

# Primjena potenciometrijske i refraktometrijske metode pri mjerenju koncentracije boraksa u šaržnom kristalizatoru s hlađenjem

---

Udovičić, Antonella

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:636184>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

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



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

**PRIMJENA POTENCIOMETRIJSKE I REFRAKTOMETRIJSKE  
METODE PRI MJERENJU KONCENTRACIJE BORAKSA U ŠARŽNOM  
KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONELLA UDOVIČIĆ**

**Matični broj: 1146**

**Split, rujan 2019.**

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

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**PRIMJENA POTENCIOMETRIJSKE I REFRAKTOMETRIJSKE**  
**METODE PRI MJERENJU KONCENTRACIJE BORAKSA U**  
**ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONELLA UDOVIČIĆ**

**Matični broj: 1146**

**Split, rujan 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**CHEMICAL ENGINEERING**

**APPLICATION OF POTENTIOMETRIC AND  
REFRACTOMETRIC METHODS FOR BORAX  
CONCENTRATION MEASUREMENT IN A BATCH COOLING  
CRYSTALLIZER.**

**BACHELOR THESIS**

**ANTONELLA UDOVIČIĆ**

**Parent number: 1146**

**Split, September 2019**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet  
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 23. 11. 2018.

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Marija Čosić

**Pomoć pri izradi:** Dr. sc. Antonija Čelan, poslijedoktorand

### PRIMJENA POTENCIOMETRIJSKE I REFRAKTOMETRIJSKE METODE PRI MJERENJU KONCENTRACIJE BORAKSA U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S HLAĐENJEM

Antonella Udovičić, 1146

#### Sažetak:

U ovom radu izvršena je usporedba koncentracija boraksa izmjerenih potenciometrijskom i refraktometrijskom metodom tijekom provedbe šaržne kristalizacije ove soli postupkom hlađenja. Potenciometrijska i refraktometrijska metoda ne prikazuju izravno koncentraciju otopine nego je za njihovu upotrebu potrebno prethodno izraditi baždarne krivulje. Kod potenciometrijskog mjerenja baždarna krivulja predstavlja odnos potencijala ion-selektivne elektrode i logaritma koncentracije analizirane tvari, dok kod refraktometrijskog mjerenja ona predstavlja odnos refraktivnog indeksa i koncentracije tvari. U oba slučaja baždarne krivulje se konstruiraju pri konstantnoj temperaturi. S obzirom da će se obje metode primjenjivati tijekom kristalizacije uz kontrolirano hlađenje tako se i baždarenje prilagodilo uvjetima provedbe kristalizacijskog procesa. U šest otopina boraksa poznatih koncentracija ( $c = 0,05-0,187 \text{ mol dm}^{-3}$ ) istodobno se provodilo mjerenje potencijala i refraktivnog indeksa pri brzini hlađenja otopine od  $6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ . Da bi se osigurala ujednačena brzina prijenosa topline u ispitivanom sustavu, prilikom baždarenja, brzina vrtnje miješala ( $N = 300 \text{ o. min}^{-1}$ ) kao i volumen matične otopine ( $V = 2,66 \text{ dm}^3$ ) održavani su konstantnim. Iz izmjerenog potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode te refraktivnog indeksa izrađene su baždarne krivulje i to za svaku cjelobrojnu vrijednost temperature u ispitivanom temperaturnom području od  $30$  do  $10^{\circ}\text{C}$ . Potom je izvršena šaržna kristalizacija boraksa tjedan dana i četiri tjedana nakon baždarenja, određene su koncentracije otopine objema metodama i uspoređene s rezultatima volumetrijske metode.

**Ključne riječi:** potenciometrija, refraktometrija, šaržni kristalizator s hlađenjem, boraks

**Rad sadrži:** 52 stranice, 37 slika, 6 tablica, 1 prilog, 14 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić, predsjednik povjerenstva
2. Doc. dr. sc. Ante Prkić, član
3. Izv. prof. dr. sc. Marija Čosić, član, mentor

#### Datum obrane:

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Chemistry and Technology session no. 19 of November 23, 2018

**Mentor:** Marija Ćosić, PhD, associate prof.

**Technical assistance:** Antonija Čelan, PhD postdoctoral researcher

### APPLICATION OF POTENTIOMETRIC AND REFRACTOMETRIC METHODS FOR CONCENTRATION MEASUREMENT OF BORAX IN A BATCH COOLING CRYSTALLIZER.

Antonella Udovičić, 1146

#### Abstract:

In this work, a comparison of borax concentrations measured by potentiometric and refractometric methods during the batch cooling crystallization of this salt was made. The potentiometric and refractometric methods do not directly show the concentration of the solution, but the calibration curves need to be constructed for their use. In potentiometric measurements, the calibration curve represents the relationship between ion-selective electrode potential and the logarithm of the concentration of the analyte, while in the refractometric measurement it represents the relationship of the refractive index and the concentration of the substance. In both cases the calibration curves need to be constructed at a constant temperature. Since both methods will be applied during batch cooling crystallization, calibration has also been performed under the conditions of the crystallization. In six borax solutions of known concentrations ( $c = 0.05\text{-}0.187 \text{ mol dm}^{-3}$ ), cooled by rate of  $6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ , the potential and the refractive index were simultaneously measured. In order to ensure a uniform heat transfer rate in the system, during calibration, the impeller speed ( $N = 300 \text{ rpm}$ ) as the volume of the solutions ( $V = 2.66 \text{ dm}^3$ ) were kept constant. From the measured potential of the sodium ion-selective electrode and the refractive index, calibration curves were constructed for each integer value of the temperature in the tested temperature range from 30 to 10  $^{\circ}\text{C}$ . Batch crystallization of borax was then carried out one week and four weeks after calibration, the mother liquor concentrations were determined by both methods and compared with the results of the volumetric method. It was found that the refractometric method, immediately after calibration, shows a much larger deviation of the results than the potentiometric method compared to the volumetric one. However, within a few weeks after calibration, the deviations of the results obtained by refractometry remained unchanged, whereas due to the large deviation of results, the sodium ion-selective electrode had to be calibrated again.

**Keywords:** potentiometry, refractometry, batch cooling crystallizer, borax

**Thesis contains:** 52 pages, 37 figures, 6 tables, 1 supplement, 14 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

- |                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| 1. Nenad Kuzmanić, PhD, Full prof.    | chair person |
| 2. Ante Prkić, PhD, Assistant prof.   | member       |
| 3. Marija Ćosić, PhD, Associate prof. | supervisor   |

**Defence date:** September \_\_\_\_ 2019

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Čosić, u razdoblju od ožujka do lipnja 2019. godine*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić na izdvojenom vremenu i trudu pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada kao i na stručnim savjetima prilikom pisanja Završnog rada. Zahvaljujem se također dr. sc. Antoniji Čelan te Sunčici Mileti, dipl. ing. na pomoći pri provedbi eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Ovaj rad posvećujem svojoj obitelji i prijateljima koji su uvijek bili uz mene i pružali mi veliku podršku tijekom studiranja.*



## ZADATAK

1. Izvršiti testiranje polimerne natrijeve ion-selektivne elektrode u kombinaciji s referentnom Ag/AgCl elektrodom te definirati mjerno područje ion-selektivne elektrode.
2. Izvršiti baždarenje ion-selektivne elektrode za primjenu u procesu šaržne kristalizacije dinatrijevog tetraborat dekahidrata (boraksa) postupkom kontroliranog hlađenja. U tu svrhu izmjeriti potencijal natrijeve ion-selektivne elektrode pri brzini hlađenja otopine od 6°C/h u otopinama boraksa poznatih koncentracija (od 0,187-0,05 mol/L).
3. Istodobno, tijekom kontinuiranog hlađenja otopina boraksa zadanih koncentracija, izvršiti mjerenja indeksa loma pri različitim temperaturama otopine.
4. Izraditi baždarne krivulje natrijeve ion-selektivne elektrode, odnosno prikazati ovisnost potencijala elektrode o logaritmu koncentracije natrijevih iona za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura otopina u području od 10 do 30 °C.
5. Izraditi baždarne krivulje, tj. dijagrame ovisnosti indeksa loma o koncentraciji boraksa, za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura otopine u području od 10 do 30 °C.
6. Kontinuirano pratiti promjenu koncentracije boraksa tijekom procesa šaržne kristalizacije hlađenjem otopine ove soli zasićene pri 30 °C.
7. U svrhu provjere potenciometrijske i refraktometrijske metode odrediti koncentracije matične otopine, uzorkovane tijekom procesa kristalizacije, volumetrijskom metodom. Usporediti rezultate analize dobivene primijenjenim metodama.

## SAŽETAK

U ovom radu izvršena je usporedba koncentracija boraksa izmjerenih potenciometrijskom i refraktometrijskom metodom tijekom provedbe šaržne kristalizacije ove soli postupkom hlađenja. Potenciometrijska i refraktometrijska metoda ne prikazuju izravno koncentraciju otopine nego je za njihovu upotrebu potrebno prethodno izraditi baždarne krivulje. Kod potenciometrijskog mjerenja baždarna krivulja predstavlja odnos potencijala ion-selektivne elektrode i logaritma koncentracije analizirane tvari, dok kod refraktometrijskog mjerenja ona predstavlja odnos refraktivnog indeksa i koncentracije tvari. U oba slučaja baždarne krivulje se konstruiraju pri konstantnoj temperaturi. S obzirom da će se obje metode primjenjivati tijekom kristalizacije uz kontrolirano hlađenje, tako se i baždarenje prilagodilo uvjetima provedbe kristalizacijskog procesa. U šest otopina boraksa poznatih koncentracija ( $c = 0,05-0,187 \text{ mol dm}^{-3}$ ) istodobno se provodilo mjerenje potencijala i refraktivnog indeksa pri brzini hlađenja otopine od  $6 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ . Da bi se osigurala ujednačena brzina prijenosa topline u ispitivanom sustavu, prilikom baždarenja, brzina vrtnje miješala ( $N = 300 \text{ o. min}^{-1}$ ) kao i volumen matične otopine ( $V = 2,66 \text{ dm}^3$ ) održavani su konstantnim.

Iz izmjerenog potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode te refraktivnog indeksa izrađene su baždarne krivulje i to za svaku cjelobrojnu vrijednost temperature u ispitivanom temperaturnom području od 30 do 10  $^\circ\text{C}$ . Potom je izvršena šaržna kristalizacija boraksa tjedan dana i četiri tjedana nakon baždarenja, određene su koncentracije otopine obadvjema metodama i uspoređene s rezultatima volumetrijske metode.

Utvrđeno je da refraktometrijska metoda neposredno nakon baždarenja pokazuje dosta veće odstupanje rezultata od potenciometrijske metode u odnosu na volumetrijsku. Međutim, nekoliko tjedana nakon baždarenja odstupanja rezultata određenih refraktometrijski su ostala nepromijenjena dok je natrijevu ion-selektivnu elektrodu zbog velikog odstupanja rezultata bilo nužno ponovno baždariti.

## SUMMARY

In this work, a comparison of borax concentrations measured by potentiometric and refractometric methods during the batch cooling crystallization of this salt was made. The potentiometric and refractometric methods do not directly show the concentration of the solution, but the calibration curves need to be constructed for their use. In potentiometric measurements, the calibration curve represents the relationship between ion-selective electrode potential and the logarithm of the concentration of the analyte, while in the refractometric measurement it represents the relationship of the refractive index and the concentration of the substance. In both cases the calibration curves need to be constructed at a constant temperature. Since both methods will be applied during batch cooling crystallization, calibration has also been performed under the conditions of the crystallization. In six borax solutions of known concentrations ( $c = 0.05\text{--}0.187 \text{ mol dm}^{-3}$ ), cooled by rate of  $6 \text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ , the potential and the refractive index were simultaneously measured. In order to ensure a uniform heat transfer rate in the system, during calibration, the impeller speed ( $N = 300 \text{ rpm}$ ) as the volume of the solutions ( $V = 2.66 \text{ dm}^3$ ) were kept constant. From the measured potential of the sodium ion-selective electrode and the refractive index, calibration curves were constructed for each integer value of the temperature in the tested temperature range from 30 to 10  $^{\circ}\text{C}$ . Batch crystallization of borax was then carried out one week and four weeks after calibration, the mother liquor concentrations were determined by both methods and compared with the results of the volumetric method.

It was found that the refractometric method, immediately after calibration, shows a much larger deviation of the results than the potentiometric method compared to the volumetric one. However, within a few weeks after calibration, the deviations of the results obtained by refractometry remained unchanged, whereas due to the large deviation of results, the sodium ion-selective electrode had to be calibrated again.

# SADRŽAJ

1.	OPĆI DIO .....	1
1.1.	BORAKS .....	1
1.2.	KRISTALIZACIJA.....	3
1.2.1.	Nukleacija .....	4
1.2.2.	Rast kristala.....	5
1.2.3.	Sekundarni procesi .....	7
1.3.	POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE OTOPINE.....	7
1.4.	REFRAKTOMETRIJA.....	10
1.4.1.	ABBE-ov refraktometar .....	11
1.4.2.	Snellov zakon .....	12
1.4.3.	Utjecaj temperature na refraktometrijsko mjerenje.....	13
2.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
2.1.	Opis aparature za provedbu eksperimenta .....	14
2.2.	Provedba eksperimenta .....	17
2.2.1.	Testiranje natrijeve ion – selektivne elektrode.....	17
2.2.2.	Baždarenje refraktometra .....	18
2.2.3.	Priprema otopina dinatrijevog tetraborat dekahidrata u svrhu provedbe baždarenja .....	18
2.2.4.	Mjerenje indeksa loma .....	19
2.2.5.	Volumetrijsko određivanje količine boraksa u otopini .....	20
2.3.	Rezultati rada .....	21
2.3.1.	Testiranje ispravnosti natrijeve ion-selektivne elektrode.....	21
2.3.2.	Promjena potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode u otopinama poznatih koncentracija .....	22
2.3.3.	Izrada baždarnih dijagrama i baždarnih jednadžbi za ion-selektivnu elektrodu .	23
2.3.4.	Promjena refraktivnog indeksa u otopinama poznatih koncentracija.....	30
2.3.5.	Izrada baždarnih dijagrama za refraktometrijsku metodu.....	31
2.3.6.	Kontinuirano mjerenje potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode te određivanje koncentracije tijekom provedbe šaržne kristalizacije.....	38
2.3.7.	Provjera točnosti primijenjene potenciometrijske metode .....	40
2.3.8.	Kontinuirano mjerenje indeksa loma te određivanje koncentracije boraksa tijekom provedbe šaržne kristalizacije .....	41
2.3.9.	Provjera točnosti primijenjene refraktometrijske metode .....	43
3.	RASPRAVA .....	44
4.	ZAKLJUČAK .....	50

5.	LITERATURA.....	51
6.	SIMBOLI.....	52

**UVOD**

Dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), komercijalnog naziva boraks, je hidratizirana kompleksna sol bora. Ova sol je jedna od važnijih spojeva bora, jer se u velikim količinama u procesnom inženjerstvu koristi pri u proizvodnji najrazličitijih proizvoda. Koristi se kao dodatak pri proizvodnji deterdženata, fungicida, insekticida, herbicidima i dezinfekcijskih sredstava, dok se u industrijskoj procesima se često koristi kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova kod zaštite metala od korozije itd<sup>1</sup>. Primjena boraksa u različitim granama zahtijeva kristale različitih karakteristika, a svojstva takvih kristala postižu se već pri proizvodnji boraksa. Naime, boraks se dobiva prekrizacijom rude tinkala. Krizacija je tehnološka operacija koja započinje nukleacijom, koju slijedi rast kristala<sup>2</sup>. Svojstva konačnog produkta, tj. veličina kristala, raspodjela veličina i količina iskristaliziranog produkta ovise o uvjetima krizacije, odnosno kinetici nukleacije i rasta kristala. Kako bi se krizacija vodila u smjeru dobivanja produkta željenih karakteristika potrebno je pouzdano mjerenje promjene koncentracije, odnosno prezasićenosti matične otopine pri provedbi procesa. Iz navedenog je jasno da je prilikom provedbe krizacije od iznimne važnosti odabrati one analitičke metode za određivanja koncentracije matične otopine koje će pružati što pouzdanija mjerenja.

U ovom radu sagledana je mogućnost primjene potenciometrijske i refraktometrijske metode za određivanje koncentracije boraksa tijekom procesa njegove šaržne krizacije postupkom hlađenja. Potenciometrijska metoda mjeri razliku potencijala između ion-selektivne i referentne elektrode uronjene u elektrokemijsku ćeliju, tj. uzorak s elektrolitom. S druge strane refraktometrijskom metodom se određuje indeks loma svjetlosti u otopinama. Za obje metode bilo je potrebno izraditi baždarne krivulje pri konstantnoj temperaturi. U ovom radu istodobno su baždarene natrijeva ion-selektivna elektroda te refraktometar u uvjetima promjenjive temperature, te su dobivene baždarne krivulje za obje navedene metode za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura u ispitivanom području. Potom su obje metode istodobno korištene za mjerenje koncentracije boraksa tijekom njegove šaržne prekrizacije. Rezultati mjerenja uspoređeni su rezultatima volumetrijske analize kao i međusobno. Utvrđeno je da su obje metode primjenjive za mjerenje koncentracije boraksa u ispitivanom sustavu, te su utvrđene njihove prednosti i nedostaci.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. BORAKS

Bor se kao element u tragovima nalazi u vodi, tlu, biljkama, životinjama kao i u hrani. U prirodi bor reagira stvarajući bornu kiselinu i anorganske soli zvane borati. Ogromni depoziti su se tijekom godina taložili te tako "zarobili" visoke koncentracije borata u nepropusnim slojevima tla. Također, boraks se može sintetizirati iz drugih spojeva bora.<sup>3</sup>

Naziv boraks se često koristi za mnoge usko povezane minerale ili tvari koje se razlikuju samo u sadržaju vode u kristalnoj rešetci, pa tako postoje:

1. anhidrid boraksa ili dinatrijev tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ),
2. boraks pentahidrat ili dinatrijev tetraborat pentahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),
3. boraks dekahidrat ili dinatrijev tetraborat dekahidrat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

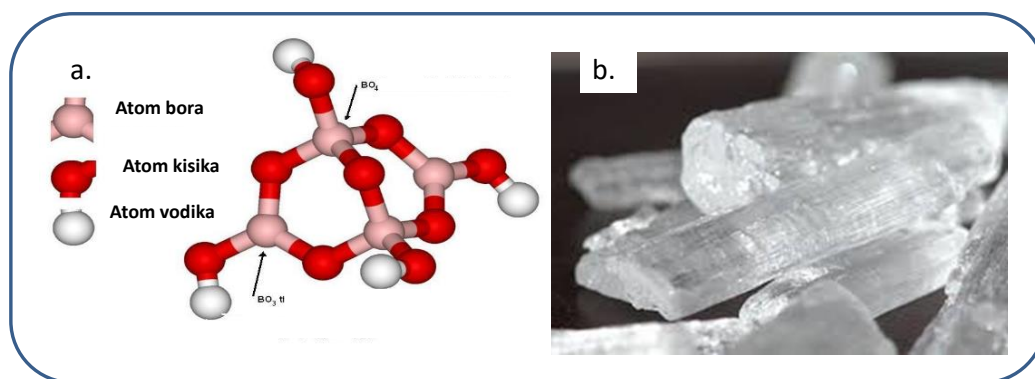
Boraks se općenito opisuje kao  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Međutim, točnije je koristiti oblik  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  jer boraks sadrži  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  ion. U takvoj strukturi se nalazi dva  $\text{BO}_4$  tetraedra i dva  $\text{BO}_3$  trokuta.

Prirodno je bezbojan, bijele ili svijetlo sive boje, a kad se zapali gori intenzivnim narančastim plamenom.<sup>3,4</sup> Fizikalne karakteristike boraksa navedene su u *tablici 1*.

**Tablica 1.** Fizikalne karakteristike boraksa<sup>5</sup>

<i>Oblik</i>	<i>Kristalni sustav</i>	<i>Boja</i>	<i>Talište/ vrelište</i>	<i>Gustoća</i>	<i>Topljivost u vodi pri 20°C</i>
Kristaličan	Monoklinski	Proziran do bijel	75°C/ 320°C	1,73 g/cm <sup>3</sup>	5,1 g/100 ml





**Slika 1. a.** Struktura aniona  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$  u boraksu<sup>4</sup>; **b.** kristali boraksa<sup>5</sup>

Bor u obliku borata se koristio još od davnih vremena, a jedne od prvih upotreba boraksa su bile kao blagi antiseptik i sredstvo za čišćenje zbog svoje sposobnosti mekšanja vode. Svjetska proizvodnja boraksa je od 19. stoljeća porasla s oko 10 000 tona godišnje na današnjih preko 4.5 milijuna tona godišnje.

Boraks se može lako prevesti u bornu kiselinu i ostale borate koji su široko primjenjivi. Ako se ostavi izložen na zraku, sadržaj vode mu opada i pretvara se u kruti bijeli mineral zvan tinkalkonit ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ). Danas, boraks ima široku primjenu u proizvodnji proizvoda namijenjenih kako domaćinstvima tako i industrijskoj proizvodnji. Neizostavan je dio moderne industrije. Zbog svog sastava i strukture koristi se kao dodatak deterdžentima, fungicidima, insekticidima, herbicidima, dezinfekcijskim sredstvima, dok se u industrijskoj proizvodnji koristi kao pufer, disperzno sredstvo za kontrolu viskoznosti, kao elektrolit pri formiranju oksidnih filmova kod zaštite metala od korozije itd. Posebno veliku ulogu boraks ima u staklarskoj industriji. Naime, borati modificiraju strukturu stakla čineći ga kemijski i termički otpornijim. Ta njegova svojstva koriste se i u proizvodnji ultra tankih LCD ekrana, vatrostalnog stakla i staklene vune. Zbog svoje kompaktnosti i čvrstoće pogodan je također za proizvodnju imitacija dragog kamenja.<sup>6</sup>

Boraks se danas dobiva postupkom šaržne kristalizacije rude tinkala ili u vakuum kristalizacijom iz rude kernita. SAD su danas najveći proizvođač borata, jer posjeduju velika prirodna nalazišta (Trona, Boron, Dolina smrti).<sup>4</sup>

## 1.2. KRISTALIZACIJA

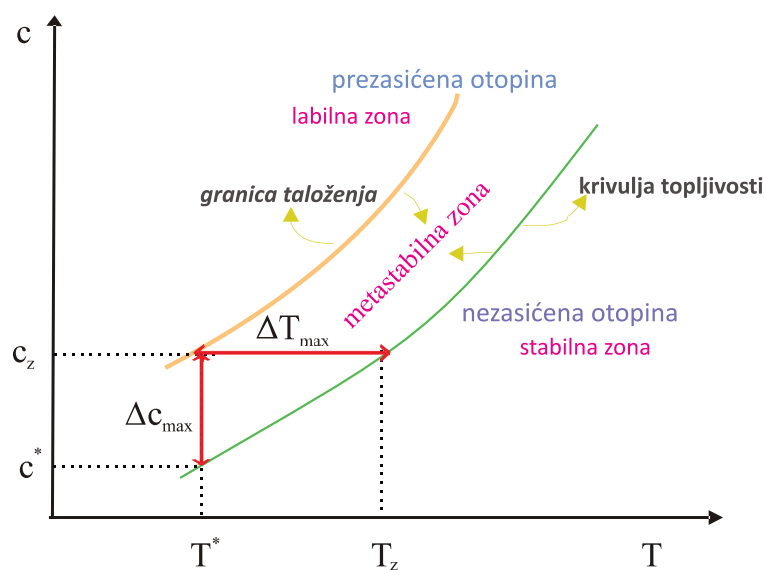
Kristalizacija je jedan od osnovnih separacijskih procesa kemijskog inženjerstva koji se primjenjuje u svrhu izdvajanja čvrste tvari u obliku kristala iz kapljevite, plinovite ili čvrste otopine. Proces izdvajanja čvrste tvari ovisi o potencijalu čvrste faze koji mora biti manji od kemijskog potencijala iste tvari u otopljenom obliku. Kada su potencijali određene tvari u čvrstom i otopljenom obliku jednaki tada je otopina zasićena. No, da bi proces kristalizacije započeo, potrebno je otopinu dovesti u stanje prezasićenosti, jer je upravo prezasićenost otopine pokretačka sila kristalizacije. Obzirom na način postizanja prezasićenosti razlikuje se nekoliko vrsta kristalizacija<sup>7</sup>:

1. kristalizacija hlađenjem matične otopine,
2. kristalizacija isparavanjem otapala,
3. kristalizacija miješanjem otopine s drugim otapalom u kojem je kristalizirajuća tvar manje topljiva,
4. kristalizacija izoljavanjem (dodtkom tvari koja sadrži isti ion kao i tvar koja kristalizira),
5. kristalizacija precipitacijom (kristalizacija uz kemijsku reakciju),
6. kristalizacija iz talina.

Kristalizacija se provodi u uređajima koji se nazivaju kristalizatori. Jedna od najvećih prednosti ovog postupka u usporedbi s drugim separacijskim postupcima je ta što je kristalizacijom moguće proizvesti proizvod visoke čistoće s jako malim utroškom energije. Često se cijeli proces odvija u jednom koraku, rezultirajući proizvodom ne samo visoke čistoće nego i željenog izgleda i svojstava. Također kristalizacija se može provoditi pri relativno visokim ili niskim temperaturama u rasponu masa od nekoliko kilograma pa do tisuće tona po danu. Upravo zbog navedenog podaci dobiveni u laboratorijskom kristalizatoru pomažu pri izboru kristalizatora za industrijsku primjenu. Laboratorijski šaržni kristalizator se može primijeniti za razvoj kinetičkih modela i za sagledavanje utjecaj procesnih parametara na kinetiku kristalizacije.

### 1.2.1. Nukleacija

U prezasićenoj otopini se molekule i/ili ioni neprestano međusobno sudaraju. Pri tome nastaju nakupine molekula ili tzv. klasteri. Nastali klaster može biti stabilan i nestabilan. Ako su uvjeti u otopini takvi da klaster ostane stabilan te se na njega vežu drugi ioni iz otopine, tada njegovim povećanjem nastaje nukleus kao stabilna jedinka koja nastavlja spontano rasti. Zbog toga se prvi stupanj kristalizacije naziva nukleacija. No neće uvijek u prezasićenoj otopini odmah doći do spontanog stvaranja nukleusa. Postoji područje prezasićenosti u kojem je mala vjerojatnost nastanka nukleusa. To područje se naziva metastabilna zona (slika 2) koju omeđuju dvije krivulje: krivulja topljivosti i granica taloženja. Desno od krivulje topljivosti je nezasićena otopina koja predstavlja stabilno stanje, na krivulji topljivosti otopina je zasićena te također termodinamički stabilna. Lijevo od krivulje topljivosti nalazi se prezasićena otopina, odnosno metastabilna zona, a lijevo od krivulje taloženja nestabilna otopina u kojoj dolazi do nekontrolirane nukleacije. Metastabilno područje je zapravo ono u kojem je u otopini vrlo mala vjerojatnost nastajanja nukleusa, ali je zbog prezasićenosti moguć rast kristala unesenih cijepljenjem. Širina ovog područja je od iznimne važnosti, jer određuje kinetiku nukleacije, utječe na rast kristala te konačno na oblik i raspodjelu veličina konačnog produkta.



Slika 2. Shematski prikaz faznog dijagrama čvrsto/kapljevito

Povezanost metastabilne zone i nukleacije može se razumjeti analizom faznog dijagrama prikazanog na slici 2. Ukoliko se neka otopina hladi od temperature zasićene otopine,  $T_z$ , nukleacija će započeti pri nekoj temperaturi nukleacije,  $T^*$ . Širina metastabilne zone se može izraziti kao maksimalno postignuta pothlađenost otopine,  $\Delta T_{max}$ :

$$\Delta T_{max} = T_z - T^* \quad (1)$$

Širina metastabilne zone može se pak izraziti i kao maksimalno postignuta prezasićenost otopine,  $\Delta c_{max}$ :

$$\Delta c_{max} = c_z - c^* \quad (2)$$

gdje su:  $c_z$  i  $c^*$  koncentracije otopina zasićenih pri temperaturi zasićenja i temperaturi nukleacije.

Ukoliko dolazi do nukleacije u zasićenoj otopini samo zbog promjene temperature i/ili koncentracije matične otopine, tada se govori o primarnoj nukleaciji koja može biti homogena ili heterogena. Do primarne homogene nukleacije će doći ukoliko se prekorači kritična vrijednost prezasićenosti u ultračistoj matičnoj otopini, dok se primarna heterogena nukleacija pojavljuje na česticama nečistoća. Sekundarna nukleacija uvjetovana je prisustvom kristala u prezasićenoj otopini koji mogu biti namjerno uneseni u sustav ili pak prethodno formirani primarnom nukleacijom. Čest uzrok sekundarne nukleacije je mehaničko djelovanje na otopinu tijekom kristalizacije.

### 1.2.2. Rast kristala

Prema difuzijsko-integracijskoj teoriji rasta kristala, povećanje kristala se odvija kroz nekoliko stupnjeva. Prvi stupanj se sastoji od transporta iona/molekula otopljene tvari iz mase otopine do površine kristala, nakon čega slijedi drugi korak, tj. ugradnja tih iona/molekula u kristalnu rešetku. Rast kristala je zapravo rezultat niza procesa koji se

zbivaju u otopini istodobno. Stoga najsporiji proces određuje ukupnu brzinu rasta kristala.

Ako je rast kontroliran prijenosom tvari u otopini tada se on izražava preko prvog Fickovog zakona difuzije:

$$\frac{dn_i}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

gdje je:

- $dn_i/dt$  - množina tvari koja u nekom vremenu difundira do površine,
- $A$  - površina kristala,
- $D$  - koeficijent difuzije,
- $dc/dx$  - gradijent koncentracije u smjeru normale na površini.

Ako je rast kristala kontroliran procesima na njegovoj površini (ugradnja iona / molekula u kristalnu rešetku), tada se brzina rasta može prikazati izrazom:

$$\frac{dr}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{\ln S}\right) \quad (4)$$

gdje je:

- $dr/dt$  - brzina linearnog rasta kristala,
- $A$  i  $B$  - konstante,
- $S$  - stupanj prezasićenosti.

### 1.2.3. Sekundarni procesi

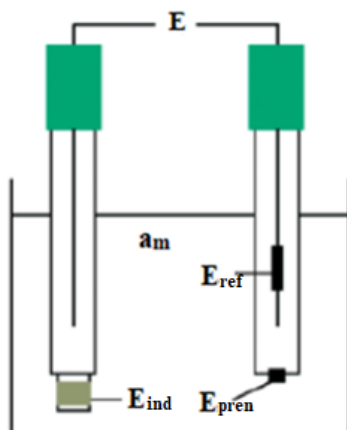
Rast kristala i nukleacija nisu jedini procesi koji se odigravaju za vrijeme kristalizacije. Dodatni procesi se mogu spontano javiti tijekom glavnog procesa ili pak po završetku procesa ukoliko se kristali ostave u ravnoteži sa zasićenom matičnom otopinom. Oni uzrokuju promjene fizičkih i kemijskih svojstava dobivenih kristala koje rezultiraju smanjenjem slobodne Gibbsove energije sustava. Neki od njih su<sup>8</sup>:

- prekristalizacija,
- dozrijevanje,
- agregiranje,
- aglomeriranje,
- koagulacija i
- inkludiranje.

Zajednički naziv navedenih promjena je tzv. „starenje taloga“.

## 1.3. POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE OTOPINE

U potenciometriji se sustav za mjerenje potencijala sastoji od dvije elektrode: mjerne (indikatorske) i referentne elektrode. Obje elektrode su tzv. polućelije. Kada se urone u otopinu zajedno, dolazi do pojave potencijala određenog iznosa. Ovisno o načinu izrade elektroda, potencijal koji se pojavi je zbroj nekoliko individualnih potencijala kao npr. potencijal indikatorke elektrode, potencijala referentne elektrode te prenapona ( $E_{\text{ćelije}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{pren}}$ ).<sup>9, 10</sup>



**Slika 3.** Shematski prikaz polućelije

(Mjerna ion-selektivna elektroda (lijevo) i referentna Ag/ AgCl desno)

$E_{ind}$  - potencijal indikatorske elektrode (između otopine i površine elektrode)

$E_{ref}$  - potencijal referentne elektrode (nepromjenjiv)

$E_{pren}$  - difuzijski potencijal (prenapon)

$a_M$  - aktivitet iona u otopini

Aktivitet iona,  $a_M$ , je povezan s koncentracijom ( $c$ ) preko koeficijenta aktiviteta,  $\gamma$  :

$$a_M = \gamma \cdot c \quad (5)$$

Za razrijeđene otopine s koncentracijom manjom od  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  koeficijent aktiviteta teži jedinici te se aktivitet onda može izjednačiti s koncentracijom.

Matematički se mogu aktivitet iona u otopini i potencijal između referentne i mjerne elektrode povezati preko Nernstovog izraza. On naravno vrijedi samo kod idealnih slučajeva u kojima elektroda mjeri samo određenu vrstu iona.

$$E = E_0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \log c \quad (6)$$

gdje je:

- $E$ - izmjereni potencijal, V

- $E_0$ - temperaturno ovisan standardni potencijal elektrode, V
- $R$ - opća plinska konstanta,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,
- $T$ -temperatura, K
- $z$ - broj iona,
- $F$ - Faradayeva konstanta,  $96486 \text{ C mol}^{-1}$ .

Razlomak koji se množi s aktivitetom iona u otopini se naziva Nernstov potencijal.

$$E_N = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \quad (7)$$

gdje je:

- $E_N$  - Nernstov potencijal

Pri temperaturi  $T = 298,15 \text{ K}$  i  $z = +1$  Nernstov potencijal iznosi  $0,059 \text{ V}$ .

Od indikatorskih elektroda koje se vrlo često koriste u potenciometriji su i ion-selektivne elektrode (ISE). To su elektrokemijski senzori koji stvaraju elektrokemijski potencijal prema Nernstovoj jednadžbi kada se urone u otopinu slobodnih iona određene vrste. Svaka ion-selektivna elektroda pokazuje relativno visoki stupanj selektivnosti za određenu vrstu iona u otopini. Velika prednost ISE je u njezinom brzom odzivu i kod najmanje promjene koncentracije ispitivane otopine. Danas se te elektrode mogu koristiti u širokom koncentracijskom području od  $10^{-1}$  do  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (s malim ili skorom nikakvim preinakama metode).

ISE su široko prihvaćene prvenstveno zbog svoje jednostavnosti, relativno su jeftine, a u odnosu na druge tehnike umnogome skraćuju vrijeme analize. Najpogodnije su za analizu vrsta gdje je potrebna točnost i preciznost mjerenja veća od  $\pm 2 \%$  u odnosu na koncentraciju. Kod nekih slučajeva, npr. industrijskih sustava gdje su temperaturne razlike jako izražene, postiže se točnost od  $\pm 5 \%$  do  $\pm 10 \%$ .<sup>8</sup>



## 1.4. REFRAKTOMETRIJA

Brzina svjetlosti ovisi o sredstvu kroz koje se širi. Na primjer, u čistoj vodi je brzina svjetlosti veća nego u vodi s nekim otopljenim tvarima. Brzina svjetlosti u vakuumu je najveća brzina kojom se svjetlost može širiti i iznosi:

$$C_0 = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Valna duljina,  $\lambda$ , je definirana kao:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (8)$$

gdje je  $\nu$  frekvencija svjetlosti.

Brzina svjetlosti u nekom sredstvu ovisi o valnoj duljini, vrsti materijala i njegovoj temperaturi. Bezdimenzijska veličina, indeks loma svjetlosti,  $n$ , je omjer brzine svjetlosti u vakuumu ( $C_0$ ) i brzine svjetlosti u nekom sredstvu kroz koje se ona širi,  $C$ :

$$n = \frac{C_0}{C} \quad (9)$$

Brzina svjetlosti u nekom sredstvu je uvijek manja od brzine u svjetlosti u vakuumu te zbog toga refraktivni indeks (indeks loma svjetlosti) uvijek ima iznos veći od 1,0. U tablici 2 prikazani su refraktivni indeksi nekih tvari.<sup>11</sup>

**Tablica 2.** Refraktivni indeksi pri 20 °C i  $\lambda=589.3 \text{ nm}$

Materijal	Voda	Etanol	Safir	YAG	Dijamant
Refraktivni indeks	1.33	1.36	1.76	1.82	2.42

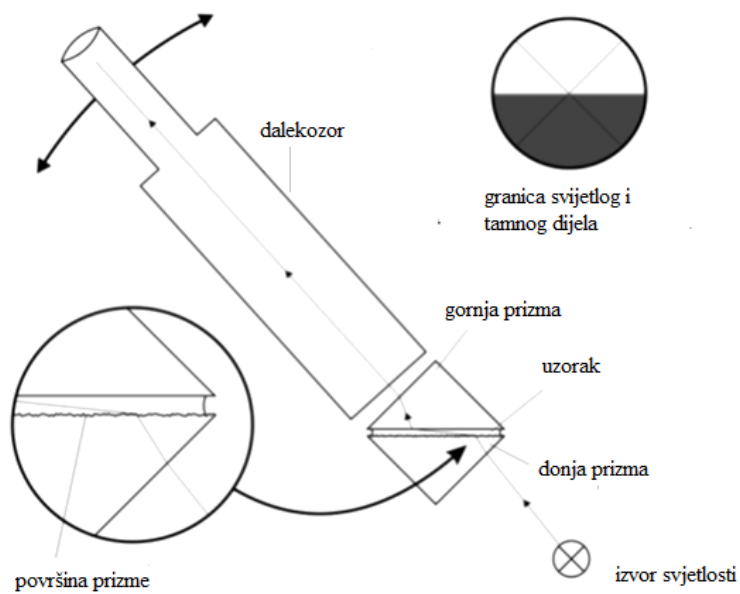
Refraktivni indeks od 1.33 znači da je brzina svjetlosti u vakuumu 1.33 puta veća nego u ispitivanom sredstvu. Što je indeks loma veći, to je sredstvo optički veće gustoće.

Indeks loma svjetlosti krutina i kapljevina može se odrediti različitim metodama. Brzina svjetla mijenja se na granici dviju faza, odnosno, zraka svjetla se sporije širi u optički

gušćem sredstvu. Relativni indeks loma određen je omjerom brzine svjetlosti u optički rjeđem i gušćem sredstvu izraz (7). Kad se govori o indeksu loma u kapljevinama misli se na indeks loma u odnosu na zrak. Podaci o indeksu loma svjetlosti se koriste kao jedan od načina određivanja koncentracije pojedine tvari u otopini. Ovaj postupak se naziva refraktometrija, a izvodi se u uređaju zvanom refraktometar.

#### 1.4.1. Abbeov refraktometar

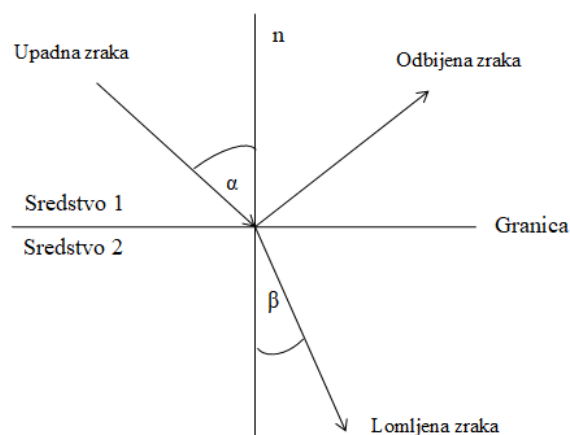
Refraktometri su uređaji za određivanje indeksa loma neke tvari. Kod većine refraktometara koristi se princip kritičnog kuta, što znači da ako se postavi uzak svjetlosni izvor na graničnu površinu između gušće i rjeđe sredine i promatra pomoću okulara, njegovim zakretanjem i izoštravanjem pomoću vijaka, doći će do pojave oštre granice poslije čega se vidi tamno područje. Za laboratorijska ispitivanja najpogodniji je Abbeov refraktometar (*slika 4*). Ovaj refraktometar se sastoji od dvije staklene prizme, gornje i donje, indeksa loma svjetlosti većeg od 1.75. Uzorci čiji se indeks loma svjetlosti određuje, stavljaju se između prizmi. Prednost mjerenja Abbe-ovim refraktometrom je što za analizu treba razmjerno malo uzorka, čime se smjesa minimalno udaljava od ravnotežnog stanja. Abbe-ovim refraktometrom traži se granični kut loma koji odgovara zraci najvećeg upadnog kuta. Svjetlost prolazi do uzorka kroz donju i odbija se pod kritičnim kutem od gornju prizmu. Princip rada refraktometra te rezultat prolaska i odbijanja svjetlosti od prizme predloženi su na *slici 4*.<sup>12</sup>



*Slika 4. Princip rada refraktometra*

#### 1.4.2. Snellov zakon

Kada svjetlost prolazi iz jednog u drugo prozirno sredstvo, na granici se lomi i taj je lom svjetlosti opisan Snellovim zakonom koji kaže da kad zraka svjetlosti pada na granicu između dva prozirna sredstva, dijelom se odbija a dijelom se lomi. Obje zrake, odbijena i lomljena, leže u istoj ravnini kao i upadna zraka (*Slika 5*).



*Slika 5. Lom svjetlosti na granici sredstva*

Snellov zakon se matematički izražava povezivanjem upadnog kuta,  $\alpha$ , s kutom loma,  $\beta$ :

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n \quad (10)$$

gdje su:

- $n_1$  i  $n_2$ - apsolutni indeksi loma sredstava 1 i 2, dok je  $n$  njihov relativni indeks loma (pokazuje na razliku brzine svjetlosti u dvama sredstvima).

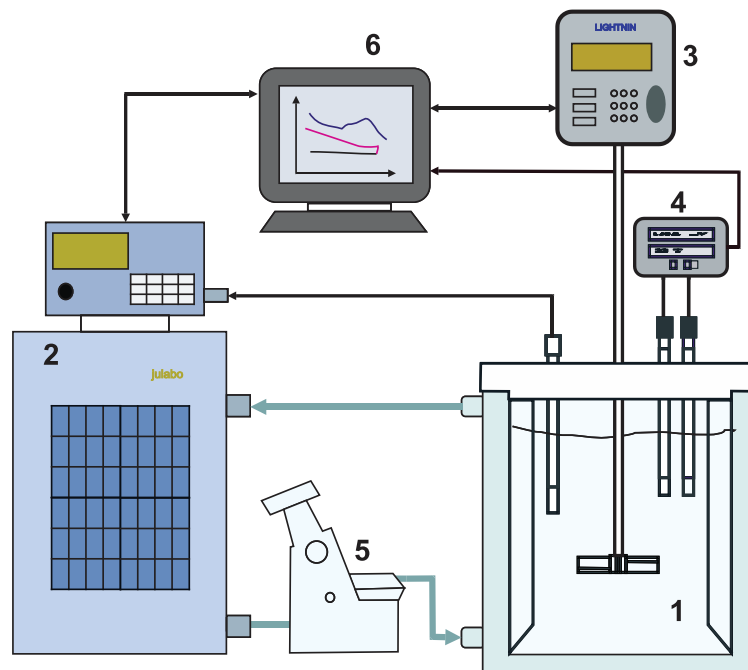
#### 1.4.3. Utjecaj temperature na refraktometrijsko mjerenje

Točnost mjerenja refraktivnog indeksa ovisi o temperaturi, kako uzorka, tako i refraktometra. Upravo zbog toga je vrlo bitno da su mjerenja izvršena pri točno određenim temperaturama. Zbog velike ovisnosti o temperaturi, refraktivni indeks ne može samostalno dati uvid u koncentraciju neke tvari u otopini. Matematičke funkcije, nazvane skale, ujedinjuju refraktivni indeks i temperaturu te se pomoću njih određuje točna koncentracija neke tvari u otopini. Skale kao što su Brix, Oechsle i Baume su postale standard za mjerenje refraktivnog indeksa u prehrambenoj industriji. Najčešće upotrebljavana je Brixova skala. Nastala je kod utvrđivanja koncentracije saharoze u čistoj vodi, no također se koristi za određivanje i drugih otopljenih tvari. Drugim riječima, Brixova skala govori o postotku saharoze u otopini čiste vode i saharoze (20 Brix iznosi 20% saharoze). Brixova skala se također koristi kod praćenja procesa s otopinama u kojima se određuje veći broj otopljenih tvari.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Opis aparature za provedbu eksperimenta

Baždarenje natrijeve ion-selektivne elektrode i refraktometra te naknadna provedba kristalizacije boraksa izvršena je u aparaturi prikazanoj na *slici 6*.



*Slika 6. Aparatura za provedbu eksperimenta*

(1 - kristalizator, 2 - termostat, 3 - miješalica, 4 - sustav za potenciometrijsko određivanje koncentracije, 5 - refraktometar, 6 - računalo).

Kristalizacija se provodila u kristalizatoru s dvostrukom stijenkom u kojem je visina stupca matične otopine,  $H$ , bila jednaka promjeru kristalizatora ( $d_k = 0,15$  m). Prozirni stakleni reaktor s volumenom matične otopine od  $2,66$  dm<sup>3</sup> omogućavao je vizualno praćenje promjena u sustavu tijekom eksperimenta, što je bilo od iznimne važnosti za detekciju zamućenja koje je predstavljalo početak nukleacije. Za bolje zapažanje promjena tijekom kristalizacije postavljena je crna podloga s vanjske strane reaktora te

je sustav osvijetljen reflektorom. Temperatura otopine u kristalizatoru regulirana je pomoću cirkuliranja kupelji kroz plašt koja je bila termostatirana pomoću termostata tipa *Lauda Proline Edition X* koji je s točnošći od 0,1 °C osiguravao regulaciju temperature te brzina hlađenja otopine brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup>. Miješanje matične otopine izvršeno je pomoću miješalice tipa *Lightnin LabMaster* i turbinskog miješala s četiri ravne lopatice koje je u sustavu razvijalo radijalan tok kapljevine. Brzina vrtnje miješala u svim eksperimentima iznosila je  $N=300$  o. min<sup>-1</sup>.

Sustav za potenciometrijsko mjerenje koncentracije sastoji se milivoltmetra tipa *Methrom* te od natrijeve ion-selektivne elektrode i referentne elektrode. U ovom radu korištena je referentna Ag/AgCl elektroda koja se sastoji od srebrne žice na kojoj je formiran tanki sloj srebrenog klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida koncentracije 3 mol dm<sup>-3</sup>. Vrijednosti potencijala ion-selektivne elektrode, temperature otopine u reaktoru kontinuirano su bilježene u računalnu bazu podataka svake minute. Refraktometar tipa *Bellingham & Stanley* (slika 7) bio je serijski povezan s termostatom i kristalizatorom te također temperaturno reguliran cirkulirajućom kupelji. Ovaj refraktometar je bio pogodan za provođenje eksperimenta jer je pomoću njega moguće mjeriti indeks loma svjetlosti u širokom području. Njegove karakteristike prikazane su u tablici 3. Prostor uz gornju i donju prizmu refraktometra sadrže priključke za cirkulaciju vode iz termostata u svrhu održavanja željene temperature prilikom mjerenja.

**Tablica 3.** Karakteristike refraktometra

Mjerni raspon indeksa loma ( $n_D$ )	1,30 do 1,70
Raspon rezolucije indeksa loma ( $n_D$ )	0,0005
Radna temperatura, °C	5 do 70
Temperaturna rezolucija, °C	0,1
Temperaturna točnost	±1

Na slici 7 je prikazan pravilno spojen refraktometar na sustav za cirkuliranje. Potrebno je cijevima za protok povezati gornji i donji dio, tj, prostor oko prizmi refraktometra. Gledajući s prednje strane, ulazni tok vode treba biti spojen s donje

strane, a izlazni s gornjeg dijela refraktometra. Nadalje, donji dio se s gornjim spaja kratkom cijevi koja zatim vodu vraća natrag u sustav za cirkuliranje vode.



*Slika 7. Bellingham & Stanley refraktometar s vanjskom cirkulacijom*

## 2.2. Provedba eksperimenta

Prije početka provođenja eksperimenta potrebno testirati i pripremiti mjerne uređaje za postupak mjerenja, te zatim pripremiti otopine za provedbu eksperimenta.

Temperaturni interval u kojem je izvršeno baždarenje, a potom i provedba šaržne kristalizacije boraksa bio je u području od 30 do 10 °C

### 2.2.1. Testiranje natrijeve ion – selektivne elektrode

Prije baždarenje izvršeno je testiranje natrijeve ion-selektivne elektrode. U tu svrhu pripremljeno je šest standardnih otopina NaNO<sub>3</sub> poznatih koncentracija u kojima su izmjereni potencijali natrijeve ion-selektivne elektrode pri sobnoj temperaturi. Koncentracije otopina NaNO<sub>3</sub> koje su se koristile u svrhu provjere ispravnosti elektrode bile su u rasponu od 0,0001 do 0,1 mol dm<sup>-3</sup>.

Standardne otopine pripremljeni su otapanjem definirane mase soli natrijevog nitrata p.a. proizvođača *Kemika* u destiliranoj vodi. Zatim, počevši od otopine s najmanjom koncentracijom određeni su potencijali natrijeve ion-selektivne elektrode u sprezi s referentnom Ag/AgCl elektrodom. Mjerenje je izvršeno od otopine s najmanjom, prema otopini s najvećom koncentracijom. Dobiveni podaci su predočeni na *slici 8* kao odnos potencijala ion-selektivne elektrode i logaritma koncentracije natrijevih iona. Rezultati su procijenjeni jednadžbom pravca kako bi se sagledala linearnost te vrijednost nagiba pravca.



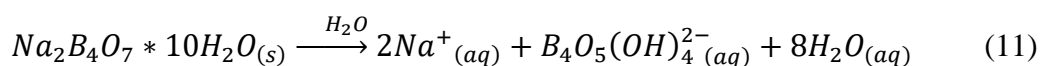
### 2.2.2. Baždarenje refraktometra

Prije provedbe mjerenja indeksa loma bilo je potrebno izbaždariti i refraktometar pri temperaturi od 20 °C. U tu svrhu je korištena otopina monobromnaftalena zajedno s testnim uzorkom koji su osigurani od strane proizvođača. Dvije kapi otopine postavse se na prizmu koristeći drveni ili plastični štapić, te se testni uzorak prizme stavlja glatkom stranom na otopinu. Treba biti oprezan kod stavljanja dovoljne količine kontaktne otopine kao i kod pravilnog postavljanja testnog uzorka na otopinu kako bi dobili što preciznije očitavanje. Indeks loma svjetlosti je ugraviran na gornju stranu testnog uzorka služi za usporedbu s indeksom loma izmjerenim pri postupku baždarenja. Za podešavanje vrijednosti indeksa loma svjetlosti na vrijednost testnog koriste se vijci sa strane uređaja kojima se namješta položaj te oštrina granice svijetlog i tamnog područja. Tijekom baždarenja osigurana je cirkulacija vode kroz refraktometar konstantne temperature od 20 °C.

### 2.2.3. Priprema otopina dinatrijevog tetraborat dekahidrata u svrhu provedbe baždarenja

U svrhu baždarenja natrijeve ion-selektivne elektrode i određivanje refraktivnog indeksa pripremljene su otopine boraksa poznatih koncentracija (*tablica 4*).

Otapanje dinatrijevog tetraborata dekahidrata u vodi se može prikazati sljedećom jednažbom<sup>13</sup>:



Kao produkt navedene reakcije prisutni su natrijevi ioni, te je upravo ta činjenica omogućila primjenu natrijeve ion-selektivne elektrode pri određivanju koncentracije otopine ove soli. Ion-selektivnom elektrodom određena je množinska koncentracija natrijevih iona, dok je koncentracija dinatrijevog tetraborat dekahidrata izračunata iz stehiometrijskog odnosa.

**Tablica 4.** *Koncentracije standardnih otopina dinatrijevog tetraborat dekahidrata*

Otopina	1	2	3	4	5	6	7
$c \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0,050	0,080	0,100	0,120	0,150	0,180	0,187

Otopine boraksa pripravljene su otapanjem definirane mase kristala boraksa čistoće p.a. u 3 dm<sup>3</sup> destilirane vode.

Posljednja otopina u kojoj je koncentracija boraksa iznosila 0,187 mol dm<sup>-3</sup> predstavlja zapravo zasićenu otopinu boraksa pri temperaturi od 30 °C.

- *Priprema zasićene otopine*

Zasićena otopina pripravljena je otapanjem dinatrijevog tetraborat dekahidrata, analitičke čistoće (p.a.) proizvođača Kemika, u destiliranoj vodi. Kako bi se osiguralo zasićenje otopine dinatrijevim tetraborat dekahidratom, masa dodane soli bila je nešto veća od one koja odgovara topljivosti soli pri temperaturi od 30 °C. Pripremljena otopina se miješala pri konstantnoj temperaturi i brzini vrtnje miješala od 300 o. min<sup>-1</sup> do ustaljenja njene vodljivosti. Zasićena otopina potom je filtrirana kroz sloj dijatomejske zemlje vakuum filtracijom. Tijekom filtracije filtrat se zagrijavao u vodnoj kupelji na temperaturu neznatno veću od temperature zasićenja kako bi se izbjegla moguća pojava nukleacije.

Pripremljene otopine hlađene su kristalзаторu pri uvjetima pri kojima će se kasnije provoditi postupak kristalizacije (brzina hlađenja bila je 6 °C h<sup>-1</sup>, a brzina vrtnje miješala 300 o. min<sup>-1</sup>). Vrijednosti potencijala ion selektivne elektrode, ako i vrijednosti temperature bilježene su svakih 60 s i slane u bazu podataka na računalu.

#### **2.2.4. Mjerenje indeksa loma**

Pri mjerenju refraktivnog indeksa nekoliko mililitara otopine uzorkovano je iz kristalзаторa tijekom hlađenja otopine svakih 10 minuta, nakon čega bi se indeks loma

izmjerio na termostatiranom refraktometru. Vrijednosti temperature i indeksa loma bilježene su ručno.

### 2.2.5. Volumetrijsko određivanje količine boraksa u otopini

U cilju provjere točnosti korištene potencijometrijske metode i refraktometrijske metode, koncentracija boraksa u matičnoj otopini određivana je i volumetrijski. Tijekom kristalizacije iz reaktora je uzorkovana matična otopina te ista analizirana kiselo - baznom titracijom<sup>14</sup>. Uzorku matične otopine volumena 5 cm<sup>3</sup> dodano je 15 cm<sup>3</sup> destilirane vode, 7 kapi metiloranža, a potom kap po kap 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl do prijelaza boje otopine iz žute u crvenu. U svrhu uklanjanja prisutnog CO<sub>2</sub> otopina je prokuhana u trajanju od 5 minuta. Ohlađena otopina titrirana je s 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH do pojave žute boje. Potom je u otopinu dodano 7 kapi fenolftaleina i 5 g manitola te je nastavljena titracija s 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH do prijelaza boje iz žute u ružičastu. Količina boraksa izračunata je iz količine određenog bora na sljedeći način:

$$n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \sim 1/4 n(\text{B}) \quad (12)$$

$$n(\text{B}) \sim n(\text{H}_3\text{BO}_3) \sim n(\text{NaOH}) \quad (13)$$

$$n(\text{B}) = V_t c_t f \quad (14)$$

gdje je :

$V_t$  - utrošeni volumen 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH od dodatka manitola do prijelaza otopine u žutu boju (dm<sup>3</sup>)

$c_t$  - koncentracija titranta, NaOH (mol dm<sup>-3</sup>)

$f$  - faktor NaOH

## 2.3. Rezultati rada

### 2.3.1. Testiranje ispravnosti natrijeve ion-selektivne elektrode

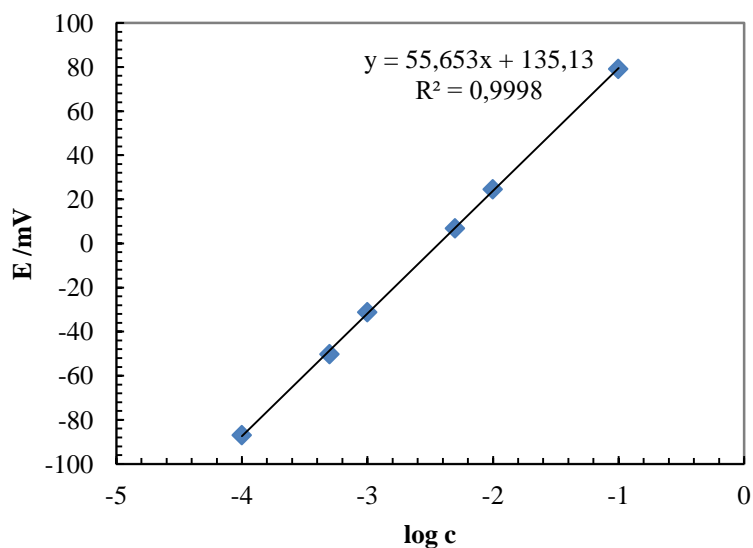
Kako bi se provjerila ispravnost ion-selektivne elektrode bilo je potrebno izvršiti njeno testiranje. U tu svrhu je pripremljeno šest standardnih otopina  $\text{NaNO}_3$  poznatih koncentracija:

$$c_1 = 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_4 = 0,005 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_2 = 0,0005 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_5 = 0,01 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_3 = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_6 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

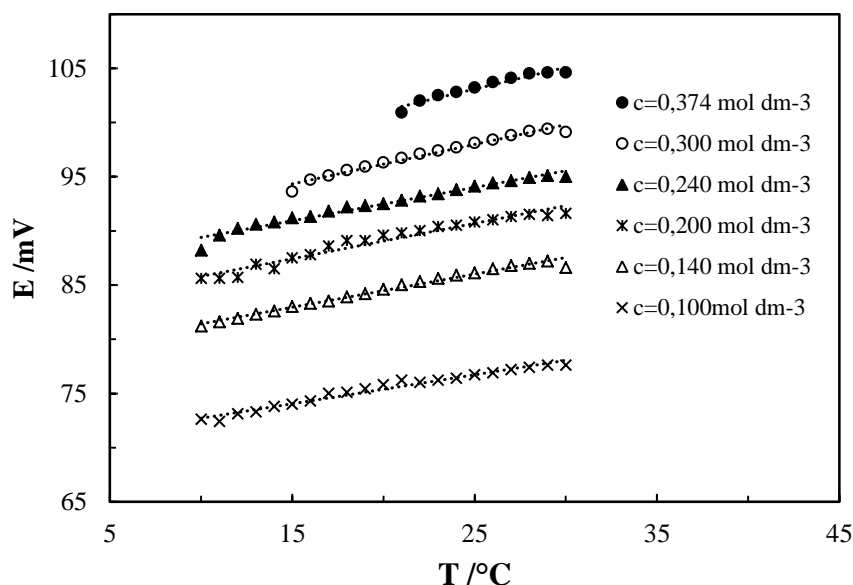
Na *slici 8* prikazana je ovisnost potencijala elektrode u otopinama poznatih koncentracija. Visoka vrijednost koeficijenta korelacije,  $R^2$ , ukazuje na veliku linearnost eksperimentalnih podataka. Također, vrijednost nagiba pravca vrlo je blizak teorijskom (59 mV) te se korištena ion-selektivna elektroda može smatrati pouzdanom za provedbu mjerenja.



*Slika 8. Omjer potencijala i natrijeve ion-selektivne elektrode koncentracije standardnih otopina*

### 2.3.2. Promjena potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode u otopinama poznatih koncentracija

U prvom dijelu baždarnog postupaka određivana je promjena potencijala ion-selektivne elektrode u prethodno pripremljenim standardnim otopinama boraksa (*tablica 4*) hlađenim brzinama od  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$ . Otopine su hlađene u temperaturnom području od 30 do  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . U računalnu bazu podataka kontinuirano su bilježene vrijednosti temperature otopine i odgovarajućeg potencijala ion-selektivne elektrode. Mjerenja su se provodila do pojave zamućenja otopine tj. do početka nukleacije. Na *slici 9* prikazane su vrijednosti potencijala  $\text{Na}^+$  ion-selektivne elektrode,  $E$ , u ovisnosti o temperaturi,  $T$ , za otopine različitih koncentracija  $\text{Na}^+$  iona.



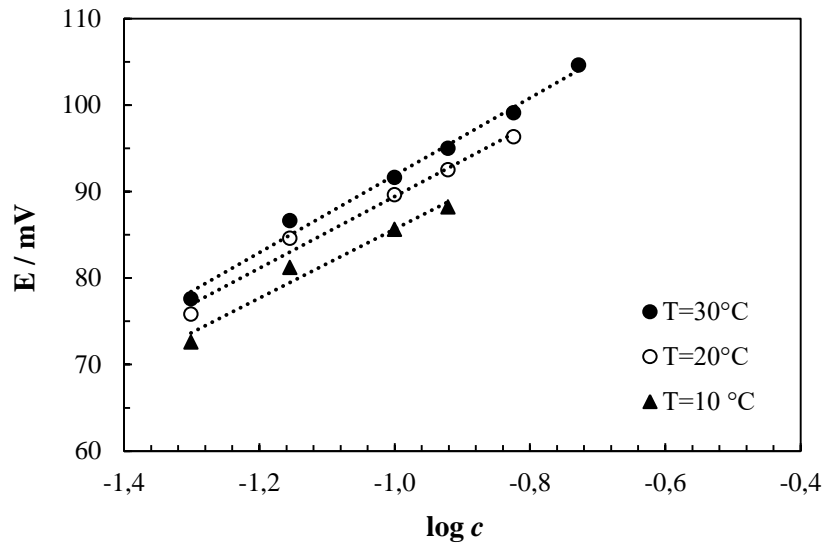
*Slika 9.* Promjena potencijala  $\text{Na}$  ion-selektivne elektrode s temperaturom u korištenim otopinama pri brzini hlađenja od  $6\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$

### **2.3.3. Izrada baždarnih dijagrama i baždarnih jednadžbi za ion-selektivnu elektrodu**

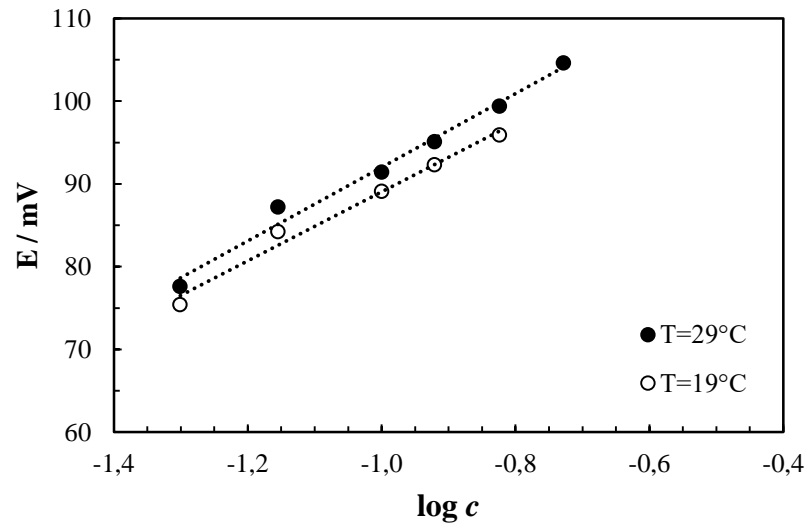
Dobiveni rezultati prikazani na *slici 9* korišteni su u izradi baždarnih dijagrama i baždarnih tablica za cjelobrojne vrijednosti temperatura pri hlađenju od 30 do 10°C. Baždarni dijagrami predstavljaju ovisnost promjene potencijala natrijeve ion – selektivne elektrode o koncentraciji pri konstantnoj temperaturi.

Prikaz baždarnih dijagrama dan je na *slikama 10 do 19*.

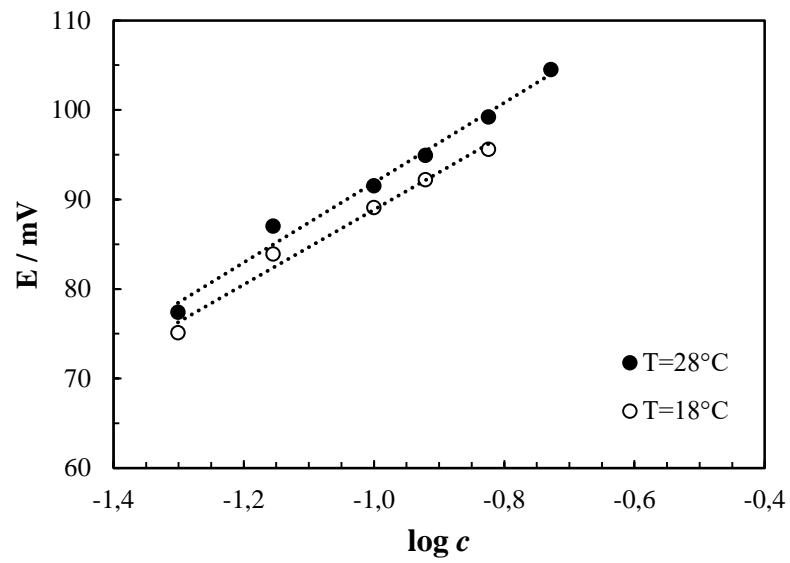
Pomoću programa *MS Excel*–a baždarne krivulje su procijenjene linearnim funkcijama u skladu s Nernstovim izrazom te su dane u *tablici 5*. Tako definirani baždarni pravci znatno olakšavaju izračunavanje koncentracije otopine iz izmjerenih vrijednosti potencijala praćenog za vrijeme kristalizacije.



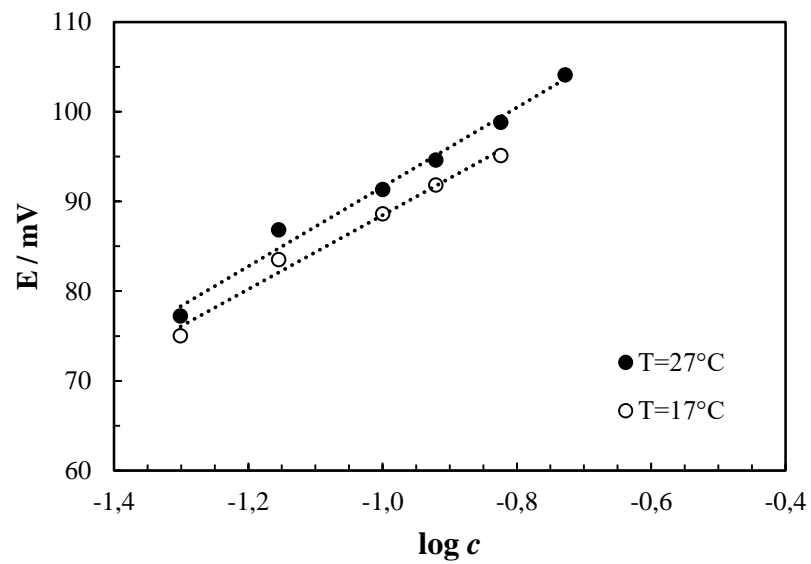
*Slika 10. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri  $T= 30, 20$  i  $10^\circ\text{C}$*



*Slika 11. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri  $T= 29$  i  $19^\circ\text{C}$*

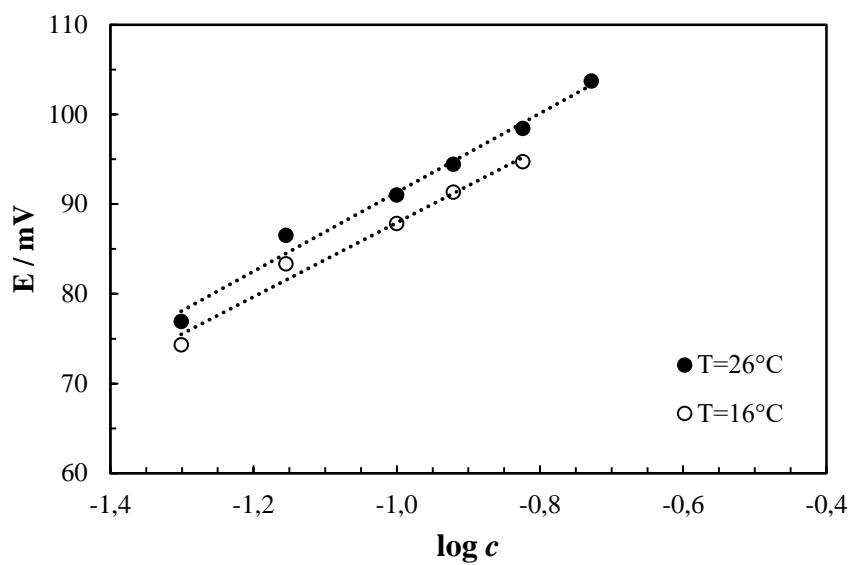


*Slika 12. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri  $T= 28$  i  $18$  °C*

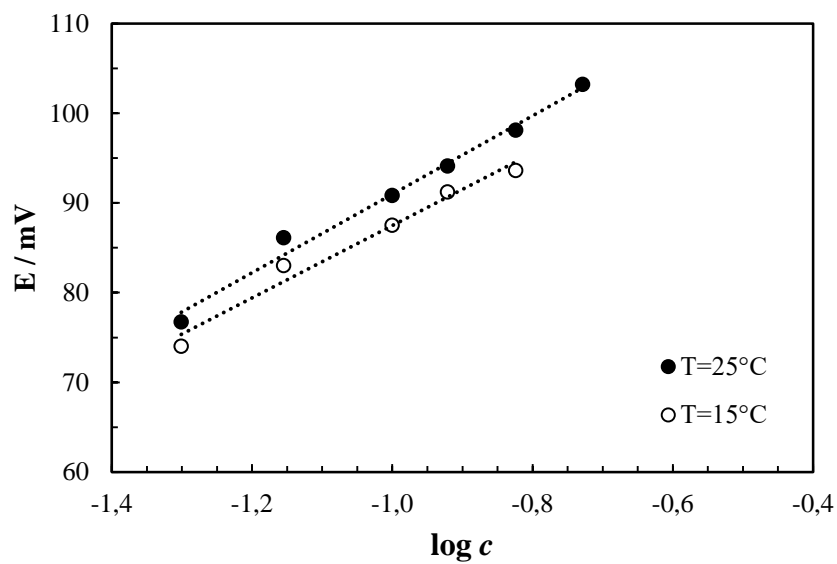


*Slika 13. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri  $T= 27$  i  $17$  °C*

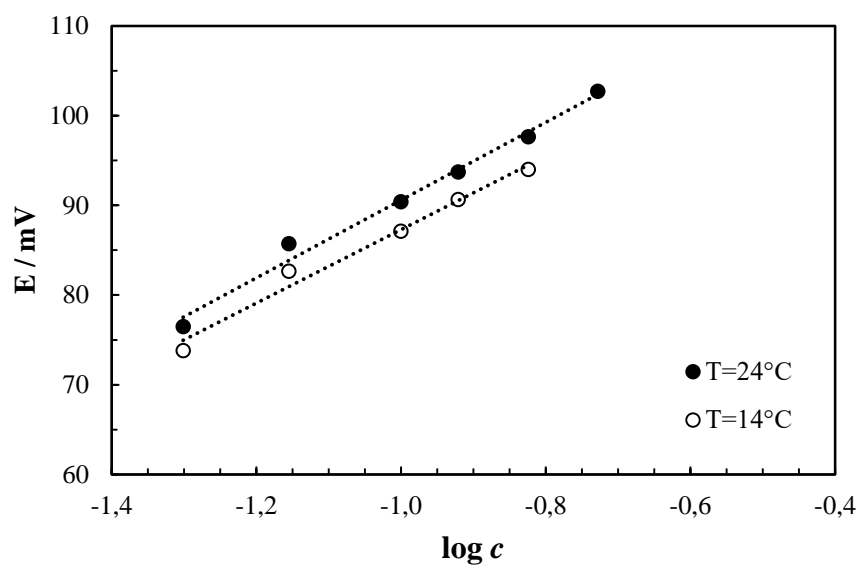




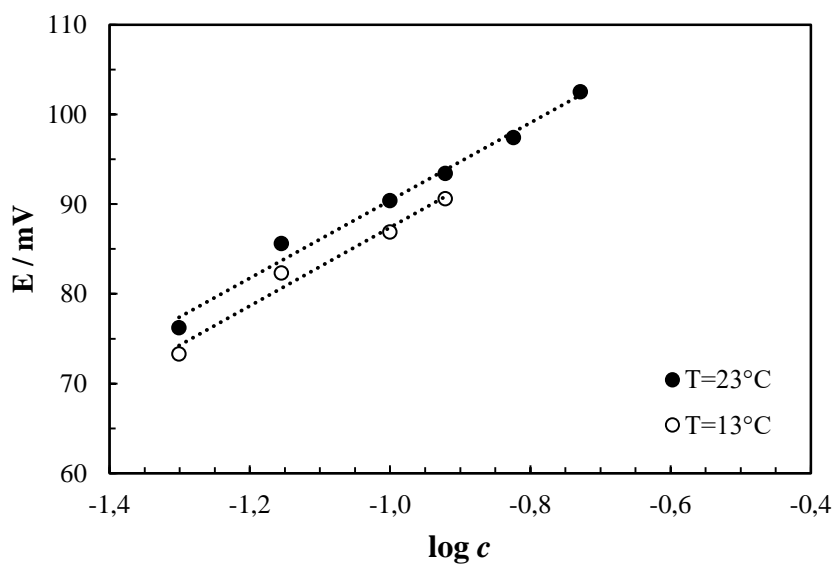
*Slika 14. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri  $T= 26$  i  $16$  °C*



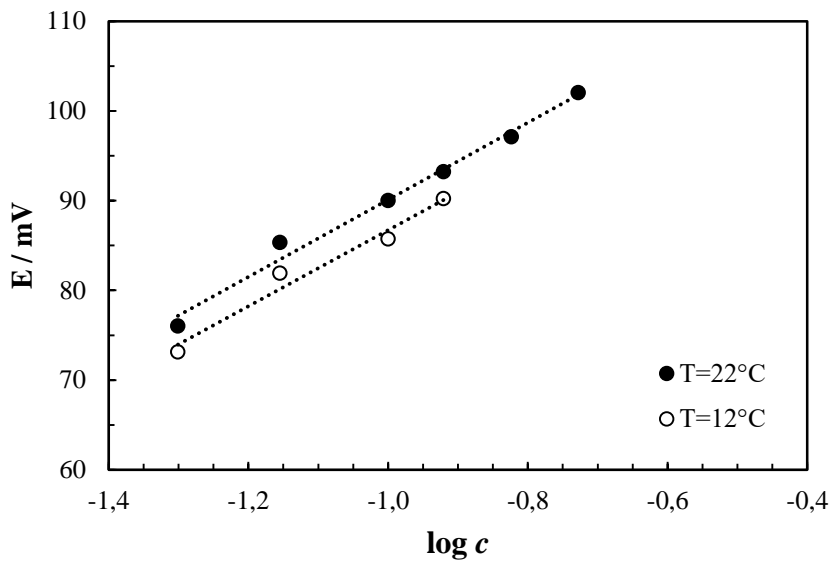
*Slika 15. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri  $T= 25$  i  $15$  °C*



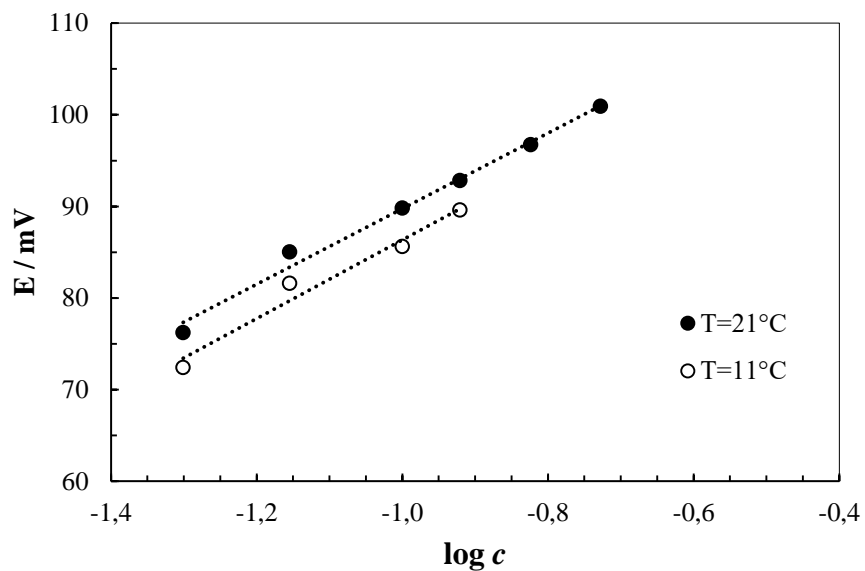
*Slika 16. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri T= 24 i 14 °C*



*Slika 17. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri T= 23 i 13 °C*



*Slika 18. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri  $T = 22$  i  $12$  °C*



*Slika 19. Baždarni pravci za promjenu potencijala o koncentraciji pri  $T = 21$  i  $11$  °C*

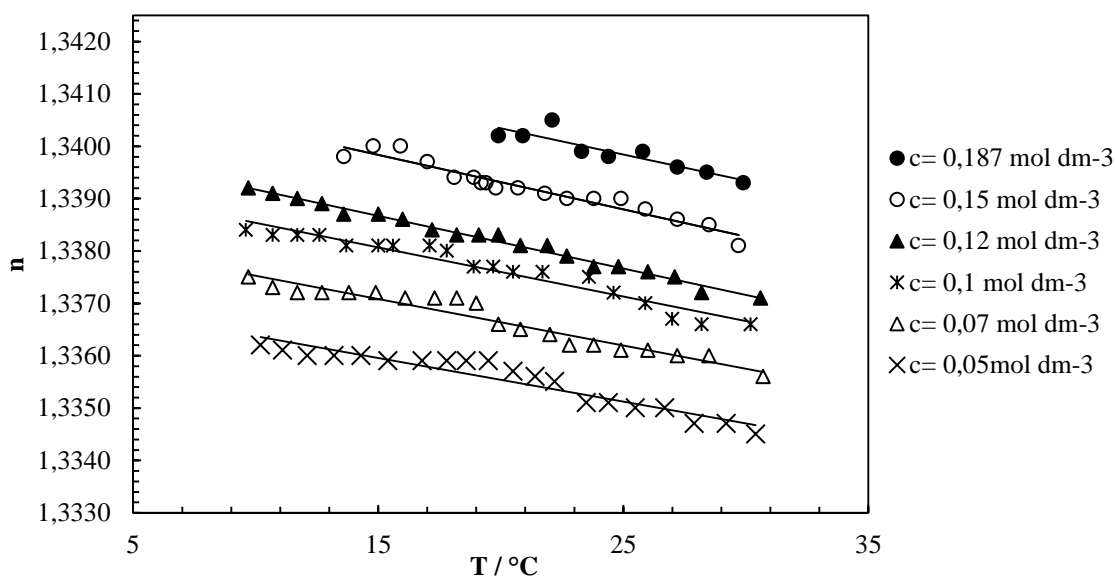
**Tablica 5.** Linearne jednadžbe baždarnih krivulja za natrijevu ion-selektivnu elektrodu

<b>T/ °C</b>	<b>Baždarna jednadžba</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>T/ °C</b>	<b>Baždarna jednadžba</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>30</b>	$E = 44,573 \log c + 137,1$	0,99	<b>19</b>	$E = 41,805 \log c + 130,68$	0,98
<b>29</b>	$E = 44,369 \log c + 136,57$	0,99	<b>18</b>	$E = 41,64 \log c + 130,19$	0,98
<b>28</b>	$E = 44,165 \log c + 136,04$	0,99	<b>17</b>	$E = 41,475 \log c + 129,71$	0,98
<b>27</b>	$E = 43,961 \log c + 135,51$	0,99	<b>16</b>	$E = 41,31 \log c + 129,22$	0,98
<b>26</b>	$E = 43,758 \log c + 134,98$	0,99	<b>15</b>	$E = 41,146 \log c + 128,74$	0,98
<b>25</b>	$E = 43,554 \log c + 134,45$	0,99	<b>14</b>	$E = 40,981 \log c + 128,25$	0,98
<b>24</b>	$E = 43,35 \log c + 133,92$	0,99	<b>13</b>	$E = 42,474 \log c + 129,71$	0,97
<b>23</b>	$E = 43,146 \log c + 133,39$	0,99	<b>12</b>	$E = 42,354 \log c + 129,28$	0,97
<b>22</b>	$E = 42,942 \log c + 132,86$	0,99	<b>11</b>	$E = 42,233 \log c + 128,84$	0,98
<b>21</b>	$E = 42,738 \log c + 132,33$	0,99	<b>10</b>	$E = 42,112 \log c + 128,41$	0,98
<b>20</b>	$E = 41,969 \log c + 131,17$	0,98			

#### 2.3.4. Promjena refraktivnog indeksa u otopinama poznatih koncentracija

Za vrijeme provođenja eksperimenta konstantno su mjerene vrijednosti refraktivnog indeksa koristeći refraktometar te su se u skladu s dobivenim rezultatima izradili baždarni dijagrami s pripadajućim baždarnim tablicama. Praćene su promjene refraktivnog indeksa šest otopina različitih koncentracija boraksa pri hlađenju u temperaturnom intervalu od 30 do 10 °C i konstantnoj brzini hlađenja od 6 °C h<sup>-1</sup>.

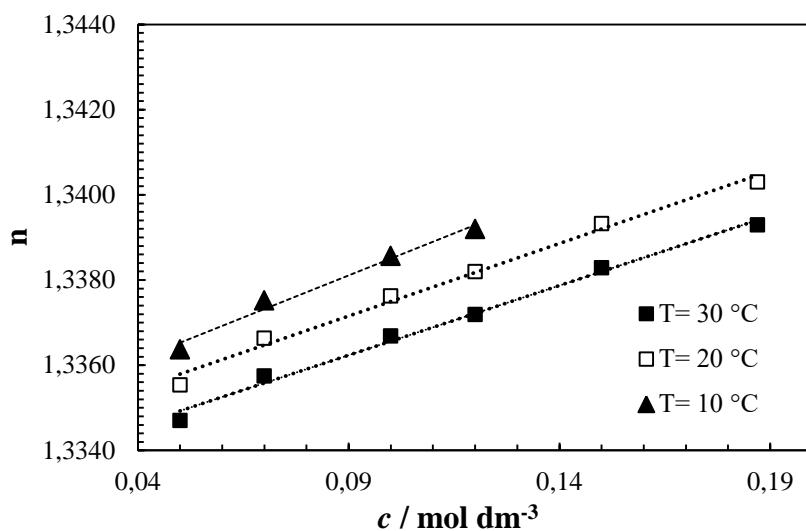
Dobiveni rezultati za sve ispitivane otopine refraktometrijskom metodom prikazani su na slici 20 kao odnos refraktivnog indeksa,  $n$ , i temperature,  $T$ .



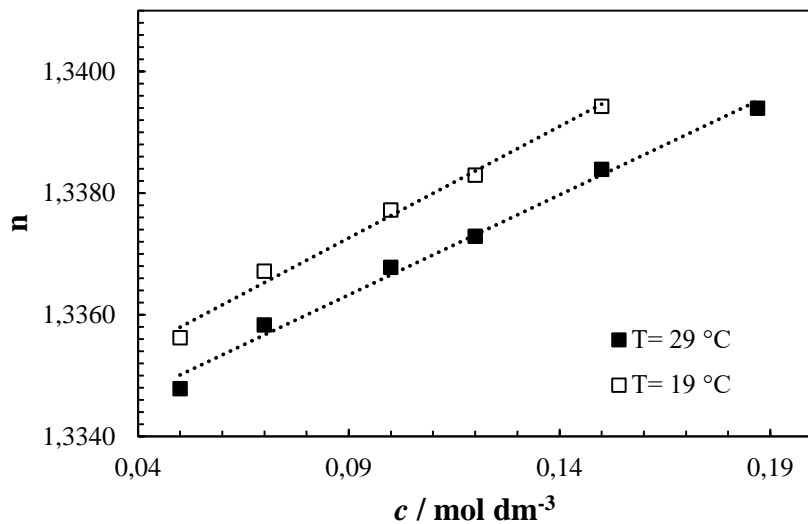
*Slika 20. Promjena refraktivnog indeksa u otopinama poznatih koncentracija tijekom hlađenja brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup>*

### 2.3.5. Izrada baždarnih dijagrama za refraktometrijsku metodu

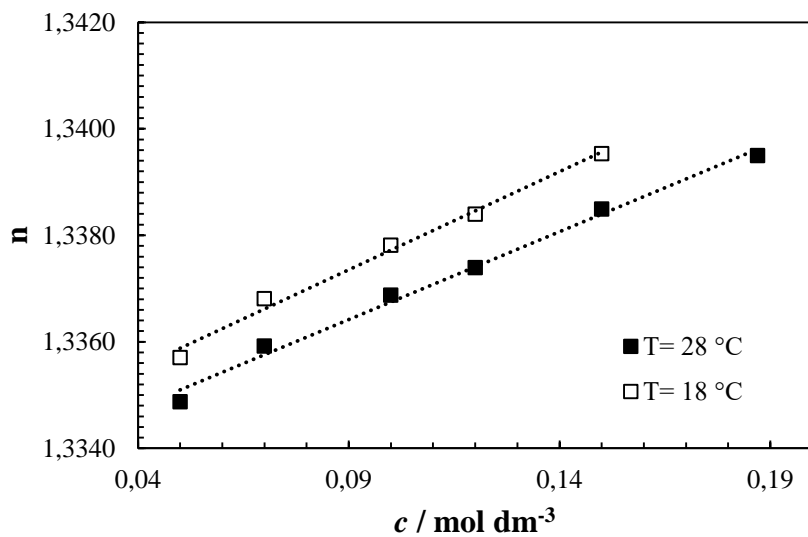
Dobiveni rezultati prikazani na *slici 20* korišteni su u izradi baždarnih dijagrama, tj. baždarnih jednadžbi za refraktometrijsku metodu, za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura u temperaturnom području od 30 do 10 °C. Prikaz baždarnih dijagrama, koji predstavljaju ovisnost promjene refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine, pri konstantnoj temperaturi dan je na *slikama 21 do 30*. Radi jednostavnijeg određivanja koncentracija iz vrijednosti refraktivnog indeksa pomoću baždarnih krivulja, iste su korištenjem programa *MS Excel* procijenjene linearnim funkcijama, predočenim u *tablici 6*.



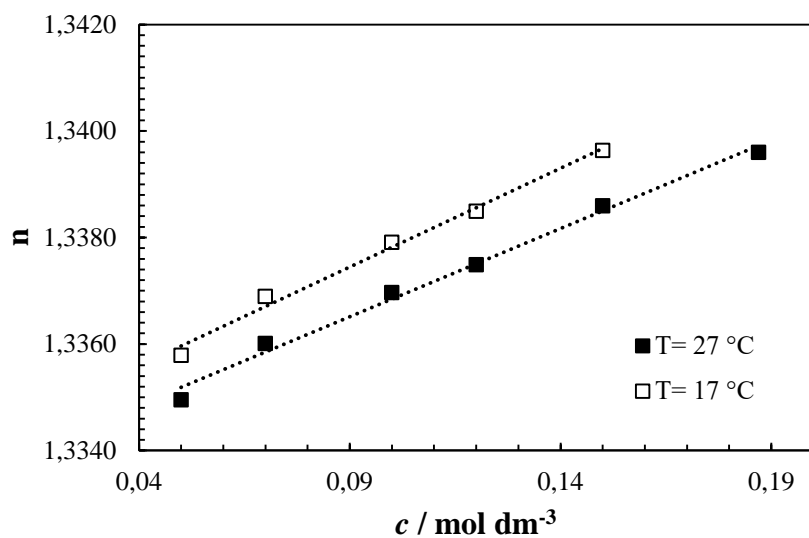
*Slika 21.* Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 30, 20$  i  $10\text{ °C}$



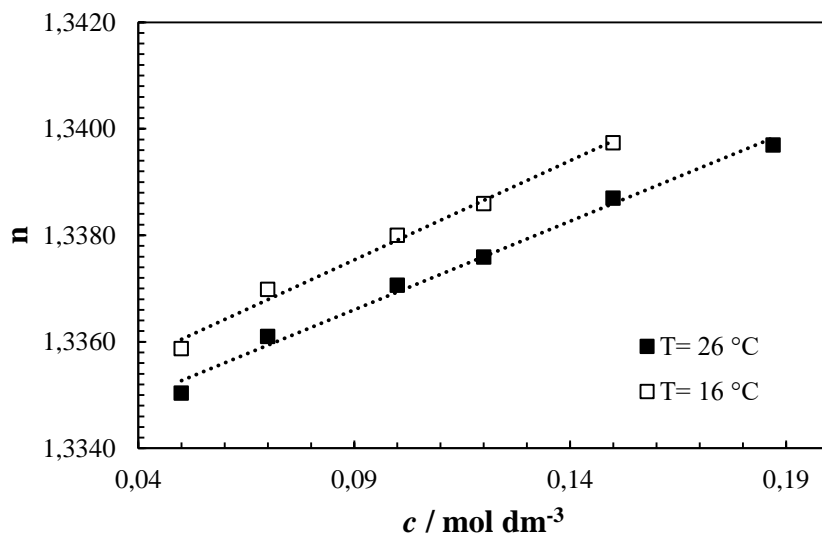
*Slika 22. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 29$  i  $19\text{ °C}$*



*Slika 23. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 28$  i  $18\text{ °C}$*

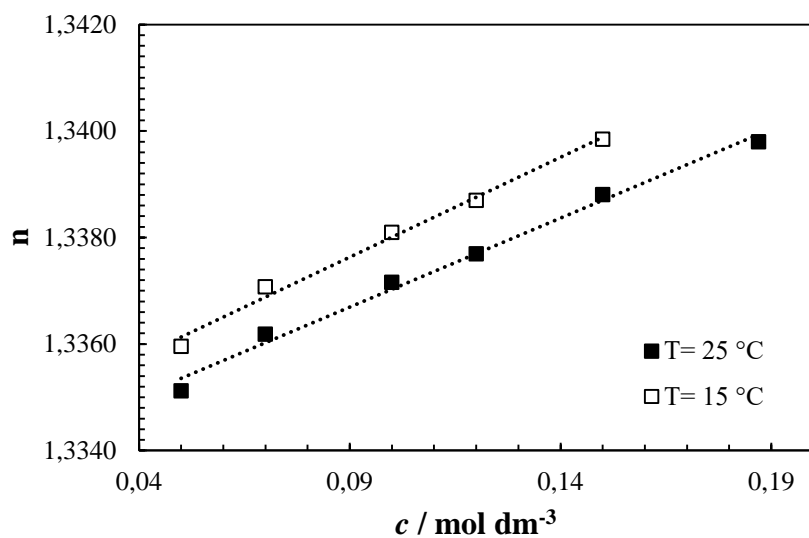


*Slika 24. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 27$  i  $17\text{ °C}$*

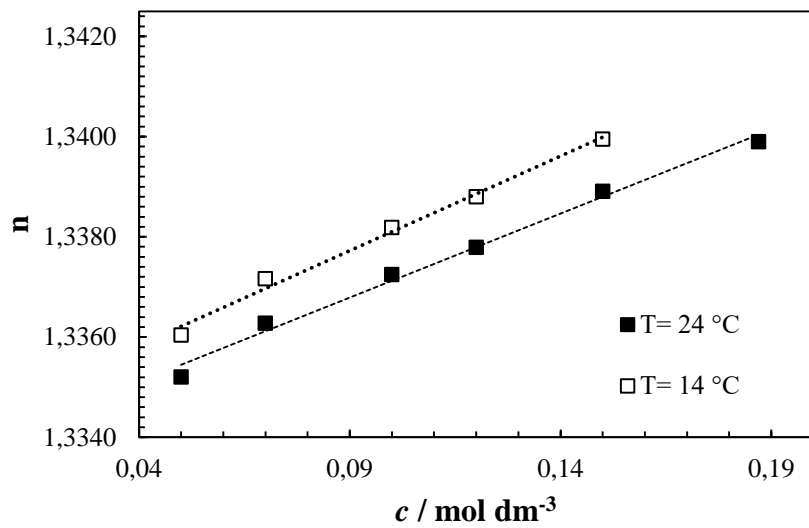


*Slika 25. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 26$  i  $16\text{ °C}$*

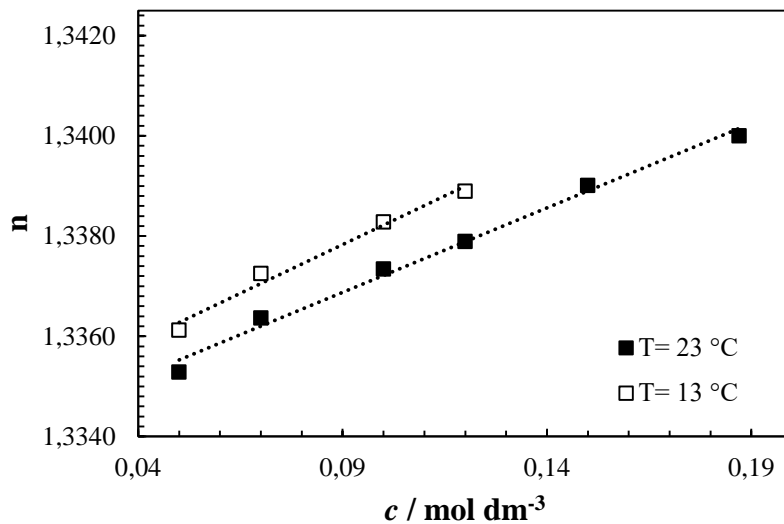




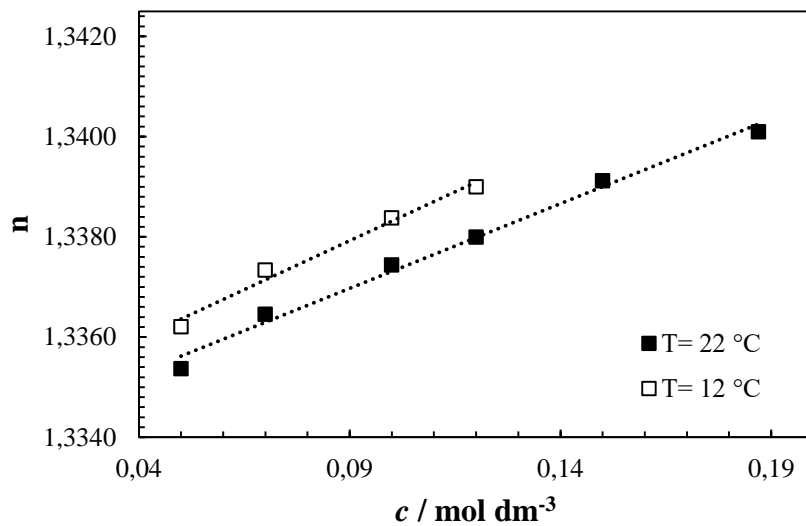
*Slika 26. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 25$  i  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$*



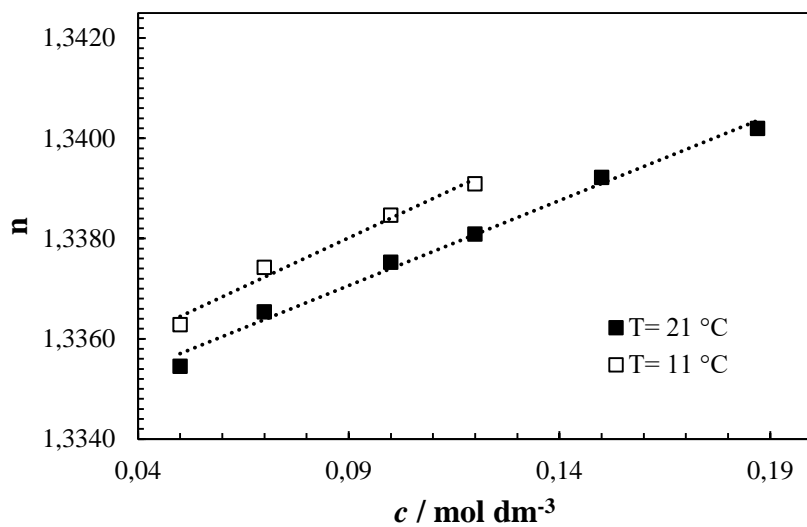
*Slika 27. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 24$  i  $14\text{ }^{\circ}\text{C}$*



*Slika 28. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 23$  i  $13\text{ }^{\circ}\text{C}$*



*Slika 29. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 22$  i  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$*



*Slika 30. Baždarni pravci ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri  $T = 21$  i  $11\text{ °C}$*

**Tablica 6.** Linearne jednadžbe baždarnih krivulja, tj. jednadžbe ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji otopine boraksa pri konstantnoj temperaturi

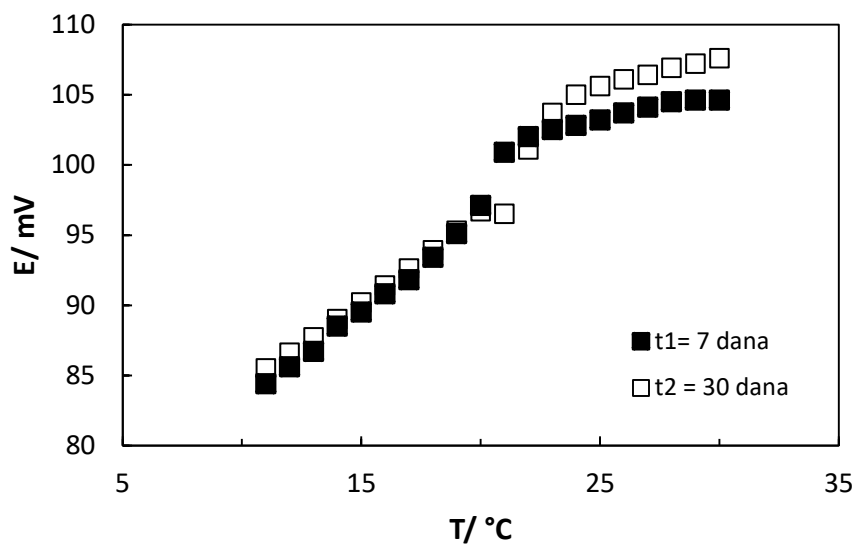
T/ °C	Baždarna jednadžba	R <sup>2</sup>
<b>30</b>	$n = 0,0327 c + 1,3333$	0,99
<b>29</b>	$n = 0,0329 c + 1,3334$	0,99
<b>28</b>	$n = 0,0330 c + 1,3334$	0,99
<b>27</b>	$n = 0,0331 c + 1,3335$	0,99
<b>26</b>	$n = 0,0333 c + 1,3336$	0,99
<b>25</b>	$n = 0,0334 c + 1,3337$	0,99
<b>24</b>	$n = 0,0335 c + 1,3338$	0,99
<b>23</b>	$n = 0,0337 c + 1,3338$	0,99
<b>22</b>	$n = 0,0338 c + 1,3339$	0,98
<b>21</b>	$n = 0,0340 c + 1,334$	0,99
<b>20</b>	$n = 0,0341 c + 1,3341$	0,99

T/ °C	Baždarna jednadžba	R <sup>2</sup>
<b>19</b>	$n = 0,0367 c + 1,334$	0,99
<b>18</b>	$n = 0,0369 c + 1,334$	0,99
<b>17</b>	$n = 0,0371 c + 1,3341$	0,99
<b>16</b>	$n = 0,0373 c + 1,3342$	0,99
<b>15</b>	$n = 0,0375 c + 1,3343$	0,99
<b>14</b>	$n = 0,0377 c + 1,3343$	0,99
<b>13</b>	$n = 0,0389 c + 1,3343$	0,98
<b>12</b>	$n = 0,0391 c + 1,3344$	0,98
<b>11</b>	$n = 0,0393 c + 1,3345$	0,98
<b>10</b>	$n = 0,0396 c + 1,3345$	0,98

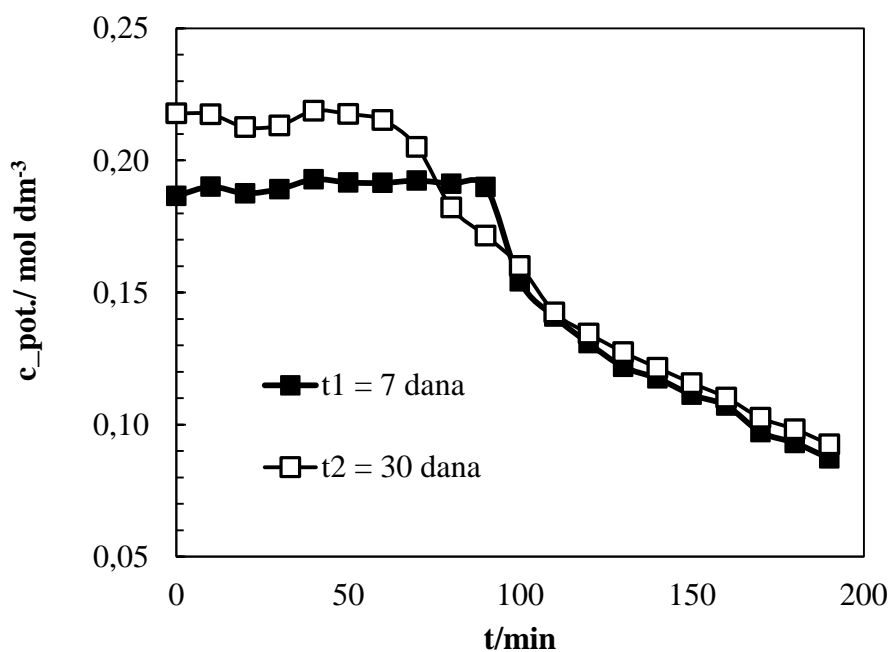
### **2.3.6. Kontinuirano mjerenje potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode te određivanje koncentracije tijekom provedbe šaržne kristalizacije**

U drugom dijelu rada provedena je šaržna kristalizacija boraksa postupkom hlađenja, tijekom koje je praćena promjena potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode te vrijednosti potencijala u radnom temperaturnom području. Promjene potencijala kontinuirano su praćene tijekom lineranog hlađenja zasićene otopine s 30 do 10 °C. Iz računalne baze podataka formirane tijekom izvođenja eksperimenta, a koja obuhvaća vrijednosti - vrijeme, potencijal i temperatura, izdvojene su vrijednosti potencijala za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura.

Promjene potencijala ion-selektivne elektrode tijekom procesa šaržne kristalizacije boraksa, tjedan dana i četiri tjedna nakon baždarenja, prikazane su na *slici 31*. Primjenom baždarnih jednadžbi za ion-selektivnu elektrodu (*tablica 5*) određene su koncentracije boraksa potenciometrijskom metodom te su iste, za provedena ispitivanja, prikazane na *slici 32*.



*Slika 31. Promjena potencijala ion-selektivne elektrode tijekom šaržne kristalizacije hlađenjem otopina zasićenih pri 30 °C*

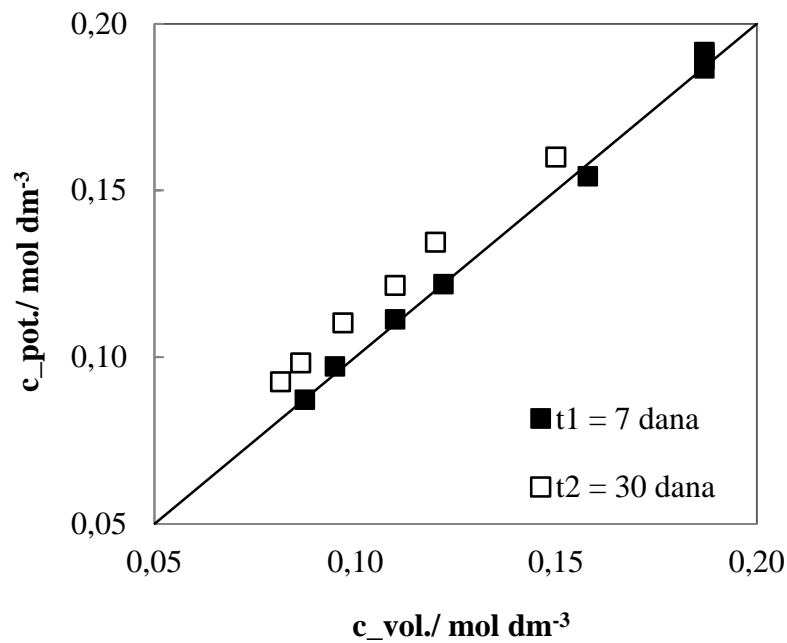


*Slika 32. Promjena koncentracija određenih potencijometrijskom metodom tijekom kristalizacije iz otopina zasićenih pri temperaturi 30 °C*

### 2.3.7. Provjera točnosti primijenjene potenciometrijske metode

U svrhu potvrde točnosti primijenjene potenciometrijske metode, koncentracija otopine boraksa tijekom eksperimenta određivana je i volumetrijskom metodom. Uzorci matične otopine analizirani su kiselo-baznom titracijom prema postupku prethodno opisanom u *poglavlju 2.3.5*.

U svrhu usporedbe rezultata dobivenih ovim dvjema metodama, na *slici 33* prikazan je odnos koncentracija otopina boraksa tijekom kristalizacije navedenim metodama.



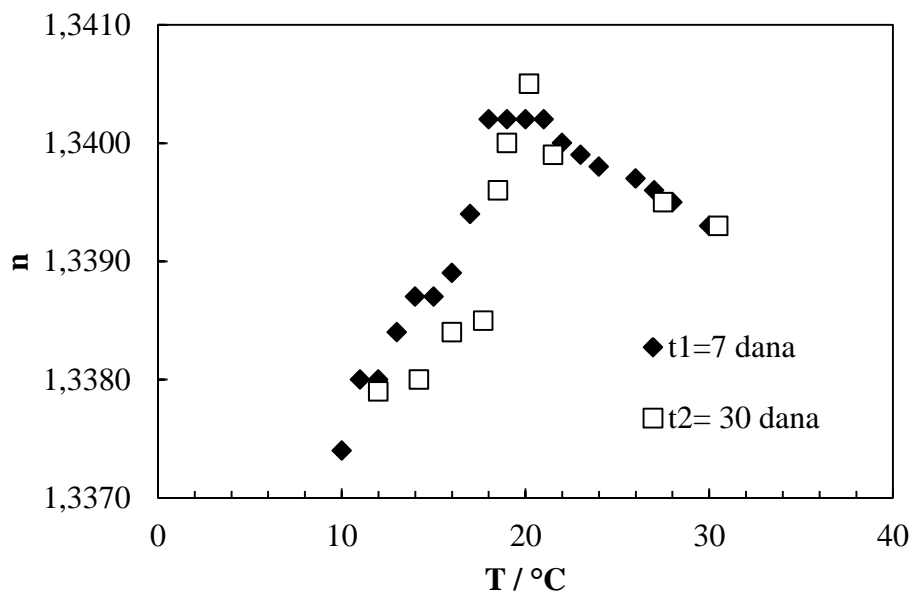
**Slika 33.** Odnos koncentracija otopina boraksa zasićenih pri 30 °C određene volumetrijskom i potenciometrijskom metodom tijekom kristalizacije

### **2.3.8. Kontinuirano mjerenje indeksa loma te određivanje koncentracije boraksa tijekom provedbe šaržne kristalizacije**

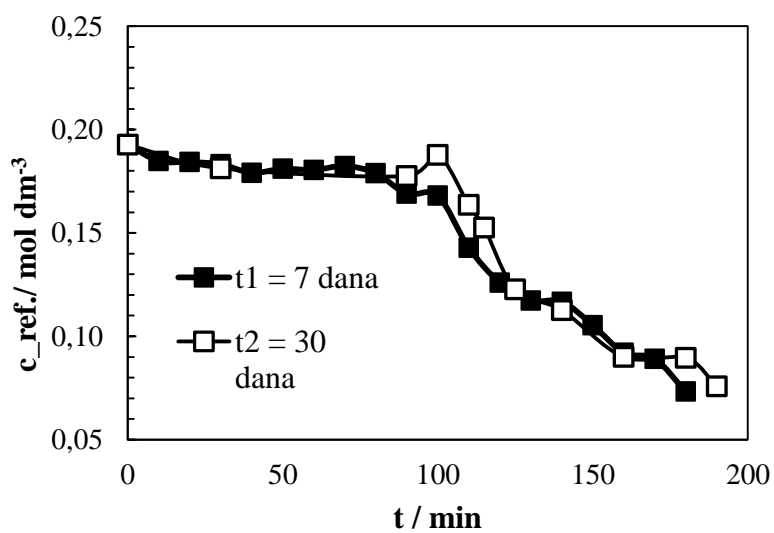
Tijekom kristalizacija boraksa postupkom hlađenja otopina zasićenih pri 30 °C, praćena je je također i promjena refraktivnog indeksa otopine. Vrijednosti indeksa loma s promjenom temperature otopine zasićene ručno su bilježene te su za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura tijekom kristalizacije provedene tjedan dana i četiri tjedna nakon baždarenja, prikazane na *slici 34*.

Iz prikazanih vrijednosti indeksa loma, a korištenjem baždarnih jednadžbi za određivanje koncentracije boraksa (*tablica 6*) izračunate su pripadajuće koncentracije otopine za izdvojene vrijednosti temperature i indeksa loma te su prikazane na *slici 35*.





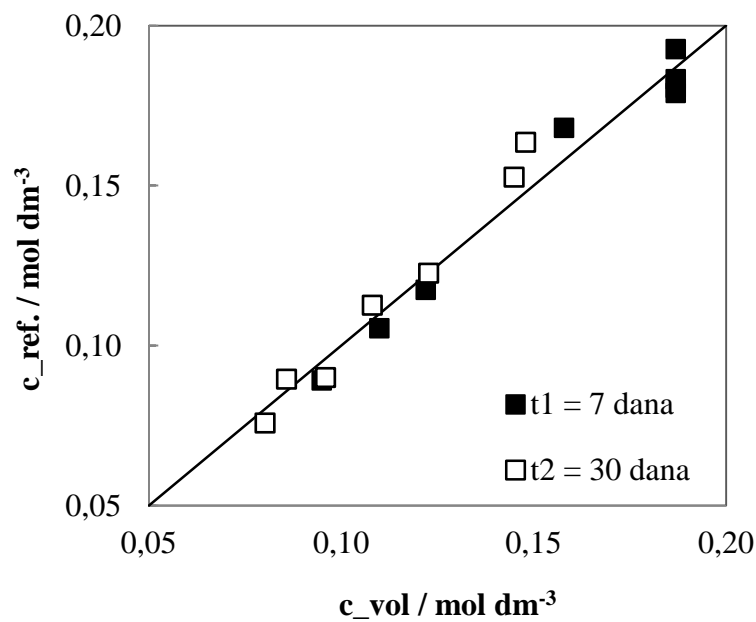
*Slika 34. Promjena indeksa loma matičnih otopina zasićenih pri 30 °C tijekom kristalizacije hlađenjem*



*Slika 35. Promjena koncentracija matičnih otopina određenih refraktometrijskom metodom tijekom kristalizacije iz otopina zasićenih pri temperaturi 30 °C*

### 2.3.9. Provjera točnosti primijenjene refraktometrijske metode

U svrhu provjere točnosti refraktometrijske metode, ista je uspoređena s vrijednostima koncentracije određene volumetrijskom metodom, za sustave čija se koncentracija mijenjala tijekom kristalizacije hlađenjem otopina zasićenih pri 30 °C, tjedan dana i četiri tjedna nakon provedbe baždarenja refraktometra. Usporedba koncentracija određenih refraktometrijskom i volumetrijskom metodom prikazana je na *slici 36*.



**Slika 36.** Odnos koncentracija otopina boraksa zasićenih pri 30 °C određenih volumetrijskom i refraktometrijskom metodom tijekom kristalizacije

### 3. RASPRAVA

Boraks dekahidrat predstavlja vrlo važan spoj bora koji se koristi u velikim količinama u različitim granama procesnog inženjerstva. Različiti zahtjevi tržišta diktiraju željena svojstva ove kristalične soli koja se dobiva prekrizacijom prirodne rude tinkala kontinuiranim ili šaržnim postupkom. Bez obzira na način provedbe procesa vrlo je bitno kristalizaciju ove soli provoditi pri pomno odabranim uvjetima koji će omogućiti dobivanje kristala zadanih karakteristika. Kristalizacija, iako jedna od najstarijih jediničnih i danas predstavlja vrlo važnu i još uvijek nepotpuno istraženu operaciju. Pokretačka sila ove operacije je prezasićenost matične otopine, a njezina dva osnovna koraka; nukleacija i rast kristala u znatnoj mjeri ovise o iznosu i brzini promjene prezasićenosti tijekom procesa operaciju. Iz navedenog je jasno prilikom provedbe i kontrole procesa kristalizacije vrlo bitan zadatak je izabrati i koristiti isplative i pouzdane metode praćenja bitnih parametara tijekom ovog procesa a to su u prvom redu temperatura i koncentracija matične otopine. Za određivanje prezasićenosti tijekom provedbe kristalizacije nužno je poznavati promjenu koncentracije te temperaturno ovisnu topljivost. Kontrolom prezasićenosti, odnosno koncentracije, proces kristalizacije se može voditi u smjeru dobivanja produkta željenih karakteristika s obzirom na veličinu, raspodjelu veličina te oblik i čistoću samih kristala.

U ovom radu ispitivana je mogućnost primjene potenciometrijske i refraktometrijske metode za mjerenje odnosno praćenje koncentracije boraksa tijekom njegove šaržne kristalizacije postupkom kontroliranog hlađenja.

Primjena potenciometrijske metode temelji se na mjerenju potencijala između ion-selektivne i referentne elektrode. Kako ova metoda ne pokazuje direktno vrijednost koncentracije otopine, nego o koncentraciji ovisnog potencijala elektrokemijske polućelije, prije njezine primjene potrebno je izraditi baždarnu krivulju, tj. funkciju ovisnosti potencijala,  $E$  o logaritmu koncentracije otopine,  $\log c$ .

S druge strane, refraktometrijska metoda temelji se na mjerenju refraktivnog indeksa, ispitivane otopine te je za njenu primjenu također potrebno definirati ovisnost indeksa loma,  $n$ , o koncentraciji otopine  $c$ . Elektrodni potencijal kao i indeks loma mijenjaju se ne samo s koncentracijom nego i temperaturom zbog čega se baždarenje kod obiju analitičkih metoda treba provoditi pri konstantnoj temperaturi.

U ovom radu navedene metode namijenjene su mjerenju koncentracije matične otopine u kristalizatoru s kontroliranim hlađenjem, te su se i postupci baždarenja ion-selektivne elektrode kao i refraktometra trebali prilagoditi uvjetima provedbe kristalizacije. U ovom slučaju kristalizacija se provodila iz otopina boraksa zasićenih pri temperaturi od 30 °C i hlađenih brzinom od 6 °C h<sup>-1</sup> do temperature matične otopine od 10 °C.

Sva ispitivanja u ovom radu izvršena su u aparaturi prikazanoj na slici 6. Osnovni dio aparature predstavlja stakleni kristalizator s plaštem, ravnog dna, oko kojeg tijekom procesa cirkulira voda termostatirana i transportirana termostatom tipa *Lauda Proline X Edition*. Sustav za potenciometrijsko mjerenje koncentracija sastojao se od natrijeve ion-selektivne elektrode i referentne Ag/AgCl elektrode spojenih na milivoltmetar tipa *Metrohm*. Elektrode su za vrijeme baždarenja te naknadne kristalizacije bile uronjene u matičnu otopinu, a vrijednosti potencijala, temperature otopine u procesnom vremenu su sakupljane u bazu podatka na računalu. Visina stupca matične otopine bila je jednaka promjeru kristalizatora ( $H = d_k = 0,15$  m) te je volumen otopine iznosio oko 2,66 dm<sup>3</sup>. Kako bi se u tako velikom sustavu osigurao dobar prijenos topline miješnje se provodilo radijalnim turbinskim miješalom s 4 lopatice, a brzina pri vrtnje od 300 o. min<sup>-1</sup> regulirana je pomoću miješalice tipa *Lightnin Labmaster*.

U prvom dijelu rada izvršeno je baždarenje ion-selektivne elektrode i refraktometra. Baždarenju uređaja prethodilo je njihovo testiranje. Naime, da bi se ispitala ispravnost ion-selektivne elektrode u pripremljenim otopinama natrijevog nitrata poznatih koncentracija u rasponu od 0,0001 do 0,1 mol dm<sup>-3</sup> određen je potencijal natrijeve ion-selektivne elektrode pri sobnoj temperaturi. Rezultati mjerenja prikazani na slici 8 ukazuju da se odabrane koncentracije nalaze unutar mjernog područje ion-selektivne elektrode na što ukazuje linearna ovisnost promjene potencijala o aktivitetu odnosno koncentraciji otopine. Naime, koeficijent korelacije,  $R^2$ , između eksperimentalnih vrijednosti i onih procijenjenih jednadžbom pravca iznosi 99%. Također, vrijednost nagiba pravca iznosi 56 mV što je blisko onom određenom Nernstovim izrazom kada je naboj izmjenjivih iona jednak jedinici, a koji iznosi 59 mV. Refraktometar korišten u ovom radu je također pomoću baždarne prizme i standardne otopine postavljen na definirani iznos indeksa loma, prema postupku detaljno objašnjenom u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

Kako je prethodno navedeno, baždarenje uređaja provodilo se pri uvjetima naknadne provedbe procesa kristalizacije, tu se prvenstveno misli na brzinu hlađenja otopine, volumen otopine, te brzinu vrtnje miješala čije su vrijednosti prethodno navedene. Kako bi se osigurala što bolja usporedba korištenih metoda, baždarenje ion-selektivne elektrode kao i refraktometra je izvršeno istodobno u otopinama koje se pripremljene od koncentracije koja predstavlja topljivost boraksa pri 30 °C ( $0,187 \text{ mol dm}^{-3}$ ) do najniže postignute koncentracije u prethodnim eksperimentima ( $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Nakon pripreme pojedine otopine boraksa, u području koncentracija od 0,05 do  $0,187 \text{ mol dm}^{-3}$  pristupilo se baždarenju. Pritom je otopina zadane koncentracije unijeta u kristalizator, zagrijana na temperaturu od 30 °C te hlađena zadanom brzinom sve do temperature od 10 °C. Ukoliko bi u određenoj otopini došlo do zamućenje koje je ukazivalo na početak nukleacija, baždarenje je prekinuto jer se koncentracija otopine u tom slučaju promijenila.

Za razliku od ion-selektivne elektrode koja je tijekom mjerenja bila uronjena u otopinu, za mjerenja indeksa loma otopine bilo je potrebno izvršiti uzorkovanje matične otopine i očitavanje indeks loma na refraktometru koji je bio serijski spojen s kristalizatorom te termostatiran. Dok su vrijednosti temperature otopine i potencijala bilježene svake minute u računalnoj bazi podataka, vrijednosti refraktivnog indeksa te temperatura refraktometra dopisivane su u istu bazu ručno.

Vrijednost potencijala natrijeve ion-selektivne elektrode za sve pripremljene koncentracije natrijevih iona u ovisnosti o temperaturi prikazane su na *slici 9*. Na ovom dijagramu prikazane koncentracije natrijevih iona, određene su iz stehiometrijskog omjera prema jednadžbi 12 koja opisuje disocijaciju boraksa u vodi. Iz dijagram se uočava da potencijal otopine raste s povećanjem koncentracije i s povećanjem temperature otopine. Međutim utjecaj koncentracije soli je značajnije izražen. Iz prikazanih rezultata potom su izrađene baždarne krivulje ovisnosti potencijala ion-selektivne elektrode o koncentraciji otopine boraksa za svaku cjelobrojnu vrijednost temperature u ispitivanom području te su prikazane na *slikama 10-19*. Uočava da su baždarni pravci paralelni te da potencijal raste porastom temperature i negativnim logaritmom koncentracije  $\text{Na}^+$  iona. Zbog linearnosti, baždarni podaci su u MS Excelu procijenjeni linearnim funkcijom ovisnosti potencijala o logaritmu koncentracije po uzoru na Nernstov izraz. Dobivene jednadžbe predočene su u *tablici 5*, a njihovim

korištenjem u MS Excelu omogućeno je precizno izračunavanje koncentraciju otopine iz vrijednosti izmjerenog potencijala. U tablici su prikazani i koeficijenti korelacije koji iznose od 0,89 do 0,99 ukazujući na visoko podudaranje jednadžbi s eksperimentalnim podacima.

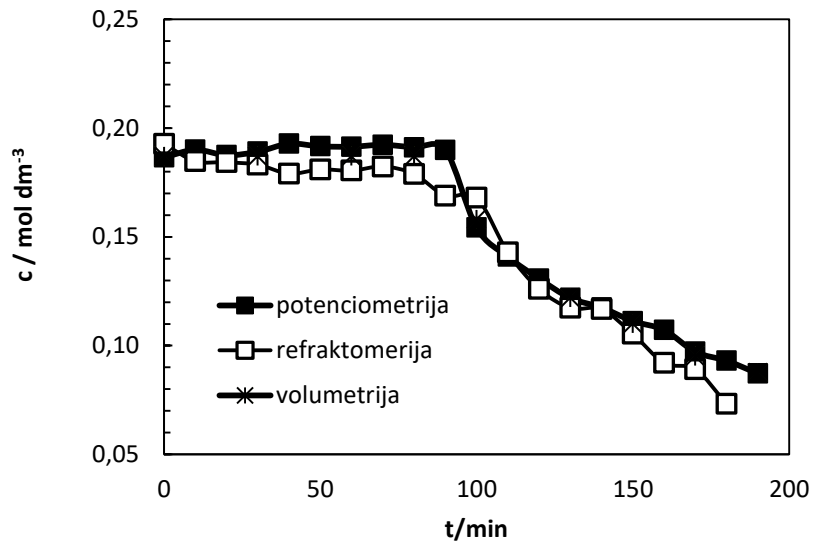
Nadalje, na *slici 20*, prikazana je promjena refraktivnog indeksa za različite koncentracije boraksa u ovisnosti o temperaturi. Iz krivulja se uočava da refraktivni indeks raste sa smanjenjem temperature. Međutim, puno više se povećava s povećanjem koncentracije. Nadalje na *slikama 21-30* prikazane su baždarne krivulje ovisnosti refraktivnog indeksa o koncentraciji boraksa pri svim cjelobrojnim vrijednostima temperatura. Jednako kao i za potenciometrijsku metodu, baždarni pravci procijenjeni su linearnim funkcijama, u ovom slučaju ovisnosti indeksa loma o koncentraciji, te predočeni u *tablici 6*.

U drugom dijelu rada izvršena je prekrystalizacija boraksa iz otopina zasićenih pri temperaturi od 30 °C. Priprema zasićene otopine detaljno je opisana u eksperimentalnom dijelu ovog rada. Nakon pripreme zasićene otopine i filtracije ista je kontinuirano hlađena zadanom brzinom hlađenja. Tijekom eksperimenta kao i kod provedbe baždarenja prikupljane su vrijednosti temperature otopine, potencijala ion-selektivne elektrode te indeksa loma i temperature refraktometra. Uz navedena mjerenja u određenim vremenskim razmacima iz otopine je uzorkovano nekoliko cm<sup>3</sup> otopine preko mikrofiltera, kako bi se izbjeglo uzorkovanje nastalih kristala, te je provedena volumetrijska analiza matične otopine u svrhu određivanja koncentracije boraksa, prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu ovoga rada. Kristalizacija se provodila tjedan dana te četiri tjedna nakon provedbe baždarenja uređaja. Na *slici 31* prikazana je promjena potencijala ion-selektivne elektrode s promjenom temperature matične otopine. Iz podataka prikazanih na *slici 31*, korištenjem baždarnih jednadžbi, izračunate su vrijednosti koncentracija otopine pri svakoj promatranoj temperaturi, te su prikazane kao promjena koncentracije u procesnom vremenu (*slika 32*). Iz promjene koncentracije tijekom kristalizacije uočava se da je ona u oba slučaja u početnom periodu konstantna, a potom naglo pada. Konstantna vrijednost ukazuje da se u sustavu ne zbivaju koncentracijske promjene sve dok početak nukleacije ne prouzrokuje sniženje koncentracije uslijed formiranja nukleusa i njihovog naknadnog rasta u kristale. Na prikazanoj slici uočava se da je početna vrijednost koncentracije zasićene otopine veća u slučaju kad se kristalizacija provodila 4 tjedna nakon baždarenja. Naime, u oba

slučaja radilo se o zasićenoj otopini boraksa pri temperaturi od 30 °C čija je koncentracija stalna i iznosi 0,187 mol dm<sup>-3</sup>. Ovoj vrijednost koncentracije otopine odgovara koncentracija određena potenciometrijski tjedan dana nakon baždarenja, no međutim povećane vrijednosti koncentracije otopine tijekom proces provedenog četiri tjedna nakon baždarenja posljedica je odstupanja potencijala ion-selektivne elektrode. Kako bi se sagledala točnost potenciometrijske metode uspoređene su koncentracije određene potenciometrijski i volumetrijski tijekom provedenih kristalizacija, a usporedba je prikazana dijagramom na *slici 33*. Iz slike se uočava da su tjedan dana nakon baždarenja vrijednosti koncentracija određene ovim dvjema metodama vrlo bliske (maksimalno odstupanje od 2 %). S druge strane koncentracije određene potenciometrijski 30 dana nakon baždarenja odstupaju značajnije od onih određenih volumetrijski. Ova činjenica ukazuje na potrebu ponovnog baždarenja ion-selektivne elektrode.

Na *slici 34* prikazana je promjena indeksa loma pri hlađenju zasićenih matičnih otopina od 30 do 10 °C tjedan dana i četiri tjedna nakon baždarenja. Iz slike se uočava da indeks loma obadviju otopina raste, hlađenjem otopine, a potom naglo opada zbog pada koncentracije otopine uslijed nukleacije i naknadnog rasta kristala. Iz prikazanih podataka i korištenjem baždarnih izraza ovisnosti indeksa loma o temperaturi izračunate su koncentracije matičnih otopina. Kod ovih koncentracija se uočava da su one u početnom periodu konstantne koncentracije, vrlo bliske. Na *slici 36* prikazana je usporedba koncentracija određenih refraktometrijski i volumetrijski tijekom kristalizacije. Očito je da su odstupanja rezultata u oba slučaja slična ukazujući da se indeksi loma kod ovih baždarnih krivulja ne mijenjaju s vremenom.

Usporede li se koncentracije određene refraktometrijski i potenciometrijski te volumetrijski (*slika 37*) u slučaju provedbe kristalizacije neposredno nakon baždarenja uočava se da je koncentracija matične otopine određena potenciometrijski ujednačenija, te da je početak pada koncentracije uslijed nukleacije ranije detektiran potenciometrijskom metodom. Oscilacija rezultata u periodu konstantne koncentracije kod refraktometrijske metode može se pripisati pogrešci pri provedbi uzorkovanja, osim toga niže koncentracije se mogu pripisati i nešto nižoj temperaturi refraktometra čiji je mali prostor podložniji sniženju temperature uslijed cirkulacije rashladne vode od velikog volumena matične otopine, pa su temperature na refraktometru tijekom baždarenja bile nešto niže što se odrazilo na vrijednosti koncentracije.



*Slika 37. Usporedba potenciometrijski, refraktometrijski i volumetrijski određene vrijednosti koncentracije boraksa tijekom kristalizacije*



## 4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata te dobivenih rezultata koji se odnose na mjerenje koncentracije boraksa potenciometrijskom i refraktometrijskom metodom tijekom njegove šaržne kristalizacije hlađenjem, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Baždarenje ion-selektivne elektrode i refraktometra u svrhu naknadne primjene u kristalizatoru s hlađenjem potrebno je provoditi pri uvjetima kristalizacijskog procesa. Tu se prvenstveno misli na brzinu hlađenja matične otopine uz intenzitet miješanja koji će osigurati zadovoljavajući prijenos topline.
2. Prilikom baždarenja ion-selektivne elektrode u svakoj standardnoj otopini potrebno je izmjeriti promjenu potencijala s temperaturom. Iz tih podataka potom se izrađuju baždarne krivulje ovisnosti temperature o logaritmu koncentracije po uzoru na Nernstov izraz, za sve cjelobrojne vrijednosti temperatura i ispitivanom području.
3. Prilikom baždarenja refraktometra u pripremljenim otopinama definirane koncentracije potrebno je izmjeriti promjenu indeksa loma svjetlosti s promjenom temperature otopine. Iz dobivenih podataka potom se konstruira baždarna krivulja ovisnosti indeksa loma o koncentraciju za svaku cjelobrojnu vrijednost temperature.
4. U svrhu jednostavnijeg određivanja koncentracije otopine navedenim metodama iz vrijednosti izmjerenog potencijala ion-selektivne elektrode i indeksa loma, baždarne krivulje opisati linearnim jednadžbama te u prikladnom programu izraditi algoritam za izračunavanje vrijednosti koncentracija.
5. Mjerenje koncentracije boraksa u šaržnom kristalizatoru je preciznije ukoliko se koristi ion-selektivna elektroda. Osim što je mjerenje preciznije na koncentracijskim promjenama se ranije detektira pad koncentracije, odnosno početak nukleacije u sustavu. Osim toga potenciometrijsko mjerenje je moguće provoditi in-line način kod kojeg uređaj mjeri i kontinuirano bilježi vrijednosti. Nedostatak potenciometrijske metode je potreba čestog baždarenja.
6. Refraktometrijska metoda je nešto manje precizna od potenciometrijske, međutim prednost ove metode je što se baždarenje ne treba ponavljati. S druge strane ručna provedba mjerenja koncentracije, uzrokuje manje precizne rezultate i komplicira praćenje samog procesa što predstavlja veliki nedostatak ove metode.

## 5. LITERATURA

1. K. Pandalaneni, J. K. Amamcharla, Focused beam reflectance measurement as a tool for in situ monitoring of the lactose crystallization process, *J. Dairy Sci.* **99** (7) (2016) 5244-5253.
2. A. Myerson, Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinmann, Boston, 2002., str. 43 – 45
3. URL: <https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Borax> (06.09.2019.).
4. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2588> (06. 09. 2019.).
5. URL: <https://ctcenter.pl/en/oferta/borax-decadent/> (06.09.2019.)
6. J. Wisniak, Borax, Boric Acid, and Boron-From Exotic to Commodity, *Indian Journal of Chemical Technology* **12** (2005) 488-500.
7. Z. Jurun, Vrijeme homogenizacije i brzina nukleacije boraksa u kristalizatoru s različitim konfiguracijama dvaju turbinskih miješala, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Završni rad, 2016.
8. D. Bralić, Uporaba Na ion-selektivne elektrode pri kontinuiranom mjerenju koncentracije boraksa u procesu njegove šaržne kristalizacije hlađenjem, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Završni rad, 2008.
9. *Metrohm International Headquarters*, Basics of potentiometry, Metrohm, Herisau, 2014., str. 2-7.
10. I. Piljac, Elektroanalitičke metode, RMC, Zagreb, 1995., str. 119-135.
11. *Sartorius Stedim Biotech GmbH*, Process Refractometry – Everything from Physical Basics to Innovative Solutions for the Food and Pharmaceutical Industries, Sartorius, Goettingen, 2011., str. 3-12.
12. J. Radošević, V. Sokol, R. Tomaš, P. Bošković, Laboratorijske vježbe iz fizikalne kemije, Interna skripta, Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu, 2016., str.10-20.
13. URL: <http://www.chem.gmu.edu/results/borax.doc> (27. 8. 2019).
14. G. Y. Yuksle, S. Titiz, A. N. Buluctu, Solubility of Sodium Perborate Tetrahydrate in Water and Sodium Metaborate Solutions, *J. Chem. Eng. Data* **41** (1996) 586-588.

## 6. SIMBOLI

$A$  – koeficijent difuzije ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$a_M$  – aktivitet iona

$b$  - brzina hlađenja otopine ( $^{\circ}\text{C h}^{-1}$ )

$c$  - koncentracija otopine ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$C$  – brzina svjetlosti ( $\text{m s}^{-1}$ )

$d_k$  – promjer kristalizatora (m)

$C_0$  – brzina svjetlosti u vakuumu ( $\text{m s}^{-1}$ )

$E$  - elektrodni potencijal (V)

$E_0$ - standardni elektrodni potencijal (V)

$E_N$  – Nernstov potencijal (V)

$n$  – indeks loma svjetlosti

$n_i$  – množina (mol)

$T$ - temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$z$  - naboj iona

Grčka slova

$\gamma$  – koeficijent aktiviteta

$\lambda$  – valna duljina (m)

$\nu$  – frekvencija ( $\text{s}^{-1}$ )