Priprema membrana AgCl:Ag2S:PTFE=1:1:2 s dodatkom nanočestica željezovih oksida i njihovo potenciometrijsko testiranje pri pH=0 i pH=1

Šestanović, Nives

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:167:104389

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPREMA MEMBRANA AgCl:Ag_2S:PTFE = 1:1:2 S DODATKOM NANOČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA I NJIHOVO POTENCIOMETRIJSKO TESTIRANJE PRI pH = 0 I pH = 1

ZAVRŠNI RAD

NIVES ŠESTANOVIĆ
Matični broj:880

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

PRIPREMA MEMBRANA AgCl:Ag_2S:PTFE=1:1:2 S DODATKOM NANOČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA I NJIHOVO POTENCIOMETRIJSKO TESTIRANJE PRI pH = 0 I pH=1

ZAVRŠNI RAD

NIVES ŠESTANOVIĆ
Matični broj:880

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

PREPARATION OF AgCl:Ag_2S:PTFE=1:1:2 MEMBRANES ENRICHED WITH NANO PARTICLES OF IRON OXIDES AND THEIR POTENCIOMETRIC DETERMINATION AT pH = 0 AND pH = 1

BACHELOR THESIS

NIVES ŠESTANOVIĆ
Parent number: 880

Split, September 2017

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Prediplomski studij kemijske-tehnologije

Znanstveno područje: prirodne znanosti
Znanstveno polje: kemija
Tema rada prihvaćena je 30. studenog 2016. na 21.sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr.sc. Ante Prkić

PRIPREMA MEMBRANA I POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE PRI PH = 0 I PH=1

Nives Šestanović, 880

Sažetak:

U ovom radu rađena je priprema heterogenih membranskih elektroda i potenciometrijsko određivanje pri pH = 0 i pH=1.

Pripremljena je otopina natrijevoga sulfida nonahidrata. Tako pripremljena otopina titrira se s 0,1 M otopinom srebrovog nitrata u suvišku od 10%. Na dnu posude istaložio se srebrov sulfid u obliku crnog taloga, koji je naknadno otfiltriran i osušen. Srebrov sulfid se nakon sušenja u sušioniku usitnjava u tarioniku da bi se dobio sitni prah pogodan za izradu membranskih elektroda.

Membrane koje su se koristile za testiranje metodom slijednog razrjeđivanja tijekom završnog rada sljedećeg su sastava:

- Membrana 1: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,55 mas.% nanočestica GSR4a
- Membrana 2: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,70 mas.% nanočestica GS4a
- Membrana 3: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 1,30 mas.% nanočestica GS12a

Membrane su se ispitivale na odziv na osnovne ione (kloridne i srebrove ione) u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopine srebrovog nitrata i perklorne kiseline metodom slijednog razrjeđivanja. Za svako mjerenje zabilježeno je vrijeme potrebno za uspostavu stabilnog potencijala. Razrjeđivanje je trajalo dok razlika između dvaju mjerenja nije iznosila 1-2 mV.

Ključne riječi: potenciometrija, kloridni ioni, membranske elektrode, ionsko-selektivne elektrode

Rad sadrži: 52 stranice, 32 slike, 20 tablica, 5 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 27. rujna 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) 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
Chemical Technology

Scientific area: nature science
Scientific field: chemistry
Thesis subject was approved on November 30th , 2016. by Faculty Council of Chemistry and Technology session no. 21
Mentor: Ante Prkić PhD, assistant prof**.**

MEMBRANE PREPARATION AND POTENCIOMETRIC DEFINING AT PH = 0 AND PH=1

Nives Šestanović, 880

Abstract

In this thesis the base goal was to prepare heterogenic membrane electrodes and potenciometric defining in pH=0 and pH=1.

The membranes that were used were made of:

- Membrane 1: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,55 mas.% nanoparticles GSR4a
- Membrane 2: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,70 mas.% nanoparticles GS4a
- Membrane 3: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 1,30 mas.% nanoparticles GS12a

Membrane electrodes are tested for response on primary ions (chloride and silver ions) in electrochemical cell by using silver nitrate and perchloric acid solution using sequential dilution method. For each measurment it was recorded time required for establishing stable potential. Dilution was made until potential difference between two potential measurments was 1-2 mV.

Keywords: potentiometry, chloride ions, membrane electrode, ion-selective electrode

Thesis contains: 52 pages, 32 figures, 20 tables, 5 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Josipa Giljanović - PhD, associate prof.	chair person
2. Vesna Sokol - PhD, associate prof.	member
3. Ante Prkić – PhD, assistant prof.	supervisor

Defence date: 25. September, 2017

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ante Prkića u razdoblju od travnja do rujna 2017.godine

ZAHVALA

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svom mentoru doc. dr. sc. Anti Prkiću koji mi je omogućio svu potrebnu opremu i pomogao svojim savjetima pri izradi ovog završnog rada, i što je uvijek imao strpljenja i vremena za moje brojne upite.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima i bratu koji su bili uvijek TU, uz mene, bez obzira je li se radilo o teškim ili sretnim trenucima i bez kojih sve ovo što sam dosad postigla ne bi bilo moguće.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada je izrada selektivnih membranskih elektroda i mjerenje razlike potencijala između elektroda elektrokemijskog potencijala uz ravnotežne uvjete tj. potenciometrijsko određivanje. Mjereni su potencijali testiranja odziva triju membrana s nanočesticama željezovih oksida. Na osnovu izmjerenih potencijala konstruirani su grafovi odziva pojedine membrane te određeno linearno dinamičko područje, granica određivanja i granica dokazivanja za svaku od membrana.

Sažetak

U ovom radu rađena je priprema heterogenih membranskih elektroda i potenciometrijsko određivanje pri pH = 0 i pH=1.

Pripremljena je otopina natrijevoga sulfida nonahidrata. Tako pripremljena otopina titrira se s 0,1 M otopinom srebrovog nitrata u suvišku od 10%. Na dnu posude istaložio se srebrov sulfid u obliku crnog taloga, koji je naknadno otfiltriran i osušen. Srebrov sulfid se nakon sušenja u sušioniku usitnjava u tarioniku da bi se dobio sitni prah pogodan za izradu membranskih elektroda.

Membrane koje su se koristile za testiranje metodom slijednog razrjeđivanja tijekom završnog rada sljedećeg su sastava:

- Membrana 1: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,55 mas.% nanočestica GSR4a
- Membrana 2: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,70 mas.% nanočestica GS4a
- Membrana 3: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 1,30 mas.% nanočestica GS12a

Membrane su se ispitivale na odziv na osnovne ione (kloridne i srebrove ione) u elektrokemijskoj ćeliji koristeći otopine srebrovog nitrata i perklorne kiseline metodom slijednog razrjeđivanja. Za svako mjerenje zabilježeno je vrijeme potrebno za uspostavu stabilnog potencijala. Razrjeđivanje je trajalo dok razlika između dvaju mjerenja nije iznosila 1-2 mV.

Summary

In this thesis the base goal was to prepare heterogenic membrane electrodes and potenciometric defining in pH=0 and pH=1.

The membranes that were used were made of:

- Membrane 1: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,55 mas.% nanoparticles GSR4a
- Membrane 2: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,70 mas.% nanoparticles GS4a
- Membrane 3: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 1,30 mas.% nanoparticles GS12a

Membrane electrodes are tested for response on primary ions (chloride and silver ions) in electrochemical cell by using silver nitrate and perchloric acid solution using sequential dilution method. For each measurment it was recorded time required for establishing stable potential. Dilution was made until potential difference between two potential measurments was 1-2 mV.

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Opći dio 3
2.1. Potenciometrija 3
2.1.1. Referentne elektrode 4
2.1.2. Standardna vodikova elektroda 5
2.1.3. Kalomelova elektroda 6
2.1.4. Elektroda srebro/srebrov klorid 8
2.1.5. Elektrolitni most 9
2.1.6. Indikatorske elektrode 9
2.1.7. Metalne (kovinske) elektrode 10
2.1.8. Membranske elektrode 12
2.1.9. Specijalne ionsko – selektivne elektrode 17
3. Eksperimentalni dio 20
3.1. Oprema i reagensi 20
3.2. Priprema otopina 21
3.2.1. Priprema preklorne kiseline pH = 0 21
3.2.2. Priprema perklorne kiseline pH=1 21
3.2.2. Taloženje, filtracija i sušenje srebrovog sulfida 22
3.3. Postupak rada 23
3.5. Rezultati 25
3.5.1. Testiranje odziva elektrode na Cl^- i Ag^+ ione 25
4. Rasprava 43
5. Zaključak 50
6. Literatura 52

1. Uvod

Elektroanalitičke metode koje se temelje na mjerenju potencijala nazivaju se potenciometrijskim metodama. Potenciometrijska metoda određivanja predstavlja metodu kemijske analize zasnovanu na mjerenju potencijala pogodne indikatorske elektrode uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom koji sadrži ispitivanu ionsku vrstu, koju u ovom radu čine srebrovi (Ag^+) kationi i kloridni (Cl^-) ioni. Razlika potencijala elektroda ćelije mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja, potenciometara s velikom ulaznom impedancijom (~10^{15} Ω). Potenciometri omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Unutar elektrokemijske ćelije nalaze se uronjene dvije elektrode od kojih je jedna indikatorska i jedna referentna elektroda. Referentna elektroda je elektroda s točno poznatim elektrodnim potencijalom, dok kod indikatorskih elektroda potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) ispitivanih vrsta u ćeliji.

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji: kovinske elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Dijelimo 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 dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu. Selektivne membranske elektrode koje su korištene i u ovome radu imaju široku primjenu u potenciometriji. Kod njih potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Često se membranske elektrode nazivaju još i ionsko-selektivnim elektrodama. Značajan nedostatak potenciometrijskih i spektrofotometrijskih metoda u odnosu na ostale tehnike je značajno viša koncentracija dokazivanja, odnosno veća detekcijska granica te manja selektivnost. Međutim, analit se može mjeriti u širokom koncentracijskom području na brz i pogodan način gdje kod potenciometrijske metode iznosi i od minimalno 3 do maksimalno 16 redova veličine, te se selektivnost može povećati promjenom reakcijskih uvjeta kao što su pH otopine uzorka, dodatak kompleksirajućeg sredstva, redoks reagensa i sl.

2. Opći dio

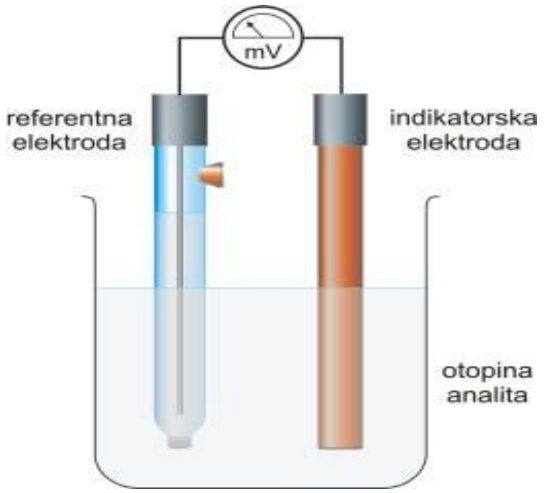
2. Opći dio

2.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijskog članka uz ravnotežne uvjete. Potenciometrijska određivanja se temelje na mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode, indikatorske i referentne, uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom, što se uobičajno naziva elektrokemijski članak. Mjeri se razlika potencijala jer se apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka ne mogu odrediti eksperimentalno. Potencijali članaka mjere se u odnosu na potencijal referentne elektrode jer njen potencijal ne ovisi o aktivitetima molekulskih vrsta i zato se ne mijenja tijekom mjerenja. Kao referentna elektroda primjenjuje se standardna vodikova elektroda prema kojoj se iskazuje potencijal svih ostalih elektroda. Za potencijal standardne vodikove elektrode dogovorom je uzeto da iznosi 0,000 V pri svim temperaturama.[2]

Elektrokemijski članci dijele se na galvanske i elektrolitičke, koji se pak dalje dijele na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Osnovna razlika između elektrolitičkih i galvanskih članaka je u tome što kod elektrolitičkih članaka je potreban vanjski izvor energije kako bi se reakcija odvijala. Kod galvanskih članaka reakcije na elektrodama teku spontano, a tok elektrona se kreće s anode prema katodi preko vanjskog vodiča. Galvanski ili voltni članak jest elektrokemijski članak u kojem se kemijska energija spontano pretvara u električnu i služe za pohranu električne energije. Elektrokemijska reakcija u galvanskom članku može se preokrenuti ako se obrnu polovi elektrodama. Kod reverzibilnih članaka dolazi do promjene toka elektrona kada se promjeni smjer elektrokemijske reakcije, dok u ireverzibilnim člancima promjena smjera struje ima za posljedicu potpuno različite reakcije na jednoj ili objema elektrodama. Jednostavni elektrokemijski članak prikazuje se na sljedeći način:

indikatorska elektroda | otopina 1 ‖ elektrolitni most ‖ otopina 2 | referentna elektroda[2]

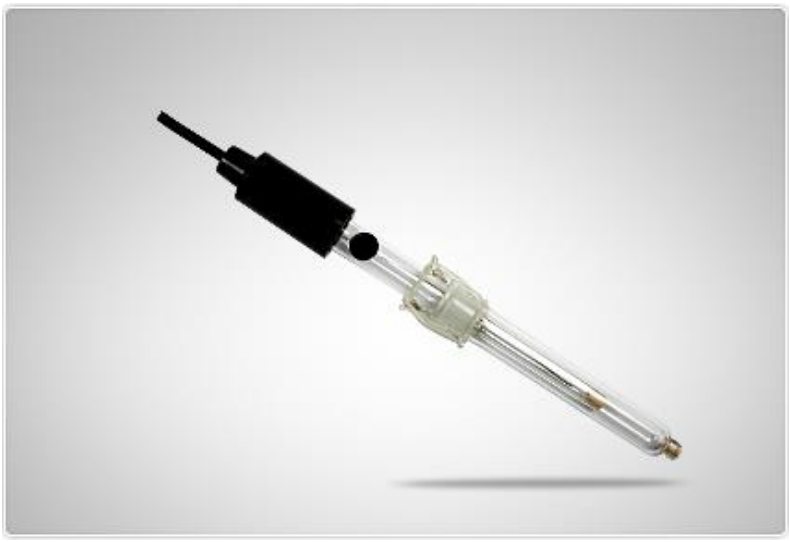


Slika 1. Jednostavni prikaz elektrokemijskog članka[1]

2.1.1. Referentne elektrode

Referentna elektroda je polučlanak čiji je potencijal poznat i potpuno neovisan o koncentraciji analita i o koncentraciji drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Idealna referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe, mora imati poznat i stalan potencijal neovisan o sastavu otopine, te pri prolazu malih struja potencijal mora ostati nepromijenjen. U potenciometrijskim mjerenjima dogovorom je uzeto da je referentna elektroda uvijek anoda.[2]

Izvedba standardne vodikove elektrode i njena primjena u svakodnevnom radu je složena, pa se često kao referentna elektrode koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid elektrode. U modernim laboratorijima često se koristi posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektroda pod nazivom dvospojna referentna elektroda (eng. *Double Junction Reference Electrode).* Kod ovih se elektroda ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrovog klorida nalazi u unutrašnjem dijelu tijela elektrode, a s vanjskom otopinom povezan je preko vanjske cijevi koja sadrži drugi elektrolit koji je pak u kontaktu s ispitivanom otopinom preko poroznog elektrolitskog mosta. Elektrolitni most omogućava nesmetan prolaz struje između dvaju polučlanaka. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi solni most između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Ovime se onemogućava kontaminacija unutrašnje otopine s ionima iz ispitivane otopine.[2]



Slika 2. Dvospojna referentna elektroda[3]

2.1.2. Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda sastoji se od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta 1,00 kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa.[2]

Standardna vodikova elektroda predstavlja univerzalnu referentnu elektrodu koja predstavlja osnovu termodinamičke skale redoks potencijala. Kako bi se postavila osnova za usporedbu svih redoks potencijala, dogovorom je uzeto da potencijal redukcije vodika na standardnoj vodikovoj elektrodi pri svim temperaturama iznosi 0,000 V. Standardni potencijal neke elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda.[2]

Standardna vodikova elektroda

$\mathrm{Pt}|\mathrm{H}_2(a=1)\,|\,\mathrm{H}^+(a=1)$

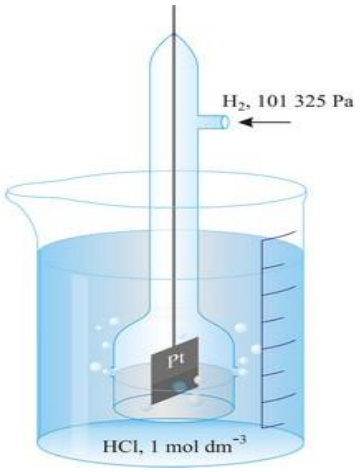
Reakcija na elektrodi u polučlanku je:

$$2H^+(aq) + 2e^- \leftrightarrows H_2(g)$$

A potencijal se može prikazati:

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2(g)}}{a^2_{H^+}}$$

$$E = E^o - \frac{0{,}0592}{2} \ln \frac{a_{H_2(g)}}{a^2_{H^+}}$$



Slika 3. Standardna vodikova elektroda[2]

2.1.3. Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda se najčešće upotrebljava kao referentna elektroda jer ju je lako pripremiti tako da ima točno poznat potencijal. U unutrašnjoj cijevi nalazi se pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalni naziv za živin(I) klorid, Hg_2Cl_2) i otopine kalijevog klorida u koju je uronjena platinska žica. Ta je pasta s otopinom kalijevog klorida u vanjskoj cijevi spojena pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve.[2]

Zasićena kalomelova elektroda ima standardni potencijal 0,244 V pri 25 ˚C. Jedini nedostatak ove elektrode je veliki temperaturni koeficijent promjene potencijala što je važno ukoliko se tijekom mjerenja događaju veće promjene temperature.[1]

Kalomelova elektroda

$\mathrm{Hg|Hg_2Cl_2(zas.), KCl}(x)$

Gdje je *x* koncentracija KCl u otopini.

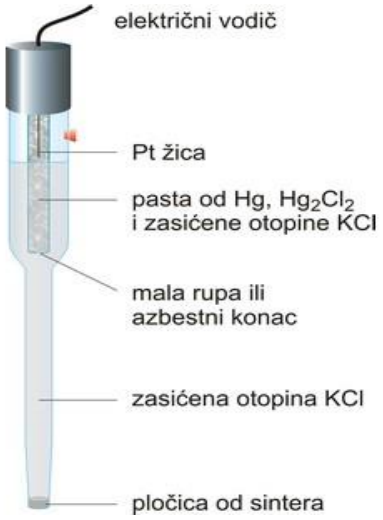
Elektrodna reakcija u polučlanka je:

$\mathrm{Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \leftrightarrows 2Hg(l) + 2Cl^-}$

A potencijal se može prikazati:

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{\mathrm{Hg(l)}} \times a^2_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{Hg_2Cl_2}}}$$

$$E = E^o - \frac{0{,}0592}{2} \ln a^2_{\mathrm{Cl^-}}$$



Slika 4. Zasićena kalomelova elektroda[1]

2.1.4. Elektroda srebro/srebrov klorid

Elektroda srebro/srebrov klorid jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda zbog svoje jednostavnosti, stabilnosti, niske cijene i neotrovnosti. Sastoji se od srebrene žice presvučene tankim slojem srebrovog klorida uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom.[2]

Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid također je temperaturno i koncentracijski ovisan, a pri temperaturi od 25 ^{o}C u zasićenoj otopini srebrovog klorida iznosi 0,199 V.[2]

Elektroda srebro/srebrov klorid

$\mathrm{Ag|AgCl(zas.), KCl(zas.)}$

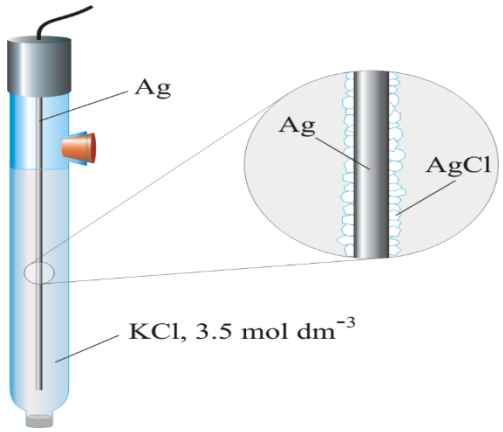
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

$$\mathrm{AgCl(s) + e^- \leftrightarrows Ag(s) + Cl^-}$$

A potencijal se može prikazati:

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

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



Slika 5. Elektroda srebro/srebrov klorid[2]

2.1.5. Elektrolitni most

Elektrolitni most sprječava miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika radi što bolje vodljivosti i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji.[2] On služi da bi se zatvorio električni krug, otopine moraju biti povezane vodljivim medijem koji je s jedne strane omogućuje protok iona između elektroda, a s druge strane ne dozvoljava miješanje elektrolita. Najjednostavniji oblik elektrolitnog mosta je U-cijev koja se sastoji od inertne otopine elektrolita čiji ioni ne reagiraju s drugim ionima iz otopine ili pak s elektrodama.[4]

2.1.6. Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv (reproducibilan) odziv na promjene koncentracije iona ili skupine iona analita. Indikatorske elektrode razlikuju se po načinu nastajanja razlike potencijala na granici faza površina elektrode-otopina. Razlika potencijala posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pri tome dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, a time i razlike potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu. Na tržištu je dostupno nekoliko selektivnih elektroda, no ne postoji indikatorska elektroda koja je potpuno selektivna.[2]

Dvije temeljne vrste indikatorskih elektroda su: metalne (kovinske) elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod membranskih elektroda potencijal proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina, kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks–reakcije na elektrodi.[2]

2.1.7. Metalne (kovinske) elektrode

Metalne indikatorske elektrode mogu se podijeliti na: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda i inertne redoks elektrode.[2]

Elektrode I. reda su čiste kovine koje su u neposrednoj ravnoteži sa svojim kationima. Tako se ponašaju sljedeći metali: bizmut, cink, kositar, kadmij, olovo, srebro, talij i živa. Dok se cink ponaša ograničeno jer u kiselim otopinama dolazi do otapanja. Ravnoteža između metala M i njegovih kationa M^{n+} je:

$$M^{n+} ne^{-} \leftrightarrows M(s)$$

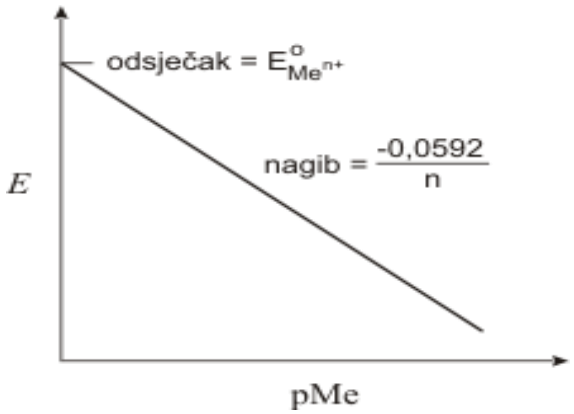
Za koju se potencijal računa prema izrazu:

$$E = E^{o}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0{,}0592V}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E^{o}_{M^{n+}/M(s)} + \frac{0{,}0592V}{n} \log a_{M^{n+}}$$

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

$$E_{ind} = E^{o}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0.0592}{n} pM$$

može se zaključiti da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Kod nekih metala nagib odstupa od idealnog što se pripisuje deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na površini.[2]



Slika 6. Linearna ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda[2]

Elektrode II. reda ne upotrebljavaju se samo kao indikatorske elektrode za svoje vlastite katione, već se koriste i za određivanje aniona koji s kationom kovine stvaraju slabotopljive taloge, odnosno stabilne komplekse. Srebrena elektroda uronjena je u zasićenu otopinu slabotopljivog srebrovog klorida pokazuje reproducibilnu promjenu potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnog iona u otopini. Reakcija na elektrodi u tom slučaju je:

$$\mathrm{AgCl(s) + e^- \leftrightarrows Ag(s) + Cl^-}$$

Pri čemu je E^o_{AgCl}= 0,222 V. Aktivitet srebrovih iona jednak je:

$$a_{\mathrm{Ag^+}} = \frac{K^o_{\mathrm{sp}}}{a_{\mathrm{Cl^-}}}$$

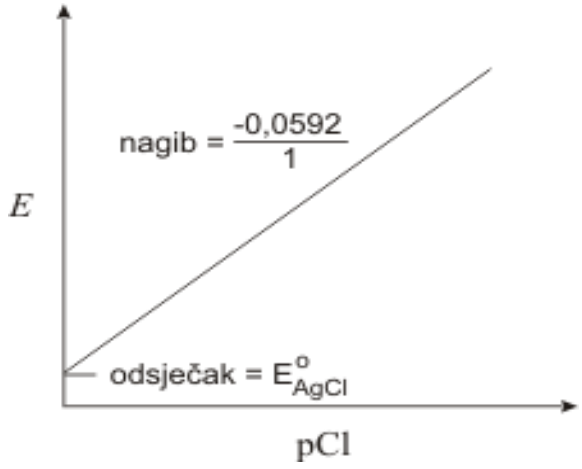
Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode jednak je:

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

odnosno

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

Dakle, u otopini zasićenoj srebrovim kloridom srebrena elektroda može poslužiti kao indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione.[2]



Slika 7. Linearna ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II. reda[2]

Elektrode III. reda su metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, a ne kationa metala od kojeg je elektroda. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali njegova koncentracija kontrolirana je koncentracijom zajedničkog aniona, koji je opet u ovisnosti o koncentraciji drugog kationa. Elektrode III. reda su nestabilne i trome što je posljedica niza ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego se dobije stabilni potencijal. Živina elektroda može poslužiti kao elektroda III. reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) kationa koji s Y^{4-} anionom tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od HgY^{2-} kompleksa.[2]

Metali koji se upotrebljavaju kod inertnih metalnih elektroda za redoks sustav su platina, paladij, zlato i ugljik koji pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojima su u dodiru. Redoks elektrodama nazivaju se one metalne elektrode u kojima metal od kojega je izrađena elektroda sam ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi kao nositelj elektrona drugog redoks para. Njihov potencijal je jako pozitivan, uronjene u otopinu elektrode poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini.[2]

2.1.8. Membranske elektrode

U potenciometriji selektivno membranske elektrode imaju široku primjenu. Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u ćeliji. Ukoliko pretpostavimo graničnu površinu između dviju elektrolitnih faza kroz koju može prolaziti jedna ionska vrsta tada se ovisno o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne odnosno s druge strane na graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala. Pretpostavimo li da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno s pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani (E_m) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini iskazuje se relacijom:[2]

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

Gdje su a_j aktivitet iona na jednoj strani, a a_{ir} aktivitet iona na drugoj strani. Pretpostavi li se da je a_{ir} konstantan, E_m možemo prikazati:

$$E_{\mathrm{m}} = \frac{RT}{Fz_{\mathrm{j}}} \ln a_{\mathrm{j}}$$

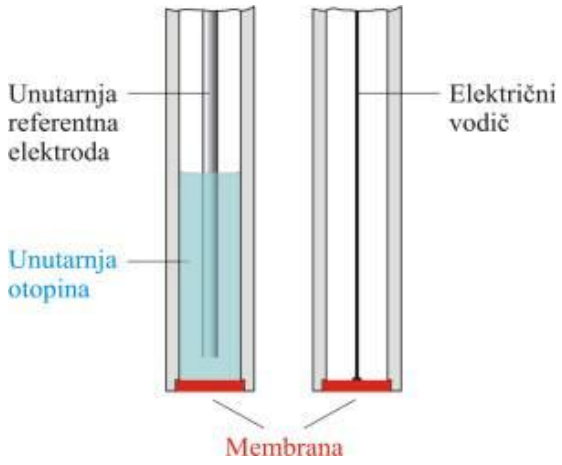
Dakle, prikazujemo ga istom reakcijom kao i za redoks sustav iako je način uspostavljanja potencijala različit (na membrani izmjena iona, a na kovini redoks reakcija).

Membranske elektrode dijele se s obzirom na sastav membrane na:

- elektrode s kristalnom membranom mogu imati homogene i heterogene membrane,
- elektrode s nekristalnom membranom su staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljima.[2]

2.1.8.1. Elektrode s kristalnom membranom

Membrana ove elektrode sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koje čine membranu. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani.[2]



Slika 8. Izgled elektrode s kristalnom membranom[1]

Homogene membrane

Ove membrane sadrže kristalnu supstancu spoja (Ag_2S), homogene smjese spojeva (AgI/Ag_2S ili CuS/Ag_2S) ili mogu biti monokristalne pločice (LaF_3). Najčešće se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana od Ag_2S selektivna za ione Ag^+ , Cl^- , I^- , Hg_2^{2+} i druge ione koji tvore teško topljive spojeve bilo s ionima srebra ili sa sulfidnim ionima. U membranama s Ag solima električni kontakt može se ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.[2]

Danas je moguće pribaviti veliki broj komercijalno dostupnih ionsko-selektivnih elektroda, npr. za srebrove, bakrove(II), fluoridne, jodidne i druge ione. Velika većina ponuđnih ionsko-selektivnih elektroda u kombiniranoj je izvedbi što znači da se u istoj elektrodi nalaze indikatorska i referentna elektroda, te se tako pojednostavnjuje eksperimentalni i praktični rad.[2]

Heterogene membrane

Kod ovih elektroda aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivom nosivom materijalu. Najčešće se nosivi materijal uzima silikonska guma ili polimerni materijali na bazi polietilena, poli(vinil)-klorida ili poli(dimetilsiloksana). Heterogene membrane pripravljaju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom ili nekim drugim nosivim materijalom. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nositelja. Električni kontakt ostvaruje se preko unutrašnje elektrolitske otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za koje su selektivne.[1]

2.1.8.2. Elektrode s nekristalnom membranom

Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene čestice kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nositelj membrane može biti porozan (mikroporozni filtar) ili neporozan (staklo, PVC).[2]

Staklena elektroda najpoznatija je od svih elektroda s nekristalnom membranom, koristi se za mjerenje pH. To je prva membranska elektroda konstruirana početkom 20. stoljeća. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s nekom referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka.[2]

Shematski prikaz članka je sljedeći:

$$\text{ZKE} \parallel [\mathrm{H_3O^+}] = a_1 \mid \text{staklena membrana} \mid [\mathrm{H_3O^+}] = a_2, [\mathrm{Cl^-}] = 1{,}0\mathrm{M}, \mathrm{AgCl(zas.)} \mid \mathrm{Ag}$$

a_1 = aktivitet vanjske otopine (nepoznati), a_2 = aktivitet unutrašnje otopine (konstantan)

Membrane su izrađene od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH=12, a one od litijevog stakla i iznad pH=12. Na suha stakla pH ne utječe, pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata – pH-metra.[2]

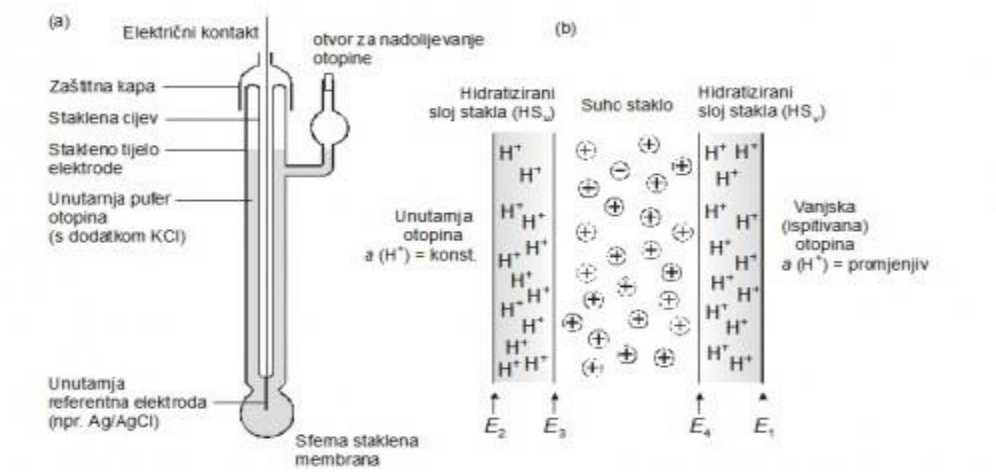
Vodljivost u horizontalnoj staklenoj elektrodi posljedica je kretanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi ioni nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane, a protoni se gibaju u sloju gela. Vodljivost kroz dodatni sloj otopina-gel teče prema sljedećim reakcijama:[2]

$$\underset{\text{otopina1}}{\mathrm{H^+}} + \underset{\text{staklo1}}{\mathrm{St^-}} \leftrightarrows \underset{\text{staklo1}}{\mathrm{H^+St^-}}$$

odnosno:

$$\underset{\text{staklo2}}{\mathrm{H^+St^-}} \leftrightarrows \underset{\text{otopina2}}{\mathrm{H^+}} + \underset{\text{staklo2}}{\mathrm{St^-}}$$

gdje se oznaka 1 odnosi na granicu faza stakla i otopine analita, a oznaka 2 na granicu faza između unutrašnje otopine i stakla.



Slika 9. Prikaz staklene elektrode (a) i presjek kroz staklenu elektrodu (b)[2]

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

$$E_\mathrm{b} = \Delta E_1 \leftrightarrows \Delta E_2$$
$$\Delta E_1 = E_1 \leftrightarrows E_4$$
$$\Delta E_2 = E_2 \leftrightarrows E_3$$

Razlika potencijala(E_1) određena je aktivitetom vodikovih iona u otopini analita (a_1) i aktivitetom vodikovih iona na površini gela te se može smatrati mjerom pokretačke sile za reakciju adsorbcije vodikovih iona na površini gela. Razlika potencijala (E_2) određena je aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela. Odnos između graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona može se prikazati kako slijedi:[2]

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

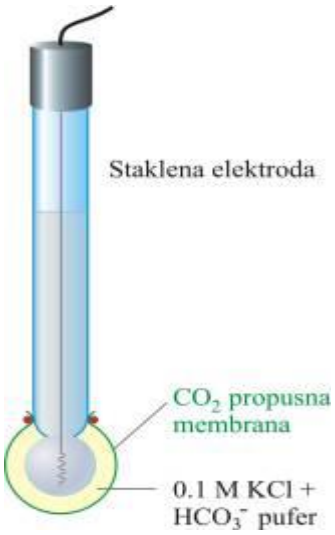
Iz jednadžbe je vidljivo da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane. Budući da je aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini konstantan, granični potencijal je ustvari mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini. Kada bi se s obje strane staklene membrane postavile identične otopine, granični potencijal bi trebao iznositi nula, međutim to se rijetko događa jer se javlja asimetrični potencijal koji se mijenja s vremenom.[2]

2.1.9. Specijalne ionsko – selektivne elektrode

Specijalne ionsko-selektivne elektrode uglavnom sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine i dijele se u dvije skupine: elektrode za plinove i biosenzore.

Elektrode za plinove

Ove elektrode sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode proporcionalan je parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku.[2]



Slike 10. Prikaz elektrode za plinove[1]

Biosenzori

Princip rada enzimskih elektroda ili biosenzora temeljen je na specifičnom katalitičkom djelovanju biološke tvari za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva.[2] Prvi biosenzor su napravili L. C. Clark i C. Lyons 1962.godine koji je služio za mjerenje koncentracije glukoze u krvi.

3. Eksperimentalni dio

3. Eksperimentalni dio

3.1. Oprema i reagensi

Oprema korištena prilikom eksperimentalnog rada:

- Milivoltmetar, Mettler-Toledo Seven Exellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska miješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler-Toledo, AT 261 ($\pm$ 0,1 mg), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Millipore Simplicity, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000) µL / (1-5) mL
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, stakleni štapići, lijevci, pokrovna stakalca
- Uređaj za prešanje

Reagensi i otapala korišteni prilikom eksperimentalnog rada:

- Perklorna kiselina ($HClO_4$) Kemika, Hrvatska
- Srebrov nitrat ($AgNO_3$) Kemika , Hrvatska
- Natrijev sulfid nonahidrat ($Na_2S\times 9H_2O$)
- Politetrafluoretilen (PTFE)
- Natrijev klorid (NaCl) Kemika, Hrvatska
- Nanočestice željezovih oksida

3.2. Priprema otopina

3.2.1. Priprema preklorne kiseline pH = 0

V(kiseline)= 1 L
ρ = 1,53 g cm^{-3}
c = 1 mol L^{-1}
c(koncentrirane kiseline) = 9,14 mol L^{-1}

Volumen perklorne kiseline pri pH = 0 iznosi:

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1}$$

$$V_1 = \frac{1\ \text{L} \cdot 1\ \text{mol L}^{-1}}{9{,}14\ \text{mol L}^{-1}}$$

$$V_1 = 0{,}1094\ \text{L}$$

$$V_1 = 109{,}4\ \text{mL}$$

3.2.2. Priprema perklorne kiseline pH=1

V(kiseline) = 1 L
ρ=1,53 g cm^{-3}
c=0,1 mol L^{-1}
c(koncentrirane kiseline) = 9,14 mol L^{-1}

Volumen Perklorne kiseline pri pH=1 iznosi:

$$V_1 = \frac{(c_2 \cdot V_2)}{c_1}$$

$$V_1 \equiv \frac{1\,\text{L} \cdot 0{,}1\,\text{mol L}^{-1}}{9{,}14\,\text{mol L}^{-1}}$$

$$V_1 \equiv 0{,}0109\ \text{L}$$

$$V_1 \equiv 10{,}9\,\text{m L}$$

3.2.2. Taloženje, filtracija i sušenje srebrovog sulfida

Izvagana masa natrijevog sulfida nonahidrata za pripremu otopine iznosi 12,4090 g. Ona se dodaje u odmjernu tikvicu volumena 1000 mL, te se napuni ultračistom vodom do oznake. Taloženje se provodi u čašama od 600 mL, dodavanjem 0,1 M otopine srebrovog nitrata preko birete, kap po kap. Na dnu posude stvara se crni talog srebrov sulfid koji se nakon završene filtracije zajedno s filter papirom skuplja i stavlja u sušionik na sušenje pri temperaturi od 110 ^{o}C do 120 ^{o}C na dva sata. Nakon sušenja dobiveni srebrov sulfid stavi se u tarionik i nakon usitnjavanja dobio se fini usitnjeni crni prah ukupne mase 12,8 g pogodan za izradu membranskih elektroda.



Slika 11. Izgled usitnjenog srebrovog sulfida u tarioniku

3.3. Postupak rada

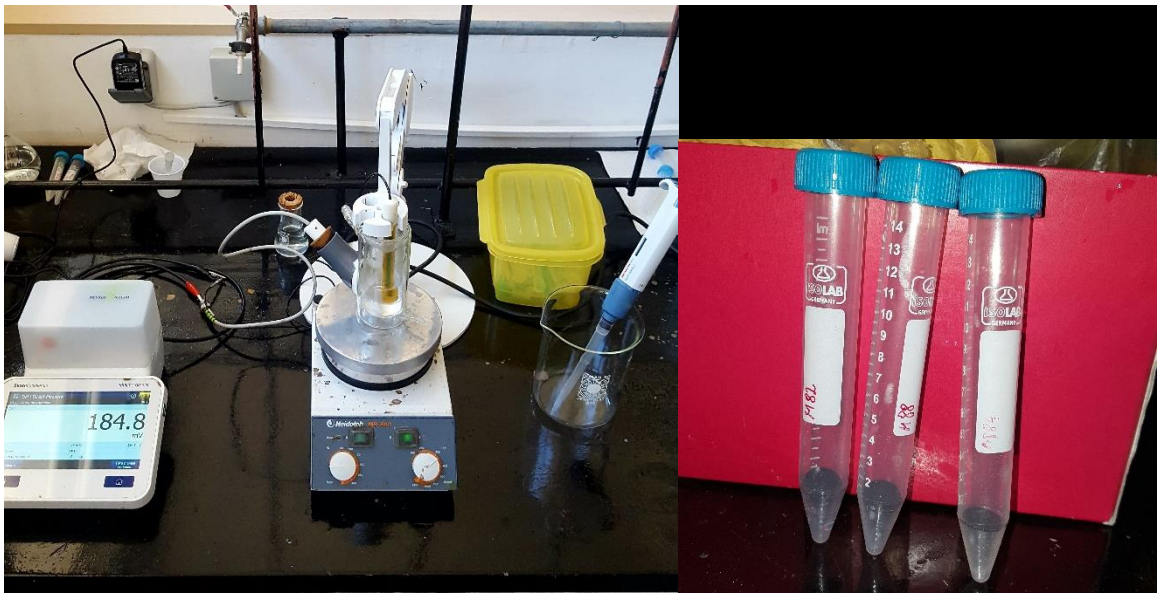
Ionsko selektivne membranske elektrode konstruirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u otopini. U eksperimentalnom radu korištene su membranske elektrode dobivene miješanjem prahova, te prešane pod tlakom od 740 MPa. Za svaku membranu vrijeme prešanja iznosi 1h. Isprešane membrane brušene su brusnim papirom finoće 800 i 1500 te stavljene u tijelo elektrode.

Membrana 1: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,55 mas.% nanočestica GSR4a

Membrana 2: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 0,70 mas.% nanočestica GS4a

Membrana 3: Ag_2S:AgCl:PTFE = 1:1:2 i 1,30 mas.% nanočestica GS12a

Nanočestice željezovih oksida dodaju se sa svrhom povećanja selektivnosti membrane, a teflon (PTFE) se koristi kao neaktivni nosač (matica). Testiraju se membrane (1, 2 i 3) na srebrove i kloridne ione. Testiranja membrana na kloridne ione provođena su na način da se u ćeliju pomoću mikropipete doda 40 mL pripremljene otopine natrijeva klorida, zatim su spojene elektrode i uključena magnetska miješalica. Nakon što bi se potencijal stabilizirao, zabilježen je potencijal elektrode kako bi se dobila krivulja umjeravanja. Razrjeđenja otopine vršena su metodom slijednog razrjeđivanja tako što je otpipetirano 25 mL otopine natrijeva klorida u perklorno kiseloj otopini pri pH = 0 i pH = 1, te je dodano 25 mL perklorne kiseline. Na isti način rađeno je testiranje i na srebrove ione u pripremljenoj otopini srebrova nitrata. Razrjeđenja i mjerenja provođena su sve dok se potencijali nisu ustalili, odnosno, dok se vrijednosti nisu razlikovale za 1-2 mV.



Slika 12. Prikaz pripremljenih ionsko selektivnih elektroda i sustava za potenciometrijsko mjerenje.

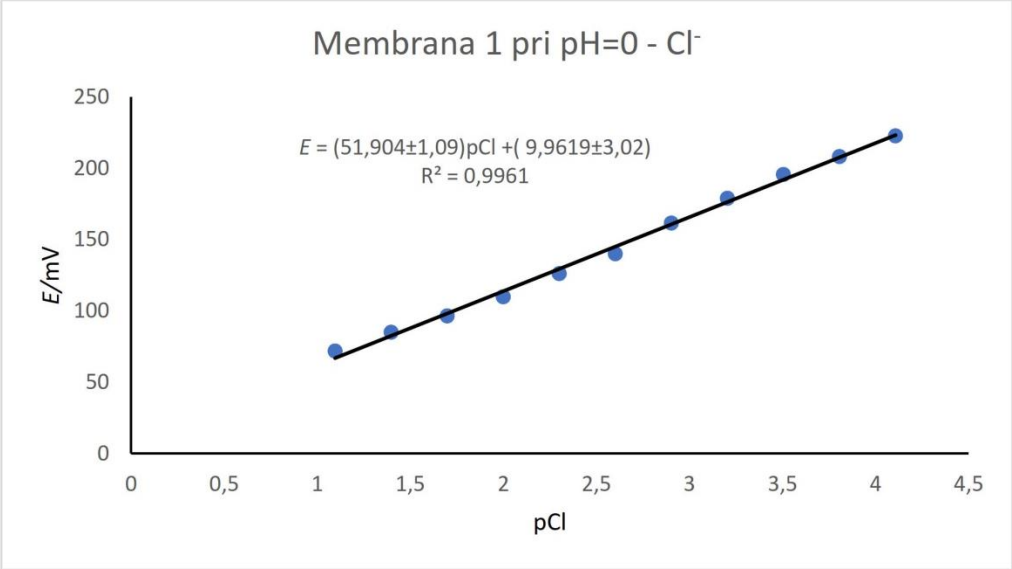
3.5. Rezultati

3.5.1. Testiranje odziva elektrode na Cl^- i Ag^+ ione

Prvo mjerenje membrana 1 pri pH=0

Tablica 1. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	E/mV	t/s
0,08	1,10	71,7	10
0,04	1,40	84,9	241
0,02	1,70	96,3	138
0,01	2,00	109,7	105
0,005	2,30	126	131
0,0025	2,60	140	129
0,00125	2,90	161,6	249
0,000625	3,20	178,8	81
0,000313	3,50	195,5	151
0,000156	3,81	208,1	98
7,81E-05	4,11	222,6	110

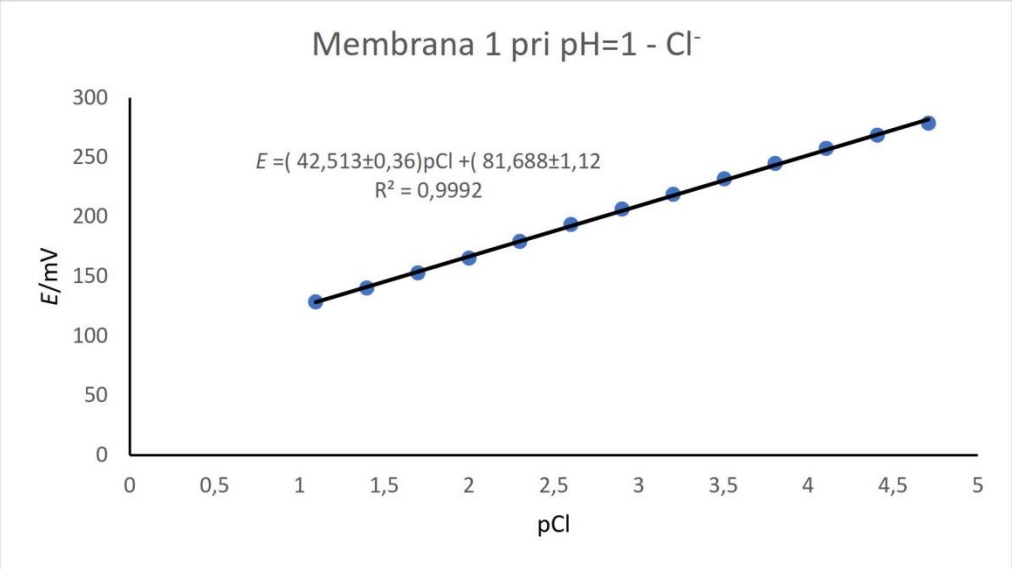


Slika 13. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Prvo mjerenje membrana 1 pri pH=1

Tablica 2. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	E/mV	t/s
0,08	1,10	128,6	242
0,04	1,40	140,2	102
0,02	1,70	152,9	92
0,01	2,00	165,4	83
0,005	2,30	179,2	111
0,0025	2,60	193,4	122
0,00125	2,90	206,5	124
0,000625	3,20	218,9	83
0,000313	3,51	231,9	106
0,000156	3,81	244,7	90
7,81E-05	4,11	257,5	16
3,91E-05	4,41	268,6	22
1,95E-05	4,71	278,6	68

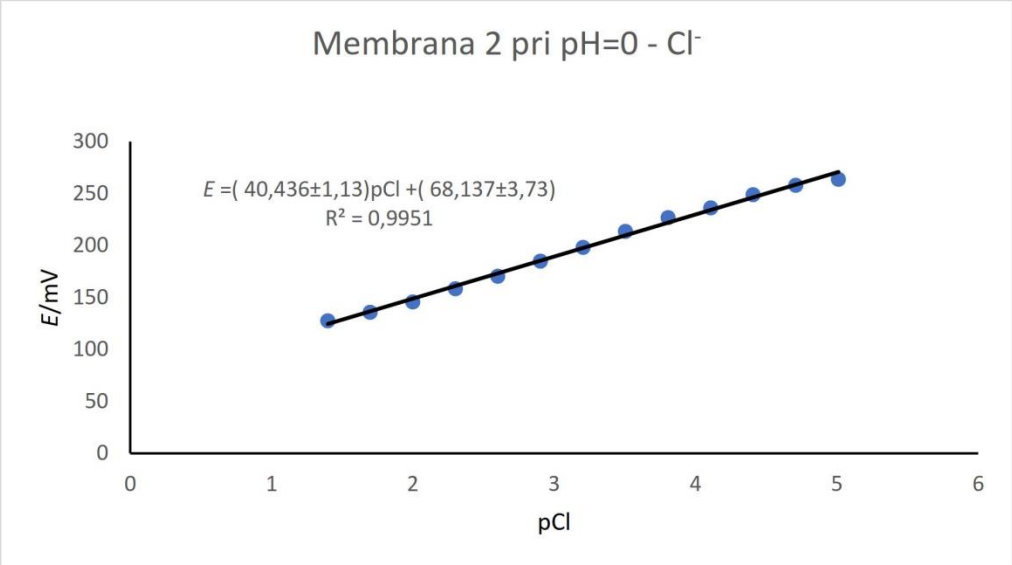


Slika 14. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Prvo mjerenje membrana 2 pri pH=0

Tablica 3. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	E/mV	t/s
0,04	1,40	127,7	39
0,02	1,70	136	75
0,01	2,00	145,9	68
0,005	2,30	158,4	93
0,0025	2,60	170,7	118
0,00125	2,90	185	107
0,000625	3,20	198,4	89
0,000313	3,51	213,6	86
0,000156	3,81	226,9	102
7,81E-05	4,11	236,4	42
3,91E-05	4,41	249,1	85
1,95E-05	4,71	258,2	76
9,77E-06	5,01	263,8	7

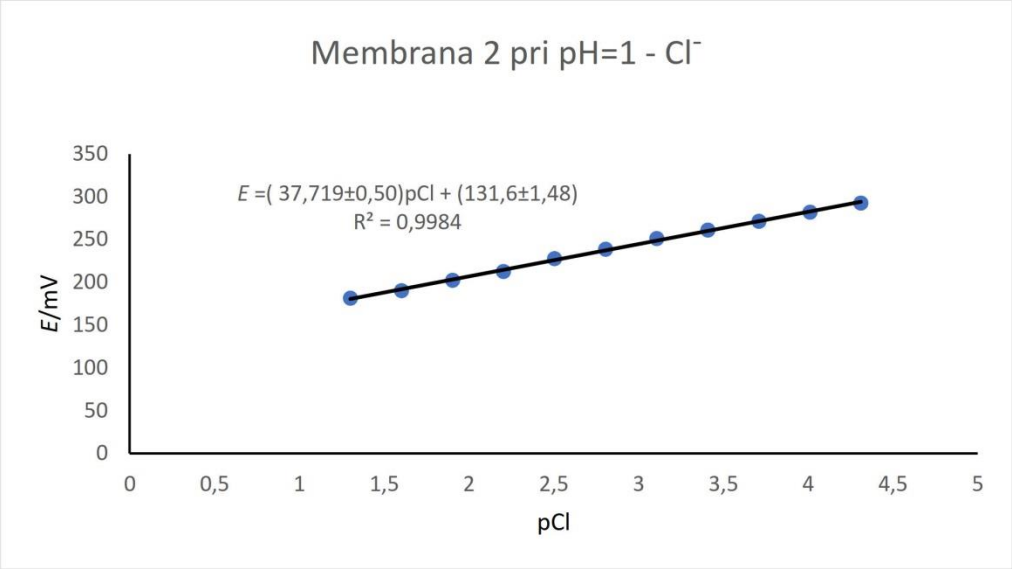


Slika 15. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Prvo mjerenje membrana 2 pri pH=1

Tablica 4. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	E/mV	t/s
0,05	1,30	181,6	37
0,025	1,60	190,3	82
0,0125	1,90	202,4	124
0,00625	2,20	212,8	63
0,003125	2,51	227,8	133
0,001563	2,81	238,7	113
0,000781	3,11	251,1	98
0,000391	3,41	261,2	7
0,000195	3,71	271,3	81
9,77E-05	4,01	282,1	36
4,88E-05	4,31	292,6	37

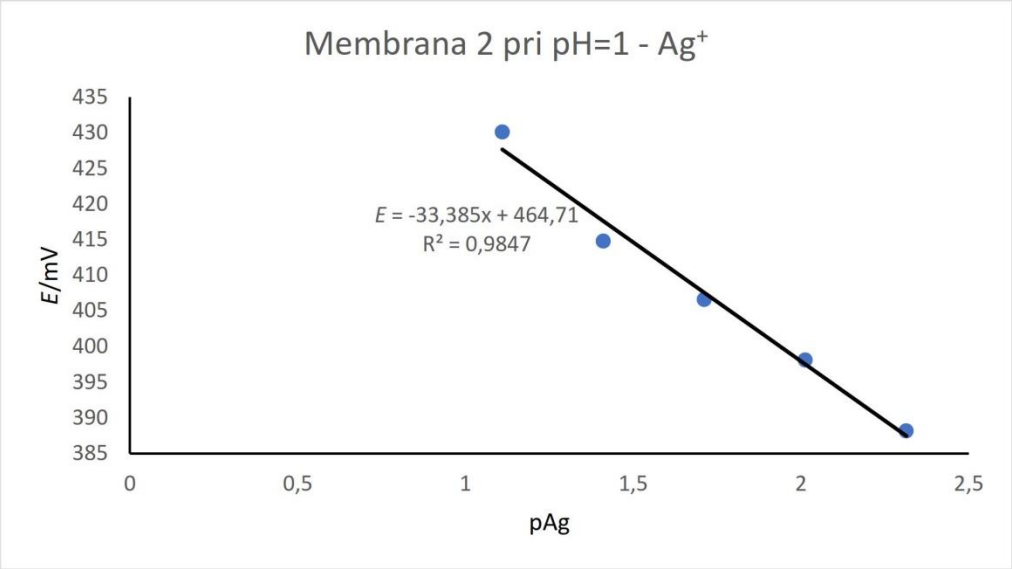


Slika 16. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Prvo mjerenje membrana 2 pri pH=1

Tablica 5. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

$[Ag^+]$/mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
0,077672	1,11	430,1	36
0,038836	1,41	414,8	99
0,019418	1,71	406,6	7
0,009709	2,01	398,1	8
0,004855	2,31	388,2	1036

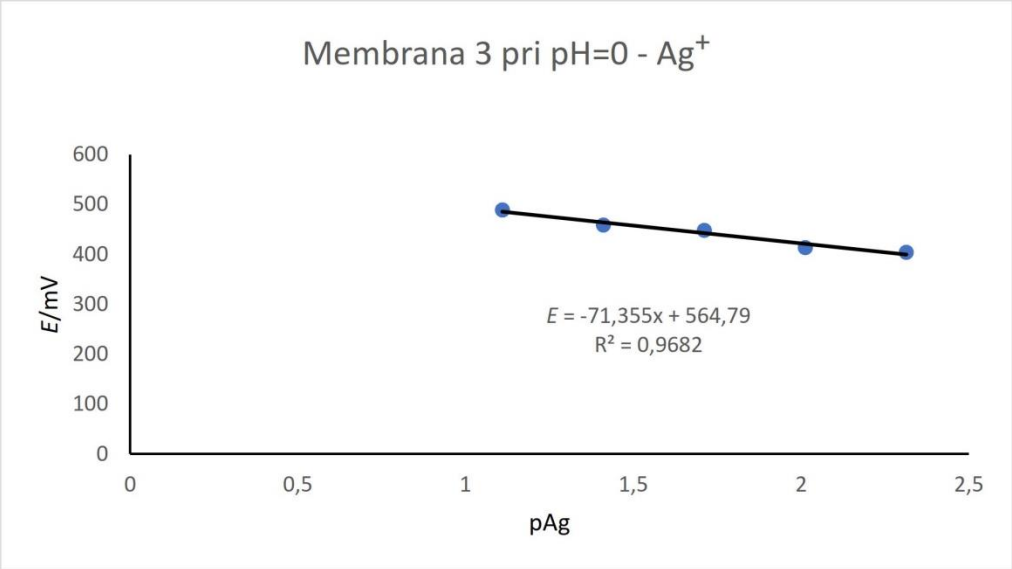


Slika 17. Prikaz testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

Prvo mjerenje membrana 3 pri pH = 0

Tablica 6. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

$[Ag^+]$/mol L^{-1}	pAg	E/mV	t/s
0,077672	1,109736	489	36
0,038836	1,410766	458,6	78
0,019418	1,711796	448	8
0,009709	2,012825	413,4	359
0,004855	2,313855	404,2	64

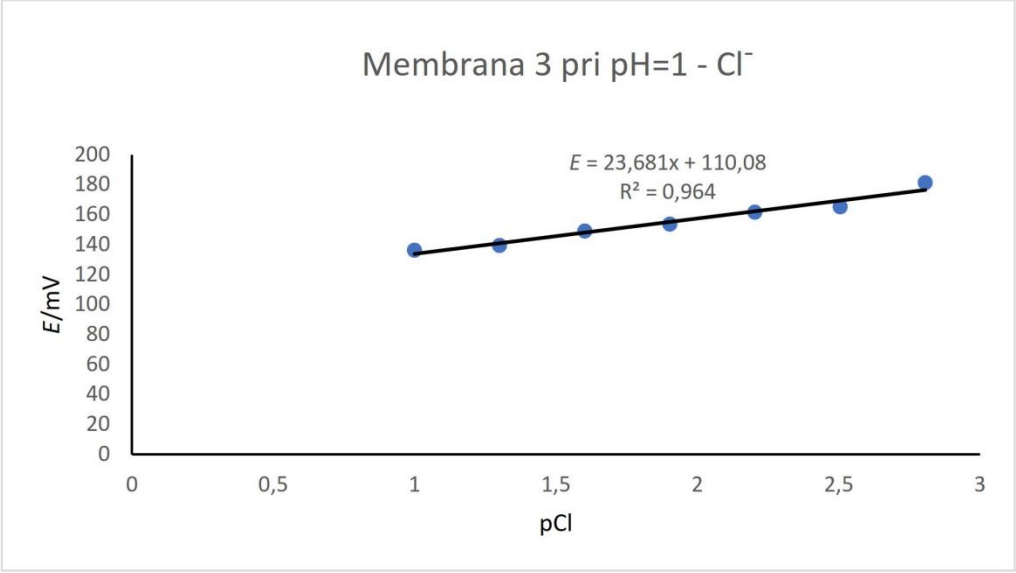


Slika 18. Prikaz testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

Prvo mjerenje membrana 3 pri pH=1

Tablica 7. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	*E*/mV	*t*/s
0,1	1,00	136,2	354
0,05	1,30	139,3	63
0,025	1,60	149	44
0,0125	1,90	153,5	50
0,00625	2,20	161,5	7
0,003125	2,51	165,2	42
0,001563	2,81	181,3	108

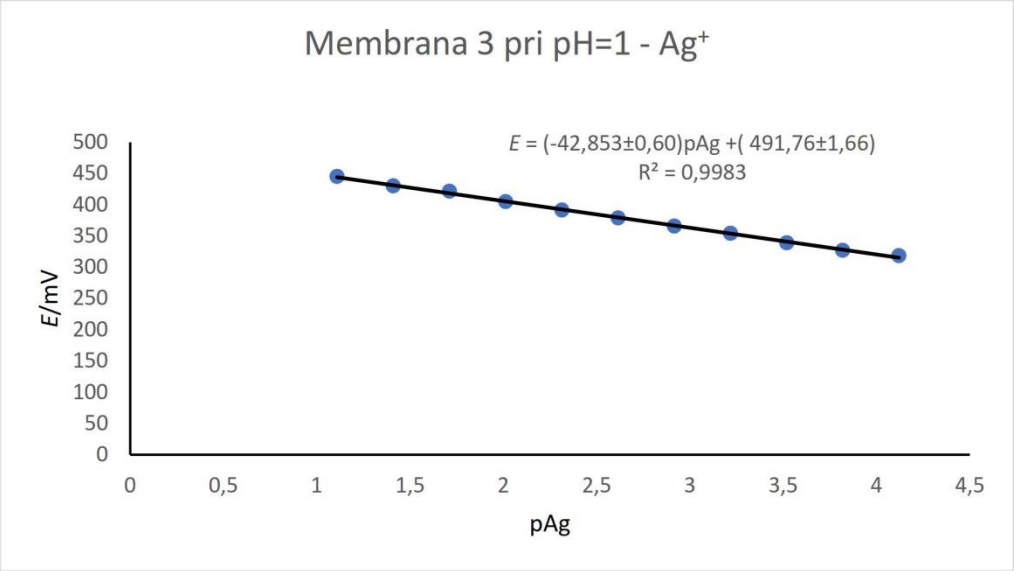


Slika 19. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Prvo mjerenje membrana 3 pri pH = 1

Tablica 8. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

$[Ag^+]$/mol L^{-1}	pAg	*E*/mV	*t*/s
0,077672	1,11	445,4	7
0,038836	1,41	430,1	143
0,019418	1,71	421,3	7
0,009709	2,01	405	103
0,004855	2,31	391,2	175
0,002427	2,61	378,9	56
0,001214	2,92	365,7	88
0,000607	3,22	354,1	69
0,000303	3,52	339,1	125
0,000152	3,82	327,2	123
7,59E-05	4,12	318,7	67

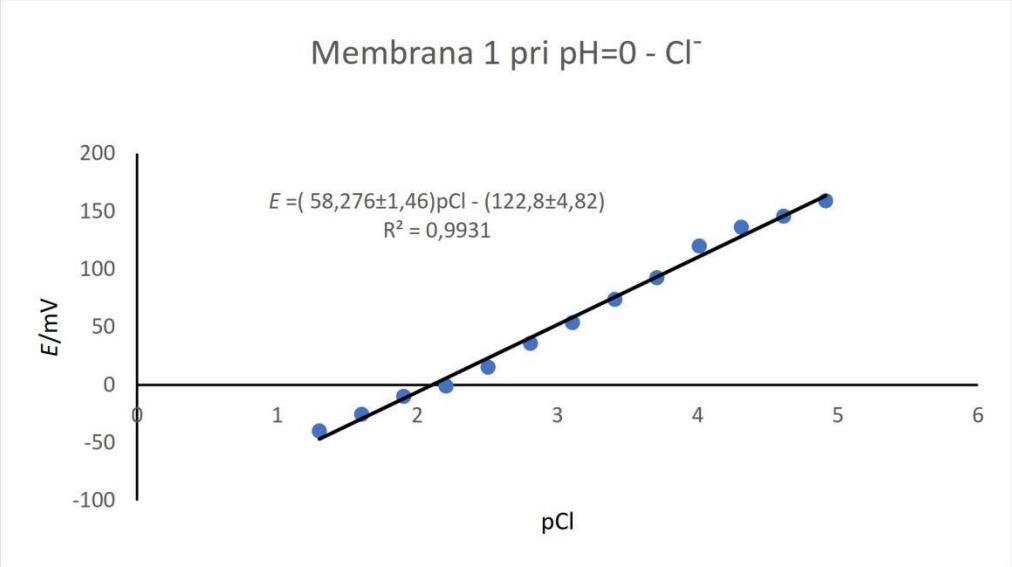


Slika 20. Prikaz testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

Drugo mjerenje membrana 1 pri pH = 0

Tablica 9. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	*E*/mV	*t*/s
0,05	1,30	-39,8	9
0,025	1,60	-25,4	184
0,0125	1,90	-10	101
0,00625	2,20	-1	98
0,003125	2,51	15,4	145
0,001563	2,81	36	175
0,000781	3,11	54	159
0,000391	3,41	73,9	210
0,000195	3,71	92,8	13
9,77E-05	4,01	120	97
4,88E-05	4,31	136,5	58
2,44E-05	4,61	145,9	80
1,22E-05	4,91	159,3	79

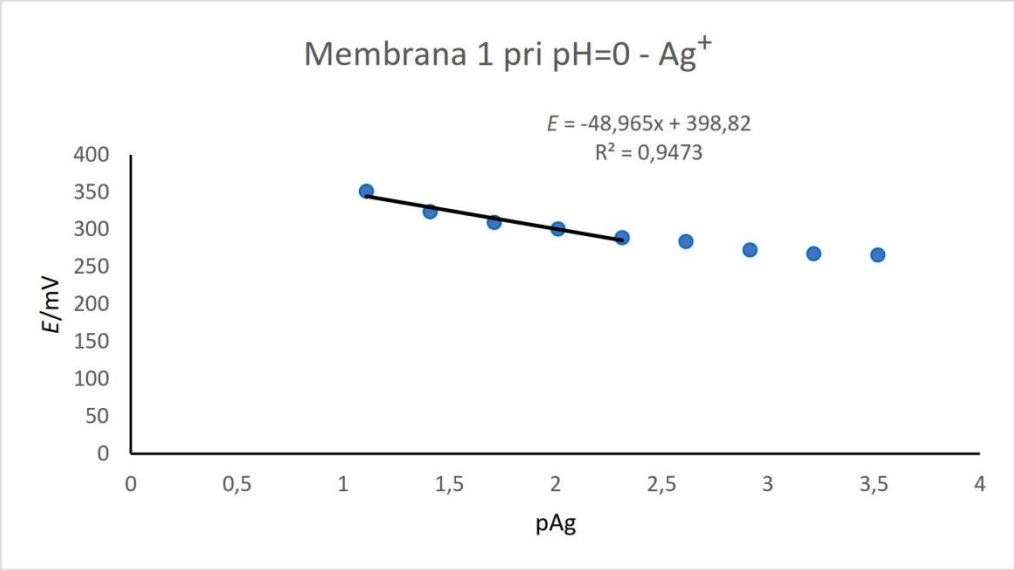


Slika 21. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Drugo mjerenje membrana 1 pri pH = 0

Tablica 10. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

$[Ag^+]$/mol L^{-1}	pAg	*E*/mV	*t*/s
0,077672	1,11	351,3	203
0,038836	1,41	323,9	132
0,019418	1,71	309,8	67
0,009709	2,01	300,9	11
0,004855	2,31	289,1	129
0,002427	2,61	284,3	95
0,001214	2,92	272,9	304
0,000607	3,22	267,7	38
0,000303	3,52	266,2	24

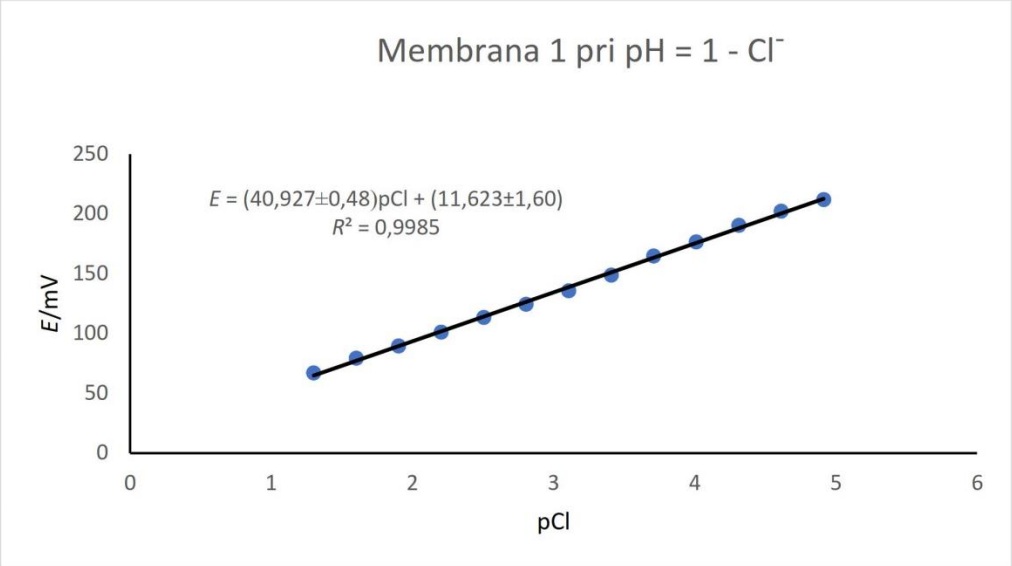


Slika 22. Prikaz testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

Drugo mjerenje membrana 1 pri pH = 1

Tablica 11. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	*E*/mV	*t*/s
0,05	1,30	66,9	49
0,025	1,60	79,3	154
0,0125	1,90	89,4	141
0,00625	2,20	100,9	131
0,003125	2,51	113,3	163
0,001563	2,81	124,3	105
0,000781	3,11	135,7	116
0,000391	3,41	148,7	118
0,000195	3,71	164,8	145
9,77E-05	4,01	176,6	161
4,88E-05	4,31	190,5	190
2,44E-05	4,61	202,1	137
1,22E-05	4,91	211,8	80

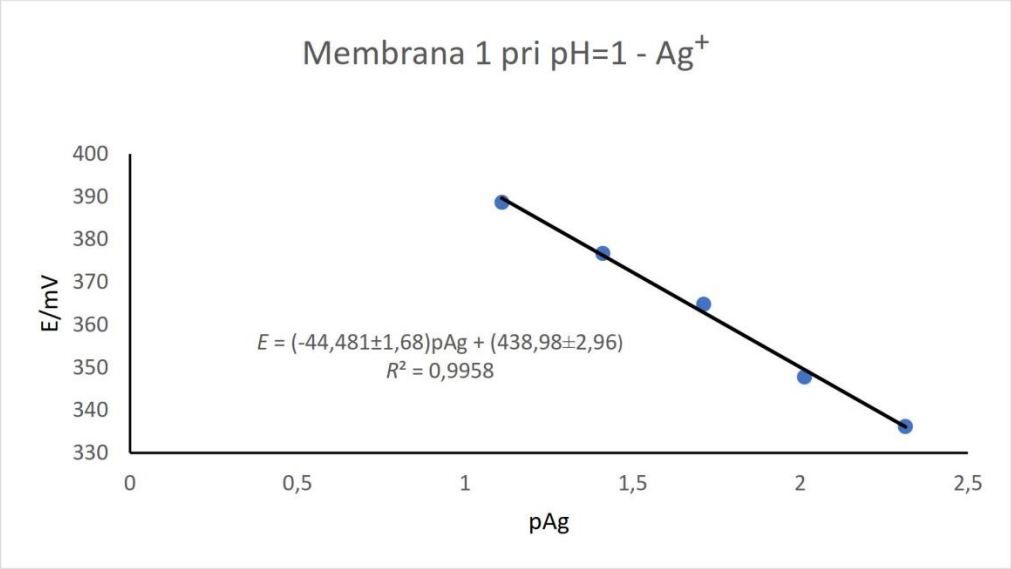


Slika 23. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Drugo mjerenje membrana 1 pri pH = 1

Tablica 12. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

$[Ag^+]$/mol L^{-1}	pAg	*E*/mV	*t*/s
0,077672	1,11	388,7	57
0,038836	1,41	376,7	156
0,019418	1,71	364,8	90
0,009709	2,01	347,8	230
0,004855	2,31	336,2	154

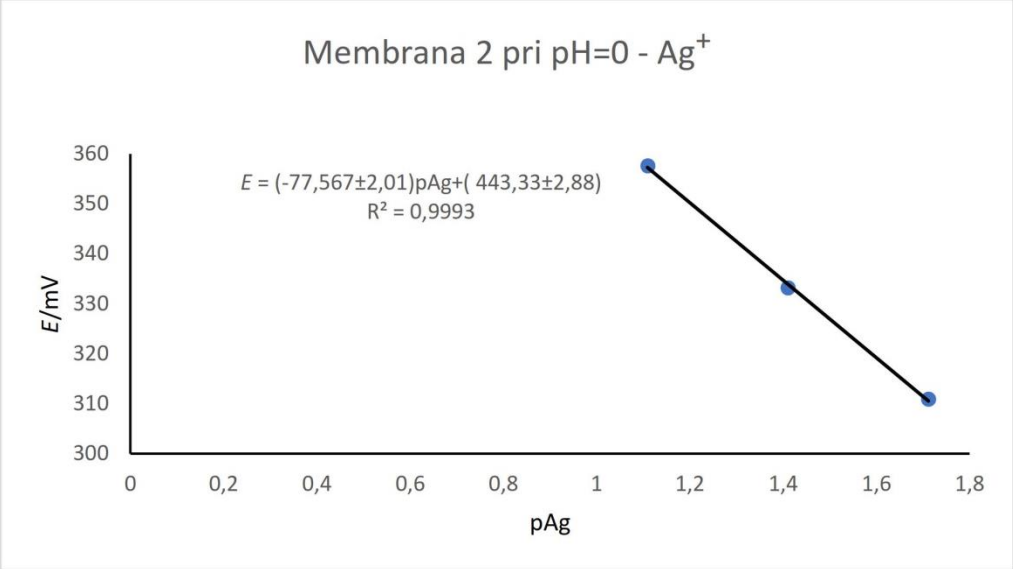


Slika 24. Prikaz testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

Drugo mjerenje membrana 2 pri pH=0

Tablica 13. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

$[Ag^+]$/mol L^{-1}	pAg	*E*/mV	*t*/s
0,077672	1,11	357,6	93
0,038836	1,41	333,2	344
0,019418	1,71	310,9	878

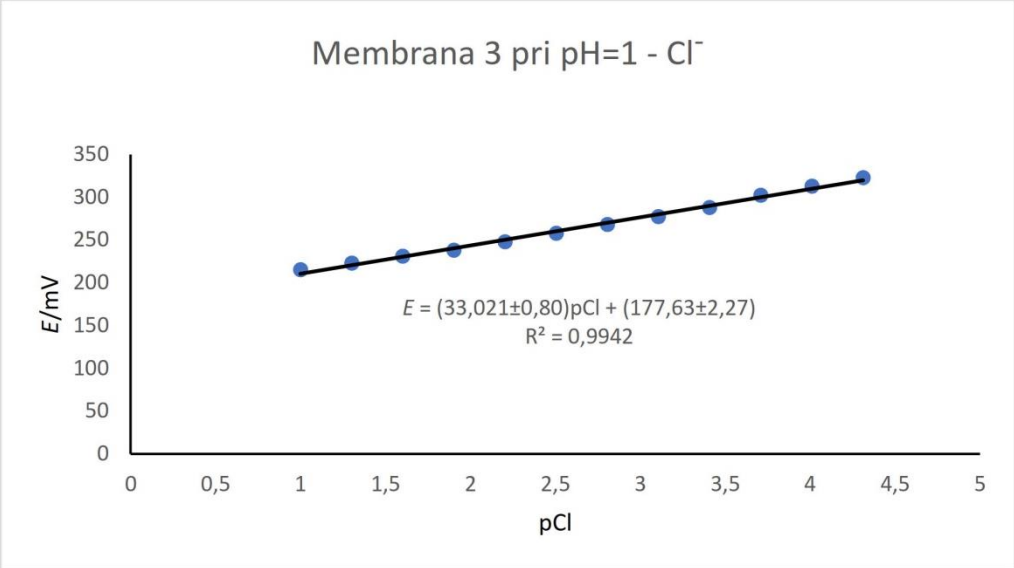


Slika 25. Prikaz testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

Drugo mjerenje membrana 3 pri pH = 1

Tablica 14. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	*E*/mV	*t*/s
0,1	1,00	215,1	295
0,05	1,30	222,8	140
0,025	1,60	231	153
0,0125	1,90	237,8	69
0,00625	2,20	248	104
0,003125	2,51	257,9	135
0,001563	2,81	268,2	128
0,000781	3,11	277,3	76
0,000391	3,41	287,9	55
0,000195	3,71	302,2	104
9,77E-05	4,01	312,8	43
4,88E-05	4,31	322,9	88

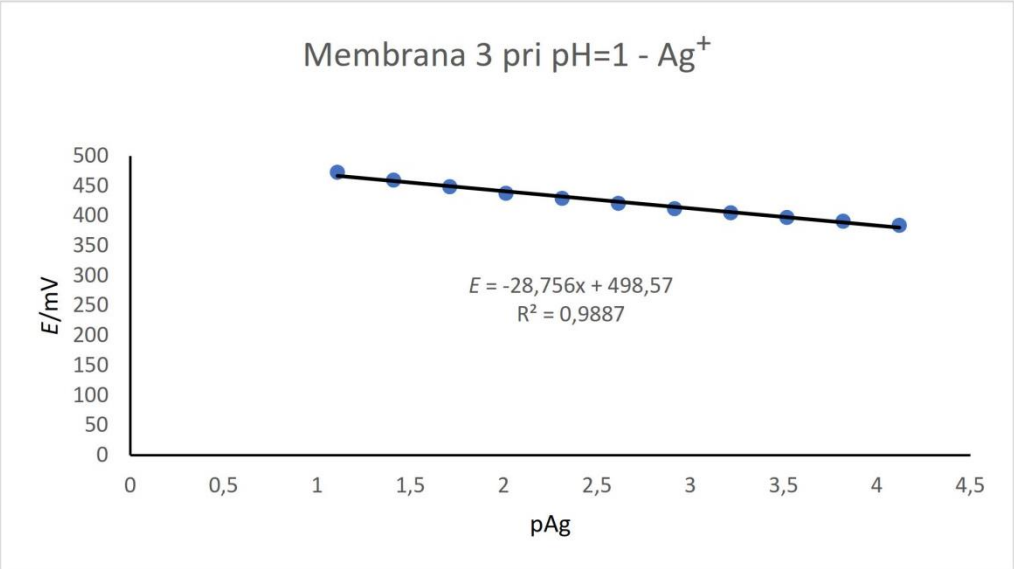


Slika 26. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Drugo mjerenje membrana 3 pri pH = 1

Tablica 15. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

$[Ag^+]$/mol L^{-1}	pAg	*E*/mV	*t*/s
0,077672	1,11	472,6	16
0,038836	1,41	459,4	202
0,019418	1,71	448,5	158
0,009709	2,01	437,7	138
0,004855	2,31	428,8	130
0,002427	2,61	420,9	95
0,001214	2,92	412	151
0,000607	3,22	405,2	88
0,000303	3,52	396,9	89
0,000152	3,82	391	75
7,59E-05	4,12	384,2	132

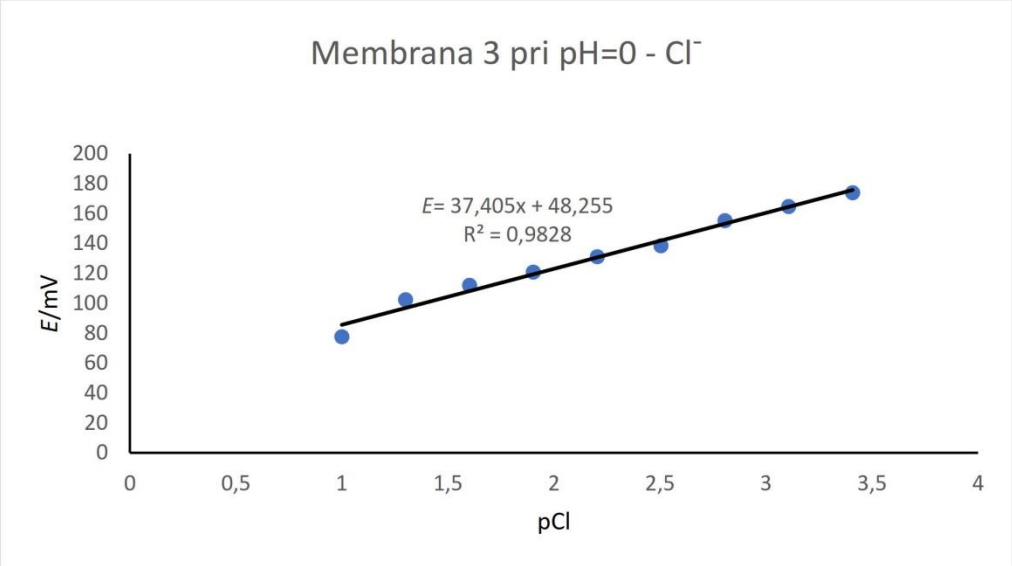


Slika 27. Prikaz testiranja odziva elektrode na Ag^+ ione

Treće mjerenje membrana 3 pri pH = 0

Tablica 16. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	*E*/mV	*t*/s
0,1	1,00	77,6	246
0,05	1,30	102,5	236
0,025	1,60	112	114
0,0125	1,90	120,9	115
0,00625	2,20	131,1	84
0,003125	2,51	138,4	67
0,001563	2,81	155,3	52
0,000781	3,11	164,6	53
0,000391	3,41	173,9	69

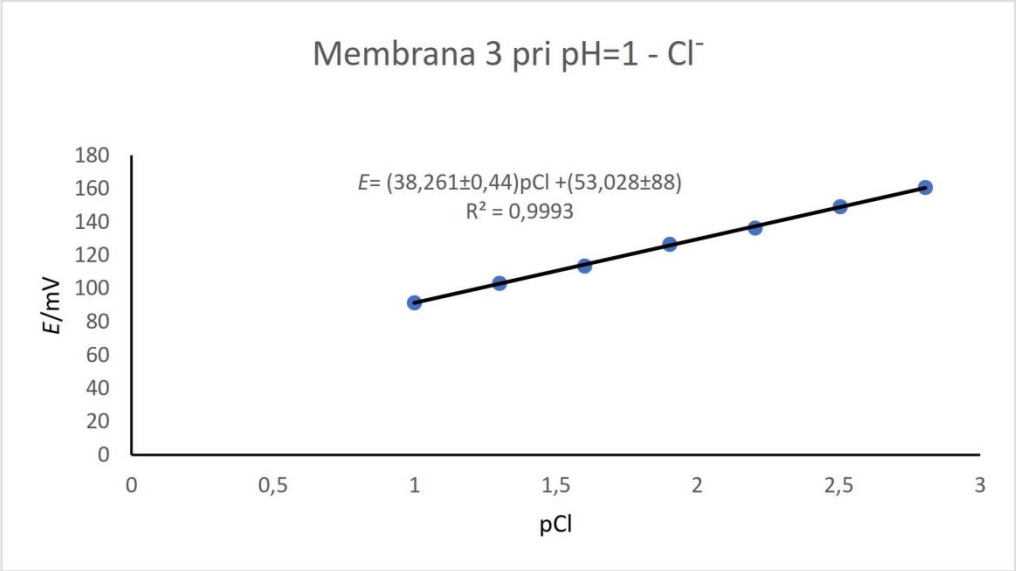


Slika 28. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

Treće mjerenje membrana 3 pri pH = 1

Tablica 17. Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	*E*/mV	*t*/s
0,1	1,00	91,4	24
0,05	1,30	103,2	127
0,025	1,60	113,5	128
0,0125	1,90	126,6	155
0,00625	2,20	136,4	147
0,003125	2,51	149,2	144
0,001563	2,81	160,6	133



Slika 29. Prikaz testiranja odziva elektrode na Cl^- ione

4. Rasprava

4. Rasprava

Analitičke metode trebaju biti validirane kako bi se osigurala točnost i pouzdanost analitičkih podataka. Validacija analitičkih metoda je postupak kojim dokazujemo da razvijena metoda služi svrsi koju smo joj namjenili. Nakon toga se utvrđuju postupci tj. planiraju se i provode eksperimenti čije rezultate treba prikupiti i prikazati kao dokaze o validnosti metode. Iako se samom validacijom ne mogu predvidjeti svi problemi koji se mogu javljati tijekom primjene metode, postupci razvoja i validacije metodom upućuju na one najčešće. Svakoj metodi pristupa se individulano, procjenjuje se što treba napraviti za dokaz svrhovitosti, pa je prihvaćeno osam osnovnih parametara tj. izvedbenih značajki analitičke metode:

- specifičnost/selektivnost
- linearnost
- radno područje
- preciznost (ponovljivost, međupreciznost, obnovljivost)
- pouzdanost
- granica određivanja ili kvantifikacije
- granica dokazivanja ili detekcije
- postojanost

Kombinacijom ovih parametara oblikuje se plan validacije za svaku metodu.

Ionsko-selektivne elektrode predstavljaju senzore koji se koriste u potenciometrijskim, amperometrijskim i konduktometrijskim metodama, premda se sam pojam odnosi na potenciometrijske senzore. Brzo su prihvaćene u analitičkoj kemiji zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti i pouzdanosti, što uvelike smanjuje troškove i vrijeme analize i omogućava kontinuirano praćenje analita u nekom sustavu, te dobivanje informacija u realnom vremenu. Ionsko selektivne elektrode kao elektrode reagiraju na aktivitet određenog iona (analita ili primarnog iona) u otopini. Daju brz odziv i široko koncentracijsko područje mjerenja.

Analizom dobivenih rezultata odziva membrana pri pH = 0 i pH = 1 utvrđeno je da membrane pod rednim brojem 2 i 3 pokazuju slab odziv prema promjeni koncentracije kloridnih i srebrovih iona dok nam se membrana pod rednim brojem 1 pokazala apsolutno dobra. Nanočestice proširuju linearno dinamičko područje do 6×10^{-6} mol L^{-1} praktički za jedan red veličine. Možemo zaključiti da se kod membrane pod rednim brojem 3 stvorio čisti kompleks $FeCl^{2+}$.

Na slab odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane, ili možemo pretpostaviti da homogenizacija praha prije prešanja membrane nije ispravno provedena ili pak suvišak određene vrste utječe na loš odziv membrane. Da bi se dobio podrobniji odgovor što bi mogao biti uzrok ovomu potrebno bi bilo koristiti različite spektroskopske tehnike kao što su: transmisijski elektronski mikroskop (TEM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), mikroskop atomskih sila (AFM), rendgenska difrakcija ili pak provođenjem voltametrijskih pokusa sa svrhom kristalizacije reakcije koja se odvija na površini membrane. Na osnovu ovih podataka dobivenih različitim spektroskopskim tehnika moglo bi se utvrditi jesu li na površini membrane prisutne sve očekivane vrste u ovom slučaju (srebrovi, kloridni i sulfidni ioni, odnosno nanočestice željezovih oksida), te u kolikoj količini.

Granica dokazivanja ili detekcije (GD) predstavlja najmanju količinu analita u uzorku koja sa sigurnošću može biti detektirana (no ne nužno kvantificirana). Dobiva se iz omjera standardne devijacije odziva i nagiba krivulje prema izrazu :

$$GD \equiv \frac{3\cdot\sigma}{S}$$

gdje je σ standardna devijacija odziva, a S nagib krivulje.

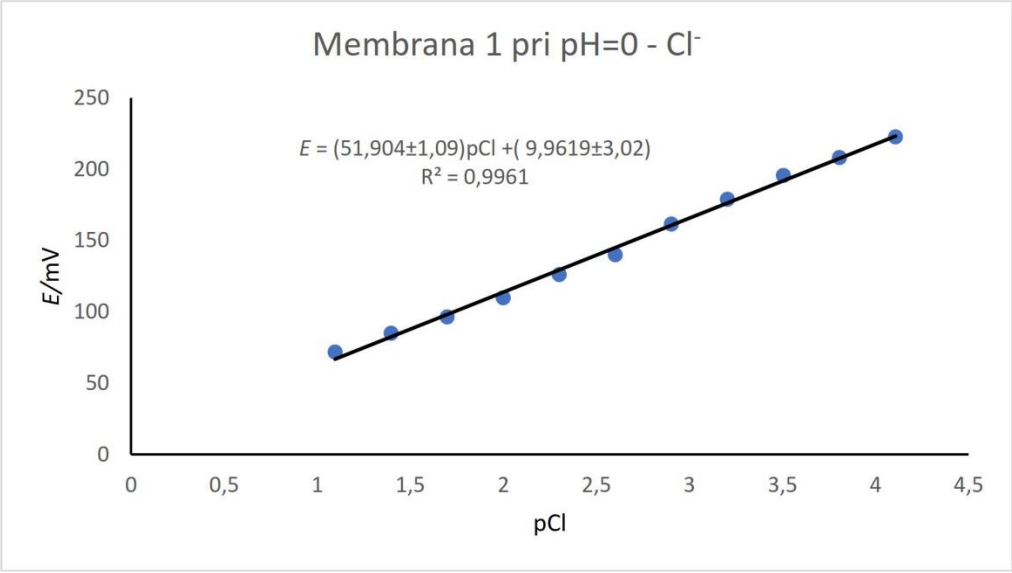
Granica određivanja ili kvantifikacije (GO) predstavlja najmanju količinu analita koju kvantitativno možemo odrediti u nekom uzorku. Granica određivanja se može izraziti kao:

$$GO \equiv \frac{10\cdot\sigma}{S}$$

Izračunom srednjih vrijednosti potencijala dobivene su vrijednosti nagiba krivulje i standardne devijacije. Iz dobivenih vrijednosti izračunate su granice dokazivanja i granice određivanja za kloride i srebro pri pH = 0 i pH = 1 vezano za prvu membrana, iz razloga što jedino nju možemo smatrati apsolutno dobrom.

Tablica 18. Srednje vrijednosti potencijala testiranja odziva elektrode na kloride pri pH=0

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	E/mV	t/s
0,08	1,10	71,7	10
0,04	1,40	84,9	241
0,02	1,70	96,3	138
0,01	2,00	109,7	105
0,005	2,30	126	131
0,0025	2,60	140	129
0,00125	2,90	161,6	249
0,000625	3,20	178,8	81
0,000313	3,50	195,5	151
0,000156	3,81	208,1	98
7,81E-05	4,11	222,6	110



Slika 30. Prikaz srednjih vrijednosti odziva elektrode na kloride pri pH = 0

$$GD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} = \frac{3 \cdot 1{,}09}{51{,}90} = 0{,}063$$

$$GD = 4{,}91 + 0{,}063 = 4{,}973$$

$$\left[\mathrm{Cl}^{-}\right] = 10^{-4{,}973} = 1{,}06 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

$$GO = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 1{,}09}{51{,}90} = 0{,}21$$

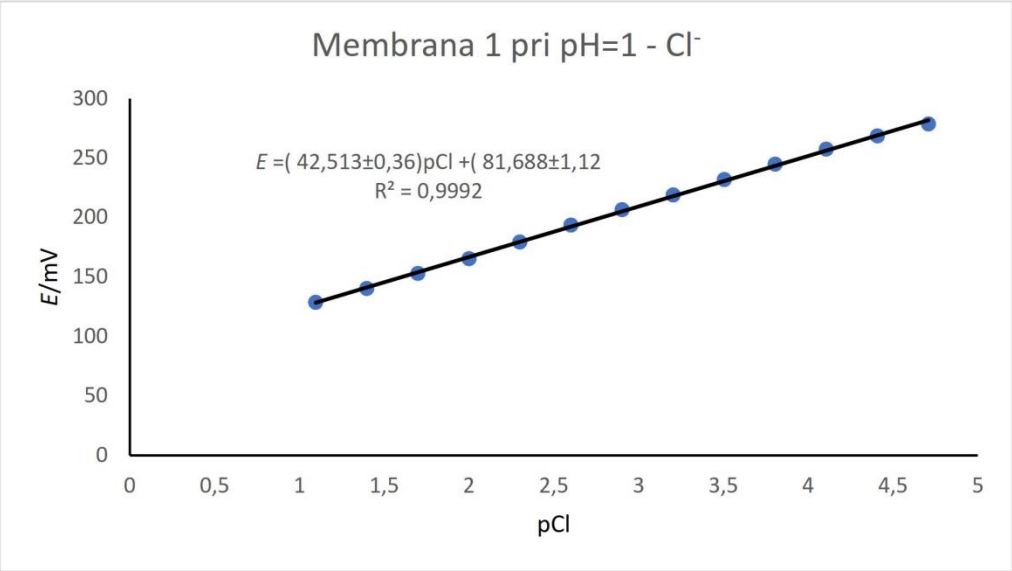
$$GO = 4{,}91 - 0{,}21 = 4{,}7$$

$$\left[Cl^{-1}\right] = 10^{-4{,}7} = 2 \times 10^{-5}$$

Granica dokazivanja za kloride pri pH = 0 iznosi $1{,}06 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , dok granica određivanja pri istom pH iznosi 2×10^{-5} mol L^{-1}.

Tablica 19. Srednje vrijednosti potencijala testiranja odziva elektrode na kloride pri pH=1

$[Cl^-]$/mol L^{-1}	pCl	*E*/mV	*t*/s
0,08	1,10	128,6	242
0,04	1,40	140,2	102
0,02	1,70	152,9	92
0,01	2,00	165,4	83
0,005	2,30	179,2	111
0,0025	2,60	193,4	122
0,00125	2,90	206,5	124
0,000625	3,20	218,9	83
0,000313	3,51	231,9	106
0,000156	3,81	244,7	90
7,81E-05	4,11	257,5	16
3,91E-05	4,41	268,6	22
1,95E-05	4,71	278,6	68



Slika 31. Prikaz srednjih vrijednosti odziva elektrode na kloride pri pH=1

$$GD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} = \frac{3 \cdot 0{,}36}{42{,}51} = 0{,}025$$

$$GD = 4{,}91 + 0{,}025 = 4{,}934$$

$$\left[Cl^{-1}\right] = 10^{-4{,}934} = 1{,}16 \times 10^{-5}$$

$$GO = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 0{,}36}{42{,}51} = 0{,}085$$

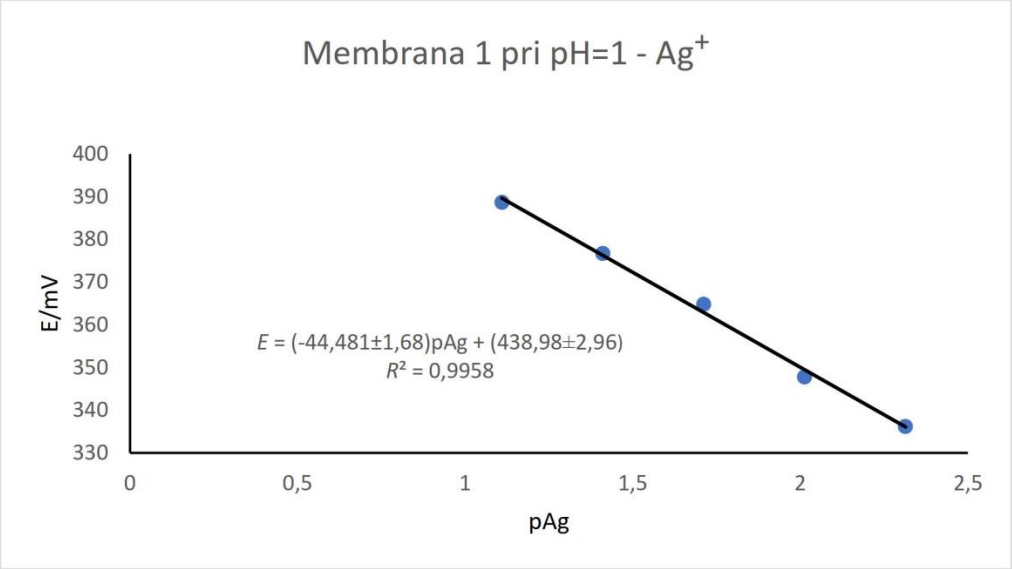
$$GO = 4{,}91 - 0{,}085 = 4{,}825$$

$$\left[Cl^{-1}\right] = 10^{-4{,}825} = 1{,}50 \times 10^{-5}$$

Granica dokazivanja za kloride pri pH = 0 iznosi $1{,}16 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , dok granica određivanja pri istom pH iznosi $1{,}50 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

Tablica 20. Srednje vrijednosti potencijala testiranja odziva elektrode na srebro pri pH=1

$[Ag^+]$/mol L^{-1}	pAg	*E*/mV	*t*/s
0,077672	1,11	388,7	57
0,038836	1,41	376,7	156
0,019418	1,71	364,8	90
0,009709	2,01	347,8	230
0,004855	2,31	336,2	154



Slika 32. Prikaz srednjih vrijednosti odziva elektrode na srebro pri pH=1

$$GD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} = \frac{3 \cdot 1{,}68}{44{,}481} = 0{,}113$$

$$GD = 4{,}91 + 0{,}113 = 5{,}023$$

$$\left[Cl^{-1}\right] = 10^{-5{,}023} = 9{,}48 \times 10^{-5}$$

$$GO = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 1{,}68}{44{,}481} = 0{,}378$$

$$GO = 4{,}91 - 0{,}378 = 4{,}532$$

$$\left[Cl^{-1}\right] = 10^{-4{,}532} = 2{,}94 \times 10^{-5}$$

Granica dokazivanja za srebro pri pH = 1 iznosi $9{,}48 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , dok granica određivanja pri istom pH iznosi $2{,}94 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

5. Zaključak

5. Zaključak

Temeljem dobivenih eksperimentalnih rezultata testiranja odziva membrana na kloridne i srebrove ione, a na temelju moguće i u ovom trenutku dostupne potenciometrijske karakterizacije može se zaključiti da su pH = 0 i pH = 1 pogodni za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje klorida.

Važno je napomenuti da je srebrove katione moguće određivati iznad koncentracije 10^{-3} mol L^{-1}.

6. Literatura

6. Literatura

1. http://www.shsan-xin.com/en/productm.asp?s1=174 (15.08.2017.)
2. A. Prkić, *Doktorska disertacija*, 2013.
3. http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (16.08.2017.)
4. M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, Zagreb, 2000.
5. M. Buzuk, *Doktorska disertacija*, 2010