

Primjena ionsko-selektivnih membrana na bazi $\text{BaSO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=(2:1:2), (1:1:2)$ za određivanje barijevih i sulfatnih iona

Vukadin, Jela

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:758328>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIMJENA IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI
BaSO₄:Ag₂S:PTFE=(2:1:2), (1:1:2) ZA ODREĐIVANJE BARIJEVIH I
SULFATNIH IONA

ZAVRŠNI RAD

JELA VUKADIN

Matični broj: 740

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

PRIMJENA IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI
BaSO₄:Ag₂S:PTFE=(2:1:2), (1:1:2) ZA ODREĐIVANJE BARIJEVIH I
SULFATNIH IONA

ZAVRŠNI RAD

JELA VUKADIN

Matični broj: 740

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY CHEMISTRY

USE OF ION-SELECTIVE MEMBRANES BASED ON
BaSO₄:Ag₂S:PTFE = (2: 1: 2), (1: 1: 2) TO DETERMINE THE BARIUM
AND SULPHATE IONS

BACHELOR THESIS

JELA VUKADIN

Parent number: 740

Split, September 2016.

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Prediplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr.sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Josipa Ercegović, laborant

**PRIMJENA IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI $\text{BaSO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}=(2:1:2)$, $(1:1:2)$ ZA
ODREĐIVANJE BARIJEVIH I SULFATNIH IONA**

Jela Vukadin, 740

Sažetak: Napravljeno je testiranje sulfatne ionsko-selektivne elektrode na sulfatne i barijeve ione.

Potenciometrijska metoda je korištena u ovom radu zbog svoje jednostavnosti i niske cijene. Selektivnost metode je povećana promjenom reakcijskih uvjeta kao što je pH otopine uzorka.

Najprije se ispituje odziv sulfatne ionsko-selektivne elektrode na Ba^{2+} katione pri pH 7,00 a potom i SO_4^{2-} ione. Nakon dobivenih rezultata izracunate su srednje vrijednosti izmjerenih potencijala kako bi se dobile granice dokazivanja i granice određivanja za Ba^{2+} i SO_4^{2-} ione.

Ključne riječi: potenciometrija, membranske elektrode, barijev sulfat, ion-selektivne elektrode

Rad sadrži: 45 stranica, 25 slika, 12 tablica, 0 priloga i 9 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član
3. doc. dr. sc. Ante Prkić - član-mentor

Datum obrane: (15. rujna 2016.)

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Chemistry

Scientific area: nature science

Scientific field: chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4

Mentor: PhD Ante Prkić

Technical assistance: laboratory assistant Josipa Ercegović

USE OF ION-SELECTIVE MEMBRANES BASED ON BaSO_4 : Ag_2S : PTFE = (2: 1: 2), (1: 1: 2) TO DETERMINE THE BARIUM AND SULPHATE IONS

j

Jela Vukadin, 740

Abstract: Created the test sulfuric ion-selective electrodes to sulphate and barium ions. Potentiometric method was used in this study because of its simplicity and low cost. The selectivity of the method is increased by changing the reaction conditions such as the pH of the sample solution. First, examine the response of sulfuric ion-selective electrodes to Ba^{2+} cations at pH 7.00 and then SO_4^{2-} ions. Once the results are calculated as the mean value of the measured potential to obtain the limit of detection and determination limit of Ba^{2+} and SO_4^{2-} ions.

Keywords: potentiometry, membrane electrode, barium sulfate, ion-selective electrodes

Thesis contains: 45pages, 25 figures, 12 tables, 0 supplements, 9 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Josipa Giljanović - PhD, assistant prof. chair person

2. Vesna Sokol - PhD, associate prof. member

3. Ante Prkić – PhD, full prof. supervisor

Defence date: (September 15th 2016.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 33).

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko- tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ante Prkića, u razdoblju od travnja do rujna 2016. godine.

Zahvala

Srdačno se zahvaljujem mentoru doc. dr. sc Anti Prkiću na stručnoj pomoći i savjetima

Zadatak završnog rada

Testiranje membrana za ionsko-selektivne elektrode na barijeve i sulfatne ione te utvrđivanje moguće praktične primjene pri $\text{pH} = 7$.

SAŽETAK

Napravljeno je testiranje sulfatne ionsko-selektivne elektrode na sulfatne i barijeve ione.

Potenciometrijska metoda je korištena u ovom radu zbog svoje jednostavnosti i niske cijene. Selektivnost metode je povećana promjenom reakcijskih uvjeta kao što je pH otopine uzorka.

Najprije se ispituje odziv sulfatne ionsko-selektivne elektrode na Ba^{2+} katione pri pH 7,00 a potom i SO_4^{2-} ione. Nakon dobivenih rezultata izracunate su srednje vrijednosti izmjerenih potencijala kako bi se dobile granice dokazivanja i granice određivanja za Ba^{2+} i SO_4^{2-} ione.

SUMMARY

Created the test sulfuric ion-selective electrodes to sulphate and barium ions. Potentiometric method was used in this study because of its simplicity and low cost.

The selectivity of the method is increased by changing the reaction conditions such as the of the sample solution.

First, examine the response of sulfuric ion-selective electrodes to Ba^{2+} cations at pH 7.00 and then SO_4^{2-} ions. Once the results are calculated as the mean value of the measured potential to obtain the limit of detection and determination limit of Ba^{2+} and SO_4^{2-} ions.

SADRŽAJ

| | | |
|--------|--|-----|
| 1 | Opći dio | 2 |
| 1.1 | Potencimetrija..... | 3 |
| 1.1.1 | Referentne elektrode | 4 |
| 1.1.2 | Standardna vodikova elektroda | 5 |
| 1.1.3 | Kalomelova elektroda | 6 |
| 1.1.4 | Elektroda srebro/ srebrov klorid..... | 7 |
| 1.1.5 | Elektrolitni most..... | 8 |
| 1.1.6 | Potencimetrijski senzori | 8 |
| 1.1.7 | Kontaktni potencijal | 9 |
| 1.1.8 | Indikatorske elektrode | 9 |
| 1.1.9 | Metalne (kovinske) elektrode..... | 10 |
| 1.1.10 | Membranske elektrode | 113 |
| 1.1.11 | Specijalne ionsko-selektivne elektrode | 17 |
| 2 | Eksperimentalni dio..... | 20 |
| 2.1 | Pribor i kemikalije | 21 |
| 2.2 | Priprema..... | 22 |
| 2.3 | Taloženje i filtracija..... | 22 |
| 2.3.1 | Sušenje i žarenje..... | 223 |
| 2.4 | Postupak rada..... | 24 |
| 2.5 | Rezultati..... | 27 |
| 2.5.1 | Testiranje odziva elektrode na Ba ²⁺ ione..... | 27 |
| 2.5.2 | Testiranje odziva elektrode na SO ₄ ²⁻ ione..... | 300 |
| 2.5.3 | Testiranje odziva elektrode na Ba ²⁺ ione | 333 |
| 2.5.4 | Testiranje odziva elektrode na SO ₄ ²⁻ ione..... | 366 |
| 3 | Rasprava | 399 |
| 4 | Zaključak..... | 42 |
| 5 | Literatura..... | 44 |

Uvod

U ovom radu korištena je potenciometrijska metoda određivanja Ba^{2+} i SO_4^{2-} iona. Glavni nedostatak potenciometrijskih i spektrofotometrijskih metoda u odnosu na ostale tehnike je značajno viša koncentracija dokazivanja, tj. veća detekcijska granica te manja selektivnost. Analit se može mjeriti u širokom koncentracijskom području gdje kod potenciometrijske metode iznosi i do sedam redova veličine, selektivnost se može povećati promjenom reakcijskih uvjeta npr. pH otopine uzorka, dodatak kompleksirajućeg sredstva, redoks-reagensa i sl. Kombinacijom je moguće razviti jeftinu, brzu, jednostavnu i selektivnu potenciometrijsku metodu za određivanje različitih analita, odnosno u ovom radu barijevih i sulfatnih iona.

1 Opći dio

1.1 Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.¹

Potenciometrijska se određivanja temelje na mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode, indikatorske i referentne, uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom, što se uobičajeno naziva elektrokemijski članak. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva električna veličina, odnosno razlika potencijala između elektroda. Apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka ne mogu se odrediti eksperimentalno jer nije moguće spojiti dvije faze na elektrodu u ispitivanom sustavu, a da se pritom ne stvara nova granična faza s dodatnom elektrokemijskom ravnotežnom, a time i dodatnom razlikom potencijala.

Laboratorijskim eksperimentom se mogu odrediti samo naponi članaka. Zbog navedenoga definirano je da je potencijal standardne vodikove elektrode 0,000 V pri svim temperaturama i u literaturi su dani standardni elektrodni potencijali u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Elektrokemijski članci mogu biti galvanski ili elektrolitički, koji se pak dalje dijele u reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Galvanski ili voltini članci su baterije koje služe za pohranu električne energije. Ovaj članak sastoji se od dva polučlanka, a svaki polučlanak od elektrode uronjene u elektrolit. U galvanskim člancima reakcije na elektrodama teku spontano, a tok elektrona se kreće s anode prema katodi preko vanjskog vodiča.

Za razliku od galvanskog članka, elektrolitički članak zahtijeva vanjski izvor električne energije. Elektrokemijska reakcija u galvanskom članku može se preokrenuti ako se obrnu polovi elektroda. Kod reverzibilnih članaka dolazi do promjene toka elektrona kada se promijeni smjer elektrokemijske reakcije. U ireverzibilnim lancima promjena smjera struje uzrokuje potpuno različite reakcije na jednoj ili objema elektrodama. U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine da se spriječi njihovo

miješanje, a elektricitet se iz jedne otopine u drugu provodi elektrolitnim mostom (elektrolitni most je vodljiva otopina).

Neki se jednostavni elektrokemijski članak može prikazati na sljedeći način:

indikatorska elektroda | otopina 1 || elektrolitni most || otopina 2 | referentna elektroda¹

1.1.1 Referentne elektrode

Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Dogovorno je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek anoda. Idealna referentna elektroda trebala bi imati sljedeće osobine: imati poznat i stalan potencijal, neovisan o sastavu otopine, biti jednostavne izvedbe, pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati

Budući da je izvedba standardne vodikove elektrode i njena primjena u svakodnevnom radu složena, češće se koriste kao referentne elektrode kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda.

U modernim se laboratorijima često koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode pod nazivom dvospojna referentna elektroda (eng. *Double Junction Reference Electrode*, DJRE).

Odlika ovih elektroda je u tomu da se ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrova klorida nalazi u unutrašnjem dijelu tijela elektrode a s vanjskom otopinom je povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit koji je pak u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta popularno nazvanog „frita“. Otopina u vanjskom omota u referentne elektrode gradi „solni most“ između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Na ovaj se način osigurava nemogućnost kontaminacije unutrašnje otopine referentne elektrode s ionima iz ispitivane otopine.³

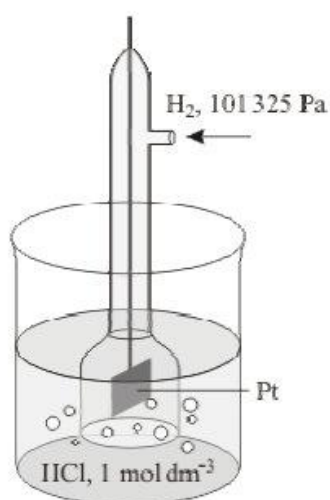
Na slici 1. prikazana je dvospojna referentna elektroda.



Slika 1. Dvospojna referentna elektroda²

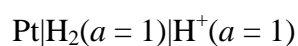
1.1.2 Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (SVE) je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda. Sastoji se od pločice izrađene od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Standardni elektrodni potencijal neke elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda.³

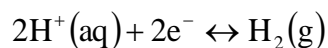


Slika 2. Standardna vodikova elektroda³

Standardna vodikova elektroda



Reakcija na elektrodi u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati:

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

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

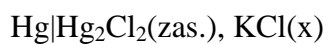
1.1.3 Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda se najčešće upotrebljava kao referentna elektroda u laboratoriju, jer ju je lako pripremiti tako da ima točno poznati potencijal. U unutrašnjoj cijevi nalazi se pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalno ime za živin(I) klorid, Hg_2Cl_2) i otopine kalijeva klorida u koju je uronjena platinska žica. Navedena je pasta s otopinom kalijeva klorida u vanjskoj cijevi spojena pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve.



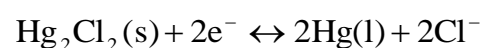
Slika 3. Shematski prikaz zasićene kalomel elektrode³

Kalomel elektroda



Gdje je x koncentracija KCl u otopini.

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati:

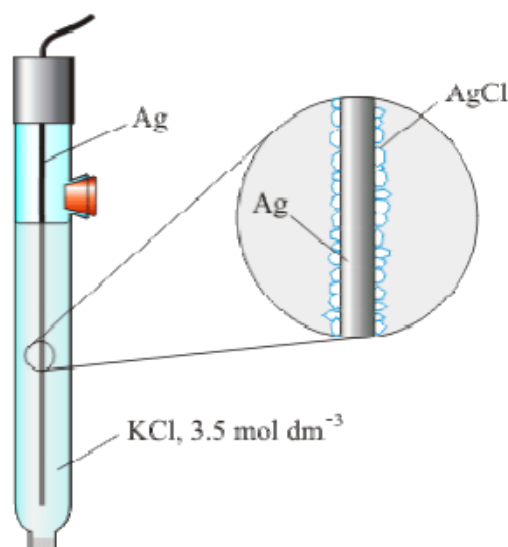
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}(\text{l})}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} \times a_{\text{Cl}^-}^2$$

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

Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) ima standardni potencijal 0,244 V pri 25 °C. Nedostatak ove elektrode je veliki temperaturni koeficijent promjene potencijala što je važno ukoliko se tijekom mjerenja događaju veće promjene temperature.³

1.1.4 Elektroda srebro/srebrov klorid

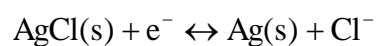
Srebro/srebrov klorid elektroda je najčešće korištena referentna elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Sastoji se od srebrene žice prevučene tankim slojem srebrova klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom. Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid je temperaturno i koncentracijski ovisan, a pri temperaturi od 25 °C iznosi 0,199 V.³



Elektroda srebro/ srebrov klorid

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

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



A potencijal se može prikazati:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag(s)}}}{a_{\text{AgCl}}} \times a_{\text{Cl}^-}$$

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

Slika 4. Elektroda srebro/srebrov klorid³

1.1.5 Elektrolitni most

Elektrolitni most sprječava miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika radi što bolje vodljivosti i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji. Zasićena otopina kalijeva klorida odgovara tim zahtjevima i njen kontaktni potencijal iznosi nekoliko milivolta.³

1.1.6 Potenciometrijski senzori

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

Pregledom povijesti analitičke kemije može se vidjeti da unutar područja kemijskih senzora, najveći su razvoj pokazali elektrokemijski senzori. U usporedbi s drugim vrstama senzora, npr. optičkim, masenim i termičkim sensorima, elektrokemijski senzori su se pokazali vrlo privlačnima zahvaljujući cijeni, osjetljivosti i jednostavnosti. U većini elektrokemijskih senzora analit reagira s aktivnom tvari senzora, pri čemu dolazi do promjene fizikalnih svojstava.

Zbog navedenih svojstava elektrokemijski senzori imaju vodeću ulogu u komercijalno dostupnim sensorima, koji su našli primjenu u kinetičkoj, industrijskoj, poljoprivrednoj analizi i analizi okoliša. U elektrokemijskim člancima, potenciometrijski senzori su uvijek indikatorske elektrode.³

1.1.7 Kontaktni potencijal

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

Kontaktni potencijal može se smanjiti stavljanjem pogodnog elektrolita u elektrolitni most koji služi kao veza između otopina. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika radi što bolje vodljivosti i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzni potencijal bio što manji. Zasićena otopina kalijevog klorida odgovara tim zahtjevima i njen kontaktni potencijal iznosi nekoliko milivolta.³

1.1.8 Indikatorske elektrode

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

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

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda:

- a) Kovinske (metalne) elektrode
- b) Selektivne (membranske) elektrode

1.1.9 Metalne (kovinske) elektrode

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

Metalne indikatorske elektrode se uglavnom razvrstavaju kao:

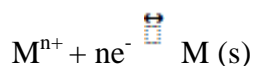
- Elektrode I. reda
- Elektrode II. reda
- Elektrode III. reda
- inertne redoks elektrode

1.1.9.1 Elektrode I. reda

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

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

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



Za koju se potencijal računa:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{00592V}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} + \frac{00592V}{n} \log a_{M^{n+}}$$

Umjesto $a_{M^{n+}}$ u razrijeđenim otopinama može se uzeti koncentracija, $[M^{n+}]$ pa se elektrodni potencijal može pisati:

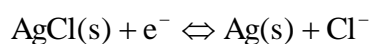
$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \text{pM}$$

Iz jednadžbe može se zaključiti da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Kod nekih kovina često nagib odstupa od idealnog što se može pripisati deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.³

1.1.9.2 Elektrode II. reda

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

Elektrodna reakcija u tom slučaju je:



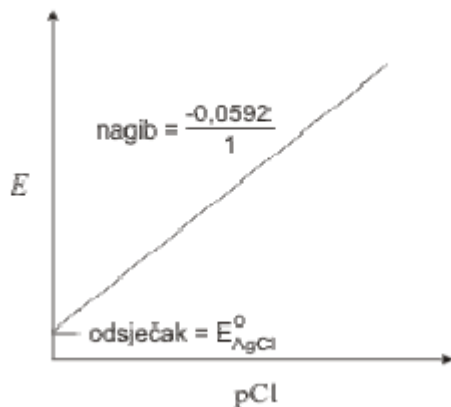
Pri čemu je $E^{\circ}_{\text{AgCl}} = 0,222 \text{ V}$. Aktivitet srebrovih iona je:

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

Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode je:

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

U otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrena elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.



Slika 5. Linearna ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda³

1.1.9.3 Elektrode III. reda

Elektrode trećeg reda jesu metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kationa metala od kojeg je elektroda. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona. Koncentracija zajedničkog aniona opet je u ovisnosti o koncentraciji zajedničkog kationa. Ove su elektrode vrlo tromе i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal.

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

Inertne metalne elektrode za redoks-sustave

Inertne kovine (zlato, platina ili paladij) i ugljik pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru. Redoks-elektrodama nazivaju se one kovinske elektrode u kojima metal elektrode sam ne sudjeluje u redoks-reakciji, nego služi samo kao nosač

elektrona drugog redoks para. Njihov standardni elektrodni potencijal je jako pozitivan, te uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustva u otopini.

1.1.10 Membranske elektrode

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

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

a_j - aktivitet iona na jednoj strani

a_{ir} – aktivitet iona na drugoj strani

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

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

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

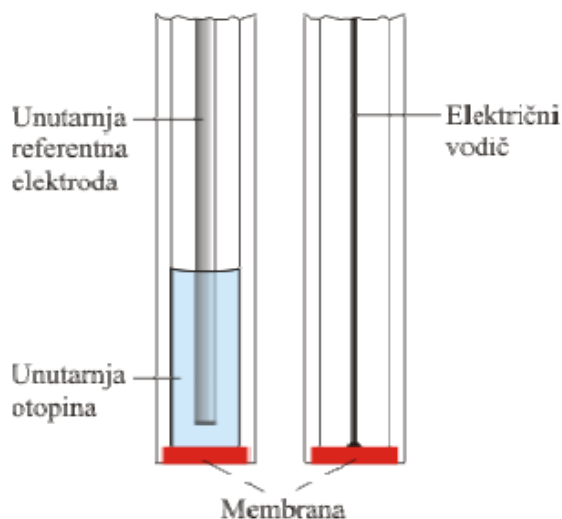
Prikazuje se istom relacijom kao i za redoks-sustav, iako je način uspostavljanja potencijala različit (na membrani izmjena iona, na kovini redoks-reakcija).

Obzirom na sastav membrane membranske elektrode mogu se podijeliti na:

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

1.1.10.1 Elektrode s kristalnom membranom

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



Slika 6. Shematski prikaz elektroda s kristalnom membranom³

Homogene membrane

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

Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore slabotopljive soli ili stabilne komplekse. Tako je membrana izgrađena od Ag_2S selektivna za ione Ag^+ , Cl^- , I^- , Hg_2^{2+} i druge ione koji tvore slabo topljive sulfide. U vodljivim membranama (onima sa srebrovim solima) električni kontakt se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.

Heterogene membrane

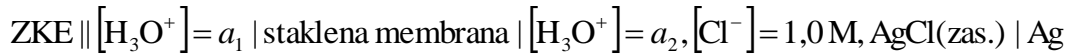
Kod ovih elektroda aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana).

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

1.1.10.2 Elektrode s nekristalnom membranom

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

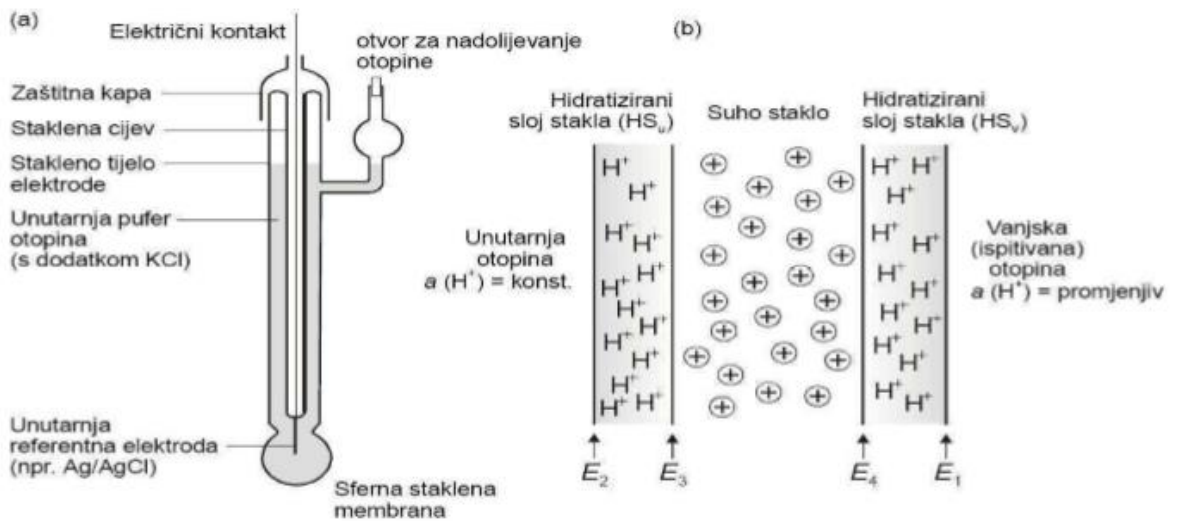
s nekom referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka. Shematski prikaz ovog članka je:



a_1 - aktivitet vanjske otopine (nepoznati)

a_2 - aktivitet unutarnje otopine (konstantan)

Membrane su od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH = 12, a one od litijevo stakla i iznad pH 12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata - pH-metra. Vodljivost staklene elektrode posljedica je kretanja Na^+ i H^+ kationa. Natrijevi kationi nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane, a protoni se gibaju u sloju gela.



Slika 7. Shematski prikaz staklene elektrode (a) i presjek kroz staklenu membranu (b)

Veličina E_b (graničnog potencijala) sastoji se od dvije razlike potencijala koje nastaju na granici faza gel-otopina i predstavljaju razliku tih potencijala u otopinama. Razlika potencijala (E_1) određena je aktivitetom vodikovih iona u otopini analita (a_1) i aktivitetom vodikovih iona na površini gela te se može smatrati mjerom pokretačke sile

za reakciju adsorpcije vodikovih iona na površini gela. Razlika potencijala (E_2) određena je aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela.

Odnos između graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona može se prikazati:

$$E_b = \Delta E_1 - \Delta E_2 = 0,05921 \log \frac{a_1}{a_2}$$

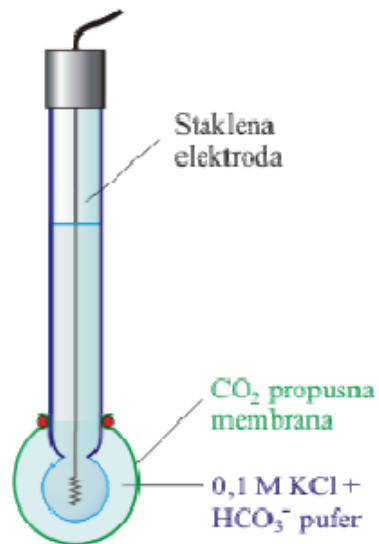
Iz jednadžbe je vidljivo da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. Budući je aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini konstantan, granični potencijal je mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini.

1.1.11 Specijalne ionsko-selektivne elektrode

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

Elektrode za plinove

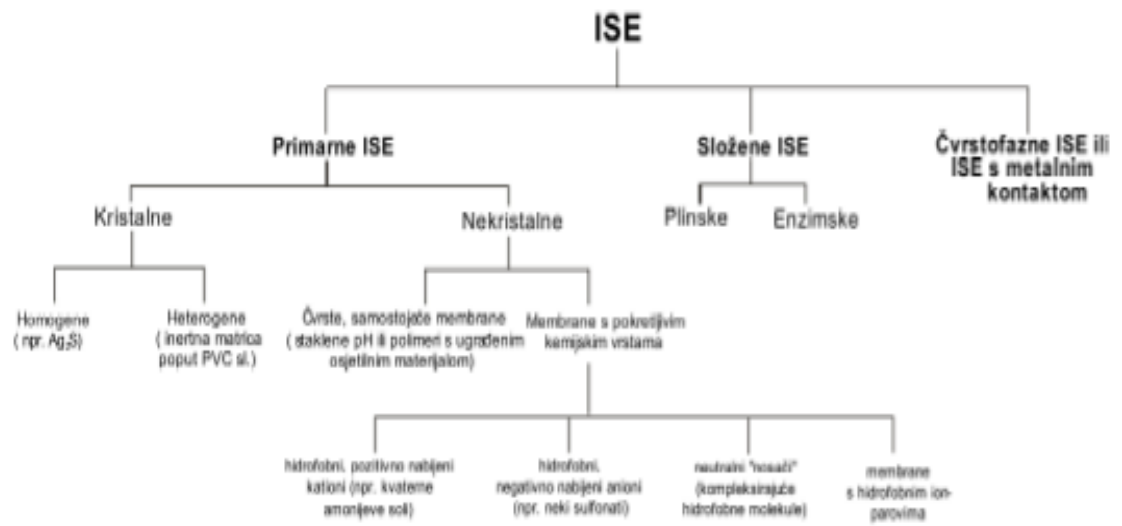
Ove elektrode sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode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



Slika 8. Shematski prikaz elektrode za plinove³

Enzimске elektrode (biosenzori)

Princip rada ovih elektroda temeljen je na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Prva takva elektroda je bila elektroda za mjerenje koncentracije uree.³



Slika 9. Podjela elektrokemijskih senzora

2 Eksperimentalni dio

2.1 Pribor i kemikalije

Pribor koji je korišten tijekom rada je:

Ionsko-selektivna sulfatna elektroda

Dvospojna referentna elektroda – Orion DJERE 90 – 02, SAD

pH metar – Metrohm, Njemačka

milivoltmetar – Melter Toledo Seven Excellence, SAD

analitička vaga – Mettler – Toledo, AT 261, SAD

magnetska miješalica – Heildolf, Njemačka

mikropipete (5 ml) 1-5mL, DragonMed, Kina

Kemikalije i otapala:

- barijev sulfat (BaSO_4)

- barijev klorid dihidrat ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$)

- natrijev sulfat (Na_2SO_4)

- srebro sulfid (Ag_2S)

- barijev nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

2.2 Priprema

Priprema

Ukupna masa koju je potrebno dobiti nakon nekoliko taloženja je 20 g.

Masa natrijevog sulfata potrebna za pripremu otopine je 14,2040 g. U odmjernu tikvicu volumena 1000 mL doda se odvagano masu Na_2SO_4 i razrijedi se destiliranom vodom do oznake.

Masa potrebnog barijevog klorida za pripravu otopine ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) je 24,4280 g.

2.3 Taloženje i filtracija

Taloženje se provodi u čašama od 600 mL, zatim slijedi filtracija (dok se jedna otopina taloži, druga se filtrira). Filtar papir se nakon završene filtracije skuplja, zatim se suši i žari.

Tijekom taloženja iz birete, kap po kap, dodaje se taložni reagens ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$). U svaku čašu prije titracije doda se po 200 mL Na_2SO_4 . Dobiveni talog je bijele boje.



Slika 10. Usitnjeni barijev sulfat

2.3.1 Sušenje i žarenje

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

Poslije filtriranja, osušeni filter papir stavljen je u eksikator na sušenje, zatim u lončice za žarenje, stoga je skupljeni filter papir spaljen na plameniku.

Nakon žarenja, dobiveni barijev sulfat stavi se u tarionik i nakon homogenizacije dobio se usitnjeni bijeli prah, fine strukture.

Masa dobivenog barijevog sulfata iznosi 26,4000 g.



Slika 11. Prikaz osušenog filter papira u lončićima za žarenje

2.4 Postupak rada

Miješanje prahova

$\text{BaSO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 2:1:2$

$\text{BaSO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE} = 1:1:2$

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

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

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

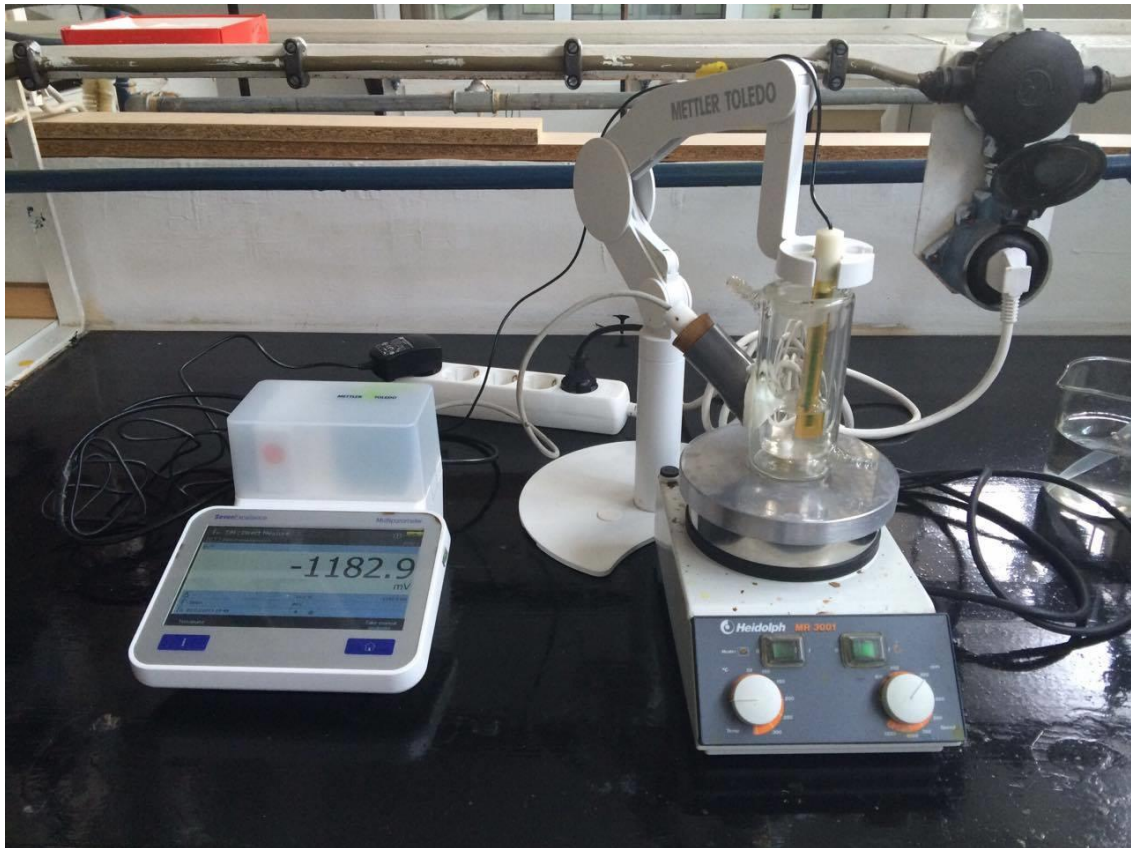
Prešanje je izvršeno pod tlakom od 740 MPa. Vrijeme prešanja je 1 h za svaku membranu.

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

Najprije je započeto ispitivanje membrane na odziv barijevih iona (BaCl_2). Otpipetirano je 40 ml otopine, zatim su spojene elektrode i uključena magnetska miješalica. Pošto bi se potencijal stabilizirao, zabilježen je potencijal elektrode kako bi se dobila krivulja umjeravanja. Razrjeđenja i mjerenja su provođena sve dok se potencijali nisu ustalili, odnosno dok se vrijednosti nisu razlikovale za jedan do dva mV između dvije koncentracije.



Slika 12. Prikaz pripremljenih otopina



Slika 13. Prikaz potenciometrijskog mjerenja

2.5 Rezultati

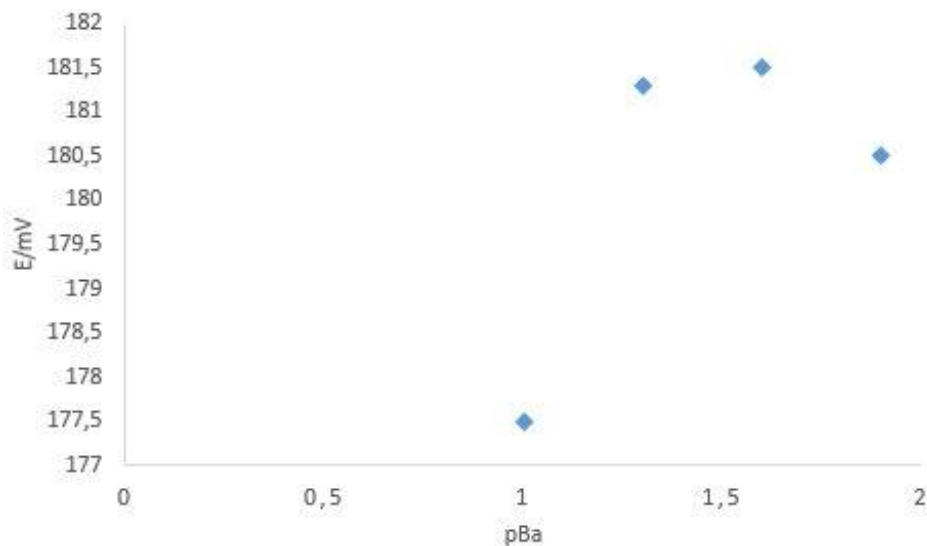
2.5.1 Testiranje odziva elektrode na Ba^{2+} ione

Membrana 1

Prvo mjerenje

Tablica 1. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| | pBa | E/ mV |
|--------|------|-------|
| 0,1 | 1 | 177,5 |
| 0,05 | 1,30 | 181,3 |
| 0,025 | 1,60 | 181,5 |
| 0,0125 | 1,90 | 180,5 |

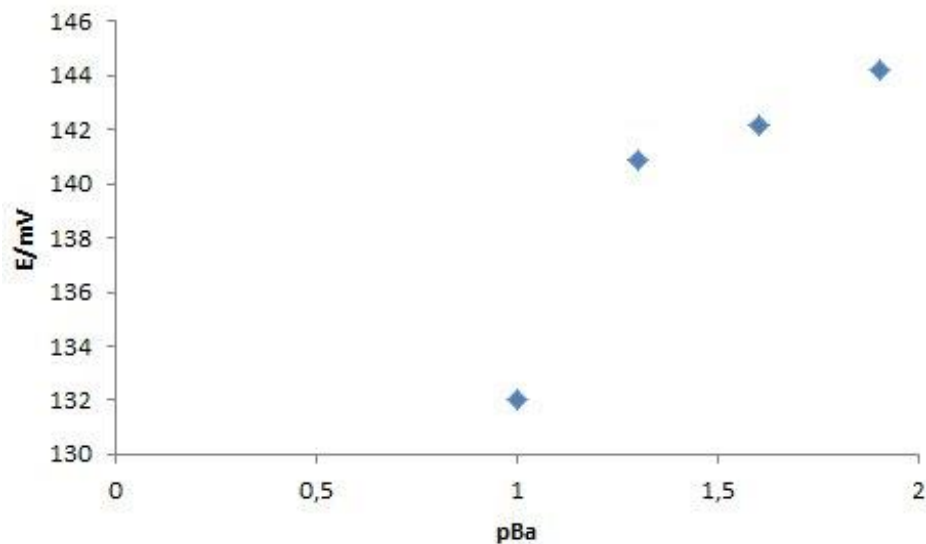


Slika 14. Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

Drugo mjerenje

Tablica 2. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| | pBa | E/ mV |
|--------|------|-------|
| 0,1 | 1 | 132 |
| 0,05 | 1,30 | 140,9 |
| 0,025 | 1,60 | 142,2 |
| 0,0125 | 1,90 | 144,2 |

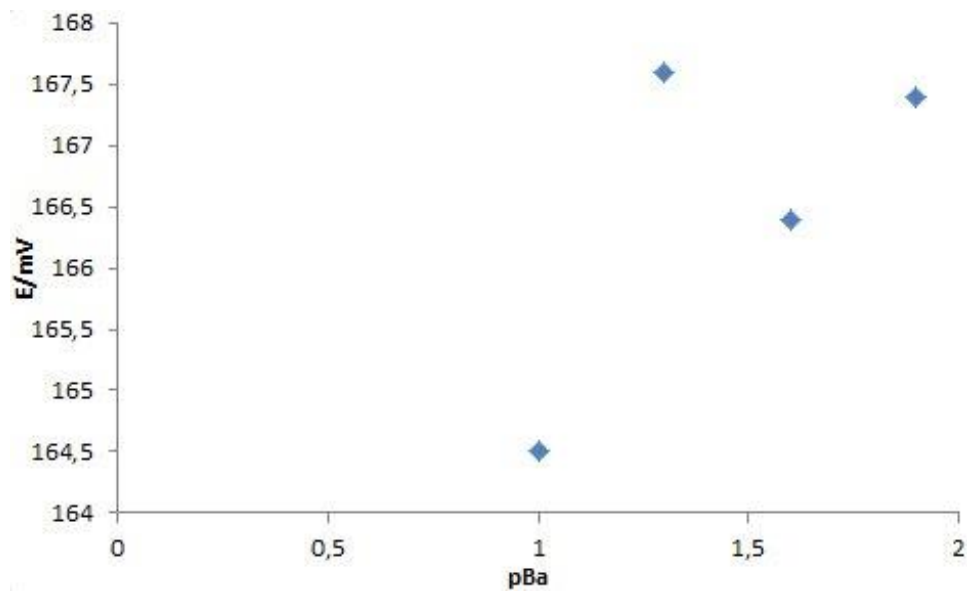


Slika 15. Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

Treće mjerenje

Tablica 3. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| | pBa | E/mV |
|--------|------|-------|
| 0,1 | 1 | 164,5 |
| 0,05 | 1,30 | 167,6 |
| 0,025 | 1,60 | 166,4 |
| 0,0125 | 1,90 | 167,4 |



Slika 16. Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

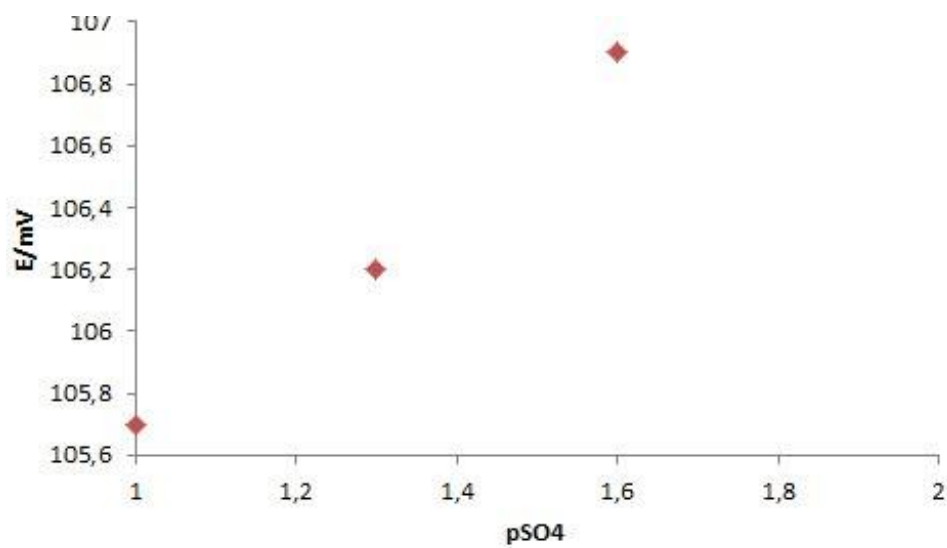
2.5.2 Testiranje odziva elektrode na SO_4^{2-} ione

Membrana 1

Prvo mjerenje

Tablica 4. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

| | pSO ₄ | E/ mV |
|-------|------------------|-------|
| 0,1 | 1 | 105,7 |
| 0,05 | 1,30 | 106,2 |
| 0,025 | 1,60 | 106,9 |

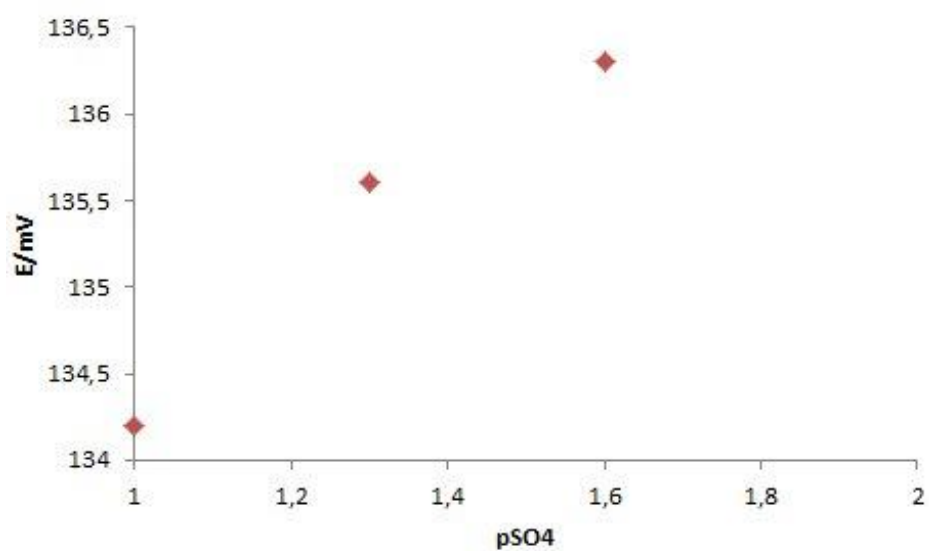


Slika 17. Prikaz testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

Drugo mjerenje

Tablica 5. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

| | pSO ₄ | E/ mV |
|-------|------------------|-------|
| 0,1 | 1 | 134,2 |
| 0,05 | 1,30 | 135,6 |
| 0,025 | 1,60 | 136,3 |

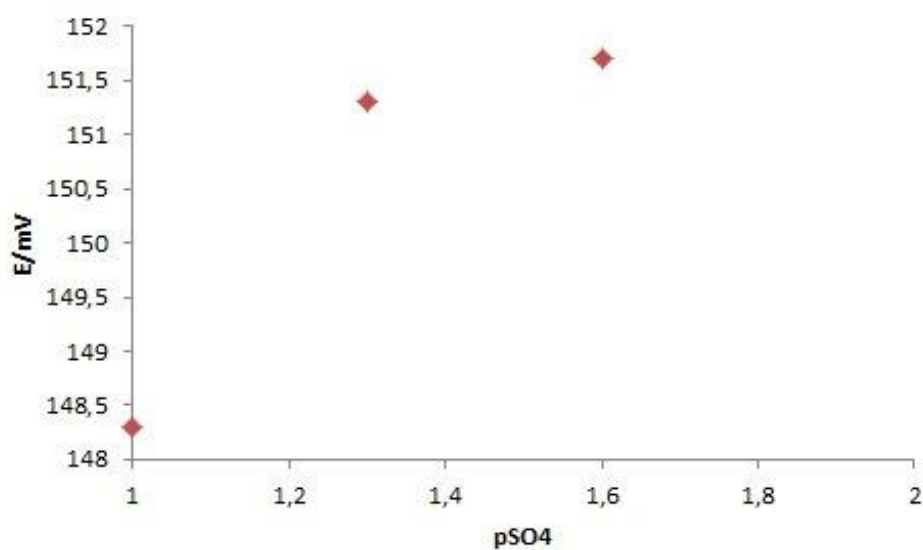


Slika 18. Prikaz testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

Treće mjerenje

Tablica 6. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

| | pSO ₄ | E/ mV |
|-------|------------------|-------|
| 0,1 | 1 | 148,3 |
| 0,5 | 1,30 | 151,3 |
| 0,025 | 1,60 | 151,7 |



Slika 19. Prikaz testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

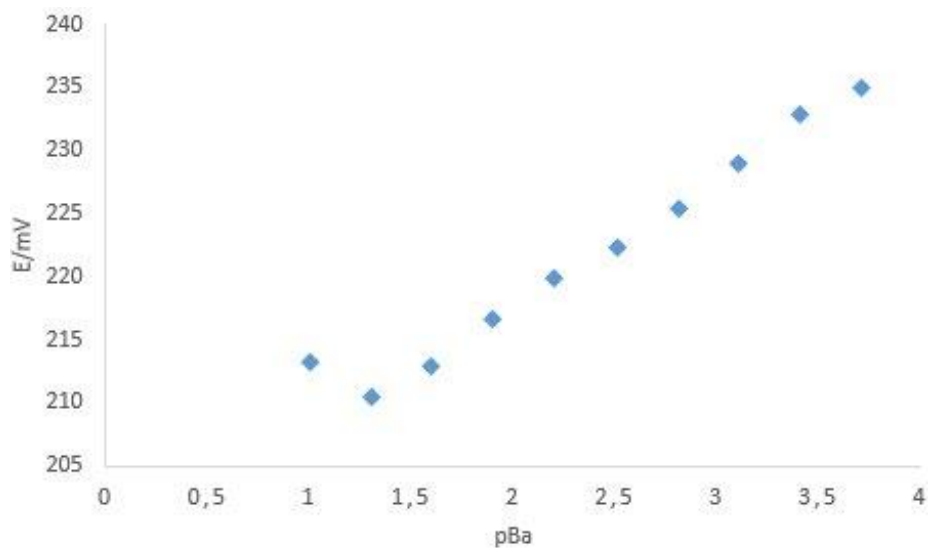
2.5.3 Testiranje odziva elektrode na Ba²⁺ ione

Membrana 2

Prvo mjerenje

Tablica 7. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| | pBa | E/ mV |
|----------|------|-------|
| 0,1 | 1 | 213,2 |
| 0,05 | 1,30 | 210,5 |
| 0,025 | 1,60 | 212,9 |
| 0,0125 | 1,90 | 216,6 |
| 0,00625 | 2,20 | 219,9 |
| 0,003125 | 2,51 | 222,3 |
| 0,001563 | 2,81 | 225,4 |
| 0,000781 | 3,11 | 229 |
| 0,000391 | 3,41 | 232,8 |
| 0,000195 | 3,71 | 235 |

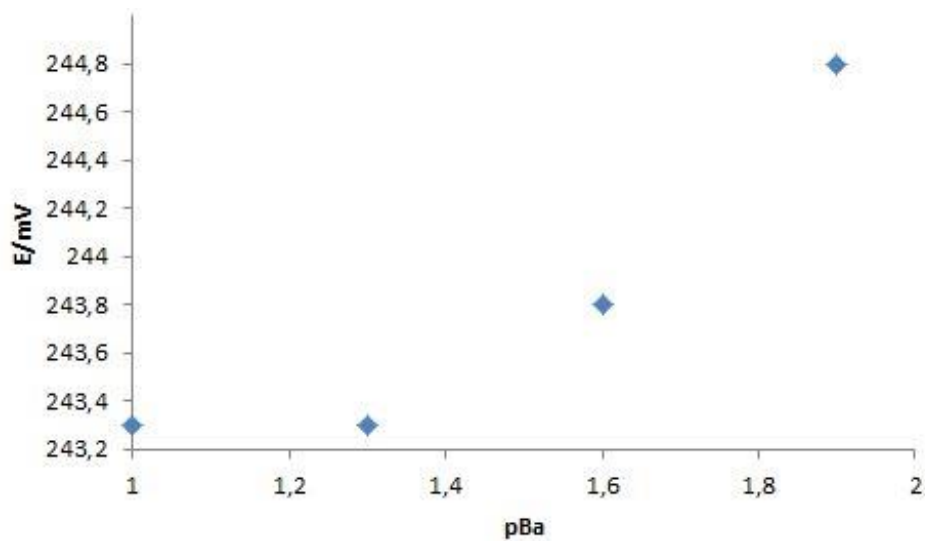


Slika 20. Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

Drugo mjerenje

Tablica 8. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| | pBa | E/ mV |
|--------|------|-------|
| 0,1 | 1 | 243,3 |
| 0,05 | 1,30 | 243,3 |
| 0,025 | 1,60 | 243,8 |
| 0,0125 | 1,90 | 244,8 |

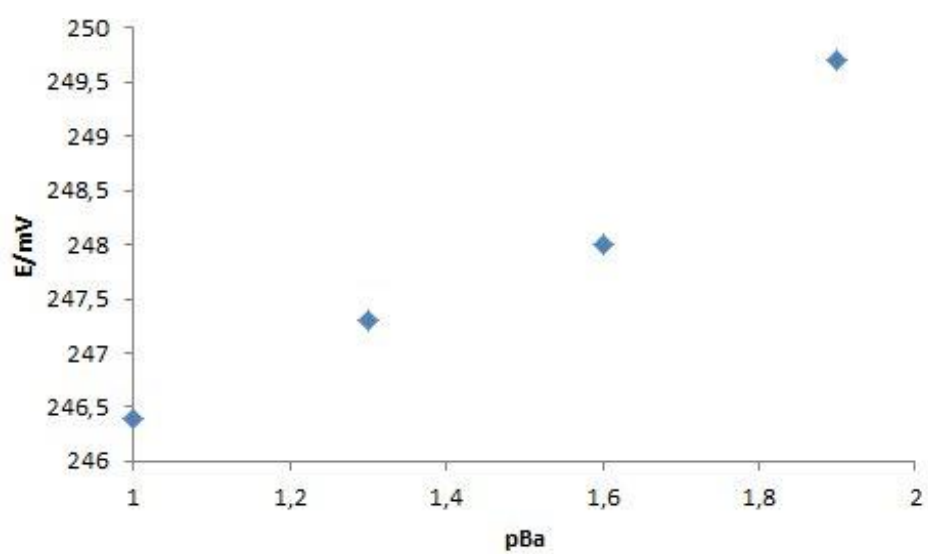


Slika 21. Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

Treće mjerenje

Tablica 9. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| | pBa | E/ mV |
|--------|------|-------|
| 0,1 | 1 | 246,4 |
| 0,05 | 1,30 | 247,3 |
| 0,025 | 1,60 | 248 |
| 0,0125 | 1,90 | 249,7 |



Slika 22. Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve ione

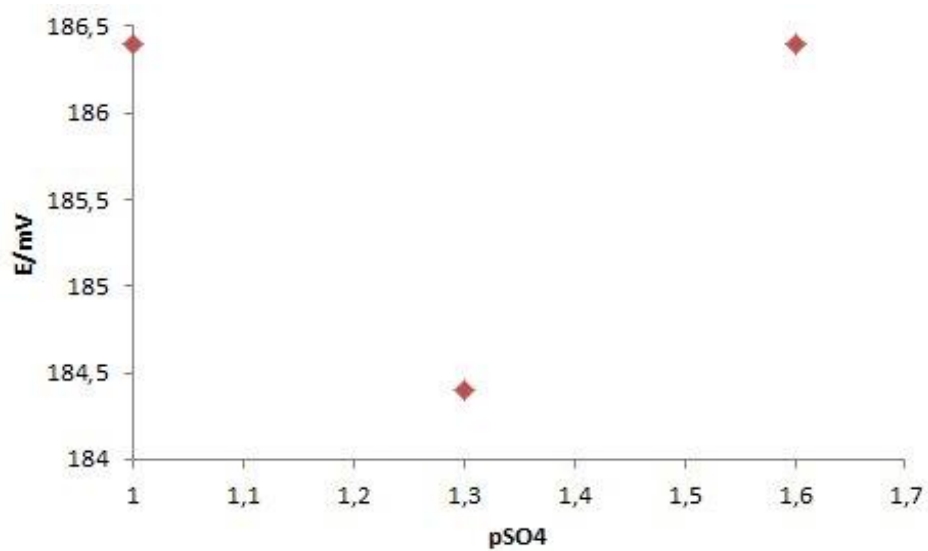
2.5.4 Testiranje odziva elektrode na SO_4^{2-} ione

Membrana 2

Prvo mjerenje

Tablica 10. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

| | pSO ₄ | E/ mV |
|--------|------------------|-------|
| 0,1 | 1 | 186,4 |
| 0,05 | 1,30 | 184,4 |
| 0,0125 | 1,60 | 186,4 |

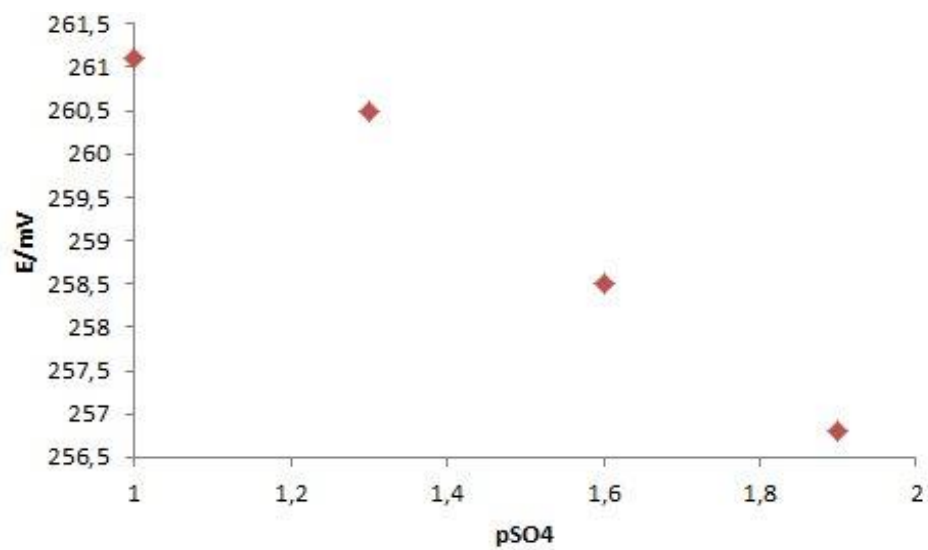


Slika 23. Prikaz testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

Drugo mjerenje

Tablica 11. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

| | pSO ₄ | E/ mV |
|--------|------------------|-------|
| 0,1 | 1 | 261,1 |
| 0,05 | 1,30 | 260,5 |
| 0,025 | 1,60 | 258,5 |
| 0,0125 | 1,90 | 256,8 |

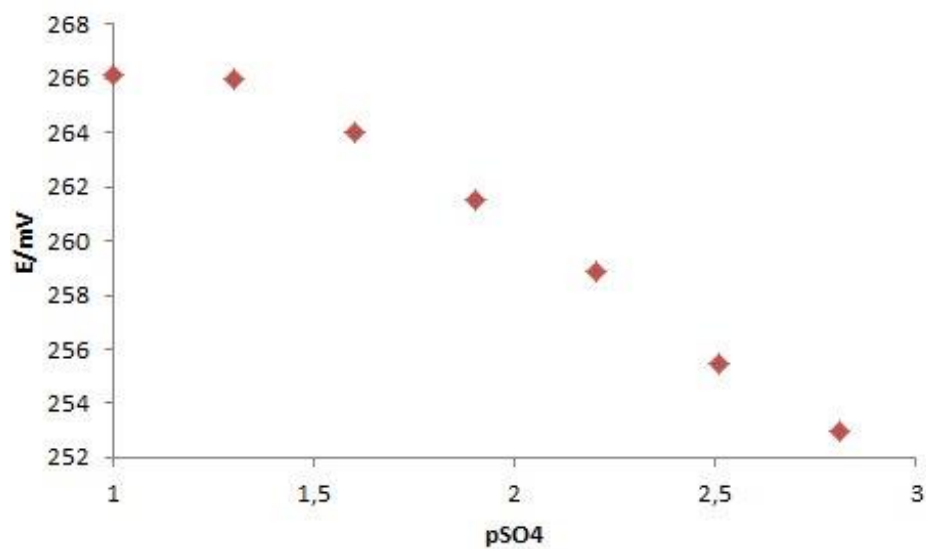


Slika 24. Prikaz testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

Treće mjerenje

Tablica 12. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

| | pSO ₄ | E/ mV |
|----------|------------------|-------|
| 0,1 | 1 | 266,1 |
| 0,05 | 1,30 | 266 |
| 0,025 | 1,60 | 264 |
| 0,0125 | 1,90 | 261,5 |
| 0,00625 | 2,20 | 258,9 |
| 0,003125 | 2,51 | 255,5 |
| 0,001563 | 2,81 | 253 |



Slika 25. Prikaz testiranja odziva elektrode na sulfatne ione

3 Rasprava

Osnovna zadaća svakog analitičkog laboratorija jest dobivanje brzih, točnih i vjerodostojnih rezultata analize. Zbog ovog razloga se neprestano razvijaju nove analitičke metode koristeći dostupne tehnike, odnosno mijenjajući neke parametre postojećih metoda. Zato je važno opisati analitičke metode u onom obliku i opsegu kako bi se njenom primjenom dobili točni i pouzdani rezultati. Najbolji način izbjegavanja problema tijekom uporabe metode jest provođenje validacije analitičke metode. Premda se samom validacijom analitičke metode ne mogu predvidjeti svi problemi koji se mogu javiti tijekom primjene metode, postupci razvoja i validacije upućuju na one najčešće. Validacija se realizira kroz uspostavljanje ciljeva vezano za karakteristike izvođenja, dobivanje podataka o karakteristikama izvođenja, dokumentiranje validiranog postupka, zaključke o primjenjivosti metode za namijenjenu svrhu.

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

S druge strane, ako se pretpostavi da je prah za membranu dobro homogeniziran, na odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. U ovom slučaju nije bilo za očekivati takav slučaj jer barijev hidroksid se počinje taložiti iznad $\text{pH} = 12$, a srebrov hidroksid iznad $\text{pH} = 10$, a mjerenja se se provodila pri $\text{pH} = 7$.

Ipak, temeljem eksperimentalnih rezultata, a na temelju moguće i u ovom trenutku dostupne spektroskopske tehnike, može se zaključiti da $\text{pH} = 7$ nije prikladan za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje barijevih i sulfatnih iona i prijedlog je da se testiranja membrana provode pri nižim vrijednostima pH vodenih otopina.

Elementarni barij se rijetko primjenjuje uglavnom samo kao dodatak nekim slitinama. Veliku primjenu nalazi u spojevima. U spojevima je dvovalentan, te su važni zbog svoje velike gustoće.

Barijev sulfat je najvažnija barijeva sol. Kemijski je vrlo postojan, neotrovan, te netopljiv u vodi i kiselinama. U analitičkoj kemiji služi kao bijeli pigment u grafičkim i slikarskim bojama. Iz sulfata se dobivaju sve ostale barijeve soli.

Ostale važnije soli barija su: barijev karbonat, barijev oksid, barijev hidroksid, barijev nitrat.

Svi spojevi barija koji su topljivi u vodi ili kiselinama su jaki otrovi. U vrlo malim količinama, barij se ponaša kao mišićni stimulans, dok kod većih količina djeluje na živčani sustav uzrokujući nepravilnosti u radu srca, slabost, anksioznost i paralizu. Ako se udiše prašina koja sadrži spojeve barija, može doći do akumulacije u plućima, dovodeći do stanja koje je poznato kao baritoza.

Sulfati su minerali koji obično nastaju u evaporitnim uvjetima u kojima slana voda postupno isparava stvarajući sulfate i halide. Sulfati se javljaju i na hidrotermalnim izvorima. Poznati minerali ove skupine su: kalcijev sulfat, stroncijev sulfat, barijev sulfat i gips.

4 Zaključak

Na osnovu provedenog rada mogu se donijeti zaključci:

- a) Opisana potenciometrijska metoda prikazuje slab odziv membrane na barijeve ione pri $\text{pH}=7$.

- b) Opisana potenciometrijska metoda isto tako nije primjenjiva za sulfatne ione

5 Literatura

1. periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html
2. <http://www.shsan-xin.com/en/productm.asp?s1=178&Page=4>
3. R. J. Cremllyn, An Introduction to Organosulfur Chemistry, John Wiley and Sons Chichester, 1996.
4. P. Gründler, Chemical sensors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
5. M. S. Jovanovi , Elektroanaliti ka hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1988.
6. J. Wang, Analytical electrochemistry, Wiley-VCH, New York, 2000.
7. J. Ružička, E. H. Hansen, Flow Injection Analysis, 2nd ed., Willey, New York, 1988.
8. D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, Osnove analiti ke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
9. D. Harvey, Modern analytical chemistry, London, 2000.