

# Priprava membrane LaF3 postupkom taloženja La3+ i F- uz dodatak Eu(NO3)3 za FISE

---

Grbelja, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2018

*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:167:636769>

*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**

**PRIPRAVA MEMBRANE  $\text{LaF}_3$  POSTUPKOM  
TALOŽENJA  $\text{La}^{3+}$  I  $\text{F}^-$  UZ DODATAK  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  ZA FISE**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVA GRBELJA**

**Matični broj: 65**

**Split, listopad 2018.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**PRIPRAVA MEMBRANE  $\text{LaF}_3$  POSTUPKOM  
TALOŽENJA  $\text{La}^{3+}$  I  $\text{F}^-$  UZ DODATAK  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  ZA FISE**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVA GRBELJA**

**Matični broj: 65**

**Split, listopad 2018.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**

**PREPARATION  $\text{LaF}_3$  MEMBRANE BY PRECIPITATION OF  $\text{La}^{3+}$   
AND  $\text{F}^-$  WITH ADDITION  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  FOR FISE**

**GRADUATE THESIS**

**IVA GRBELJA**

**Parent number: 65**

**Split, October 2018.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemije

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

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

**Mentor:** prof. dr. sc. Marija Bralić, znanstveni suradnik

**Pomoć pri izradi:** Josip Radić, mag. chem.

### PRIPRAVA MEMBRANE $\text{LaF}_3$ POSTUPKOM TALOŽENJA $\text{La}^{3+}$ I $\text{F}^-$ UZ DODATAK $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ZA FISE

Iva Grbelja, 65

**Sažetak:** Cilj rada je dobivanje slabo topljivog taloga  $\text{LaF}_3$  taloženjem  $\text{NaF}$  s  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  uz dodatak europija. Talog je dobiven taloženjem uz miješanje, bez miješanja te uz povremeno miješanje. Membrane su pripravljene miješanjem dobivenog taloga s europijem. Pripravljene membrane su se umetale u laboratorijski izrađeno tijelo za elektrodu. Odzivne karakteristike elektrode ispitivane su metodom slijednog razrjeđenja počevši od koncentracije fluorida  $10^{-1}$  do  $10^{-7}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Unutarnji elektrolitni kontakt postignut je korištenjem otopine  $\text{KCl}$ ,  $c(\text{KCl}) = 3$  mol  $\text{L}^{-1}$ . S ciljem postizanja boljih odzivnih karakteristike na površinu membrana nanosile su se nanočestice  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Pripravljene membrane pokazale su linearnu promjenu potencijala u koncentracijskom području od  $10^{-1}$  do  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi od 10,00 do 24,29 mV. Najbolje odzivne karakteristike pokazala je nekondicionirana membrana dobivena prešanjem 0,45 g  $\text{LaF}_3$  i 0,05 g teflona s 3% europija.

**Ključne riječi:** elektroda, membrane, nanočestice, potencijal,  $\text{LaF}_3$ , taloženje

**Rad sadrži:** 30 stranica, 23 slike, 16 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović
2. doc. dr. sc. Ante Prkić
3. prof. dr. sc. Marija Bralić

**Datum obrane:** 23. studenog 2018.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Graduate study of chemistry**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

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

**Mentor:** Full professor PhD Marija Bralić

**Technical assistance:** Josip Radić, mag. chem.

### **PREPARATION LaF<sub>3</sub> MEMBRANE BY PRECIPITATION OF La<sup>3+</sup> AND F<sup>-</sup> WITH ADDITION Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> FOR FISE**

Iva Grbelja, 65

**Abstract:** The aim of this diploma thesis is gaining low soluble precipitate of LaF<sub>3</sub> from NaF and La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> with addition of Europium. Precipitate is obtained by precipitating with stirring, without stirring and periodically stirring. Membranes are prepared by mixing gained precipitate with Europium. The prepared membranes were inserted into a body made in laboratory for electrodes with purpose of measuring potential of the electrode. The response characteristic for the electrode were tested by sequential dilution starting with the fluoride concentration from 10<sup>-1</sup> to 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. Interior electrolyte contact was achieved using solution KCl,  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$ . To get better response characteristics Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanoparticles were to be applied to the surface of the membrane. Prepared membranes showed linear change of potential in concentration area of 10<sup>-1</sup> to 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> along with potential change at concentration decade of 10,00 to 24,29 mV. Unconditioned membrane, made with pressing of 0,45 g LaF<sub>3</sub> and 0,05 g teflon with 3% Europium, showed the best responsive characteristics.

**Keywords:** electrode, LaF<sub>3</sub>, membrane, nanoparticles, potencial, precipitation

**Thesis contains:** 30 pages, 23 pictures, 16 references

**Original in:** Croatian.



**Defence committee:**

1. Associate professor PhD Josipa Giljanović
2. Assistant professor PhD Ante Prkić
3. Full professor PhD Marija Bralić

**Defence date:** October 23<sup>th</sup>, 2018.

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marije Bralić, u razdoblju od svibnja do listopada 2018. godine.*

*Iskreno se zahvaljujem Zavodu za kemiju okoliša, posebno svojoj mentorici prof. dr. sc. Mariji Bralić i asistentu Josipu Radiću mag. chem. na pomoći pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada te na korisnim savjetima i uputama prilikom pisanja rada.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na neizmjernoj podršci tijekom studiranja.*

*Iva Grbelja*

## **ZADATAK DIPLOMSKOG RADA :**

- 1. Istaložiti  $\text{LaF}_3$  iz  $\text{NaF}$  i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  pri sobnim uvjetima**
- 2. Pripraviti membrane za fluorid ionsko-selektivnu elektrodu iz istaloženog  $\text{LaF}_3$ , uz dodatak europija i teflona**
- 3. Ispitati odzivne karakteristike pripremljenih membrana**

## Sažetak

Cilj rada je dobivanje slabo topljivog taloga  $\text{LaF}_3$  taloženjem  $\text{NaF}$  s  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  uz dodatak europija. Talog je dobiven taloženjem uz miješanje, bez miješanja te uz povremeno miješanje. Membrane su pripravljene miješanjem dobivenog taloga s europijem. Pripravljene membrane su se umetale u laboratorijski izrađeno tijelo za elektrodu. Odzivne karakteristike elektrode ispitivane su metodom slijednog razrjeđenja počevši od koncentracije fluorida  $10^{-1}$  do  $10^{-7}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Unutarnji elektrolitni kontakt postignut je korištenjem otopine  $\text{KCl}$ ,  $c(\text{KCl}) = 3$  mol  $\text{L}^{-1}$ . S ciljem postizanja boljih odzivnih karakteristike na površinu membrana nanosile su se nanočestice  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Pripravljene membrane pokazale su linearnu promjenu potencijala u koncentracijskom području od  $10^{-1}$  do  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi od 10,00 do 24,29 mV. Najbolje odzivne karakteristike pokazala je nekondicionirana membrana dobivena prešanjem 0,45 g  $\text{LaF}_3$  i 0,05 g teflona s 3% europija.

**Ključne riječi:** *elektroda,  $\text{LaF}_3$ , membrane, nanočestice, potencijal, taloženje*

## Summary

The aim of this diploma thesis is gaining low soluble precipitate of  $\text{LaF}_3$  from  $\text{NaF}$  and  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  with addition of Europium. Precipitate is obtained by precipitating with stirring, without stirring and periodically stirring. Membranes are prepared by mixing gained precipitate with Europium. The prepared membranes were inserted into a body made in laboratory for electrodes with purpose of measuring potential of the electrode. The response characteristic for the electrode were tested by sequential dilution starting with the fluoride concentration from  $10^{-1}$  to  $10^{-7}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Interior electrolyte contact was achieved using solution  $\text{KCl}$ ,  $c(\text{KCl}) = 3$  mol  $\text{L}^{-1}$ . To get better response characteristics  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  nanoparticles were to be applied to the surface of the membrane. Prepared membranes showed linear change of potential in concentration area of  $10^{-1}$  to  $10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  along with potential change at concentration decade of 10,00 to 24,29 mV. Unconditioned membrane, made with pressing of 0,45 g  $\text{LaF}_3$  and 0,05 g teflone with 3% Europium, showed the best responsive characteristics.

**Keywords:** *electrode,  $\text{LaF}_3$ , membrane, nanoparticles, potencial, precipitation*

# Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Potencimetrija .....	2
1.1.1. Standardne (referentne) elektrode .....	3
1.1.2. Ionsko - selektivne elektrode .....	4
1.2. Fluorid ionsko - selektivna elektroda .....	5
1.2.1. Primjena FISE.....	7
1.2.2. Vrijeme života FISE.....	7
1.2.3. Utjecaj acetatnog pufera na FISE.....	8
1.2.4. Unutarnji elektrolitni kontakt s $\text{LaF}_3$ – membranom.....	8
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	11
2.1. Priprava otopina .....	11
2.1.1. Priprava otopine lantanovog (III) nitrata, $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	11
2.1.2. Priprava otopine natrijeva fluorida, $c(\text{NaF}) = 0,35 \text{ mol L}^{-1}$ .....	11
2.1.3. Priprava otopine natrijeva fluorida, $c(\text{NaF}) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ .....	11
2.1.4. Priprava otopine kalijevog nitrata, $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	12
2.1.5. Priprava otopine natrijevog acetata, $c(\text{NaAc}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .....	12
2.1.6. Priprava otopine octene kiseline, $c(\text{HAc}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .....	12
2.1.7. Priprava acetatnog pufera $\text{pH} = 4,7$ .....	12
2.1.8. Priprava otopine za razrjeđenje .....	12
2.2. Priprava membrana.....	13
2.2.1. Taloženje $\text{LaF}_3$ iz $\text{NaF}$ i $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .....	13
2.2.2. Priprema membrana.....	17
2.4. Mjerni uređaji i pribor .....	19
3. REZULTATI MJERENJA .....	20
3.1. Testiranje odziva fluorid ionsko – selektivne elektrode .....	20
4. RASPRAVA.....	27
5. ZAKLJUČAK.....	29
6. LITERATURA .....	30

## UVOD

Elektroda selektivna na fluoridne ione jedna je od najčešće rabljenih ion selektivnih elektroda u analitičkoj praksi počevši od analize okoliša do analize u medicinskim laboratorijima. Kod komercijalno dostupnih FISE membrana elektrode je monokristal  $\text{LaF}_3$  dopiran s europijem radi slabe vodljivosti  $\text{LaF}_3$ . U ranijim radovima, autori su pokušali pripremiti ion-selektivnu elektrodu selektivnu na fluoridne ione s membranama dobivenim taloženjem fluorida s različitim metalima ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ...), međutim mnoge tako pripravljene elektrode u praksi su pokazale određene manjkavosti.

Prednost ionsko-selektivne elektrode je njena selektivnost i vrlo brz odziv kod najmanje promjene koncentracije ispitivane otopine. U većini slučajeva, promjena pH vrijednosti otopine negativno utječe na preciznost ISE što se negativno manifestira pri njihovoj praktičnoj upotrebi. Nadalje, brojna istraživanja su dokazala da i prisutnost uobičajenih ionskih vrsta u otopini ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ima negativan utjecaj na preciznost, brzinu odziva i vijek trajanja ionsko-selektivnih elektroda.

Fluorid ionsko-selektivnom elektrodom mogu se odrediti niske koncentracije fluorida do  $10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , uz mogućnost određivanja i nižih koncentracija ukoliko se kontroliraju ionska jakost otopine, koncentracija hidroksidnih iona te maskiraju smetnje metalnih iona.

U ovom radu ispitivane su odzivne karakteristike pripremljenih  $\text{LaF}_3$  membrana različitih debljina uz dodavanje teflona i različitih udjela europija. Kako bi poboljšali odzivne karakteristike membrana na njihovu površinu nanošene su nanočestice  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ .

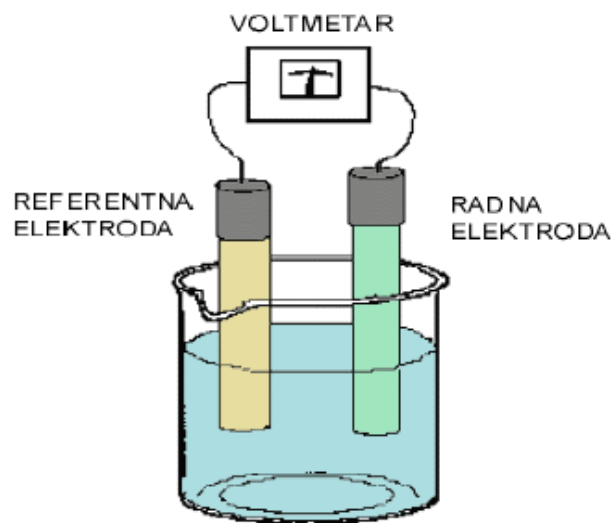


# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između dviju elektroda, radne (indikatorske) i referentne, uronjenih u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.<sup>1</sup>

Mjerni uređaji koji omogućuju mjerenje razlike potencijala elektroda uz minimalan tok struje kroz ćeliju su potencijometar i voltmetar s velikom ulaznom impedancijom. Električni napon na elektrodama uspostavlja se zahvaljujući spontanim elektrokemijskim reakcijama. Potencijal referentne elektrode je konstantan te ne ovisi o aktivitetima ionskih vrsta koje se nalaze u elektrokemijskoj ćeliji, za razliku od potencijala indikatorske elektrode.



Slika 1.1. Ćelija s elektrodnim parom<sup>1</sup>

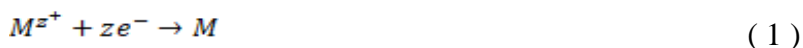
Radne (indikatorske) elektrode koje koristimo u potenciometriji mogu biti raznolike.

Razvrstavamo ih na temelju razlike u načinu nastajanja razlike 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 radnih (indikatorskih) elektroda: kovinske elektrode i membranske elektrode. Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda - otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda, kao što je već rečeno, potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana - ispitivana otopina.<sup>1</sup>

Potencijal reverzibilne kovinske elektrode, na aktivnoj površini gdje je uspostavljena dinamička ravnoteža između metala i njegovih iona u otopini, dat je Nernstovom jednačom.

Za redoks-sustav metala iskazanog općenitom relacijom:



Potencijal elektrode kod 25°C je:

$$E = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{0,059V}{z} \log \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (2)$$

Gdje je  $E^0$  standardni potencijal redoks- sustava, a  $a_{M^{z+}}$  i  $a_M$  aktiviteti oksidiranog i reduciranog oblika redoks - sustava metala.<sup>1</sup>

### 1.1.1. Standardne (referentne) elektrode

U elektroanalitičkim mjerenjima elektrokemijska ćelija sadržava uz radnu (indikatorsku) i referentnu elektrodu. Referentna elektroda služi kao standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode. Idealna referentna elektroda mora imati stabilan potencijal, takav da se promjene u mjernom sustavu odnose na promjene na indikatorskoj elektrodi tj. posredno na promjenu koncentracije analita. Također, mora biti

jednostavna za izradu i uporabu. Vodikova elektroda nije dovoljno praktična za svakodnevnu laboratorijsku primjenu te se više koriste kalomelova elektroda i srebro/srebrov klorid elektroda.<sup>2</sup>

### **1.1.2. Ionsko - selektivne elektrode**

Ionsko - selektivnim elektrodama nazivaju se elektrode koje pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivnosti iona na koji je elektroda selektivna i može se prikazati Nernstovom jednačinom. Taj je izraz dobiven na temelju teorijskih razmatranja pa je u praksi čest slučaj da ionsko-selektivna elektroda pokazuje malo odstupanje od Nernstove jednačine. Ipak, dokle je god to odstupanje reproducibilno, elektroda se može iskoristiti u analitičke svrhe.

Glavni dio svake ionsko-selektivne elektrode je njena membrana odgovorna za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. On je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Pritom kroz graničnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u jednoj odnosno u drugoj otopini. Razlika potencijala zapravo smanjuje brzinu prijelaza iona u jednom smjeru, a ubrzava prijelaz istih u drugom smjeru. Kada je razlika potencijala takva da uzrokuje iste brzine prijelaza aktivnih iona, uspostavlja se dinamička ravnoteža. Tu ravnotežnu razliku potencijala nazivamo Donnanov potencijal.<sup>12</sup>

#### **1.1.2.1. Vrste ion-selektivnih elektroda**

Podjela ion-selektivnih elektroda na temelju konstrukcijskih izvedbi <sup>3</sup>:

- 1.) ISE s unutrašnjom referentnom otopinom i unutrašnjom referentnom elektrodom
- 2.) ISE s čvrstim kontaktom ili tekućim filmom s unutrašnje strane membrane
- 3.) ISE s dodatnim membranama; plin osjetljive i enzimске elektrode
- 4.) Mikroelektrode
- 5.) Kombinirane ISE

Ovisno o korištenom ionsko - osjetljivom materijalu, IUPAC preporuča podjelu na kristalne i nekristalne elektrode:

- 1.) Elektrode s kristalnom membranom:
  - a) Homogene membrane
  - b) Heterogene membrane
- 2.) Elektrode s nekristalnom membranom:
  - a) Elektrode sa staklenom membranom
  - b) Elektrode s mobilnim prenosiocem
- 3.) Specijalne ionsko - selektivne elektrode:
  - a) Elektrode za plinove
  - b) Enzimske elektrode

## 1.2. Fluorid ionsko - selektivna elektroda

Fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE) je vrsta ionsko - selektivne elektrode koja je osjetljiva na koncentraciju fluoridnih iona. Spada u grupu elektroda s membranom u čvrstom stanju, koje se razlikuju u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze. Osnovna karakteristika FISE je da su aktivni centri ionske izmjene smješteni unutar membrane i da ne pokazuju pokretljivost. Potencijal fluoridne elektrode kod temperature eksperimentalnog rada (25 °C) zadan je Nernstovim izrazom <sup>7</sup>:

$$E = E^{\circ} - 59.16 \times \log a_{F^-} \quad (3)$$

Iz izraza je vidljivo da potencijal elektrode slijedi aktivitet slobodnih iona  $F^-$  u otopini. U određenom pH području nastaje slaba fluorovodična kiselina koja je u ravnoteži sa svojim ionima prema relaciji:



Ravnoteža se može izraziti preko konstante disocijacije kiseline:

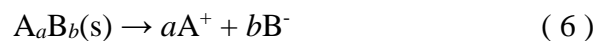
$$k = (a_{H^+} \times a_{F^-}) / a_{HF} \quad (5)$$

Prve ionsko-selektivne elektrode s heterogenim membranama pripravili su Pungor i Hollos – Rokosingi još 1961. godine <sup>11</sup>, a ionsko selektivne elektrode s membranom od kristalnog materijala pripravili su Frant i Ross <sup>5</sup>.

Za fluorid ionsko – selektivnu elektrodu (FISE) <sup>5</sup> koristili su se monokristali lantanovog fluorida. Kako monokristal lantanovog fluorida nema zadovoljavajuću vodljivost dopiran je s ionima europija. Produkt topljivosti svježe istaloženog lantanovog fluorida kod ionske jakosti,  $I = 0,08 \text{ mol L}^{-1}$ , je  $K_{sp}(\text{LaF}_3) = 10^{-17,9} \text{ mol}^4 \text{ L}^{-4}$ . Stajanjem  $\text{LaF}_3$  mijenja konstantu produkta topljivosti  $K_{sp}(\text{LaF}_3) = 10^{-24,2} \text{ mol}^4 \text{ L}^{-4}$ . Razlika u konstanti produkta topljivosti posljedica je različite energije kristalne rešetke koja je mnogo veća kod svježe istaloženih polikristaličnih materijala nego kod monokristala.

Konstanta produkta topljivosti ( $K_{sp}$ ) umnožak je ravnotežnih koncentracija (točnije aktiviteta) iona taloga podignutih na potenciju svog stehiometrijskog faktora u ravnotežnoj jednadžbi.

Za bilo koji spoj opće formule  $A_aB_b$



konstanta produkta topljivosti iznosi

$$K_{sp}(A_aB_b) = [A^+]^a \cdot [B^-]^b \quad (7)$$

Topljivost, kao i sve konstante ravnoteže ovisi o temperaturi. Što je manja vrijednost konstante produkta topljivosti, to je manja topljivost tvari. Ova elektroda pokazuje odziv u skladu s Nernstovim izrazom za monovalentne - aktivne ione u neutralnoj i slabo kiseloj sredini unutar koncentracijskog područja fluorida od  $10^{-1}$  do  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Donja granica detekcije ove elektrode može biti i niža, čak do koncentracije  $F^-$  iona  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , za ionsku jakost otopine  $I = 2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Zapažena je interferencija hidroksidnih iona na odziv FISE. Frant i Ross <sup>5</sup> su smatrali da selektivnost prema hidroksidnim ionima može biti karakterizirana koeficijentom selektivnosti  $K^{pot}(F^-, OH^-) = 0,1$ . Utvrđeno je da se koeficijent selektivnosti mijenja u ovisnosti o koncentraciji fluoridnih iona i o vremenu. Ovisnost o vremenu je izrazitija u lužnatim otopinama, u čemu važnu ulogu ima prodiranje  $OH^-$  iona u kristalnu rešetku lantanovog trifluorida. Posljedica prodiranja  $OH^-$  iona u kristalnu rešetku  $LaF_3$  je oslobađanje  $F^-$  iona, njihovu difuziju u otopinu i promjenu potencijala. Kod ispitivanja odziva ove elektrode utvrđeno je da se stabilan potencijal postiže za 0,5 sekundi kod visokih koncentracija, dok se kod koncentracije fluorida  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  stabilan potencijal uspostavlja u vremenu od 3 minute. Frant i Ross <sup>5</sup> preporučili su kao najpogodniji pH za mjerenje s ovom elektrodom  $pH = 5 - 5,5$  uz primjenu pufera TISAB. Elektroda ima vrlo široku primjenu u praktičnim analitičkim određivanjima kao i kod proučavanja mehanizma reakcija stvaranja fluoridnih kompleksa.

### 1.2.1. Primjena FISE

U praktičnom radu FISE ima raznoliku primjenu. Njome se određuju fluoridi u organskim i anorganskim tvarima kao što su metalni oksidi, dimeća sumporna kiselina, fosfati, minerali i stijene. Također služi za određivanje fluorida u biologiji, medicini, industriji prerade, proizvodnji hrane te u okolišu u različitim uzorcima. Nadalje, FISE se primjenjuje kod studija kinetike reakcija ionizacije HF, za računanje konstanti stabilnosti za reakcije različitih kationa s  $F^-$  ionima, za studij mehanizma reakcije između  $Fe(III)^-$  iona i  $I^-$  iona u fluoridnom mediju te za ispitivanje kinetike nastajanja kompleksa  $MF_n^{(3-n)+}$ . Zadnjih nekoliko godina ova elektroda je našla svoju primjenu i u protočnoj analizi <sup>3</sup>.

### 1.2.2. Vrijeme života FISE

Nakon određenog broja analiza elektrodni odziv postaje sve slabiji, elektroda postupno gubi svoja svojstva te postaje neprikladna za daljnju upotrebu zbog ishlapljivanja unutarnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Stahr i suradnici <sup>13</sup> pokazali

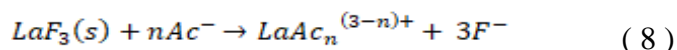
su kako obnoviti komercijalnu izvedbu FISE koja je potpuno izgubila kontakt obnovom elektrolita elektroda ponovo pokazuje teorijski odziv.

Kao unutrašnji elektrolit koristili su: otopinu HCl,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , pripravljenu s redestiliranom vodom zasićenom s  $\text{CaCl}_2$ . U otopinu su dodali 1-2 kapi otopine  $\text{AgNO}_3$ ,  $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol L}^{-1}$ . Jedan mililitar tako pripravljene otopine dodan je u tijelo elektrode. Karakteristike odziva obnovljene elektrode u potpunosti su usporedive s komercijalnom elektrodom iako može doći do paralelnog pomaka vrijednosti potencijala u pozitivnom ili negativnom smjeru.

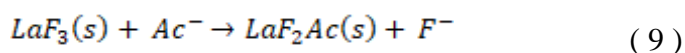
### 1.2.3. Utjecaj acetatnog pufera na FISE

Ispitivan je utjecaj acetatnog iona na odziv FISE. Eksperimentalno je utvrđeno da prisutnost acetata utječe na izgled krivulje kalibracije. Kod većih koncentracija acetata prisutnog u otopini područje linearnosti je smanjeno do pF vrijednosti 3,6.

Pretpostavljeno je da je mogući utjecaj od nastajanja lantan – acetat kompleksa ili od miješanja taloga  $\text{LaF}_2\text{Ac}$  (s), tj. da dolazi do izmjene iona na membrani prema slijedećim reakcijama:



ili



Ovaj utjecaj može se smanjiti, a područje linearnosti povećati iznad  $\text{pF} = 3,6$  dodatkom male količine  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  u otopinu ili dodatkom suviška nitrat iona u otopinu <sup>2</sup>.

### 1.2.4. Unutarnji elektrolitni kontakt s $\text{LaF}_3$ – membranom

Frant i Ross <sup>5</sup> su veliki dio svojih radova posvetili tumačenju odziva potencijala fluorid ionsko – selektivne elektrode uključujući mehanizam funkcioniranja unutarnjeg kontakta sa selektivnom membranom. Kod komercijalno dostupnih fluorid ionsko – selektivnih elektroda kontakt između unutarnje srebro/srebro – kloridne referentne elektrode ostvaren je preko tekućeg elektrolita. Unutrašnja elektrolitna otopina sadrži

kloridne i fluoridne ione u određenim koncentracijama koje definiraju radni potencijal FISE.

Uočeno je da odziv komercijalne elektrode s vremenom postaje tromiji nakon čega potpuno nestaje. Gubitak kontakta između unutarnje referentne elektrode i osjetljive membrane rezultat je ispitivanja ili cijeđenja unutrašnje otopine. Kontakt je moguće obnoviti obradom tijela elektrode i dodavanjem svježje standardne otopine. Međutim, ovaj način obnove unutarnjeg kontakta nije se pokazao kao dobro rješenje.

Ghosh i suradnici <sup>6</sup> pripravili su ISE s membranom od kalcijevog fluorida. Kalcijev fluorid su pripravili u obliku kristala koji su dopirali s ionima europija. Cijela procedura nastajanja kristala i dopiranja izvođena je pri temperaturi 1380°C. Kristal je kontrolirano hlađen, posebice se kontrolirao rast kristala čija je konačna debljina iznosila 40 nm a promjer 10 mm. Kao unutrašnje otopine koristili su otopine dušične kiseline, kalijevog nitrata, kalcijevog klorida i kalijevog fluorida različitih koncentracija, kao i kombinacija ovih otopina u različitim omjerima. Kod svih unutrašnjih otopina kao unutarnju elektrodu koristili su platinsku elektrodu. Odziv elektrode prema ionima kalcija ispitan je uz korištenje unutrašnje otopine koja je sadržavala ione kalcijevog klorida i kalijevog fluorida, promjena potencijala po dekadi koncentracije bila je 20 mV. Kada su kao unutrašnju otopinu koristili otopinu  $\text{CaCl}_2$ ,  $c(\text{CaCl}_2) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pomiješanu s nekoliko kapi otopine  $\text{HNO}_3$ ,  $c(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , dobivena je promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 30 mV, međutim elektroda pokazuje slabu selektivnost. Bolji rezultati dobiveni su kada je kao unutrašnja otopina korištena otopina kalij-fluorida,  $c(\text{KF}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pomiješana s nekoliko kapi  $\text{HNO}_3$ ,  $c(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

Ispitan je odziv elektrode i prema fluorid-ionima, te je dobivena promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi od 15 do 40 mV u području koncentracije fluorida  $10^{-1}$  do  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Elektroda je bila testirana i na druge ione i pokazalo se da odziv elektrode ovisi o sastavu unutrašnje otopine.



## Pregled novije literature

Autori članka <sup>16</sup> kombinirali su jedinstvena svojstva grafenovog oksida s anionskom selektivnošću metaloporfirina da bi proizveli novi fluorid – selektivni senzor. Najbolje odzivne karakteristike pokazala je elektroda napravljena od 27 % PVC, 54% 1-(2-nitrofenoksi)oktana, 4% natrij tetrafenilborata i 15 % NbTPP – GO. Elektroda je pokazala Nernstov odziv pri 58,3 mV u koncentracijskom području od  $5,0 \times 10^{-1}$  do  $5,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> s granicom detekcije  $8,0 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Odziv senzora pokazao se stabilan u pH području od 3,0 – 7,0. Proizvedeni senzor imao je dug vijek života ( oko 12 tjedana ) s vrlo kratkim vremenom odziva u trajanju od 20 s.

Štoviše, autori idućeg članka <sup>15</sup> razvili su fluorid ionsko – selektivnu elektrodu u čvrstom stanju koja se sastoji od 70 % Ag<sub>2</sub>S, 10 % Cu<sub>2</sub>S i 20 % CaF<sub>2</sub>. U području koncentracije fluorida od  $1 \times 10^{-6}$  do  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> došlo je do korisne promjene potencijala. Dokazano je da promjena pH vrijednosti u području od 1 do 8 nema utjecaja na elektrodni potencijal. Vijek života elektrode bio je duž od dvije godine, dok je vrijeme odziva bilo 60 s.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Tijekom eksperimentalnog rada korištene su slijedeće kemikalije p.a. čistoće:

- Natrijev fluorid (NaF), p.a. ACS;  $\geq 99\%$  (F), Kemika, Zagreb
- Kalijev nitrat ( $\text{KNO}_3$ ), Kemika, Zagreb
- Octena kiselina ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ), T. T.T. Sveta Nedjelja
- Natrijev – acetat – bezvodni ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ), Gram – mol, Zagreb
- Lantan (III) nitrat hidrat ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ), Alfa Aesar
- Europij (III) nitrat heksahidrat, ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ), Alfa Aesar
- Elektrolitna otopina KCl,  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$
- Politetrafluoroetilen (teflon), Alfa Aesar

### 2.1. Priprava otopina

#### 2.1.1. Priprava otopine lantanovog (III) nitrata, $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Za pripravu 250 mL otopine lantanovog (III) nitrata,  $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , potrebno je izvagati na analitičkoj vagi 8,123 g lantanovog (III) nitrata,  $M(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 324,92 \text{ g mol}^{-1}$ , prenijeti ga u odmjernu tikvicu, otopiti te nadopuniti destiliranom vodom do oznake.

#### 2.1.2. Priprava otopine natrijeva fluorida, $c(\text{NaF}) = 0,35 \text{ mol L}^{-1}$

Za pripravu otopine natrijeva fluorida,  $c(\text{NaF}) = 0,3500 \text{ mol L}^{-1}$ , potrebno je izvagati 3,674 g natrijeva fluorida,  $M(\text{NaF}) = 41,99 \text{ g mol}^{-1}$ , koji je prethodno sušen 2 sata na temperaturi od  $110^\circ \text{C}$ , prenijeti ga u tikvicu od 250 mL te nadopuniti destiliranom vodom do oznake.

#### 2.1.3. Priprava otopine natrijeva fluorida, $c(\text{NaF}) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$

Za pripravu otopine natrijevog fluorida,  $c(\text{NaF}) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , potrebno je izvagati 2,1 g natrijeva fluorida,  $M(\text{NaF}) = 41,99 \text{ g mol}^{-1}$ , koji je prethodno sušen 2 sata

na temperaturi od 110° C, te ga prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 mL i nadopuniti otopinom za razrjeđenje.

#### **2.1.4. Priprava otopine kalijevog nitrata, $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$**

Za pripravu otopine kalijevog nitrata,  $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , potrebno je izvagati 10,1103 g kalijevog nitrata,  $M(\text{KNO}_3) = 101,1032 \text{ g mol}^{-1}$  te otopiti u odmjernoj tikvici od 1000 mL s destiliranom vodom.

#### **2.1.5. Priprava otopine natrijevog acetata, $c(\text{NaAc}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$**

Za pripravu otopine natrijevog acetata,  $c(\text{NaAc}) = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , potrebno je izvagati 10,254 g natrijevog acetata,  $M(\text{NaAc}) = 82,035 \text{ g mol}^{-1}$ , te odvagane masu otopiti destiliranom vodom u tikvici od 250 mL.

#### **2.1.6. Priprava otopine octene kiseline, $c(\text{HAc}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$**

Za pripravu otopine octene kiseline,  $c(\text{HAc}) = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , potrebno je uzeti 7,2 mL ledene octene kiseline i razrijediti destiliranom vodom u tikvici od 250 mL.

#### **2.1.7. Priprava acetatnog pufera pH = 4,7**

Za pripravu acetatnog pufera potrebno je pomiješati 250 mL otopine natrijevog acetata,  $c(\text{NaAc}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , s 250 mL octene kiseline,  $c(\text{HAc}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . pH je potrebno podešavati dodatkom natrijevog acetata ili octene kiseline sve dok ne postigne vrijednost 4,7.

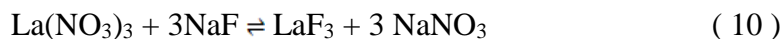
#### **2.1.8. Priprava otopine za razrjeđenje**

U odmjernu tikvicu od 500 mL otpipetira se 50 mL acetatnog pufera pH = 4,70, te razrijedi otopinom kalijevog nitrata,  $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , do oznake volumena.

## 2.2. Priprava membrana

### 2.2.1. Taloženje $\text{LaF}_3$ iz $\text{NaF}$ i $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

Cilj je dobiti slabo topljiv talog  $\text{LaF}_3$  iz  $\text{NaF}$  i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .



Taloženje je vršeno na četiri načina: uz povremeno miješanje, bez miješanja, miješanjem pomoću magnetne miješalice te sutaloženjem s europijem. Mjeren je napon kako bi se utvrdila točka ekvivalencije.



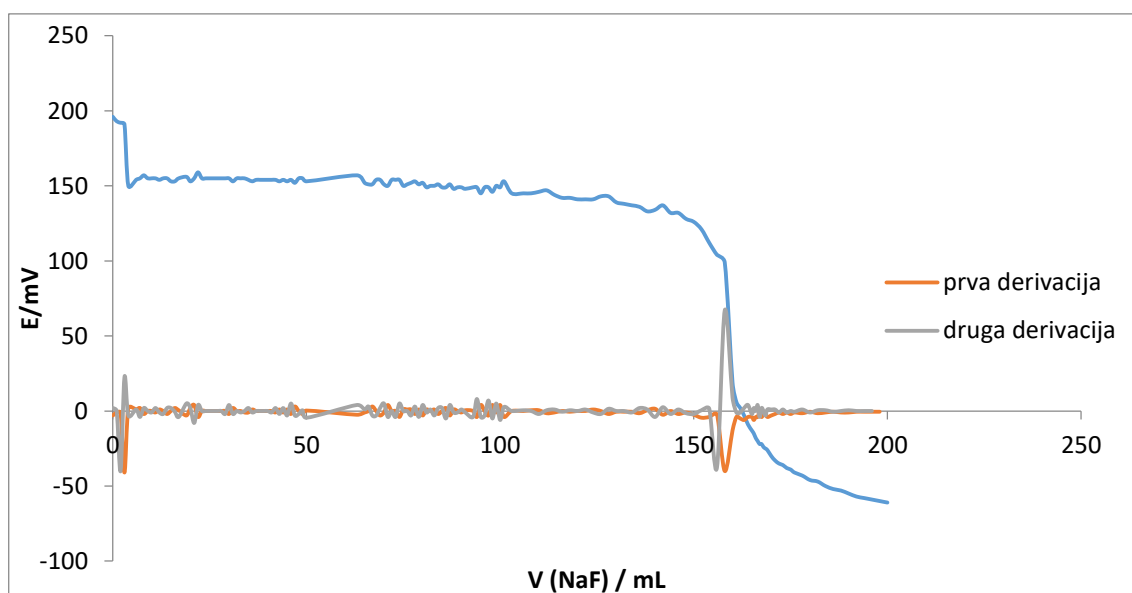
Slika 2.2.1. Mjerna aparatura

#### 2.2.1.1. Taloženje $\text{LaF}_3$ iz $\text{NaF}$ i $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ uz povremeno miješanje

U čašu od 600 mL doda se otopina  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  volumena 250 mL i koncentracije  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  čija je pH vrijednost iznosila 3,98. Izmjeren je elektrodni potencijal komercijalne FISE u vrijednosti 196 mV. Bireta je napunjena  $0,35 \text{ mol L}^{-1}$  otopinom  $\text{NaF}$  koja se dokapava (1kap/1s) u čašu s  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Već nakon dodatka prvih kapi  $\text{NaF}$ , na površini je nastalo bijelo zamućenje, a nakon dodatka 4 mL  $\text{NaF}$  elektrodni potencijal je pao na 155 mV. Prilikom ovog taloženja, otopina u koju se dodaje  $\text{NaF}$  lagano se miješa staklenim štapićem nakon dodatka svakog mililitra  $\text{NaF}$  te mjeri elektrodni potencijal koji

je prema očekivanjima nakon dodatka prvih 50 mL bio konstantan (oko 155 mV). Slijedećih 50 mL zabilježena je vrijednost potencijala oko 150 mV. Potencijal je bio gotovo konstantan do naglog pada odnosno do trenutka kad se istaložio cijeli  $\text{LaF}_3$ . U tom trenutku u otopini je jasno vidljiv nastanak bijelog taloga. Tijekom miješanja staklenim štapićem došlo je do rupture kristala stoga se iduće taloženje vršilo bez miješanja. Oko točke ekvivalencije došlo je do značajnog odvajanja faza (gornja faza – vodeni sloj, donja faza – puderasti, želatinozni talog). Nakon završetka titracije, nakon što je otopina nekoliko puta izmiješana sa staklenim štapićem, faze bi se relativno brzo odvajale.

Otopina s talogom je ostavljena preko noći, nakon čega je izvršeno dekantiranje te se dobivena puderasta vlažna smjesa sušila u sušioniku na 60 °C. Nakon sušenja dobivena je čvrsta kristalična masa.



**Slika 2.2.1.1.** Promjena potencijala dodatkom NaF

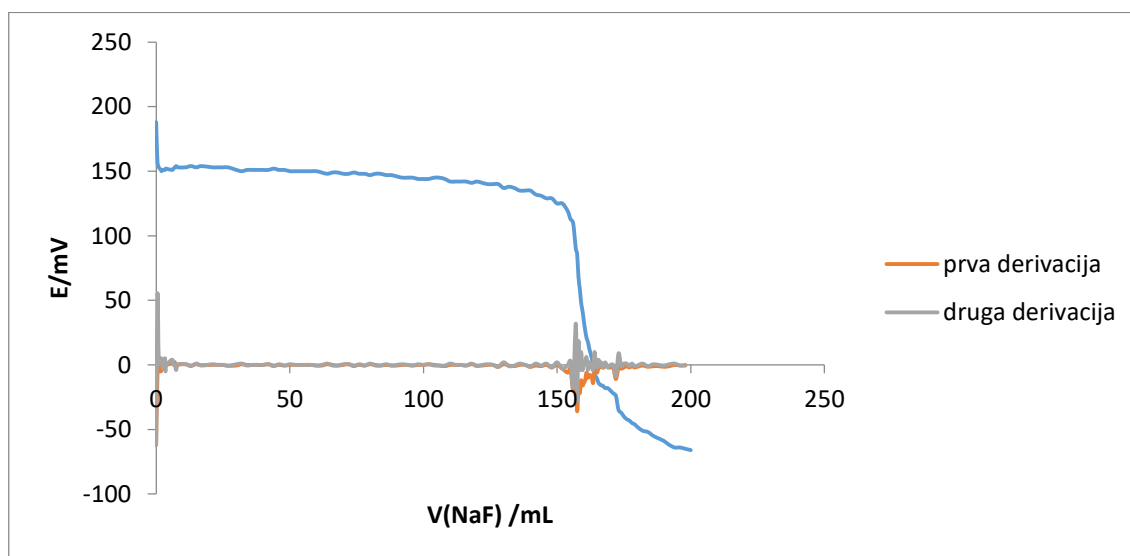
### 2.2.1.2. Taloženje $\text{LaF}_3$ bez miješanja

Ispitano je taloženje  $\text{LaF}_3$  bez miješanja kako bi se uočile razlike u nastajanju kristala u odnosu na prethodno taloženje. Talog je odmah počeo nastajati i tonuti na dno čaše. Početni potencijal komercijalne FISE je bio 188 mV koji je dodatkom prvih kapi NaF počeo polagano padati. Nakon dodatka od 4 do 8 mL NaF, potencijal je naglo počeo padati do 159 mV nakon čega je dosegao konstantu. Prilikom dodavanja većeg volumena

NaF od 30 mL, elektrodni potencijal FISE je počeo uvelike varirati, što je i očekivano obzirom da se otopina ne miješa. Točka ekvivalencije dostignuta je dodatkom oko 150 mL NaF. Izvršeno je dekantiranje te je talog sušen u sušioniku na 60° C.

### 2.2.1.3. Taloženje $\text{LaF}_3$ iz NaF i $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ s magnetnom miješalicom

Magnetna miješalica postavljena je na 150 okretaja u minuti. Dodatkom prvih kapi NaF u otopinu  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  nastalo je zamućenje. Elektrodni potencijal komercijalne FISE je iznosio 188 mV, a već dodatkom prve kapi NaF, elektrodni potencijal je pao na 155 mV nakon čega se ustalio sve dok nije došlo do potpunog taloženja. Nakon dodatka cijelog volumena NaF otopina s kristalima je ostavljena preko noći te filtrirana, a potom i osušena. Dobivena je identična masa kao i kod pripreve  $\text{LaF}_3$  sa povremenim miješanjem. Zaključeno je da se dovoljna količina  $\text{LaF}_3$  može dobiti i taloženjem s magnetnom miješalicom.



Slika 2.2.1.3. Promjena potencijala dodatkom NaF

#### 2.2.1.4. Sutaloženje $\text{LaF}_3$ s europijem uz miješanje s magnetnom miješalicom

Otopljeno je 6,4984 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  u 100 mL destilirane vode te je dobivena otopina  $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ La}^{3+}$ . U tri odmjerne tikvice dodano je 25 mL pripravljene otopine lantana. U prvu tikvicu naknadno je dodano 0,0065 g  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake. U toj tikvici očekivano je oko 0,74 g  $\text{LaF}_3$  s udjelom europijem u kristalnoj rešetci oko 0,3%. U drugu tikvicu dodano je 0,0217 g  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  te također nadopunjeno destiliranom vodom. Očekivani udjel europija u toj tikvici bio je 1 %. U zadnjoj tikvici gdje je dodano 0,0650 g  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake očekivani udjel europija iznosio je 3%. Tako pripravljene otopine titrirane su s otopinom NaF,  $c(\text{NaF}) = 0,35 \text{ mol L}^{-1}$ , dobiveni talog ostavljen je 24 h u matičnoj otopini, dekantiran, filtriran te sušen u sušioniku na  $60^\circ \text{C}$ . Od dobivenog taloga pripravljene su membrane.



Slika 2.2.1.4.1. Filtracija



Slika 2.2.1.4.2. Sušenje taloga

### 2.2.2. Priprema membrana

Membrane su pripravljene u preši pod pritiskom od 8 tona sat vremena. Membrane u koje nije dodavan teflon su se listale i pucale prilikom vađenja iz kalupa. Prilikom dodatka 10% teflona membrane više nisu pucale.



Slika 2.2.2.1. Kalup za pripremu membrane



Slika 2.2.2.2. Preša

Pripravljene su slijedeće membrane:

- 1.) 0,9 g  $\text{LaF}_3$ , 0,1 g teflona
- 2.) 0,45 g  $\text{LaF}_3$ , 0,05 g teflona
- 3.) 0,63 g  $\text{LaF}_3$ , 0,07 g teflona, 0,0062 g  $\text{Eu}(\text{NO})_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$
- 4.) 0,45 g  $\text{LaF}_3$ , 0,005 g teflona, 0,0147 g  $\text{Eu}(\text{NO})_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$
- 5.) 0,45 g  $\text{LaF}_3$ , 0,005 g teflona, 0,0441 g  $\text{Eu}(\text{NO})_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$





**Slika 2.2.2.3.** Prikaz pripremljenih membrana

### **2.3. Laboratorijska izvedba tijela elektrode**

Elektroda je napravljena od dva teflonska dijela, koji preko navoja čvrsto ulaze jedan u drugi. Električni spoj membrane i milivoltmetra ostvaren je preko različitih unutarnjih kontakata.

Ukoliko se ovako konstruirana elektroda uroni u otopinu vertikalno, površinu membrane blokira zračni mjehur koji onemogućava uspostavljanje stabilnog potencijala. Ovaj nedostatak izbjegnuto je konstrukcijom ćelije u koju se elektroda može uroniti pod određenim kutom.

U tijelo elektrode umetnute su  $\text{LaF}_3$  membrane, pripravljene na prethodno opisani način. Prvotno su isprane redestiliranom vodom da bi se uklonile istaložene soli s unutarnje strane. Dva prstena od silikonske gume umetnuta su između membrane i tijela elektrode kako bi spriječila miješanje unutarnje i vanjske otopine.



**Slika 2.3.** Tijelo za elektrodu s unutrašnjom elektrodom

#### **2.4. Mjerni uređaji i pribor**

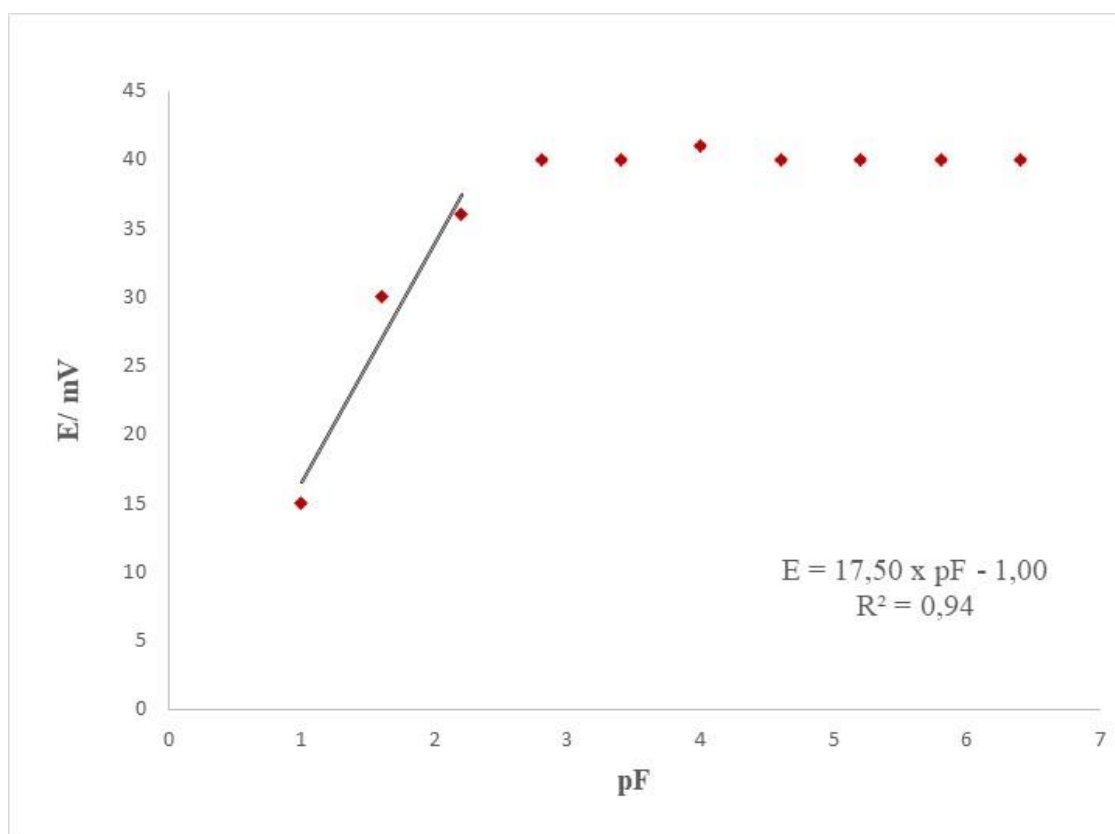
Za ispitivanja provedena u ovom diplomskom radu korišteni su sljedeći mjerni uređaji i pribor:

1. pH/mV-metar, Iskra, MA 5741, Slovenija
2. Analitička vaga, Mettler, AT 261, (preciznost 0.00001 g), Švicarska
3. Magnetska miješalica, Železnik; MM 510, Slovenija
4. Sušionik, ST-01/02, Zagreb, Hrvatska
5. Čelija za potenciometriju

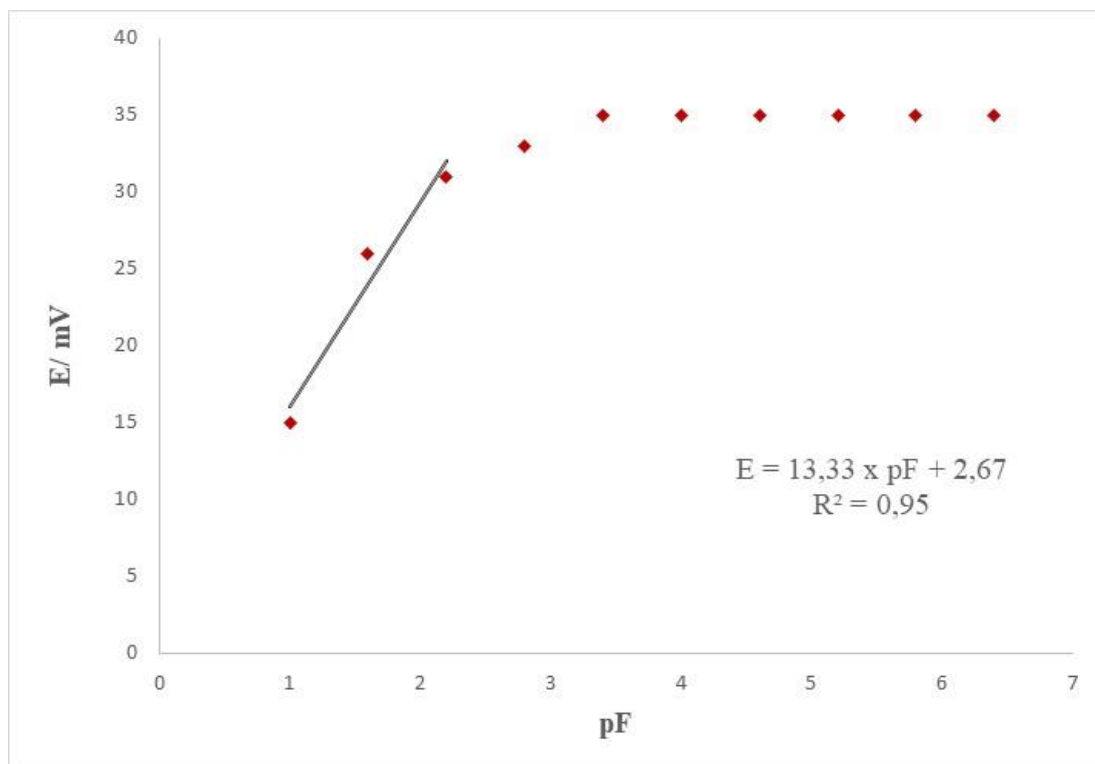
### 3. REZULTATI MJERENJA

#### 3.1. Testiranje odziva fluorid ionsko – selektivne elektrode

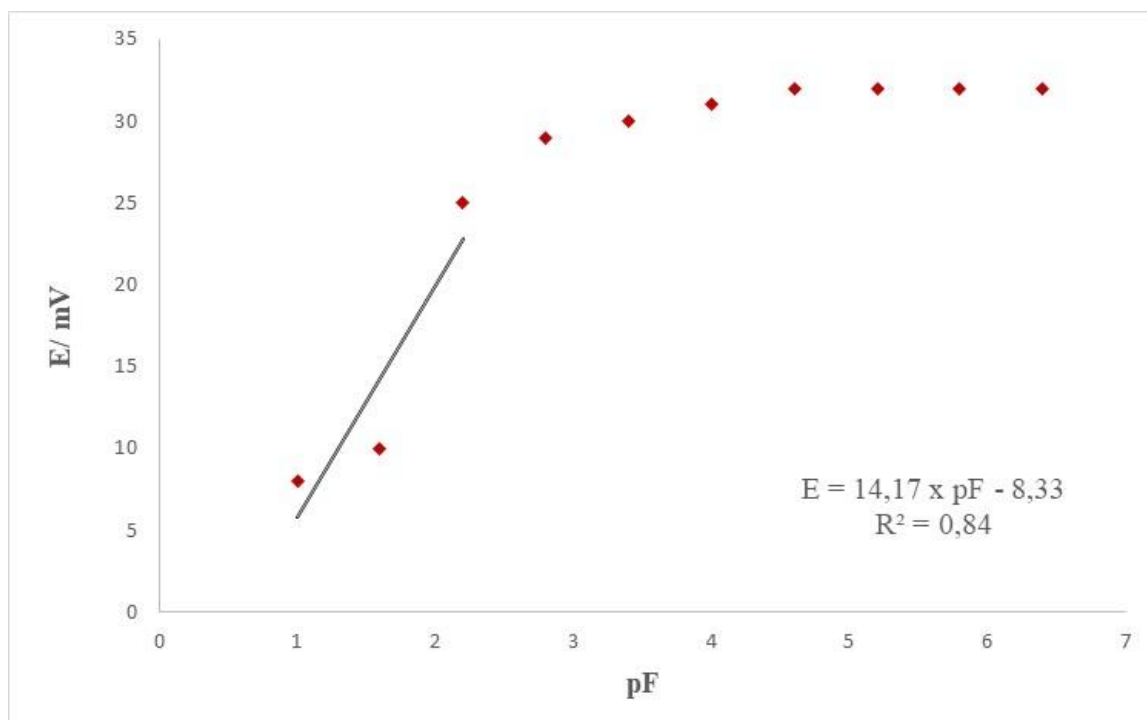
Ispitivan je odziv pripremljenih fluorid ionsko – selektivnih elektroda prema fluoridnim ionima metodom slijednog razrjeđenja. Početna koncentracija fluorida je  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, a pH otopine je 4,7. Ispitivanje odziva vršeno je do  $c(\text{F}^-) = 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Niže koncentracije postignute su dodatkom otopine za razrjeđenje. Kao otopina za unutarnji elektrolitni kontakt korištena je otopina KCl,  $c(\text{KCl}) = 3$  mol L<sup>-1</sup>. Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim. Podatci mjerenja prikazani su na slijedećim slikama. Nakon mjerenja membrana se ostavila u otopini NaF ( $c(\text{NaF}) = 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) da bi se kondicionirala te se idući dan mjerio potencijal na prethodno opisani način. Na površinama određenih membrana nanosile su se nanočestice radi boljih odzivnih karakteristika.



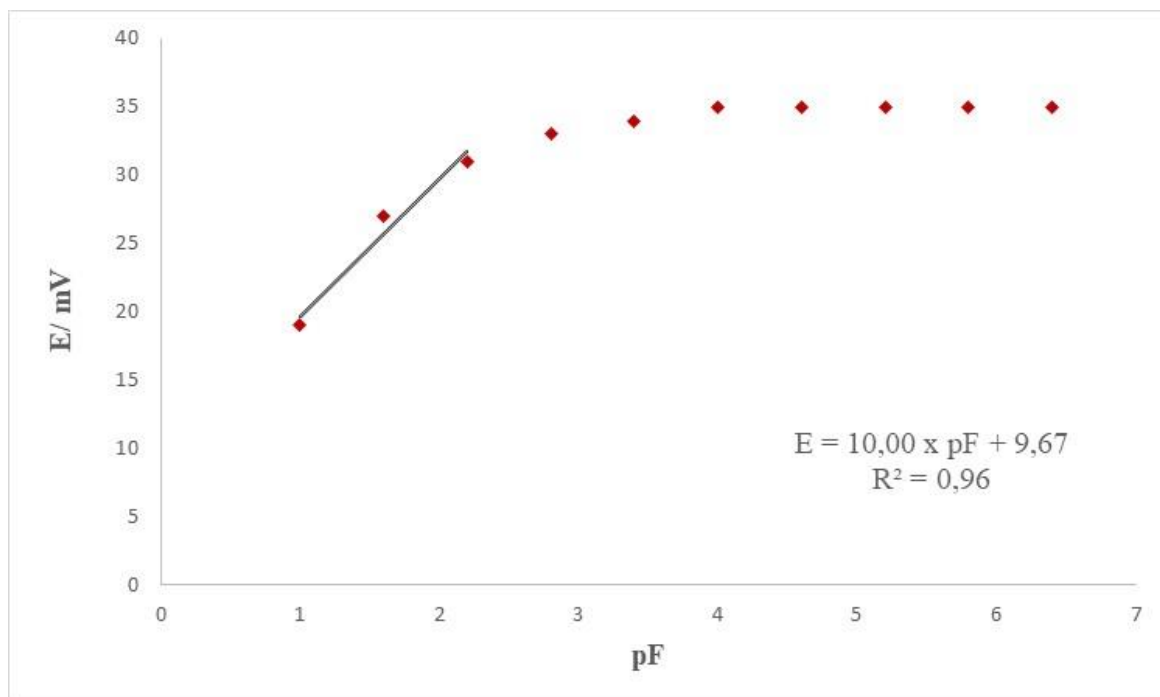
**Slika 3.1.** Ovisnost potencijala o koncentraciji F<sup>-</sup> za membranu 0,45g LaF<sub>3</sub> i 0,05 g teflona (nekondicionirana)



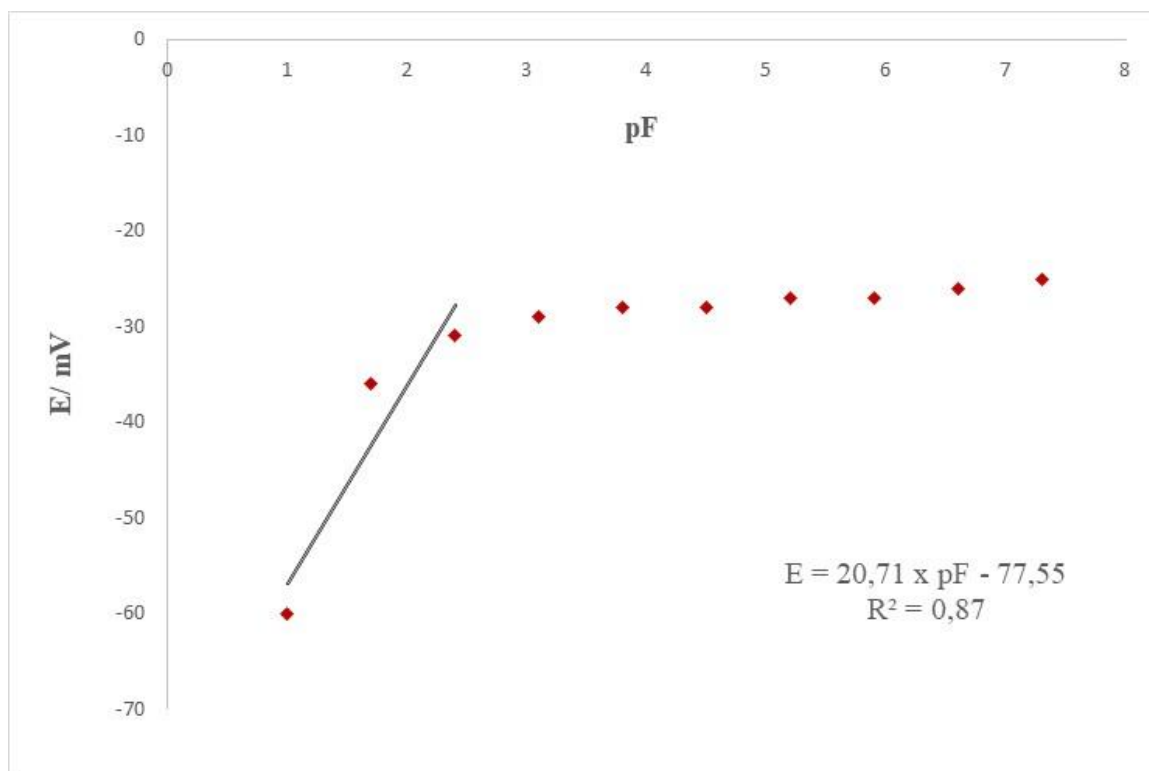
**Slika 3.2.** Ovisnost potencijala koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,45 g  $LaF_3$  i 0,05 g teflona (kondicionirana)



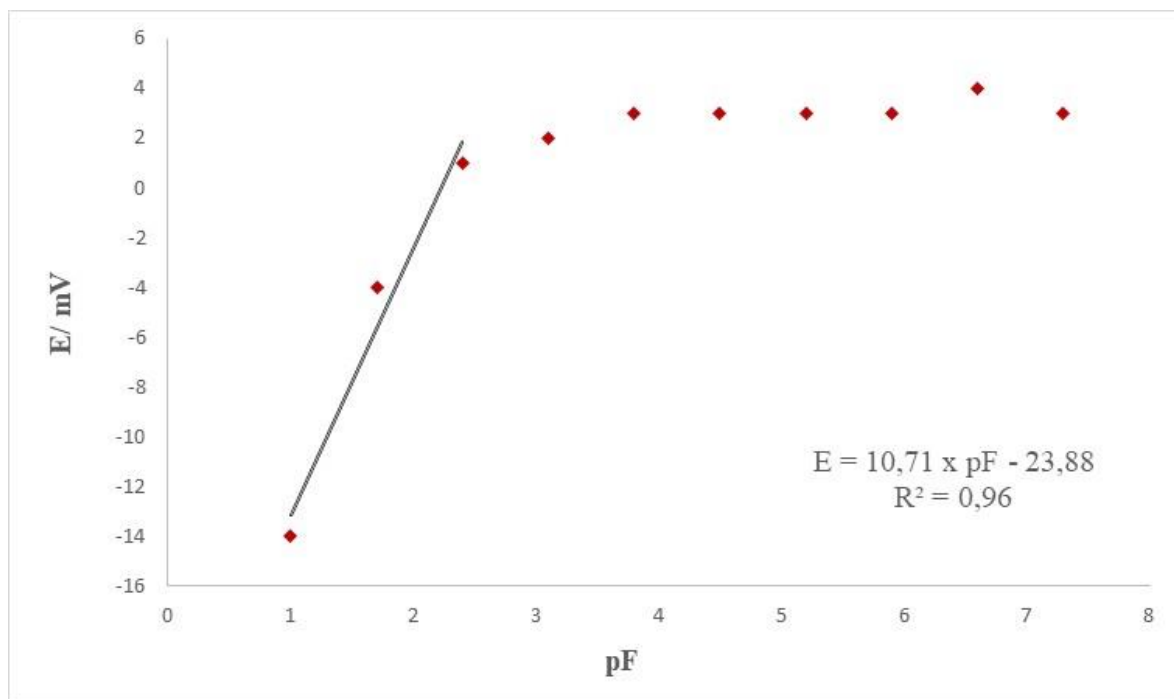
**Slika 3.3.** Ovisnost potencijala o koncentracij  $F^-$  za membranu 0,45 g  $LaF_3$  i 0,05 g teflona (nekondicionirana s dodatkom nanočestica)



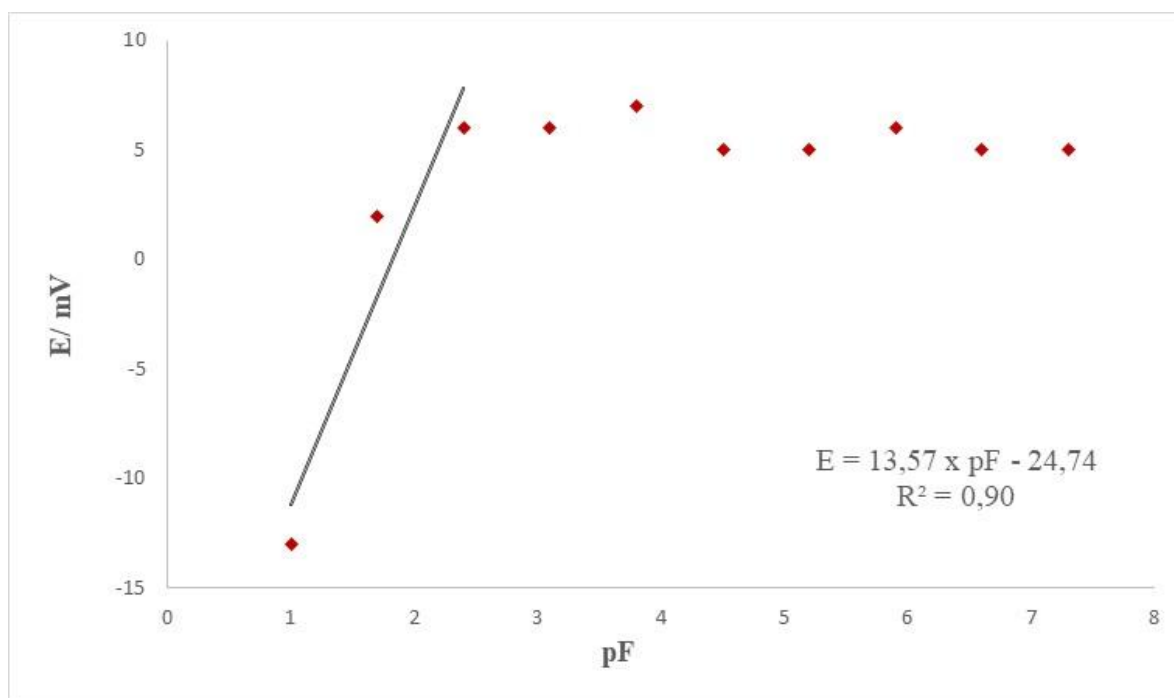
**Slika 3.4.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,45 g  $LaF_3$  i 0,05 g teflona (kondicionirana s dodatkom nanočestica)



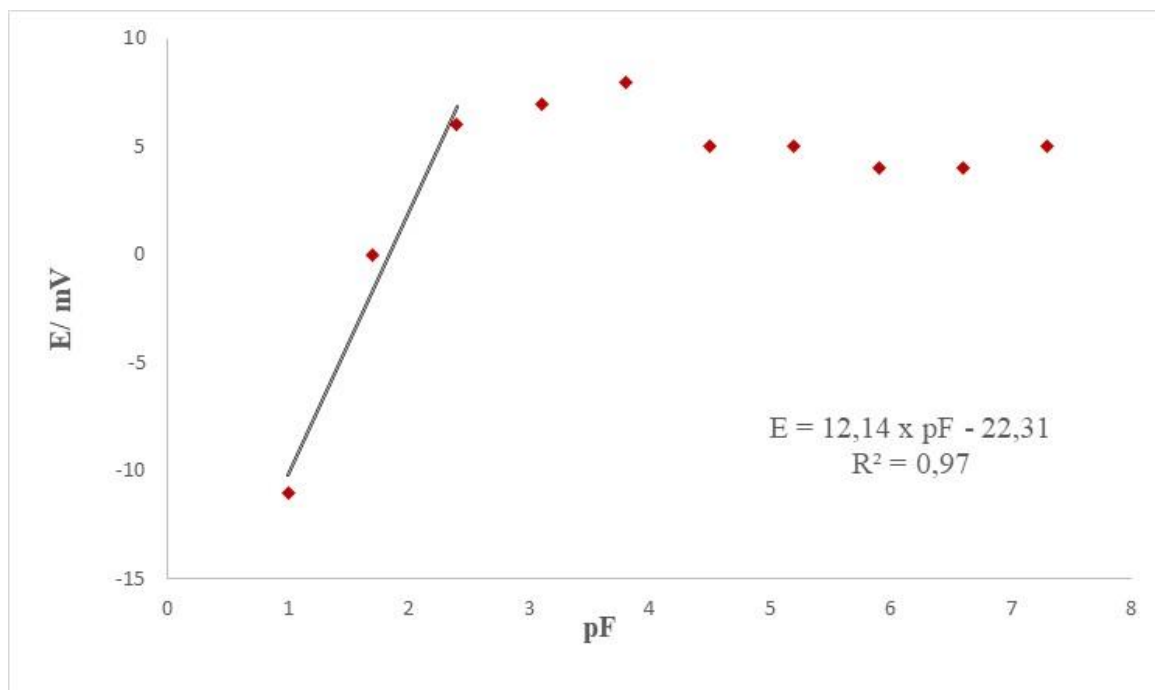
**Slika 3.5.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,9g  $LaF_3$  i 0,1 g teflona (nekondicionirana)



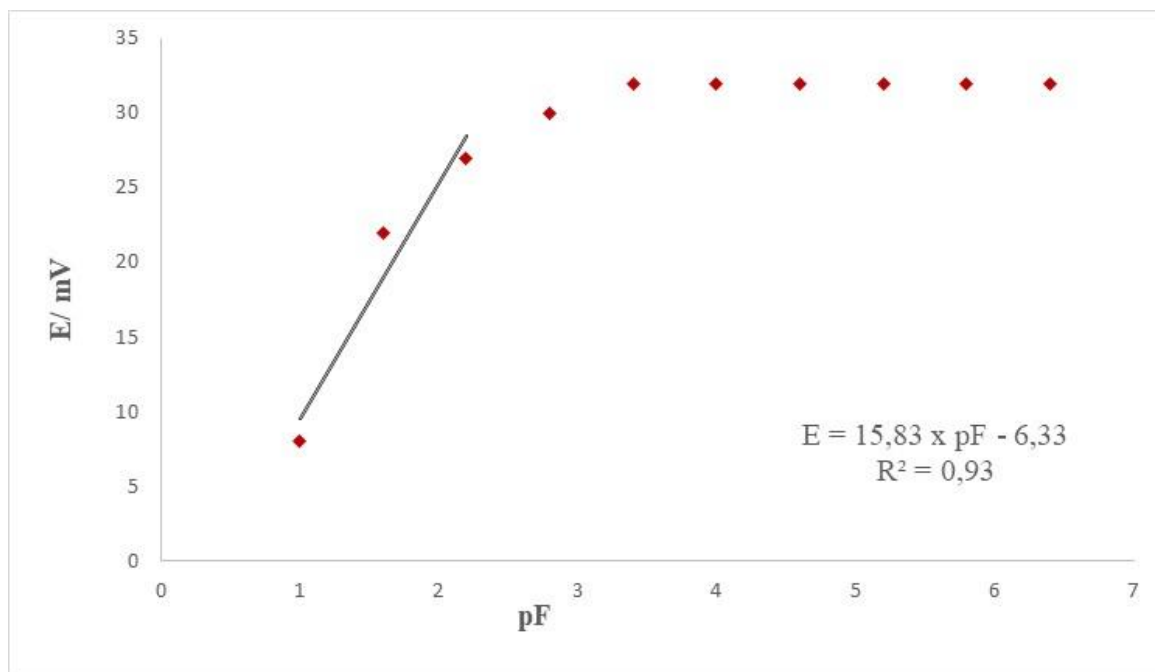
**Slika 3.6.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,9 g  $LaF_3$  i 0,1 g teflona (kondicionirana)



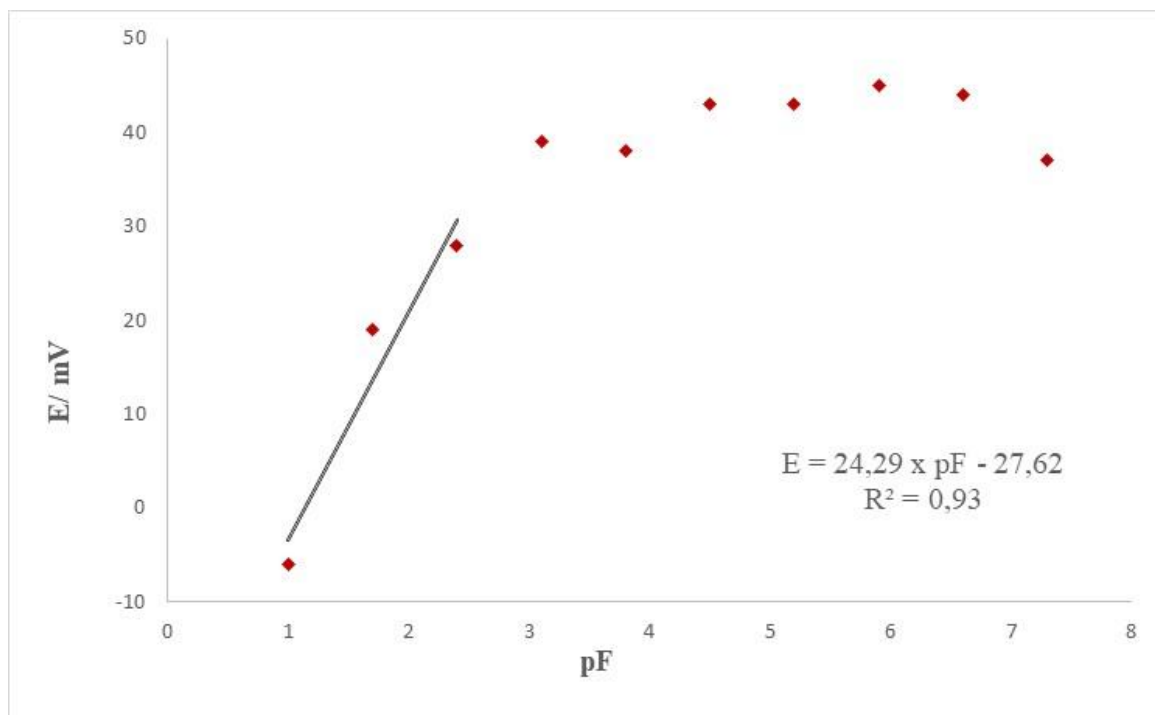
**Slika 3.7.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,45 g  $LaF_3$ , 0,05 g teflona i 1 % Eu (nekondicionirana)



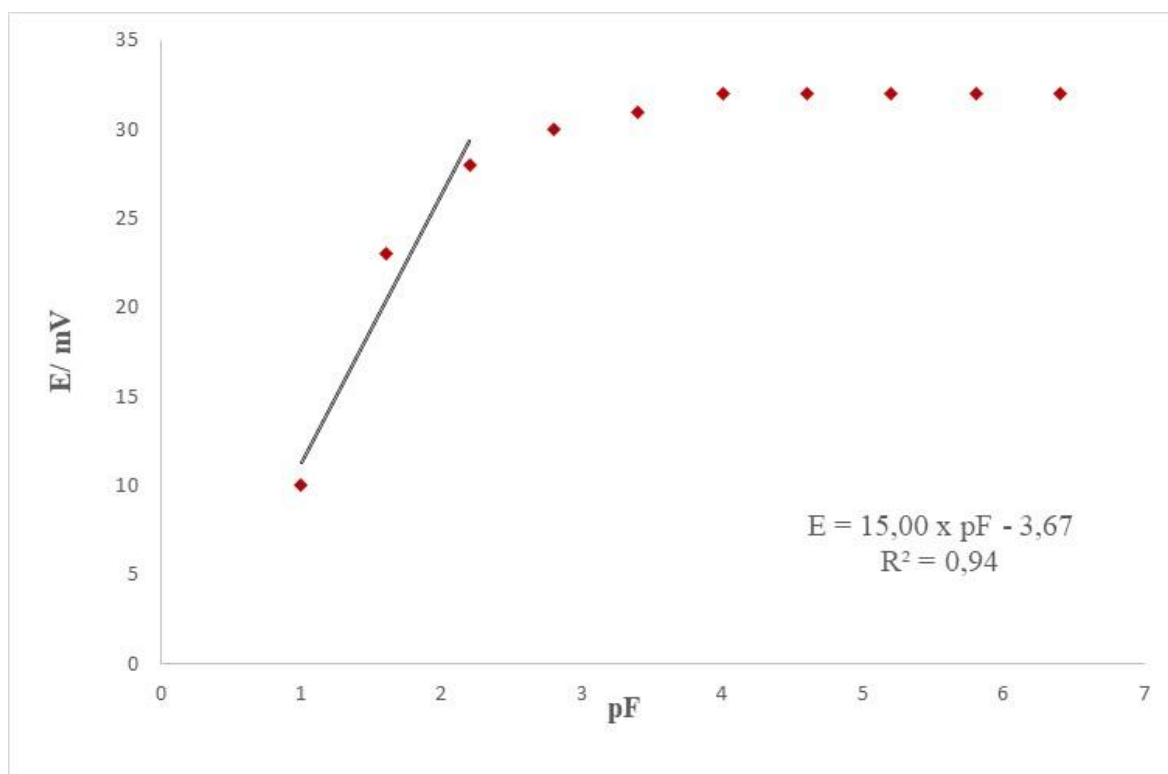
**Slika 3.8.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,45 g  $LaF_3$ , 0,05 g teflona i 1 % Eu (kondicionirana)



**Slika 3.9.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,63 g  $LaF_3$ , 0,07 g teflona i 0,3 % Eu (nekondicionirana)

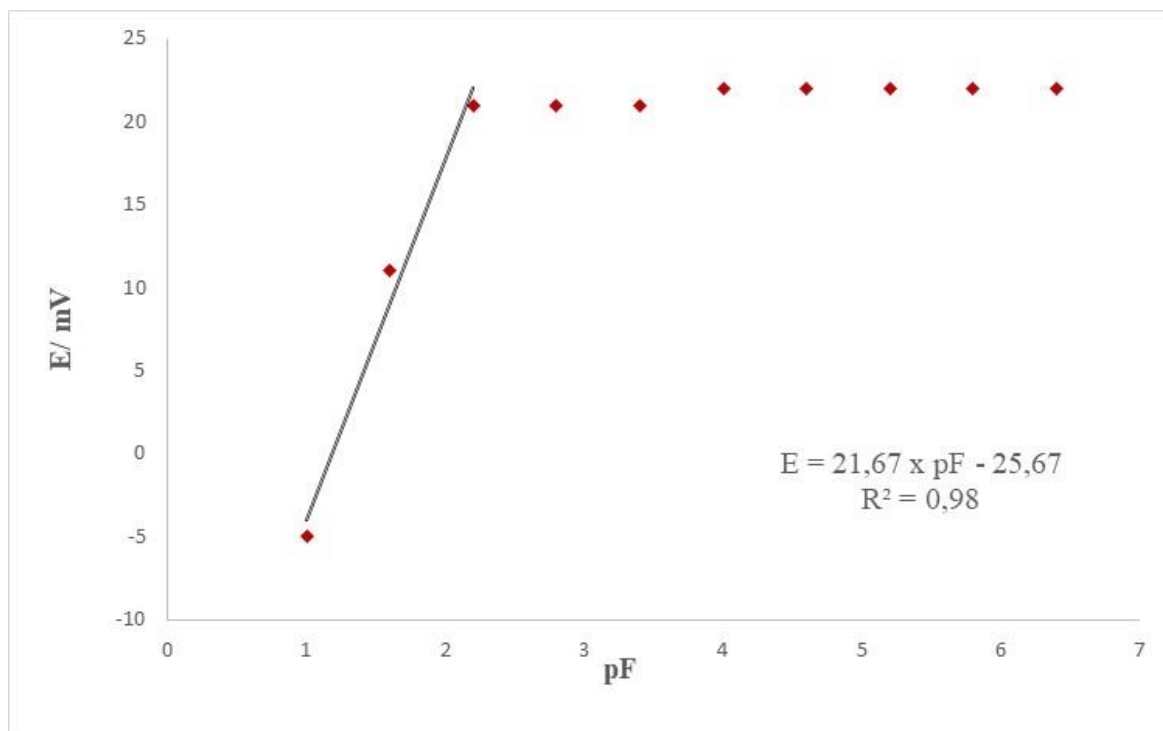


**Slika 3.10.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,63 g  $LaF_3$ , 0,07 g teflona i 0,3 % Eu (kondicionirana)

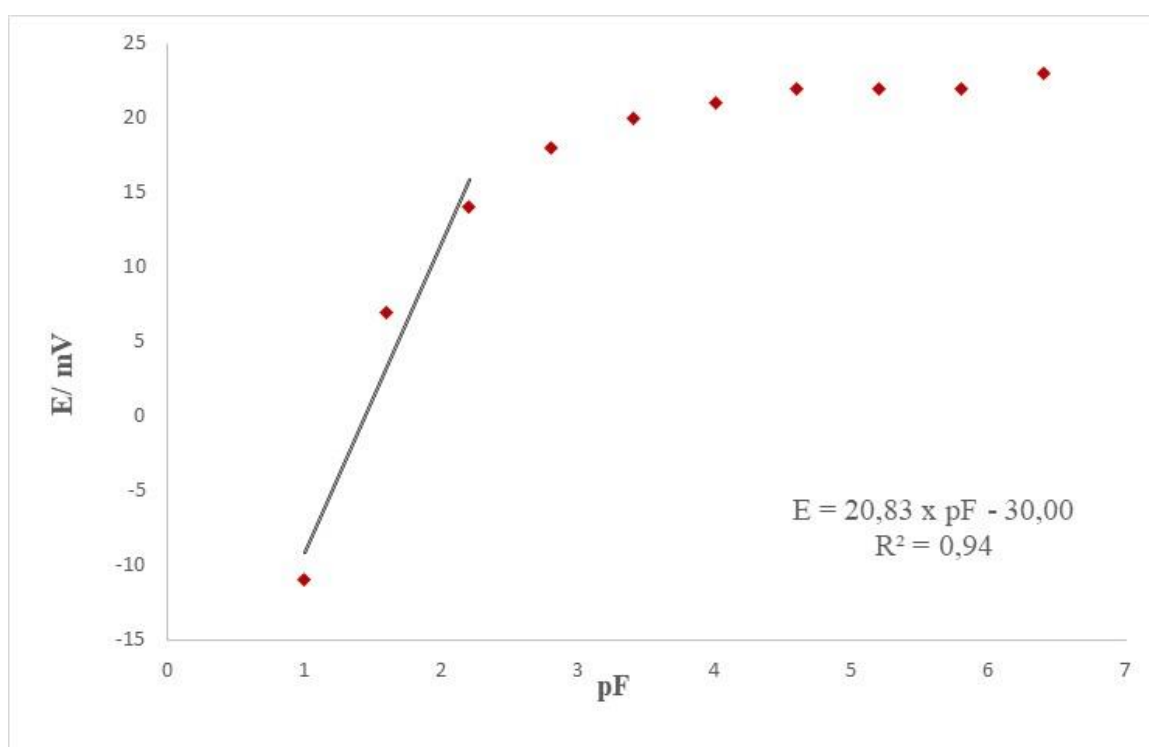


**Slika 3.11.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,63 g  $LaF_3$ , 0,07 g teflona i 0,3 % Eu (kondicionirana s dodatkom nanočestica)





**Slika 3.12.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,45 g  $LaF_3$ , 0,05 g teflona i 3 % Eu (nekondicionirana)



**Slika 3.13.** Ovisnost potencijala o koncentraciji  $F^-$  za membranu 0,45 g  $LaF_3$ , 0,05 g teflona i 3 % Eu (kondicionirana)

## 4. RASPRAVA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda koja se temelji na mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode, indikatorske i referentne, uronjenih u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom uz ravnotežne uvjete. Fluorid ionsko-selektivna elektroda ( FISE ) se uvelike koristi u analitičkim određivanjima počevši od okoliša do analiza u medicinske svrhe.

U ovom radu izvršeno je testiranje elektrode s laboratorijski pripremljenim različitim  $\text{LaF}_3$  membranama. Ispitane su odzivne karakteristike fluorid ionsko - selektivne elektrode pri pH otopine 4,7.

$\text{LaF}_3$  je dobiven taloženjem  $\text{NaF}$  i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  koje je vršeno na tri načina: povremenim miješanjem, bez miješanja te stalnim miješanjem pomoću magnetne miješalice.

Završetak titracije praćen je uz komercijalnu fluoridnu ionsko – selektivnu elektrodu ( FISE ).

Otopina s talogom je ostavljena preko noći, a potom dekantirana te sušena u sušioniku na  $60^\circ\text{C}$ . Nakon sušenja je dobivena čvrsta kristalična masa. Uočeno je da kod taloženja bez miješanja i uz povremeno miješanje nastali se talog nije odmah sedimentirao već je u voluminoznom obliku bio u otopini, tek dužim stajanjem bi se sedimentirao.

Od kristala koji su dobiveni različitim načinima taloženja, pripravljene su membrane različitih debljina. Radi bolje čvrstoće membrana dodavan je teflon. Membrane su se pripravljale u preši pod tlakom od 8 tona gdje su stale jedan sat. Zbog loše provodljivosti  $\text{LaF}_3$ , u određeni dio membrana dodavani su različiti udjeli europija. Nakon prešanja, membrane su umetnute u laboratorijski izrađeno tijelo za elektrodu radi mjerenja njihovih odzivnih karakteristika. Odzivne karakteristike elektrode ispitane su metodom slijednog razrjeđenja počevši od koncentracije  $10^{-1}$  do  $10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Svaka membrana je pojedinačno ostavljena da se kondicionira tokom noći te se mjeri potencijal nakon kondicioniranja. U svrhu dobivanja boljih odzivnih karakteristika, na površinu nekih membrana nanošene su nanočestice  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ .

Iz slika 4.1. do 4.13. vidljivo je da pripravljene elektrode slijedu linearnu promjenu potencijala do koncentracije fluorida  $10^{-2}$ , dakle svega jednu koncentracijsku dekadu. Uočeno je također da je promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi od 10,00 do 24,29 mV, što je znatno ispod teoretski očekivane vrijednosti (59 mV) za jednovalentne ione. Membrane kojima je dodana određena koncentracija Eu ili nanočestica nisu pokazale značajnije bolje odzivne karakteristike.

Dosada u literaturi nisu pronađeni znanstveni članci koji su na ovaj način pripravljali membrane za FISE sli su neki autori opisali pripremu membrana na bazi  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  i  $\text{Cu}_2\text{S}$ <sup>15</sup> ili na baza ionofora<sup>16</sup>. Ako su elektrode bile na bazi kalcijevog fluorida elektroda je pokazivala promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi od 26 mV s linearnom promjenom do koncentracije od  $10^{-1}$  do  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>. Kod membrana s ionoforima promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je 19,8 mV s linearnom promjenom do koncentracije  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, odnosno 58,3 mV s linearnom promjenom do  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>.<sup>16</sup>

Iako je FISE jedna od najstarijih ionsko – selektivnih elektroda još uvijek je predmet istraživanja mnogih autora i zbog toga iako rezultati prikazani u ovom radu nisu ohrabrujući trebalo bi istraživanje nastaviti s usmjerenjem na ispitivanje kristalografije nastalih kristala kao i na variranje unutarnjih elektrolitnih otopina.

## 5. ZAKLJUČAK

Pripravljene membrane nisu pokazale očekivane odzivne karakteristike.

Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je znatno niža od teoretske vrijednosti (59 mV ).

Linearno područje promjene potencijala je svedeno na dvije koncentracijske dekade. Dodatak nanočestica nije značajno poboljšao odzivne karakteristike.

Kako bi se poboljšale odzivne karakteristike istraživanje je potrebno nastaviti varirajući postotak  $\text{LaF}_3$ , teflona i europija kao i mijenjajući unutarnju elektrolitnu otopinu i kontakt.

## 6. LITERATURA

1. *S. Aljić, M. Begović, N. Džanić i B. Smajlović*, Potenciometrija, Seminarski rad, JU Univerzitet u Tuzli, Prirodno – matematički fakultet, Tuzla, (2013.), str. 1-5, doi: <https://www.scribd.com/doc/188301787/Seminarski-Rad-Potenciometrija>
2. *M. Bačić*, Ispitivanje odzivnih karakteristika različitih membrana za pripremu ISVE, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, (2017.), str. 3-18
3. *M. Bralić*, Priprava velikih potenciometrijskih mjernih naprava s fluorid ion - selektivnom membranom i njihova primjena kod kemijske analize, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Tehnološki fakultet, Split, (1997.) str. 1 - 64
4. *M. S. Grant and J. W. Ross Jr.*, Serum fluoride analysis with the fluoride electrode, *Analytical Chemistry*, **40**, (1968.), str. 1169
5. *M. S. Frant and J. W. Ross*, Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, *Science*, **154**, (1966.), str. 1553.
6. *M. Ghosh, M. R. Dhaneshwar, R. G. Dhaneshwar and B. Ghosh*, Analytical Control of Drug – Type Substances with Membrane Electrodes, *Analyst*, **103**, (1978.), str. 768
7. *N. Kujundžić*, Određivanje ukupne kiselosti vina potenciometrijskom titracijom, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, (2005.)
8. *E. Linder, K. Toth and E. Pungor*, *Analytica Chimica Acta*, **59**, (1987.), str. 2213
9. *W. Moritz and L. Miller*, *Analyst*, **116**, (1991.), str. 589
10. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC Zagreb, **111**, (2010.), str., 80 – 83
11. *E. Pungor and E. Hollos – Rokosingi*, Preparation and properties of a new solid state borate ion selective electrode and its application, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, **27.**, (1961.), str. 63
12. *J. Ružička and E. H. Hansen*, *Analytical Chimica Acta*, **88**, (1997.), str 1
13. *H. M. Stahr, P. F. Ross and W. Hyde*, *Microchem. J.*, **25**, (1980.), str. 232
14. [http://www.chem.science.unideb.hu/Pharm/Potentiometry\\_theory.pdf](http://www.chem.science.unideb.hu/Pharm/Potentiometry_theory.pdf),  
Pristupljeno: 21. 08. 2018.
15. URL:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914009006845>  
(29.08.2018.)

16. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23158301>, (29.08.2018.)