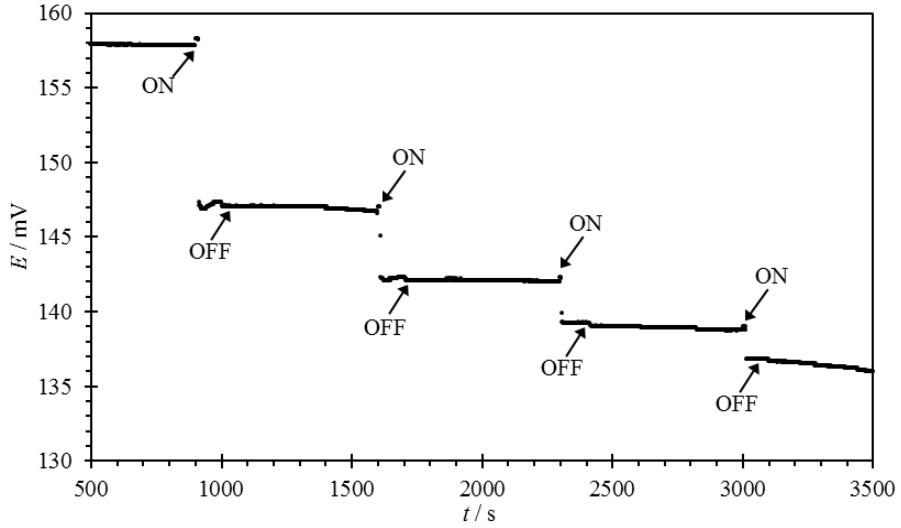
neaktivan za vezanje potencijal odredbenih iona. To znači da će se povećanjem ionske jakosti, tj. koncentracije Na^+ i Cl^- iona u otopini sve više zasjenjivati naboj na površini fluorita i površinski potencijal će se smanjivati. Osim navedenog povećanje ionske jakosti otopine utjecati će i na relativni aktivitet potencijal odredbenih iona, jer koeficijent aktiviteta ovisi o ionskoj jakosti otopine prema jednadžbi (2.50.).

S obzirom da su Ca^{2+} i F^- ioni sadržani u kristalnoj rešetci fluorita očekuje se da su oni potencijal odredbeni ioni za površinu fluorita. Stoga je proučen njihov utjecaj određivanjem površinskog potencijala fluoritnom SCrE o čemu će više biti rečeno u iduća dva poglavlja.

4.1.4. Utjecaj Ca^{2+} iona na površinski potencijal fluorita

Istražen je utjecaj Ca^{2+} iona, za koje se pretpostavlja da su potencijal odredbeni ioni fluorita,[10,17,18] na površinski potencijal (111) plohe fluorita potenciometrijskom titracijom s otopinom $CaCl_2$ prema naputku napisanom u poglavlju 3.3.5.

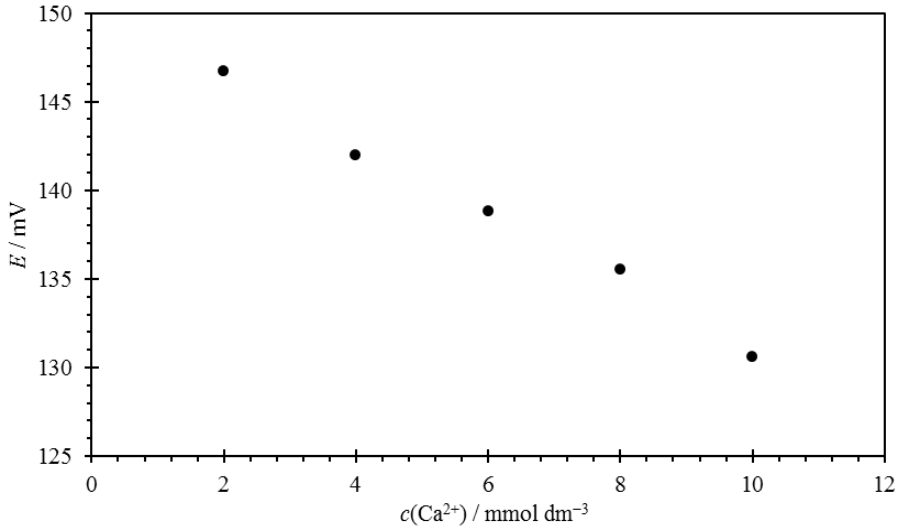
Elektromotivnost članka sačinjenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode mjerena je u vremenu tijekom titracije otopine elektrolita s otopinom $CaCl_2$ (slika 4.10.).



Slika 4.10. Izdvojeni dio vremenske ovisnosti elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode tijekom titracije otopine NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}) s otopinom $CaCl_2$. Titracija je provedena u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C. Oznaka ON i OFF predstavlja trenutak kada je uključena odnosno isključena magnetska miješalica. U tom periodu je dodan titrans.

Sa slike 4.10. može se vidjeti izuzetna stabilnost signala elektromotivnosti članka koja se naglo smanji nakon dodatka titransa. Ovakav rezultat indicira na izraženu osjetljivost fluoritne SCrE prema Ca^{2+} ionima iz otopine pri čemu se nakon dodatka titransa brzo uspostavlja

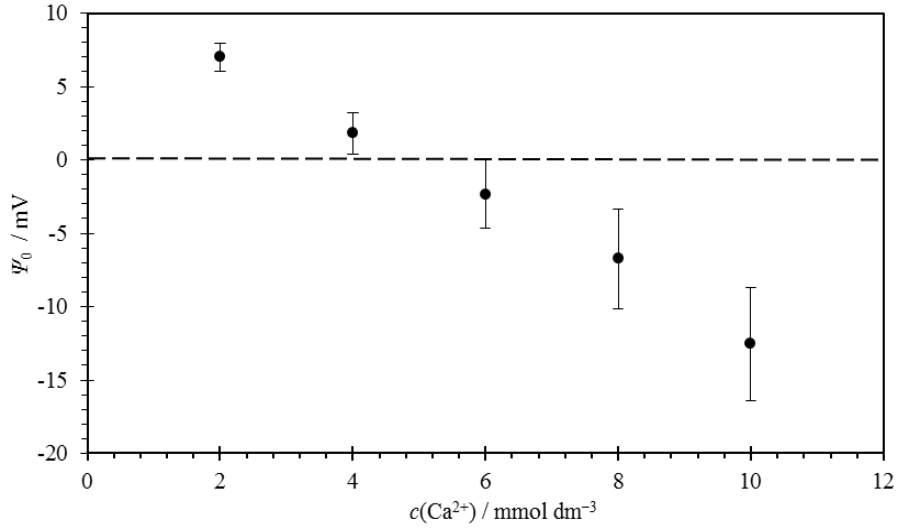
ravnoteža u EIL-u. Prilikom titracije potpuno je iščeznuo efekt miješanja koji je opažen kod kiselo-baznih titracija (poglavlje 4.1.2.). Pretpostavlja se da je glavni razlog tome povećanje ionske jakosti otopine tijekom titracije.[76] Nakon svakog dodatka titransa zabilježena je elektromotivnost članka kada se signal stabilizirao. Na slici 4.11. prikazana je ovisnost elektromotivnosti članka o koncentraciji Ca^{2+} iona u otopini nakon svakog dodatka titransa. Pri tome je pretpostavljeno da se Ca^{2+} ioni u otopini nalaze samo u slobodnom disociranom obliku odnosno da kompleksne kalcijeve vrste (npr. $CaOH^+$) nisu prisutne u otopini. Što znači da će koncentracija $CaCl_2$ u otopini elektrolita odgovarati koncentraciji Ca^{2+} iona. Ova pretpostavka je opravdana izračunom množinskog udjela Ca^{2+} iona u ukupnoj množini svih poznatih kalcijevih specija računalnim programom *Visual MINTEQ*.[84] Ovakav tip računa je složen jer uzima u obzir mnogo kemijskih ravnoteža koje su prisutne u sustavu. Izračuni su pokazali da su pri danim eksperimentalnim uvjetima nakon prvog dodatka titransa Ca^{2+} ioni bili zastupljeni s 98,98 % u ukupnoj množini svih kalcijevih specija prisutnih u otopini, a na kraju titracije s 97,31 %. Ovime je dano dobro uporište ovoj pretpostavci.



Slika 4.11. Ovisnost elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode o koncentraciji Ca^{2+} iona u otopini NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}). Titracija je provedena otopinom $CaCl_2$ u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C.

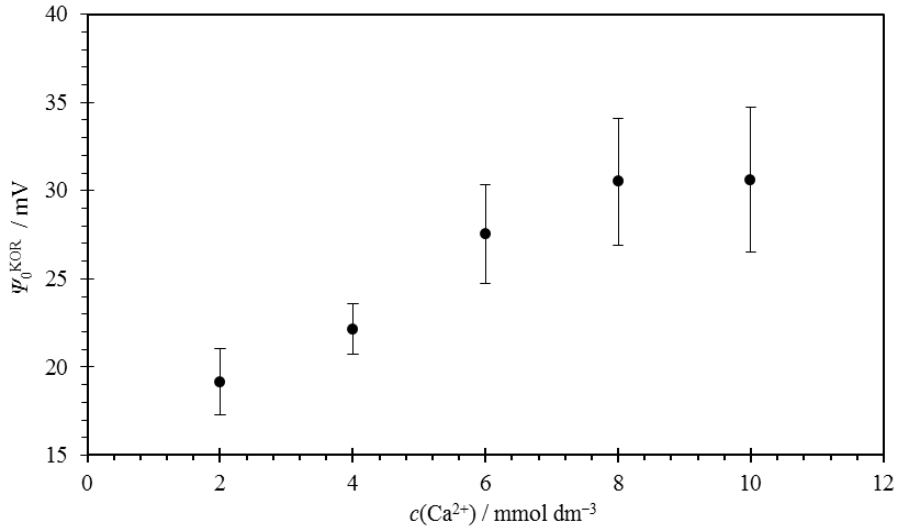
Prema slici 4.6. procijenjeno je da površinski potencijal (111) plohe fluorita pri $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}, 25 °C i pH ≈ 5,0 iznosi 19 mV. Upravo je to stanje početna točka potenciometrijske titracije s otopinom $CaCl_2$ pa su sve točke sa slike 4.11. umanjene za određenu vrijednost elektromotivnosti analogno jednadžbi (2.47.) tako da površinski potencijal (111) plohe fluorita prije dodatka titransa bude 19 mV.

Dobivena ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o koncentraciji Ca^{2+} iona prikazana je na slici 4.12.



Slika 4.12. Ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o koncentraciji Ca^{2+} iona u otopini NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}). Titracija je provedena otopinom $CaCl_2$ u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C. Standardna odstupanja odgovaraju trima istovjetnim, ali nezavisnim mjerenjima.

Kao što se vidi na slici 4.12. povećanjem koncentracije Ca^{2+} iona u otopini površinski potencijal (111) plohe fluorita se smanjuje. Ovakav rezultat je neočekivan, no pažljivim razmatranjem izvedbe mjerenja uviđa se da tijekom mjerenja ionska jakost otopine nije bila stalna. Odnosno dodacima titransa se utjecalo na vrijednost izmjerenog površinskog potencijala (111) plohe fluorita s dva doprinosa. Prvi doprinos je vezan uz adsorpciju Ca^{2+} iona na površinske skupine (111) plohe fluorita čime bi se površinski potencijal trebao povećati. A drugi doprinos je vezan uz utjecaj ionske jakosti otopine na površinski potencijal (111) plohe fluorita. Kao što je utvrđeno u poglavljima 4.1.2. i 4.1.3. povećanjem ionske jakosti otopine u kiselom pH području površinski potencijal (111) plohe fluorita se smanjuje (slika 4.6. i slika 4.9.). Stoga je prema podacima sa slike 4.9. potrebno napraviti korekciju vrijednosti površinskog potencijala (111) plohe fluorita sa slike 4.12. za utjecaj ionske jakosti otopine koja se mijenjala tijekom titracije. Uz pretpostavku da se Ca^{2+} ioni adsorbiraju na 0-plohu, ali da se nalaze i na β-plohi i u difuznom sloju EIL-a tim postupkom bi se trebao dobiti utjecaj samo koncentracije Ca^{2+} iona na površinski potencijal (111) plohe fluorita. U konačnici kao što je i očekivano (slika 4.13.) površinski potencijal (111) plohe fluorita se povećava postepenim povećanjem koncentracije Ca^{2+} iona u otopini od 2 mmol dm^{-3} do 10 mmol dm^{-3} pri pH ≈ 5,0.

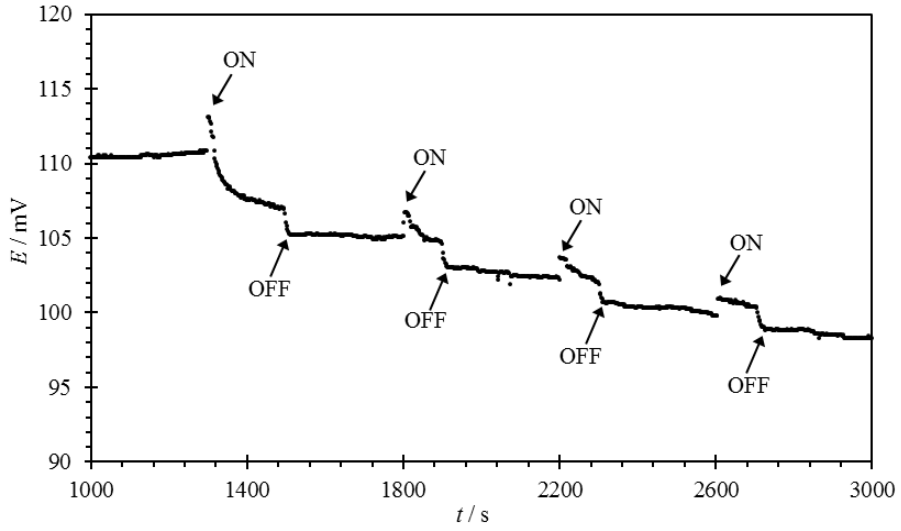


Slika 4.13. Ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita, korigiranog za utjecaj ionske jakosti, o koncentraciji Ca^{2+} iona u otopini NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}). Titracija je provedena otopinom $CaCl_2$ u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C. Standardna odstupanja odgovaraju korijenu sume varijanci od podataka prikazanih na slici 4.9. i slici 4.12.

Iz navedenog se zaključuje da su Ca^{2+} ioni uz H^+ i OH^- ione potencijal odredbeni ioni za međupovršinu (111) fluorit/otopina elektrolita što se slaže s rezultatima istraživanja drugih znanstvenih grupa.[10,17,18] Budući da je Ca^{2+} ion sadržan u kristalnoj rešetci fluorita za pretpostaviti je da će njegov utjecaj na površinski potencijal (111) plohe fluorita biti dominantniji od utjecaja H^+ i OH^- iona. Također, Ca^{2+} ion je većeg parcijalnog naboja od H^+ i OH^- iona što ide u prilog ovoj hipotezi. Usporedi li se ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pH sustava (slika 4.6.) s ovisnošću površinskog potencijala (111) plohe fluorita o koncentraciji Ca^{2+} iona (slika 4.13.) može se uočiti dominantniji utjecaj Ca^{2+} iona na površinski potencijal. Naime za promjenu koncentracije H^+ iona od otprilike sedam redova veličine površinski potencijal se promijenio za manje od 40 mV ($d\Psi_0/dpH \approx 6$ mV), dok se za promjenu koncentracije Ca^{2+} iona za samo jedan red veličine površinski potencijal promijenio za približno 20 mV ($d\Psi_0/dp[Ca] \approx 20$ mV).

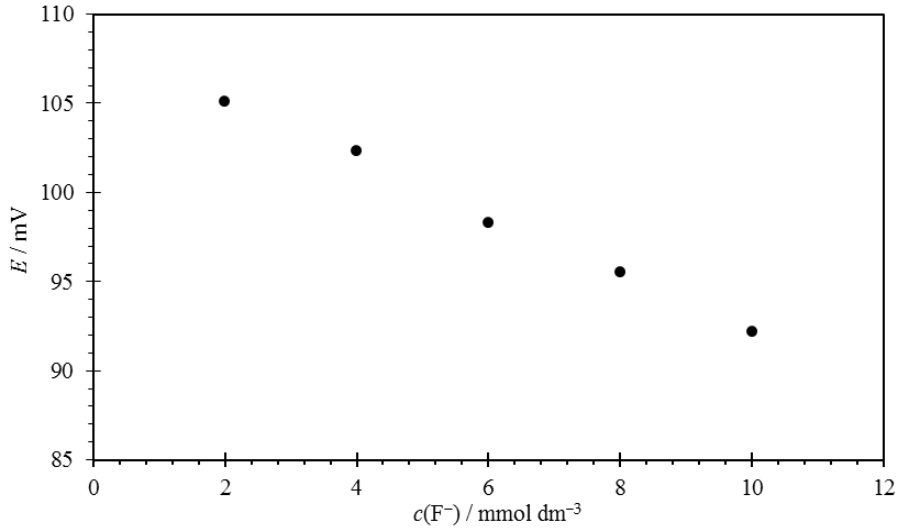
4.1.5. Utjecaj F^- iona na površinski potencijal fluorita

Kako bi se istražio utjecaj koncentracije F^- iona na površinski potencijal (111) plohe fluorita mjerena je elektromotivnost članka sačinjenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode tijekom titracije otopine NaCl s otopinom NaF kao što je opisano u poglavlju 3.3.6. Dobiveni izmjereni podaci elektromotivnosti su obrađeni i prikazani su na slici 4.14.



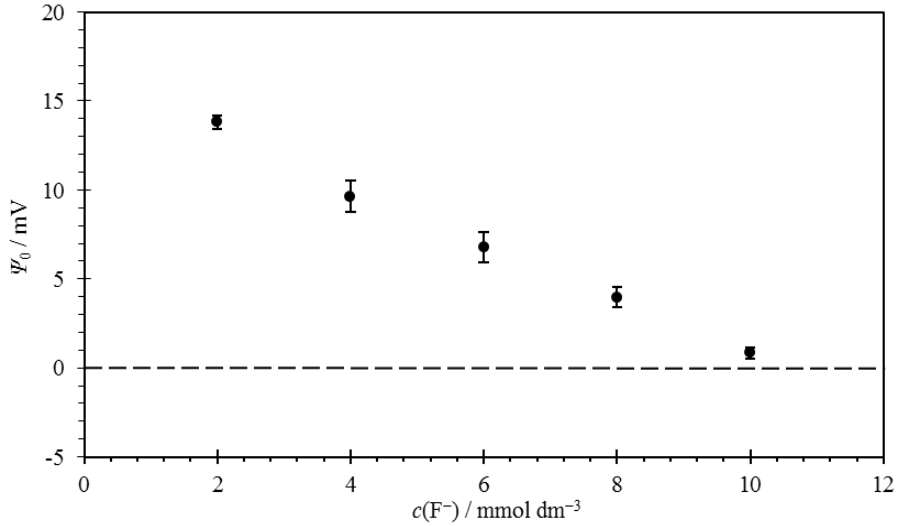
Slika 4.14. Izdvojeni dio vremenske ovisnosti elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode tijekom titracije otopine NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}) s otopinom NaF. Titracija je provedena u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C. Oznaka ON i OFF predstavlja trenutak kada je uključena odnosno isključena magnetska miješalica. U tom periodu je dodan titrans.

Kao što se vidi sa slike 4.14. elektromotivnost članka se smanjuje svakim dodatkom otopine NaF. Stabilnost signala i osjetljivost fluoritne SCrE prema dodatku F^- iona u otopinu je manja nego što je to bio slučaj kod Ca^{2+} iona (slika 4.10.). Prilikom titracije opaža se efekt miješanja koji nije toliko naglašen kao što je to bio kod kiselo-baznih titracija (poglavlje 4.1.2.). Vjerojatno je on pritajen efektom dodatka F^- iona u otopinu za koji se očekuje smanjenje mjerene elektromotivnosti članka. No, najvjerojatnije je efekt miješanja slabije izražen zbog povećanja ionske jakosti otopine tijekom titracije.[76] Nakon svakog dodatka titransa kada se signal stabilizirao zabilježena je elektromotivnost članka. Iz podataka zabilježenih elektromotivnosti članka i poznate koncentracije F^- iona u otopini određena je ovisnost elektromotivnosti članka o koncentraciji F^- iona (slika 4.15.). Pri tome je pretpostavljeno da se F^- ioni u otopini nalaze samo u slobodnom disociranom obliku odnosno da kompleksne fluoridne vrste (npr. HF) nisu prisutne u otopini. Što znači da će koncentracija NaF u otopini elektrolita odgovarati koncentraciji F^- iona. Ova pretpostavka je opravdana izračunom množinskog udjela F^- iona u ukupnoj množini svih poznatih fluoridnih specija računalnim programom *Visual MINTEQ*.[84] Ovakav tip računa je složen jer uzima u obzir mnogo kemijskih ravnoteža koje su prisutne u sustavu. Izračuni su pokazali da su pri danim eksperimentalnim uvjetima nakon prvog dodatka titransa F^- ioni bili zastupljeni s 98,29 % u ukupnoj množini svih fluoridnih specija prisutnih u otopini, a na kraju titracije s 97,67 %.



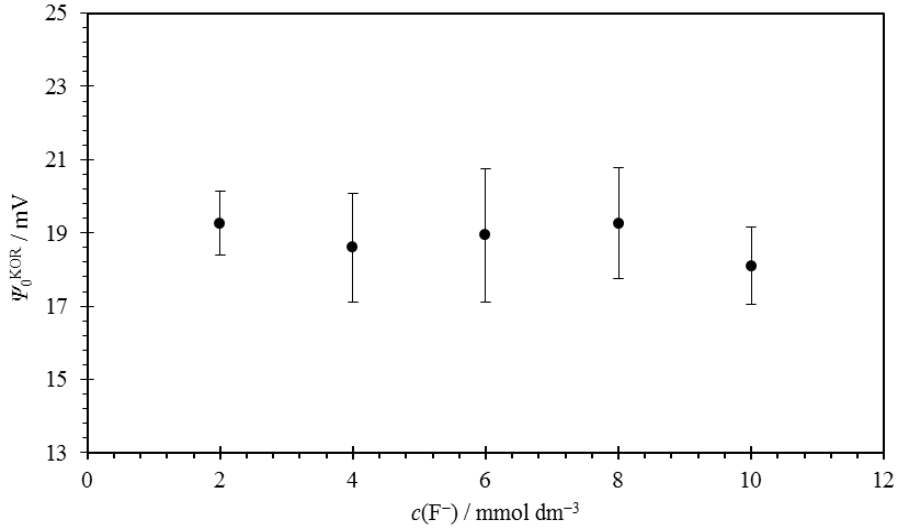
Slika 4.15. Ovisnost elektromotivnosti članka sastavljenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode o koncentraciji F^- iona u otopini NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}). Titracija je provedena otopinom NaF u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C.

Prema slici 4.6. procijenjeno je da površinski potencijal (111) plohe fluorita pri $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}, 25 °C i pH ≈ 5,0 iznosi 19 mV. Upravo je to stanje početna točka potenciometrijske titracije s otopinom NaF pa su sve točke sa slike 4.15. umanjene za određenu vrijednost elektromotivnosti analogno jednadžbi (2.47.) tako da površinski potencijal (111) plohe fluorita prije dodatka titransa bude 19 mV (slika 4.16.).



Slika 4.16. Ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o koncentraciji F^- iona u otopini NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}). Titracija je provedena otopinom NaF u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C. Standardna odstupanja odgovaraju trima istovjetnim, ali nezavisnim mjerenjima.

Sa slike 4.16. je vidljivo da se povećanjem koncentracije F^- iona u otopini površinski potencijal (111) plohe fluorita smanjuje. Ovakav je rezultat očekivan jer se pretpostavlja da se F^- ioni vežu na površinske skupine fluorita čime njegova površina postaje negativnija. Međutim, kao i kod proučavanja utjecaja Ca^{2+} iona na površinski potencijal (111) plohe fluorita (poglavlje 4.1.4.) titracija s otopinom NaF je provedena tako da se tijekom mjerenja ionska jakost otopine povećavala. Stoga je prema podacima sa slike 4.9. potrebno napraviti korekciju svih vrijednosti površinskog potencijala (111) plohe fluorita sa slike 4.16. za ionsku jakost otopine. Tim postupkom bi se trebao eliminirati utjecaj ionske jakosti otopine i dobiti utjecaj samo koncentracije F^- iona na površinski potencijal (111) plohe fluorita (slika 4.17.).



Slika 4.17. Ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita, korigiranog za utjecaj ionske jakosti, o koncentraciji F^- iona u otopini NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}). Titracija je provedena otopinom NaF u atmosferi argona pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C. Standardna odstupanja odgovaraju korijenu sume varijanci od podataka prikazanih na slici 4.9. i slici 4.16.

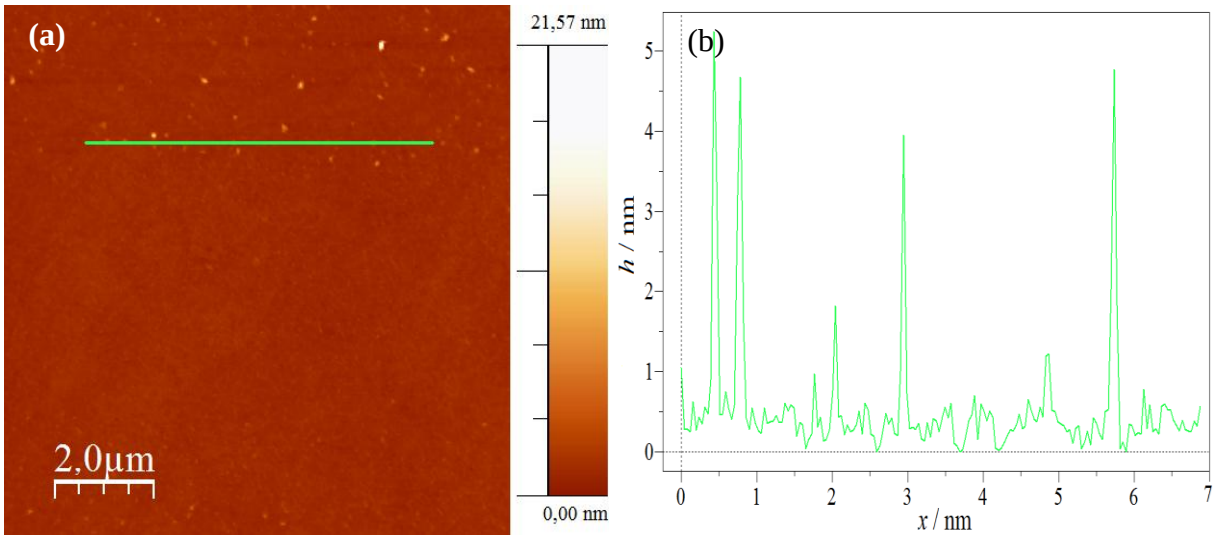
Nakon korekcije rezultat ukazuje da je površinski potencijal (111) plohe fluorita neovisan o koncentraciji F^- iona u otopini u području od 2 mmol dm^{-3} do 10 mmol dm^{-3} pri pH ≈ 5,0. Iako su F^- ioni sadržani u kristalnoj rešetci fluorita zaključuje se da oni nisu potencijal odredbeni ioni za (111) plohu fluorita. Do sličnog je zaključka došao i J. D. Miller sa svojim suradnicima na temelju elektroforetskih mjerenja s koloidnim česticama fluorita.[17,18,82] Ovakav zaključak je pomalo iznenađujući i implicira da se F^- ioni ne adsorbiraju direktno na površinu fluorita (na 0-plohu), već da se asociraju uz površinu na β-plohi i/ili da se nalaze u difuznom sloju EIL-a. Pretpostavlja se da je razlog tome izražena hidratiziranost F^- iona u otopini i iznimno uređena struktura molekula vode na površini fluorita za što su zaslužne jake

vodikove veze. Energetski je nepovoljno da F^- ioni sa svojom čvrsto vezanom solvatacijskom sferom prodru kroz uređeni hidratizirani sloj na površini fluorita i da se vežu na površinske skupine.[82,83] U prilog tome idu i računalne simulacije međupovršine (111) fluorit/otopina elektrolita *ab initio* molekularnom dinamikom koje su potvrdile da se F^- ioni ne vežu direktno na površinu fluorita, već da se asociraju uz površinu na β-plohi.[85]

Postojala je sumnja da je tijekom određivanja površinskog potencijala fluoritnom SCrE došlo do morfoloških promjena površine korištenog monokristala fluorita zbog njezinog otapanja. Da bi se ova hipoteza istražila bilo je potrebno sagledati površinu korištenog monokristala fluorita nekom od mikroskopskih metoda poput mikroskopije atomskih sila.

4.2. Morfološka karakterizacija (111) plohe fluorita

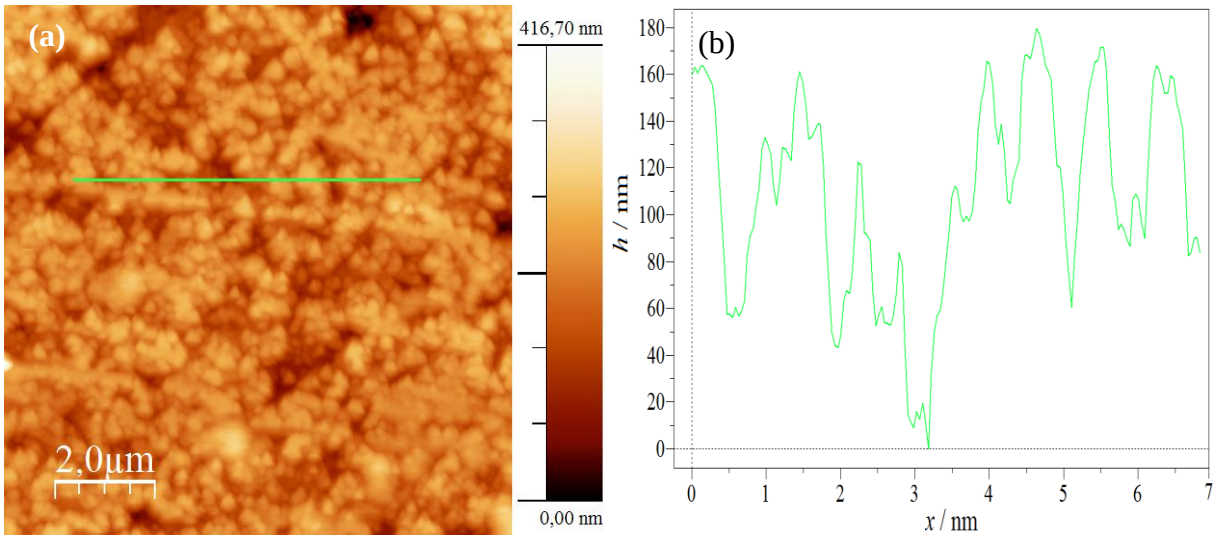
Za topografska AFM mjerenja pripremljen je novi, nekorišteni, monokristal fluorita te je izvađen monokristal fluorita iz fluoritne SCrE koja je korištena u prethodnim mjerenjima za određivanje površinskog potencijala (111) plohe fluorita. Tapkajućim načinom rada AFM-a napravljena su snimanja površine (111) plohe nekorištenog monokristala fluorita (slika 4.18.), a zatim i površine (111) plohe korištenog monokristala fluorita (slika 4.19.) prema postupku koji je opisan u poglavlju 3.4.



Slika 4.18. (a) AFM prikaz 10,1 µm × 10,1 µm površine (111) plohe nekorištenog monokristala fluorita snimljen u ambijentalnim uvjetima te (b) visinski profil naznačen na AFM prikazu pod (a) zelenom linijom.

Površina nekorištenog monokristala fluorita je potpuno drugačije morfologije od površine monokristala fluorita korištenog u mjerenjima s fluoritnom SCrE. Sa slike 4.18.a se

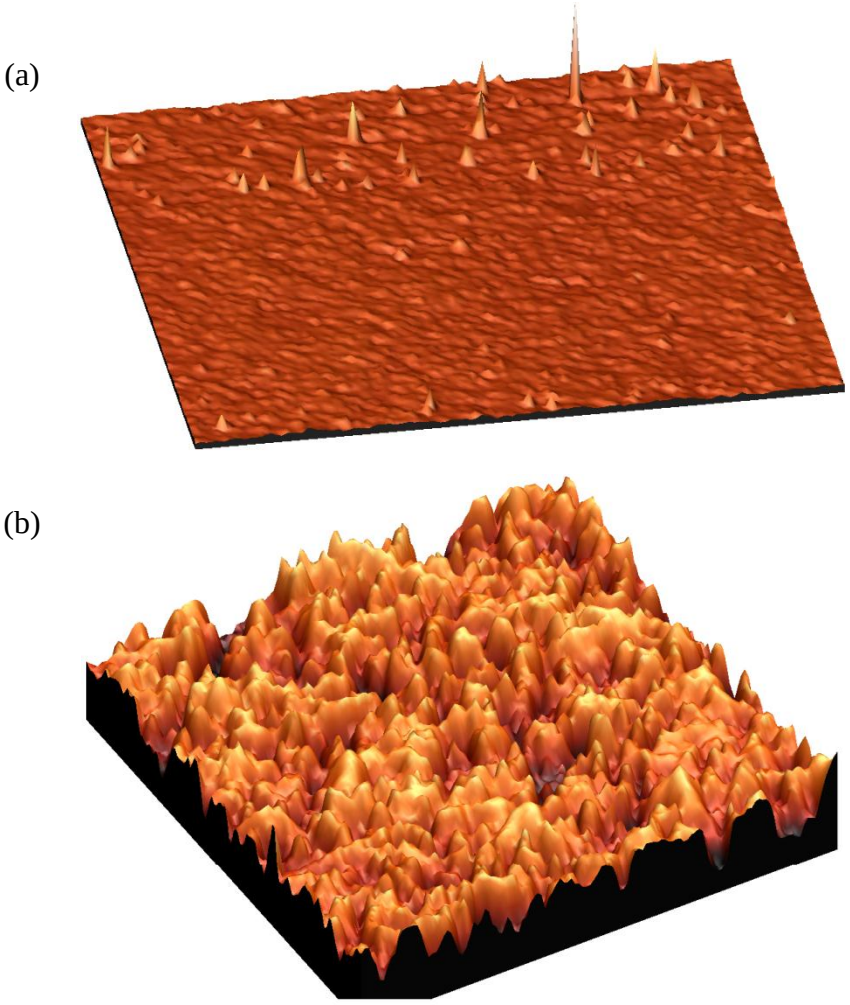
doima kao da je površina nekorištenog monokristala fluorita gotovo savršeno ravna. Na površini nekorištenog monokristala fluorita ne opažaju se čak niti terase i stepenice. Takva uređena struktura se značajno izgubila otapanjem monokristala fluorita što se jasno opaža sa slike 4.19.b gdje se vidi da su se na površini oblikovale brazde dubina oko 100 nm.



Slika 4.19. (a) AFM prikaz 10,1 µm × 10,1 µm površine (111) plohe monokristala fluorita korištenog u mjerenjima s fluoritnom SCrE snimljen u ambijentalnim uvjetima te (b) visinski profil naznačen na AFM prikazu pod (a) zelenom linijom.

Na površini nekorištenog monokristala fluorita uočavaju se defekti ili čvrsto adsorbirane nečistoće veličine nekoliko nanometara (slika 4.18.b) koje se nisu uspjele ukloniti čak niti ispiranjem monokristala deioniziranom vodom te propuhivanjem monokristala plinovitim dušikom prije AFM mjerenja. Zbog navedenog se pretpostavlja da se ipak radi o defektima na površini fluorita koji bi mogli biti izvori otapanja monokristala fluorita. Na površini monokristala fluorita korištenog u mjerenjima s fluoritnom SCrE (slika 4.19.a) ne primjećuju se jednakostranične trokutaste brazde s trigonalnom piramidalnom morfologijom (slika 2.17.) koje su karakteristične za otapanje (111) plohe fluorita.[66] Vjerojatno se takav oblik brazdi nije formirao zbog toga što je monokristal fluoritne SCrE koja je korištena u prethodnim mjerenjima uglavnom bio izložen otopinama elektrolita čiji je pH bio približno 5. Pri tom pH je otapanje (111) plohe fluorita znatno sporije nego li npr. pri pH ≈ 2.[66,69]

Kako bi se uočljivije usporedila promjena morfologije površine monokristala fluorita prije i nakon procesa otapanja, tj. prije i nakon mjerenja kojima je određen površinski potencijal (111) plohe fluorita, prikazane su 3D AFM snimke površina monokristala fluorita (slika 4.20.) i napravljen je tablični prikaz parametara hrapavosti tih površina (tablica 4.2.).



Slika 4.20. 3D AFM prikaz 10,1 μm × 10,1 μm površine (a) nekorištenog monokristala fluorita i (b) monokristala fluorita korištenog u prethodnim mjerenjima s fluoritnom SCrE.

Tablica 4.2. Prosječne vrijednosti hrapavosti (R_a) i RMS hrapavosti (R_q) površina nekorištenog monokristala fluorita te monokristala fluorita korištenog u prethodnim mjerenjima s fluoritnom SCrE. AFM parametri su izračunati pomoću računalnog programa *WSxM 4.0 beta 8.0*.[74] Da bi se dobilo na pouzdanosti određenih parametara načinjene su dvije AFM snimke različitih 10,1 μm × 10,1 μm područja na površini nekorištenog odnosno korištenog monokristala fluorita i one su uprosječene ($\overline{R}_a$ i $\overline{R}_q$).

UZORAK	REDNI BROJ MJERENJA	R_a / nm	R_q / nm	$\overline{R}_a$ / nm	$\overline{R}_q$ / nm
NEKORIŠTENI MONOKRISTAL	1.	0,21	0,37	0,27	1,25
	2.	0,32	2,13		
KORIŠTENI MONOKRISTAL	3.	41,15	50,61	38,13	47,11
	4.	35,10	43,61		

Iz dobivenih AFM rezultata zaključuje se da je proces otapanja (111) plohe fluorita dinamičan, ali postepen i nije jednoličan pa se slojevi monokristala ne odjeljuju jedan za drugim s površine, već se okomito na površinu formiraju duboke brazde.

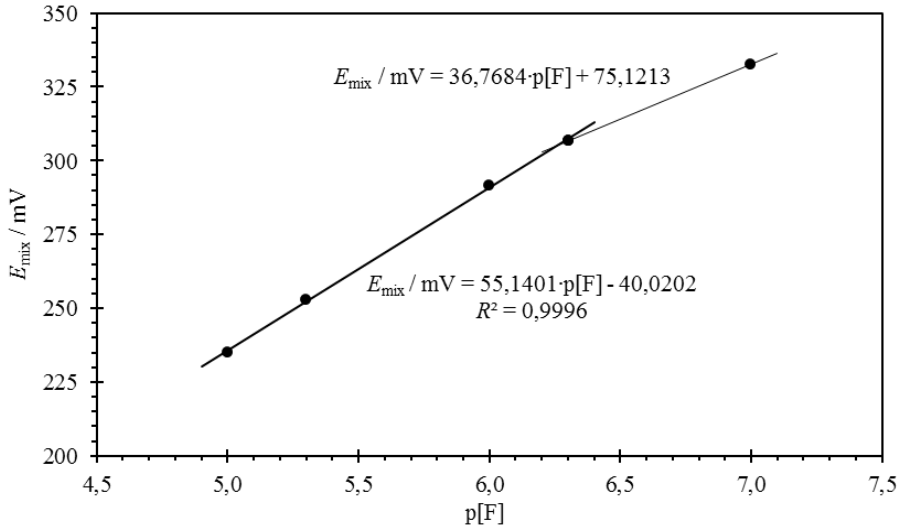
Svakako bi bilo zanimljivo pratiti kinetiku otapanja (111) plohe fluorita pa je to i učinjeno *in situ* mjerenjima s fluoridnom i kalcijevom ionski selektivnom elektrodom, što je dovelo do novih spoznaja o ovome procesu.

4.3. Kinetika otapanja (111) plohe fluorita

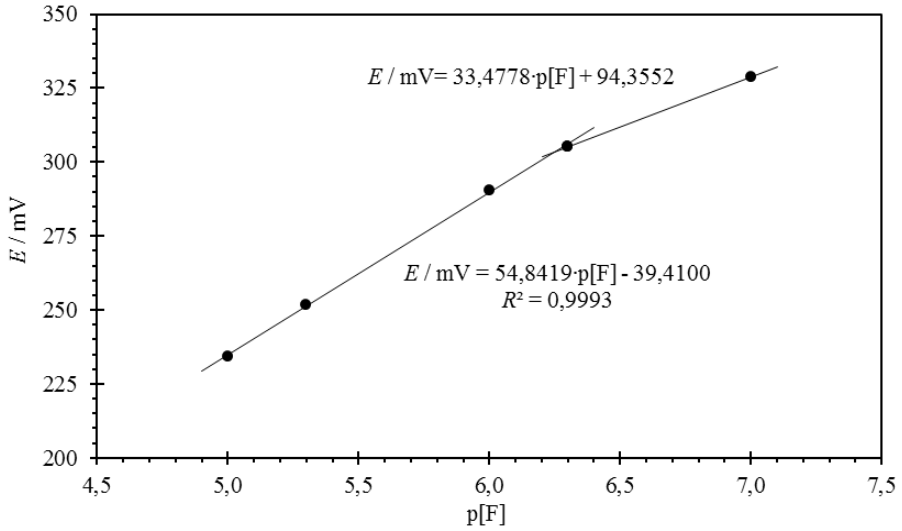
4.3.1. Baždarni dijagrami ionski selektivnih elektroda

Istražena je kinetika otapanja (111) plohe fluorita praćenjem koncentracije Ca^{2+} i F^- iona u otopini tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita *in situ* mjerenjima s fluoridnom i kalcijevom ionski selektivnom elektrodom koje su neposredno prije mjerenja baždarene prema naputcima danim u poglavlju 3.5.1. i poglavlju 3.5.2.

Fluoridna ISE je baždarena na dva načina, uz miješanje reakcijske smjese magnetskom miješalicom brzinom od približno 600 okretaja u minuti (tablica D1 i slika 4.21.) i bez miješanja reakcijske smjese (tablica D1 i slika 4.22.).



Slika 4.21. Baždarni dijagram fluoridne ISE uz miješanje reakcijske smjese brzinom od približno 600 okretaja u minuti - ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoridne ISE i kombinirane elektrode o negativnom logaritmu koncentracije F^- iona u otopini pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,1 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Baždarni dijagram je napravljen prema podacima iz tablice D1.



Slika 4.22. Baždarni dijagram fluoridne ISE bez miješanja reakcijske smjese - ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoridne ISE i kombinirane elektrode o negativnom logaritmu koncentracije F^- iona u otopini pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,1 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Baždarni dijagram je napravljen prema podacima iz tablice D1.

Prilikom baždarenja fluoridne ISE ionska jakost otopine je održavana približno stalnom ($I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}) pa je baždarenje moguće izvršiti na koncentracijskoj skali, a ne samo na aktivitetnoj skali. Stoga se izraz za Nernstovu jednadžbu (2.48.) može napisati kao

$$E = K` + \frac{\alpha \ln(10) RT}{F} \cdot \mathrm{p[F]} \tag{4.2.}$$

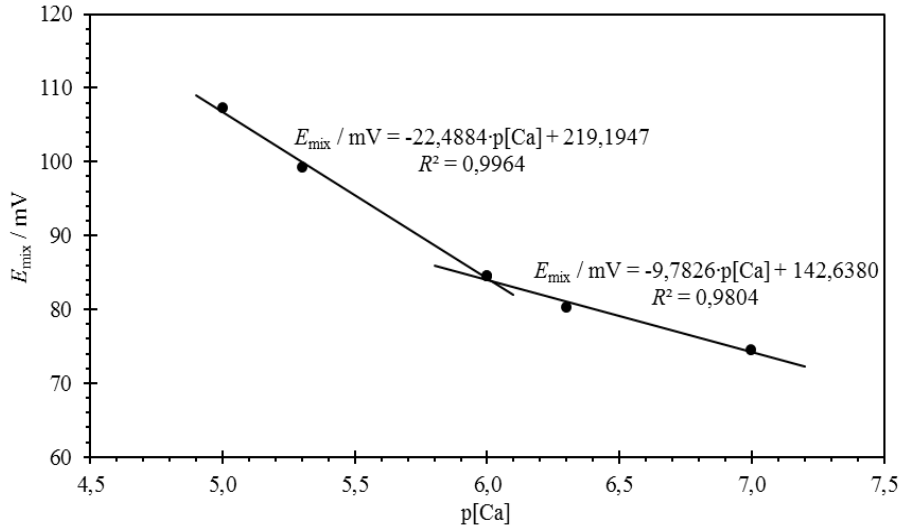
pri čemu je

$$\mathrm{p[F]} = -\log\left[\frac{c(\mathrm{F^-})}{c^{\ominus}}\right] \tag{4.3.}$$

Iz izraza (4.2.) jasno je da elektromotivnost članka (E) linearno ovisi o p[F] vrijednosti, no takva korelacija ne vrijedi za cjelokupno p[F] područje pa se nakon neke p[F] vrijednosti linearnost gubi. Upravo se ta pojava opaža na baždarnim dijagramima fluoridne ISE (slika 4.21. i slika 4.22.) u obliku savijanja baždarnog pravca pri p[F] = 6,3 što je jako blisko literaturno poznatoj donjoj granici detekcije fluoridne ISE (p[F] = 6,0).[58] Za praćenje kinetike otapanja (111) plohe fluorita poželjno je da se fluoridna ISE baždari i u području p[F] vrijednosti od 6,3 do 7,0 stoga je baždarenje provedeno metodom s dva baždarna pravca. U linearnom području odziva fluoridne ISE (od p[F] = 5,0 do p[F] = 6,3) nagibi baždarnih pravaca za slučaj kada je reakcijska smjesa miješana (55,1 mV) i kada nije miješana (54,8 mV) su bliskih vrijednosti i poklapaju se s teorijski očekivanim nagibima (od 54 mV do 60

mV)[58] uz zadovoljavajuće koeficijente korelacija (R^2 = 0,9996 i R^2 = 0,9993). U nelinearnom području odziva fluoridne ISE (od p[F] = 6,3 do p[F] = 7,0) nagibi baždarnih pravaca za oba slučaja su manji od teorijski očekivanih pa je nesigurnost mjerenja u tom p[F] području veća.

Kalcijeva ISE je također baždarena na dva načina, uz miješanje reakcijske smjese magnetskom miješalicom brzinom od približno 600 okretaja u minuti (tablica D2 i slika 4.23.) i bez miješanja reakcijske smjese (tablica D2 i slika 4.24.).



Slika 4.23. Baždarni dijagram kalcijeve ISE uz miješanje reakcijske smjese brzinom od približno 600 okretaja u minuti - ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od kalcijeve ISE i kombinirane elektrode o negativnom logaritmu koncentracije Ca^{2+} iona u otopini pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,1 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Baždarni dijagram je napravljen prema podacima iz tablice D2.

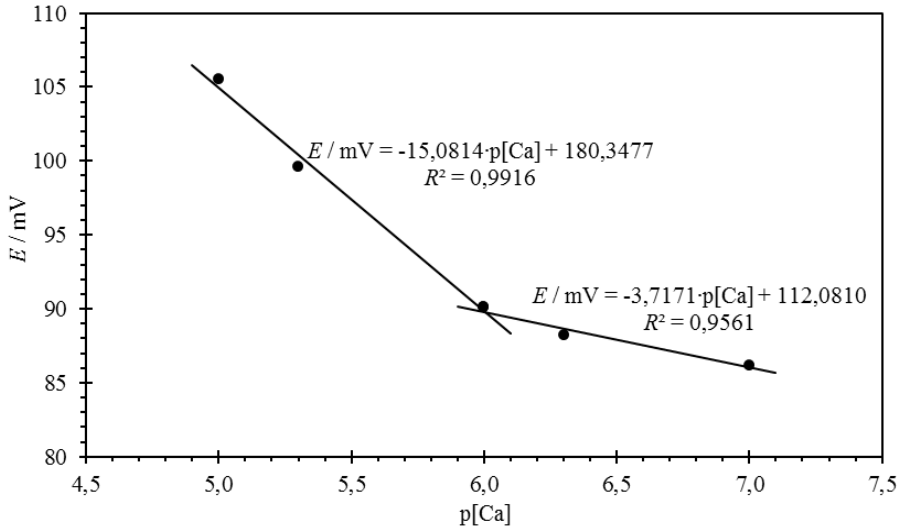
Kao i kod fluoridne ISE prilikom baždarenja kalcijeve ISE ionska jakost otopine je održavana približno stalnom ($I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3}) pa je baždarenje moguće izvršiti na koncentracijskoj skali, a ne samo na aktivitetnoj skali. Prema tome se izraz za Nernstovu jednadžbu (2.48.) može napisati kao

$$E = K` - \frac{\alpha \ln(10) RT}{2F} \cdot \mathrm{p[Ca]} \tag{4.4.}$$

gdje je

$$\mathrm{p[Ca]} = -\log\left[\frac{c(\mathrm{Ca}^{2+})}{c^{\ominus}}\right] \tag{4.5.}$$

Iz jednadžbe (4.4.) jasno je da elektromotivnost članka (E) linearno ovisi o p[Ca] vrijednosti, međutim takva korelacija ne vrijedi za cjelokupno p[Ca] područje.



Slika 4.24. Baždarni dijagram kalcijeve ISE bez miješanja reakcijske smjese - ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od kalcijeve ISE i kombinirane elektrode o negativnom logaritmu koncentracije Ca^{2+} iona u otopini pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,1 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Baždarni dijagram je napravljen prema podacima iz tablice D2.

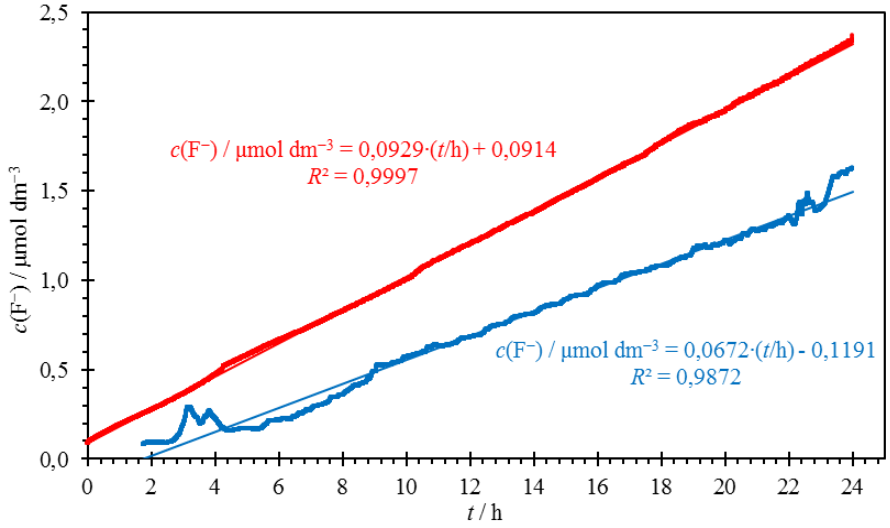
Na baždarnim dijagramima kalcijeve ISE (slika 4.23. i slika 4.24.) primjećuje se savijanja baždarnog pravca pri p[Ca] = 6,0 pa je baždarenje provedeno metodom s dva baždarna pravca. Nagibi baždarnih pravaca u linearnom području odziva kalcijeve ISE (od p[Ca] = 5,0 do p[Ca] = 6,0) za slučaj kada je reakcijska smjesa miješana (−22,5 mV) i kada nije miješana (−15,1 mV) nisu bliskih vrijednosti i slabo se poklapaju s teorijski očekivanim nagibima (oko −28,8 mV).[59] Međutim, koeficijenti korelacija baždarnih pravaca u linearnom području odziva kalcijeve ISE su zadovoljavajući (R^2 = 0,9964 i R^2 = 0,9916) za oba slučaja. U nelinearnom području odziva fluoridne ISE (od p[F] = 6,0 do p[F] = 7,0) nagibi baždarnih pravaca za slučaj kada je reakcijska smjesa miješana (−9,8 mV) i kada nije miješana (−3,7 mV) su znatno manji od teorijski očekivanih (oko −28,8 mV)[59] pa je nesigurnost mjerenja u tom p[Ca] području veća nego li u linearnom području odziva kalcijeve ISE. No, za oba slučaja koeficijenti korelacija baždarnih pravaca u nelinearnom području odziva kalcijeve ISE su zadovoljavajući (R^2 = 0,9804 i R^2 = 0,9561).

Na temelju baždarnih dijagrama fluoridna ISE se pokazala pouzdanijom ionski selektivnom elektrodom od kalcijeve ISE. Iako se rezultati baždarenja kalcijeve ISE ne slažu predobro s teorijski očekivanim rezultatima procijenjeno je da su dovoljno dobri za kinetička mjerenja koja su napravljena u ovom diplomskom radu. Argumenti koji idu toj odluci u prilog bit će detaljno obrazloženi u poglavlju 4.3.3.

4.3.2. Vremenska ovisnost koncentracije F^- iona za otapanje fluorita

Praćena je elektromotivnost članka sačinjenog od fluoritne ISE i kombinirane elektrode tijekom otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese magnetskom miješalicom i bez miješanja reakcijske smjese kao što je opisano u poglavlju 3.5.2.

Izmjerena elektromotivnost članka je preračunata u p[F] vrijednosti preko jednadžbi baždarnih pravaca (slika 4.21. i slika 4.22.), a zatim su p[F] vrijednosti preračunate u koncentracije F^- iona u otopini na temelju izraza (4.3.). Dobivene vremenske ovisnosti koncentracije F^- iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita za slučaj kada je reakcijska smjesa miješana magnetskom miješalicom i kada nije miješana su prikazane na slici 4.25.



Slika 4.25. Vremenska ovisnost koncentracije F^- iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita određena uz miješanje reakcijske smjese brzinom od približno 600 okretaja u minuti (crvene točke) i bez miješanja reakcijske smjese (plave točke) u atmosferi argona pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,3 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl.

Nakon 24 sata otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese koncentracija F^- iona iznosila je približno 2,4 μmol dm^{-3} što je znatno manje od ravnotežne koncentracije F^- iona (435 μmol dm^{-3}) izračunate *Visual MINTEQ*-om[84] pri eksperimentalnim uvjetima u kojima su napravljena kinetička mjerenja. Iz navedenog se može zaključiti da je otapanje (111) plohe fluorita izrazito spori proces za koji su potrebni dani ili čak tjedni da se uspostavi ravnotežno stanje. Ovisnost koncentracije F^- iona o vremenu na početku tog procesa je linearna što bi moglo značiti da je brzina nastajanja F^- iona uslijed otapanja (111) plohe fluorita nultog reda, tj. da je brzina nastajanja F^- iona neovisna o koncentraciji F^- iona u

otopini. Do iste spoznaje su došli R. Zhang i njegovi suradnici kinetičkim mjerenjima provedenim s koloidnim česticama fluorita.[65]

Za reakciju nultog reda vrijedi linearan odnos između koncentracije produkta ($c_{P,t}$) i vremena koje je proteklo od početka reakcije (t)

$$c_{P,t} = kv_P \cdot t + c_{P,0} \tag{4.6.}$$

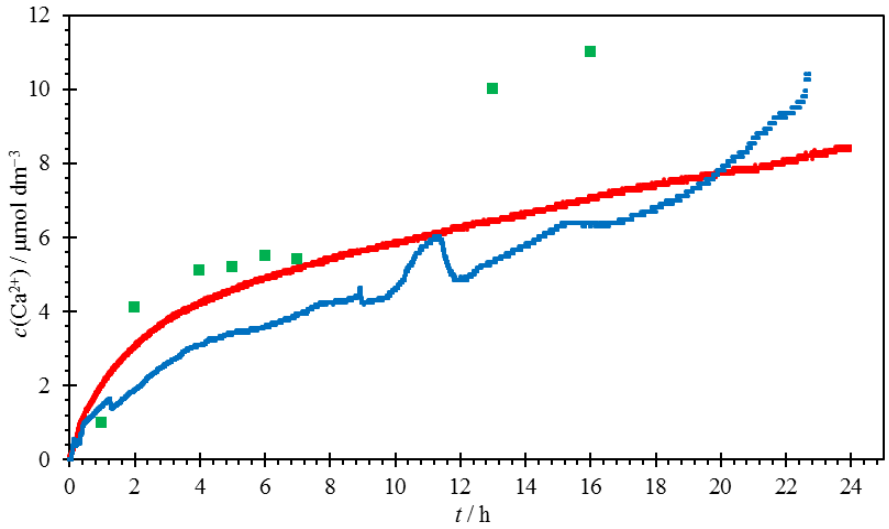
pri čemu je k koeficijent brzine kemijske reakcije, v_P je stehiometrijski koeficijent produkta, a $c_{P,0}$ je početna koncentracija F^- iona u otopini. Linearnom regresijom (slika 4.25.) su dobivene jednadžbe pravaca koje najbolje opisuju ovisnost koncentracije F^- iona o vremenu tijekom otapanja (111) plohe fluorita. Za mjerenje provedeno uz miješanje reakcijske smjese određeni nagib pravca je veći (kv_P = 0,0929 μmol dm^{-3} s^{-1}), od nagiba pravca određenog za mjerenje provedeno bez miješanja reakcijske smjese (kv_P = 0,0672 μmol dm^{-3} s^{-1}). Ovakav rezultat je očekivan jer se miješanjem reakcijske smjese pospješuje „otkidanje“ iona s površine fluorita te se ubrzava difuzija H^+ iona prema površini fluorita i difuzija produkata od površine fluorita. Pretpostavlja se da je migracija iona u otopini sporija i manje usmjerena kada se reakcijska smjesa ne miješa što se i očituje iz pripadajućih koeficijenata korelacija sa slike 4.25. Za slučaj kada se reakcijska smjesa miješala tijekom mjerenja pravac određen linearnom regresijom gotovo savršeno opisuje dobivene podatke (R^2 = 0,9997). Dok u drugome slučaju, kada reakcijska smjesa nije miješana tijekom mjerenja, određeni pravac lošije opisuje dobivene podatke (R^2 = 0,9872). Sa slike 4.25. može se opaziti da su odsječci pravaca bliski nuli, ali nisu nula. To bi značilo da je npr. koncentracija F^- iona u otopini prije mjerenja provedenog uz miješanje reakcijske smjese bila približno 1×10^{-7} mol dm^{-3}, no vjerojatno je to greška mjerenja proizašla iz slabe pouzdanosti fluoridne ISE pri tako niskim koncentracijama.

4.3.3. Vremenska ovisnost koncentracije Ca^{2+} iona za otapanje fluorita

Praćena je elektromotivnost članka sačinjenog od kalcijeve ISE i kombinirane elektrode tijekom otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese magnetskom miješalicom i bez miješanja reakcijske smjese kao što je opisano u poglavlju 3.5.4.

Izmjerena elektromotivnost članka je preračunata u p[Ca] vrijednosti preko jednadžbi baždarnih pravaca (slika 4.23. i slika 4.24.), a zatim su p[Ca] vrijednosti preračunate u koncentracije Ca^{2+} iona u otopini na temelju izraza (4.5.). Dobivene vremenske ovisnosti koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita za slučaj kada je reakcijska

smjesa miješana magnetskom miješalicom i kada nije miješana su prikazane na slici 4.26. Za usporedbu dobivenih rezultata s literaturno poznatim rezultatima na slici 4.26. prikazani su prilagođeni rezultati J. D. Millera i njegovih suradnika[18] koji prikazuju koncentraciju Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita određenu atomskom emisijskom spektrometrijom.

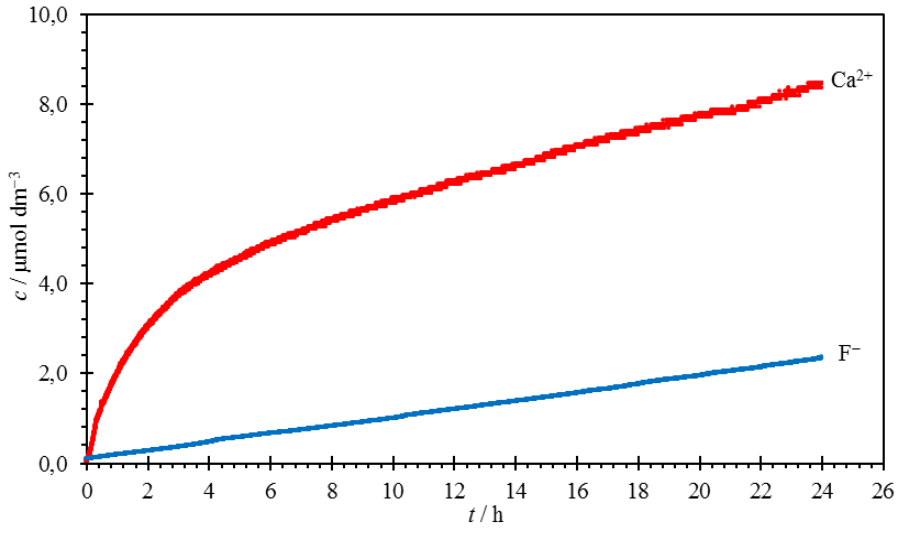


Slika 4.26. Vremenska ovisnost koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita određena uz miješanje reakcijske smjese brzinom od približno 600 okretaja u minuti (crvene točke) i bez miješanja reakcijske smjese (plave točke) u atmosferi argona pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,3 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Zelenim kvadratićima je označena koncentracija Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese pri pH = 5,5 koju su odredili J. D. Miller i njegovi suradnici atomskom emisijskom spektrometrijom.[18]

Iz priloženih rezultata kinetičkog istraživanja znanstvene grupe J. D. Millera (slika 4.26.) uviđa se dobro preklapanje literaturno poznate i u ovome radu određene vremenske ovisnosti koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita. Slaganje rezultata je posebice vidljivo u početnih 7 sati otapanja (111) plohe fluorita. Ovime je potvrđeno da je praćenje koncentracije Ca^{2+} iona tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita *in situ* kalcijevom ISE gotovo jednako pouzdana metoda kao praćenje koncentracije Ca^{2+} iona tijekom 16 sati otapanja (111) plohe fluorita *ex situ* atomskom emisijskom spektrometrijom. Manja odstupanja određene vremenske ovisnosti koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita i one dobivene od strane znanstvene grupe J. D. Millera pripisuju se različitim eksperimentalnim uvjetima u kojima su izvedena ova dva eksperimenta. J. D. Miller i njegovi suradnici su svoje mjerenje napravili pri pH ≈ 5,5 i uz miješanje reakcijske smjese nepoznatom brzinom, dok je mjerenje u sklopu ovog diplomskog rada učinjeno uz miješanje

reakcijske smjese brzinom od približno 600 okretaja u minuti u atmosferi argona pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,3 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Nakon 24 sata otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese koncentracija Ca^{2+} iona iznosila je približno 8 μmol dm^{-3} što je znatno manje od ravnotežne koncentracije Ca^{2+} iona (220 μmol dm^{-3}) izračunate *Visual MINTEQ*-om[84] pri eksperimentalnim uvjetima u kojima su napravljena kinetička mjerenja. Iz navedenog se može zaključiti da je otapanje (111) plohe fluorita izrazito spori proces za koji su potrebni dani ili čak tjedni da se uspostavi ravnotežno stanje. Unatoč izraženim odstupanjima izmjerenih vrijednosti koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita bez miješanja (slika 4.26.) zaključuje se da Ca^{2+} ioni brže nastaju ako se reakcijska smjesa miješa, nego ako se ne miješa. Ovakav rezultat je očekivan jer se miješanjem reakcijske smjese pospješuje „otkidanje“ Ca^{2+} iona s površine fluorita, ali se i ubrzava difuzija H^+ iona prema površini fluorita i difuzija produkata od površine fluorita.

Uspoređene su dobivene vremenske ovisnosti koncentracija Ca^{2+} i F^- iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese brzinom od približno 600 okretaja u minuti (slika 4.27.). Zanimljivo je da se iz te usporedbe uviđa nestehiometrijski omjer koncentracija Ca^{2+} i F^- iona u otopini tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita. Također u bilo kojem trenutku tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita koncentracija Ca^{2+} iona u otopini je veća od koncentracije F^- iona u otopini što je neočekivano.



Slika 4.27. Vremenske ovisnosti koncentracije Ca^{2+} iona (crvene točke) i F^- iona (plave točke) tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita određene uz miješanje reakcijske smjese brzinom od približno 600 okretaja u minuti u atmosferi argona pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,3 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl.

Do iste spoznaje nestehiometrijskog omjera koncentracija Ca^{2+} i F^- iona u otopini tijekom otapanja fluorita došli su R. Zhang i njegovi suradnici kinetičkim mjerenjima provedenim s koloidnim česticama fluorita.[65] Kao moguće objašnjenje veće koncentracije Ca^{2+} iona od koncentracije F^- iona u otopini tijekom otapanja fluorita znanstvena grupa R. Zhanga je predložila supstitucijsku kemijsku reakciju na površini fluorita

$$\equiv CaF_2 + 2H^+(aq) \rightleftharpoons \equiv H_2F_2 + Ca^{2+}(aq) \tag{4.7.}$$

Ova jednostavna kemijska reakcija predstavlja supstituciju Ca^{2+} iona sadržanog u površinskim skupinama fluorita s dva H^+ iona iz otopine. Pretpostavlja se da je zbog te kemijske reakcije koncentracija Ca^{2+} iona u otopini veća od koncentracije F^- iona u otopini tijekom otapanja fluorita.

Promotri li se krivulja vremenske ovisnosti koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese (slika 4.27.) može se zaključiti da se brzina nastajanja Ca^{2+} iona uslijed otapanja (111) plohe fluorita smanjuje kako se povećava koncentracija nastalih Ca^{2+} iona u vremenu. Ovakav tip kemijske reakcije odgovara autoinhibiciji, kemijskoj reakciji u kojoj sam produkt kemijske reakcije inhibira svoj nastanak. R. Zhang i njegovi suradnici su predložili empirijsku jednadžbu kojom su opisali vremensku promjenu koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja koloidnih čestica fluorita (r) u vodenoj otopini klorovodične kiseline

$$r = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Ca}}}{\mathrm{d}t} = \frac{A}{V}k\left[\frac{(a_{\mathrm{H}})^2}{a_{\mathrm{Ca}}}\right]^{\alpha} \tag{4.8.}$$

pri čemu je A ukupna površina koloidnih čestica, V je volumen otopine, k je koeficijent brzine otapanja fluorita, a_{H} i a_{Ca} su relativni aktiviteti H^+ i Ca^{2+} iona, a α je kinetički parametar koji ovisi o temperaturi, pH otopine i specifičnoj površini koloidnih čestica. Pri eksperimentalnim uvjetima sličnim onima pri kojima je određena vremenska ovisnosti koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese (pri 25 °C, pH ≈ 5 i specifičnoj površini čestica 0,67 $m^2\ g^{-1}$) α iznosi 1,15.[65] Ako pretpostavimo da su relativni aktiviteti H^+ i Ca^{2+} iona u jednadžbi (4.8.) jednaki njihovim množinskim koncentracijama (c_{H} i c_{Ca}) onda jednadžba (4.8.) poprima sljedeći oblik za α = 1,15

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Ca}}}{\mathrm{d}t} = \frac{A}{V}k\left[\frac{(c_{\mathrm{H}})^2}{c_{\mathrm{Ca}}}\right]^{1,15} \tag{4.9.}$$

Sređivanjem jednadžbe (4.9.) i integriranjem dobiva se izraz za vremensku ovisnost koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja fluorita pri konstantnom pH

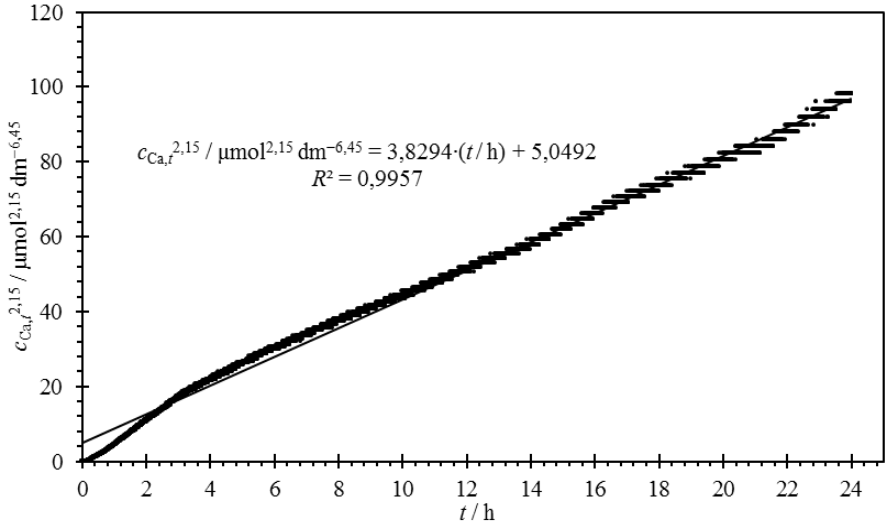
$$\int_{c_{\mathrm{Ca},0}}^{c_{\mathrm{Ca},t}} c_{\mathrm{Ca}}^{1,15}\,\mathrm{d}c_{\mathrm{Ca}} = \frac{A}{V}\,k c_{\mathrm{H}}^{2,30} \int_{0}^{t} \mathrm{d}t$$

$$\frac{1}{2{,}15} c_{\mathrm{Ca,t}}^{2,15} - \frac{1}{2{,}15} c_{\mathrm{Ca},0}^{2,15} = \frac{A}{V}\,k c_{\mathrm{H}}^{2,30} \cdot t \qquad (4.10.)$$

pri čemu je $c_{\mathrm{Ca},t}$ koncentracija Ca^{2+} iona u otopini u nekom trenutku t, a $c_{\mathrm{Ca},0}$ je početna koncentracija Ca^{2+} iona u otopini. Dodatnim sređivanjem jednadžbe (4.10.) dobije se izraz iz kojeg je vidljivo da $c_{\mathrm{Ca},t}$ na eksponent 2,15 linearno ovisi o vremenu (t)

$$c_{\mathrm{Ca,t}}^{2,15} = 2{,}15 \frac{A}{V}\,k c_{\mathrm{H}}^{2,30} \cdot t + c_{\mathrm{Ca},0}^{2,15} \qquad (4.11.)$$

Linearnom regresijom vremenske ovisnosti koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita uz miješanje reakcijske smjese (slika 4.28.) prema izrazu (4.11.) dobiven je zadovoljavajući koeficijent korelacije (R^2 = 0,9957). Manje odstupanje dobivenog pravca koji opisuje podatke primjećuje se u prvih 3 sata otapanja (111) plohe fluorita. Pretpostavlja se da je razlog tome nedovoljna pouzdanost baždarenja kalcijeve ISE pri tako niskim koncentracijama Ca^{2+} iona u otopini (poglavlje 4.3.1.). Budući da se dobiveni podaci prilagođeni izrazu (4.11.) vrlo dobro slažu potvrđeno je autoinhibicijsko djelovanje Ca^{2+} iona na otapanje (111) plohe fluorita. Sa slike 4.28. može se opaziti da je odsječak pravca blizak nuli, ali nije nula. To bi značilo da je npr. koncentracija Ca^{2+} iona u otopini prije mjerenja bila približno 2×10^{-6} mol dm^{-3}, no sa slike 4.28. je vidljivo da je na početku mjerenja određena koncentracija Ca^{2+} iona u otopini iznosila manje od 1×10^{-7} mol dm^{-3}.



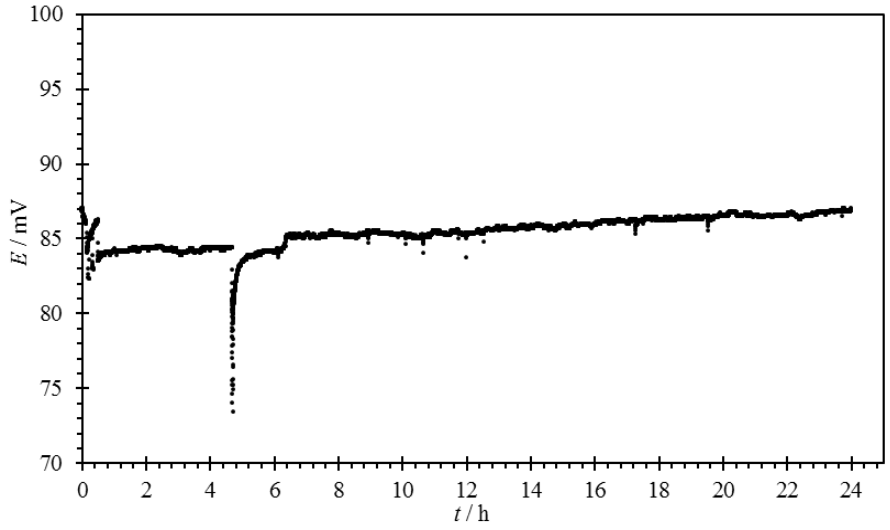
Slika 4.28. Vremenska ovisnosti koncentracije Ca^{2+} iona tijekom otapanja (111) plohe fluorita određena uz miješanje reakcijske smjese brzinom od približno 600 okretaja u minuti u atmosferi argona pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,3 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl.

Iako se dobiveni rezultati (slika 4.25. i slika 4.28.) vrlo dobro slažu s empirijskom jednadžbom (4.8.) nedovoljno je kinetičkih mjerenja učinjeno u okviru ovog diplomskog rada da bi se mogao predložiti mehanizam otapanja (111) plohe fluorita. Stoga su u planu daljnja kinetička mjerenja kojima bi se detaljnije proučio utjecaj različitih čimbenika na brzinu otapanja (111) plohe fluorita i predložio mehanizam otapanja (111) plohe fluorita.

4.3.4. Vremenska ovisnost površinskog potencijala fluorita tijekom otapanja

Ispitan je utjecaj otapanja (111) plohe fluorita na površinski potencijal međupovršine (111) fluorit/vodena otopina elektrolita prema naputku danom u poglavlju 3.5.5.

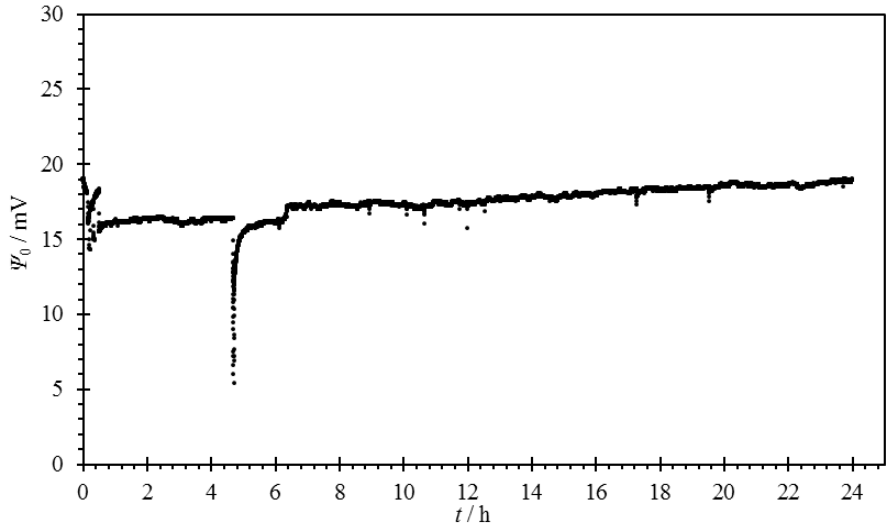
Mjerenjem elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita (slika 4.29.) opažen je kontinuirani rast elektromotivnosti. Tijekom mjerenja stabilnost signala je u par navrata narušena s iznenadnim smanjenjem ili povećanjem elektromotivnosti članka što se pripisuje električnim izbojima na SCrE i električnim šumovima.



Slika 4.29. Vremenska ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoritne SCrE i kombinirane elektrode tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita. Mjerenje je provedeno bez miješanja reakcijske smjese u atmosferi argona pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,1 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl.

Da bi se mogla prikazati vremenska ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita tijekom otapanja (111) plohe fluorita potrebno je definirati početnu točku mjerenja. Prema slici 4.6. procijenjeno je da površinski potencijal (111) plohe fluorita pri 25 °C, pH ≈ 5,0 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} iznosi 19 mV. Upravo je to stanje odabrano za početnu točku mjerenja pa su

sve točke sa slike 4.29. umanjene za određenu vrijednost analogno izrazu (2.47.). Kao rezultat ovog postupka dobivena je vremenska ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita tijekom otapanja (111) plohe fluorita (slika 4.30.). Tijekom otapanja (111) plohe fluorita površinski potencijal (111) plohe fluorita se sporo i kontinuirano povećava. Nakon otprilike 24 sata otapanja površinski potencijal (111) plohe fluorita se povećao za približno 3,5 mV.

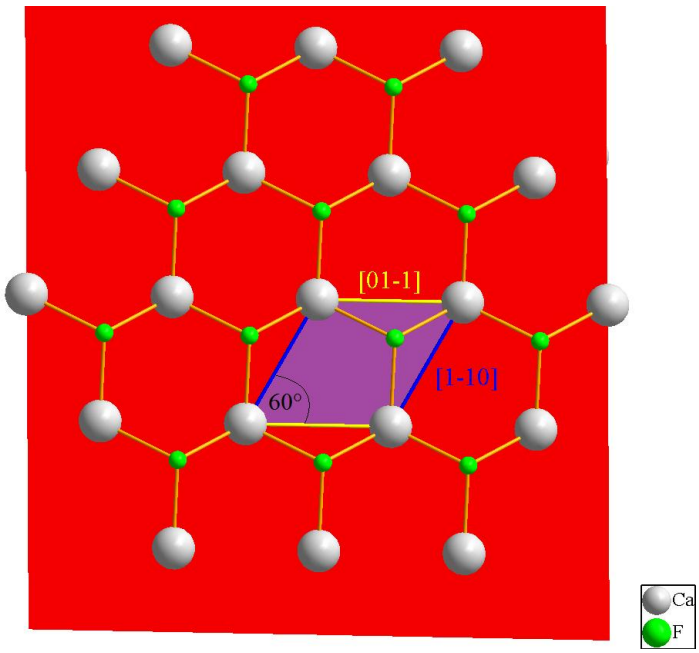


Slika 4.30. Vremenska ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita. Mjerenje je provedeno bez miješanja reakcijske smjese u atmosferi argona pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,1 i $I_c \approx 1\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl.

Iako je povećanje površinskog potencijala (111) plohe fluorita uslijed otapanja (111) plohe fluorita objektivno malo vrijedi razmotriti razloge zašto bi do njega došlo. U poglavlju 4.1.2. utvrđeno je da su H^+ ioni potencijal odredbeni ioni fluorita, no sa slike 4.6. vidljivo je da je u pH području od 4,5 do 5,5 površinski potencijal (111) plohe fluorita gotovo stalan. Uostalom tijekom mjerenja kojim je ispitan utjecaj otapanja (111) plohe fluorita na površinski potencijal (111) plohe fluorita pH se povećao za samo jednu desetinu pH jedinice, s 4,9 na 5,0. Otapanjem fluorita u vodenoj otopini nastaju F^- i Ca^{2+} ioni. Za razliku od F^- iona, kao što se pokazalo u poglavlju 4.1.5., Ca^{2+} ioni su potencijal odredbeni ioni fluorita kao što je utvrđeno u poglavlju 4.1.4. Stoga se pretpostavlja da je razlog povećanja površinskog potencijala (111) plohe fluorita uslijed otapanja fluorita vezanje sve većeg broja Ca^{2+} iona na površinske skupine fluorita kako se njihova koncentracija otapanjem fluorita povećava.

4.4. Model površinskih reakcija za međupovršinu fluorita

Na temelju dobivenih rezultata razvijen je model električnog međupovršinskog sloja i model površinskih reakcija za međupovršinu (111) plohe fluorita u vodenoj otopini NaCl uz dvije temeljne hipoteze. Otapanje (111) plohe fluorita je znatno sporiji proces od postizanja ravnoteže na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita pa se može zanemariti prilikom razmatranja modela površinskih reakcija. Iako se otapanjem (111) plohe fluorita formiraju i druge kristalografske plohe na površini fluorita, (111) ploha fluorita je kinetički najstabilnija[69] pa će se ona najsporije otapati i zaostajati će na površini fluorita tijekom otapanja. Tako će statistički (111) ploha biti najzastupljenija kristalografska ploha na površini fluorita tijekom otapanja. Stoga se prilikom razmatranja modela površinskih reakcija pretpostavlja da je površina fluorita savršeno ravna (111) ploha fluorita. Na atomskoj razini strukture (111) plohe fluorita (slika 4.31.) opaža se heksagonski raspored Ca^{2+} iona.



Slika 4.31. Pogled odozgo na crveno označenu (111) plohu fluorita s žuto naznačenim [01−1] smjerom i plavo naznačenim [1−10] smjerom između susjednih Ca^{2+} iona. Slika je napravljena prema kristalografskim podacima[1] u računalnom programu *Diamond Demonstration Version 3.1f*.[68]

Udaljenost između susjednih Ca^{2+} iona u [01−1] smjeru je 3,8630 Å, a udaljenost u [1−10] smjeru, koji se nalazi pod 60° u odnosu na [01−1] smjer, je također 3,8630 Å čime se može opisati paralelogram površine 12,923 $Å^2$ (ljubičasti paralelogram na slici 4.31.). Fluoridni ion je smješten blizu središta tog paralelograma, ali iznad njega i taj se motiv proteže duž [01−1]

smjera. Dva Ca^{2+} iona na vrhovima tog paralelograma sudjeluje u njegovom formiranju s jednom trećinom svog volumena dok druga dva Ca^{2+} iona sudjeluju s jednom šestinom pa je omjer kalcijevih i fluoridnih površinskih skupina na (111) plohi fluorita 1 : 1. Iz poznatog broja iona na površini koju omeđuje taj paralelogram preko Avogardove konstante dolazi se do množine površinskih skupina koje se nalaze na površini tog paralelograma, a time i do površinskih koncentracija kalcijevih i fluoridnih površinskih skupina koje su jednake i iznose $\Gamma_{\mathrm{uk,Ca}} = \Gamma_{\mathrm{uk,F}} = 12{,}85\ \mu\mathrm{mol\ m^{-2}}$.

Izloži li se (111) ploha fluorita vodenoj otopini NaCl za pretpostaviti je da će se Ca^{2+} ioni na površini fluorita potpuno hidrolizirati. Time nastaje površinska skupina $\equiv CaOH^{nv-1}$, čije je postojanje dokazano pri visokom pH vibracijskom spektroskopijom generiranom zbrojem frekvencija (VSFS),[85] prema jednadžbi kemijske reakcije

$$\equiv Ca^{nv} + H_2O(l) \rightarrow \equiv CaOH^{nv-1} + H^+(aq) \qquad (4.12.)$$

pri čemu je n broj veza (n = 1), a v valencija veze između Ca^{2+} iona i terminalnog kisikova atoma, tj. kisikova atoma hidroksidne skupine. Prema Paulingu se valencija veze metalni ion-kisik definira kao omjer nabojnog broja metalnog iona i njegovog koordinacijskog broja (KB).[86] Budući da je nabojni broj kalcijeva iona +2, a svaki ion Ca^{2+} je okružen s osam iona F^- (KB = 8) valencija veze između Ca^{2+} iona i terminalnog kisikova atoma stoga je prema Paulingu 1/4 pa je kemijska formula kalcijeve površinske skupine $\equiv CaOH^{-3/4}$. Prema 2-pK modelu površinskih reakcija[5,21,23,31,32,36] ravnoteža na kalcijevoj površinskoj skupini može se prikazati protonacijom i deprotonacijom amfoterne površinske skupine $\equiv CaOH^{-3/4}$

$$\equiv CaOH^{-3/4} + H^+(aq) \rightleftharpoons \equiv CaOH_2{}^{+1/4} \qquad K_P^o \qquad (4.13.)$$

$$\equiv CaOH^{-3/4} \rightleftharpoons \equiv CaO^{-7/4} + H^+(aq) \qquad K_D^o \qquad (4.14.)$$

Sve forme kalcijeve površinske skupine ($\equiv CaO^{-7/4}$, $\equiv CaOH^{-3/4}$ i $\equiv CaOH_2{}^{+1/4}$) nalaze se na površinskom potencijalu Ψ_0 pa je termodinamička konstanta ravnoteže protonacije amfoternih površinskih skupina $\equiv CaOH^{-3/4}$ jednaka

$$K_P^o = \frac{\gamma(\equiv CaOH_2{}^{+1/4}) \cdot \dfrac{\Gamma(\equiv CaOH_2{}^{+1/4})}{\Gamma^\ominus}}{\gamma(\equiv CaOH^{-3/4}) \cdot \dfrac{\Gamma(\equiv CaOH^{-3/4})}{\Gamma^\ominus} \cdot a(H^+)} = \frac{\exp\left[\dfrac{\Psi_0 F}{4RT}\right] \cdot \Gamma(\equiv CaOH_2{}^{+1/4})}{\exp\left[-\dfrac{3\Psi_0 F}{4RT}\right] \cdot \Gamma(\equiv CaOH^{-3/4}) \cdot a(H^+)}$$

$$K_P^o = \exp\left(\frac{\Psi_0 F}{RT}\right) \cdot \frac{\Gamma(\equiv CaOH_2{}^{+1/4})}{\Gamma(\equiv CaOH^{-3/4}) \cdot a(H^+)} \qquad (4.15.)$$

a deprotonacije amfoternih površinskih skupina $\equiv CaOH^{-3/4}$

$$K_D^o = \frac{\gamma(\equiv CaO^{-7/4}) \cdot \frac{\Gamma(\equiv CaO^{-7/4})}{\Gamma^\ominus} \cdot a(H^+)}{\gamma(\equiv CaOH^{-3/4}) \cdot \frac{\Gamma(\equiv CaOH^{-3/4})}{\Gamma^\ominus}} = \frac{\exp\left[-\frac{7\Psi_0 F}{4RT}\right] \cdot \Gamma(\equiv CaO^{-7/4}) \cdot a(H^+)}{\exp\left[-\frac{3\Psi_0 F}{4RT}\right] \cdot \Gamma(\equiv CaOH^{-3/4})}$$

$$K_D^o = \exp\left(-\frac{\Psi_0 F}{RT}\right) \cdot \frac{\Gamma(\equiv CaO^{-7/4}) \cdot a(H^+)}{\Gamma(\equiv CaOH^{-3/4})} \qquad (4.16.)$$

Iz jednadžbi (4.15.) i (4.16.) može se izvesti ovisnost površinskog potencijala Ψ_0 o pH otopine

$$\Psi_0 = \frac{RT\ln 10}{2F} \cdot \log\frac{K_P^o}{K_D^o} - \frac{RT\ln 10}{2F} \cdot \log\left[\frac{\Gamma(\equiv CaOH_2^{+1/4})}{\Gamma(\equiv CaO^{-7/4})}\right] - \frac{RT\ln 10}{F} \cdot pH \qquad (4.17.)$$

Suma prvog i trećeg člana ove jednadžbe prikazuje Nernstov potencijal, dok drugi član jednadžbe prikazuje odstupanje od Nernstovog potencijala. Omjer površinskih koncentracija $\equiv CaOH_2^{+1/4}$ i $\equiv CaO^{-7/4}$ u pravilu smanjuje nagib funkcije ovisnosti površinskog potencijala Ψ_0 o pH sustava. U slučaju kada su površinske koncentracije $\equiv CaOH_2^{+1/4}$ i $\equiv CaO^{-7/4}$ približno jednake, drugi član jednadžbe (4.17.) teži k nuli pa nema odstupanja od Nernstovog potencijala i sustav se ponaša u skladu s Nernstovom jednadžbom. Vibracijskom spektroskopijom na međupovršini fluorit/vodena otopina elektrolita[85] nije potvrđeno postojanje protonirane fluoridne površinske skupine ($\equiv Ca_3FH^{+3/4}$) pa se pretpostavlja da površinski potencijal (111) plohe fluorita ovisi o pH otopine prema jednadžbi (4.17.).

Na β-plohu EIL-a fluorita mogu se vezati protuioni čime nastaju međupovršinski ionski parovi. U ovom konkretnom slučaju pretpostavljeno je da se na β-plohu asociraju Na^+ i Cl^- ioni, ali i F^- ioni za koje je utvrđeno da nisu potencijal odredbeni ioni fluorita. Asocijacija Na^+, Cl^- i F^- iona na kalcijeve površinske skupine (111) plohe fluorita opisana je sljedećim jednadžbama kemijskih reakcija

$$\equiv CaO^{-7/4} + Na^+(aq) \rightleftharpoons \equiv CaO^{-7/4} \cdot Na^+ \qquad (4.18.)$$

$$\equiv CaOH^{-3/4} + Na^+(aq) \rightleftharpoons \equiv CaOH_2^{-3/4} \cdot Na^+ \qquad (4.19.)$$

$$\equiv CaOH_2^{+1/4} + Cl^-(aq) \rightleftharpoons \equiv CaOH_2^{+1/4} \cdot Cl^- \qquad (4.20.)$$

$$\equiv CaOH_2^{+1/4} + F^-(aq) \rightleftharpoons \equiv CaOH_2^{+1/4} \cdot F^- \qquad (4.21.)$$

Asocirani protuioni na suprotno nabijene površinske skupine tvore međupovršinske ionske parove koji se mogu promatrati kao orijentirani dipoli kojima se nabijeni krajevi nalaze na

različitim potencijalima. Tako se kalcijeve površinske skupine (111) plohe fluorita nalaze na površinskom potencijalu Ψ_0, a centri protuiona nalaze se na potencijalu Ψ_β pa se koeficijenti aktiviteta nastalih orijentiranih međupovršinskih ionskih parova računaju prema jednadžbi (2.34.). Odgovarajuće termodinamičke konstante ravnoteže asocijacije Na^+, Cl^- i F^- iona na kalcijeve površinske skupine (111) plohe fluorita dane jednadžbama kemijskih reakcija (4.18.), (4.19.), (4.20.) i (4.21.) glase

$$K^{\circ}_{\mathrm{Ca,Na1}} = \exp\left(\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right)\cdot\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{CaO^{-7/4}}\cdot \mathrm{Na^+})}{\Gamma(\equiv \mathrm{CaO^{-7/4}})\cdot a(\mathrm{Na^+})} \tag{4.22.}$$

$$K^{\circ}_{\mathrm{Ca,Na2}} = \exp\left(\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right)\cdot\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH^{-3/4}}\cdot \mathrm{Na^+})}{\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH^{-3/4}})\cdot a(\mathrm{Na^+})} \tag{4.23.}$$

$$K^{\circ}_{\mathrm{Ca,Cl}} = \exp\left(-\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right)\cdot\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}}\cdot \mathrm{Cl^-})}{\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}})\cdot a(\mathrm{Cl^-})} \tag{4.24.}$$

$$K^{\circ}_{\mathrm{Ca,F}} = \exp\left(-\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right)\cdot\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}}\cdot \mathrm{F^-})}{\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}})\cdot a(\mathrm{F^-})} \tag{4.25.}$$

Navedene jednadžbe termodinamičkih konstanti ravnoteža utječu na površinske koncentracije pojedinih kalcijevih površinskih skupina, a time indirektno utječu i na površinski potencijal (111) plohe fluorita.

Ukupna površinska koncentracija aktivnih kalcijevih površinskih skupina (111) plohe fluorita jednaka je sumi površinskih koncentracija svih kalcijevih površinskih skupina

$$\begin{aligned}\Gamma_{\mathrm{uk,Ca}} &= \Gamma(\equiv \mathrm{CaO^{-7/4}}) + \Gamma(\equiv \mathrm{CaO^{-7/4}}\cdot \mathrm{Na^+}) + \Gamma(\equiv \mathrm{CaOH^{-3/4}}) + \Gamma(\equiv \mathrm{CaOH^{-3/4}}\cdot \mathrm{Na^+})\\ &\quad + \Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}}) + \Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}}\cdot \mathrm{Cl^-}) + \Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}}\cdot \mathrm{F^-})\\ &= 12{,}85\,\mu\mathrm{mol\ m^{-2}}\end{aligned} \tag{4.26.}$$

Površinske gustoće naboja kalcijevih površinskih skupina na 0-plohi i β-plohi mogu se izraziti preko površinskih koncentracija aktivnih kalcijevih površinskih skupina. Prema tome izraz za površinsku gustoću naboja na 0-plohi definiran je jednadžbom

$$\sigma_{0,\mathrm{Ca}} = F\cdot\left\{\begin{aligned}&-\frac{7}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{CaO^{-7/4}}) - \frac{7}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{CaO^{-7/4}}\cdot \mathrm{Na^+}) - \frac{3}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH^{-3/4}})\\ &-\frac{3}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH^{-3/4}}\cdot \mathrm{Na^+}) + \frac{1}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}}) + \frac{1}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}}\cdot \mathrm{Cl^-})\\ &+\frac{1}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2^{+1/4}}\cdot \mathrm{F^-})\end{aligned}\right\} \tag{4.27.}$$

Izraz za površinsku gustoću naboja na β-plohi glasi

$$\sigma_{\beta,\mathrm{Ca}} = F \cdot \left\{ \begin{matrix} \Gamma(\equiv \mathrm{CaO}^{-7/4} \cdot \mathrm{Na}^{+}) + \Gamma(\equiv \mathrm{CaOH}^{-3/4} \cdot \mathrm{Na}^{+}) - (\equiv \mathrm{CaOH_2}^{+1/4} \cdot \mathrm{Cl}^{-}) \\ - \Gamma(\equiv \mathrm{CaOH_2}^{+1/4} \cdot \mathrm{F}^{-}) \end{matrix} \right\} \qquad (4.28.)$$

Izrazima od jednadžbe (4.12.) do jednadžbe (4.28.) predložene su površinske reakcije na (111) plohi fluorita u vodenoj otopini NaCl pri različitim pH otopine.

Na (111) plohi fluorita terminalni F^- ioni povezani su s tri Ca^{2+} iona tvoreći krnju piramidu s F^- ionom na vrhu, a Ca^{2+} ionima u vrhovima baze (slika 4.31.). Prema Paulingu[86] valencija veze između Ca^{2+} iona i F^- iona je 1/4 pa je na (111) plohi fluorita prisutna $\equiv Ca_3F^{-1/4}$ skupina. Kako bi se rastumačio utjecaj Ca^{2+} iona na površinski potencijal (111) plohe fluorita predložena je površinska reakcija na fluoridnoj površinskoj skupini

$$\equiv Ca_3F^{-1/4} + Ca^{2+}(aq) \rightleftharpoons \equiv Ca_3FCa^{+7/4} \qquad K_F^{o} \qquad (4.29.)$$

Pretpostavljeno je da se obje forme fluoridne površinske skupine ($\equiv Ca_3F^{-1/4}$ i $\equiv Ca_3FCa^{+7/4}$) nalaze na površinskom potencijalu Ψ_0 pa je termodinamička konstanta ravnoteže adsorpcije Ca^{2+} iona iz otopine na fluoridnu površinsku skupinu $\equiv Ca_3F^{-1/4}$

$$K_F^{o} = \frac{\gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa}^{+7/4}) \cdot \dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa}^{+7/4})}{\Gamma^{\ominus}}}{\gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F}^{-1/4}) \cdot \dfrac{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F}^{-1/4})}{\Gamma^{\ominus}} \cdot a(\mathrm{Ca}^{2+})} = \frac{\exp\left[\dfrac{7\Psi_0 F}{4RT}\right] \cdot \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa}^{+7/4})}{\exp\left[-\dfrac{\Psi_0 F}{4RT}\right] \cdot \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F}^{-1/4}) \cdot a(\mathrm{Ca}^{2+})}$$

$$K_F^{o} = \exp\left(\frac{2\Psi_0 F}{RT}\right) \cdot \frac{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa}^{+7/4})}{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F}^{-1/4}) \cdot a(\mathrm{Ca}^{2+})} \qquad (4.30.)$$

Ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o relativnom aktivitetu Ca^{2+} iona, odnosno o pCa, može se izvesti iz jednadžbe (4.30.)

$$\Psi_0 = \frac{RT\ln 10}{2F} \cdot \log K_F^{o} + \frac{RT\ln 10}{2F} \cdot \log\left[\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F}^{-1/4})}{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa}^{+7/4})}\right] - \frac{RT\ln 10}{2F} \cdot \mathrm{pCa} \qquad (4.31.)$$

pri čemu je pCa negativni logaritam relativnog aktiviteta Ca^{2+} iona

$$\mathrm{pCa} = -\log a(\mathrm{Ca}^{2+}) \qquad (4.32.)$$

Zbroj prvog i trećeg člana jednadžbe (4.31.) je Nernstov potencijal, dok drugi član te jednadžbe prikazuje odstupanje od Nernstovog potencijala. Dodatkom Ca^{2+} iona u otopinu elektrolita dolazi do njihove adsorpcije na fluoridne površinske skupine $\equiv Ca_3F^{-1/4}$ pri čemu

dolazi do povećanja površinske koncentracije $\Gamma(\equiv Ca_3FCa^{+7/4})$, a time i do smanjenja površinske koncentracije $\Gamma(\equiv Ca_3F^{-1/4})$. Omjer površinskih koncentracija fluoridnih skupina je manji od jedan, tj. vrijedi

$$\left[\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F^{-1/4}})}{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}})}\right] < 1$$

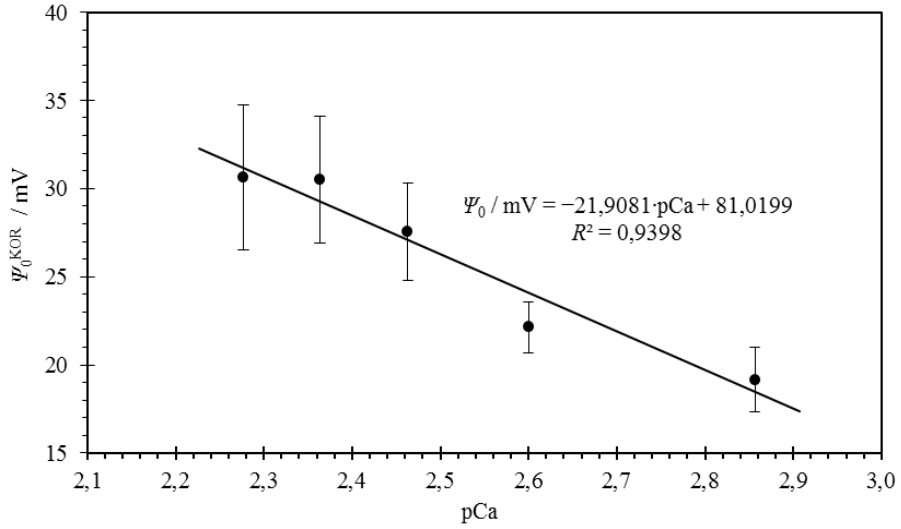
što znači da je logaritam tog izraza negativan i to direktno utječe na nagib funkcije prikazane jednadžbom (4.31.), koji je tada niži od Nernstovog nagiba.

U pCa području od 2,3 do 2,9 površinski potencijal (111) plohe fluorita je približno linearna funkcija pCa (slika 4.32.) pa se u izraz (4.31.) može uvesti koeficijent odstupanja od Nernstove jednadžbe α

$$\Psi_0 = -\alpha \cdot \frac{RT\ \ln 10}{2F} \cdot \mathrm{pCa} + \frac{RT\ \ln 10}{2F} \cdot \log K_{\mathrm{F}}^{\mathrm{o}} \qquad (4.33.)$$

Kombinacijom jednadžbi (4.31.) i (4.33.) može se izraziti koeficijent odstupanja od Nernstove jednadžbe α

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\mathrm{pCa}} \log\left[\frac{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F^{-1/4}})}{\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}})}\right] \qquad (4.34.)$$



Slika 4.32. Ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita, korigiranog za utjecaj ionske jakosti, o negativnom logaritmu relativnog aktiviteta Ca^{2+} iona u otopini NaCl (1×10^{-3} mol dm^{-3}) pri pH = 5,0 ± 0,1 i 25 °C (podaci sa slike 4.13.). Prikazani pravac je dobiven linearnom regresijskom analizom.

Koeficijent α, prikazan jednadžbom (4.34.), u pravilu može poprimiti vrijednosti od nula do jedan ovisno o omjeru nabijenih fluoridnih površinskih skupina i o pCa području u kojem se sustav nalazi. Pri 25 °C idealan Nernstov nagib (α =1) prema jednadžbi (4.33.) iznosi

$$-\frac{RT\ln 10}{2F} = -\frac{8{,}3145\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \cdot 298{,}15\,\mathrm{K} \cdot \ln 10}{2 \cdot 96485{,}34\,\mathrm{C\,mol^{-1}}} = -29{,}58\,\mathrm{mV} \qquad (4.35.)$$

Dijeljenjem nagiba pravca dobivenog linearnom regresijskom analizom (slika 4.32.) s idealnim Nernstovim nagibom izračunatim u izrazu (4.35.) određen je koeficijent α u iznosu od 0,74. To znači da je za (111) plohu fluorita odstupanje od Nernstovog potencijala u pCa području od 2,3 do 2,9 približno 26 %. U istraženom pCa području nazivnik drugog člana jednadžbe (4.34.) je pozitivan (1/pCa > 0), a budući da je određeni α manji od jedan to znači da brojnik drugog člana jednadžbe (4.34.) mora biti pozitivan. Jedini način da se taj uvjet ostvari je da u istraženom pCa području površinska koncentracija $\equiv Ca_3F^{-1/4}$ bude nešto veća od površinske koncentracije $\equiv Ca_3FCa^{+7/4}$. Iako je u istraženom pCa području više negativno nabijenih fluoridnih površinskih skupina ($\equiv Ca_3F^{-1/4}$) u obzir treba uzeti i pozitivno nabijene kalcijeve površinske skupine $\equiv CaOH_2^{+1/4}$ koje su dominantne na površini fluorita pri pH ≈ 5 pa je sumarno površinski potencijal (111) plohe fluorita pozitivan.

Prema Sternovom modelu EIL-a (slika 2.3.) pretpostavljeno je da se na β-plohu uz fluoridne površinske skupine (111) plohe fluorita asociraju Na^+, Cl^- i F^- ioni, a njihova asocijacija je opisana jednadžbama kemijskih reakcija

$$\equiv Ca_3F^{-1/4} + Na^+(aq) \rightleftharpoons \equiv Ca_3F^{-1/4} \cdot Na^+ \qquad (4.36.)$$

$$\equiv Ca_3FCa^{+7/4} + Cl^-(aq) \rightleftharpoons \equiv Ca_3FCa^{+7/4} \cdot Cl^- \qquad (4.37.)$$

$$\equiv Ca_3FCa^{+7/4} + F^-(aq) \rightleftharpoons \equiv Ca_3FCa^{+7/4} \cdot F^- \qquad (4.38.)$$

Kako je relativni aktivitet površinskih skupina definiran umnoškom koeficijenta aktiviteta i relativnog sadržaja potrebno je definirati potencijale kojima su izložene površinske vrste. Tako je definirano da su fluoridne površinske skupine (111) plohe fluorita izložene površinskom potencijalu Ψ_0, a centri protuiona da su izloženi potencijalu Ψ_β pa odgovarajuće termodinamičke konstante ravnoteže asocijacije Na^+, Cl^- i F^- iona glase

$$K^{\circ}_{F,Na} = \exp\left(\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right) \cdot \frac{\Gamma(\equiv Ca_3F^{-1/4} \cdot Na^+)}{\Gamma(\equiv Ca_3F^{-1/4}) \cdot a(Na^+)} \qquad (4.39.)$$

$$K^{\circ}_{F,Cl} = \exp\left(-\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right) \cdot \frac{\Gamma(\equiv Ca_3FCa^{+7/4} \cdot Cl^-)}{\Gamma(\equiv Ca_3FCa^{+7/4}) \cdot a(Cl^-)} \qquad (4.40.)$$

$$K^{\circ}_{F,F} = \exp\left(-\frac{\Psi_\beta F}{RT}\right) \cdot \frac{\Gamma(\equiv Ca_3FCa^{+7/4} \cdot F^-)}{\Gamma(\equiv Ca_3FCa^{+7/4}) \cdot a(F^-)} \qquad (4.41.)$$

Navedene jednadžbe termodinamičkih konstanti ravnoteža utječu na površinske koncentracije fluoridnih površinskih skupina, a time neposredno utječu i na površinski potencijal (111) plohe fluorita dan jednadžbom (4.31.).

Ukupna površinska koncentracija aktivnih fluoridnih površinskih skupina (111) plohe fluorita jednaka je sumi površinskih koncentracija svih fluoridnih površinskih skupina

$$\Gamma_{\mathrm{uk,F}} = \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F^{-1/4}}) + \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F^{-1/4}} \cdot \mathrm{Na^+}) + \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}}) + \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}} \cdot \mathrm{Cl^-}) + \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}} \cdot \mathrm{F^-}) = 12{,}85\,\mu\mathrm{mol\,m^{-2}} \tag{4.42.}$$

Površinske gustoće naboja fluoridnih površinskih skupina na 0-plohi i β-plohi mogu se izraziti preko površinskih koncentracija aktivnih fluoridnih površinskih skupina. Prema tome izraz za površinsku gustoću naboja na 0-plohi definiran je jednadžbom

$$\sigma_{0,\mathrm{F}} = F \cdot \left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F^{-1/4}}) - \frac{1}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F^{-1/4}} \cdot \mathrm{Na^+}) + \frac{7}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}}) \\ +\frac{7}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}} \cdot \mathrm{Cl^-}) + \frac{7}{4}\Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}} \cdot \mathrm{F^-}) \end{array} \right\} \tag{4.43.}$$

Izraz za površinsku gustoću naboja na β-plohi glasi

$$\sigma_{\beta,\mathrm{F}} = F \cdot \left\{ \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3F^{-1/4}} \cdot \mathrm{Na^+}) - (\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}} \cdot \mathrm{Cl^-}) - \Gamma(\equiv \mathrm{Ca_3FCa^{+7/4}} \cdot \mathrm{F^-}) \right\} \tag{4.44.}$$

Setom izraza od jednadžbe (4.29.) do jednadžbe (4.44.) predloženo je ponašanje fluoridnih površinskih skupina (111) plohe fluorita u vodenoj otopini NaCl pri različitim relativnim aktivitetima Ca^{2+} iona u otopini.

U ovom poglavlju predložen je model površinskih reakcija za međupovršinu (111) fluorit/vodena otopina NaCl koji se temelji na postojanju kalcijevih i fluoridnih površinskih skupina na idealnoj (111) plohi fluorita. Modelom je pretpostavljeno da kalcijeve i fluoridne površinske skupine djeluju nezavisno jedna o drugoj. Tako su kalcijeve površinske skupine odgovorne za ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pH, a fluoridne površinske skupine su odgovorne za ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pCa. Prema Sternovom modelu EIL-a (slika 2.3.) predloženo je da se na kalcijeve i fluoridne površinske skupine asociraju Na^+, Cl^- i F^- ioni za koje je mjerenjima ustanovljeno da nisu potencijal odredbeni ioni fluorita.

§ 5. ZAKLJUČAK

Za svrhu određivanja površinskog potencijala (111) kristalografske plohe fluorita konstruirane su dvije fluoritne monokristalne elektrode novog dizajna čime se izbjegao rad s potencijalno opasnom elementarnom živom. Izrađenim monokristalnim elektrodama dokazana je stabilnost odziva te ponovljivost mjerenja. Kako bi se ispitala ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pH sustava, ionskoj jakosti otopine, koncentraciji Ca^{2+} i F^- iona načinjen je niz mjerenja elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoritne monokristalne elektrode i kombinirane elektrode pri različitim eksperimentalnim uvjetima.

Mjerenja su pokazala da su H^+, OH^- i Ca^{2+} ioni potencijal odredbeni ioni fluorita. Unatoč tome što su F^- ioni sadržani u kristalnoj rešetci fluorita mjerenjima je ustanovljeno da oni nisu potencijal odredbeni ioni za (111) plohu fluorita. Ovakav zaključak je pomalo iznenađujući i implicira da se F^- ioni ne adsorbiraju direktno na površinu fluorita (na 0-plohu), već da se asociraju uz površinu na β-plohi i/ili da se nalaze u difuznom sloju električnog međupovršinskog sloja. Pretpostavlja se da je razlog tome izražena hidratiziranost F^- iona u otopini i iznimno uređena struktura molekula vode na površini fluorita za što su zaslužne jake vodikove veze. Energetski je nepovoljno da F^- ioni sa svojom čvrsto vezanom solvatacijskom sferom prodru kroz uređeni hidratizirani sloj na površini fluorita i da se vežu na površinske skupine fluorita.[82,83]

Mjerenjima u kiselom pH području opaženo je da se povećanjem ionske jakosti otopine kontrolirane s NaCl površinski potencijal (111) plohe fluorita smanjuje. Da bi se objasnio ovakav utjecaj ionske jakosti potrebno je razmotriti što se događa s Na^+ i Cl^- ionima u električnom međupovršinskom sloju. Predloženo je da su Na^+ i Cl^- ioni smješteni na β-plohi i u difuznom sloju međupovršine fluorit/otopina elektrolita. Asocijacijom Na^+ i Cl^- iona dio površinskih skupina na (111) plohi fluorita bit će neaktivan za vezanje potencijal odredbenih iona. To znači da će se povećanjem ionske jakosti, tj. koncentracije Na^+ i Cl^- iona u otopini sve više zasjenjivati naboj na površini fluorita i površinski potencijal će se smanjivati.

Zbog činjenice da je fluorit slabo topljiv u vodi topografskim mjerenjima mikroskopom atomskih sila (AFM-om) na površinama nekorištenog monokristala fluorita i monokristala fluorita korištenog u mjerenjima površinskog potencijala istražio se utjecaj otapanja (111) plohe fluorita na morfologiju njezine površine. Iz rezultata AFM mjerenja ustanovilo se da proces otapanja monokristala fluorita značajno utječe na morfologiju površine fluorita.

Nadalje, iz AFM mjerenja se zaključuje da je proces otapanja (111) plohe fluorita dinamičan, ali postepen i nije jednoličan pa se slojevi monokristala ne odjeljuju jedan za drugim s površine, već se okomito na površinu formiraju duboke brazde.

Istražena je kinetika otapanja (111) plohe fluorita praćenjem koncentracije Ca^{2+} i F^- iona u otopini tijekom 24 sata otapanja (111) plohe fluorita *in situ* mjerenjima s fluoridnom i kalcijevom ionski selektivnom elektrodom. Iz kinetičkih mjerenja se može zaključiti da je otapanje (111) plohe fluorita izrazito spori proces za koji su potrebni dani ili čak tjedni da se uspostavi kemijska ravnotežna između monokristala fluorita i vodene otopine elektrolita. Kinetička mjerenja su pokazala da je brzina otapanja (111) plohe fluorita neovisna o koncentraciji F^- iona u otopini, no i da se brzina otapanja smanjuje kako se povećava koncentracija Ca^{2+} iona uslijed otapanja (111) plohe fluorita. Ovakav tip kemijske reakcije odgovara autoinhibiciji, kemijskoj reakciji u kojoj sam produkt kemijske reakcije inhibira svoj nastanak.

Jedan od značaja ovog diplomskog rada je u tome što je po prvi puta ciljano istraženo ponašanje monokristalne elektrode pri eksperimentalnim uvjetima u kojima dolazi do otapanja u svrhu razvoja nove metode kojom bi se omogućilo praćenje otapanja kristala pomoću monokristalnih elektroda. Utvrđeno je da se tijekom otapanja monokristala fluorita površinski potencijal (111) plohe fluorita sporo i kontinuirano povećava. Pretpostavlja se da je razlog tome adsorpcija sve većeg broja Ca^{2+} iona na površinske skupine fluorita kako se njihova koncentracija otapanjem fluorita povećava.

Na temelju rezultata navedenih eksperimentalnih mjerenja predložen je model površinskih reakcija za međupovršinu (111) fluorit/vodena otopina NaCl koji se temelji na postojanju kalcijevih i fluoridnih površinskih skupina na idealnoj (111) plohi fluorita. Modelom je pretpostavljeno da kalcijeve i fluoridne površinske skupine djeluju nezavisno jedna o drugoj. Tako su kalcijeve površinske skupine odgovorne za ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pH, a fluoridne površinske skupine su odgovorne za ovisnost površinskog potencijala (111) plohe fluorita o pCa. Prema Sternovom modelu električnog međupovršinskog sloja predloženo je da se na β-plohu asociraju Na^+, Cl^- i F^- ioni koji se nalaze i u difuznom sloju.

Rezultati ovog diplomskog rada doprinose fundamentalnom razumijevanju površinskih svojstava električnog međupovršinskog sloja i površinskih reakcija na međupovršini (111) fluorit/vodena otopina elektrolita.

§ 6. POPIS LITERATURE

1. S. Speziale, T. S. Duffy, Single-crystal elastic constants of fluorite (CaF_2) to 9.3 GPa, *Phys. Chem. Miner.* **29** (2002) 465–472.
2. M. J. Janicki, J. Drzymala, P. B. Kowalczuk, Structure and surface energy of both fluorite halves after cleaving along selected crystallographic planes, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **52** (2016) 451–458.
3. http://struna.ihjj.hr/naziv/flotacija/3797/#naziv (datum pristupa: 30.7.2017.)
4. L. Wu, W. Forsling, Surface Complexation of calcium minerals in aqueous solution III. Ion exchange and acid-base properties of hydrous fluorite surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* **174** (1995) 178–184.
5. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, E. Chibowski, Electrostatic potentials at solid/liquid interfaces, *Croat. Chem. Acta* **83** (2010) 357–370.
6. N. Kallay, T. Preočanin, T. Ivšić, Determination of surface potentials from the electrode potentials of a single-crystal electrode, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 21–27.
7. P. Zarzycki, T. Preočanin, Point of zero potential of single-crystal electrode/inert electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.* **370** (2012) 139–143.
8. T. Preočanin, N. Kallay, Evaluation of surface potential from single crystal electrode potential, *Adsorption* **19** (2013) 259–267.
9. P. Šutalo, *Električna karakterizacija monokristalnih elektroda*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 23–24.
10. A. Uçar, H. Özdağ, Mechanism of collector adsorption in fluorite flotation, *Trans. Instn. Min. Metall. (Sec. C: Mineral Process. Extr. Metall.)* **111** (2002) 100–105.
11. N. Kallay, Z. Dojnović, A. Čop, Surface potential at the hematite-water interface, *J. Colloid Interface Sci.* **286** (2005) 610–614.
12. T. Preočanin, A. Čop, N. Kallay, Surface potential of hematite in aqueous electrolyte solution: Hysteresis and equilibration at the interface, *J. Colloid Interface Sci.* **299** (2006) 772–776.
13. N. Kallay, T. Preočanin, Measurement of the surface potential of individual crystal planes of hematite, *J. Colloid Interface Sci.* **318** (2008) 290–295.
14. T. Preočanin, N. Kallay, Effect of electrolyte on surface potential of haematite in aqueous electrolyte solutions, *Surf. Eng.* **24** (2008) 253–258.

15. T. Preočanin, A. Selmani, D. Mazur, N. Kallay, The effect of electrolytes on the surface potential at the rutile/aqueous interface, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 5412–5415.
16. D. Namjesnik, S. Mutka, D. Iveković, A. Gajović, M. Willinger, T. Preočanin, Application of the surface potential data to elucidate interfacial equilibrium at ceria/aqueous electrolyte interface, *Adsorption* **22** (2016) 825–837.
17. J. D. Miller, J. B. Hiskey, Electrokinetic behavior of fluorite as influenced by surface carbonation, *J. Colloid Interface Sci.* **41** (1972) 567–573.
18. J. D. Miller, K. Fa, J. V. Calara, V. K. Paruchuri, The surface charge of fluorite in the absence of surface carbonation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **238** (2004) 91–97.
19. A. Garand, A. Mucci, The solubility of fluorite as a function of ionic strength and solution composition at 25 °C and 1 atm total pressure, *Mar. Chem.* **91** (2004) 27–35.
20. D. E. Yates, S. Levine, T. W. Healy, Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **70** (1974) 1807–1818.
21. N. Kallay, D. Kovačević, S. Žalac, Thermodynamics of the solid/liquid interface - its application to adsorption and colloid stability, u J. Lützenkirchen (ur.), *Surface Complexation Modelling*, Vol. 11, Elsevier, Amsterdam, 2006, str. 133–170.
22. H. Helmholtz, Studien über electrische grenzschichten, *Ann. Phys.* **243** (1879) 337–382.
23. T. Klačić, *Termodinamika površinskih reakcija*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 23–24.
24. N. Kallay, *Koloidna i međupovršinska kemija*, skripta za internu upotrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek PMF-a, Zagreb, 2007, str. 29–42.
25. P. C. Hiemenez, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1997, str. 499–533.
26. M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.* **9** (1910) 457–468.
27. D. L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philos. Mag.* **25** (1913) 475–481.
28. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Eastbourne, 1992, str. 174–209.
29. http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=8370 (datum pristupa: 4.4.2017.)
30. O. Stern, Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **30** (1924) 508–516.

31. N. Kallay, S. Žalac, Charged surfaces and interfacial ions, *J. Colloid Interface Sci.* **230** (2000) 1–11.
32. N. Kallay, D. Kovačević, A. Čop, Interpretation of interfacial equilibria on the basis of adsorption and electrokinetic data, u N. Kallay (ur.), *Interfacial Dynamics*, Marcel Dekker Inc., New York, 2000, str. 249–271.
33. D. Kovačević, T. Preočanin, S. Žalac, A. Čop, Equilibria in the electrical interfacial layer revisited, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 287–301.
34. A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 194–224.
35. http://struna.ihjj.hr/naziv/specificna-adsorpcija/5741/#naziv (datum pristupa: 14.8.2017.)
36. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lützenkirchen, M. Villalobos, Thermodynamics of the reactions at solid/liquid interfaces, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 1–10.
37. N. Kallay, T. Preočanin, S. Žalac, Standard states and activity coefficients of interfacial species, *Langmuir* **20** (2004) 2986–2988.
38. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, S. Žalac, G. Horvat, J. Požar, *Praktikum fizikalne kemije 2*, skripta za internu upotrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek PMF-a, Zagreb, 2009.
39. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija*, rukopis u pripremi, 2013.
40. T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, G. H. Bolt, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach, *J. Colloid Interface Sci.* **133** (1989) 91–104.
41. T. Hiemstra, J. C. M. De Wit, W. H. Van Riemsdijk, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach, *J. Colloid Interface Sci.* **133** (1989) 105–117.
42. N. Kallay, T. Preočanin, F. Šupljika, Measurement of surface potential at silver chloride aqueous interface with single-crystal electrode, *J. Colloid Interface Sci.* **327** (2008) 384–387.
43. T. Preočanin, F. Šupljika, N. Kallay, Evaluation of interfacial equilibrium constants from surface potential data: Silver chloride aqueous interface, *J. Colloid Interface Sci.* **337** (2009) 501–507.

44. T. Preočanin, F. Šupljika, N. Kallay, Charging of silver bromide aqueous interface: Evaluation of interfacial equilibrium constants from surface potential data, *J. Colloid Interface Sci.* **346** (2010) 222–225.
45. F. Šupljika, *Adsorpcija iona na srebrove halogenide u vodenim otopinama elektrolita*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012
46. T. Preočanin, M. Tuksar, N. Kallay, Mechanism of charging of the pyrite/aqueous interface as deduced from the surface potential measurements, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 5797–5801.
47. E. Kinoshita, F. Ingman, G. Edwall, S. Glab, An examination of the palladium/palladium oxide system and its utility for pH-sensing electrodes, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 29–38.
48. M. J. Avena, O. R. Cámara, C. P. De Pauli, Open circuit potential measurements with Ti/TiO_2 electrodes, *Colloids Surf.* **69** (1993) 217–228.
49. N. Kallay, D. Čakara, Reversible charging of the ice-water interface, *J. Colloid Interface Sci.* **232** (2000) 81–85.
50. N. Kallay, A. Čop, E. Chibowski, L. Holysz, Reversible charging of the ice-water interface, *J. Colloid Interface Sci.* **259** (2003) 89–96.
51. P. Gründler, *Chemical sensors*, Springer, Heidelberg, 2007.
52. T. S. Light, C. C. Cappuccino, Determination of fluoride in toothpaste using an ion-selective electrode, *J. Chem. Educ.* **52** (1975) 247–250.
53. http://struna.ihjj.hr/naziv/ionski-selektivna-elektroda/3591/ (datum pristupa: 1.4.2017.)
54. M. S. Frant, J. W. Ross Jr., Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, *Science* **154** (1966) 1553–1555.
55. B. R. Eggins, Chemical sensors and biosensors, u D. J. Ando (ur.), *Analytical techniques in the sciences*, John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
56. https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/11_Electrochemical_Methods/11.2%3A_Potentiometric_Methods (datum pristupa: 20.4.2017.)
57. http://faculty.virginia.edu/analyticalchemistry/Potentiometry%20&%20fluoride/Potientiometry%20&%20Fluoridation.html (datum pristupa: 20.4.2017.)
58. *Fluoride ion selective electrode - User guide*, Thermo Fisher Scientific Inc., Chelmsford, 2011.

59. P. Anker, E. Wieland, D. Ammann, R. E. Dohner, R. Asper, W. Simon, Neutral carrier based ion-selective electrode for the determination of total calcium in blood serum, *Anal. Chem.* **53** (1981) 1970–1974.
60. http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Bulletin/1/ca_calcium.pdf (datum pristupa: 24.9.2017.)
61. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
62. B. Nölting, *Methods in modern biophysics*, Springer, Berlin, 2006, str. 121–132.
63. https://pharm.virginia.edu/facilities/atomic-force-microscope-afm/ (datum pristupa: 24.9.2017.)
64. R. R. L. De Oliveira, D. A. C. Albuquerque, T. G. S. Cruz, F. M. Yamaji, F. L. Leite, Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: Basic principles and applications, u V. Bellitto (ur.), *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, InTech., Peking, 2012, str. 147–174.
65. R. Zhang, S. Hu, X. Zhang, Experimental study of dissolution rates of fluorite in HCl-H_2O solutions, *Aquat. Geochem.* **12** (2006) 123–159.
66. J. Cama, L. Zhang, J. M. Soler, G. De Giudici, R. S. Arvidson, A. Lüttge, Fluorite dissolution at acidic pH: In situ AFM and ex situ VSI experiments and Monte Carlo simulations, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74** (2010) 4298–4311.
67. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, I. dio, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 295–296.
68. K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization (User Manual)*, Crystal Impact, Bonn, 2006.
69. J. R. A. Godinho, S. Piazolo, L. Z. Evins, Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF_2, *Geochim. Cosmochim. Acta* **86** (2012) 392–403.
70. P. Maldonado, J. R. A. Godinho, L. Z. Evins, P. M. Oppeneer, Ab initio prediction of surface stability of fluorite materials and experimental verification, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 6639–6650.
71. J. R. A. Godinho, C. V. Putnis, S. Piazolo, Direct observations of the dissolution of fluorite surfaces with different orientations, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 69–77.
72. http://www.surfacenet.de/cmp-systems.html (datum pristupa: 30.9.2017.)
73. https://www.nanosurf.com/en/?content=040230 (datum pristupa: 14.02.2016.)

74. I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* **78** 013705 (2007) 1–8.
75. X. Zhang, *Surface chemistry aspects of fluorite and bastnaesite flotation systems*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Utahu, 2014, str. 41–87.
76. T. Preočanin, D. Namjesnik, T. Klačić, P. Šutalo, The effects on the response of metal oxide and fluorite single crystal electrodes and the equilibration process in the interfacial region, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 333–344.
77. K. L. Cheng, Counterion triple layer in solid/solution interface: Stirring and temperature effects on pH measurements, *J. Colloid Interface Sci.* **239** (2001) 385–390.
78. K. L. Cheng, D. Zhu, On calibration of pH meters, *Sensors* **5** (2005) 209–219.
79. Z. Galbács, H. Van Langenhove, G. Galbács, The effect of sonication on glass electrodes, *Talanta* **66** (2005) 809–812.
80. K. A. Becraft, G. L. Richmond, In situ vibrational spectroscopic studies of the CaF_2/H_2O interface, *Langmuir* **17** (2001) 7721–7724.
81. S. Assemi, J. Nalaskowski, J. D. Miller, W. P. Johnson, Isoelectric point of fluorite by direct force measurements using atomic force microscopy, *Langmuir* **22** (2006) 1403–1405.
82. Y. Hu, Y. Lu, S. Veeramasuneni, J. D. Miller, Electrokinetic behavior of fluoride salts as explained from water structure considerations, *J. Colloid Interface Sci.* **190** (1997) 224–231.
83. A. J. Hopkins, S. Schrödle, G. L. Richmond, Specific ion effects of salt solutions at the CaF_2/water interface, *Langmuir* **26** (2010) 10784–10790.
84. J. P. Gustafsson, *Visual MINTEQ 3.1 user guide*, KTH, Stockholm, 2015, 3–73.
85. R. Khatib, E. H. G. Backus, M. Bonn, M. Perez-Haro, M. Gaigeot, M. Sulpizi, Water orientation and hydrogen-bond structure at the fluorite/water interface, *Sci. Rep.* **6** (2016) 1–10. https://www.nature.com/articles/srep24287 (datum pristupa: 14.10.2017.)
86. L. Pauling, The principles determining the structure of complex ionic crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 1010–1026.

§ 7. POPIS I OBJAŠNJENJA KORIŠTENIH KRATICA

AFM	eng. *atomic force microscope* (mikroskop atomskih sila)
BSM	eng. *basic Stern model* (Sternov model)
EIL	eng. *electrical interfacial layer* (električni međupovršinski sloj)
eln	točka elektroneutralnosti
ETH 1001	(4*R*,5*R*)-*N*,*N*'-bis[11-(etoksikarbonil)undecil]-*N*,*N*',4,5-tetrametil-3,6-dioksaoktandiamid
GM-EIL	eng. *general model of electrical interfacial layer* (opći model električnog međupovršinskog sloja)
iep	eng. *isoelectric point* (izoelektrična točka)
ISE	eng. *ion-selective electrode* (ionski selektivna elektroda)
KB	koordinacijski broj
MUSIC	eng. *multisite complexation model*
OFF	trenutak kada je isključena magnetska miješalica
ON	trenutak kada je uključena magnetska miješalica
PDI	eng. *potential determing ion* (potencijal odredbeni ion)
pzc	eng. *point of zero charge* (točka nul-naboja)
pzp	eng. *point of zero potential* (točka površinskog nul-potencijala)
SCM	eng. *surface complexation model* (model površinskih reakcija)
SCrE	eng. *single-crystal electrode* (monokristalna elektroda)
SCrE 1	fluoritna monokristalna elektroda korištena za određivanje površinskog potencijala (111) plohe fluorita
SCrE 2	fluoritna monokristalna elektroda korištena u kinetičkim mjerenjima
TLM	eng. *triple layer model* (model električnog dvosloja)
VSFS	eng. *vibrational sum frequency spectroscopy* (vibracijska spektroskopija generirana zbrojem frekvencija)
XPS	eng. *X-ray photoelectron spectroscopy* (fotoelektronska spektroskopija X-zrakama)
3D	trodimenzionalno

§ 8. PRILOZI

8.1. Dodatak

Tablica D1. Ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od fluoridne ISE i kombinirane elektrode o negativnom logaritmu koncentracije F^- iona u otopini pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,1 i ionskoj jakosti 1×10^{-3} mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Mjerenje elektromotivnosti je napravljeno uz miješanje reakcijske smjese magnetskom miješalicom brzinom od približno 600 okretaja u minuti (E_{mix}) i bez miješanja reakcijske smjese (E).

$c\,(F^-)$ / μmol dm^{-3}	p[F]	E_{mix} / mV	E / mV
0,10	7,00	332,5	328,7
0,50	6,30	306,8	305,3
1,00	6,00	291,5	290,6
5,00	5,30	252,7	251,8
10,00	5,00	235,2	234,2

Tablica D2. Ovisnost elektromotivnosti članka sačinjenog od kalcijeve ISE i kombinirane elektrode o negativnom logaritmu koncentracije Ca^{2+} iona u otopini pri 25 °C, pH = 5,0 ± 0,1 i ionskoj jakosti 1×10^{-3} mol dm^{-3} koja je održavana stalnom pomoću NaCl. Mjerenje elektromotivnosti je napravljeno uz miješanje reakcijske smjese magnetskom miješalicom brzinom od približno 600 okretaja u minuti (E_{mix}) i bez miješanja reakcijske smjese (E).

$c\,(Ca^{2+})$ / μmol dm^{-3}	p[Ca]	E_{mix} / mV	E / mV
0,10	7,00	74,4	86,2
0,50	6,30	80,2	88,2
1,00	6,00	84,5	90,1
5,00	5,30	99,2	99,6
10,00	5,00	107,3	105,5

8.2. Životopis

Osobni podaci



Ime i prezime:	Tin Klačić
Datum rođenja:	23. srpnja 1993.
Mjesto rođenja:	Zagreb
Trenutni e-mail:	tin.klacic@gmail.com

Obrazovanje

2000. – 2008.	Osnovna škola „Antun Augustinčić”, Zaprešić
2008. – 2012.	V. gimnazija, informatičko-matematički smjer, Zagreb
2012. – 2015.	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
7. rujna 2015.	polaganje završnog rada naziva „Termodinamika površinskih reakcija“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Tajane Preočanin
28.3. – 27.5. 2016.	međunarodna studentska razmjena Erasmus+ stručna praksa, *Institute for Nuclear Waste Disposal*, Karlsruhe, Njemačka
2015. – danas	Diplomski studij kemije, istraživački smjer, odabrane grane: fizikalna i organska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2012.	priznanje za osvojeno 2. mjesto na državnom natjecanju iz kemije
2016.	Rektorova nagrada za individualni znanstveni rad naziva „Dimerizacija derivata dinitrozobenzena na površini zlata“
2016.	nagrada Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu za znanstveni rad

Članstva

2013. – danas	Hrvatsko kemijsko društvo

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2012.	Tjedan mladih za znanost
2012. – 2013.	pripreme učenika Osnovne škole „Antun Augustinčić“ za natjecanja iz kemije
2013.	Smotra istraživačkih radova učenika Međimurja
2012. – 2013.	predavanja u okviru Sekcije za izobrazbu Hrvatskoga kemijskog društva
2014. – 2016.	pripreme učenika V. gimnazije za natjecanja iz kemije
2015.	Otvoreni dan Instituta za fiziku
2015. – 2017.	pripreme učenika za *European Union Science Olympiad* (EUSO) i *International Junior Science Olympiad* (IJSO)
2016. – 2017.	Kemijsko-inženjerske radionice Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa

Stipendije

2012. – 2013.	državna stipendija za izvrsne studente
2013. – 2014.	stipendija Saveza za energetiku Hrvatske
2016. – 2017.	stipendija Grada Zaprešića

Popis znanstvenih radova

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

1. M. Đaković, T. Portada, T. Klačić, N-(4-Methylbenzyl)-3-nitroaniline, *Acta Crystallographica., Sect. E: Struct. Rep. Online* **E68** (2012) o1967
2. T. Preočanin, D. Namjesnik, T. Klačić, P. Šutalo, The effects on the response of metal oxide and fluorite single crystal electrodes and the equilibration process in the interfacial region, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 333–344.

Ostali radovi u drugim časopisima:

1. T. Portada, T. Klačić, Polarimetar kao nastavno pomagalo, *Kem. Ind.* **65** (2016) 289–294.

Sažeci u zbornicima skupova

1. T. Klačić, T. Portada, M. Žgela, M. Štetić, *Ovisnost brzine hidrolize saharoze o koncentraciji klorovodične kiseline*, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, 2013, Zbornik radova str. 265.
2. T. Klačić, D. Vušak, M. F. Horvat, J. Radanović, *Ovisnost temperature zraka o koncentraciji ugljikovog(IV) oksida*, 1. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2014, Zbornik radova str. 26.
3. T. Klačić, I. Biljan, M. Kralj, *Dimerizacija derivata dinitrozobenzena na površini zlata*, 3. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2016, Zbornik radova str. 45.
4. I. Biljan, T. Klačić, M. Kralj, H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds as building blocks for new supramolecular assemblies*, 28th International Course and Conference on the Interfaces among Mathematics, Chemistry and Computer Sciences, Dubrovnik, 2016, Zbornik radova str. 10.
5. T. Klačić, F. Heberling, J. Lützenkirchen, I. Delač Marion, D. Namjesnik, T. Preočanin, *Površinski potencijal kalcita u vodenom mediju*, XXV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017, Zbornik radova str. 118.