

# Ispitivanje odzivnih karakteristika FISE s membranom LaF3 dimenzije 8x1,5 mm

---

Vrgoč, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:242466>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA FISE S MEMBRANOM  $\text{LaF}_3$**   
**DIMENZIJE 8x1,5 mm**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARLA VRGOČ**  
**Matični broj: 312**

**SPLIT, rujan 2019.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA FISE S MEMBRANOM  $\text{LaF}_3$**   
**DIMENZIJE 8x1,5 mm**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARLA VRGOČ**  
**Matični broj: 312**

**SPLIT, rujan 2019.**

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

**TESTING THE RESPONSE CHARACTERISTICS FISE WITH  $\text{LaF}_3$  MEMBRANE  
DIMENSION 8x1,5 mm  
BACHLEOR THESIS**

**KARLA VRGOČ  
Parent number: 312**

**SPLIT, september 2019.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić

Pomoć pri izradi: mag. chem. asistent Josip Radić

### ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA FISE S MEMBRANOM $\text{LaF}_3$ DIMENZIJE 8x1,5 mm

Karla Vrgoč, 312

**Sažetak:** U ovom radu ispitivane su odzivne karakteristike fluorid ionsko - selektivne elektrode (FISE) s membranom  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5mm te unutarnjim elektrolitnim odnosno s unutarnjim čvrstim kontaktom pri pH 4,70.

Ispitivan je i utjecaj nanočestica, koje su bile nanosene na površinu membrane, na odzivne karakteristike FISE.

Elektroda uglavnom slijedi linearnu promjenu raspona potencijala do koncentracije fluorida niže od  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  s promjenom potencijala po koncentracijom od  $10^{-5}$  do  $10^{-1}$ .

Također je ispitan je i odziv elektrode u ovisnosti o vremenu. Stabilan potencijal za membranu  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5 se uspostavlja u vremenu od 0 min do 5 min, što ovisi o kondicioniranju same elektrode, ali i o unutarnjem kontaktu. Najbržu uspostavu stabilnog potencijala elektroda je pokazala s elektrolitnim kontaktom pri koncentraciji fluorida od  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Ključne riječi:** potenciometrija, potenciometrijski senzori, membranske elektrode, FISE, lantanov(III) fluorid

**Rad sadrži:** 40 stranica, 12 slika, 11 tablica i 16 referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Ante Prkić - član
2. Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
3. Prof. dr. sc. Marija Bralić – član - mentor

**Datum obrane:** 27. rujna 2019

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Undergraduate study of chemistry

Scientific area: natural science

Scientific filed: chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, 19. session held on November 23<sup>rd</sup> 2018

Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić

Technical assistance: mag. chem., assistant Josip Radić

**Tetsing the response characteristics FISE with LaF<sub>3</sub> membrane dimension 8x1,5 mm**

**Karla Vrgoč, 312**

**Abstract:** In this paper, were examined the response characteristics of a fluoride ion selective electrode (FISE) with a LaF<sub>3</sub> membrane (Eu 0.3%) 8x1.5mm and internal electrolyte and internal solid contact at pH 4.70.

The effect of nanoparticles deposited on the membrane surface on the response characteristics of FISE was also examined.

The electrode generally follows a linear change in potential up to a fluoride concentration lower than  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> with a change in potential at a concentration range of  $10^{-5}$  do  $10^{-1}$

The response of the electrode as a function of time was also examined. The stable membrane potential of LaF<sub>3</sub> (Eu 0.3%) 8x1.5 is established in the time from 0 min to 5 min, which depends on the conditioning of the electrode itself and also on the internal contact. The fastest establishment of the stable potential of the electrode was demonstrated by electrolyte contact at a fluoride concentration of  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** potentiometry, potentiometric sensors,, membrane electrode, FISE, lantan(III) fluorid

**Thesis contains:** : 40 pages, 12 figures, 11 tables and 16 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Doc. dr. sc. Ante Prkić – PhD, assistant professor, member
2. Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - PhD, associate professor, chair person
3. Prof. dr. sc. Marija Bralić - PhD, full professor, supervisor

**Defence date:** September 27, 2019.

**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 kemiju okoliša Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Bralić, u razdoblju od 5. ožujka 2019. do 14. lipnja 2019.*



*Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Mariji Bralić za dostupnost uređaja i pomoć pruženu tijekom izrade završnog rada. Također za odgovor na sva pitanja koja sam imala, savjetima i konstruktivnim kritikama, te asistentu Josipu Radiću za pristupačnost i pruženu pomoć.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitivanje odzivnih karakteristika fluorid ionsko-selektivne elektrode s membranom  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5mm te unutarnjim elektrolitnim odnosno s unutarnjim čvrstim kontaktom.
2. Ispitati odziv fluorid ionsko-selektivne elektrode s membranom  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5mm te unutarnjim elektrolitnim odnosno s unutarnjim čvrstim kontaktom u ovisnosti o vremenu

## SAŽETAK

U ovom radu ispitivane su odzivne karakteristike fluorid ionsko selektivne elektrode (FISE) s membranom  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%)  $8 \times 1,5$  mm, te unutarnjim elektrolitnim odnosno s unutarnjim čvrstim kontaktom pri pH 4,70. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi za ispitivanu membranu ovisila je o kondicioniranju elektrode odnosno o unutarnjem kontaktu. Kad membrana nije bila kondicionirana promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi iznosila je 68 mV odnosno 56 mV. Kod elektrolitnog kontakta iznosila je 50 odnosno 55 mV. Kad su na površinu membrane bile nanosene nanočestice promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je bila u rasponu od 48 do 65 mV.

Također je ispitan je i odziv elektrode u ovisnosti o vremenu. Stabilan potencijal za membranu  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%)  $8 \times 1,5$  mm se uspostavlja u vremenu od 0 minuta do 5 minuta, što ovisi o kondicioniranju same elektrode, ali i o unutarnjem kontaktu. Najbržu uspostavu stabilnog potencijala elektroda je pokazala kada je unutarnji kontakt bio čvrsti kontakt kondicionirana i pri koncentraciji fluorida od  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ .

## SUMMARY:

In this paper were examined the response characteristics of a fluoride ion selective electrode (FISE) with a  $\text{LaF}_3$  membrane (Eu 0,3%) 8x1,5 mm and internal electrolyte and internal solid contact at pH 4.70. The change in potential per concentration decade for the test membrane depended on the electrode conditioning and the internal contact. When the membrane was not conditioned, the change in potential per concentration decade was 68 mV and 56 mV, respectively. At electrolyte contact it was 50 and 55 mV. When nanoparticles were applied to the membrane surface, the change in potential per concentration decade ranged from 65 to 48 mV.

The response of the electrode as a function of time was also examined. A stable membrane potential of  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5mm is established in the time from 0 minutes to 5 minutes, which depends on the conditioning of the electrode itself and also on the internal contact. The fastest establishment of a stable electrode potential was demonstrated when the internal contact was solid contact conditioned and at a fluoride concentration of  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

## SADRŽAJ:

UVOD.....	2
1. OPĆI DIO .....	4
1.1 POTENCIOMTERIJA .....	5
1.2. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI.....	5
1.2.1. INDIKATORSKE ELEKTRODE.....	6
1.2.2. KOVINSKE ELEKTRODE.....	7
1.3. REFERENDNE ELEKTRODE.....	7
1.3.1. KALMELOVA ELEKTRODA.....	7
1.3.2. SREBRO/SREBROV KLORID ELEKTRODA.....	8
1.4. IONSKO - SELEKTIVNE ELEKTRODE.....	8
1.4.1. VRSTE IONSKO-SELEKTIVNIH ELEKTRODA.....	9
1.4.2. MEMBRANSKE ELEKTRODE .....	9
1.4.3. ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM .....	9
1.4.4. HOMOGENE I HETEROGENE MEMBRANE .....	9
1.4.5. ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM .....	10
1.4.6. ELEKTRODE SA STAKLENOM MEMBRANOM.....	10
1.4.7. ELEKTRODE S MOBILNIM PRENOSIOCEM .....	10
1.4.8. PLINSKE ELEKTRODE.....	11
1.4.9. ENZIMSKE ELEKTRODE (BIOSENZORI).....	11
1.5. FLOURID IONSKO-SELEKTIVNA ELEKTRODA .....	11
1.5.1. PRIMJENA FISE U PRAKTIČNIM ANALIZAMA.....	11
1.5.2. VRIJEME ŽIVOTA FISE.....	12
1.5.3. GRANICA DETEKCIJE FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE ....	12
1.6. PREGLED NOVIJE LITERATURE .....	12
2. METODIKA .....	15
2.1. PRIPRAVA OTOPINA.....	15
2.1.1. OTOPINA KALIJEVA NITRATA .....	15
2.1.2. OSNOVNA OTOPINA NATRIJEVA FLUORIDA ( $c=0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ ).....	15
2.1.3. PRIPRAVA ACETATNOG PUFERA $\text{pH} = 4,7$ .....	15
2.1.4. OTOPINA ZA RAZRJEĐENJE .....	15
2.2. MJERNI UREĐAJI I PRIBOR.....	16
3. REZULTATI MJERENJA.....	18
3.1. TESTIRANJE ODZIVA FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE .....	18

3.2. PROMJENA POTENCIJALA FISE S VREMENOM .....	22
4. RASPRAVA .....	35
5. ZAKLJUČAK .....	38
6. LITERATURA.....	40

**UVOD**

## UVOD

Analitička kemija je grana kemije koja nam omogućava saznanje o kompoziciji ispitane tvari, oboje kvantitativno (sastav ispitane tvari) i kvalitativno (količina tražene tvari). Tijekom povijesti znanstvenici su razvili različite metode za ispitivanje tvari od interesa uključujući: analitičku kemiju, fizikalnu kemiju i biokemiju. Sama analitička kemija se može podijeliti u četiri grane: gravimetrija, volumetrija, elektroanalitička kemija, te spektroskopijske metode. Tijekom ovog završnog rada pobliže smo se upoznali sa elektroanalitičkom metodom. Elektroanalitičke metode uključuju: kolumetrija, amperometrija, voltometrija, potenciometrija itd. Potencijometrijska metoda, koju smo koristili za pisanje ovoga završnog rada ima prednosti kao jednostavnost izvedbe, kratko vrijeme odziva pri niskim koncentracijama, primjena jednostavnih uređaja.

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su elektrode čiji odziv ovisi o koncentraciji određenih iona u otopini. Često se primjenjuju za potrebe analize industrijskih uzoraka. Prilikom izbora za primjenu ISE uzimamo u obzir: raspoložive tehnike, mogućnost servisiranja i održavanja, stupanj vještine da se ovlada metodom, točnost i preciznost, te cijenu opreme.

U ovome završnome radu rabimo ionsko-selektivnu elektrodu (ISE). Rezultati dobiveni eksperimentalnim djelom opisani su u daljnjem tekstu.

Ispitivane su odzivne karakteristike ionsko selektivne fluoridne elektrode s membranom  $\text{LaF}_3$  s udjelom od 0,3 % europija i debljinom membrane  $8 \times 1,5$  mm, membrane čiji odziv ovisi o koncentraciji fluoridnih iona u otopini.



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1 POTENCIOMTERIJA

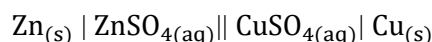
Potencijometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.<sup>1</sup> Jednu od elektroda u ćeliji nazivamo referentna elektroda, dok drugu elektrodu nazivamo indikatorskom elektrodom. Referentna elektroda služi kao standard prema kojem mjerimo potencijal indikatorske elektrode, te ne ovisi o koncentraciji iona u otopini. Indikatorska elektroda, razvija potencijal koji ovisi o aktivitetu (koncentraciji) analita u ispitivanoj otopini.

Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se uz pomoć mjernih uređaja potenciometra (uređaj za mjerenje potencijala s visokim unutarnjim otporom), te voltmetra s velikom ulaznom impedancijom (Z), tzv. pH-metrom, odnosno pIonmetar.

Kako bi se mogao odrediti potencijal članka potrebno je da ćelija sadržava i elektrolitni most. Elektrolitni most omogućuje prijenos elektrona. Referentna elektroda, indikatorska elektroda i elektrolitni most zajedno čine elektrodni članak koji se može napisati na sljedeći način:

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

Za primjer uzimamo zapis članka:



S obzirom na izvor električne energije postoje dvije vrste potencijalnog članka:

- elektrolitski (potreban vanjski izvor energije za odvijanje reakcije tj. prijenosa elektrona)
- galvanski članak (dolazi do spontanog prijenosa elektrona).

## 1.2. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI

Spadaju u skupinu kemijskih senzora. Potenciometrijski senzori spadaju u elektrokemijske detektore koji su najviše pogodni tehnikama protoka zbog njihovog jednostavnog rada, izravne primjene na analite i izuzetno širokih raspona dinamičkih koncentracija koji često obuhvaćaju nekoliko redova veličina.<sup>2</sup>

Kemijski senzori trebali bi zadovoljavati navedene kriterije:

- a) Brzi odziv
- b) Održavati signal stabilnim tijekom određenoga dužeg vremenskog perioda
- c) Malene veličine
- d) Jeftina cijena
- e) Specifični
- f) Selektivni

Senzor obično sadrži dvije temeljne komponente povezane u seriju, a to su: sustav za prepoznavanje i primanje molekula (receptor) te fizikalno-kemijski prijenosnik. Uz navedene komponente senzor sadrži još neke elemente koji su potrebni za pojačavanje i kondicioniranje senzora.<sup>3</sup>

Uređaji djeluju na principu obilježavanja koncentracije analita, receptor prihvaća analit i reagira s njime, dolazi do fizikalnih promjena koje prijenosnik obilježava i prijenosi u obliku signala do uređaja koji obrađuje signal (uklanja šumove), te na kraju signal dolazi do računala (ili drugog uređaja) koji nam omogućava dobivanje i obradu zabilježenih podataka. Kao potenciometrijske senzore uvijek upotrebljavamo indikatorske (radne) elektrode.

### **1.2.1. INDIKATORSKE ELEKTRODE**

Idealna indikatorska elektroda daje brz i reproducibilan odziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita, no ne postoji idealna indikatorska elektroda koja je potpuno selektivna.<sup>4</sup> Primjer indikatorske elektrode je metal M uronjen u otopinu vlastitih iona  $M^{n+}$ . Potencijal indikatorske elektrode se mjeri u odnosu na referentnu elektrodu. Voltmetar očitava potencijal članka.

Postoje dvije vrste elektroda:

- Kovinske elektrode
- Selektivne (membranske) elektrode

Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda – otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.<sup>5</sup>

## 1.2.2. KOVINSKE ELEKTRODE

Kovinske elektrode izrađene su od različitih metala: titan, bakar, srebro, grafit itd.

Razlika potencijala stvara se na dodirnoj površini elektroda - otopina zbog elektrokemijske reakcije na površini ispitivane elektrode. Kovinske elektrode dijelimo na:

- Elektrode I. reda
- Elektrode II. reda
- Elektrode III. reda
- Redoks elektrode

## 1.3. REFERENDNE ELEKTRODE

Karakteristike svake referentne elektrode trebale bi biti:

- Referentna elektroda mora imati poznat i stabilan potencijal
- Referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe
- Pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati

Idealna referentna elektroda ima poznati potencijal, koji je u potpunosti ne ovisan o analitu u otopini.

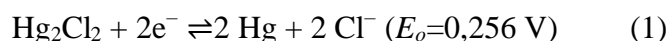
Potencijal vrijednosti  $E^0$  je izmjeren u elektrokemijskoj ćeliji za čiju je referencu korištena standardna vodikova elektroda (SVE). Standardna vodikova elektroda (SVE) sastavljena je od inertne krute tvari koja apsorbira plinoviti vodik, uronjena u otopinu vodikovih iona pri jediničnoj aktivnosti.

Najčešće korištene referentne elektrode su kalomelova elektroda i srebro/srebrov klorid elektroda.<sup>6</sup>

### 1.3.1. KALMELOVA ELEKTRODA

Kalomel je trivijalno ime za spoj živin(I) klorid.

Ovisi o reakciji:

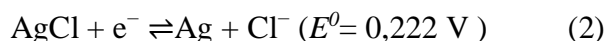


U praksi često koristimo zasićenu kalomelovu elektrodu, čija je elektrolitna otopina zasićena otopina KCl-a. Potencijal zasićene kalomelove elektrode kod 25 °C iznosi + 0,242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.

Glavna prednost kalomelove elektrode jest jednostavna izvedba, dok je glavni nedostatak to što ima nešto veći temperaturni koeficijent, što je potrebno uzeti u obzir ako tijekom mjerenja dolazi do većih promjena temperature.

### 1.3.2. SREBRO/SREBROV KLORID ELEKTRODA

Rad ovakve elektrode temelji se na redukciji srebrova klorida (AgCl) do srebra (Ag).



Elektroda srebro/srebrov klorid sačinjena je od srebrove žice presvučene tankim filmom AgCl-a. Sama žica uronjena je u otopinu KCl-a i zasićena s AgCl-om.

Glavne prednosti srebro/srebrove elektrode su: relativno jednostavna izvedba, neotrovnost, niska cijena i stabilnost.

### 1.4. IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ionsko selektivne elektrode su potenciometrijski osjetilne naprave koje detektiraju aktivitet (koncentraciju) promatranog iona ili molekule prisutne u otopini. Neke ionsko–selektivne elektrode su u čvrstom stanju poput olova i kadmija, selenita, i hidroksidnih elektroda, neke od njih su napravljene koristeći PVC ili silikonske gumene membranepopust halida, selenita, željezov(III) iona, iona joda i glukoznih elektroda.<sup>7</sup>Razlika potencijala uvjetovana je aktivitetima prisutne ionske vrste u otopini koje su odijeljene membranom. Na svakoj strani uspostavlja se razlika potencijala:

$$E = konst. + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{II} \quad (3)$$

Prikazana reakcija se može isključivo primijeniti kod ionsko-selektivnih elektroda kod kojih se u unutarnjoj otopini aktivitet ionske vrste drži kontinuirano konstantnim. Potencijal unutarnje otopine sensorira se s pomoću unutarnje referentne elektrode, dok se potencijal vanjske otopine sensorira pomoću vanjske referentne elektrode. Izmjerena razlika potencijala razlika koja se događa zbog prisutnosti difuzijskoga potencijala (razlika koncentracija i brzine prolaska iona kroz membranu) je potencijal koji iskazuje gornja jednadžba, a ovisna je samo o aktivitetu aktivne vrste u otopini analita.

Nakon određenog vremena dolazi do ustaljenja potencijala, ista količina analita kontinuirano prelazi kroz membranu tzv. Donnanov potencijal.

### **1.4.1. VRSTE IONSKO-SELEKTIVNIH ELEKTRODA**

Ovisno o izvedbi ionsko-selektivne elektrode IUPAC preporuča podjelu elektroda na kristalne i nekristalne elektrode.<sup>8</sup>

1. Elektrode s kristalnom membranom dijele se na:

- homogene membrane
- heterogene membrane

2. Elektrode s nekristalnom membranom dijele se na:

- elektrode sa staklenom membranom
- elektrode s mobilnim prenosiocem<sup>9</sup>

3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode možemo podijeliti na:

- elektrode za plinove
- enzimske elektrode

### **1.4.2. MEMBRANSKE ELEKTRODE**

Membranske elektrode dobiveni njihovom primjenom najčešće prikazuju se kao p-funkcije poput pH, pCa i druge. Membrane koje se rabe za izradu takvih elektroda dijele se na:<sup>4</sup>

- Kristalične
- Nekristalične (staklo, tekuću i nepokretnu ili imobiliziranu tekućinu)

Membrana koja služi za izradu elektrode ima određenu debljinu i ako se postavi između dva elektrolita doći će do zamjene iona na objema stranama membrane, te kao posljedica se stvara razlika potencijala na jednoj i drugoj strani. U materijalu same membrane dodaju se pokretljivi nosioci električnog naboja za prijenos elektrona kroz membranu.<sup>5</sup>

### **1.4.3. ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM**

Elektrode s kristalnom membranom su elektrode koje sadrže teško topljive soli kao aktivnu komponentu. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnotežne reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani.<sup>9</sup>

### **1.4.4. HOMOGENE I HETEROGENE MEMBRANE**

Homogene membrane su izgrađene od dvaju (rijetko više) kristalnih tvari.

Heterogene membrane sastoje se od sitnih koloidnih čestica ugrađenih u elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu.

Selektivne elektrode s heterogenom membranom rabe se za određivanje iona poput:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  itd.

Heterogene membrane su mehanički osjetljivije. te zahtijevaju pažljiviji rad.

#### **1.4.5. ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM**

Elektrode s nekrystalnom membranom dijele se na: staklene elektrode i elektrode s mobilnim prijenosnikom. Inaktivni nosač može bit porozan (npr. mikroporozni filter) ili neporozan (npr. staklo).<sup>9</sup>

#### **1.4.6. ELEKTRODE SA STAKLENOM MEMBRANOM**

Danas se staklena elektrona najčešće rabi za mjerenje aktiviteta vodikovih iona, a rjeđe za mjerenje drugih jednovalentnih kationa.

Kao unutrašnja elektroda se najčešće upotrebljava  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  elektroda, a rjeđe Thalamid elektroda.

#### **1.4.7. ELEKTRODE S MOBILNIM PRENOSIOCEM**

Ove elektrode nazivaju se i elektrode s tekućom membranom, a možemo ih svrstati u tri skupine:

- Membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosioč (npr. kvartemu amonijevu sol) kao aktivnu tvar membrane, otopljen u prikladnom otapalu, a osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.
- Membrane koje sadrže negativno nabijem mobilni prenosioč (npr. tetra-pklorfenilborat) otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, a osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.
- Membrane koje sadrže ne nabijeni mobilni prenosilac otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane (npr. antibiotik Valinomycin u eteru koji gradi kompleks s  $\text{K}^+$  ionima ili visoko selektivni ligand za  $\text{Ca}^{2+}$  ione otopljen u nitrofenil-oktil eteru). Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.<sup>1</sup>

### 1.4.8. PLINSKE ELEKTRODE

Difuzne plinske elektrode su elektrode s povezanošću plinovitog, tekućeg i krutog sučelja i električnog provodnog katalizatora koji podržava i ubrzava reakciju između plinovite i tekuće faze.

### 1.4.9. ENZIMSKE ELEKTRODE (BIOSENZORI)

Biosenzori su analitički uređaji koji omogućuju pretvorbu biološkog signala u koristan električni signal. Sastoje se od detektora bioloških elemenata i sonde. Najčešće se koriste u prehrambenoj industriji i medicini.

## 1.5. FLUORID IONSKO-SELEKTIVNA ELEKTRODA

Fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE) spada u grupu elektroda s membranom u čvrstom stanju, koje se razlikuju u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze.<sup>9</sup>

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) dat je Nernstovim izrazom:<sup>10</sup>

$$E = E^{\circ} - 59.16 \times \log[F^-] \quad (4)$$

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



Ravnotežu možemo izraziti preko konstante disocijacije kiseline:

$$K_k = (a_{\text{H}^+} \times a_{\text{F}^-}) / a_{\text{HF}} \quad (6)$$

### 1.5.1. PRIMJENA FISE U PRAKTIČNIM ANALIZAMA

U praktičnom radu FISE ima mnogostruku primjenu:

- Određivanje iona F<sup>-</sup> u anorganskim tvarima poput dimećoj HNO<sub>3</sub>, metalnim oksidima, fosfatima, minerala i stijenkama,
- Određivanje iona F<sup>-</sup> u organskim tvarima ili spojevima,
- Određivanje iona F<sup>-</sup> u okolišu: zraku, vodi za piće, otpadnim vodama i morskoj vodi,



- Određivanje iona  $F^-$  u biologiji, medicini i industriji prerade i proizvodnje hrane u različitim uzorcima kao što su: kosti, zubi, urin, biljke, pića...<sup>11</sup>

### **1.5.2. VRIJEME ŽIVOTA FISE**

Elektroda tijekom vremena gubi učinkovitost, elektrodni odziv postaje slabiji, elektroda potpuno gubi svoja svojstva te postaje neprikladna za daljnju uporabu. Vrijeme u kojem se primjećuje promjena u odzivu događa se od jednog do šest mjeseci nakon kupnje elektrode. Odziv se može gubiti zbog ishlapljivanja unutarnjega elektrolita ili njegovog iscjeđivanja. Nakon obnove elektrolita odziv se vraća na očekivani teorijski odziv.

### **1.5.3. GRANICA DETEKCIJE FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE**

#### **ELEKTRODE**

Granica detekcije se može definirati kao koncentracija kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala. Donja granica detekcije za FISE je oko  $10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ . Često se pretpostavlja da je granica detekcije fluorida pod utjecajem otapanja  $LaF_3$ .

### **1.6. PREGLED NOVIJE LITERATURE**

Neki autori pripravili su novi fluorid–selektivni senzor temeljenu na kombinaciji jedinstvenih osobina grafenovog oksida s anionskom selektivnošću metaloporfirina. Elektroda je pripravljena iz smjese od 27% poli(vini-klorid)-a, 54% 1-(2-nitrofenoksi)oktan-a, 4% natrijum tetrafenilborat-a i 15 % niobijev(V)5-4(aminofenil)-10,15,20-triferilprofirin-grafen oksid-a. Senzor pokazuje Nerstov odziv (58.3 mV po dekadi) u području koncentracije od  $5,0 \times 10^{-1}$  do  $5,0 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  s granicom detekcije od  $8,0 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$ . Odziv senzora stabilan je u pH području od 3,0 do 7,0 , također senzor temeljen na NbTPP-GO-a pokazuju dobru selektivnost prema velikom broju aniona. Vrijeme života pripravljenog senzora je dugo (više od 12 tjedana), a vrijeme odziva je oko 20 s.<sup>11</sup>

Razvijena je nova fluorid selektivna elektroda pripravljena od 70%  $Ag_2S$ , 10%  $Cu_2S$  i 20%  $CaF_2$ . Linearna promjena potencijala je u području koncentracije od  $1 \times 10^{-6}$  do  $1 \times 10^{-1}$  mol  $L^{-1}$  fluoridnog iona. Promjena potencijal po koncentracijskoj dekadi fluorida za ovaj senzor iznosila je  $26 \pm 2$  mV. Nađeno je da promjena pH vrijednosti u području od 1 do 8 nema

utjecaja na promjenu potencijala elektrode. Nije zabilježena interferencija kationa kao što su  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  te aniona  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  i  $PO_4^{3-}$ . Životni vijek elektrode je više od 2 godine kada se koristi bar 4 do 5 puta dnevno, a vrijeme odziva je oko 60 s. Mjerenja su izvedena pri konstantnoj ionskoj jakosti ( $0,1 \text{ mol L}^{-1} NaNO_3$ ) i na sobnoj temperaturi. Elektroda je korištena za određivanje fluoridnog iona u gradskoj vodi Ankare i u bocama izvorske vode primjenom standardne metode dodavanja.<sup>12</sup>

Bis (2-metilbenzaldehyd) butan-2,3-dihidrazon (TDSB) je korišten kao nova N-N Schiffova baza koja ima ulogu izvrsnog ionskog nosača u pripravi senzora za La(III) membrane. Najbolje odzivne karakteristike dobivene su s membranom koja sadrži 30% poli (vinil klorid), 60% benzil acetat, 6% TDSB i 4% natrijev tetrafenilborat. Ovaj senzor pokazuje vrlo dobru selektivnost prema ionima La(III) te drugih kationa, uključujući alkalne, zemnoalkalne, prijelazne i teške metalne ione. Predložena elektroda pokazuje Nernstovsko ponašanje (s nagibom od 19,8 mV po dekadi) u širokom rasponu koncentracija ( $1,0 \times 10^{-5}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  M). Granica detekcije senzora je  $7,0 \times 10^{-6}$  M. senzor ima vrlo kratko vrijeme odziva, u cijelom rasponu koncentracija (~ 5 s), a može se koristiti najmanje dvanaest tjedana u području pH od 3,0 do 9,4. Predloženi senzor uspješno je primijenjen kao indikatorska elektroda za potencimetrijsku titraciju La(III), s EDTA. Također je uspješno primijenjena u određivanju fluoridnih iona u tri preparata za ispiranje usta.<sup>13</sup>

## **2.METODIKA**

## 2. METODIKA

Eksperimentalnog rada korištene su slijedeće kemikalije p.a. čistoće:

Natrijev fluorid, (NaF), Kemika, Zagreb

Kalijev nitrat, (KNO<sub>3</sub>), Kemika, Zagreb, čistoća: 99%

Octena kiselina (CH<sub>3</sub>COOH), T.T.T., Sveta Nedjelja. Čistoća: 99.5%

Natrijev acetat, (CH<sub>3</sub>COONa), GRAM.MOL, Zagreb. Čistoća: 98.5%

Voda korištena za pripravu otopina bila je dva puta destilirana.

### 2.1. PRIPRAVA OTOPINA

#### 2.1.1. OTOPINA KALIJEVA NITRATA

Za pripravu otopine 2000 mL kalijeva nitrata,  $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  potrebno je izvagati na analitičkoj vagi 20,22 g krutog kalijeva nitrata, prenijeti ga u odmjernu tikvicu, otopiti i nadopuniti dva puta destiliranom vodom do oznake.

#### 2.1.2. OSNOVNA OTOPINA NATRIJEVA FLUORIDA ( $c=0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ )

Osnovna otopina natrijeva fluorida pripravljena je vaganjem potrebne količine soli i otapanjem u potrebnom volumenu dodatkom destilirane vode, tako da je konačna koncentracija otopine bila,  $c(\text{NaF}) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ . Prethodno se NaF suši 1,5 - 2 sata na temperaturi od 110 °C u sušioniku, nakon sušenja ohladi se u eksikatoru. Sve pripravljene otopine fluorida čuvale su se u polietilenskim bocama. Otopine nižih koncentracija od ove pripremale su se njenim razrjeđenjem samo s destiliranom vodom ili dodatkom acetatnog pufera, karbonata ili drugih kemikalija za provedbu određenih mjerenja.

#### 2.1.3. PRIPRAVA ACETATNOG PUFERA pH = 4,7

Za pripravu acetatnog pufera pH = 4,70 potrebno je pomiješati 400 mL octene kiseline (0,10 mol L<sup>-1</sup>) s 100 mL natrijevog acetata (0,10 mol L<sup>-1</sup>), pH je potrebno podešavati dodatkom HAc ili NaAc dok se ne postigne pH = 4,70.

#### 2.1.4. OTOPINA ZA RAZRJEĐENJE

U odmjernu tikvicu od 1000,0 mL doda se 100,0 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. MJERNI UREĐAJI I PRIBOR**

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

1. Selective Electode (FISE), SIN, 623008, METTLER, Tolendo SAD pH/mV metar, Mettler, Tolendo
2. Analitička vaga, METTLER, AT 261, (točnost 0,00001 g), Švicarska
3. Tehnička vaga, kern, 440-45 N, (preciznost 0,1 g), Njemačka
4. Sušionik, Elektrosanitarija, Hrvatska
5. Uređaj za proizvodnju destilirane vode, Milipure Simplicity
6. Magnetska miješalica, ŽELEZNIK, MN S10, Slovenija

### **3.RAZULTATI MJERENJA**

### 3. REZULTATI MJERENJA

#### 3.1. TESTIRANJE ODZIVA FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE

##### ELEKTRODE

Membrane  $\text{LaF}_3$  s udjelom Eu od 0.3 % i debljine  $8 \times 1,5$  umetnuta je u tijelo elektrode izrađeno u laboratoriju, unutarnji kontakt je elektrolitni, a kao unutarnja elektroda korištena je kalomelova elektroda. Ispitivan je odziv pripremljene elektrode testirane prema fluoridnim ionima metodom slijednog razrjeđenja. Testiranje je vršeno otopinom za razrjeđenje koja je po sastavu bila kalijev nitrat,  $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  uz odgovarajući pufer. Koncentracijsko područje testiranja bilo je u granicama od  $c(\text{F}^-) = 10^{-1}$  do  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim. Potencijal je praćen tijekom deset minuta.

Podatci mjerenja prikazani su u sljedećim tablicama, a baždareni pravci prikazani su na sljedećim slikama.

**Tablica 4.1.1.** Promjena potencijala s promjenom koncentracije  $\text{F}^-$  za membranu  $\text{LaF}_3(\text{Eu } 0,3\%)$ , debljine  $8 \times 1,5 \text{ mm}$  i preko noći ostavljena u otopini fluoridnih iona  $c(\text{F}^-) = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

1

V (otopine za razrjeđenje)	I $E/\text{mV}$	II $E/\text{mV}$	$c_{\text{F}^-}$ $\text{mol/L}^{-1}$	pF
50	-29	70	0.1	1
$\pm 40$	21	102	$2,5 \times 10^{-2}$	1,6
$\pm 40$	63	137	$6,25 \times 10^{-3}$	2,2
$\pm 40$	104	172	$1,50 \times 10^{-3}$	2,8
$\pm 40$	144	207	$3,91 \times 10^{-4}$	3,4
$\pm 40$	182	240	$9,77 \times 10^{-5}$	4,0
$\pm 40$	220	270	$2,44 \times 10^{-5}$	4,6
$\pm 40$	248	296	$6,10 \times 10^{-6}$	5,2
$\pm 40$	264	317	$1,53 \times 10^{-6}$	5,8
$\pm 40$	270	320	$3,82 \times 10^{-7}$	6,4

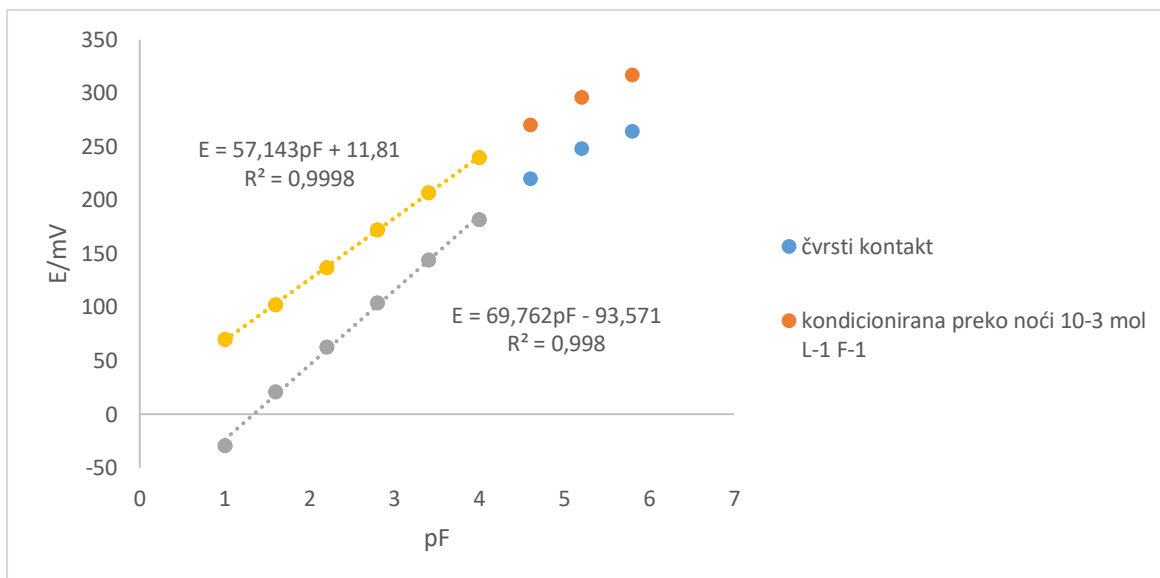
**Tablica 4.1.2.** Promjena potencijala s promjenom koncentracije  $F^{-1}$  za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$ , debljine  $8 \times 1,5$  mm s unutarnjim elektrolitnim kontaktom kondicionirana

V (otopine za razrjeđenje)	I <i>E/mV</i>	II <i>E/mV</i>	$c_{F^{-}}$ $mol\ L^{-1}$	pF
50	-167	-237	0.1	1
±40	-137	-206	$2,5 \times 10^{-2}$	1,6
±40	-104	-172	$6,25 \times 10^{-3}$	2,2
±40	-71	-138	$1,50 \times 10^{-3}$	2,8
±40	-48	-104	$3,91 \times 10^{-4}$	3,4
±40	-16	-71	$9,77 \times 10^{-5}$	4,0
±40	15	-39	$2,44 \times 10^{-5}$	4,6
±40	42	-12	$6,10 \times 10^{-6}$	5,2
±40	62	9	$1,53 \times 10^{-6}$	5,8
±40	67	2	$3,82 \times 10^{-7}$	6,4

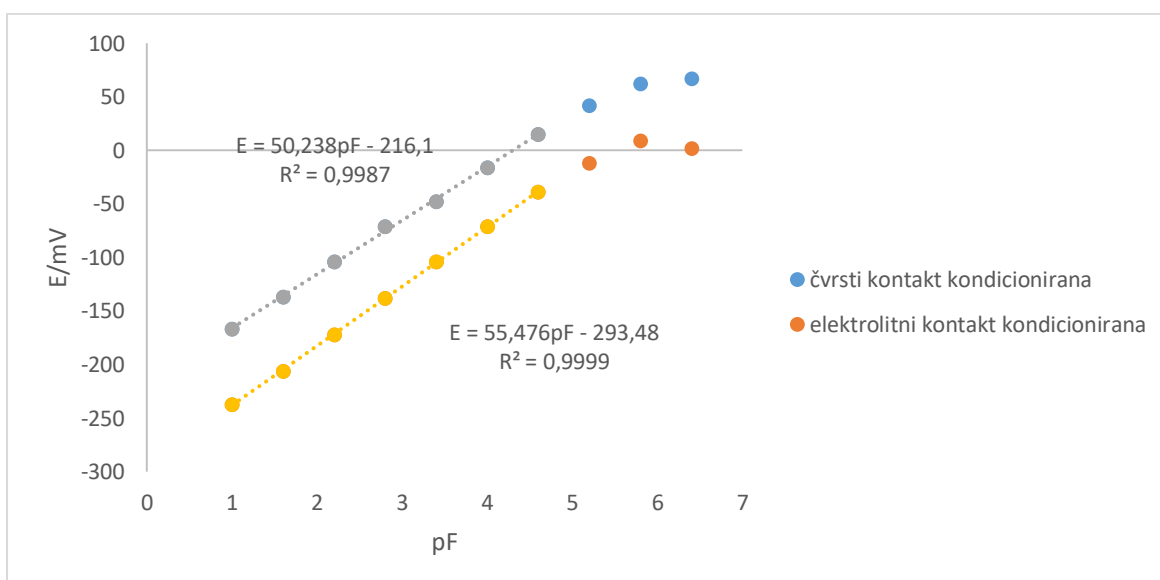
**Tablica 4.1.3.** Promjena potencijala s promjenom koncentracije  $F^{-1}$  za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$ , debljine  $8 \times 1,5$  mm s nanočesticama, unutarnjim čvrstim kontaktom kondicionirana tijekom jednog, dva i tri dana

V (otopine za razrjeđenje)	I <i>E/mV</i>	II <i>E/mV</i>	III <i>E/mV</i>	IV <i>E/mV</i>	$c_{F^{-}}$ $mol\ L^{-1}$	pF
50	-39	-15	-269	-264	0,1	1
±40	-4	19	-241	-204	$2,50 \times 10^{-2}$	1,6
±40	30	54	-211	-177	$6,25 \times 10^{-3}$	2,2
±40	69	90	-179	-142	$1,50 \times 10^{-3}$	2,8
±40	110	124	-150	-137	$3,91 \times 10^{-4}$	3,4
±40	144	160	-115	-128	$9,77 \times 10^{-5}$	4,0
±40	167	187	-103	-125	$2,44 \times 10^{-5}$	4,6
±40	177	209	-100	-127	$6,10 \times 10^{-6}$	5,2
±40	186	223	-101	-120	$1,53 \times 10^{-6}$	5,8
±40	190	229	-100	-121	$3,82 \times 10^{-7}$	6,4

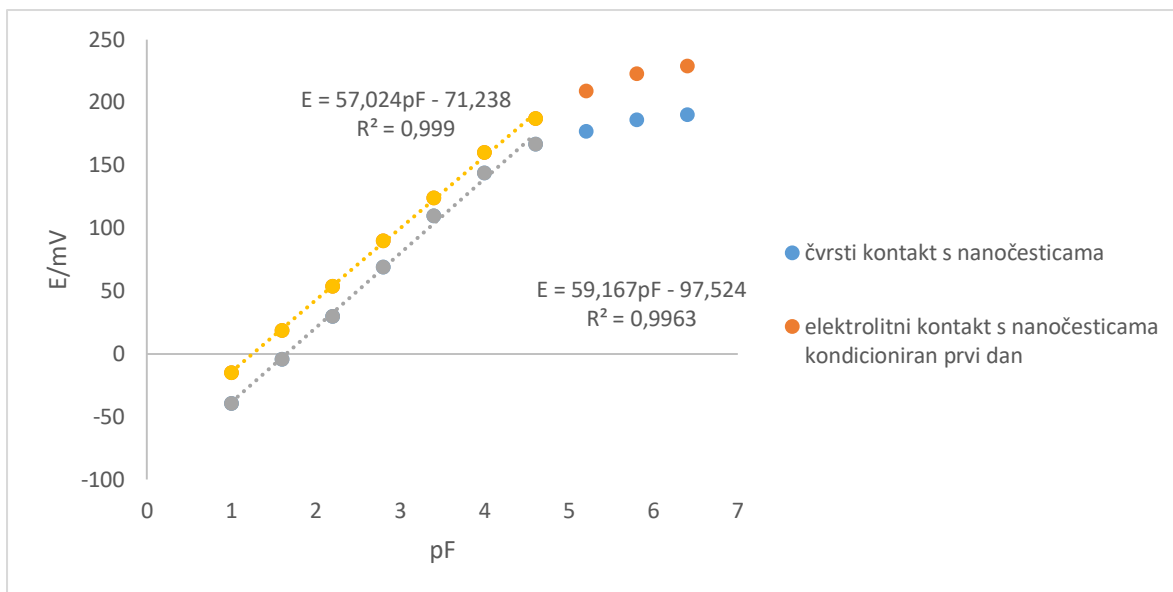




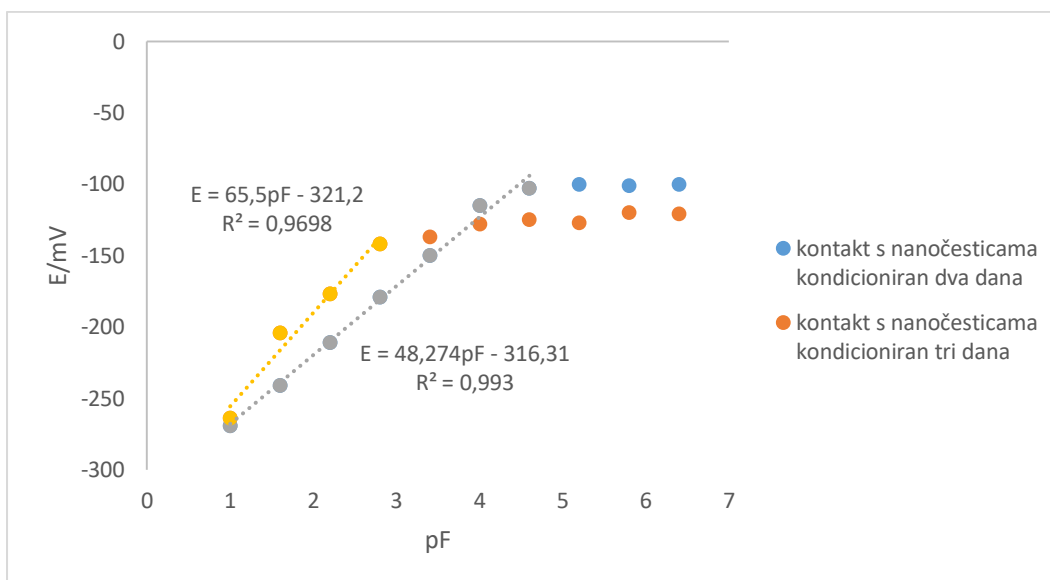
**Slika 4.1.1.** Promjena potencijala s promjenom koncentracije  $F^-$  za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$ , debljine 8x1,5, pri  $pH=4,7$ .



**Slika 4.1.2.** Promjena potencijala s promjenom koncentracije  $F^-$  za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$ , debljine 8x1,5, pri  $pH=4,7$ .



**Slika 4.1.3.** Promjena potencijala s promjenom koncentracije  $F^-$  za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$ , debljine  $8 \times 1,5$ , pri  $pH=4,7$ .



**Slika 4.1.4.** Promjena potencijala s promjenom koncentracije  $F^-$  za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$ , debljine  $8 \times 1,5$ , pri  $pH=4,7$ .

### 3.2. PROMJENA POTENCIJALA FISE S VREMENOM

Praćena je promjena potencijala u ovisnosti o vremenu za pripremljenu elektrodu. Mjerenje je vršeno na način da se u elektrokemijsku ćeliju doda natrijev fluorid koncentracije  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> te se prati promjena potencijala 10 minuta, nakon čega se otopina iz ćelije zamjeni s otopinom u kojoj je koncentracija F<sup>-</sup> bila  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> te se postupak ponavlja za koncentracije do koncentracije fluorida  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>.

Rezultati mjerenja su prikazani na sljedećim grafovima i tablicama.

**Tablica 4.3.1.** Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm

LaF <sub>3</sub> (Eu 0,3%) 8x1,5	$c(\text{NaF})=10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>
<i>t</i> (sekunde)	<i>E</i> /mV	<i>E</i> /mV	<i>E</i> /mV	<i>E</i> /mV	<i>E</i> /mV
0	263	257	208	143	78
10	263	254	208	144	78
20	263	251	201	144	75
30	263	249	200	144	76
40	263	249	200	143	77
50	263	249	200	143	77
60	264	250	200	144	77
70	263	250	200	144	78
80	264	250	200	144	78
90	265	250	200	144	79
100	266	250	200	144	79
110	267	250	200	144	80
120	267	251	200	144	81
130	267	251	200	144	81
140	268	251	200	143	82
150	269	252	200	144	82
160	269	252	200	144	82
170	270	252	200	144	83
180	271	252	200	144	83
190	271	252	200	144	84
200	272	252	200	143	84
210	273	253	201	144	84
220	273	252	201	143	84
230	274	252	200	143	84
240	275	252	200	144	85
250	275	253	201	144	84
260	275	253	200	144	84
270	276	253	200	144	84
280	277	252	201	144	84
290	277	252	200	144	84
300	277	252	200	144	84

**Tablica 4.3.2.** Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm kondicionirane preko noći u  $c(F^{-1})=10^{-3}$

LaF <sub>3</sub> (Eu 0,3%) 8x1,5 kondicionirane preko noći u $c(F^{-1})=10^{-3}$	$c(NaF)=10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(NaF)=10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(NaF)=10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(NaF)=10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(NaF)=10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>
<i>t</i> (sekunde)	<i>E</i> /mV	<i>E</i> /mV	<i>E</i> /mV	<i>E</i> /mV	<i>E</i> /mV
0	242	245	217	157	91
10	243	245	217	158	89
20	243	245	216	158	90
30	243	245	215	159	93
40	244	246	215	159	93
50	244	246	215	160	94
60	245	246	216	161	95
70	245	246	216	161	97
80	245	247	216	162	97
90	246	247	216	162	95
100	246	247	216	162	100
110	247	247	216	162	100
120	247	247	216	162	99
130	248	248	215	163	99
140	248	248	216	163	100
150	248	248	216	163	100
160	248	248	216	163	98
170	248	249	216	163	100
180	248	249	216	163	100
190	248	249	216	163	101
200	248	249	216	163	101
210	248	249	216	163	103
220	248	249	216	163	102
230	248	250	216	163	102
240	248	250	216	163	104
250	248	250	216	163	104
260	248	250	216	163	104
270	248	250	216	163	104
280	248	250	216	163	104
290	248	250	216	163	104
300	248	250	216	163	104

**Tablica 4.3.3.** Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm čvrsti kontakt kondicionirana

LaF <sub>3</sub> (Eu 0,3%) 8x1,5 čvrsti kontakt kondicionar	$c(\text{NaF})=10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>
$t(\text{sekunde})$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$
0	-70	-60	-102	-150	-215
10	-64	-61	-102	-154	-215
20	-62	-62	-103	-157	-216
30	-59	-63	-104	-158	-216
40	-58	-63	-104	-158	-216
50	-57	-63	-104	-159	-216
60	-56	-64	-104	-159	-216
70	-55	-64	-104	-159	-215
80	-55	-64	-104	-159	-215
90	-55	-64	-104	-160	-215
100	-55	-64	-104	-160	-215
110	-54	-64	-104	-160	-215
120	-54	-64	-105	-160	-215
130	-54	-64	-104	-160	-215
140	-54	-64	-105	-160	-215
150	-54	-64	-105	-160	-215
160	-54	-64	-105	-160	-215
170	-54	-63	-105	-160	-215
180	-54	-64	-105	-159	-215
190	-54	-64	-105	-160	-215
200	-54	-64	-105	-160	-215
210	-53	-64	-105	-160	-215
220	-54	-64	-105	-160	-215
230	-54	-64	-105	-160	-215
240	-54	-64	-105	-160	-215
250	-54	-64	-105	-160	-215
260	-54	-64	-105	-160	-215
270	-54	-64	-105	-160	-215
280	-54	-63	-105	-160	-215
290	-54	-64	-105	-160	-215
300	-54	-64	-105	-160	-215

**Tablica 4.3.4.** Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0,3%) veličine 8x1,5mm elektrolitni kontakt kondicionirana

LaF <sub>3</sub> (Eu 0,3%) 8x1,5 elektrolitni kontakt kondicionirana	$c(\text{NaF})=10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>
$t$ (sekunde)	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$
0	-116	-104	-139	-176	-247
10	-105	-107	-140	-189	-248
20	-104	-107	-141	-191	-248
30	-103	-107	-141	-193	-249
40	-103	-107	-142	-194	-249
50	-102	-108	-142	-194	-249
60	-102	-108	-142	-195	-249
70	-102	-108	-142	-195	-250
80	-102	-108	-142	-195	-250
90	-102	-108	-142	-195	-250
100	-101	-108	-142	-195	-250
110	-101	-108	-142	-195	-250
120	-101	-108	-142	-195	-250
130	-101	-108	-142	-195	-250
140	-101	-108	-142	-195	-250
150	-101	-108	-142	-195	-250
160	-101	-108	-142	-195	-250
170	-101	-108	-142	-195	-250
180	-101	-108	-142	-195	-250
190	-101	-108	-142	-195	-250
200	-101	-108	-142	-195	-250
210	-101	-108	-142	-195	-250
220	-101	-108	-142	-195	-250
230	-101	-108	-142	-195	-250
240	-101	-108	-142	-195	-250
250	-101	-108	-142	-195	-250
260	-101	-108	-142	-195	-250
270	-101	-108	-142	-195	-250
280	-101	-108	-142	-195	-250
290	-101	-108	-142	-195	-250
300	-101	-108	-142	-195	-250

**Tablica 4.3.5.** Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm čvrsti kontakt s nanočesticama

LaF <sub>3</sub> (Eu 0,3%) 8x1,5 čvrsti kontakt s nanočesticama	$c(\text{NaF})=10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>
$t(\text{sekunde})$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$
0	48	79	57	11	-64
10	51	77	54	8	-64
20	56	77	52	6	-63
30	58	76	52	7	-62
40	60	76	52	7	-61
50	61	76	53	7	-61
60	63	77	53	7	-60
70	64	77	53	7	-59
80	65	77	53	7	-59
90	66	77	53	8	-58
100	67	77	54	8	-58
110	67	77	54	8	-57
120	68	77	54	8	-57
130	68	77	54	8	-56
140	69	77	54	8	-56
150	69	77	54	8	-55
160	70	77	55	9	-55
170	70	77	55	9	-54
180	71	77	55	9	-54
190	71	77	55	9	-53
200	72	77	55	9	-53
210	72	77	55	9	-53
220	72	77	55	10	-52
230	73	77	55	10	-52
240	73	77	56	10	-52
250	74	77	56	10	-51
260	74	77	57	10	-51
270	75	77	57	10	-50
280	75	77	56	11	-50
290	75	77	56	10	-50
300	75	77	56	10	-50

**Tablica 4.3.6.** Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm elektrolitni kontakt s nanočesticama prvi dan

LaF <sub>3</sub> (Eu 0,3%) 8x1,5 elektrolitni kontakt s nanočesticama	$c(\text{NaF})=10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>
$t(\text{sekunde})$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$
0	188	170	112	67	-17
10	185	159	104	44	-18
20	183	156	103	45	-18
30	182	156	103	45	-18
40	180	156	104	46	-17
50	179	156	104	46	-17
60	179	156	103	46	-17
70	179	155	103	45	-17
80	179	155	103	45	-17
90	179	155	103	45	-17
100	179	155	103	45	-17
110	179	155	103	45	-17
120	179	155	103	45	-17
130	179	155	103	45	-17
140	179	155	103	45	-17
150	179	155	103	45	-17
160	179	155	103	45	-17
170	179	155	103	45	-17
180	179	155	103	45	-17
190	179	155	103	45	-17
200	179	155	103	45	-17
210	179	155	103	45	-17
220	179	155	103	45	-17
230	179	155	103	45	-17
240	179	155	103	45	-17
250	179	155	103	45	-17
260	179	155	103	45	-17
270	179	155	103	45	-17
280	179	155	103	45	-17
290	179	155	103	45	-17
300	179	155	103	45	-17

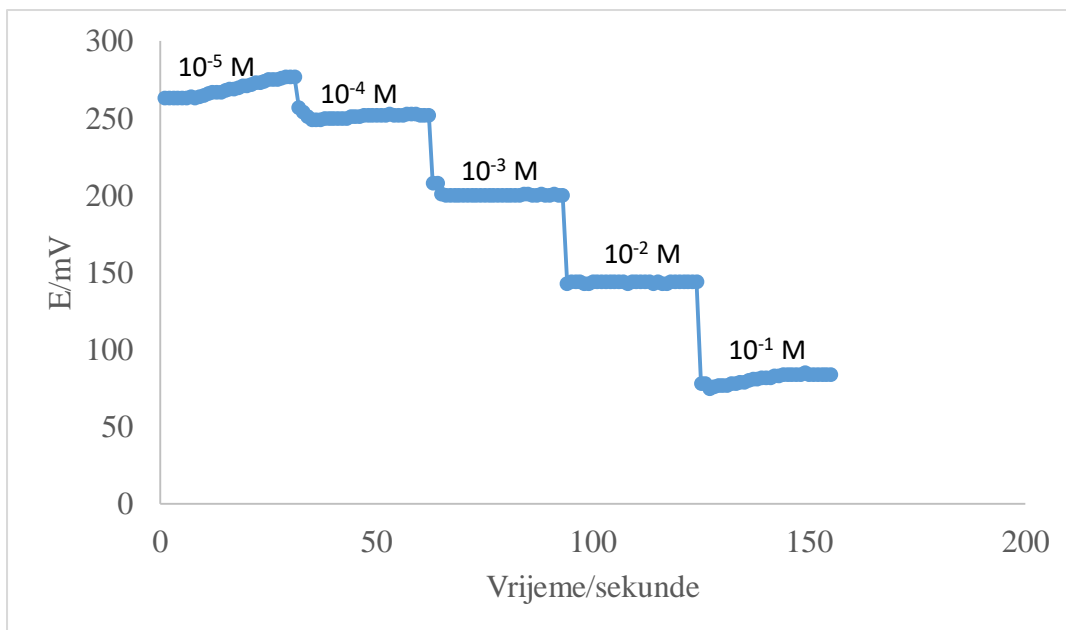


**Tablica 4.3.7.** Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0.3%) veličine 8x5 mm s nanočesticama kondicionirana dva dana

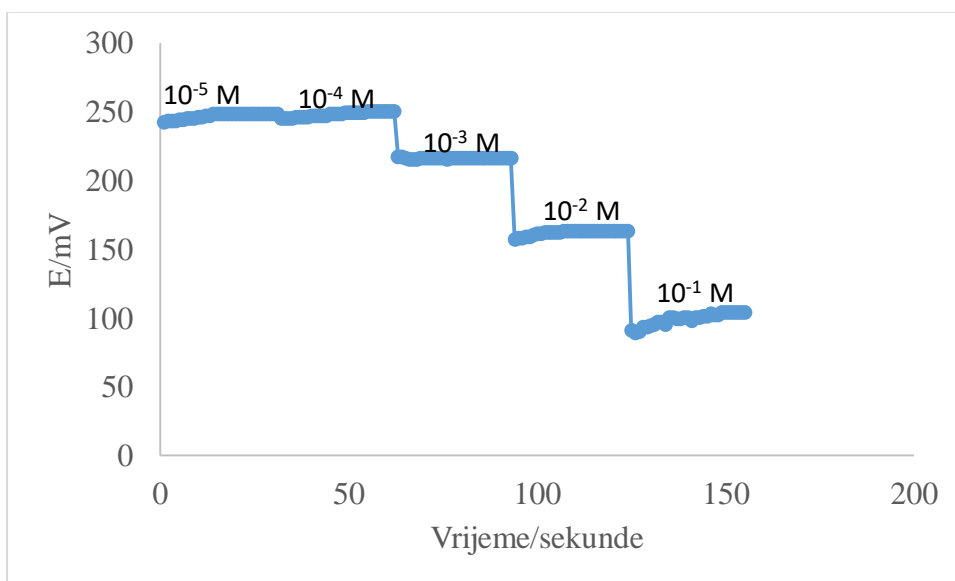
LaF <sub>3</sub> (Eu 0,3%) 8x1,5 nanočesticama kondicionirana dva dana	$c(\text{NaF})=10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>
$t(\text{sekunde})$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$
0	-114	-97	-124	-162	-167
10	-113	-101	-138	-167	-270
20	-112	-103	-143	-169	-272
30	-111	-104	-146	-170	-273
40	-110	-104	-149	-170	-274
50	-109	-104	-150	-171	-274
60	-107	-105	-151	-171	-275
70	-107	-105	-153	-172	-275
80	-106	-105	-154	-172	-275
90	-105	-106	-154	-172	-275
100	-104	-106	-154	-172	-275
110	-103	-106	-156	-172	-275
120	-102	-106	-156	-172	-275
130	-102	-106	-157	-172	-275
140	-101	-106	-157	-172	-275
150	-100	-106	-157	-172	-275
160	-99	-106	-157	-172	-275
170	-98	-106	-157	-172	-275
180	-97	-106	-158	-172	-275
190	-97	-106	-158	-172	-275
200	-95	-106	-158	-172	-275
210	-95	-106	-158	-172	-275
220	-94	-106	-158	-172	-275
230	-94	-106	-158	-172	-275
240	-93	-106	-158	-172	-275
250	-93	-106	-158	-172	-275
260	-92	-106	-158	-172	-275
270	-92	-106	-158	-172	-275
280	-92	-106	-158	-172	-275
290	-92	-106	-158	-172	-275
300	-92	-106	-158	-172	-275

**Tablica 4.3.8.** Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0.3%) veličine 8x1,5 mm s nanočesticama kondicionirana tri dana

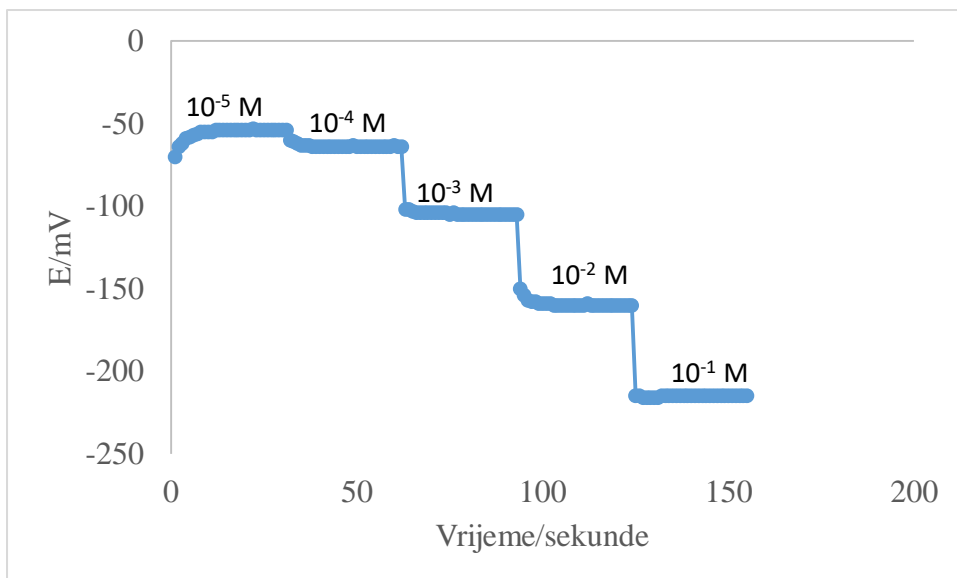
LaF <sub>3</sub> (Eu 0,3%) 8x1,5 nanočesticama kondicionirana tri dana	$c(\text{NaF})=10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{NaF})=10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup>
$t(\text{sekunde})$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$	$E/\text{mV}$
0	-57	-43	-64	-137	-219
10	-55	-45	-75	-149	-217
20	-59	-45	-80	-158	-219
30	-55	-44	-86	-157	-219
40	-53	-48	-89	-159	-220
50	-52	-48	-92	-160	-221
60	-51	-48	-94	-161	-221
70	-50	-49	-94	-161	-226
80	-50	-49	-95	-162	-223
90	-50	-50	-97	-162	-226
100	-48	-50	-98	-162	-220
110	-47	-50	-98	-162	-225
120	-46	-50	-99	-163	-222
130	-46	-50	-100	-163	-222
140	-45	-50	-101	-163	-215
150	-45	-51	-101	-165	-222
160	-44	-51	-102	-164	-227
170	-44	-51	-102	-163	-220
180	-44	-51	-102	-164	-221
190	-44	-50	-103	-164	-220
200	-43	-51	-103	-162	-220
210	-42	-51	-103	-164	-220
220	-42	-51	-103	-164	-220
230	-42	-51	-104	-164	-220
240	-41	-51	-104	-164	-220
250	-41	-51	-104	-164	-220
260	-40	-51	-104	-164	-220
270	-39	-51	-105	-164	-220
280	-39	-51	-104	-164	-220
290	-39	-51	-104	-164	-220
300	-39	-51	-104	-164	-220



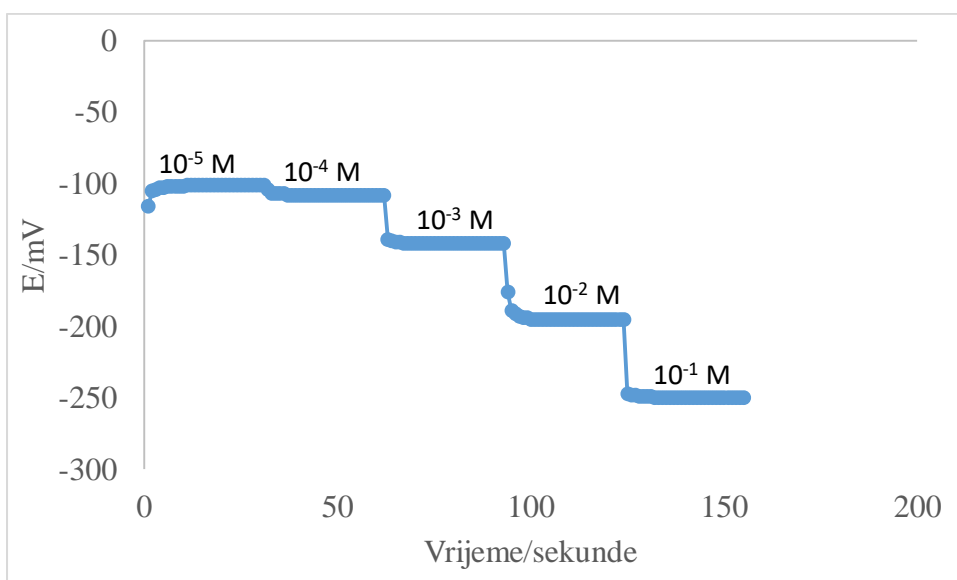
**Slika 4.3.1.** Promjena potencijala s vremenom za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$  veličine  $8 \times 1,5$  mm



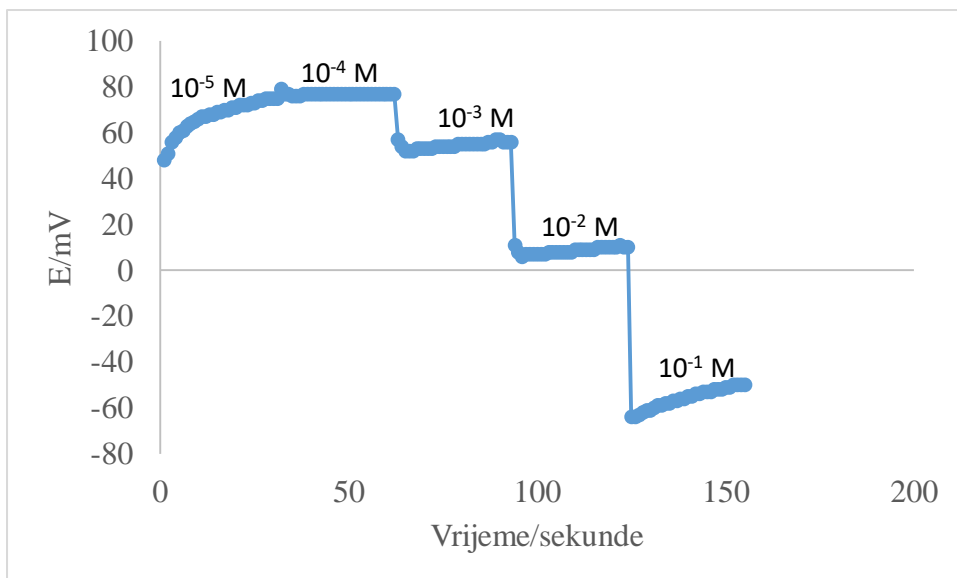
**Slika 4.3.2.** Promjena potencijala s vremenom za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$  veličine  $8 \times 1,5$  mm kondicionirana preko noći u  $c(F^{-1})=10^{-3} mol\ L^{-1}$



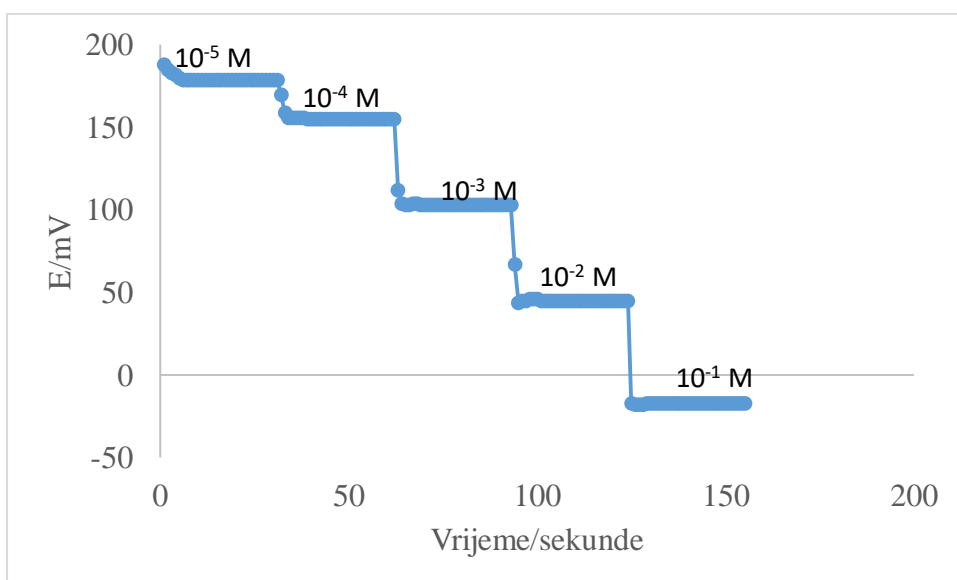
**Slika 4.3.3.** Promjena potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm elektrolitni kontakt



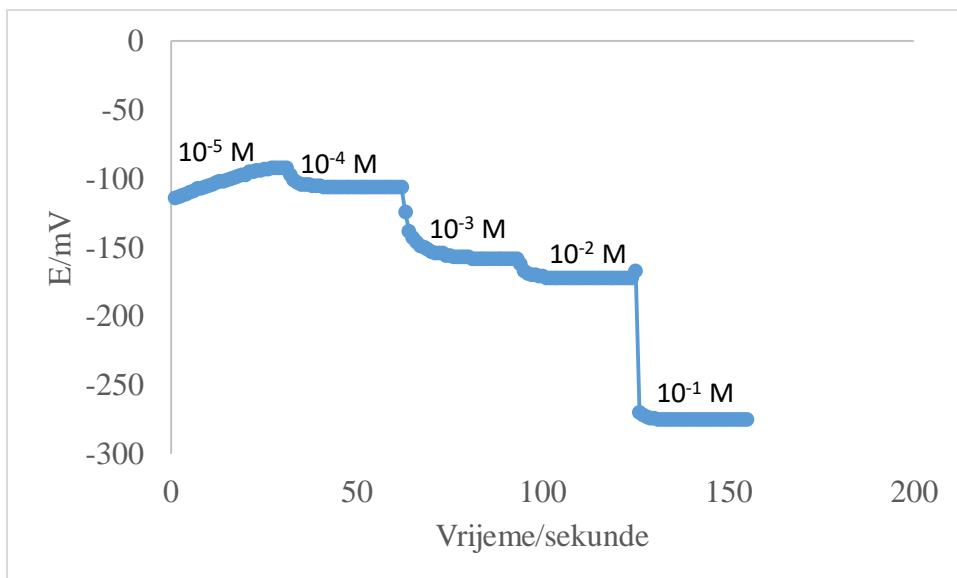
**Slika 4.3.4.** Promjena potencijala s vremenom za membranu LaF<sub>3</sub>(Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm elektrolitni kontakt kondicionirana kontakt



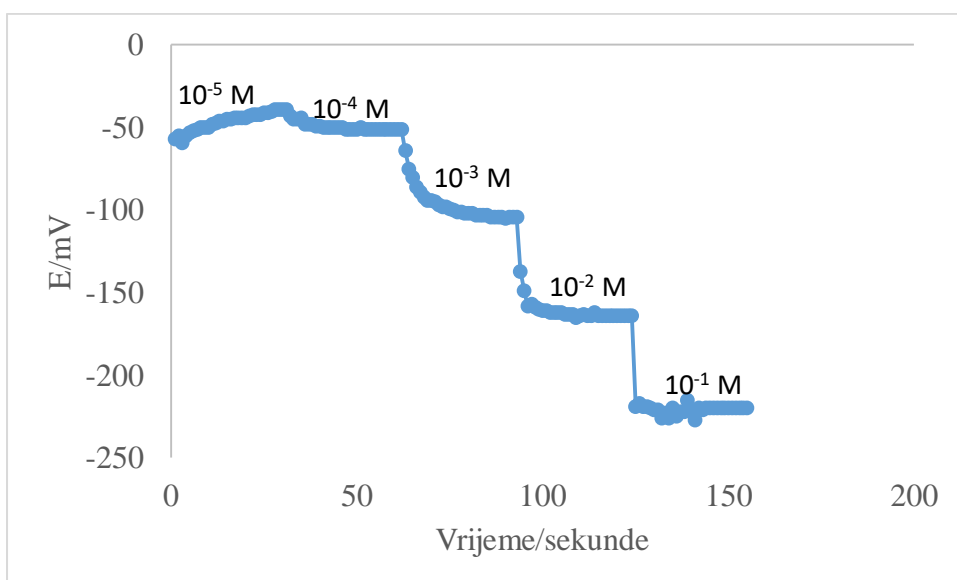
**Slika 4.3.5.** Promjena potencijala s vremenom za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$  veličine  $8 \times 1,5$  mm čvrsti kontakt s nanočesticama



**Slika 4.3.6.** Promjena potencijala s vremenom za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$  veličine  $8 \times 1,5$  mm kondicionirana jedan dan s nanočesticama



**Slika 4.3.7.** Promjena potencijala s vremenom za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$  veličine  $8 \times 1,5$  mm s nanočesticama kondicionirana dva dana



**Slika 4.3.8.** Promjena potencijala s vremenom za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$  veličine  $8 \times 1,5$  mm s nanočesticama kondicionirana tri dana

## **4.RASPRAVA**

## 4. RASPRAVA

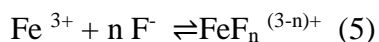
Fluorid ( $F^-$ ) kao važana anion, nalazi se u različitim okolišima, kliničkim i prehrambenim uzorcima. Utvrđivanje fluoridnih iona u nekim uzorcima okoliša bilo je izvedeno koristeći ion– selektivne elektrode.<sup>7</sup> Kod takvih elektroda linearno područje je od koncentracija  $10^{-1}$  do  $10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi od  $26 \pm 2$  mV. Nadalje, fluoridi se mogu ukloniti nizom procesa, uključujući adsorpciju, biosorpciju i ionsku izmjenu, membranskim procesima kao što su reverzna osmoza, nano-filtraciju, ili elektrodijalizu. Većina metoda za uklanjanje fluorida imaju nedostatke, uključujući i visoke početne cijene, nedostatak selektivnosti, mali kapacitet, i teškoće u radu ili regeneraciji. Fluor stvara stabilne komplekse u vodi s cijelim nizom metalnih iona a najčešće s  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  ionima. S nekim elementima, primjerice borom tvori mješovite fluoro-hidroksi komplekse. Kako fluoridni ioni imaju isti naboj i gotovo isti radijus kao hidroksidni ioni, često se zamjenjuju u kristalnim strukturama tvoreći miješane komplekse metoda određivanja fluorida u različitim uzorcima. Svakako najvažnija elektroanalitička metoda za određivanje fluorida je potenciometrija s fluorid ionsko-selektivnom elektrodom (FISE) mjerenja mogu ići u temperaturnom rasponu od 0 do 50 °C. U  $LaF_3$  tipu rešetke, ioni  $La^{3+}$  su okružen s 5 fluoridnih iona, a šest sljedećih bliskih susjeda su također fluoridi. Prema tome rešetka se sastoji od naizmjeničnih slojeva iona  $LaF_2^{2+}$  i slojeva fluorida.  $LaF_3$  ima svojstva čvrstog elektrolita jer su fluoridni ioni u rešetci relativno mobilni.<sup>14</sup>

Slijedom naprijed navedenog u ovom završnom radu ispitivana je membrana  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$  koja je kondicionirana ili sadrži nanočestice kako bismo predložili najpogodniju membranu za FISE koja bi se mogla koristiti s različitim unutarnjim kontaktima što bi omogućavalo i širu primjenu same elektrode. Ispitan je odziv ionsko-selektivne elektrode pri pH 4,7. Također i promjena potencijala FISE u ovisnosti o vremenu. Potencijal se uspostavlja u različitim vremenskim periodima ovisno o koncentraciji i vrsti membrane.

Ispitivanjem navedene membrane vidljivo je da pokazuje linearnu promjenu potencijala u području koncentracija od  $10^{-1}$  do  $10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ . Promjena potencijala za membranu  $LaF_3(Eu\ 0,3\%)$ , veličine 8x1,5 mm koja nije bila kondicionirana je od 68 mV, odnosno 56 mV, kad je unutarnji elektrolitni kontakt promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je 50 mV, odnosno 55 mV, kada je elektroda bila kondicionirana preko noći u  $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  fluorida. Potencijal elektrode kada su na površinu membrane nanosene nanočestice  $Fe_2O_3$ , je 59 mV.



Kad je elektroda bila s unutarnjim elektrolitnim kontaktom i s nanočesticama  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , potencijal nakon drugog dana kondicioniranja iznosio je 57 mV, nakon trećeg dana kondicioniranja iznosio je 65 mV. Iz zabilježenog vidljivo je da membrana pokazuje promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi (59 mV) koja vrijedi za jednovalentne ione. Međutim, fluorid s željezovim ionima reagira prema slijedećoj reakciji:



što upućuje na moguće nastajanje  $\text{FeF}_2^+$  ili  $\text{FeF}^{2+}$  kompleksa.<sup>15</sup> Za dvovalentne ione promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 48 mV što nije u skladu s promjenama dobivenim u ovom radu, pa zapravo možemo kazati da dolazi do izmjene iona iz nanočestica i otopine.

Ispitivanjem ovisnosti potencijala o vremenu zabilježeno je da elektroda s membranom  $\text{LaF}_3(\text{Eu } 0,3\%)$  bez uspostavlja stabilan potencijal u prvih pet minuta. Uz unutarnji elektrolitni kontaktom i uz kondicioniranje elektrode stabilan potencijal se uspostavlja u prve 3 minute. Dok kod membrane s nanočesticama stabilan potencijal se uspostavlja ovisno o koncentraciji. Međutim, kad je elektroda kondicionirana jedan dan stabilan potencijal se uspostavlja unutar prve tri minute, kad je kondicionirana dva dana stabilan potencijal se uspostavlja unutar prve tri minute. Membrana s nanočesticama kondicionirana tri dana stabilan potencijal se uspostavlja unutar prve tri minute.

Literaturno je potvrđeno da vrijeme odziva ovisi o koncentraciji fluoridnih iona, a promjena potencijala dana je Mullerovim izrazom:<sup>16</sup>

$$E_t - E_1 = t / (a + bt) \quad (6)$$

gdje je  $E_t$  potencijal u vremenu  $t$ ,  $E_1$  ravnotežni potencijal u prvoj otopini, a  $a$  i  $b$  empirijske veličine. Općenito gledajući smisao ovakvih istraživanja je pronaći najjednostavniju FISE koja se može koristiti za određivanje u različitim eksperimentalnim uvjetima.

## **5.ZAKLJUČAK**

## 5. ZAKLJUČAK

1. Kod testiranja odziva elektrode metodom razrjeđenja pri pH 4,7 elektroda linearno slijedi promjenu koncentracije fluoridnih iona,  $c(\text{F}^-) = 1 \times 10^{-1}$  do  $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  uz dekadske promjene potencijala od 68 mV za  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5mm, 56 mV za  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5mm, 50 mV za  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5mm s elektrolitnim kontaktom, 55 mV za  $\text{LaF}_3$  (Eu 0,3%) 8x1,5mm uz kondicioniranje. Za membranu s nanočesticama  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s unutarnjim čvrstim kontaktom promjena potencijala je 59 mV, nakon kondicioniranja od jednog dana iznosi 57 mV, a nakon trećeg dana kondicioniranja iznosi 65 mV. Koeficijent linearne regresije bio je veći od 0,9.
2. Ispitivanjem promjene potencijala u ovisnosti o vremenu utvrđeno je da elektroda unutar pet minuta uspostavlja stabilan potencijal.
3. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je u skladu sa teoretskom vrijednosti (59 mV), osim uz kondicioniranje, za jednovalentne ione (29 mV) gdje dolazi do znatnog odstupanja.

## **6.LITRERATURA**

## 6. LITERATURA

1. [https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (16.09.2019)
2. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/indicator-electrode> (16.09.2019.)
3. *P. Grundler*, Chemical sensors, Springer-Verlag, (2010).
4. *D. Skoog, D.M. West, J.F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, (1999).
5. *A. Kelavić*, Diplomski rad, KTF Split, (2016).
6. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, (2010).
7. *G. Somer., S. Kalayci, I. Basak*, Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application, *Talanta*, **80** ((2010) 1129–1132
8. Instruction Manual for Fluoride Electrodes, Orion Research, (2005).
9. *D. A. Skoog, D.H. West, F. J. Holler*, Fundamental of an chem., Saunders college publishing, Brooks Cole, (1996).
10. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856172332500052> (16.09.2019.)
11. *N. Kujundžić*, Diplomski rad, KTF Split, (2005).
12. *M. Bačić*, Diplomski rad, KTF Split, (2017).
13. *M. R. Ganjali, P. Matloobi, M. Ghorbani, P. Norouzi, M. S. Niasari*, La (III) Selective Membrane Sensor Based on a New N-N Schiff's Base, *Bull. of the Kor. Chem. Soc.*, **26**, (2005)., 38-42
14. *S. Tokaliouglu, S. Kartal, U. Sahin*, Determination of Fluoride in Various Samples and Some Infusions Using a Fluoride Selective Electrode, *Ercityes Uni., Fac. Of Arts and Sciences, Department of Chem.*, **28** (2004) 203
15. *W. Moritz, L. Miller*, Mechanistic study of fluoride ion sensor, *Analyst*, **116**, (1991)., 589-594.
16. *M. Bralić, N. Radić*, Flow injection potencimetic determination of Fe (III) using a fluoride – selective electrode as detector. *Analysis* 27, (1999)., 57-60