

Ispitivanje odziva membrana na bazi FePO_4 : Ag_2S : $\text{PTFE} = 1 : 2 : 3$ i FePO_4 : Ag_2S : $\text{PTFE} = 1 : 3 : 4$ pri $\text{pH} = 1,5$

Brkan, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:561478>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI FePO_4 :
 Ag_2S : PTFE= 1 : 2 : 3 I FePO_4 : Ag_2S : PTFE=1 : 3 : 4 PRI
pH=1,5**

ZAVRŠNI RAD

IVANA BRKAN

Matični broj: 1180

Split, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI FePO_4 :
 $\text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 2 : 3$ I $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 3 : 4$ PRI
 $\text{pH} = 1,5$

ZAVRŠNI RAD

IVANA BRKAN

Matični broj: 1180

Split, srpanj 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

TESTING OF THE MEMBRANE RESPONSES MADE OF
FePO₄ : Ag₂S : PTFE= 1 : 2 : 3 AND FePO₄ : Ag₂S : PTFE=1 :
3 : 4 AT pH=1,5

BACHELOR THESIS

IVANA BRKAN

Parent number: 1180

Split, July 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijskog inženjerstva

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada: je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Andrea Paut, mag. chem.

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA NA BAZI $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 2 : 3$ i $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE} = 1 : 3 : 4$ PRI $\text{pH} = 1,5$

Ivana Brkan, 1180

Sažetak: Osnovni cilj ovog završnog rada je ispitivanje membranskih ion-selektivnih elektroda čiji je glavni sastojak FePO_4 u kiselom mediju ($\text{pH} = 1,5$). U radu je opisana priprava i dobivanje membrana te njihovo ispitivanje u otopinama željezovog(III) nitrata i željezovog(III) klorida za odziv na željezove(III) katione.

Odziv na željezove(III) ione ispituje se kod sljedećih membrana:

- Membrana 2, M2: $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE}$ u omjeru 1 : 1 : 2
- Membrana 3, M3: $\text{FePO}_4 : \text{Ag}_2\text{S} : \text{PTFE}$ u omjeru 1 : 2 : 3

Razvijene membranske elektrode pokazuju zadovoljavajući odziv na željezove(III) ione.

Ključne riječi: membranska elektroda, željezov(III) nitrat, željezov(III) klorid, potenciometrija

Rad sadrži: 28 stranica, 15 slika, 4 tablice, 0 priloga i 6 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član
3. Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić – član-mentor

Datum obrane: 17. srpnja 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Chemical engineering

Scientific area: nature science

Scientific field: chemistry

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

Mentor: Associate Professor Ante Prkić

Technical assistance: Andrea Paut, mag. chem.

TESTING OF THE MEMBRANE RESPONSES MADE OF FePO_4 : Ag_2S : PTFE= 1 : 2 : 3 AND FePO_4 : Ag_2S : PTFE=1 : 3 : 4 AT pH=1,5

Ivana Brkan, 1180

Summary: The base goal of this bachelor thesis is testing ion-selective membrane electrodes whose ingredient is FePO_4 in acidic medium (pH=1,5). This thesis explains the preparation and production of membranes and their testing in solutions of ferric nitrate and ferric chloride for response to ferric cations.

The response to iron(III) ions is tested for the following membranes:

- Membrane 2, M2: FePO_4 : Ag_2S : PTFE in 1: 1: 2 ratio
- Membrane 3, M3: FePO_4 : Ag_2S : PTFE in 1: 2: 3 ratio

The membrane electrodes developed show a satisfactory response to the iron(III) ions.

Keywords: heterogenic membrane, ferric nitrate, ferric chloride, potenchiometry

Thesis contains: 28 pages, 15 figures, 4 tables, 0 supplements and 6 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 17th July 2020.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko- tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića, u razdoblju od siječnja do srpnja 2020. godine.

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

Veliku zahvalnost za razumijevanje, preneseno znanje, izdvojeno vrijeme i trud tijekom izrade završnog rada dugujem Andrei Paut, mag. chem.

Hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću što je omogućio izradu rada na ovom zavodu te na ponuđenoj temi.

Također, veliku zahvalu dugujem svojim roditeljima i bližnjima koji su bili uz mene u svakom trenutku te mi sve omogućili kako bih mogla studirati u najboljim uvjetima!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Ispitivanje membranskih ion-selektivnih elektroda M2 (sastava željezov(III) fosfat, srebrov sulfid i teflon u omjeru 1:1:2) i M3 (sastava željezov(III) fosfat, srebrov sulfid i teflon u omjeru 1:2:3) na odziv prema Fe^{3+} ionima u otopinama željezovog(III) nitrata i željezovog(III) klorida pri pH vrijednosti 1,5 tijekom tri uzastopna mjerenja.
- Ustanoviti moguću praktičnu primjenu ispitivanih membranskih elektroda.

SAŽETAK

Osnovni cilj ovog završnog rada je ispitivanje membranskih ion-selektivnih elektroda čiji je glavni sastojak FePO_4 u kiselom mediju ($\text{pH}=1,5$). U radu je opisana priprava i dobivanje membrana te njihovo ispitivanje u otopinama željezovog(III) nitrata i željezovog(III) klorida za odziv na željezove(III) katione.

Odziv na željezove(III) ione ispituje se kod sljedećih membrana:

- Membrana 2, M2: $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}$ u omjeru 1:1:2
- Membrana 3, M3: $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}$ u omjeru 1:2:3

Razvijene membranske elektrode pokazuju zadovoljavajući odziv na željezove(III) ione.

SUMMARY

The goal of this bachelor thesis is testing ion-selective membrane electrodes whose ingredient is FePO_4 in acidic medium ($\text{pH}=1.5$). This thesis explains the preparation and production of membranes and their testing in solutions of ferric nitrate and ferric chloride for response to ferrous cations.

The response to iron(III) ions is tested for the following membranes:

- Membrane 2, M2: FePO_4 : Ag_2S : PTFE in 1: 1: 2 ratio
- Membrane 3, M3: FePO_4 : Ag_2S : PTFE in 1: 2: 3 ratio

The membrane electrodes developed show a satisfactory response to the iron(III) ions.

Sadržaj

| | |
|---|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. POTENCIOMETRIJA..... | 3 |
| 1.1.1. Referentne elektrode..... | 5 |
| 1.1.2. Standardna vodikova elektroda | 6 |
| 1.1.3. Kalomelova elektroda..... | 6 |
| 1.1.4. Elektroda srebro/srebrov klorid..... | 7 |
| 1.1.5. Indikatorske elektrode | 8 |
| 1.1.6. Metalne (kovinske) elektrode | 8 |
| 1.1.7. Membranske elektrode | 11 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 16 |
| 2.1. OPREMA I REAGENSI | 17 |
| 2.2. PRIPRAVA OTOPINA | 18 |
| 2.2.1. Priprava 0,01 M $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 18 |
| 2.2.2. Priprava 0,01M $FeCl_3$ | 18 |
| 2.3. POSTUPAK RADA | 19 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | 20 |
| 3.1. REZULTATI..... | 21 |
| 3.2. RASPRAVA | 25 |
| 4. ZAKLJUČAK | 26 |
| LITERATURA..... | 28 |

UVOD

Potenciometrijske metode su elektroanalitičke metode koje se temelje na mjerenju potencijala. Potenciometrijska metoda određivanja predstavlja metodu kemijske analize zasnovanu na mjerenju potencijala indikatorske elektrode uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom koji sadrži ispitivanu ionsku vrstu, koju u ovom radu čine željezovi(III) ioni.¹

Postoje različite tehnike i metode za određivanje željezovih kationa. Većina tih metoda je skupa, zahtijevaju pred tretman uzorka, stručno osoblje što znatno poskupljuje sami proces analize. S druge strane, ionsko-selektivne elektrode (ISE) su relativno jeftine, jednostavne za rukovanje, imaju široko mjerno područje, osjetljivost i pogodne su za kontinuirano praćenje kemijskih vrsta.²

Općenito, željezo je sivo-bijeli metal koji se može lako kovati, variti u vrućem stanju i ispolirati do visokog sjaja. Čisto željezo se može magnetizirati, ali ne može zadržati magnetizam. Ono je kemijski vrlo reaktivno i kao neplemeniti metal otapa se u neoksidirajućim kiselinama. Na zraku je vrlo nestabilno i relativno brzo oksidira (hrđa). Primjena željeza je prvenstveno u obliku čelika, a manje kao sirovog ili lijevanog željeza. Čelik je legura željeza s 0,05-1,7% ugljika. To je najvažniji tehnološki i konstrukcijski materijal, a do danas je poznato više od tisuću vrsta čelika. Odlikuju se velikom izotropnom čvrstoćom, tvrdoćom, žilavošću, mogućnošću lijevanja i mehaničke obrade te velikom elastičnošću. Manjak željeza u ljudskom organizmu dovodi do pojave anemije, a višak može izazvati oštećenje jetre i bubrega. Za neke spojeve željeza se sumnja da su karcinogeni. Važno je pratiti količinu željeza u pitkoj i industrijskoj vodi jer višak željeza može, između ostalog začepiti slavine. Željezo se veže za hemoglobin koji je u organizmu odgovoran za prijenos kisika te se veže i za mioglobin, komponente koja omogućuje mišićima pohranjivanje energije. Ono se nalazi unutar ljudskog organizma, farmaceutika, u hrani i neophodan je u životu i radu čovjeka. Željezo se primjenjuje u industriji, medicini te se nalazi u svim živim stanicama zbog čega je neophodno brzo i točno određivanje željezovih kationa u različitim uzorcima. U vodenim otopinama, željezo se nalazi u obliku željezovih kationa pa je razvoj ISE za određivanje željezovih kationa predmet zanimanja mnogih znanstvenika.³

1. OPĆI DIO

1.1. POTENCIOMETRIJA

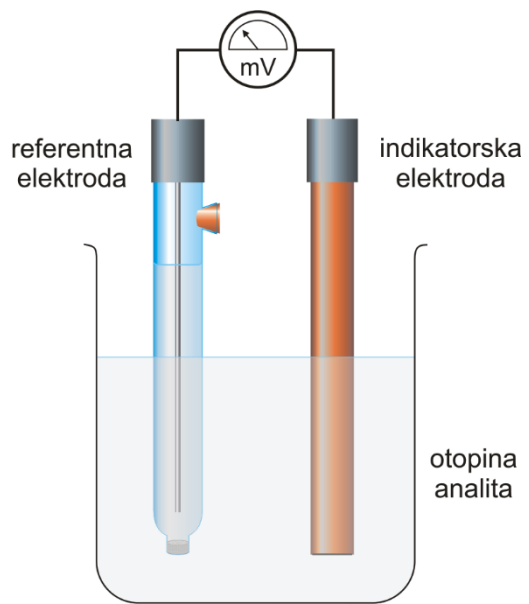
Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije se provodi tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.² Pomoću potenciometrije određuje se promjena slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te promjenu aktiviteta odnosno koncentracija i koeficijenata aktiviteta velikoga broja molekularnih vrsta u raznim otopinama.²

Razlika potencijala između dviju elektroda ćelije se mjeri pomoću osjetljivih mjernih uređaja potencimetara i voltmetara s velikom ulaznom impedancijom. Dvije elektrode koje se koriste su najčešće referentna i indikatorska elektroda. One su uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom, što se naziva elektrokemijski članak. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva električna veličina, odnosno razlika potencijala između elektroda. Laboratorijskim eksperimentom se mogu odrediti samo naponi članaka. Zbog toga je definirano da potencijal standardne vodikove elektrode iznosi 0,000 V pri svim temperaturama i u literaturi su dani standardni elektrodni potencijali u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Elektrokemijski članci dijele se na galvanske i elektrolitičke, koji se pak dalje dijele na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Kod elektrolitičkih članaka je potreban vanjski izvor energije kako bi se reakcija odvijala što je osnovna razlika između elektrolitičkih i galvanskih članaka. Kod galvanskih članaka reakcije na elektrodama teku spontano, čime nastaje tok elektrona s anode na katodu preko vanjskog vodiča. Kemijska se energija spontano pretvara u električnu. Kod reverzibilnih članaka dolazi do promjene toka elektrona kada se promjeni smjer elektrokemijske reakcije, a kod ireverzibilnim člancima promjena smjera struje ima za posljedicu različite reakcije na jednoj ili objema elektrodama.⁴

U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine da se spriječi njihovo miješanje, a elektrolitnim mostom (elektrolitni most je vodljiva otopina) se provodi elektricitet iz jedne otopine u drugu.⁴

Jednostavni elektrokemijski članak prikazuje se na sljedeći način (Slika 1.)

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



Slika 1. Jednostavni prikaz elektrokemijskog članka⁵

1.1.1. Referentne elektrode

Idealna referentna elektroda ima poznat i stalan potencijal koji je potpuno neovisan o koncentraciji analita i o koncentraciji drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Ona mora biti jednostavne izvedbe te mora zadržavati konstantan potencijal pri prolazu malih struja. U potenciometrijskim mjerenjima dogovorno je uzeto da je referentna elektroda uvijek anoda.¹

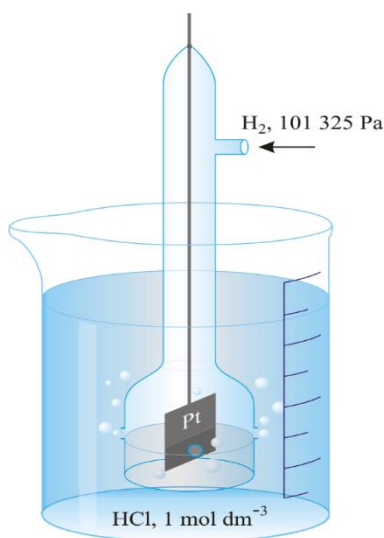
Kao referentne elektrode se najčešće koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda jer je izvedba standardne vodikove elektrode kao i njena primjena u svakodnevnom radu složena. U modernim se laboratorijima često koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode koja se naziva dvospojna referentna elektroda (eng. *Double Junction Reference Electrode, DJRE*). (Slika 2.) Kod ovih elektroda je karakteristično da se ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida nalazi u unutrašnjem dijelu tijela elektrode, a sa vanjskom otopinom je povezana preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit koje je pak u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta. Otopina koja se nalazi u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi solni most između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Tako se osigurava nemogućnost kontaminacije unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane otopine.⁴



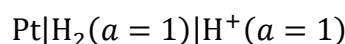
Slika 2. Dvospojna referentna elektroda⁶

1.1.2. Standardna vodikova elektroda

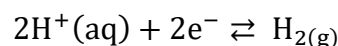
Univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda naziva se standardna vodikova elektroda (SVE) (Slika 3.). Pločice od kojih se elektroda sastoji su izrađene od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta $a = 1$ kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Standardni elektrodni potencijal neke elektrode se definira kao standardna elektromotorna sila članka gdje je jedna elektroda standardna vodikova elektroda.⁴



Standardna vodikova elektroda



Elektrodna reakcija na polučlanku je:



Potencijal prikazujemo:

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

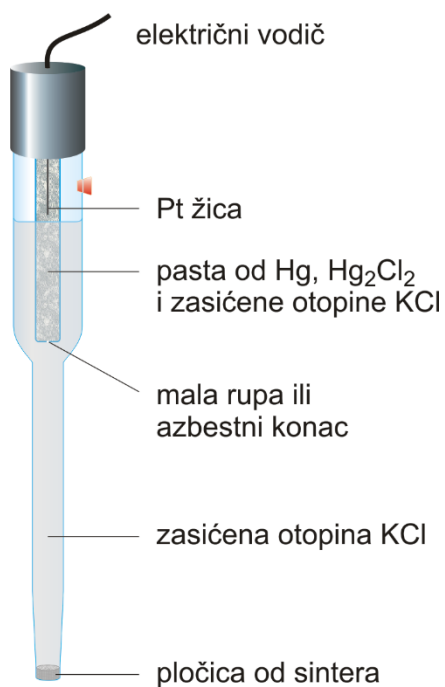
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \ln \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

Slika 3. Standardna vodikova elektroda⁵

1.1.3. Kalomelova elektroda

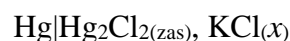
Kalomelovu elektrodu je lako pripremiti tako da ima točno poznat potencijal pa se zbog toga najčešće upotrebljava kao referentna elektroda. (Slika 4.) Sastavljena je od unutrašnje cijevi u kojoj se nalazi pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalni naziv za živin(I) klorid, Hg_2Cl_2) i otopine kalijeva klorida u koju je uronjena platinska žica. U vanjskoj cijevi je pasta s otopinom kalijeva klorida spojena pomoću malog otvora na dnu. Preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve se odvija veza s otopinom analita.⁴

Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) ima standardni potencijal 0,244 V pri temperaturi od 25 °C. Veliki temperaturni koeficijent promjene potencijala je nedostatak ove elektrode, što je važno ukoliko se tijekom mjerenja događaju veće promjene temperature.⁴



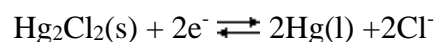
Slika 4. Zasićena kalomelova elektroda⁵

Kalomel elektroda



gdje je x koncentracija KCl u otopini.

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



a potencijal se može prikazati

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

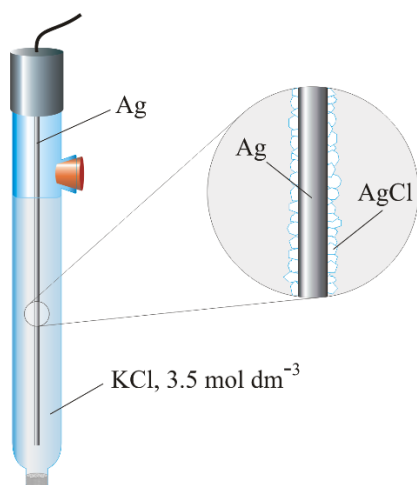
$$E_{\text{ZKE}} = E^\circ - \frac{0,0592}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

1.1.4. Elektroda srebro/srebrov klorid

Zbog svoje stabilnosti, netoksičnosti, jednostavnosti i niske cijene, jedna od najčešće korištenih elektroda je elektroda srebro/srebrov klorid. (Slika 5.)

Elektroda se sastoji se od srebrene žice prevučene tankim slojem srebrova klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom.⁴

Ova elektroda se najčešće rabi sa zasićenom otopinom KCl-a, kojoj je elektrodni potencijal 0,197 V u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi.²

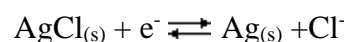


Slika 5. Elektroda srebro/srebrov klorid⁵

Elektroda srebro/srebrov klorid



Elektrodna reakcija u polučlanku je:



a potencijal se može prikazati:

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

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

1.1.5. Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odnosno reproducibilan odziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita. Na tržištu je dostupno nekoliko selektivnih elektroda iako ne postoji indikatorska elektroda koja je potpuno selektivna.¹

Indikatorske elektrode korištene u potenciometriji mogu biti raznolike. Razvrstavamo ih na temelju razlike u načinu nastajanja razlike potencijala na granici faza površina elektrode-otopina. Razlika potencijala na granici faza površina elektrode-otopina je posljedica elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Zbog toga dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu.⁴

Postoje dvije temeljne vrste indikatorskih elektroda:

- Metalne (kovinske) elektrode
- Membranske (selektivne) elektrode

1.1.6. Metalne (kovinske) elektrode

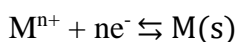
Metalne (kovinske) elektrode se dijele na:

- a) elektrode I. reda
- b) elektrode II. reda
- c) elektrode III. reda
- d) inertne redoks elektrode

a) Elektrode I. reda

Elektrode I. reda su čisti metali koji su u neposrednoj ravnoteži sa kationima tih metala. Takvo brzo uspostavljanje ravnoteže pokazuju metali poput cinka, kositra, olova, bizmuta, bakra, kadmija, žive, talija i srebra. U kiselim otopinama dolazi do otapanja cinka stoga je korištenje cinka kao elektrode I. reda ograničeno.

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



Potencijal se računa prema izrazu:

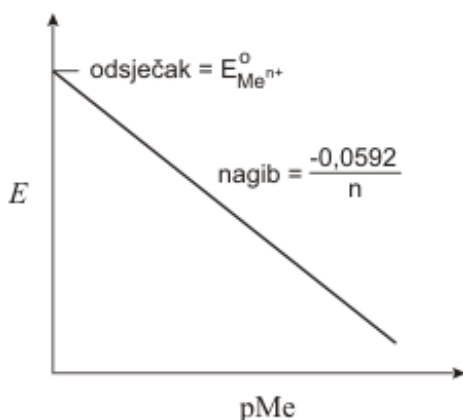
$$E_{\text{ind}} = E_{M^{n+}/M(s)}^{\circ} - \frac{0.0592V}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E_{M^{n+}/M(s)}^{\circ} + \frac{0.0592V}{n} \log a_{M^{n+}}$$

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

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{n+}/M(s)}^{\circ} - \frac{0.0592V}{n} \text{pM}$$

Povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji što možemo zaključiti iz jednadžbe. Kod nekih metala nagib odstupa od idealnog što se pripisuje deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.⁴

Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda prikazana je grafički. (Slika 6.)

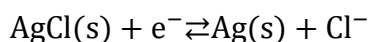


Slika 6. Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda³

b) Elektrode II. reda

Metalne elektrode II. reda ne upotrebljavaju se samo kao indikatorske elektrode za svoje vlastite katione, nego se koriste i za određivanje aniona koji s kationom metala tvore slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Kalomelova i Ag/AgCl elektroda su primjer takvih elektroda. Primjerice, srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu slabo topljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini. (Slika 7.)

Reakcija na elektrodi u tom slučaju je:



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

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

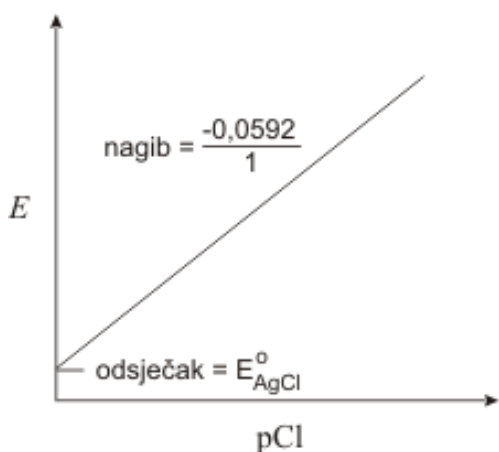
Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode jednak je:

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

odnosno

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

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



Slika 7. Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode II. reda⁵

c) Elektrode III. reda

Kod metalnih elektroda III. reda uspostavlja se dinamička ravnoteža između metala i dvije teško topljive soli s njihovim zajedničkim ionom ili između metala i dva stabilna kompleksa sa zajedničkim ligandom. Njihov potencijal ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali njegova koncentracija kontrolirana je koncentracijom zajedničkog aniona, koji je opet u ovisnosti o koncentraciji zajedničkog kationa. Nedostatak ovih elektroda je u tome što su one vrlo trome i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal.⁴

d) Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Elektrode plemenitih (inertnih) metala kojima je standardni elektrodni potencijal jako pozitivan su redoks-elektrode kojima u užem smislu riječi nazivamo one kovinske

elektrode u kojih metal elektrode sam ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi samo kao nosač elektrona drugog redoks-sustava. Ove elektrode kada se urone u otopinu koja sadrži reducirani i oksidirani oblik redoks-sustava poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks-sustava u otopini. Najčešće su rabljene inertne redoks-elektrode u potenciometriji su platina i zlato.²

1.1.7. Membranske elektrode

Pri izradi potenciometrijskih senzora, odnosno u samoj potenciometriji, vrlo široku primjenu imaju selektivne membranske elektrode. Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji, a primjer takve elektrode je Ag/AgCl elektroda.²

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

Pretpostavimo li da je a_{ir} konstantan, E_m možemo prikazati kao:

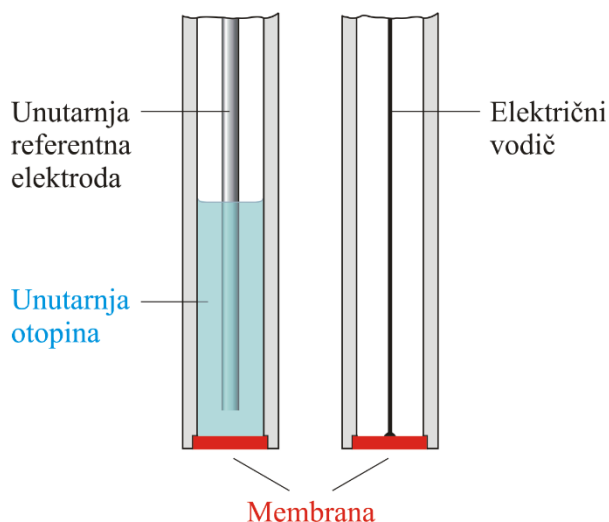
$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

Obzirom na sastav membrane, membranske elektrode dijelimo na:

- a) Elektrode s kristalnom membranom
 - Homogene membrane
 - Heterogene membrane
- b) Elektrode s nekristalnom membranom
 - Staklene elektrode
 - Elektrode s mobilnim prenositeljem
- c) Specijalne ionsko – selektivne elektrode
 - Elektrode za plinove
 - Enzimske elektrode (biosenzori)

a) Elektrode s kristalnom membranom

Membrana ove elektrode sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost kristalnih membrana ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koje čine membranu. Potencijal ovih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode su selektivne na one ione sadržane u membrani. Ove elektrode mogu biti homogene i heterogene.⁴ (Slika 8.)



Slika 8. Shematski prikaz elektrode s kristalnom membranom⁵

- *Homogene membrane*

Homogene membrane mogu biti monokristalne pločice (LaF_3), homogene smjese spojeva ($\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$) ili sadrže kristalnu supstancu jednog spoja (Ag_2S). Ove membrane se izrađuju kao smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana od Ag_2S selektivna za ione Ag^+ , Cl^- , I^- , Hg_2^{2+} i druge ione koji tvore teško topljive spojeve bilo s ionima srebra bilo sa sulfidnim ionima.⁵

- *Heterogene membrane*

Aktivna tvar ovih membrana je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana) su najčešće korišteni nosivi materijali. Heterogene membrane se pripremaju prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom (ili nekim drugim nosivim materijalom). Nakon stvrdnjavanja

membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nositelja. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Heterogene elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne.⁵

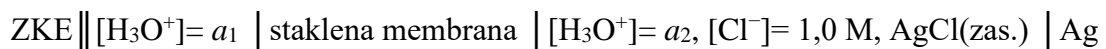
b) Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene specije kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. staklo, PVC).⁵

- *Staklene elektrode*

Jedna od prvih membranskih elektroda je staklena elektroda. (*Slika 9.*) Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s nekom referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka.⁵

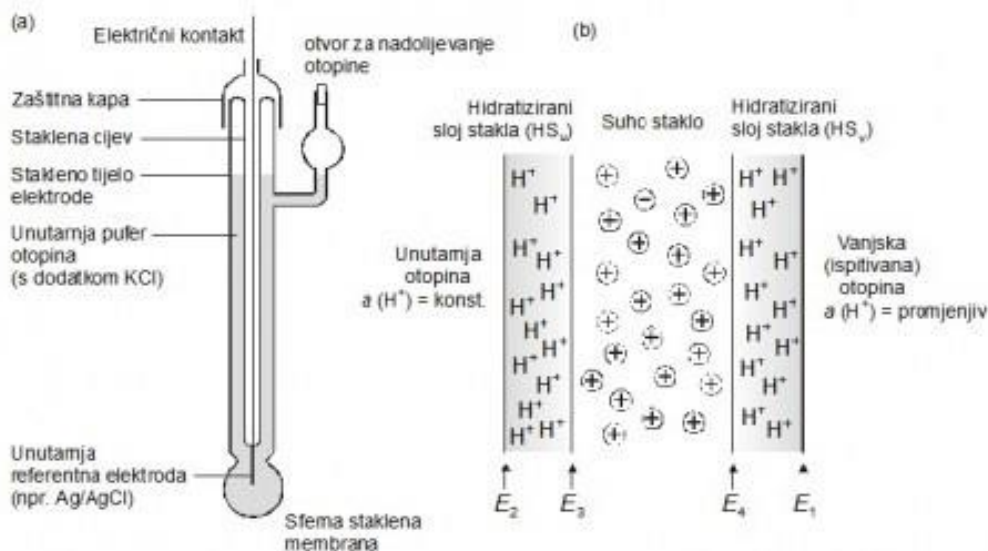
Shematski prikaz članka je sljedeći:



a_1 = aktivitet vanjske otopine (nepoznati)

a_2 = aktivitet unutrašnje otopine (konstantan)

Ove membrane su izrađene od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH=12, a one od litijevog 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 u hidratiziranoj staklenoj elektrodi posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi ioni nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane, a protoni se gibaju u sloju gela.⁵



Slika 9. Prikaz staklene elektrode (a) i presjek kroz staklenu membranu (b)¹

Granični potencijal (E_b) sastoji se od dvije razlike potencijala koje nastaju na granici faza gel-otopina te predstavlja razliku tih potencijala. 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.⁴

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

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

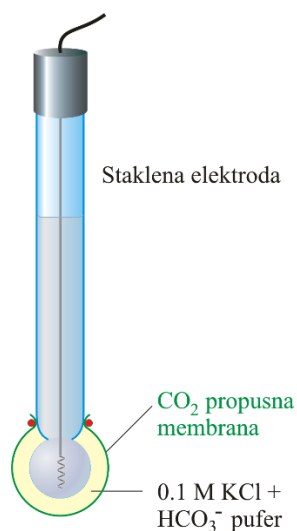
Iz jednadžbe vidimo da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. S obzirom da je aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini konstantan, granični potencijal je ustvari mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini.⁴

c) Specijalne ionsko – selektivne elektrode

Specijalne ionsko-selektivne elektrode sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine i dijele se u dvije skupine: elektrode za plinove i biosenzore. Biosenzori su senzori čiji je osjetilni dio izrađen od enzima, antitijela, stanica, tkiva ili nekakvog mikroorganizma.¹

- *Elektrode za plinove*

Elektrode za plinove sadrže dvije membrane. (Slika 10.) 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 ove elektrode je proporcionalan parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku.⁵



Slika 10. Prikaz elektrode za plinove⁵

- *Enzimске elektrode (biosenzori)*

Princip rada enzimskih elektroda (biosenzora) temeljen je na specifičnom katalitičkom djelovanju biološke tvari za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme nalazi se materijal u kojem je imobiliziran enzim. Enzim djeluje katalitički na određenu molekulsku vrstu koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka te nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Prva takva elektroda je bila elektroda za mjerenje koncentracije.⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. OPREMA I REAGENSI

Oprema korištena tijekom eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 ($\pm 0,1\text{mg}$), Švicarska
- Tehnička vaga, Kern 440-45N, Kern, Njemačka
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Milipore Simplicity, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000) μL / (1-5) mL
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše

Kemikalije i otapala korišteni tijekom eksperimentalnog rada:

- Željezov(III) klorid FeCl_3
- Željezov(III) nitrat nonahidrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Sulfatna kiselina H_2SO_4
- Dušična kiselina HNO_3

2.2. PRIPRAVA OTOPINA

2.2.1. Priprava 0,01 M $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

$$c [Fe(NO_3)_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V (HNO_3) = 250 \text{ mL}$$

$$M [Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] = 404 \text{ g mol}^{-1}$$

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

$$m [Fe(NO_3)_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 404 \text{ g mol}^{-1} = 1,01 \text{ g na 250 mL odgovarajućeg pufera}$$

Izračunatu masu potrebno je otopiti u 250 mL odgovarajućeg pufera (HNO_3 ; pH=1,5) radi dobivanja otopine poznate koncentracije.

2.2.2. Priprava 0,01M $FeCl_3$

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

$$V (H_2SO_4) = 250 \text{ mL}$$

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

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

$$m (FeCl_3) = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 162,21 \text{ g mol}^{-1} = 0,4055 \text{ g na 250 mL odgovarajućeg pufera}$$

Izračunatu masu potrebno je otopiti u (H_2SO_4 ; pH=1,5) radi dobivanja otopine poznate koncentracije.

2.3. POSTUPAK RADA

U eksperimentalnom radu koriste se dvije membrane koje su prethodno pripravljene. Pripravljene su na način da su najprije istaloženi prahovi, odnosno istaloženi su željezov(III) fosfat i srebrov-sulfid. FePO_4 je istaložen iz $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, a Ag_2S je istaložen iz $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$. Kao matrica (nosač) korišten je teflon, tj. PTFE. U ovom radu korištene su membrane M2 čiji je sastav $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}$ u omjeru 1:1:2 i membrana M3 čiji je sastav $\text{FePO}_4:\text{Ag}_2\text{S}:\text{PTFE}$ u omjeru 1:2:3 te su prešane pod pritiskom od 5 tona u trajanju od 2 h. Nakon prešanja brušene su brusnim papirom granulacije 800, 1500, 2000, 3000, i 5000, stavljene u tijelo elektrode te su spremne za uporabu.

Membrane su testirane na željezove(III) katione u različitim otopinama.

U ćeliju je stavljeno 50 mL pripravljene otopine 0,01 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Provjereni su mjehurići zraka na membrani i brtvi elektrode pa je uključena magnetna miješalica. Milivoltmetar prikazuje razliku potencijala između referentne i radne elektrode i vrijeme odziva elektrode. Nakon što se potencijal stabilizirao očita se početna vrijednost. Zatim se metodom slijednog razrjeđivanja mikropipetom uzme 25 mL otopine iz ćelije i baci u otpad i doda se 25 mL pufera odnosno HNO_3 čiji je $\text{pH} = 1,5$. Razrjeđenja i mjerenja provedena su sve dok se potencijali nisu ustalili, odnosno dok se vrijednosti nisu razlikovale za 1-2 mV.

Na isti način se radi i s otopinom 0,01 M FeCl_3 . Za razrjeđivanje korišten je odgovarajući pufer, odnosno H_2SO_4 čiji je $\text{pH} = 1,5$.

Mjerenje je provedeno pri sobnoj temperaturi. Svako mjerenje ponavljalo se tri puta.



Slika 11. Prikaz aparature za potenciometrijsko mjerenje

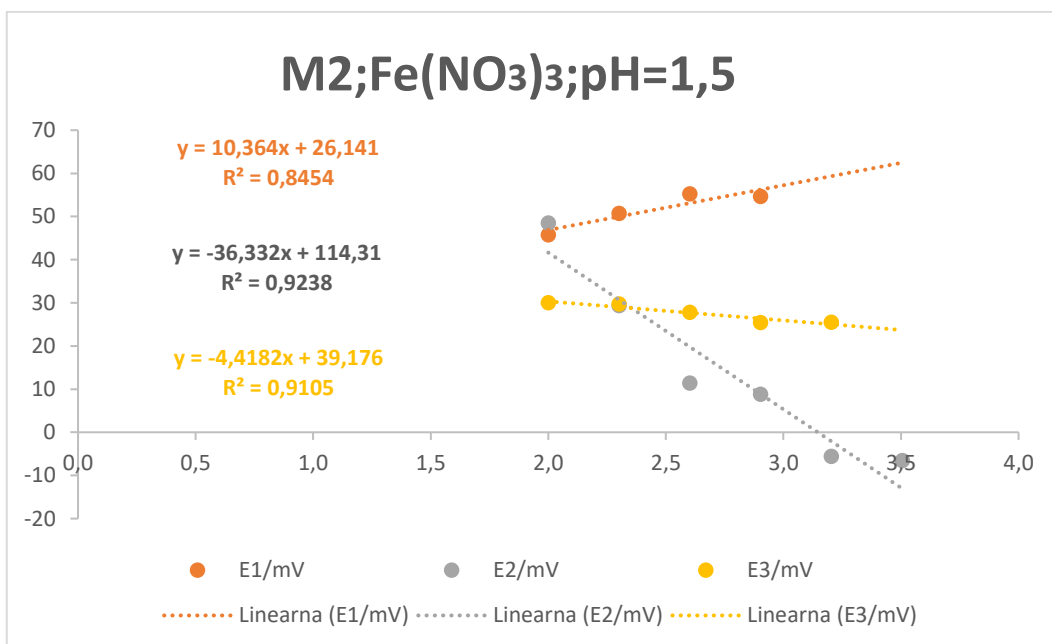
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. REZULTATI

Membrana M2 u otopini $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ početne koncentracije 0,01 M pri pH=1,5

| c(Fe ³⁺) | p(c(Fe ³⁺)) | E1/mV | E2/mV | E3/mV |
|----------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| 0,01 | 2,0 | 45,7 | 48,5 | 30 |
| 0,005 | 2,3 | 50,7 | 29,3 | 29,7 |
| 0,0025 | 2,6 | 55,2 | 11,4 | 27,8 |
| 0,00125 | 2,9 | 54,6 | 8,8 | 25,4 |
| 0,000625 | 3,2 | | -5,6 | 25,5 |
| 0,000313 | 3,5 | | -6,6 | |

Tablica 1. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Fe^{3+} ione u otopini željezovog(III) nitrata pri pH=1,5

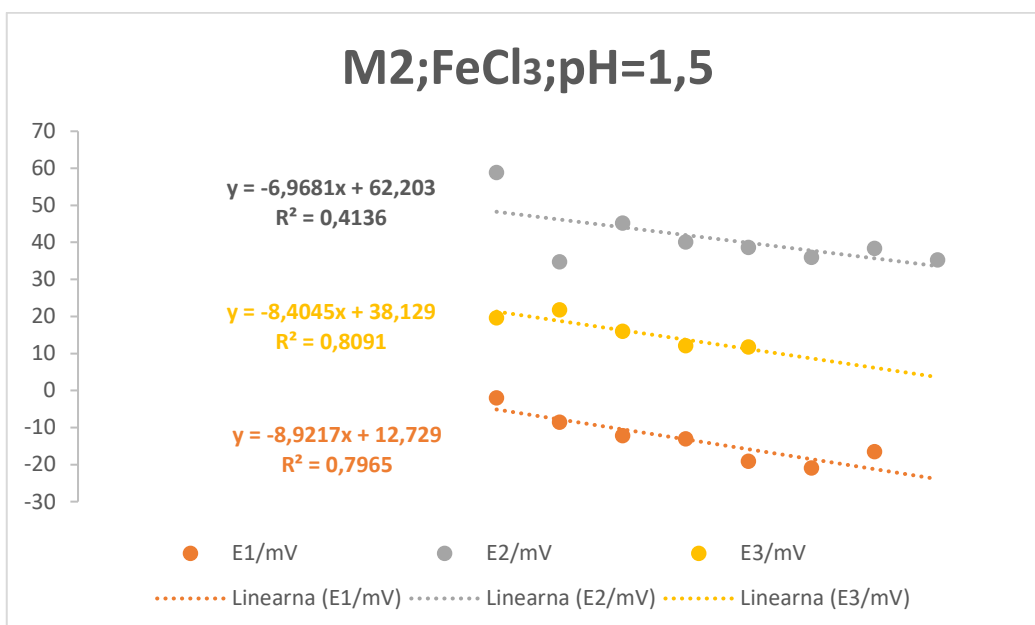


Slika 12. Prikaz testiranja odziva elektrode na Fe^{3+} ione u otopini željezovog(III) nitrata pri pH=1,5

Membrana M2 u otopini FeCl₃ početne koncentracije 0,01 M pri pH=1,5

| c(Fe ³⁺) | p(c(Fe ³⁺)) | E1/mV | E2/mV | E3/mV |
|----------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| 0,01 | 2,0 | -2 | 58,9 | 19,6 |
| 0,005 | 2,3 | -8,5 | 34,8 | 21,8 |
| 0,0025 | 2,6 | -12,2 | 45,2 | 16 |
| 0,00125 | 2,9 | -13 | 40,1 | 12,1 |
| 0,000625 | 3,2 | -19,1 | 38,7 | 11,8 |
| 0,000313 | 3,5 | -20,9 | 36 | |
| 0,000156 | 3,8 | -16,5 | 38,4 | |
| 7,81E-05 | 4,1 | | 35,3 | |

Tablica 2. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Fe³⁺ ione u otopini željezovog(III) klorida pri pH=1,5

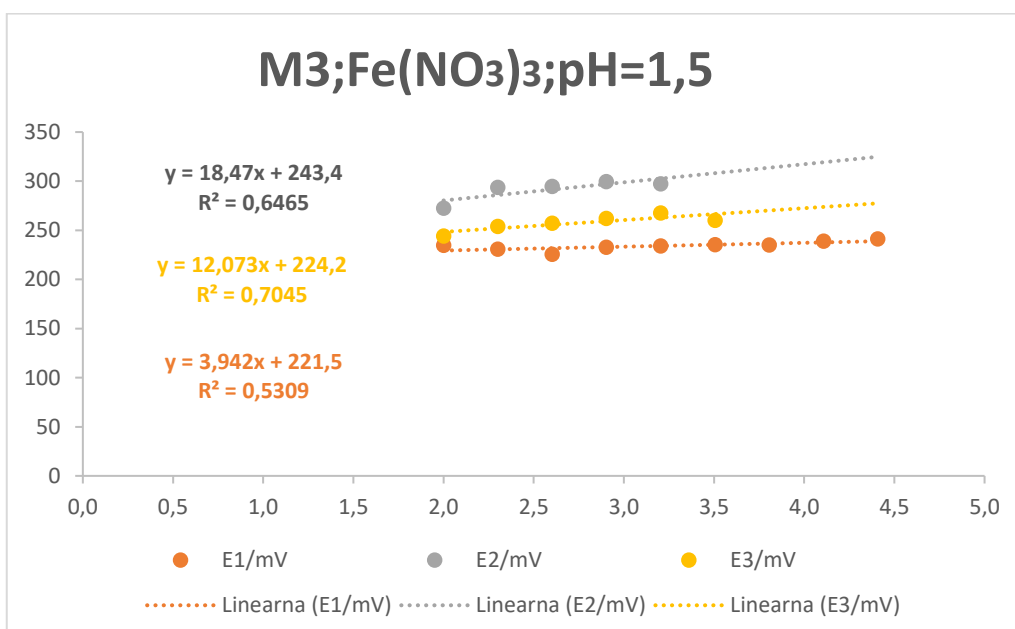


Slika 13. Prikaz testiranja odziva elektrode na Fe³⁺ ione u otopini željezovog(III) klorida pri pH=1,5

Membrana M3 u otopini Fe(NO₃)₃ početne koncentracije 0,01 M pri pH=1,5

| c(Fe ³⁺) | p(c(Fe ³⁺)) | E1/mV | E2/mV | E3/mV |
|----------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| 0,01 | 2,0 | 234,6 | 272,3 | 243,9 |
| 0,005 | 2,3 | 230,8 | 293,7 | 253,9 |
| 0,0025 | 2,6 | 225,6 | 294,7 | 257 |
| 0,00125 | 2,9 | 232,5 | 299,3 | 262,1 |
| 0,000625 | 3,2 | 233,8 | 297,3 | 267,6 |
| 0,000313 | 3,5 | 235,1 | | 260,1 |
| 0,000156 | 3,8 | 234,8 | | |
| 7,81E-05 | 4,1 | 239 | | |
| 3,91E-05 | 4,4 | 241 | | |

Tablica 3. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Fe³⁺ ione u otopini željezovog(III) nitrata pri pH=1,5

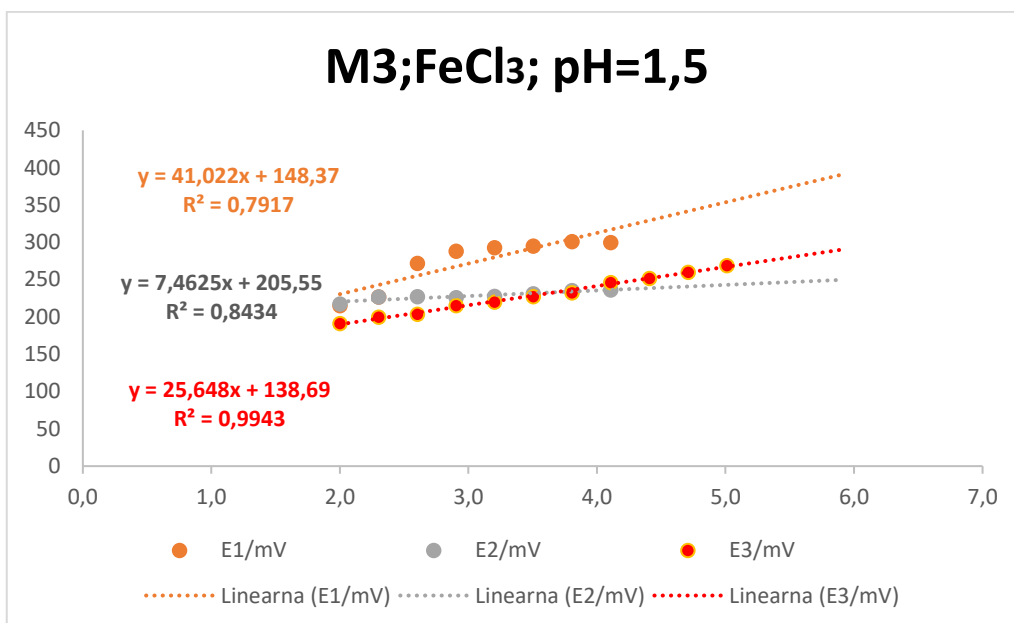


Slika 14. Prikaz testiranja odziva elektrode na Fe³⁺ ione u otopini željezovog(III) nitrata pri pH=1,5

Membrana M3 u otopini FeCl₃ početne koncentracije 0,01 M pri pH=1,5

| c(Fe ³⁺) | p(c(Fe ³⁺)) | E1/mV | E2/mV | E3/mV |
|----------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| 0,01 | 2,0 | 214,9 | 217,3 | 190,9 |
| 0,005 | 2,3 | 226,6 | 226,7 | 199,5 |
| 0,0025 | 2,6 | 271,9 | 227,1 | 203,4 |
| 0,00125 | 2,9 | 287,9 | 225,8 | 215,3 |
| 0,000625 | 3,2 | 292,6 | 227,4 | 219,8 |
| 0,000313 | 3,5 | 294,7 | 230,8 | 227,1 |
| 0,000156 | 3,8 | 301 | 235,3 | 232,4 |
| 7,81E-05 | 4,1 | 299,5 | 236,3 | 245,8 |
| 3,91E-05 | 4,4 | | | 251,6 |
| 1,95E-05 | 4,7 | | | 259,9 |
| 9,77E-06 | 5,0 | | | 268,8 |

Tablica 4. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Fe³⁺ ione u otopini željezovog(III) klorida pri pH=1,5



Slika 15. Prikaz testiranja odziva elektrode na Fe³⁺ ione u otopini željezovog(III) klorida pri pH=1,5

3.2. RASPRAVA

Dobivanje brzih, točnih i vjerodostojnih rezultata analize osnovna je zadaća svakog analitičkog laboratorija. Zbog toga se neprestano razvijaju nove analitičke metode koristeći dostupne tehnike, odnosno mijenjajući neke parametre postojećih metoda. Analitičke metode moraju biti validirane kako bi se njenom primjenom dobili točni i pouzdani rezultati. Kako bi se izbjegli problemi tijekom uporabe metode najbolje je provođenje validacije analitičke metode. Validacijom analitičke metode dokazuje se da metoda služi namijenjenoj svrsi.

U ovom radu opisano je testiranje membrana na odziv Fe^{3+} kationa. Ispitivane su membrane različitog sastava, odnosno različitog omjera pojedinih komponenti. Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da membrana M2 u otopini željezovog(III) nitrata i u otopini željezovog(III) klorida pri $\text{pH}=1,5$ nije pokazala očekivan odziv. Membrana M3 također ne pokazuje očekivani odziv prema promjeni koncentracije u otopini željezovog(III) nitrata pri $\text{pH}=1,5$. Razlog takovog odziva može biti da ioni iz otopine sudjeluju u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. Na to mogu utjecati i uvjeti u kojima je eksperiment proveden, npr. temperatura ili pak ostali radni uvjeti. Također, možemo pretpostaviti da homogenizacija praha prije prešanja membrane nije provedena ispravno ili suvišak određene ionske vrste dovodi do slabog odziva membrane. Kako bi otkrili što se s membranom dogodilo prilikom testiranja, koja je veličina čestica ili koje su prisutne soli na površini membrane koriste se spektroskopske tehnike kao što su transmisijski elektronski mikroskop (TEM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomske sile (AFM), infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili mogu se provesti voltametrijski pokusi koji bi poslužili za karakterizaciju reakcija koje se odvijaju na površini membrane.

Iz rezultata se uočava da kod membrane M3 u otopini željezovog(III) klorida pri $\text{pH}=1,5$ prva dva mjerenja ne pokazuju odziv na Fe^{3+} ione u skladu sa zahtjevima Nernstove jednadžbe. Međutim, treće mjerenje je pokazalo očekivan odziv prema promjeni koncentracije, odnosno pokazalo je nagib u skladu s Nernstovom jednadžbom iako je taj nagib nešto malo viši. U ovom radu samo ova membrana M3 pokazuje uniformirani odziv.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenog rada možemo zaključiti:

- Opisana potenciometrijska metoda ne prikazuje prihvatljiv odziv membrane M2 na Fe^{3+} katione u otopini željezovog(III) nitrata i u otopini željezovog(III) klorida pri pH vrijednosti 1,5.
- Membrana M3 ne pokazuje odziv na Fe^{3+} katione u skladu sa zahtjevima Nernstove jednadžbe prema promjeni koncentracije u otopini željezovog(III) nitrata pri pH = 1,5.
- Membrana M3 tijekom jednog mjerenja pokazuje očekivani odziv na Fe^{3+} katione u otopini željezovog(III) klorida pri pH = 1,5.

LITERATURA

1. *D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999., 381-406.
2. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, MediaPrint, Zagreb, 2010., 211-236.
3. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/fe/spojevi.html> (25.3.2020.)
4. *A. Prkić*, Razvoj spektrofotometrijskih i potenciometrijskih metoda za određivanje tiola, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2013.
5. URL: https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (26.3.2020.)
6. URL: <http://www.shsan-xin.com/en/productm.asp?s1=178&Page=4> (30.3.2020.)