

# Ispitivanje odziva potenciometrijskih senzora za sulfatne ione

---

Štavlić, Nikola

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:645680>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-02**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**ISPITIVANJE ODZIVA POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA ZA SULFATNE**  
**IONE**

**ZAVRŠNI RAD**

**NIKOLA ŠTAVLIĆ**

**Matični broj: 984**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**ISPITIVANJE ODZIVA POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA ZA SULFATNE  
IONE**

**ZAVRŠNI RAD**

**NIKOLA ŠTAVLIĆ**

**Matični broj: 984**

**SPLIT, rujan 2018.**

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

**EXAMINATION THE RESPONSE OF POTENTIOMETRIC SENSORS FOR  
SULFATE IONS**

**BACHELOR THESIS**

**NIKOLA ŠTAVLIĆ  
Parent number: 984**

**SPLIT, september 2018.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

Znanstveno područje: tehničke znanosti  
Znanstveno polje: kemijska tehnologija  
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta  
Mentor: doc.dr.sc. Ante Prkić  
Pomoć pri izradi: Josipa Ercegović, laborant

### ISPITIVANJE ODZIVA POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA ZA SULFATNE IONE

Nikola Štavlić, 984

**Sažetak:** Cilj ovog završnog rada bio je ispitati odziv potenciometrijskih senzora mjerenjem koncentracije sulfatnih iona pri pH=0 i pH=1 koristeći ion-selektivne membrane od barijeva sulfata ( $\text{BaSO}_4$ ) na nosaču od politetrafluoretilena (PTFE) uz dodatak nanočestica (oznake nanočestica: GS19a, GS13a te ZnO). Željeni odziv potenciometrijskog senzora treba pratiti nagib pravca Nernstove jednadžbe. Iz navedeni rezultata vidimo da je odziv potenciometrijskog senzora, kad smo koristili membranu 3-2, zadovoljavajući pri pH=0 i pH=1, dok je kod membrane 13-2 odziv dobar samo pri pH=0 a kod membrane 16-2 odziv nije zadovoljavajući.

**Ključne riječi:** potenciometrija, potenciometrijski senzori, sulfatno-selektivne elektrode, membranske elektrode

**Rad sadrži:** 56 stranica, 21 slika, 9 tablica, 0 priloga, 13 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:** 24. rujna 2018

**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 chemical technology

**Scientific area:** technical science

**Scientific filed:** chemical engineering

**Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3**

**Mentor:** PhD Ante Prkić, Assistant Professor

**Technical assistance:** laboratory assistant Josipa Ercegović

### EXAMINATION THE RESPONSE OF POTENTIOMETRIC SENSORS FOR SULFATE IONS

Nikola Štavlić, 984

**Abstract:** The point of this bachelor thesis was to examine the response of potentiometric sensors by measuring concentration of sulphate ions under the values of pH=0 and pH=1 by using ion-selective membranes from barium sulfate ( $\text{BaSO}_4$ ) on the carrier from polytetrafluorethylene (PTFE) with addition of nanoparticles (index of the nanoparticles: GS19a, GS13a and ZnO).

Wanted response of potentiometric sensors should follow the slope of the line of the Nerst's equation. From the given results we can observe that the response of the potentiometric sensors, when the membrane 3-2 was used was satisfactory under the values of pH=0 and pH=1. By using the 13-2 membrane the response was the wanted one only under the value of pH=0, while the membrane 16-2 gave no wanted response.

**Keywords:** potentiometry, potentiometric sensors, sulfate ion-selective electrode, membrane electrode

**Thesis contains:** 56 pages, 21 figures, 9 tables, 0 supplements, 13 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Josipa Giljanović – PhD, assistant professor, chair person

2. Vesna Sokol – PhD, associate professor, member

3. Ante Prkić – PhD, full professor, supervisor

**Defence date:** September 24, 2018.

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





*Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc.dr.sc.Ante Prkića, u razdoblju od 4.prosinca 2017. do 16. veljače 2018. godine.*

*Zahvaljujem doc.dr.sc. Anti Prkiću za izdvojeno vrijeme tijekom završnog rada kao i za mogućnost izrade završnog rada na Zavodu za analitičku kemiju.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Ispitivanje odziva potenciometrijskog senzora mjerenjem koncentracije sulfatnih iona pri pH=0 i pH=1 koristeći ion-selektivne membrane od barijeva sulfata ( $\text{BaSO}_4$ ) na nosaču od politetrafluoretilena (PTFE) uz dodatak nanočestica (oznake nanočestica: GS19a, GS13a te ZnO).
- Izmjerene rezultate prikazati tablično i grafički te navesti zaključak eksperimentalnog rada.

# SAŽETAK

U prvom dijelu ovog završnog rada opisano je značenje potenciometrijskog senzora, te svaki sastavni dio potenciometrijskog mjerenje (indikatorske elektrode, referentne elektrode, elektrokemijski senzori...) te općenito o potenciometriji. Drugi dio ovog završnog rada obuhvaća svu korištenu opremu tijekom mjerenja, kemikalije te postupak rada, a na kraju su navedeni rezultati popraćeni tablično i grafički.

Odziv potenciometrijskih senzora ispitivao se pomoću sulfatno ion-selektivnih membrana sljedećeg sastava:

- Membrana 1 (3-2):  $m(\text{BaSO}_4) = 0.25020\text{g}$  |  $m(\text{PTFE}) = 0.25000\text{g}$  |  $m(\text{nano}) = 0.00510\text{g}$
- Membrana 2 (13-2):  $m(\text{BaSO}_4) = 0.25010\text{g}$  |  $m(\text{PTFE}) = 0.25030\text{g}$  |  $m(\text{nano}) = 0.00500\text{g}$
- Membrana 3 (16-2):  $m(\text{BaSO}_4) = 0.25020\text{g}$  |  $m(\text{PTFE}) = 0.25040\text{g}$  |  $m(\text{nano}) = 0.00500\text{g}$

Membrane su građene, kao što se vidi, od barijeva sulfata impregniranog na nosaču od politetrafluoretilena uz mali dodatak nanočestica.

Koristeći membrane 1 i 2 dobivamo vrlo dobar odziv potenciometrijskog senzora dok koristeći membranu 3 odziv potenciometrijskog senzora je vrlo loš. Razlog zbog čega smo koristili ovu potenciometrijsku metodu leži u tome što daje vrlo brzo rezultate mjerenja a sama metoda je jeftina i jednostavna za korištenje.

## SUMMARY

The first part of this bachelor thesis describes the meaning of the potentiometric sensor, as well as every structural part this potentiometric measurement (indicator electrodes, reference electrodes, electrochemical sensors...) and about potentiometry alone. The second part of this bachelor thesis includes all of the equipment used during the measurement, chemicals and the process of the experiment. Last part contains the results along with its table and graphical representation.

Response of potentiometric sensors was examined by sulfate ion-selective membranes from the following composition:

- Membrane 1 (3-2):  $m(\text{BaSO}_4) = 0.25020\text{g}$  |  $m(\text{PTFE}) = 0.25000\text{g}$  |  $m(\text{nano}) = 0.00510\text{g}$
- Membrane 2 (13-2):  $m(\text{BaSO}_4) = 0.25010\text{g}$  |  $m(\text{PTFE}) = 0.25030\text{g}$  |  $m(\text{nano}) = 0.00500\text{g}$
- Membrane 3 (16-2):  $m(\text{BaSO}_4) = 0.25020\text{g}$  |  $m(\text{PTFE}) = 0.25040\text{g}$  |  $m(\text{nano}) = 0.00500\text{g}$

Membranes are made of barium sulfate impregnated on the carrier from polytetrafluorethylene, with a small addition of nanoparticles.

Using a membrane 1 we receive very good response of potentiometric sensors, while using the membrane 2 and 3, the response of potentiometric sensors is poor. Reason for using this potentiometric method in this bachelor thesis is the fact that it allows quick measuring results, and the method itself is cheap and easy to use.

# Sadržaj

UVOD .....	1
<b>1.OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
1.1 Potencimetrija.....	3
1.1.2 Potencimetrijski senzori .....	5
1.1.3 Selektivnost potencimetrijskih senzora .....	6
1.1.4 Sulfatna ion-selektivne elektrode .....	8
1.1.5 Indikatorske elektrode .....	10
1.1.5.1 Metalne (kovinske) elektrode .....	11
1.1.5.1.1 Elektrode I. reda .....	12
1.1.5.1.2 Elektrode II. reda .....	13
1.1.5.1.3 Elektrode III. reda.....	15
1.1.5.1.4 Inertne metalne elektrode .....	16
1.1.5.2 Membranske elektrode .....	17
1.1.5.2.1 Elektrode s kristalnom membranom.....	18
1.1.5.2.1.1 Homogene membrane.....	19
1.1.5.2.1.2 Heterogene membrane.....	20
1.1.5.2.2 Elektrode s nekristalnom membranom .....	21
1.1.6 Referentne elektrode.....	23
1.1.6.1 Standardna vodikova elektroda .....	23
1.1.6.2 Kalomelova elektroda.....	24
1.1.6.3 Elektroda srebro/srebrov klorid .....	25
<b>2.EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>26</b>
2.1 OPREMA I REAGENSI .....	27
2.2 Postupak rada .....	28
2.3 Rezultati.....	30
2.3.1 Prvo mjerenje: testiranje elektrode na odziv SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – ione.....	30
a) Membrana 3-2 .....	30
b) Membrana 3-2 .....	31
2.3.2 Drugo mjerenje: testiranje elektrode na odziv SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – ione.....	32
a) Membrana 13-2 .....	32
b) Membrana 13-2 .....	33
2.3.3 Treće mjerenje: testiranje elektrode na odziv SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – ione. ....	34
a) Membrana 16-2 .....	34

b) Membrana 16-2 .....	35
<b>3. RASPRAVA</b> .....	36
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	36
<b>LITERATURA</b> .....	36

## UVOD

Analitička kemija je, svakako, jedna od vrlo ključnih grana kemije. Tijekom povijesti znanstvenici su razvili veliki broj metoda za određivanje određene supstance od interesa. Nekako, općenito analitičke metode se mogu podijeliti u četiri kategorije, a to su: gravimetrija, volumetrija, elektroanalitičke metode te spektroskopijske metode. Od našeg značaja za ovaj završni rad važno je pobliže objasniti elektroanalitičke metode. U elektroanalitičke metode spadaju kolumetrija, amperometrija, voltometrija, potenciometrija itd. U ovom završnom radu pobliže je opisana potenciometrija. Razlog zbog kojeg se ova metoda koristila jest ta da je ovakva metoda jednostavna za korištenje, jednostavna i ne zahtjeva velike financijske izdatke za izvedbu.

Kao što je već napomenuto u ovom završnom radu ispitivan je odziv potenciometrijskih senzora koristeći sulfatno ion-selektivne elektrode. Rezultati eksperimenta kao i opis izvedbe eksperimenta te opis dijelova koji su se koristili tijekom eksperimenta, dani su u daljnjem tekstu.

Općenito je poznato da su sulfati soli sumporne kiseline. Među anorganskim sulfatima, u kojima je stupanj oksidacije sumpora +6 (sadrže sulfatni ion,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), razlikuju se hidrogensulfati (opća formula  $\text{M}^1\text{HSO}_4$ , gdje je  $\text{M}^1$  jednovalentni metal) i neutralni sulfati ( $\text{M}^1_2\text{SO}_4$ ). Hidrogensulfati zagrijavanjem gube vodu i prelaze u disulfate. Neutralni sulfati većinom su topljivi u vodi, osim zemnoalkalijskih (sulfati kalcija, stroncija i barija) te olovljevog(II) sulfata.

Sulfatno ion-selektivne elektrode su elektrode čiji potencijal ovisi o koncentraciji sulfatnih iona u otopini. Često su ion-selektivne elektrode membranske elektrode i koriste se u elektroanalitičkoj kemiji.



# **1.OPĆI DIO**

## 1.1 Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvijete<sup>1</sup>. Osim navedene potenciometrije u elektrokemijskoj analitici postoji i niz drugih metoda za praćenje željene veličine, a neke od njih su: voltometrija (određuje se koncentraciju iona u razrijeđenim otopinama mjerenjem struje kao funkcije napona), elektrogravimetrija (tehnika koja se temelji na porastu mase katode redukcijom metalnog iona u otopini), konduktometrija (tehnika koja se temelji na mjerenju vodljivosti otopine koristeći inertne elektrode i naizmjeničnu struju) te amperometrija (tehnika pri kojoj se mjeri struja koja prolazi kroz elektrolitsku ćeliju pri konstantnom potencijalu).

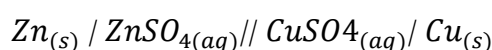
Potenciometrija, kao što je i navedeno na početku teksta, služi za mjerenje potencijala između dvije elektrode. Jednu od elektroda nazivamo referentna elektroda dok, drugu nazivamo indikatorska elektroda.

Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnom potencijalom  $E_{\text{ref}}$  koji ne ovisi o koncentraciji drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini (dogovoreno se u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek označava kao anoda), dok indikatorska elektroda, razvija potencijal  $E_{\text{ind}}$  koji ovisi o aktivitetu analita u otopini. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji daje visokoselektivan odaziv na ispitivane ione)<sup>2</sup>.

Kako bi se koristeći potenciometrijske metode moglo odrediti razliku potencijala, nužno je da osim elektroda (i određenih tehničkih uređaja), sadrži i elektrolitni most. Elektrolitni most sprječava miješanje otopine s otopinom u referentnoj elektrodi a ujedno služi i za prijenos elektrona<sup>2</sup>. Referentna elektroda, indikatorska elektroda (koje su uronjene u odgovarajuće otopine) te elektrolitski most, zajedno čine tzv. elektrokemijski članak. Elektrokemijski članak se može zapisati na sljedeći način<sup>3</sup>:

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

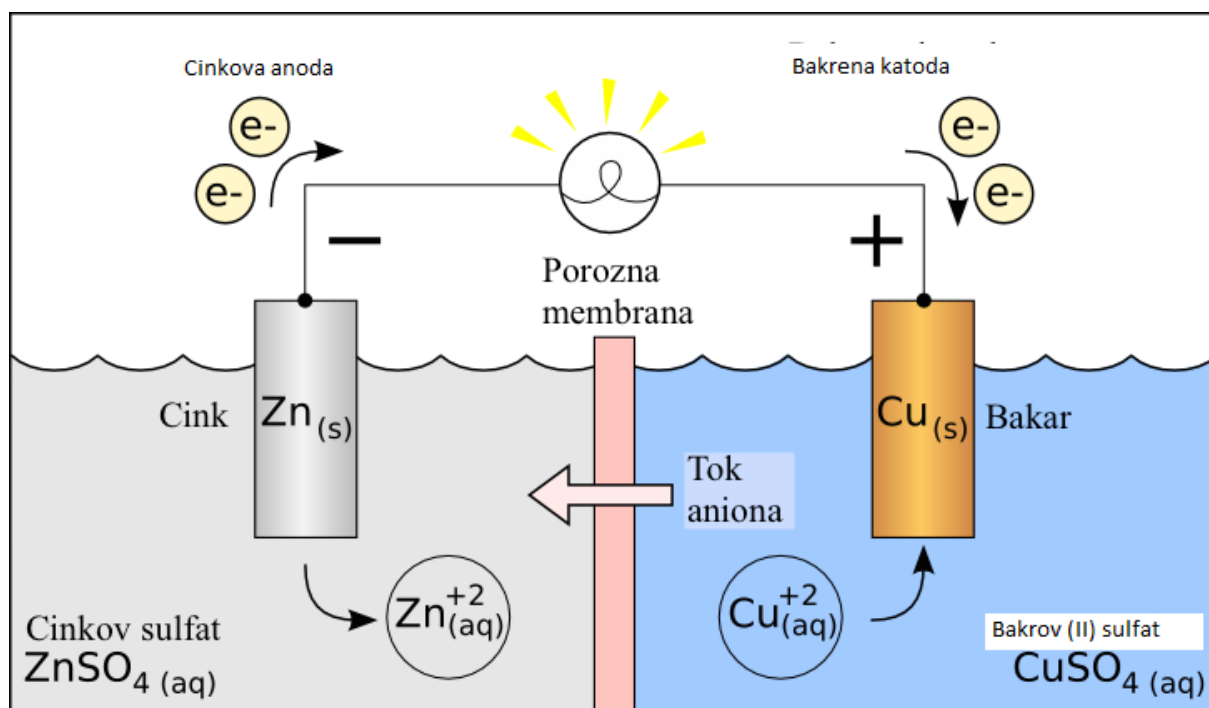
Za primjer uzima se sljedeći zapis:



Ovisno o tomu treba li vanjski izvor električne energije kako bi se reakcija odvijala, dijelimo ih na elektrolitske (potreban vanjski izvor električne energije) te galvanski članak (reakcije teku spontano).

U navedenom tekstu napisan je primjer zapisivanja elektrokemijskog članka koji se sastoji od bakrene i cinkove elektrode a kao elektrolit služe otopine bakrova(II) sulfata i cinkova sulfata odijeljene polupropusnom membranom. Takav članak naziva se još i Danielov članak.

Danielov članak je primjer galvanskog članka. Kada se elektrode spoje električnim vodičem kroz strujni krug će poteći električna struja i to tako da na negativnom polu tj. cinkovoj elektrodi zbiva se proces oksidacije a na pozitivnom polu (bakrenoj elektrodi) proces redukcije<sup>3</sup>. Anoda (negativna elektroda) i katoda (pozitivna elektroda) su međusobno povezane voltmetrom koji mjeri razliku potencijala navedenih elektroda uronjenih u otopini vlastitih iona te se na taj način računa elektromotorna sila tj. EMS.



**Slika 1:** Prikaz Danielovog članka

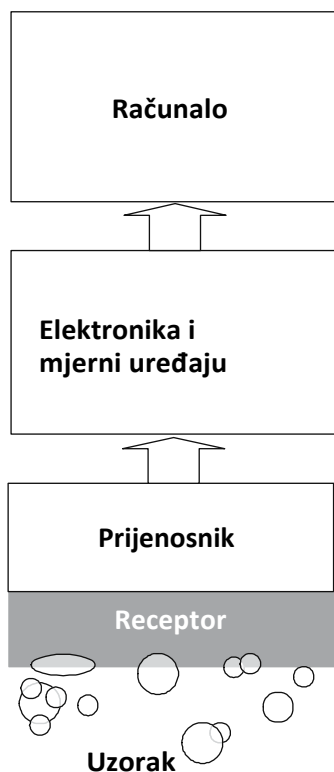
## 1.1.2 Potenciometrijski senzori

Da bismo definirali što su to potenciometrijski senzori, važno je reći da ovakav tip senzora spada u skupinu kemijskih senzora. Prema IUPAC-ovoj definiciji iz 1991. godine proizlazi da su kemijski senzori uređaju koji preoblikuju kemijsku informaciju, u intervalu od koncentracije jednog specifičnog uzorka komponente do svih ostalih komponenata u uzorku, u analitički korisnu informaciju<sup>4</sup>.

Kemijski senzori trebali bi zadovoljavati sljedeće kriterije:

- a) Imati brz odziv
- b) Održavati signal stabilnim tijekom dužeg vremenskog perioda
- c) Biti maleni
- d) Biti jeftini
- e) Specifični
- f) Selektivni

Slika br. 2 prikazuje shemu kemijskog senzora, tj. pokazuje da se kemijski sensor sastoji od različitih upravljačkih jedinica. Senzor obično sadrži dvije bazične komponente povezane u seriju, a to su: sistem za prepoznavanje i primanje molekula (receptor) te fizikalno-kemijski



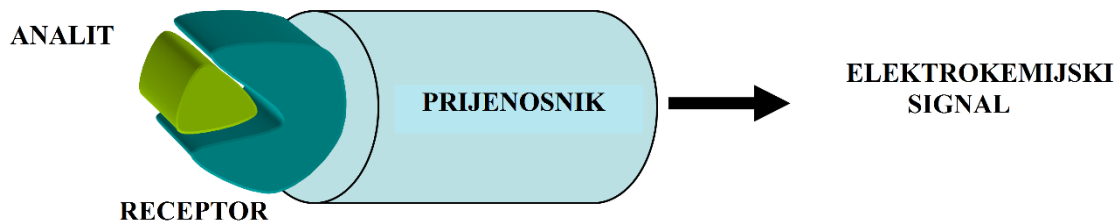
prijenosnik. Uz navedene komponente senzor sadrži još neke elemente koji su potrebni za pojačavanje i kondicioniranje senzora<sup>4</sup>.

Uređaj djeluje na principu da receptor prima i reagira sa molekulom analita. Kao rezultat toga događaju se fizikalne promjene koje prijenosnik zabilježava i šalje, u obliku električnog signala, uređaju koji obrađuje signal (ukoliko treba ukloniti šumove, pojačati signal itd) te on obrađeni signal prosljeđuje računalu (ili nekom drugom uređaju) na kojemu dobivamo podatke i rezultate mjerenje, izvore pogrešaka itd.

U slučaju potenciometrijskog senzora informaciju koju prijenosnik šalje dalje na obradu je razlika potencijala.

**Slika 2:** Shema kemijskog senzora

Dakle iz svega navedenog može se zaključiti da je potenciometrijski senzor uređaj tj. naprava koja registrira fizikalno–kemijsku promjenu (u ovom slučaju razliku potencijala između referentne i indikatorske elektrode), pretvara ga u signal i šalje do krajnjeg korisnika tj. računala ili nekog drugog uređaja iz kojeg može očitati dobivene podatke ili pogreške. U elektrokemijskim člancima, potenciometrijski senzori su uvijek indikatorske elektrode<sup>5</sup>.



**Slika 3:** Jednostavniji prikaz elektrokemijskog senzora

### 1.1.3 Selektivnost potenciometrijskih senzora

Selektivnost je jedno od najvažnijih svojstava, ne samo potenciometrijskih senzora, već i bilo kojih drugih uređaja koji zahtjevaju veliku točnosti i preciznost.

U idealnom slučaju specifični senzor trebao bi davati odziv samo na jednu vrstu iona, što je vrlo teško postići zbog raznih smetnji tj. interferencija. Interferentni ion „oponaša“ naš ion kojeg senzor treba detektirati te na taj način dobivamo pogrešne rezultate u konačnici. Primjerice ukoliko želimo da je naš senzor selektivan na  $\text{Br}^-$  ione, smetnja će biti  $\text{S}^{2-}$  ioni. Rješenje za ovakav problem daje Nikolskij-Eisenmanova jednačba:

$$E = E^0 \pm \frac{0.059}{z_i} \log(a_i + K_{ij} * a_j^{\frac{z_i}{z_j}})$$

<p><math>z_i</math> = naboj iona uzorka  <math>z_j</math> = naboj interferentnog iona  <math>K_{ij}</math> = koeficijent selektivnosti  <math>a_i</math> = aktivitet iona uzorka  <math>a_j</math> = aktivitet interferentnog iona</p>
--

Koeficijent selektivnosti izražava omjer tj. odnos senzitivnosti interferentnog iona nasuprot iona uzorka.

Uzmimo za primjer da je koeficijent selektivnosti  $K_{ij} = 10^{-2}$ . Ovakva vrijednost koeficijenta

selektivnosti pokazuje da interferentni ion mora biti u 100-struko višem suvišku od iona uzorka da bi imao isti utjecaj kao ion uzorka na senzor. Nikolskij-Eisenmanova jednadžba pokazuje da utjecaj interferencijskog iona opada povećanjem aktiviteta iona uzorka<sup>4</sup>.

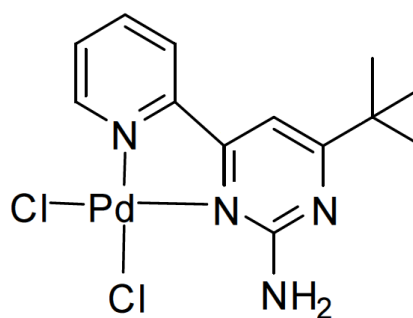
### 1.1.4 Sulfatne ionsko-selektivne elektrode

U ovom završnom radu ispitivanje odziva potenciometrijskog senzora vršilo se mjerenjem razlike potencijala između dviju elektroda (referente i indikatorske) koristeći ion selektivne membrane. U navedenim znanstvenim člancima, neki od znanstvenika, vršili su također ispitivanje sulfatno ionsko-selektivnih elektroda.

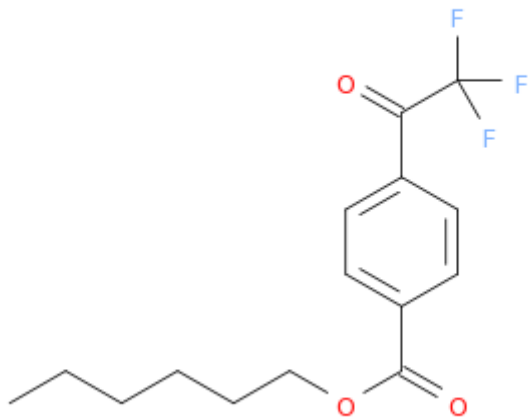
Morigi i ostali<sup>6</sup>, ispitivali su odziv sulfatno selektivnih elektroda na bazi hidrotalcita, koji je impregniran u polimernu membranu. Dobiveni rezultati su pokazali da ovakve elektrode imaju vrlo dobar odziv na sulfatne ione, u uzorcima komercijalne mineralne vode, i mogu se primjenjivati za uspješno određivanje sulfatnih iona. Osim u svrhe određivanje sulfatnih iona kod mineralnih voda, ovakve elektrode se mogu koristiti za analizu industrijskih voda i voda iz okoliša.

Pongor i suradnici<sup>7</sup> bili su jedni od prvih znanstvenika koji su proučavali barij-sulfatne elektrode. Odziv, na promjene koncentracije sulfatnih iona u rasponu od  $10^{-1}$  do  $10^{-6}$ M, bio je zadovoljavajući. Smetnje prilikom određivanja sulfatnih iona predstavljaju kloridni ioni, ako je njihova zastupljenost u otopini iznad  $10^{-3}$ M.

Farhang i Fatemeh<sup>12</sup>, u svom radu, razvili su elektrodu tj. senzor čija membrana je napravljena od 2-amino-6-(tertbutil)-4-[(piridin-2-il)pirimidin](diklorido)paladij(II) ili ATPP. Ovakva elektroda pokazuje odziv na sulfatne ione u koncentracijskom intervalu od  $5 \cdot 10^{-1}$  do  $4 \cdot 10^{-7}$ M, pri pH od 2.9 do 9.5. Senzor pokazuje kratko vrijeme odziva (manje od 25 sekundi) u cjelovitom koncentracijskom intervalu. Također pokazuje i vrlo dobru selektivnost na sulfatne ione te na neke druge spojeve koje sadrže sulfatnu skupinu.



Slika 4: Prikaz molekule ATPP



**Slika 5:** Prikaz molekule n-heksil-4-trifluoracetil benzoat

Lomakov i suradnici<sup>13</sup> primjenili su sulfatnu ionsko-selektivnu elektrodu za određivanje koncentracije sulfatnih iona u vodenim otopinama. Sulfatno selektivna elektroda sastoji je od neutralnog nosača (građenog od n-heksil-4-trifluoracetil benzoat) i amonijeve soli uz dodatak 2,3,4-tris-dodecilbenziltrimetil amonijevog klorida. Rezultati eksperimenta pokazivali su da takva elektroda ima vrlo dobru selektivnost na sulfatne ione te da se može koristiti za određivanje sulfata u morskim, slatkovodnim i mineralnim vodama ali također i urinu.



## 1.1.5 Indikatorske elektrode

Indikatorske elektrode su elektrode čiji potencijal mjerimo u odnosu na određenu referentnu elektrodu, najčešće u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE) ili pak kalomelovu elektrodu. 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. Na tržištu je pak dostupno nekoliko vrlo selektivnih elektroda<sup>2</sup>.

Najjednostavniji primjer indikatorske elektrode bio bi metal M koji je uronjen u otopinu vlastitih iona  $M^+$ . Kako su metal i otopina u direktnom kontaktu, na površini metal-otopina stvara se potencijal koji je proporcionalan aktivitetu iona u otopini. Takav potencijal može se izmjeriti u odnosu na referentnu elektrodu (u ovom slučaju uzima se standardna vodikova elektroda), čiji je potencijal (prema dogovoru) 0.000V pri svim temperaturama. Elektrode se spajaju na voltmetar te se mjeri razliku potencijala tj. na voltmetru se očitava vrijednost  $E_{el}$ .

Indikatorske elektrode se dijele na dvije osnovne vrste:

- a) Metalne (kovinske)
- b) Selektivne (membranske)

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>8</sup>.

### 1.1.5.1 Metalne (kovinske) elektrode

Materijal izrade - metalne (kovinske) elektrode mogu biti načinjene od raznih materijala, pa tako imamo metalne elektrode načinjene od bakra, grafita, titana, srebra, platine itd. Bakar kao metal je drugi najbolji vodič elektriciteta (poslije srebra) a koristiti se kao legura s grafitom ili telurijem jer je čisti bakar mnogo skuplji nego, npr. legura bakra i grafita. Titan je također jedan od boljih materijala za izradu elektroda iz razloga što titan, kao metal, ima odličnu otpornost na koroziju, pa se može koristiti u procesima elektroplatiniranja, elektrolize, elektrodepozicije itd. Srebro je dosta mekan materijal za izradu elektroda pa se češće koristi legure srebra. Platina je izrazito skup materijal, ali cijenu opravdava njegoa odlična mehanička i kemijska svojstva.

Razlika potencijala, općenito, na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektroda. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu<sup>5</sup>. Kao što je već napisao, u kovinskim elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi.

Metalne (kovinske) elektrode dijelimo kao:

- a) Elektrode I. reda
- b) Elektrode II. reda
- c) Elektrode III. reda
- d) Redoks elektrode

Naziv	Simbol	Elektrodna reakcija
<b>Elektrode I. reda:</b> metal – metalni ion	$Zn Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$
<b>Elektrode II. reda:</b> metal – teško topljiva sol ili metal – stabilni kompleks	$Ag AgCl Cl^{-}$ $Hg HgY^{2-}$	$AgCl + e^{-} \rightleftharpoons Ag + Cl^{-}$ $HgY^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$
<b>Elektrode III. reda:</b> metal – teško topljiva sol (1) – teško topljiva sol (2) sa zajedničkim ionom ili metal – stabilni kompleks (1) – stabilni kompleks (2) sa	$Ag Ag_2S CuS$ $Hg HgY^{2-}, CaY^{2-}$	$Ag_2S + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$ $S^{2-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuS$ $HgY^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$ $Y^{4-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-}$

zajedničkim ligandom		
<b>Redoks elektroda:</b> inertni metal – redoks-par	Pt Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> Pt H <sub>2</sub>  2H <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup> 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub>

**Tablica 1:** Kovinske elektrode<sup>9</sup>

### 1.1.5.1.1 Elektrode I. reda

Za elektrode I. reda karakteristično je to da potencijal takve elektrode ovisi samo o aktivitetu iona metala u otopini. Primjer elektrode prvog reda bila bi kovina u neposrednoj ravnoteži s kationom te kovine kao što je elektroda od cinka uronjena u otopinu cinkovih iona tj. Zn<sup>2+</sup>

E= elektrodni potencijal redoks sustava

E<sup>0</sup> = standardni elektrodni potencijal redoks-sustava (određuje se mjerenjem relativnih elektrodnih potencijala pri standardnim uvjetima (aktivitet 1, tlak 101325 Pa i temperaturu 25°C) prema standardnoj vodikovoj elektrodi.)

R = univerzalna plinska konstanta

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta

z = broj elektrona koji se izmjenjuje u redoks reakciji

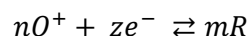
a<sub>O</sub> = aktivitet oksidiranog oblika

a<sub>R</sub> = aktivitet reduciranog oblika

n = stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika

iona.

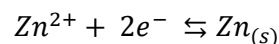
Svaki elektrodni potencijal može se opisati Nernstovom jednadžbom koja nam zapravo govori kakav je odnos elektrodnih potencijala redoks-reakcija o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava u otopini, a ona glasi:



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O^n}{a_R^m}$$

Gornja jednadžba prikazuje opći izraz za Nernstovu jednadžbu.

Kako je već rečeno primjer za elektrodu prvog reda bio bi cink uronjen u otopinu vlastitih iona a to možemo zapisati na sljedeći način:

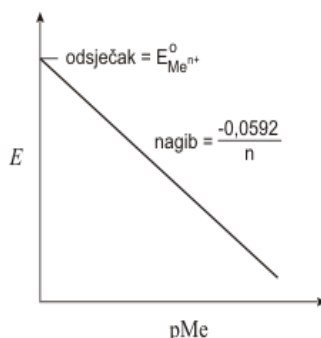


Za ovakav izraz Nernstova jednadžba glasi:

$$E_{ind} = E_{Zn^{2+}}^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$E_{ind} = E_{Zn^{2+}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log a_{Zn^{2+}}$$

Navedena jednađba pokazuje da potencijal elektrode prvog reda je samo ovisan o aktivitetu iona metala u otopini<sup>2</sup>.

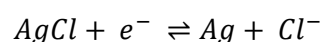


**Slika 6:** Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda

### 1.1.5.1.2 Elektrode II. reda

Kod elektroda prvoga reda ravnotežni potencijal je ovisio o aktivitetu metalnih iona u otopini, dok kod elektroda drugog reda ravnotežni potencijal ovisi o koncentraciji aniona u otopini. Razlog je u tome što elektrode II. reda pokazuju odziv i na koncentracije aniona, koji zajedno s kationima metala u otopini, stvaraju slabo topljive taloge ili stabilne komplekse. Primjer za elektrode II. reda bila bi srebrena elektroda uronjena u otopinu srebrovoga klorida.

Elektrodnu reakciju redoks-sustava srebra vezanu za kemijsku reakciju taloženja teško topljivog AgCl možemo iskazati jednađbom:



Potencijal srebrene elektrode posljedica je složene reakcije u kojoj sudjeluje više molekulskih vrsti. Ako primijenimo Nernstovu jednađbu za ovaj redoks sustav uz određene uvjete, primjerice da je aktivitet čvrstog srebrovoga klorida i čistog srebra jednak 1, dobiva se sljedeća jednađba:

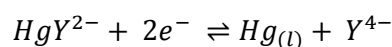
$$E_{ind} = E_{AgCl/Ag}^0 - 0.059 \log a_{Cl^-}$$

E= elektrodni potencijal redoks-sustava  
 $E_{\text{AgCl/Ag}}^0$ = standardni elektrodni potencijal srebrenе elektrode redoks-reakcije ( to je potencijal srebrenе elektrode uronjene u zasićenu otopinu AgCl u kojoj je aktivitet kloridnih iona jednak jedan.)  
 $a_{\text{Cl}^-}$ = aktivitet

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

Drugi primjer elektrode II reda bila bi živa, koja služi kao indikatorska elektroda drugog reda za anion EDTA,  $Y^{4-}$ .

Primjerice, kada se mala količina  $\text{HgY}^{2-}$  doda otopini koja sadrži  $Y^{4-}$ , polureakcija na živinoj elektrodi može se prikazati ovako ( $E^0 = 0.21\text{V}$ ):



Za koju je:

$$E_{\text{ind}} = 0.21 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

Konstanta nastajanja  $\text{HgY}^{2-}$  vrlo je velika, pa koncentracija kompleksa ostaje konstantna u široku području koncentracija  $Y^{4-}$ . Zbog toga se Nernstova jednadžba za ovaj proces može napisati kao:

$$E = K - \frac{0.059}{2} \log [Y^{4-}]$$

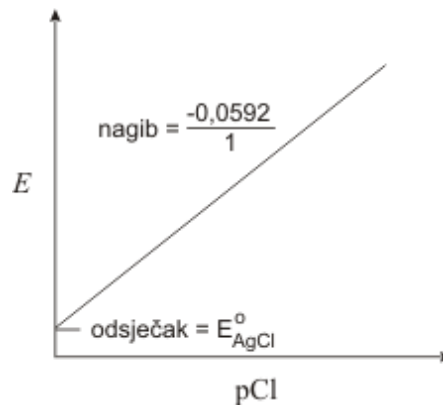
odnosno:

$$E = K + \frac{0.059}{2} pY$$

gdje je

$$K = 0.21 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

Prema tome, živina elektroda predstavlja dobru elektrodu drugog reda za titraciju s EDTA<sup>2</sup>.

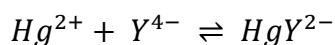
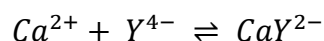


**Slika 7:** Ovisnost pCl o potencijalu elektrode II. reda

Zanimljivost u vezi ovih elektroda je u tome što se one mogu primijeniti u razne svrhe. Primjerice, Peres i ostali<sup>10</sup>, dizajnirali su elektrodu drugog tipa za određivanje benzoatnih iona u ljekovitom sirupu. Došli su do zaključka da takva elektroda daje brz odziv te veliku stabilnost a također je jednostavna za izradu. Ispitivanje je vršeno na nekoliko ljekovitih sirupa koji se mogu komercijalno kupiti. Rezultati su bili vrlo slični, gotovo identični, onima koje propisuje Farmakopeja Sjedinjenih Američkih Država.

### 1.1.5.1.3 Elektrode III. reda

Elektrode trećeg reda jesu metalne elektrode kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kationa metala od kojeg je elektroda. U ovom slučaju metal je u kontaktu s dvije teško topljive soli (jedna ima kation metala elektrode, a druga ima kation kojemu trebamo odrediti koncentraciju, a obje soli imaju isti anion) uronjene u otopinu soli drugog metala (npr. cink--cinkov oksalat--kalcijev oksalat-- otopina kalcijeve soli)<sup>1</sup>. Potencijal ove elektrode ovisi o koncentraciji njenog kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom aniona preko produkta topljivosti. Koncentracija zajedničkog aniona opet je u ovisnosti o koncentraciji kationa druge teško topljive soli. Ove su elektrode vrlo trombe i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal<sup>1</sup>.



$$K_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} \Rightarrow [Y^{4-}] = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}}$$

$$E = E_{HgY^{2-}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[CaY^{2-}]}{[HgY^{2-}][Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}}$$

#### 1.1.5.1.4 Inertne metalne elektrode

U uvodnom poglavlju Metalne (kovinske) elektrode vidi se da materijal od kojeg je elektroda izgrađena može sudjelovati u elektrokemijskog procesu, ali i ne mora tj. može biti inertan. Takve metalne elektrode, koje služe samo kao izvor elektrona nazivaju se inertne metalne elektrode. Primjer inertnih metalnih elektroda bili bi neki plemeniti metali poput zlata, platine ili paladija.

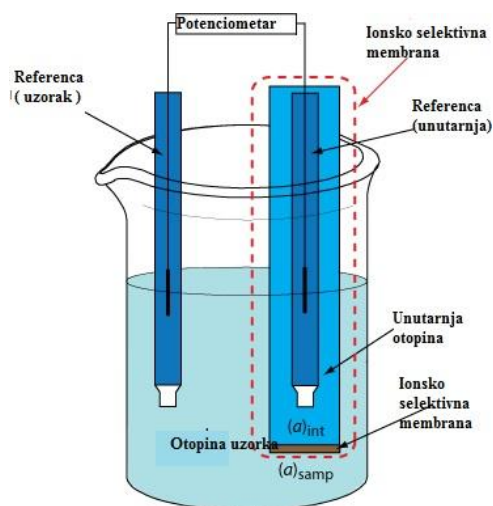
Primjerice, potencijal platinske elektrode uronjene u otopinu koja sadrži cerij(III) i cerij(IV) izgleda ovako:

$$E_{ind} = E_{Ce(IV)}^0 - 0.0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Iz navedenog slijedi da je platinska elektroda pogodna indikatorska elektroda za titracije sa standardnim otopinama cerijevih(IV) iona. Inertne kovinske elektrode rabe se poglavito pri izvođenju redoks–potenciometrijske titracije<sup>1</sup>.

### 1.1.5.2 Membranske elektrode

Membranske elektrode svoju uporabu doživljavaju tek u 20. stoljeću tj. otkrićem 1906. godine da tanka staklena membrana razvija potencijal, nazvan membranskim potencijalom, kada su suprotne strane membrane u kontaktu sa otopinama različitog pH. Ovo otkriće vodi do toga da se počinju razvijati sasvim nove indikatorske elektrode koje se nazivaju ionsko-selektivne elektrode. Ionsko-selektivne elektrode su elektrode čiji membranski potencijal je funkcija aktiviteta jednog određenog iona u otopini<sup>11</sup>.



Potencijal ovako prikazane elektrode glasi:

$$E = K + \frac{0.0592}{z} \log[A]_{somp}$$

Gdje je:

E = membranski potencijal pri 25°C

K = konstanta koja uključuje potencijal referentne elektrode, koncentracije analita u „internal solution“, te asimetrični potencijal

[A] = koncentracija analita u uzorku

**Slika 8:** Shematski prikaz membranske elektrode

Membranske elektrode katkad se nazivaju i p-ionskim elektrodama, jer se podaci dobiveni njihovom primjenom najčešće prikazuju kao p-funkcija poput pH, pCa itd. Membrane koje se rabe za izradu takvih elektroda dijele se na<sup>2</sup>:

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

Važno je napomenuti da postoji bitna razlika između metalnih elektroda i membranskih elektroda. Naime, metalne elektrode djeluju prijelazom elektrona površinom kojom se dodiruju elektroda i otopina. Membranske elektrode djeluju prijelazom iona s jedne strane



membrane na drugu. 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>8</sup>.

Membranske elektrode se dijele s obzirom na sastav membrane na:

- a) Elektrode s kristalnom membranom mogu imati heterogene i homogene membrane
- b) Elektrode s nekristalnom membranom membranom su staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem

### 1.1.5.2.1 Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom su elektrode čija membrana sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani<sup>1</sup>.

Membrane ovakvih elektroda mogu biti izrađene od raznih polikristalnih i kristalnih tvari. Primjerice, membrane napravljene od srebrovih halogenida pogodne su za izradu elektroda za selektivno određivanje iona klorida, bromida i jodida.

Razvijena je i kristalična elektrotroda za određivanje fluoridnih iona. Membrana te elektrode sastoji se od dijela monokristala lantanova fluorida kojemu je dodan europijev(II) fluorid radi poboljšanja vodljivosti. Membrana postavljena između referentne i ispitivane otopine, pokazuje teorijski odziv na promjene aktiviteta fluoridnih iona u području od  $10^0$  do  $10^{-6}$ M. Ta je elektroda za nekoliko redova veličine selektivnija za fluoridne ione nego za druge uobičajene ione. Prilikom određivanja potencijala mogu se javiti i neke smetnje, pa tako kod određivanja potencijala u navedenom primjeru smetnju bi predstavljali  $\text{OH}^-$  ioni<sup>11</sup>.

Potencijal ovako kristalične elektrode može se zapisati kao:

$$E = K - 0.0592 \log[F^-]$$

Gdje je K = koeficijent selektivnosti a  $[F^-]$  = koncentracija fluoridnih iona.

Analit	Membranska komponenta	Smetnje
Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> S	Hg <sup>2+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	PbS/Ag <sub>2</sub> S	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Br <sup>-</sup>	AgBr/Ag <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup>

**Tablica 2:** Određeni primjeri elektroda s kristalnom membranom<sup>11</sup>

### 1.1.5.2.1.1 Homogene membrane

Homogene membrane su membrane koje se izrađuju od smjesa dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane<sup>1</sup>. Istražen je veliki broj materijala iz kojih se mogu prirediti homogene čvrste membrane s Nernstovim odzivom za određeni kation odnosno anion. To su u vodi teško topljive soli. Primjenom homogenih čvrstih membrana izrađene su ion-selektivne elektrode za ione Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> itd<sup>9</sup>.

Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Dakle te su elektrode selektivne za ione sadržane u kristalu membrane. Potencijal tih elektroda iskazan je relacijom:

$$E = konst. \pm \frac{2,303RT}{z_A F} \log a_A$$

**E** = potencijal elektrode pri 25°C

**z<sub>A</sub>** = naboj aktivnog iona

**a<sub>A</sub>** = aktivitet aktivnog iona

**F** = faradayeva konstanta

**R** = opća plinska konstanta

**T** = termodinamička temperatura

Predznak (+) u gornjoj relaciji odnosi se na katione a predznak (-) na anione.

Površina elektrode selektivna je i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izgrađena od Ag<sub>2</sub>S selektivna na ione Ag<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> i Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> jer ion jednovalentne žive tvori teško topljivi sulfid.

Općenito potencijal ion-selektivne elektrode, s nernstovskim odzivom na određeni ion (A), u prisutnosti drugih iona (B) s kojima aktivna tvar membrane također može reagirati dan je sljedećom relacijom:

$$E = konst. \pm \frac{2.303RT}{z_A F} \log(a_A + \sum_{B=1}^s k_{A,B} \cdot a_B^{z_A/z_B})$$

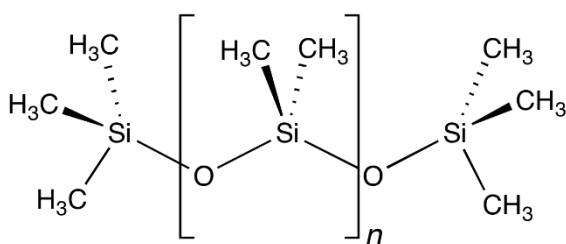
Pozitivan predznak u gornjoj relaciji, odnosi se na kationsku, a negativan na anionsku elektrodu.

Elektrokemijska svojstva homogenih elektroda s čvrstom membranom, posebice, brzina odziva, ovise o mehaničkom svojstvu površine. Brži odziv imaju elektrode s fino poliranom površinom membrane. Stoga se oštećene površine membrana bruse finim brusnim papirom i na kraju poliraju finim dijamantnim ili  $Al_2O_3$  prahom na vlažnoj vunenoj krpici<sup>9</sup>.

$k_{A,B}$  = potenciometrijski koeficijent selektivne elektrode za ion B u odnosu prema ion A  
 $a_A$  = aktivitet iona za koji je elektroda selektivna  
 $a_B$  = aktivitet iona B

### 1.1.5.1.2.2 Heterogene membrane

U heterogenim membranama aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Najčešći materijal od kojeg se izrađuje nosivi materijal je silikonska guma, no to mogu biti i polimerni materijali na bazi polietilena i dimetilpolisiloksana (dobra viskozna i elastična svojstva, bezopasan, a služi kao umjetna tvar protiv pjenjenja i zgrudnjavanja)<sup>1</sup>.



**Slika 9:** Prikaz dimetilpolisiloksana

Svojstva aktivnog materijala koji je impregniran u membranu vrlo su bitna za funkcioniranje same membrane. Jedno od najvažnijih svojstava je veličina zrna (od 1 do 15  $\mu m$ ), uvjeti taloženja (koji reagens je u suvišku) te produkt topljivosti.

Macdonald i Toth, zaključili su da dobar talog za gravimetrijsku analizu (dakle, neke opće karakteristike takvog taloga trebale bi biti da se lako filtrira i ispere od onečišćenja, dovoljno je male topljivosti, ne reagira s ostalim komponentama u otopini te da je nakon sušenja i žarenja poznatog kemijskog sastava) bit će dobar materijal za membranu elektrode<sup>7</sup>.

Heterogene membrane pripremaju se miješanjem aktivnog materijala sa silikonskom gumom ili drugim nosivim materijalom i zatim prešaju u pločice debljine 0,5 mm. Nakon

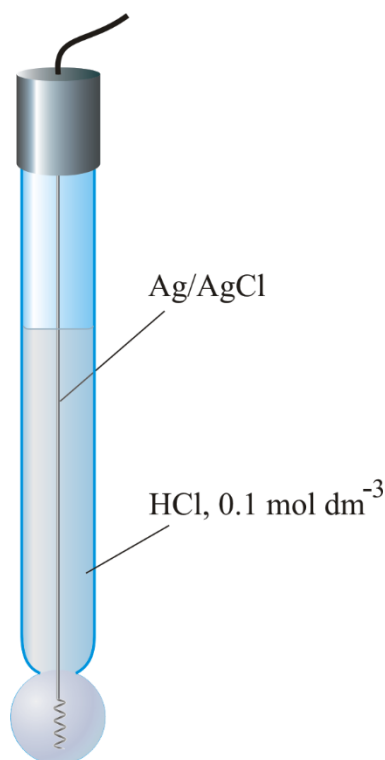
otvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode<sup>1</sup>.

Selektivne elektrode s heterogenom membranom rabe se za određivanje iona  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  i  $\text{S}^{2-}$ .

Za razliku od homogenih membrana heterogene membrane su mehanički osjetljivije i zahtijevaju pažljiv rad.

### 1.1.5.2 Elektrode s nekristalnom membranom

Ranije je izneseno da se membranske elektrode dijele s obzirom na sastav na elektrode s kristalnom membranom (koje mogu biti homogene i heterogene) te elektrode s nekristalnom membranom koje su podijeljene na staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem. Staklena elektroda je najpoznatija i najviše rabljena membranska elektroda iz područja elektroda s nekristalnom membranom.



**Slika 10:** Prikaz staklene elektrode

Staklena elektroda je ionsko-selektivna elektroda izrađena od staklene membrane čiji se potencijal razvija na temelju ionske izmjene na površini membrane. Staklo koje se koristilo za prvu komercijalnu izradu staklene elektrode sadržavalo je 22%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6%  $\text{CaO}$  i 72%  $\text{SiO}_2$ . Danas se staklene elektrode rabe poglavito za mjerenje aktiviteta vodikovih iona, ali i za mjerenje aktiviteta drugih jednovalentnih kationa.

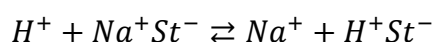
Specifičnost staklene elektrode je u tome što razlika potencijala, koja se javlja na površini tanke staklene elektrode (koja se nalazi između dviju otopina), ovisi o razlici aktivitea  $\text{H}^+$  iona u membranom razdvojenih otopina.

Ovakva elektroda sastoji se od tankoslojne ion-selektivne staklene membrane ispuhane na kraju staklene cijevi. Staklena membrana debljine je 100-300 $\mu\text{m}$  i ima električni otpor od  $10^6$  do  $10^9\Omega$  ovisno o vrsti stakla i debljini stijenke membrane. Unutrašnjost membrane ispunjena je otopinom

elektrolita u kojoj je uronjena unutrašnja referentna elektroda. Preko oklopljene žice unutrašnja referentna elektroda spaja se sa mjernom napravom, voltmetrom odnosno pH metrom.

Kao unutrašnja referentna elektroda najčešće se rabi srebro/srebrov klorid elektroda a rjeđe Thalamid referentna elektroda (elektroda koja sadrži 40% talijevog amalgama koji je u kontaktu s talijevim kloridom u zasićenoj otopini talijevog klorida, natrijevog klorida ili kalijevog klorida).

Da bi staklena elektroda djelovala kao pH elektroda površina staklene membrane mora biti hidratizirana. Hidratacija staklene membrane osjetljive na pH uključuje reakciju ionske izmjene između kationa s jednim nabojem u staklenoj rešetki i protona iz otopine u koju je elektroda uronjena. Proces teče samo s jednovalentnim kationima jer se dvovalentni i trovalentni kationi prečvrsto drže u silikatnoj strukturi, a da bi se izmjenjivali s ionima u otopini. Reakcija ionske izmjene može se napisati kao:



Konstanta ravnoteže ovog procesa tako je velika da površina hidratizirane membrane redovito sastoji isključivo od silikatne kiseline ( $H^+St^-$ ). Iznimku čini jako lužnato sredstvo kod kojeg je koncentracija vodikovih iona mala, a koncentracija natrijevih iona velika, pa je znatan dio negativno nabijenih mjesta  $SiO_4^{4-}$  zauzet natrijevim ionima<sup>2,9,11</sup>.

## 1.1.6 Referentne elektrode

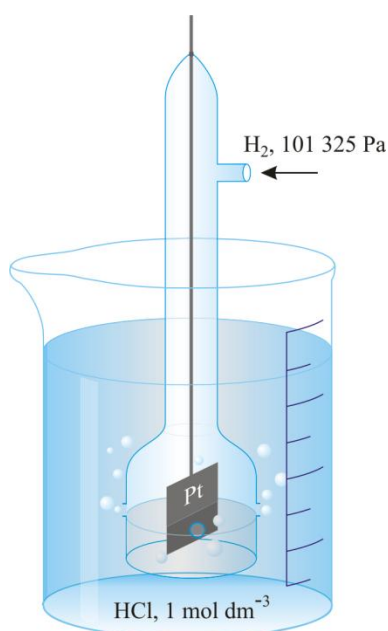
Potencijal referentne elektrode ne ovisi o koncentraciji otopljenih iona.

Najpoznatija referentna elektroda je standardna vodikova elektroda (SVE) a poznate su još i kalomelova elektroda te elektrode srebro/srebrov klorid.

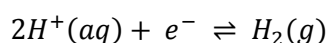
Karakteristike svake referentne elektrode trebale bi biti<sup>1</sup>:

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

### 1.1.6.1 Standardna vodikova elektroda

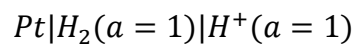


**Slika 11:** Prikaz standardne vodikove

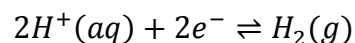


Po dogovoru, standardni redukcijski potencijal gore navedene reakcije jednak je 0.000V pri svim temperaturama<sup>1</sup>.

Standardna vodikova elektroda je definitivno najpoznatija referentna elektroda, no ono što je zanimljivo u vezi ovo elektrode je to da se ona malo kad upotrebljava kao referentna elektroda za svakodnevna potenciometrijska mjerenja jer nije osobito pogodna za rad, a i opasna je zbog mogućeg izazivanja požara<sup>2</sup>. Standardna vodikova elektroda sastoji se od platinske elektrode, uronjena u otopinu u kojoj je aktivitet vodikovih iona 1.00, kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101325Pa. Rad ovakve elektrode temelji se na redukciji  $H^+(aq)$  iona do plinovitog vodika tj.  $H_2(g)$ , na platinskoj elektrode, a reakcija glasi:



Elektroda reakcije u polučlanku je:



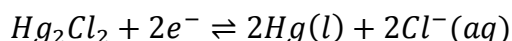
a potencijal se može prikazati

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2(g)}}{a_{H^+}^2}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_{H_2(g)}}{a_{H^+}^2}$$

### 1.1.6.2 Kalomelova elektroda

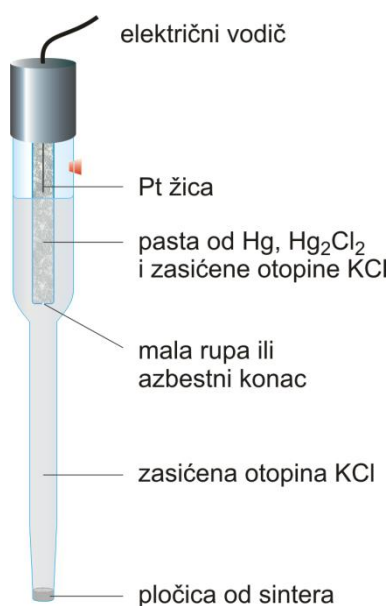
Kalomelova, kalomel je trivijalno ime za živin(I) klorid,  $Hg_2Cl_2$ , elektroda je najčešće korištena referentna elektroda u laboratoriju, jer ju je lako pripremiti tako da ima točno određen potencijal. Rad ovakve elektrode temelji se na redukciji  $Hg_2Cl_2$  do Hg u vodenoj otopini zasićenoj KCl, a reakcija glasi:



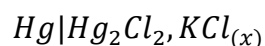
Potencijal kalomelove elektrode određen je koncentracijom  $Cl^-$  iona.

Zasićena kalomel elektroda (ZKE) ima standardni redukcijski potencijal 0.244V pri 25°C. ZKE sastoji se od dvije tube, unutarnje tube i vanjske tube. U unutrašnjoj cijevi nalazi se paste Hg,  $Hg_2Cl_2$  i zasićena otopina kalijeva klorida (KCl) u koju je uronjena platinska žica, dok je vanjska tuba ispunjena zasićenom otopinom KCl-a.

Ono što je prednost zasićene kalomel elektrode je u tome da koncentracija  $Cl^-$  iona te potencijal elektrode, ostaje isti, čak i ako zasićena otopina KCl djelomično ispari. Prva mana ovakve elektrode je u tome što je zasićena otopina KCl vrlo osjetljiva na promjenu temperature (pri povišenoj temperaturi koncentracija  $Cl^-$  iona povećava, a potencijal elektrode se smanjuje), a druga mana je nemogućnost korištenja ovakve elektrode pri temperaturama većim od 80°C<sup>1,11</sup>

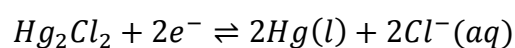


**Slika 12:** Prikaz kalomel elektrode



gdje je x koncentracija KCl u otopini.

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



a potencijal se može prikazati:

$$E_{ZKE} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg(l)}^2 * a_{Cl^-}^2}{a_{Hg_2Cl_2}}$$

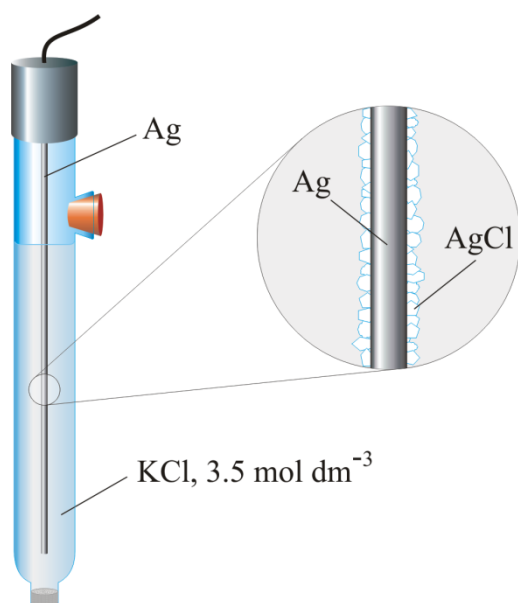
$$E_{ZKE} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}$$

### 1.1.6.3 Elektroda srebro/srebrov klorid

Rad ovakve elektrode temelji se na redukciji srebrova klorida ( $\text{AgCl}$ ) do srebra ( $\text{Ag}$ ). Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid, kao i kod kalomel elektrode, ovisi, odnosno određen je koncentracijom  $\text{Cl}^-$  iona. Potencijal ove elektrode, pri  $25^\circ\text{C}$ , iznosi  $0.199\text{V}$ .

Prednost elektrode srebro/srebrov klorid, nasuprot ostalim referentnim elektrodama (kalomel i standardna vodikova elektroda), je u tome što je relativno jednostavne izvedbe, neotrovnosti, niske cijene i ima veliku stabilnost. Uspoređujući konkretno elektrodu srebro/srebrov klorid i kalomel elektrodu, prednost ima elektroda srebro/srebrov klorid iz razloga što je takva elektroda upotrebljiva i pri višim temperaturama za razliku od kalomel elektrode koja se može upotrijebiti do  $80^\circ\text{C}$ .

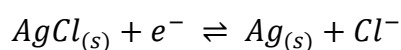
Tipična elektroda ovakvog tipa sastoji se od srebrenе žice, koja je prevučena tankim filmom  $\text{AgCl}$ . Žica je uronjena u otopinu kalijeva klorida (poznate koncentracije) i zasićenog srebrovim kloridom.<sup>1,11</sup> Posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode naziva se dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode, DJRE).



**Slika 13:** Prikaz elektrode srebro/srebrov klorid



Elektrodna reakcija u polučlanku je:



a potencijal se može prikazati

$$E = E^0 - 0.0592 \log \frac{a_{\text{Ag}} * a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

$$E = E^0 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$



## **2.EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1 OPREMA I REAGENSI

### Oprema korištena prilikom eksperimentalnog rada:

- Ionsko–selektivna sulfatna elektroda
- Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Excellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000)  $\mu\text{L}/(1 - 5)\text{ml}$
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, stakleni štapići

### Reagensi i otapala korišteni prilikom eksperimentalnog rada:

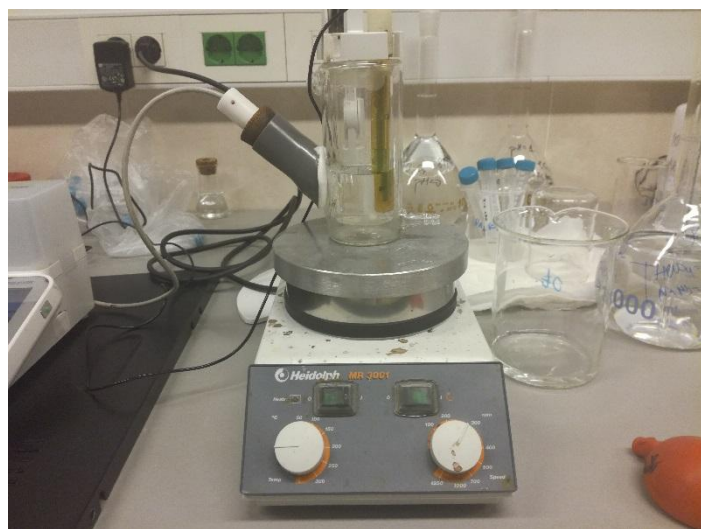
- $\text{BaSO}_4$  Kemika, Hrvatska
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Kemika, Hrvatska
- $\text{NaNO}_3$  Kemika, Hrvatska
- $\text{HClO}_4$  Kemika, Hrvatska
- PTFE (politetrafluoretilen)

## 2.2 Postupak rada

U ovom eksperimentalnom radu izvršeno je potenciometrijsko mjerenje sulfatnih iona pomoću triju ionsko – selektivnih membrana. Podatci o masi korištenih reagensa tijekom pripreve samim membrana, kao i oznake membrana dane su u tablici 1:

Oznaka membrane	m(BaSO <sub>4</sub> )/g	m(PTFE)/g	Oznaka nano	m(nano)/g
3-2	0.25020	0.25000	GS19a	0.00510
13-2	0.25010	0.25030	GS13a	0.00500
16-2	0.25020	0.25040	ZnO	0.00500

Ispitivanje membrana barijeva sulfata na teflonu s različitim nanočesticama vršeno je pri pH = 0 i pri pH = 1. Za pH = 0 koristili smo kao pufer 1 M HClO<sub>4</sub> dok za pH = 1 koristili smo 0.1M HClO<sub>4</sub>. Da bi se održala ionska jakost otopine, u otopini 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.9M NaNO<sub>3</sub> dodali smo 0.1M HClO<sub>4</sub> + 0.9M NaNO<sub>3</sub> (koja ujedno predstavlja i pufer otopine).

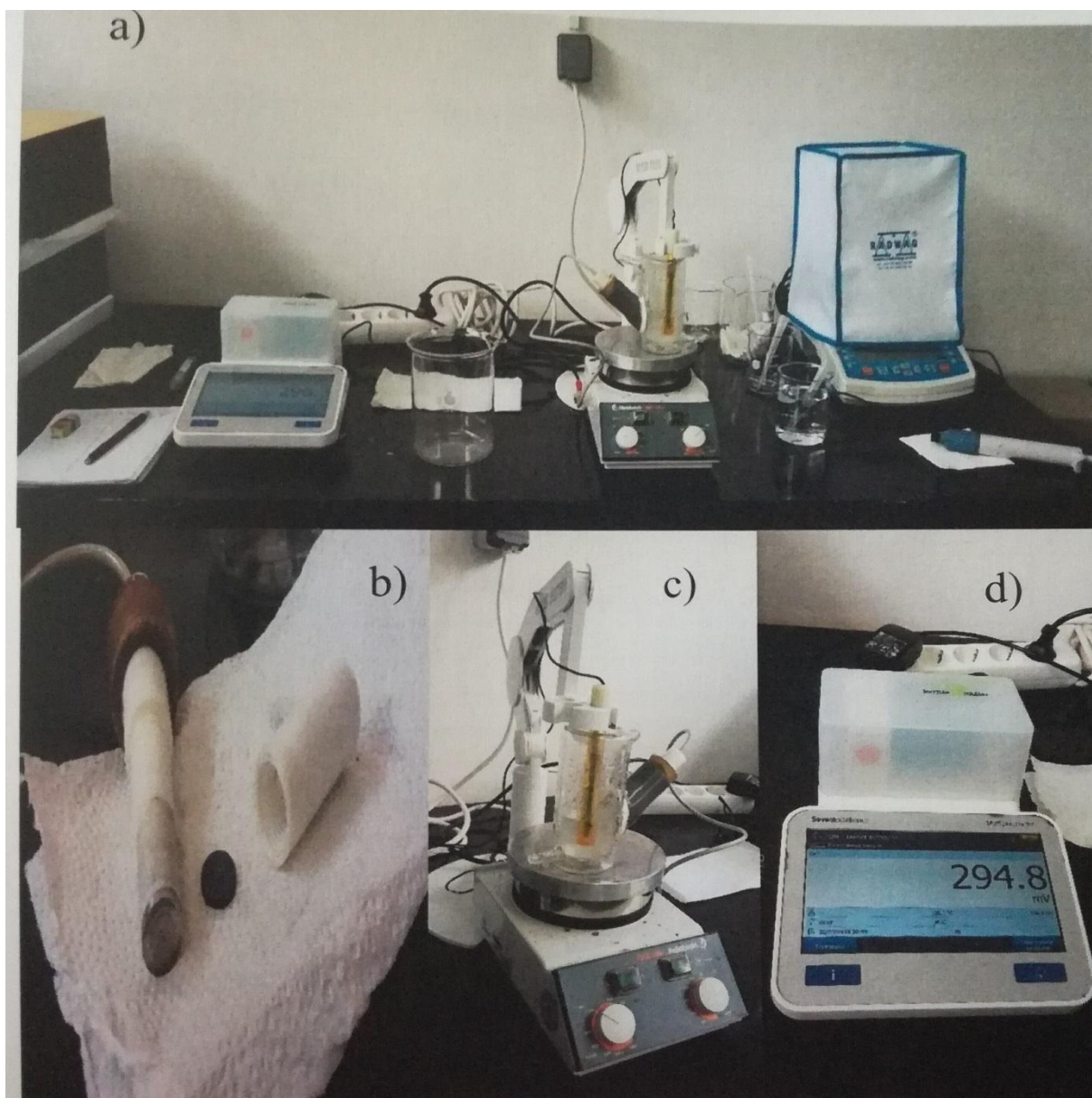


**Slika 14:** Uređaj tijekom eksperimentalnog rada

Mjerenje započinjemo s 0.1M otopinom sulfata (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) te metodom slijednog razrjeđivanja uzimamo svaki put po 25 ml otopine sulfata i dodajemo istu količinu pufera. Prije ovog postupka u otopinu sulfata se postavljaju dvije elektrode: referentna dvospojna elektroda te ionsko-selektivna elektroda s membranom od barijeva sulfata. Obje elektrode priključimo na potenciometar. Nakon navedenog

postavljanja opreme, u čašu gdje se nalazi otopina sulfata, stavljamo magnetnu miješalicu te pomoću uređaja za regulaciju temperature i brzine okretaja podešavamo brzinu okretaja a temperaturu ne diramo (dakle mjerenje se izvodilo pri normalnoj sobnoj temperaturi). Sva oprema je postavljena i reagensi dodani, te stoga počinjemo potenciometrijsko mjerenje gdje

se na potenciometru očitava razlika potencijala. Razliku potencijala svaki put bilježimo u tablicu te radimo graf ovisnosti razlike potencijala o  $pSO_4$ .



**Slika 15:** a) Aparatura za potenciometrijsko mjerenje, b) indikatorska elektroda sa membranom, c) referentna elektroda pridržavana dizalicom i uronjena u ćeliju sa magnetskom miješalicom, d) pHmetar koji prikazuje izmjereni elektrodni potencijal.<sup>8</sup>

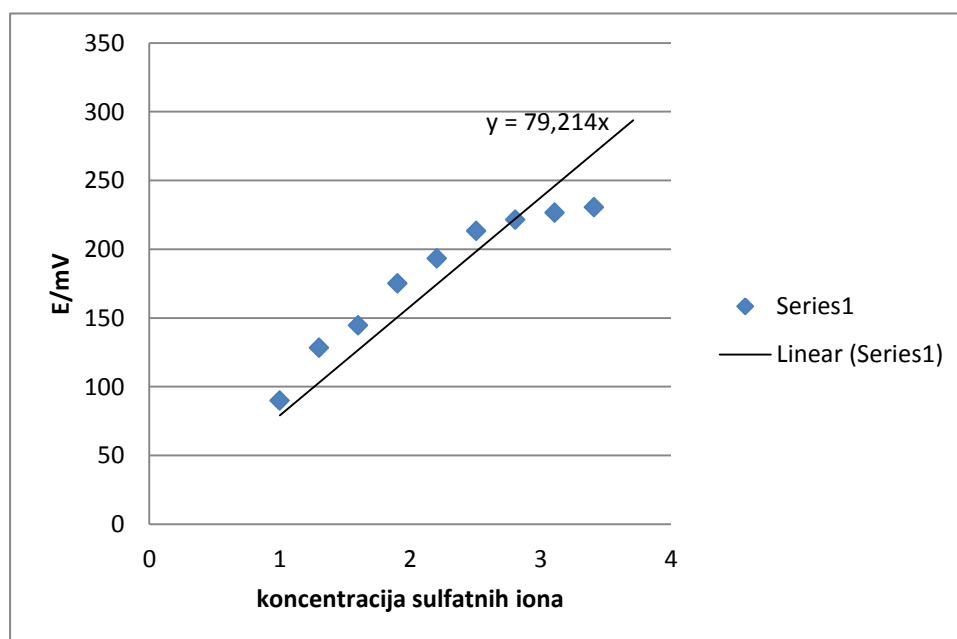
## 2.3 Rezultati

### 2.3.1 Prvo mjerenje: testiranje elektrode na odziv $\text{SO}_4^{2-}$ ione

#### a) Membrana 3-2

TABLICA 1: Promjene koncentracije, razlike potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH=0.

$[\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pSO}_4$	E/mV	t/s
0.1	1	89.9	7
0.05	1.30103	128.4	402
0.025	1.60206	144.6	225
0.0125	1.90309	175.1	206
0.00625	2.20412	193.2	13
0.00313	2.50515	213.3	110
0.00156	2.80618	221.6	10
0.00078	3.10721	226.7	22
0.00039	3.40824	240.6	33

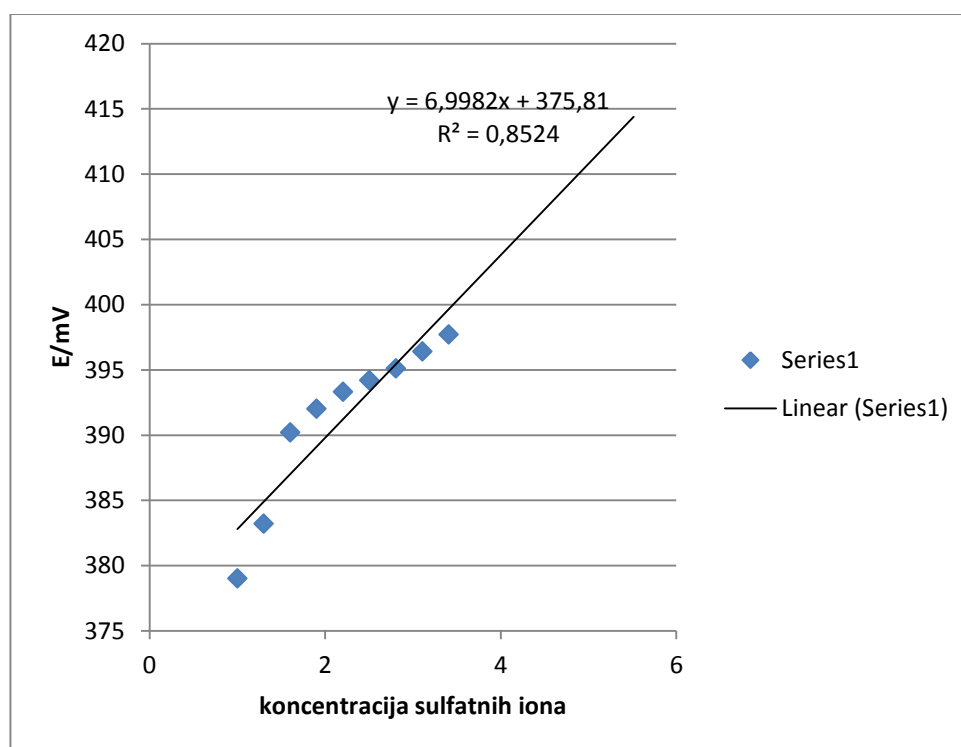


**Slika 16:** Ovisnost elektrodnog potencijala (membrane 3-2) o koncentraciji sulfatnih iona

b) Membrana 3-2

TABLICA 2: Promjene koncentracije, razlike potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH=1.

$[\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pSO}_4$	E/mV	t/s
0.1	1	379/383.2/384.5	403/96/22
0.05	1.30103	390.2	7
0.025	1.60206	392.0	20
0.0125	1.90309	393.3	48
0.00625	2.20412	394.2	13
0.00313	2.501515	395.1	27
0.00156	2.80618	396.4	13
0.00078	3.10721	397.7	29



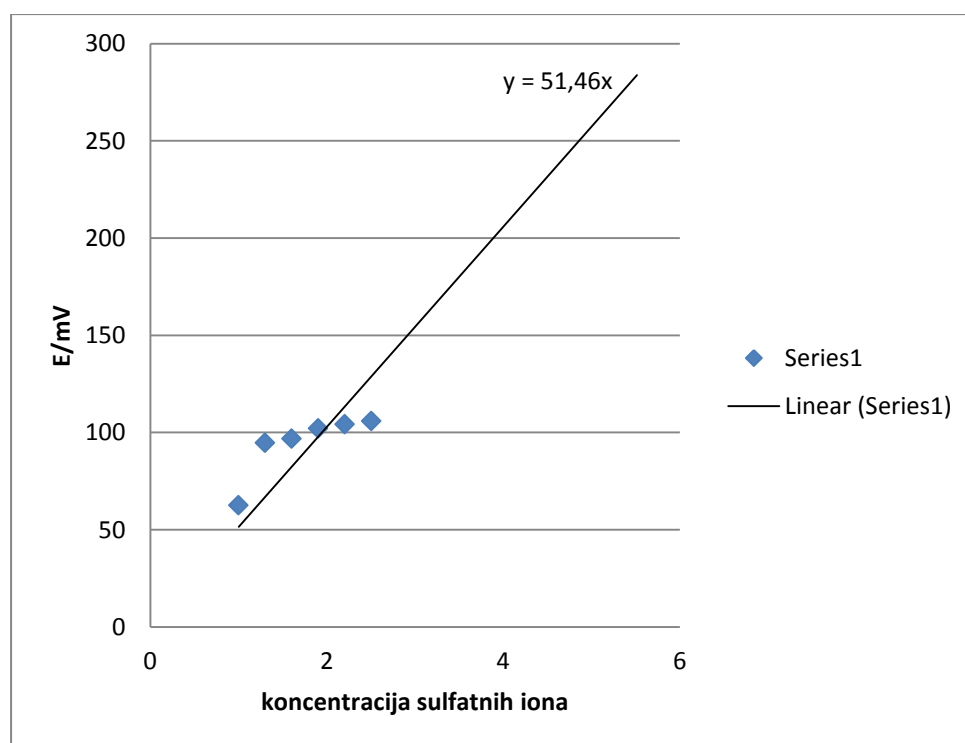
**Slika 17:** Ovisnost elektrodnog potencijala (membrane 3-2) o koncentraciji sulfatnih iona

2.3.2 Drugo mjerenje: testiranje elektrode na odziv  $\text{SO}_4^{2-}$  ione.

a) Membrana 13-2

TABLICA 1: Promjene koncentracije, razlike potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH=0.

$[\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pSO}_4$	E/mV	t/s
0.1	1	62.5	171
0.05	1.30103	94.7	197
0.025	1.60206	96.9	13
0.0125	1.90309	102.1	122
0.000625	2.20412	104.2	27
0.003125	2.50515	105.8	13

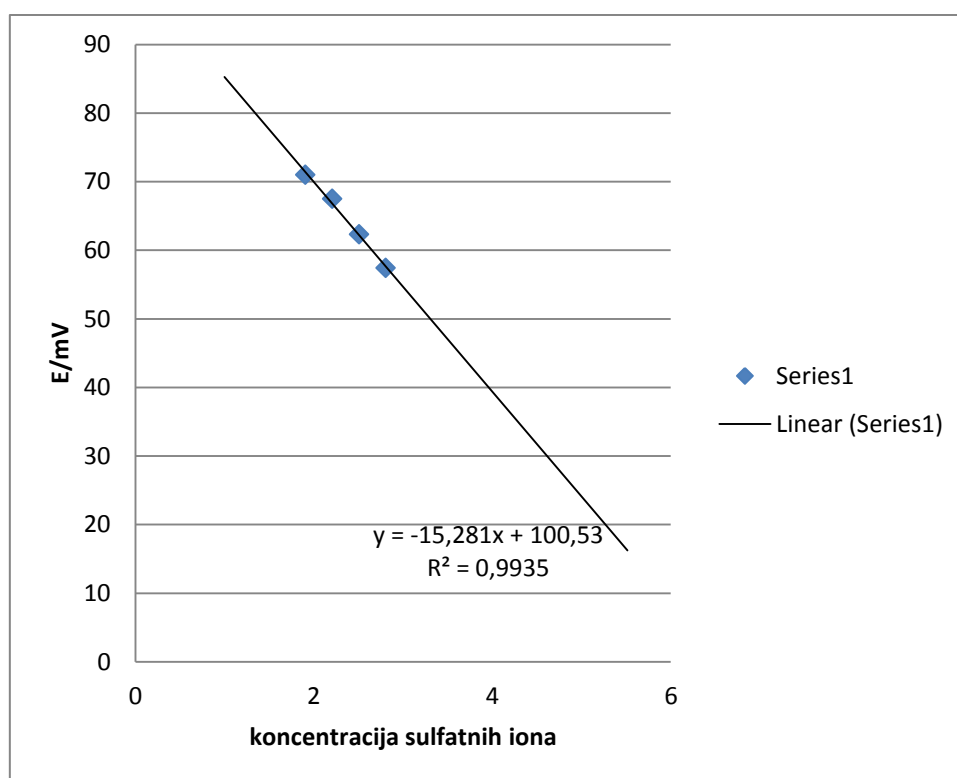


**Slika 18:** Ovisnost elektrodnog potencijala (membrane 13-2) o koncentraciji sulfatnih iona

b) Membrana 13-2

TABLICA 2: Promjene koncentracije, razlike potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH=1.

$[\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pSO}_4$	E/mV	t/s
0.1	1	66.9	7
0.05	1.30103	69	7
0.025	1.60206	71.3	13
0.0125	1.90309	71	13
0.00625	2.20412	67.5	38
0.003125	2.50515	62.3	195
0.001563	2.80618	57.4	7



**Slika 19:** Ovisnost elektrodnog potencijala (membrane 13-2) o koncentraciji sulfatnih iona

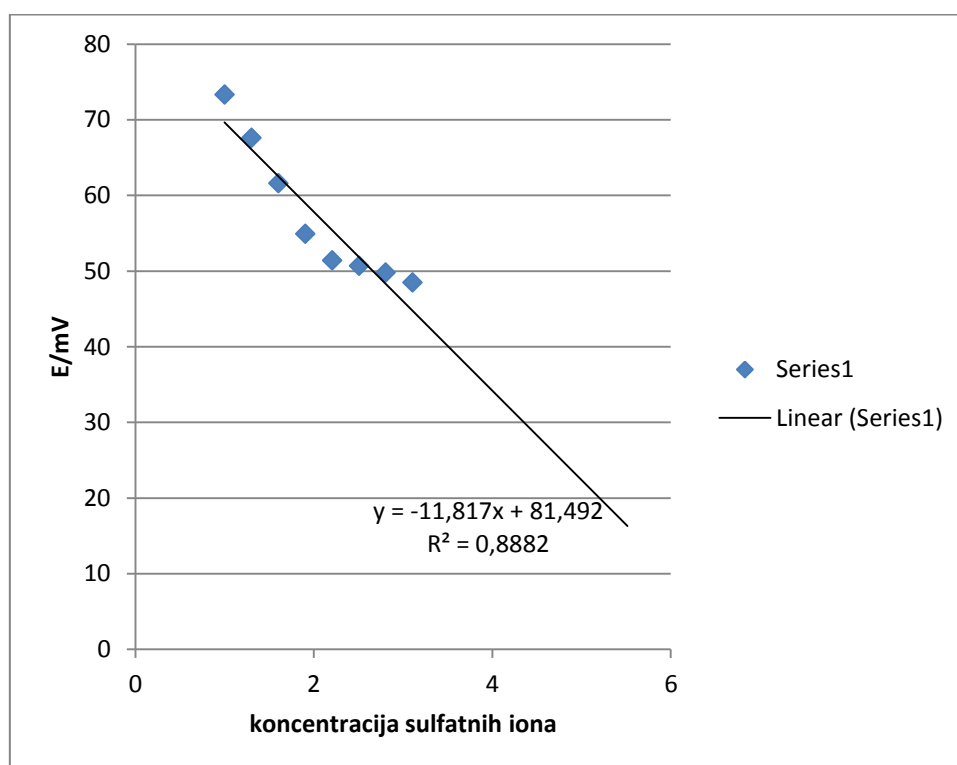


2.3.3 Treće mjerenje: testiranje elektrode na odziv  $\text{SO}_4^{2-}$  ione.

a) Membrana 16-2

TABLICA 1: Promjene koncentracije, razlike potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH=0.

$[\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pSO}_4$	E/mV	t/s
0.1	1	73.3	15
0.05	1.30103	67.6	332
0.025	1.60206	61.6	66
0.0125	1.90309	54.9	9
0.00625	2.20412	51.4	13
0.003125	2.50515	50.7	15
0.001563	2.80618	49.8	13
0.000781	3.10721	48.5	16

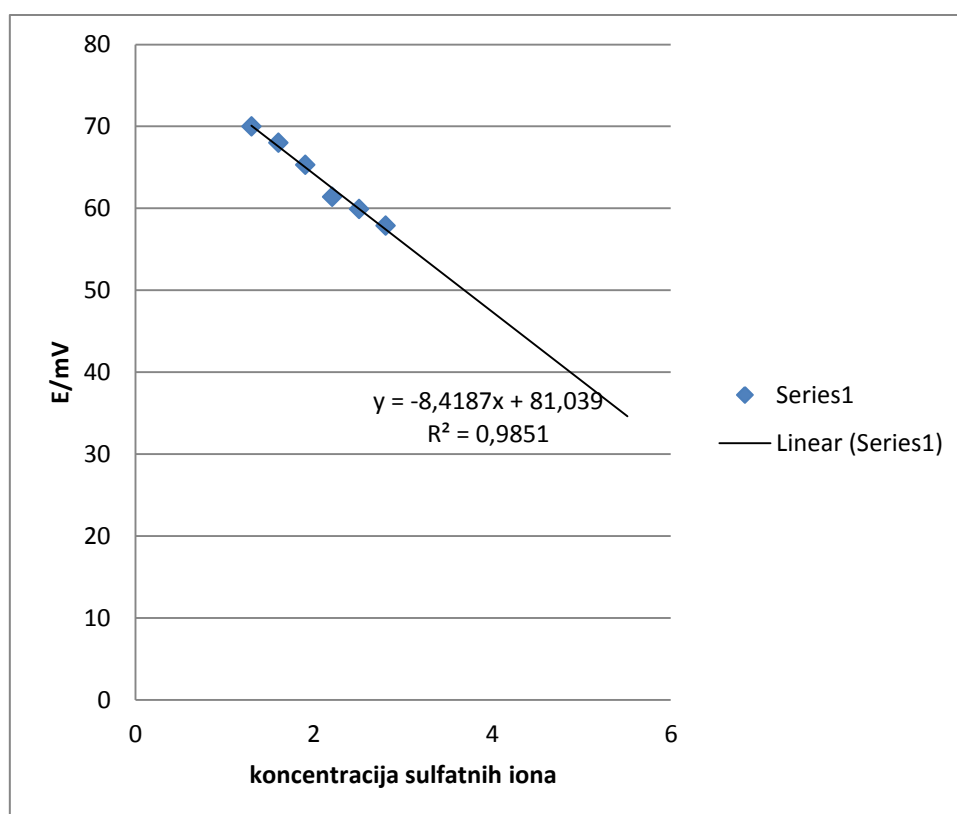


**Slika 20:** Ovisnost elektrodnog potencijala (membrane 16-2) o koncentraciji sulfatnih iona

b) Membrana 16-2

TABLICA 2: Promjene koncentracije, razlike potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH=1.

$[\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pSO}_4$	E/mV	t/s
0.1	1	68.6	7
0.05	1.30103	70	12
0.025	1.60206	68	13
0.0125	1.90309	65.3	13
0.00625	2.20412	61.4	13
0.003125	2.50515	59.9	13
0.001563	2.80618	57.9	13



**Slika 21:** Ovisnost elektrodnog potencijala (membrane 16-2) o koncentraciji sulfatnih iona

### **3. RASPRAVA**

### 3. Rasprava

Osnovni cilj svakog eksperimenta, bilo u kemijskom laboratoriju, bilo u nekom drugom znanstveno-istraživačkom pothvatu, jest dobiti vjerodostojne podatke eksperimentalnog rada tj. podatke vrlo velike točnosti. Naravno, nikada ne možemo dobiti podatke gotovo 100%-tne točnosti, ali svakako granicu pogreške trebamo svesti na minimum tako da se ona može „zanemariti“. Posebice velika preciznost zahtjeva se kod kemijsko-analitičkog laboratorija, jer svaka malo veća pogreška može dovesti do značajne opasnosti te štete. Primjerice, ukoliko laborant određuje koncentraciju neke štetne komponente u vodi (npr: olova) i ne obavi precizno mjerenje, rezultati mogu biti „prividno dobri“, međutim sa značajnom pogreškom što u konačnici ima kobne posljedice za osobu koja konzumira vodu, tj. za sve nas.

U ovom završnom radu ispitivan je odziv potenciometrijskih senzora koristeći sulfatno-selektivne elektrode (indikatorska elektroda na kojoj je postavljena sulfatno-selektivna membrana), gdje se mjerila razlika potencijala (u ovom slučaju ta razlika potencijala je naš odziv potenciometrijskog senzora) u odnosu na DJRE elektrodu (poseban oblik srebro/srebrov klorid referentne elektrode). Ispitivanja su vršena pri pH=0 i pH=1. Materijal od čega je membrana načinjena te udio pojedinih komponenti u membrani opisan je u poglavlju 2.2 Postupak rada.

Odziv potenciometrijskog senzora trebao bi biti takav da, kada uvrstimo dobivene rezultate u dijagram (gdje je na apscisi prikazana koncentracija sulfatnih iona a na ordinati razlika elektrodnog potencijala), dobiveni pravac trebao bih biti što je moguće linearniji (što bi u rezultiralo time da se odziv značajno mijenja sa promjenom koncentracije sulfatnih iona a to pak znači da je odziv potenciometrijskog senzora vrlo dobar). U najboljem slučaju nagib tog pravca trebao bih pratiti nagib pravca Nernstove jednadžbe. Uzevši  $R$ ,  $F$ ,  $z$ ,  $E^0$  i  $T$  (opća plinska konstanta, faradayeva konstanta, broj elektrona koji sudjeluju u kemijskoj reakciji, standardni elektrodni potencijal i termodinamičku temperaturu) kao konstantu lako se može dokazati da uvrštavanjem zadanih koncentracija iona, postiže se linearna ovisnost s izmjerenom razlikom potencijala, što onda ustvari predstavlja Nernstov linearni pravac.

Razlozi zbog kojeg membrane 13-2 i 16-2 nisu dobre za ispitivanje odziva potenciometrijskog senzora mogu biti svakojaki. Jedan od razloga može biti i taj da prah od kojeg je membrana

izrađena nije dobro homogeniziran, drugi razlog može i biti pH područje u kojem smo vršili ispitivanja (postoji mogućnost da bi odziv bio bolji ako promijenimo pH). Razlog možda leži i u količini i vrsti nanočestica koji su sastavni dio membrane.

Sa sigurnosti ne može se reći konkretno koji je razlog tako slabom odzivu potenciometrijskog senzora (koristeći membrane 16-2 i 13-2 (b)), no nekako najviše se nameće da je problem u pH vrijednosti. Za konkretan odgovor valjalo bi upotrijebiti i neke druge tehnike u analizi membrane, npr. spektroskopske metode.

## **4. ZAKLJUČAK**

### **3. Zaključak**

Na osnovu provedenog rada mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- a) Opisana potenciometrijska metoda ne prikazuje prihvatljiv odziv potenciometrijskog senzora za membrane 13-2 i 16-2, dok je za membranu 3-2 odziv prihvatljiv.

# **LITERATURA**



- 
1. [https://www.periodni.com/enig/potencijometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potencijometrijski_senzori.html) (19.08.2018)
  2. *D.Skoog, D.M. West, J.F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
  3. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak> (19.08.2018)
  4. *Peter Grundler*, Chemical sensors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
  5. *Jela Vukadin*, Primjena ionsko-selektivnih membrana na bazi BaSO<sub>4</sub>:Ag<sub>2</sub>S: PTFE = (2:1:2)(1:1:2) za određivanje barijevih i sulfatnih iona, Kemijsko tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, rujan 2016
  6. *Marco Morigi, Erika Scavetta, Mario Berrettoni, Marco Giorgetti, Domenica Tonelli*, Sulfate-selective electrodes based on hydrotalcites, *Analytica Chimica Acta*, 439 (2001) 265-272
  7. *Richard A. Durst*, Ion-selective electrodes, National Bureau of Standards Gaithersburg Maryland, siječanj 1969
  8. *Ana Kelavić*, Priprema membrana Ag<sub>2</sub>S: AgCl: PTFE = 1: 1: 2 s komponentama Ag ili Cu i potencijometrijsko određivanje pri pH=7, Kemijsko tehnološki fakultet Split, Split, rujan 2016
  9. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih vličina i elektroanalitičke metode, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
  10. *Adriana M.Peres Mercedesde Moraes Leonardo Pezza Helena R.Pezza Cristo B.Melios*, An electrode of the Second Kind for benzoate determination in medicinal syrups, *Microchemical Journal*, Pages 184-196, october 1998
  11. *D. Harvey*, *Modern analytical chemistry*, London, 2000.
  12. *Farhang Mizani, Fatemeh Rajabi*, Potentiometric sensor for determination of sulfate ions based on 2-Amino-6-(tbutyl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidine(dichloro)palladium(II), *Analytical and bioanalytical electrochemistry*, vol6. 206-218, 2014.
  13. *S.V. Lomako, R.I. Astapovich, O.V. Nozdrin-Plotnitskaya, T.E. Pavlova, Shi Lei, V.A. Nazarov, E.B. Okaev, E.M. Rakhman'ko, V.V. Egorov*, Sulfate-selective electrode and its application for sulfate determination in aqueous solutions, *Analytica Chimica Acta* 562, 216-222, 2006.