

# Ispitivanje odziva potenciometrijskih senzora za kloridne i srebrove ione

---

**Tomaško, Lara**

**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:167:855337>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-04**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**ISPITIVANJE ODZIVA POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA ZA KLORIDNE I**  
**SREBROVE IONE**

**ZAVRŠNI RAD**

**LARA TOMAŠKO**

**Matični broj: 1006**

**Split, rujan 2019.**



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

**ISPITIVANJE ODZIVA POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA ZA KLORIDNE I  
SREBROVE IONE**

**ZAVRŠNI RAD**

**LARA TOMAŠKO**

**Matični broj: 1006**

**Split, rujan 2019**

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

**EXAMINATION THE RESPONSE OF POTENTIOMETRIC SENSORS FOR  
CHLORIDE AND SILVER IONS**

**BACHELOR THESIS**

**LARA TOMAŠKO**

**Parent number: 1006**

**SPLIT, September 2019**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

Znanstveno područje: prirodne znanosti  
Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018.

Mentor: doc.dr.sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Josipa Ercegović, laborant , Andrea Sedlar, mag. chem.

### ISPITIVANJE ODZIVA POTENCIOMETRIJSKIH SENZORA ZA KLORIDNE I SREBROVE IONE

Lara Tomaško, 1006

**Sažetak:** Cilj ovog završnog rada bio je ispitati odziv potenciometrijskih senzora mjerenjem koncentracije kloridnih i srebrovih iona pri  $\text{pH}=4,00$  i  $\text{pH}=4,75$  koristeći ion-selektivne membrane. Željeni odziv potenciometrijskog senzora treba pratiti nagib pravca Nernstove jednadžbe. Iz navedenih rezultata vidimo da odziv potenciometrijskog senzora nije zadovoljavajući za srebrove ione, dok je za kloridne ione prihvatljiv.

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

**Rad sadrži:** 77 stranica, 44 slika, 33 tablica, 0 priloga, 17 referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

- 1.izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović – predsjednik
- 2.doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec – član
- 3.doc. dr. sc. Ante Prkić – član – mentor

**Datum obrane:** 27. rujan, 2019.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Undergraduate study of chemical technology

Scientific area: natural science

Scientific filed: chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, November 23rd 2018

Mentor: PhD Ante Prkić, Assistant Professor

Technical assistance: laboratory assistant Josipa Ercegović, mag. chem. Andrea Sedlar

### EXAMINATION THE RESPONSE OF POTENTIOMETRIC SENSORS FOR CHLORIDE AND SILVER IONS

Lara Tomaško, 1006

**Abstract:** The aim of this bachelor thesis was to examine the response of potentiometric sensors by measuring concentration of chloride and silver ions under the values of  $\text{pH}=4,00$  and  $\text{pH}=4,75$  by using ion-selective membranes.

The desired response of potentiometric sensors should follow the slope of the line of the Nernst's equation. From the given results we can observe that the response of the potentiometric sensors is not satisfactory for silver ions, while it is acceptable for chloride ions.

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

**Thesis contains:** 77 pages, 44 figures, 33 tables, 0 supplements, 17 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

2. Boris-Marko Kukovec – PhD, assistant professor, member

3. Ante Prkić – PhD, assistant professor, supervisor

**Defence date:** 27<sup>th</sup> September 2019

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

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

*Ovaj završni rad je izrađen u sklopu provedbe projekta UIP-2017-05-6828 Razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode s dodatkom nanočestica metala i metalnih oksida koji financira HRZZ-a.*



*Posebnu zahvalu na mentorstvu, pomoći, strpljenju, prenesenom znanju i ukazanom povjerenju tijekom izrade završnog rada dugujem mentoru doc. dr. sc. Anti Prkiću.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

- Testiranje membranske elektrode za ionsko–selektivne elektrode na kloridne i srebrove ione u otopinama natrijeva klorida i srebrovog nitrata pri  $\text{pH} = 4,00$  i  $\text{pH} = 4,75$  te utvrđivanje mogućnosti njihove daljnje primjene.

## SAŽETAK

Cilj ovog rada je testiranje heterogenih membranskih elektroda. Potenciometrijska metoda korištena je u ovom radu zbog svoje jednostavnosti i isplativosti. Opisano je ispitivanje membrana u osnovnoj otopini natrijevog klorida za njihov odziv na kloridne ione te osnovnoj otopini srebrovog nitrata za njihov odziv na srebrove ione.

Ispitivanje odziva i osjetljivost na srebrove ione ispituje se kod sljedećih membrana: membrana 95, membrana 97 i membrana 99.

Ispitivanje odziva i osjetljivosti na kloridne ione ispituje se kod sljedećih membrana: membrana 95, membrana 97, membrana 99, membrana 101, membrana 103, membrana 105, membrana 107, membrana 109, membrana 111, membrana 113, membrana 115, membrana 117, membrana 1:1 te membrana 1:2.

Najprije se ispitaio odziv membrana na  $\text{Ag}^+$  katione pri  $\text{pH} = 4,00$ , a zatim pri  $\text{pH} = 4,75$ , a potom na  $\text{Cl}^-$  anione pri  $\text{pH} = 4,00$  i  $\text{pH} = 4,75$ .

Selektivnost metode se ispitala promjenom reakcijskih uvjeta kao što su  $\text{pH}$  otopine uzorka, odnosno koncentracija uzorka. Razvijene membranske elektrode pokazuju slab odziv na srebrove katione te dobar na kloridne ione. Dobra ponovljivost se postigla smanjenjem  $\text{pH}$  vrijednosti, a time i selektivnost na kloridne i srebrove ione. Postupak ispitivanja ovih elektroda relativno je jeftin i brz stoga se danas često koristi i ima ključnu ulogu u znanstveno-istraživačkim radovima.

## SUMMARY

The first part of this bachelor thesis is to test heterogeneous membrane electrodes. The potentiometric method was used in this paper for its simplicity and cost-effectiveness. Examination of membranes in a stock solution of sodium chloride for their response to chloride ions and for a basic solution of silver nitrate for their response to silver ions is described.

Testing the response and sensitivity to silver ions were tested for the following membranes: membrane 95, membrane 97 and membrane 99.

The response and sensitivity to chloride ions were tested for the following membranes: membrane 95, membrane 97, membrane 99, membrane 101, membrane 103, membrane 105, membrane 107, membrane 109, membrane 111, membrane 113, membrane 115, membrane 117, membrane 1: 1 and membrane 1: 2.

The response of the membranes to  $\text{Ag}^+$  cations at  $\text{pH} = 4.00$  was first and subsequently at  $\text{pH} = 4.75$ . The response of the membranes to  $\text{Cl}^-$  anions were done at  $\text{pH} = 4.00$  and  $\text{pH} = 4.75$ . The selectivity of the method is altered by changing reaction conditions such as the  $\text{pH}$  of the sample solution, and the concentration of the sample, respectively. The membranes showed poor response silver ions and very good to chloride ions. Good reproducibility was achieved by decreasing the  $\text{pH}$  value, and thus the selectivity of chloride and silver ions. The test procedure for these electrodes is relatively inexpensive and fast, so it is often used today and plays a key role in scientific research.

# Sadržaj

Uvod.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
<b>1.1. Potencimetrija.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2. Potencimetrijski senzori.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.3. Elektrodni most .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Referentne elektrode .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.1. Standardna vodikova elektroda .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.2. Kalomel elektroda .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2. Indikatorske elektrode .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.1. Metalne (kovinske) elektrode .....</b>	<b>9</b>
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
<b>2.1. Priprava otopine natrijeva klorida različitog pH.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2. Priprava 10%-tne natrijeve lužine.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3. Priprava srebrovog nitrata <math>\text{AgNO}_3</math>.....</b>	<b>20</b>
<b>2.4. Priprava acetatnog pufera .....</b>	<b>20</b>
<b>2.4.1. Priprava acetatnog pufera pri <math>\text{pH} = 4,00</math> .....</b>	<b>20</b>
<b>2.4.2. Priprava acetatnog pufera pri <math>\text{pH} = 4,75</math> .....</b>	<b>21</b>
<b>2.4.2. Primjena Henderson-Hasselbalchove jednadžbe .....</b>	<b>21</b>
<b>2.5. Rezultati .....</b>	<b>23</b>
<b>2.5.1. PRVO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODE NA ODZIV <math>\text{Ag}^+</math> IONA .....</b>	<b>23</b>
<b>2.5.2. DRUGO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV <math>\text{Ag}^+</math> IONA .....</b>	<b>26</b>
<b>2.5.3. PRVO MJERENJE : TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV KLORIDNIH IONA .....</b>	<b>29</b>
<b>2.5.4. DRUGO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV <math>\text{Cl}^-</math> IONA.....</b>	<b>43</b>
3. RASPRAVA .....	58
4. ZAKLJUČAK.....	61
5. LITERATURA .....	63

## **Uvod**

U ovome radu korištena je potenciometrijska metoda određivanja kloridnih i srebrovih iona. Ionsko – selektivne elektrode (ISE) su jednostavne za rukovanje, širokog mjernog područja, velike osjetljivosti, relativno jeftine. Klor se u vodenim otopinama, uglavnom nalazi u formi kloridnih iona. Klor je halogeni element, plin, veoma otrovan, nadražuje dišne organe. Glavna uporaba klora je u proizvodnji organskih spojeva, ponajviše poli-vinil klorida (PVC-a), vinil acetata, kloroprena (iz kojeg se proizvodi neopren), kloriranih ugljikovodika, plastifikatora, farmaceutskih proizvoda, poljoprivredne kemikalije.

# 1.OPĆI DIO

## 1.1. Potenciometrija

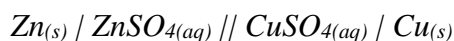
Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Kod mjerenja napona ćelije kroz samu ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe na stanje ravnoteže na elektrodama. Razliku potencijala između elektroda ćelija mjerimo osjetljivim mjernim uređajem potenciometrom i voltmetrom. Potenciometrijska mjerenja provodimo uporabom dviju elektroda, referentne i indikatorske. Potencijal referentne elektrode tijekom vremena se ne mijenja, jer ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta. Potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetima (koncentracijama) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji.<sup>1</sup>

Apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka ne mogu se odrediti eksperimentalno, te se mjeri razlika potencijala, odnosno mjere se potencijali članaka u odnosu na potencijal referentne elektrode.<sup>2</sup> Laboratorijskim mjerenjem mogu se odrediti samo naponi članaka, dogovoreno je da se za referentnu elektrodu uzima standardna vodikova elektroda čiji potencijal iznosi 0,000 V pri svim temperaturama. Osnovna podjela elektrokemijskog članka je na elektrolitičke članke i na galvanske članke, koji se dijele na ireverzibilne (nepovratne) i reverzibilne (povratne).<sup>3</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:

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

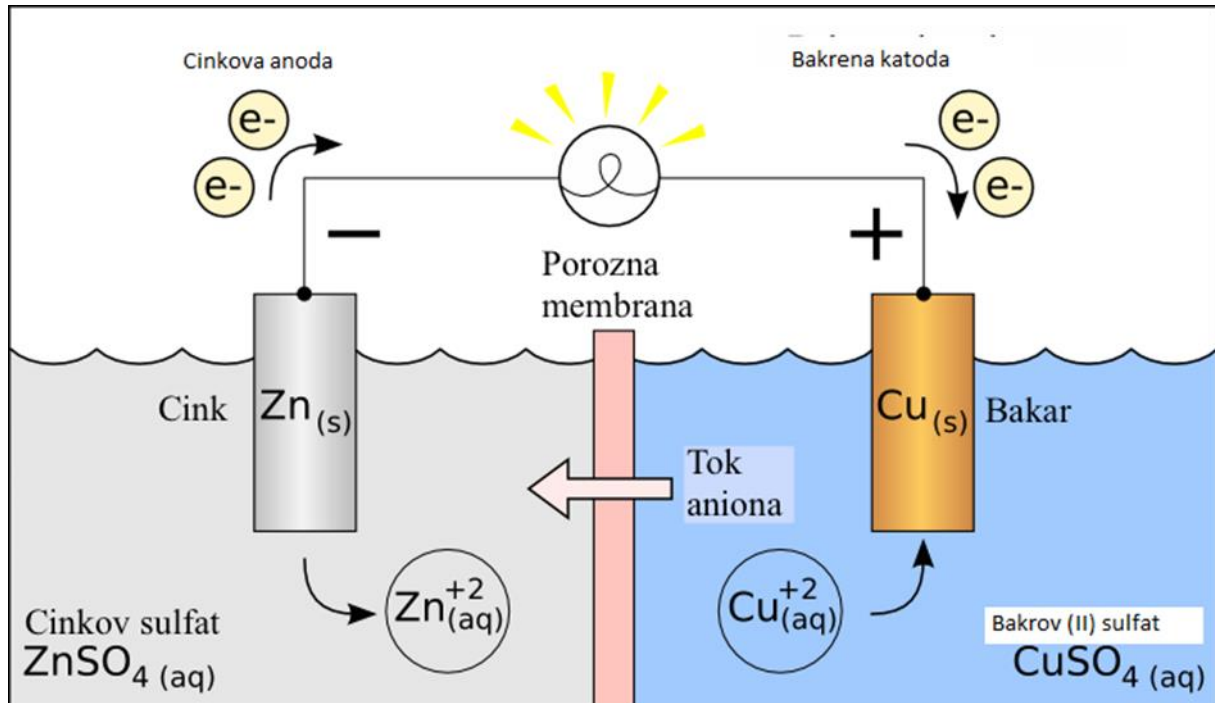
Za primjer se uzima sljedeći zapis:



U navedenom tekstu napisan je primjer zapisivanja elektrokemijskog članka koji se sastoji od bakrene i cinkove elektrode a kao elektrolit služe otopine bakrovog(II) sulfata i cinkovog 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. 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.<sup>4</sup>

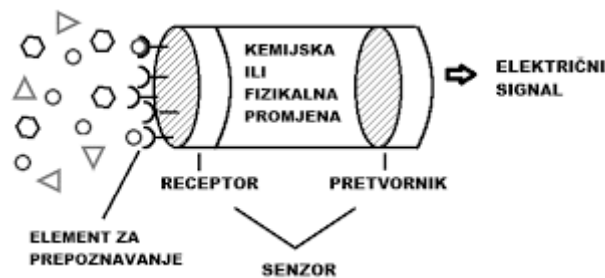


Slika 1. Prikaz Danielovog članka<sup>5</sup>

### 1.1.2. Potenciometrijski senzori

Potenciometrijski senzori pripadaju skupini kemijskih senzora. Prema IUPAC-ovoj definiciji iz 1991. godine proizlazi da su kemijski senzori uređaji koji preoblikuju kemijsku informaciju, u intervalu od koncentracije jednog specifičnog uzorka komponente do svih ostalih komponenata u uzorku, u analitički korisnu informaciju.<sup>6</sup>

Kemijski senzori trebali bi zadovoljavati sljedeće kriterije: imati brz odziv, održavati signal stabilnim tijekom dužeg vremenskog perioda, biti maleni, biti jeftini, specifični i selektivni. Potenciometrijski senzor je uređaj koji registrira na fizikalno–kemijsku promjenu (u ovom slučaju razliku potencijala između referentne i indikatorske elektrode), pretvara ga u signal i šalje do računala ili nekog drugog uređaja iz kojeg može očitati dobivene podatke ili pogreške. U elektrokemijskim člancima, potenciometrijski senzori su uvijek indikatorske elektrode.<sup>7</sup>



Slika 2. Jednostavniji prikaz elektrokemijskog senzora <sup>8</sup>

### 1.1.3. Elektrodni most

Uloga elektrolitnog mosta je spriječiti miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Radi bolje vodljivosti koncentracija elektrolita mora biti velika i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji. Zasićena otopina kalijevog klorida odgovara tim zahtjevima i njen kontaktni potencijal iznosi svega par milivolta (mV).<sup>9</sup>

## 1.2. 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.

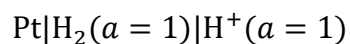
Karakteristike svake referentne elektrode trebale bi biti:

1. Referentna elektroda mora imati poznat i stabilan potencijal
2. Referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe
3. Pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati<sup>10</sup>

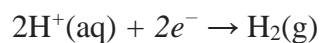
### 1.2.1. Standardna vodikova elektroda

Plinoviti vodik uvodi se u otopinu vodikovih iona u koju je uronjena crnom platinom platinirana platinska elektroda. Njeno katalitičko djelovanje omogućuje elektrokemijsku reverzibilnost redkos – sustava  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ . Energija aktivacije molekule vodika vrlo je velika,

ravnoteža se postiže samo utjecajem katalizatora. Kod SVE ulogu katalizatora preuzima površina crno platinirane platinske elektrode. Potencijal vodikove elektrode ovisi o aktivitetu plinovitog vodika i aktivitetu vodikovih iona u otopini. Nernstova jednadžba za redoks-sustave iskazuje tu ovisnost<sup>11</sup>:

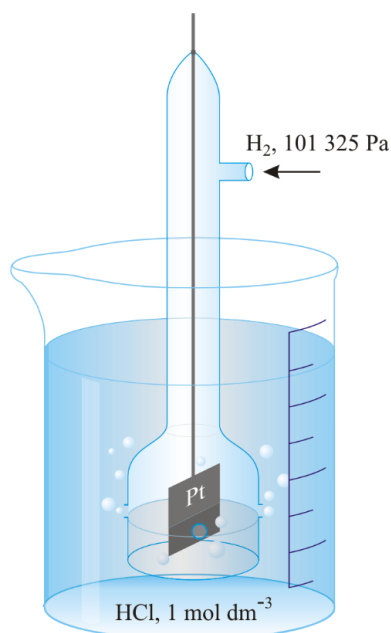


Reakcija na elektrodi u polučlanku je :



$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}}{a_{\text{H}^+}^2} \\ &= E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{\text{H}_2(\text{g})}}{a_{\text{H}^+}^2} \end{aligned}$$

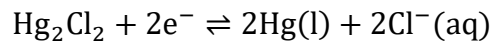
Prema konvenciji IUPAC, Stockholm 1953. standardni potencijal vodikove elektrode jednak je nula volta ( $E^\circ=0,000 \text{ V}$ ) kod svih temperatura, odnosno, prema konvenciji, standardna promjena slobodne entalpije redoks sustava  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  jednaka je nula ( $\Delta_r G^\circ=0$ ).<sup>1</sup>



Slika 3. Standardna vodikova elektroda<sup>11</sup>

## 1.2.2. Kalomel elektroda

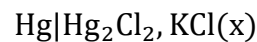
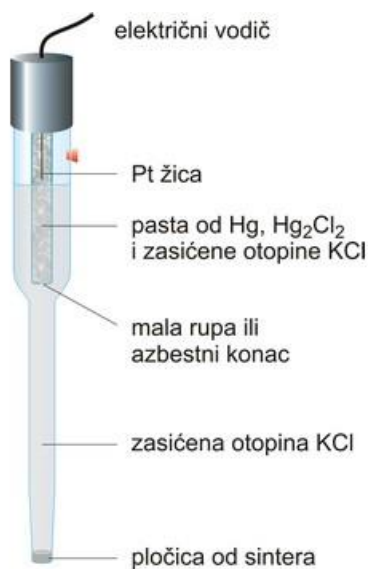
Kalomel elektroda se upotrebljava kao referentna elektroda u laboratoriju. trivijalno ime za živin(I) klorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , elektroda je najčešće korištena referentna elektroda u laboratoriju, jer ju je lako pripremiti tako da ima točno određen potencijal. Rad ovakve elektrode temelji se na redukciji  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  do Hg u vodenoj otopini zasićenoj KCl, a reakcija glasi:



Potencijal kalomelove elektrode određen je koncentracijom  $\text{Cl}^-$  iona.

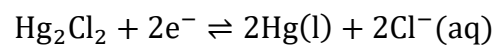
Zasićena kalomel elektroda (ZKE) ima standardni redukcijski potencijal 0.244 V pri 25°C. Zasićena kalomel elektroda sastoji se od dvije tube, unutarnje tube i vanjske tube. U unutrašnjoj cijevi nalazi se pasta od Hg,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  i zasićena otopina kalijeva klorida (KCl) u koju je uronjena platinska žica, dok je vanjska tuba ispunjena zasićenom otopinom KCl-a.

Ono što je prednost zasićene kalomel elektrode je u tome da koncentracija  $\text{Cl}^-$  iona te potencijal elektrode, ostaje isti, čak i ako zasićena otopina KCl djelomično ispari. Nedostatak zasićene otopina KCl je velika osjetljivost na promjenu temperature (pri povišenoj temperaturi koncentracija  $\text{Cl}^-$  iona povećava, a potencijal elektrode se smanjuje), te nemogućnost korištenja ovakve elektrode pri temperaturama većim od 80°C.<sup>12</sup>



gdje je x koncentracija KCl u otopini.

Elektrodna reakcija u polučlanku je:



a potencijal se može prikazati:

$$E_{\text{ZKE}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg(l)}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}$$

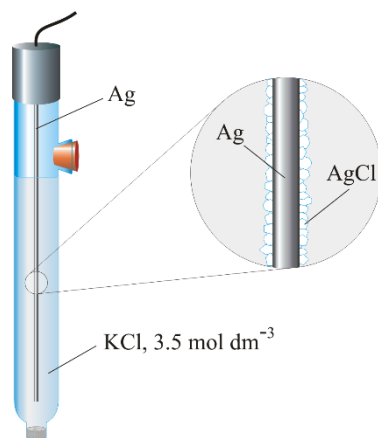
$$E_{\text{ZKE}} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Slika 4. Kalomel elektroda<sup>13</sup>

### 1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

Rad ovakve elektrode temelji se na redukciji srebrova klorida (AgCl) do srebra (Ag). Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid, kao i kod kalomel elektrode određen je koncentracijom Cl<sup>-</sup> iona. Potencijal ove elektrode, pri 25°C, iznosi 0,199V.

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. Elektroda srebro/srebrov klorid sastoji se od srebrene žice, koja je prevučena tankim filmom AgCl koja je uronjena u otopinu kalijeva klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom. Posebna izvedba srebro/srebrov klorid elektrode naziva se dvospojna referentna elektroda (eng. Double Junction Reference Electrode, DJRE).<sup>8</sup>

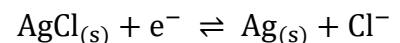


Slika 5. Elektroda srebro/srebrov klorid<sup>14</sup>

Elektroda srebro/ srebrov klorid



Elektrodna reakcija u polučlanku je:



potencijal se može prikazati

$$E = E^0 - 0,0592 \log \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

$$E = E^0 - 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

## 1.2. Indikatorske elektrode

Idealnu indikatorsku elektrodu karakterizira brz odziv i reproducibilan odziv na promjene koncentracije iona analita. Postoje dvije vrste indikatorskih elektroda: metalne (kovinske) i membranske (selektivne).<sup>14</sup>

Kod kovinskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda – otopina posljedica je redoks reakcije na elektrodi, dok 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>15</sup>

## 1.2.1. Metalne (kovinske) elektrode

Metalne elektrode se mogu razvrstati kao: elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda i inertne redoks-elektrode. Čišćenje elektrode vrši se umakanjem kratkotrajno u dušičnu kiselinu ili temeljitim ispiranjem pomoću destilirane vode ili elektrolizom.<sup>14</sup>

### 1.2.1.1. Elektrode I. reda

Za elektrode I. reda karakteristično je to da potencijal takve elektrode ovisi samo o aktivitetu

$E$  = elektrodni potencijal redoks sustava

$E^0$  = 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

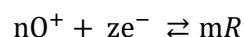
$a_O$  = aktivitet oksidiranog oblika

$a_R$  = aktivitet reduciranog oblika

$n$  = stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika

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.  $Zn^{2+}$  iona.

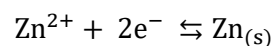
Svaki elektrodni potencijal može se opisati Nernstovom jednadžbom koja nam zapravo govori kakav je odnos elektrodnih potencijala redoks-reakcija o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava u otopini, a ona glasi:



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

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:

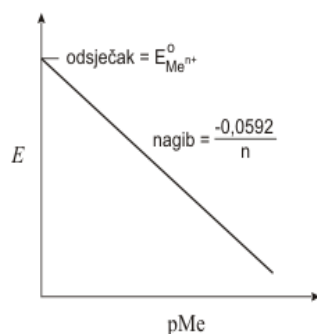


Za ovakav izraz Nernstova jednadžba glasi:

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

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

Navedena jednačina pokazuje da potencijal elektrode prvog reda je samo ovisan o aktivitetu iona metala u otopini.<sup>14</sup>

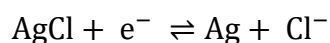


Slika 6. Ovisnost koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda

### 1.2.1.2. Elektrode II. reda

Kod elektroda prvog 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.<sup>17</sup>

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



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

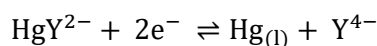
$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$E$  = elektrodni potencijal redoks-sustava  
 $E_{\text{AgCl/Ag}}^0$  = standardni elektrodni potencijal srebrenne elektrode redoks-reakcije ( to je potencijal srebrenne 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:

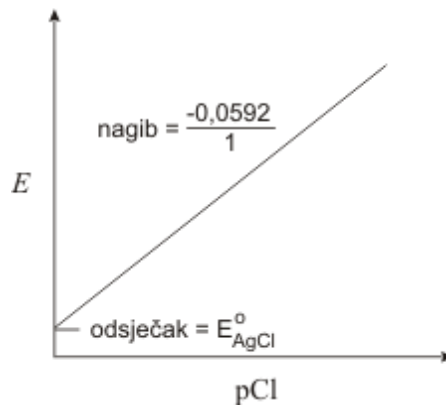
$$E = K + \frac{0.059}{2} \text{pY}$$

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>.



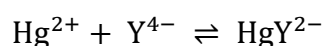
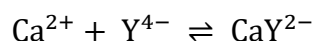


Slika 7: Ovisnost pCl o potencijalu elektrode II. reda

Zanimljivost u vezi ovih elektroda je u tome što se one mogu primijeniti u razne svrhe. Primjerice, Peres i ostali, 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.<sup>17</sup>

### 1.2.1.3. 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). 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 trome i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal.<sup>15</sup>



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

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

#### 1.2.1.4. Inertne metalne elektrode

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 cerijeve(III) i cerijeve(IV) katione izgleda ovako:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - 0.0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

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>17</sup>

#### 1.2.2.1. Membranske elektrode

Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Potencijal membrane prikazuje istom relacijom kao i za redoks-sustav iako je način uspostavljanja potencijala različit, tj. membranski potencijal nastaje zamjenom iona, a na metalnoj elektrodi nastaje zbog redoks reakcije gdje sudjeluju i elektroni. Ionsko-selektivne elektrode su elektrode čiji membranski potencijal je funkcija aktiviteta jednog određenog iona u otopini.<sup>15</sup>

Potencijal ovako prikazane elektrode glasi:

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

Gdje je:

$E$  = membranski potencijal pri 25°C

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

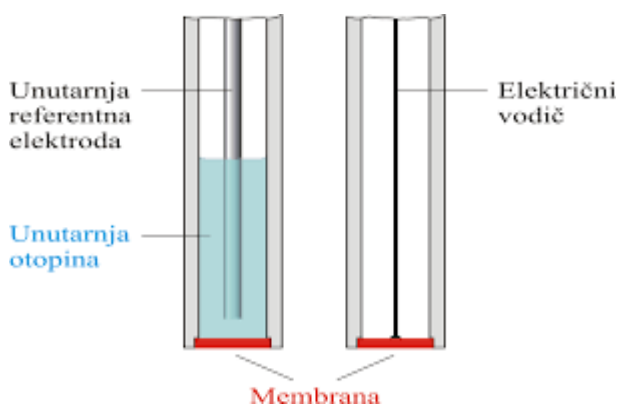
$[A]$  = koncentracija analita u uzorku

Membranske elektrode se dijele s obzirom na sastav membrane na:

1. Elektrode s kristalnom membranom mogu imati heterogene i homogene membrane
2. Elektrode s nekristalnom membranom, to su staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenositeljem.<sup>15</sup>

### 1.2.2.2. Membrane s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom sadrže 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. Selektivnost ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli koje čine membranu te su selektivne na one ione koji su sadržani u membrani. Elektrode mogu biti homogene i heterogene.<sup>16</sup>



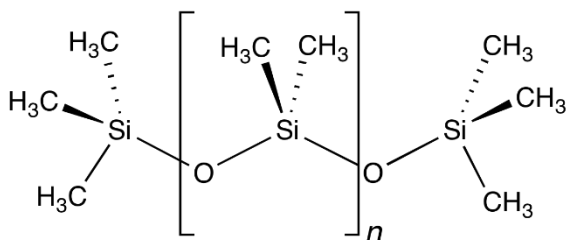
Slika 8. Membrana s kristalnom membranom

### 1.2.2.2.1. 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. 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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  itd. U vodljivim membranama električni kontakt se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.<sup>16</sup>

### 1.2.2.2.2. Heterogene membrane

Kod heterogenih membrana 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>17</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  $\mu\text{m}$ ), 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.

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.

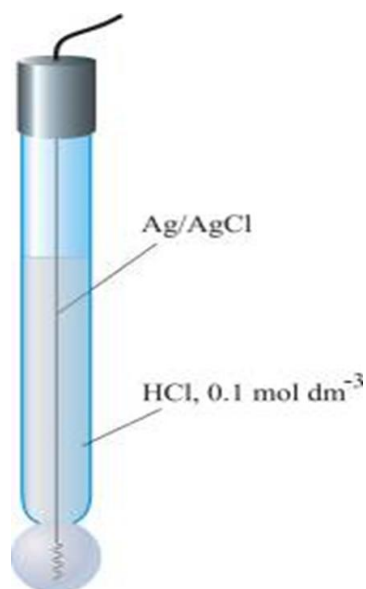
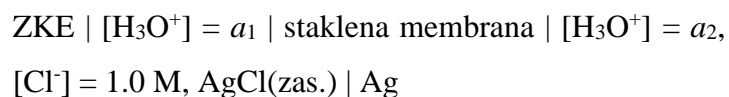
Selektivne elektrode s heterogenom membranom rabe se za određivanje iona  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  i  $\text{S}^{2-}$ .<sup>16</sup>

### 1.2.3.1. Elektrode s nekristalnom membranom

Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene specije kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filter) ili neporozan (npr. staklo, PVC).

Staklena elektroda je jedna od prvih membranskih elektroda. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini kloridne kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stijenki. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s nekom referentnom elektrodom rad i mjerenja elektromotorne sile članka.

Shematski prikaz ovog članka je sljedeći:



Slika 10: Prikaz staklene elektrode

Membrane su od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH 12, a one od litijeovog stakla i iznad pH 12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata – pH metara. Vodljivost staklene elektrode posljedica je kretanja  $\text{Na}^+$  i  $\text{H}^+$  iona.

Veličina  $E_b$  (graničnog potencijala) ovisi o odnosu koncentracija vodikovih iona u otopinama. Također postoji i asimetrični potencijal (osim  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  i  $E_b$ ) koji se mijenja polako s vremenom, a čiji izvor nije potpuno objašnjen.

$$E_b = L' - 0.0592 \text{ pH}$$

Kada se s obje strane membrane postave identične otopine i referentne elektrode, granični potencijal bi trebao biti jednak nuli. Međutim, često se javlja mali asimetrični potencijal koji se s vremenom mijenja. Nastajanje asimetričnog potencijala nije u potpunosti razjašnjeno, ali je vjerojatno posljedica razlike u napetosti površine membrane koja nastaje pri proizvodnji, tijekom uporabe elektrode i sl. Da bi se izbjegle pogreške vrši se baždarenje staklene elektrode prije mjerenja.

Potencijal staklene elektrode se dakle može iskazati:

$$E_{\text{ind}} = E_b + E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + E_{\text{asi}}$$

Odnosno,

$$E_{\text{ind}} = L + 0.0592 \log a_1 = L - 0.0592 \text{ pH}$$

Staklena elektroda se obično izrađuje kao kombinirana elektrona - referentna i indikatorska elektroda nalaze se u istom tijelu.<sup>17</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. Priprava otopine natrijeva klorida različitog pH

Za pripravu otopine natrijeva klorida proizvoljno smo uzeli otopinu koncentracije  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Proračun mase tada se može izraziti kao:

$c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  — proizvoljno uzimamo

$V = 1 \text{ L}$

$m = ?$

$M = (22,99 + 35,453) \text{ g L}^{-1} = 58,443 \text{ g L}^{-1}$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$m = c \cdot M \cdot V$$

$$m = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 58,443 \text{ g L}^{-1} = 5,8443 \text{ g (za 1 L)}$$

Za 250 mL potrebna masa može se iskazati kao:

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 58,443 \text{ g L}^{-1} = 0,58443 \text{ g}$$

Izračunatu masu NaCl-a izvagati na analitičkoj vagi te razrijediti (otopiti) s odgovarajućim puferom u određenom volumenu. Prilikom eksperimenta koristili smo acetatni pufer.

## 2.2. Priprava 10%-tne natrijeve lužine



Slika 11. Priprema otopine 10%-tne NaOH

Za pripravu otopine NaOH potrebno nam je:

10 g NaOH na 100 mL

100g NaOH na 1000 mL (1 L)



### 2.3. Priprava srebrovog nitrata $\text{AgNO}_3$

Da bismo izračunali potrebnu koncentraciju  $\text{AgNO}_3$ , koristili smo se pravilom za aditivnost volumena. Stoga se proračun može prikazati:

$$c_1(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_1(\text{NaCl}) = 20 \text{ mL}$$

$$c_2(\text{AgNO}_3) = ?$$

$$V_2(\text{AgNO}_3) = 20,05 \text{ mL}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

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

$$c_2 = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 20 \text{ mL}}{20,05 \text{ mL}} = 0,09975 \text{ mol L}^{-1}$$

### 2.4 Priprava acetatnog pufera

Puferi su otopine koje imaju određenu pH vrijednost i sposobne su da se odupru njenoj promjeni, kad im se doda mala količina jake baze ili kiseline. pH puferskih otopina napravljenih miješanjem poznatih količina kiselina i konjugiranih baza izračunava se puferском једnadžbom, odnosno Henderson-Hasselbalchovom једnadžbom.

U podnaslovima 2.4.1. i 2.4.2. prikazana je priprava acetatnog pufer pH=4,00 i pH=4,75.

#### 2.4.1. Priprava acetatnog pufera pri pH = 4,00

$$c_2(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_2(\text{HAc}) = 1,0 \text{ L}$$

$$M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho(\text{HAc}) = 1,05 \text{ kg L}^{-1}$$

$$\omega = 100\%$$

$$c_1(\text{HAc}) = \frac{\rho \cdot \omega}{M} = \frac{1050 \text{ g L}^{-1} \cdot 1}{60,05 \text{ g mol}^{-1}} = 17,4854 \text{ g mol}^{-1}$$

## 2.4.2. Priprava acetatnog pufera pri pH = 4,75

Pretpostavimo da je koncentracija HAc-a konstantna, za nju uzmemo da joj je vrijednost u puferu  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

$c(\text{HAc})$  u puferu =  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  — proizvoljna vrijednost

$V = 1,0 \text{ L}$

$M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$

$\rho = 1,05 \text{ kg/L} = 1050 \text{ g mol}^{-1}$

$\omega = 100\%$

$$c(\text{HAc}) \text{ u osnovnoj otopini} = \frac{\rho \cdot \omega}{M} = \frac{1,05 \text{ kg L}^{-1} \cdot 1 \cdot 1000 \text{ mol}}{60,05 \text{ kg}} =$$

$17,49 \text{ mol L}^{-1}$

$c(\text{HAc})$  u puferu =  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$

$c_1 \cdot V_1$  — kiselina

$c_2 \cdot V_2$  — pufer

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,01 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L}}{17,49 \text{ mol L}^{-1}}$$

$V_1 = 5,72 \cdot 10^{-4} \text{ L} = 0,572 \text{ mL} = 572 \mu\text{L}$

Dobivena je vrijednost volumena octene kiseline kojeg je potrebno dodati u 1 L destilirane vode za postizanje pH = 4,00. Za pripravu 5 L pufera potrebno je 2,86 mL octene kiseline.

$V(\text{HAc, za 5 L pufera}) = V_1 \cdot 5 = 0,572 \text{ mL} \cdot 5 = 2,86 \text{ mL}$



Slika 12. Priprava acetatnog pufera

## 2.4.2. Primjena Henderson-Hasselbalchove jednadžbe

Ova jednadžba koristi se za izračunavanje stupnja disocijacije slabe kiseline ili slabe baze pri zadanoj pH vrijednosti. Octena kiselina (HAc) je slaba kiselina, sa poznatom konstantom disocijacije  $K_a$ , pri zadanoj pH vrijednosti, pa vrijedi:



$$K_{a,HA} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Izraz za stupanj disocijacije, tj. udjel disociranog glasi:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-][HA]} = \alpha_1$$

Omjer konjugirane slabe baze i slabe kiseline računa se iz Henderson-Hasselbalchove jednačbe.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = \text{pH} - \text{p}K_a / \text{antilog}$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$\text{HAc} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$  proizvoljno uzeto

$$4,00 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01}$$

$$-0,75 = \log \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01}$$

$$0,1778 = \frac{[\text{Ac}^-]}{0,01}$$

$$[\text{Ac}^-] = 1,778 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = c(\text{NaAc}) \cdot V \cdot M(\text{NaAc})$$

$$m(\text{NaAc}) = 1,778 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot 1 \text{ L} \cdot 82,034 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{NaAc}) = 0,15 \text{ g}$$

Potrebna masa NaAc za pripremu 5 L pufera:

$$m(\text{NaAc, za 5 L pufera}) = m(\text{NaAc, za 1 L pufera}) \cdot 5$$

$$m(\text{NaAc, za 5 L pufera}) = 0,15 \text{ g} \cdot 5 = 0,75 \text{ g}$$

Za pripremu 5 L pufera,  $\text{pH}=4,00$  potrebno je:

- 2,85 mL octene kiseline (HAc)
- 0,75 g natrijeva acetata (NaAc)
- 42,5 g natrijeva nitrata ( $\text{NaNO}_3$ )

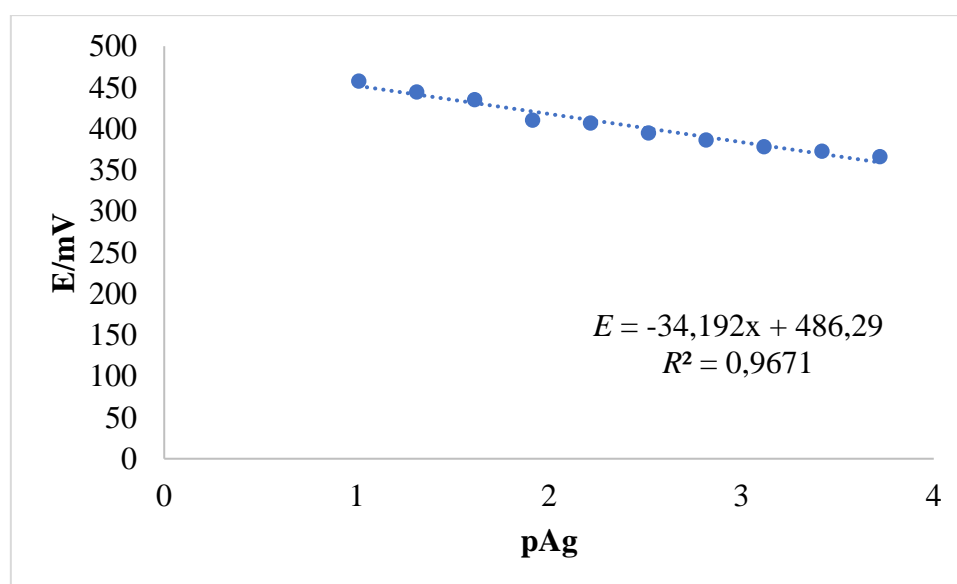
## 2.5. Rezultati

### 2.5.1. PRVO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODE NA ODZIV $\text{Ag}^+$ IONA

a) MEMBRANA 95

TABLICA 1. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,00$

$c/\text{M}$	$\text{pCl}$	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,09756	1,010728	458	131
0,04878	1,311758	444,8	56
0,02439	1,612788	435,2	421
0,012195	1,913818	410,4	385
0,006098	2,214848	407,2	256
0,003049	2,515878	394,8	121
0,001524	2,816908	386,3	31
0,000762	3,117938	378,3	87
0,000381	3,418968	372,7	45
0,000191	3,719998	366,4	12

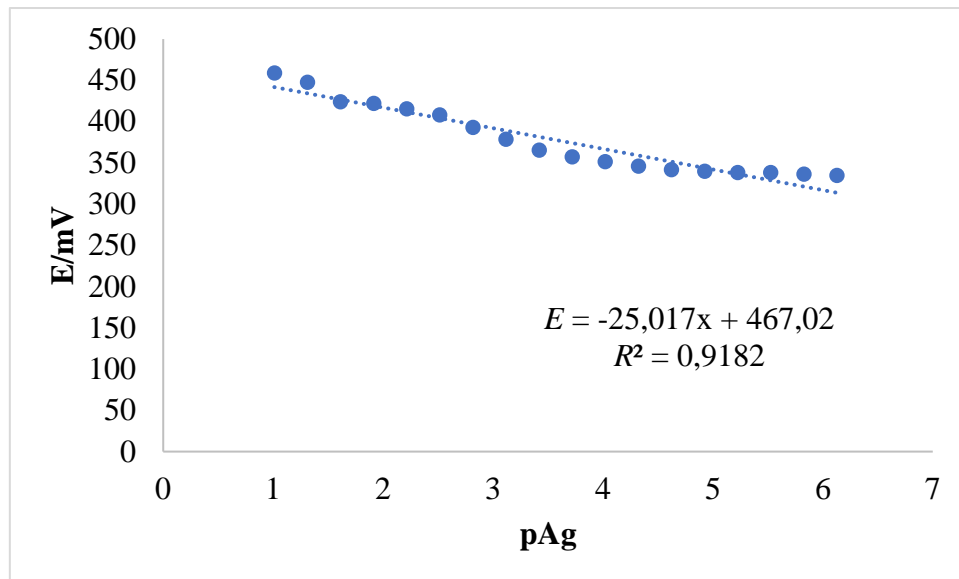


Slika 13. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 95 o koncentracija  $\text{Ag}^+$  iona

b) MEMBRANA 97

TABLICA 2. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,00

<i>c/M</i>	pAg	<i>E/mV</i>	<i>t/s</i>
0,09756	1,010728	459,2	7
0,04878	1,311758	447,9	8
0,02439	1,612788	424,2	320
0,012195	1,913818	422,1	36
0,006098	2,214848	415,6	11
0,003049	2,515878	408,1	33
0,001524	2,816908	393,2	151
0,000762	3,117938	378,7	209
0,000381	3,418968	365,5	86
0,000191	3,719998	357,5	51
9,53E-05	4,021028	351,5	54
4,76E-05	4,322058	346,2	7
2,38E-05	4,623088	341,8	7
1,19E-05	4,924118	339,8	13
5,95E-06	5,225148	338,2	16
2,98E-06	5,526178	338,2	19
1,49E-06	5,827208	336,4	31
7,44E-07	6,128238	334,9	39



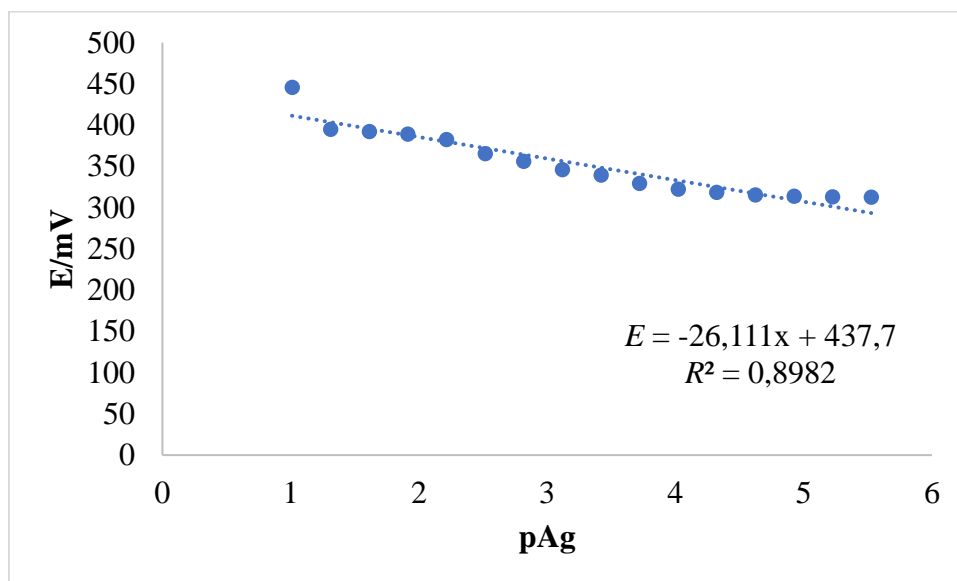
Slika 14. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 97 o koncentraciji  $\text{Ag}^+$  iona

c) MEMBRANA 99

TABLICA 3. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,00$

$c/\text{M}$	$\text{pAg}$	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,09756	1,010728	445,8	173
0,04878	1,311758	395,2	31
0,02439	1,612788	392,4	26
0,012195	1,913818	389,3	14
0,006098	2,214848	382,6	62
0,003049	2,515878	365,5	214
0,001524	2,816908	356,2	177
0,000762	3,117938	346	172
0,000381	3,418968	339,5	100
0,000191	3,719998	329,3	167
9,53E-05	4,021028	322,4	85
4,76E-05	4,322058	318,6	21
2,38E-05	4,623088	315,3	9
1,19E-05	4,924118	313,8	20

5,95E-06	5,225148	313	24
2,98E-06	5,526178	312,8	23



Slika 15. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 99 o koncentraciji  $\text{Ag}^+$  iona

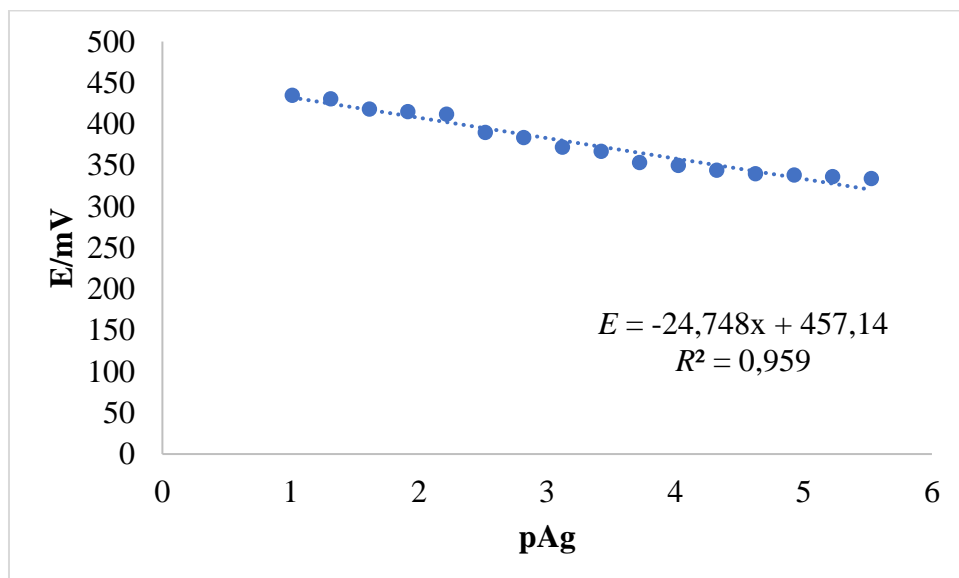
## 2.5.2. DRUGO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV $\text{Ag}^+$ IONA

a) MEMBRANA 95

TABLICA 4. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,75$

$c/\text{M}$	$\text{pAg}$	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,09756	1,010728	434,8	145
0,04878	1,311758	430,8	133
0,02439	1,612788	418,4	71
0,012195	1,913818	415	56
0,006098	2,214848	412	303

0,003049	2,515878	390	220
0,001524	2,816908	383,9	139
0,000762	3,117938	371,9	86
0,000381	3,418968	366,9	79
0,000191	3,719998	353,6	66
9,53E-05	4,021028	350,1	124
4,76E-05	4,322058	344,1	98
2,38E-05	4,623088	339,8	339
1,19E-05	4,924118	338,2	126
5,95E-06	5,225148	336,4	78
2,98E-06	5,526178	334,2	46



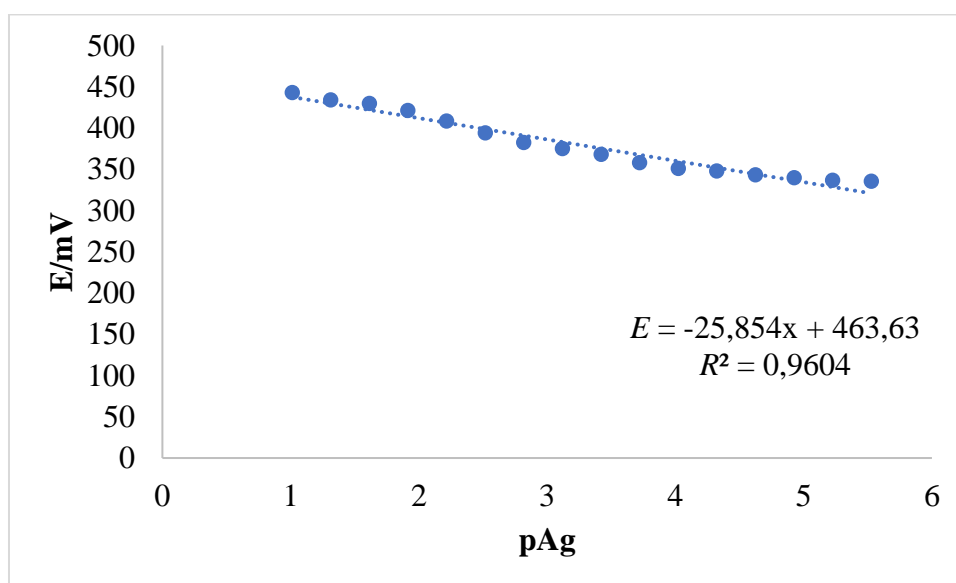
Slika 16. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 95 o koncentraciji  $\text{Ag}^+$  iona



b) MEMBRANA 97

TABLICA 5. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

<i>c/M</i>	pAg	<i>E/mV</i>	<i>t/s</i>
0,09756	1,010728	442,7	48
0,04878	1,311758	433,9	123
0,02439	1,612788	429,8	54
0,012195	1,913818	421,3	31
0,006098	2,214848	408,3	137
0,003049	2,515878	393,9	292
0,001524	2,816908	382,3	200
0,000762	3,117938	375,1	103
0,000381	3,418968	367,8	13
0,000191	3,719998	358	38
9,53E-05	4,021028	350,7	22
4,76E-05	4,322058	347,6	26
2,38E-05	4,623088	343,2	34
1,19E-05	4,924118	339,6	69
5,95E-06	5,225148	336,7	226
2,98E-06	5,526178	335,2	17



Slika 17. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 97 o koncentraciji Ag<sup>+</sup> iona

c) MEMBRANA 99

TABLICA 6. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

<i>c/M</i>	pAg	<i>E/mV</i>	<i>t/s</i>
0,09756	1,010728	445,8	173
0,04878	1,311758	447	21

Mjerenje prekinuto, odmah je došlo do rasta potencijala. Ukazuje na oštećenje membrane.

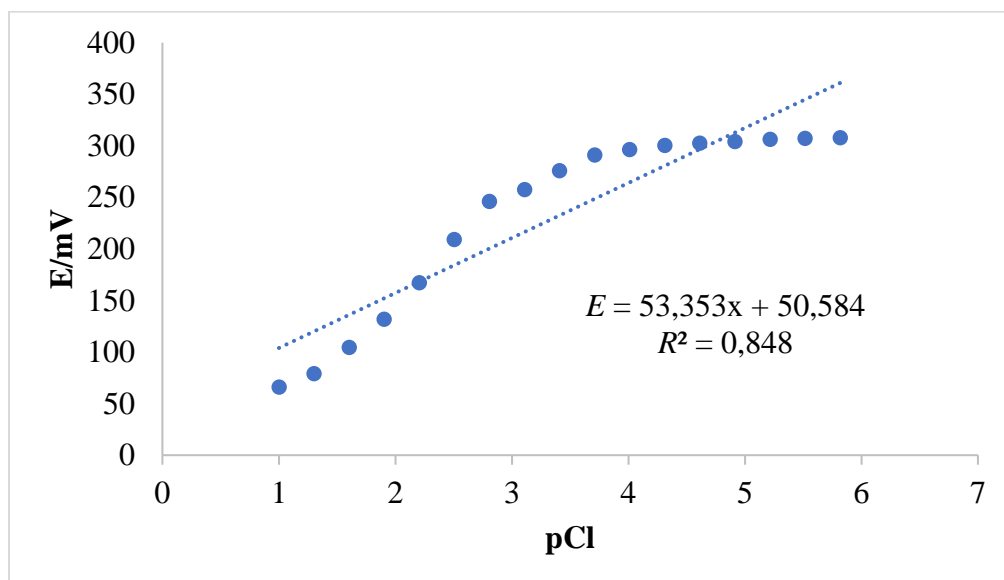
### 2.5.3. PRVO MJERENJE : TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV KLORIDNIH IONA

a) MEMBRANA 95

TABLICA 7. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,00

<i>c/M</i>	pCl	<i>E/mV</i>	<i>t/s</i>
0,1	1	65,9	136
0,05	1,30103	79	151
0,025	1,60206	104,4	60
0,0125	1,90309	131,7	211
0,00625	2,20412	167,2	231
0,003125	2,50515	208,9	427
0,001563	2,80618	246	213
0,000781	3,10721	257,5	226
0,000391	3,40824	275,7	358
0,000195	3,70927	291	58
9,77E-05	4,0103	296,1	42
4,88E-05	4,31133	300,3	69
2,44E-05	4,61236	302,4	33

1,22E-05	4,91339	304,1	147
6,1E-06	5,21442	306,1	76
3,05E-06	5,51545	307,1	56
1,53E-06	5,81648	307,8	37



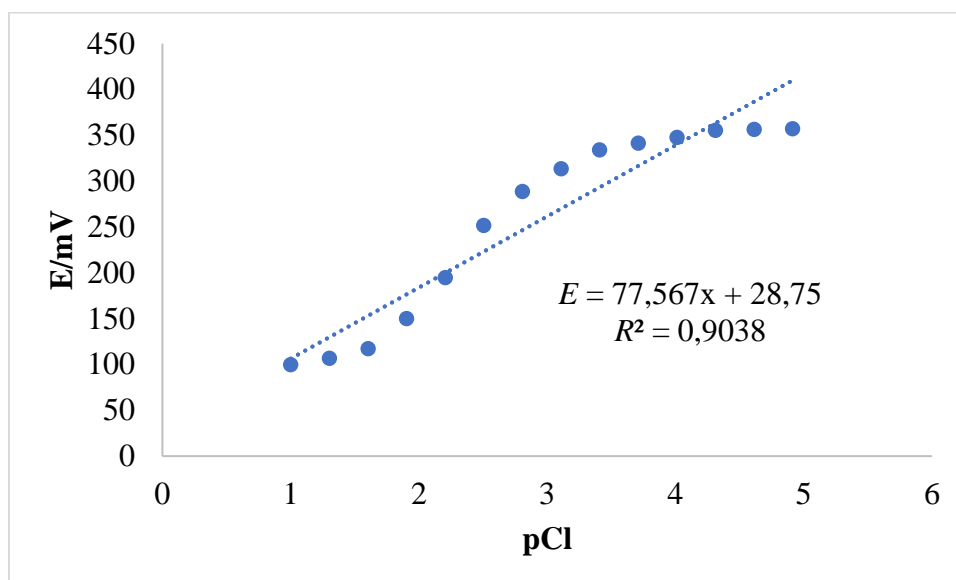
Slika 18. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 95 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

b) MEMBRANA 97

TABLICA 8. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,00

c/M	pCl	E/mV	t/s
0,1	1	99,7	170
0,05	1,30103	106,5	174
0,025	1,60206	117,2	72
0,0125	1,90309	150,1	329
0,00625	2,20412	194,6	476
0,003125	2,50515	251,5	423
0,001563	2,80618	288,6	262
0,000781	3,10721	313,5	237
0,000391	3,40824	334,1	464
0,000195	3,70927	341,2	67
9,77E-05	4,0103	347,7	34

4,88E-05	4,31133	355,3	91
2,44E-05	4,61236	356,4	148
1,22E-05	4,91339	356,9	88



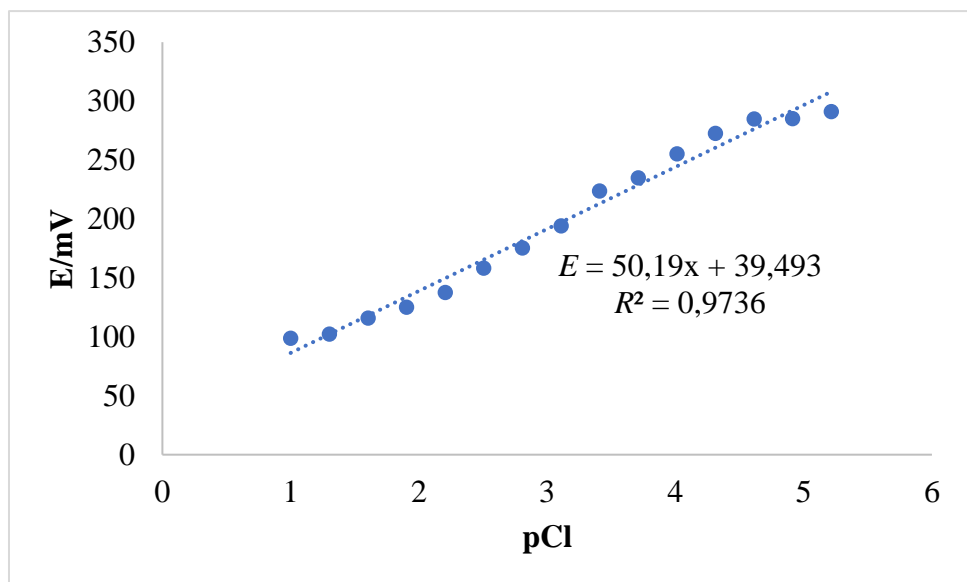
Slika 19. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 97 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

c) MEMBRANA 99

TABLICA 9. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,00$

$c/\text{M}$	pCl	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	98,9	52
0,05	1,30103	102,5	48
0,025	1,60206	116	113
0,0125	1,90309	125,3	60
0,00625	2,20412	137,8	73
0,003125	2,50515	158,4	163
0,001563	2,80618	175,4	145
0,000781	3,10721	194,3	123
0,000391	3,40824	223,7	230
0,000195	3,70927	235	49
9,77E-05	4,0103	255,4	69

4,88E-05	4,31133	272,7	134
2,44E-05	4,61236	284,9	177
1,22E-05	4,91339	285,2	170
6,1E-06	5,21442	291,3	35

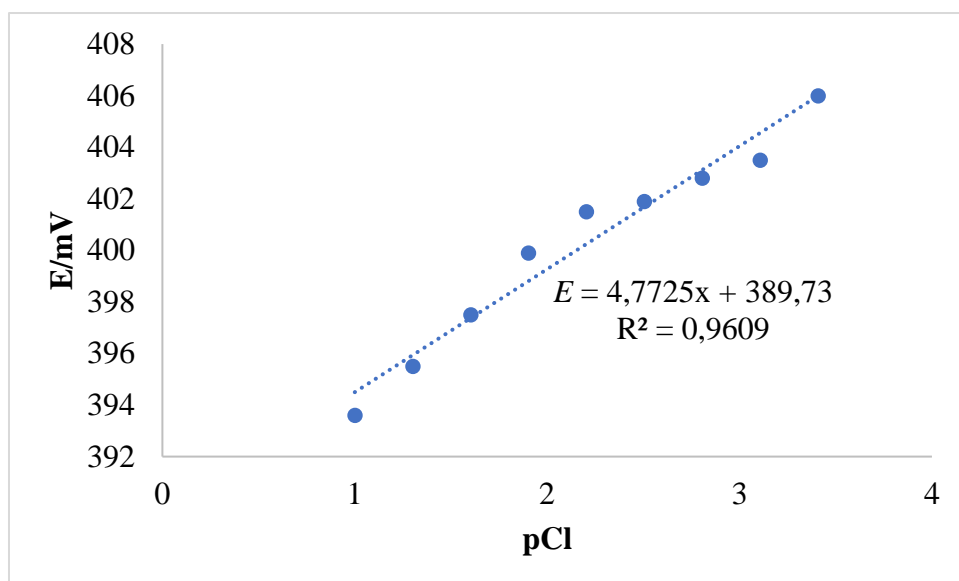


Slika 20. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 99 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

d) MEMBRANA 101

TABLICA 10. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,00$

$c/\text{M}$	pCl	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	393,6	818
0,05	1,30103	395,5	159
0,025	1,60206	397,5	74
0,0125	1,90309	399,9	68
0,00625	2,20412	401,5	38
0,003125	2,50515	401,9	28
0,001563	2,80618	402,8	13
0,000781	3,10721	403,5	13
0,000391	3,40824	406	82



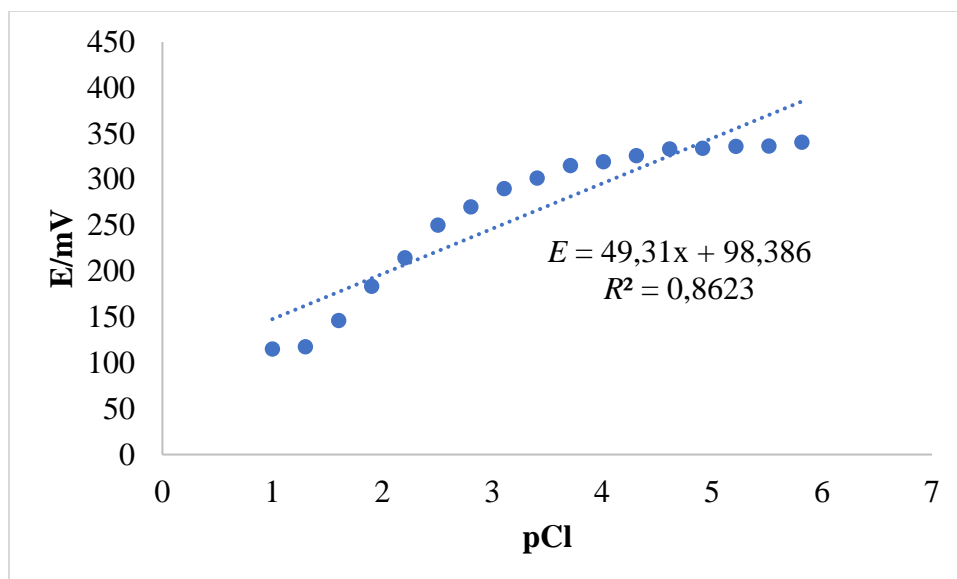
Slika 21. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 101 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

e)MEMBRANA 103

TABLICA 11. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,00

c/M	pCl	E/mV	t/s
0,1	1	115	447
0,05	1,30103	117,5	29
0,025	1,60206	146,1	511
0,0125	1,90309	183,6	917
0,00625	2,20412	214,5	617
0,003125	2,50515	250,1	491
0,001563	2,80618	270,2	274
0,000781	3,10721	290	321
0,000391	3,40824	301,4	171
0,000195	3,70927	315,3	149
9,77E-05	4,0103	319,3	59
4,88E-05	4,31133	326,1	42
2,44E-05	4,61236	333,4	124
1,22E-05	4,91339	333,9	38
6,1E-06	5,21442	336,1	44
3,05E-06	5,51545	336,6	60

1,53E-06	5,81648	340,5	114
----------	---------	-------	-----



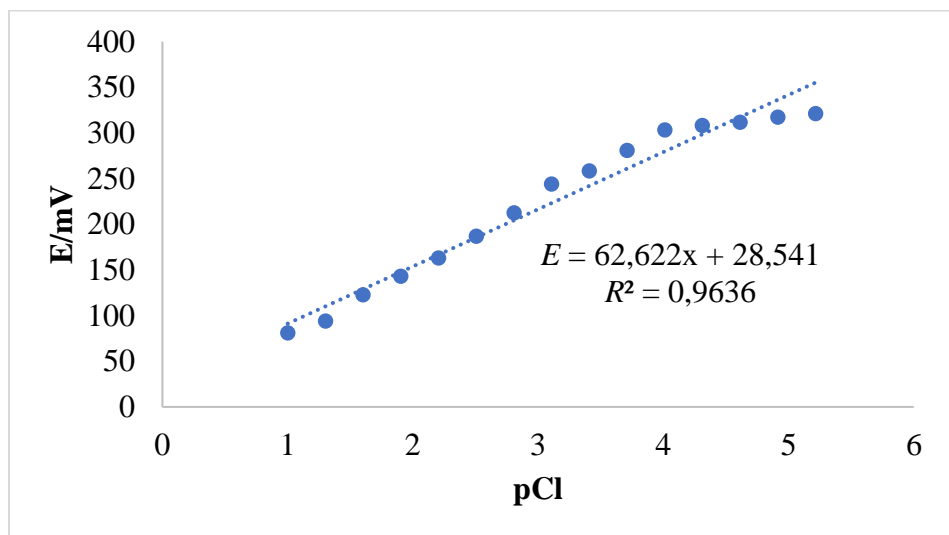
Slika 22. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 103 o koncentraciji  $Cl^-$  iona

f) MEMBRANA 105

TABLICA 12. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $pH = 4,00$

$c/M$	$pCl$	$E/mV$	$t/s$
0,1	1	81	131
0,05	1,30103	94	33
0,025	1,60206	122,8	360
0,0125	1,90309	143	324
0,00625	2,20412	163	286
0,003125	2,50515	186,8	355
0,001563	2,80618	212,5	373
0,000781	3,10721	243,8	420
0,000391	3,40824	258,2	217
0,000195	3,70927	280,6	355
9,77E-05	4,0103	303,1	393
4,88E-05	4,31133	307,9	107

2,44E-05	4,61236	311,7	52
1,22E-05	4,91339	317,2	86
6,1E-06	5,21442	321,2	103



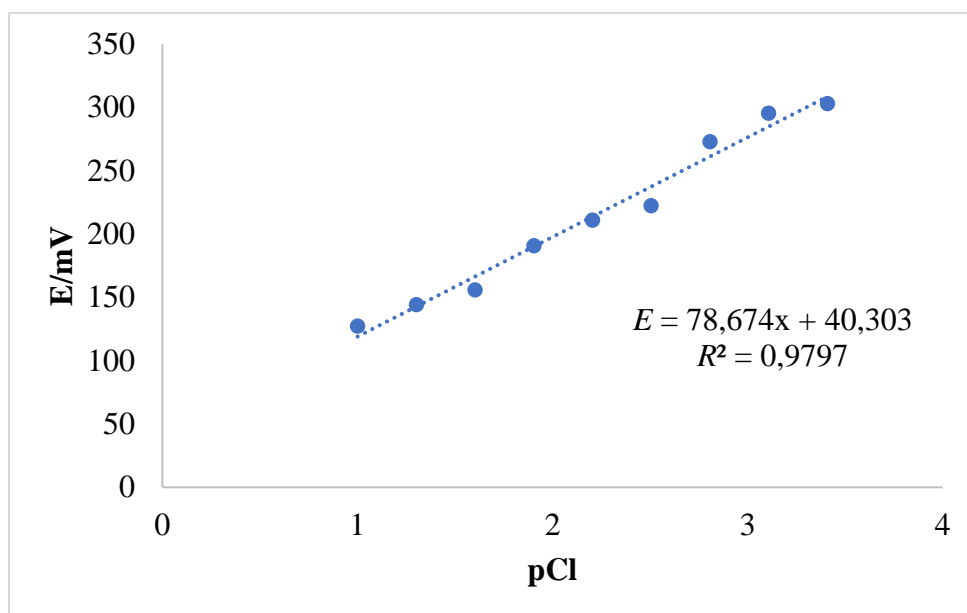
Slika 23. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 105 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

g)MEMBRANA 107

TABLICA 13. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,00

c/M	pCl	E/ mV	t/s
0,1	1	127,4	133
0,05	1,30103	144,3	50
0,025	1,60206	156	9
0,0125	1,90309	190,9	494
0,00625	2,20412	211,1	228
0,003125	2,50515	222,4	71
0,001563	2,80618	272,9	790
0,000781	3,10721	295,4	1200
0,000391	3,40824	303	289





Slika 24. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 107 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

#### h)MEMBRANA 109

TABLICA 14. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,00$

$c/\text{M}$	pCl	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	185,2	34
0,05	1,30103	Prekinuto, varira 182-187 mV, 1000s.	

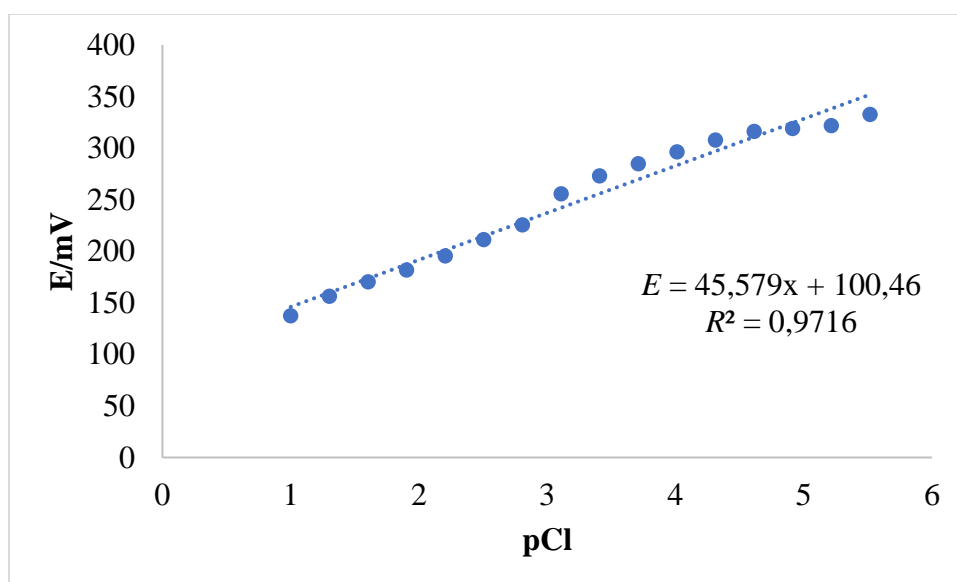
Ukazuje na neko mehaničko oštećenje na membrani. Potrebna dodatna ispitivanja.

#### i)MEMBRANA 111

TABLICA 15. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,00$

$c/\text{M}$	pCl	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	137,4	58
0,05	1,30103	156,1	233
0,025	1,60206	170,2	207
0,0125	1,90309	181,7	160
0,00625	2,20412	195,3	234
0,003125	2,50515	211,1	355

0,001563	2,80618	225,3	300
0,000781	3,10721	255,5	156
0,000391	3,40824	273	306
0,000195	3,70927	284,7	172
9,77E-05	4,0103	296,1	134
4,88E-05	4,31133	307,6	197
2,44E-05	4,61236	316,1	190
1,22E-05	4,91339	318,9	68
6,1E-06	5,21442	321,6	64
3,05E-06	5,51545	332,5	34



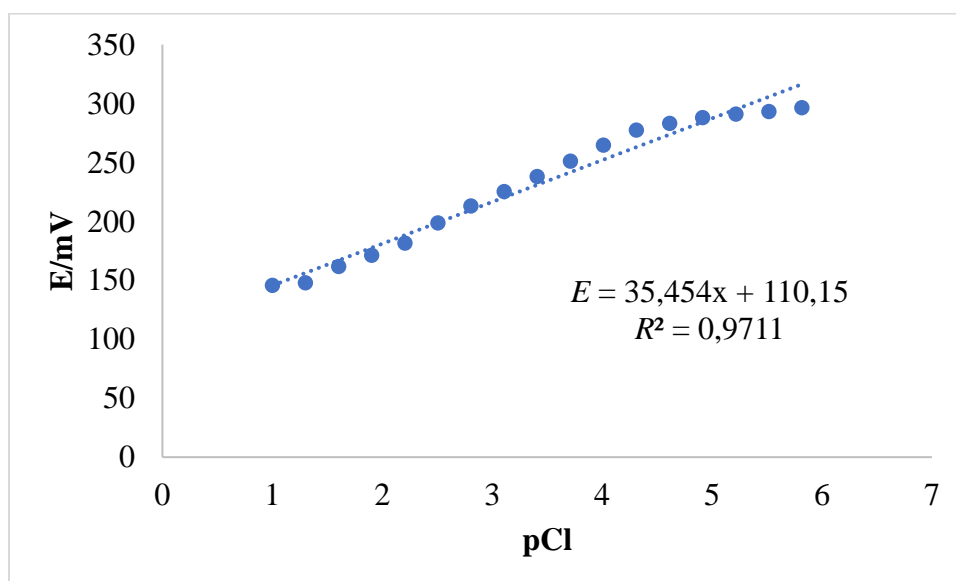
Slika 25. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 111 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

#### j)MEMBRANA 113

TABLICA 16. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja pri pH = 4,00

c/M	pCl	E/mV	t/s
0,1	1	145,6	78
0,05	1,30103	147,9	39
0,025	1,60206	161,8	235
0,0125	1,90309	171,1	90

0,00625	2,20412	181,4	68
0,003125	2,50515	198,5	226
0,001563	2,80618	212,9	199
0,000781	3,10721	225,3	176
0,000391	3,40824	237,9	196
0,000195	3,70927	250,9	209
9,77E-05	4,0103	264,6	62
4,88E-05	4,31133	277,3	291
2,44E-05	4,61236	283	80
1,22E-05	4,91339	288	102
6,1E-06	5,21442	290,9	62
3,05E-06	5,51545	293,1	14
1,53E-06	5,81648	296,5	58



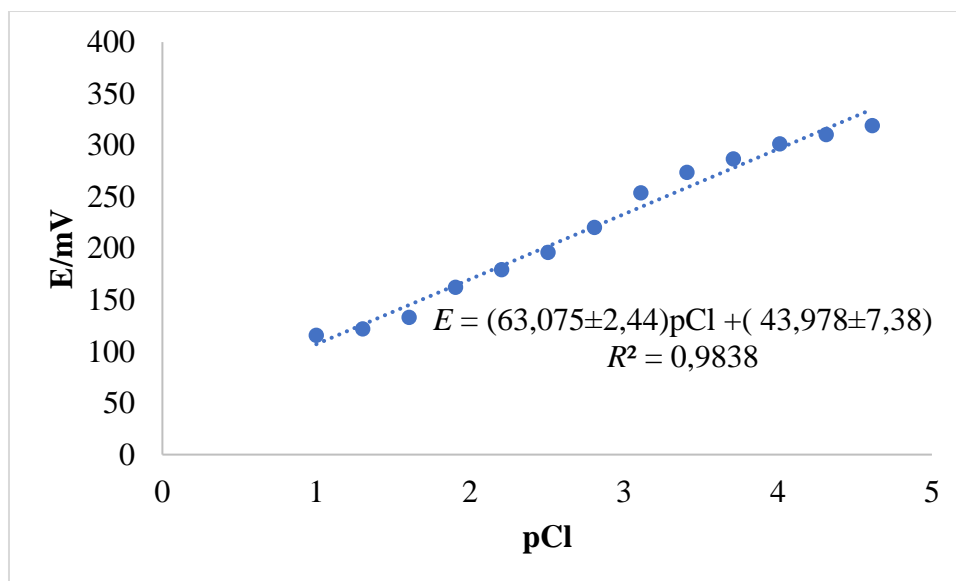
Slika 26. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 113 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

#### k) MEMBRANA 115

TABLICA 17. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,00$

$c/\text{M}$	$\text{pCl}$	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	115,6	134

0,05	1,30103	121,8	25
0,025	1,60206	133	92
0,0125	1,90309	162,2	387
0,00625	2,20412	179,2	231
0,003125	2,50515	195,9	211
0,001563	2,80618	220,4	364
0,000781	3,10721	253,7	440
0,000391	3,40824	273,8	276
0,000195	3,70927	286,7	127
9,77E-05	4,0103	301,2	222
4,88E-05	4,31133	310,2	66
2,44E-05	4,61236	319	145



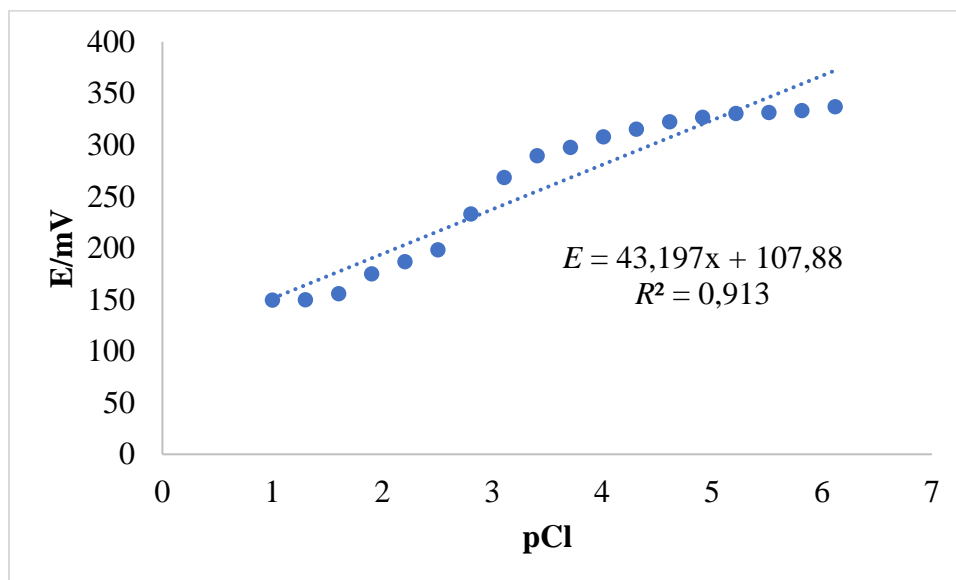
Slika 27. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 115 o koncentraciji  $Cl^-$  iona

#### 1) MEMBRANA 117

TABLICA 18. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $pH = 4,00$

$c/M$	pCl	$E/mV$	$t/s$
0,1	1	149,6	297
0,05	1,30103	150	22

0,025	1,60206	155,7	17
0,0125	1,90309	174,9	184
0,00625	2,20412	186,8	132
0,003125	2,50515	198,3	94
0,001563	2,80618	233	618
0,000781	3,10721	268,6	526
0,000391	3,40824	289,7	271
0,000195	3,70927	297,5	135
9,77E-05	4,0103	307,9	83
4,88E-05	4,31133	315,2	22
2,44E-05	4,61236	322,4	77
1,22E-05	4,91339	326,9	97
6,1E-06	5,21442	330,5	42
3,05E-06	5,51545	331,5	20
1,53E-06	5,81648	333,2	17
7,63E-07	6,11751	337,2	26

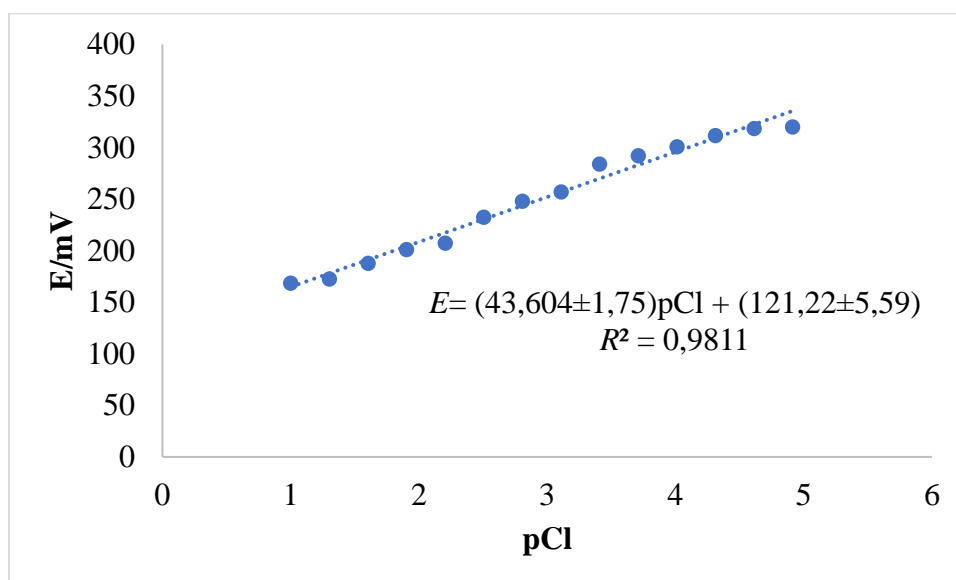


Slika 28. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 117 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

m) MEMBRANA 1:1

TABLICA 19. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,00

<i>c/M</i>	pCl	<i>E/mV</i>	<i>t/s</i>
0,1	1	168,6	129
0,05	1,30103	172,7	100
0,025	1,60206	187,8	514
0,0125	1,90309	201,1	253
0,00625	2,20412	207,3	204
0,003125	2,50515	232,4	1072
0,001563	2,80618	248,1	1500
0,000781	3,10721	256,9	417
0,000391	3,40824	283,9	746
0,000195	3,70927	292,2	225
9,77E-05	4,0103	300,8	840
4,88E-05	4,31133	311,8	1250
2,44E-05	4,61236	318,5	989
1,22E-05	4,91339	319,9	230

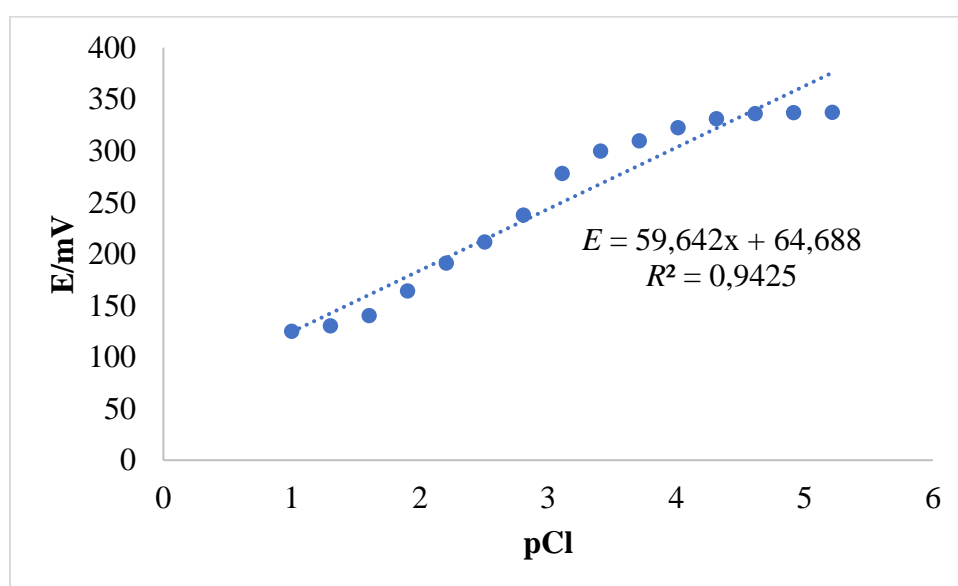


Slika 29. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1:1 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

n)MEMBRANA 1:2

TABLICA 20. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,00

$c/M$	pCl	$E/mV$	$t/s$
0,1	1	124,8	166
0,05	1,30103	130,2	92
0,025	1,60206	140,2	126
0,0125	1,90309	164,1	273
0,00625	2,20412	191	408
0,003125	2,50515	211,4	277
0,001563	2,80618	237,6	250
0,000781	3,10721	277,9	414
0,000391	3,40824	299,6	259
0,000195	3,70927	309,6	135
9,77E-05	4,0103	322,4	64
4,88E-05	4,31133	331,2	94
2,44E-05	4,61236	335,9	83
1,22E-05	4,91339	337	90
6,1E-06	5,21442	337,2	77



Slika 30. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1:2 o koncentraciji  $Cl^-$  iona

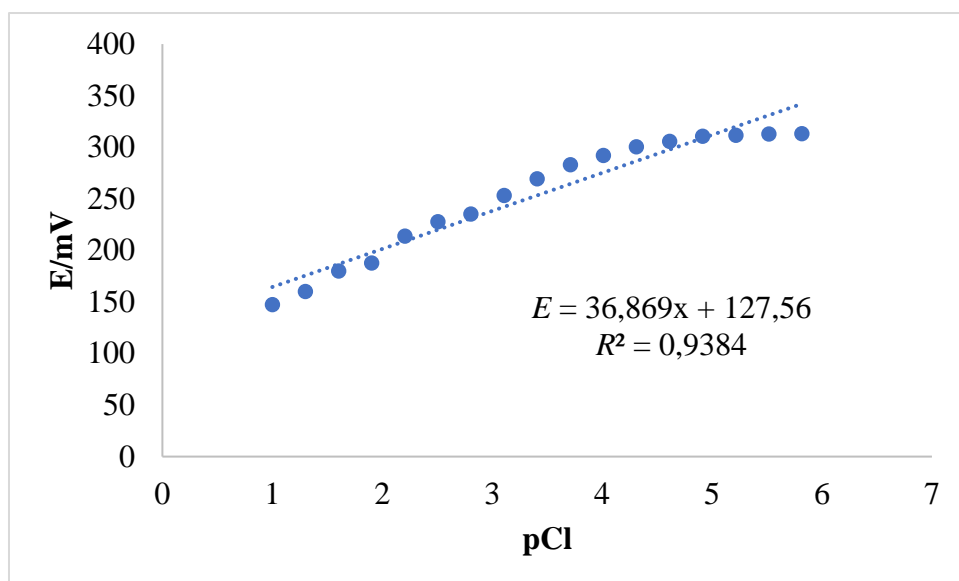
## 2.5.4. DRUGO MJERENJE: TESTIRANJE ELEKTRODA NA ODZIV Cl<sup>-</sup> IONA

a)MEMBRANA 95

TABLICA 21. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

<i>c/M</i>	pCl	<i>E/mV</i>	<i>t/s</i>
0,1	1	147,4	205
0,05	1,30103	160,1	123
0,025	1,60206	180	91
0,0125	1,90309	187,7	45
0,00625	2,20412	213,8	33
0,003125	2,50515	227,8	69
0,001563	2,80618	235,4	78
0,000781	3,10721	253,4	55
0,000391	3,40824	269,4	213
0,000195	3,70927	283,2	324
9,77E-05	4,0103	292,1	112
4,88E-05	4,31133	300,6	89
2,44E-05	4,61236	305,7	68
1,22E-05	4,91339	310,7	241
6,1E-06	5,21442	311,6	127
3,05E-06	5,51545	312,8	33
1,53E-06	5,81648	313,1	25





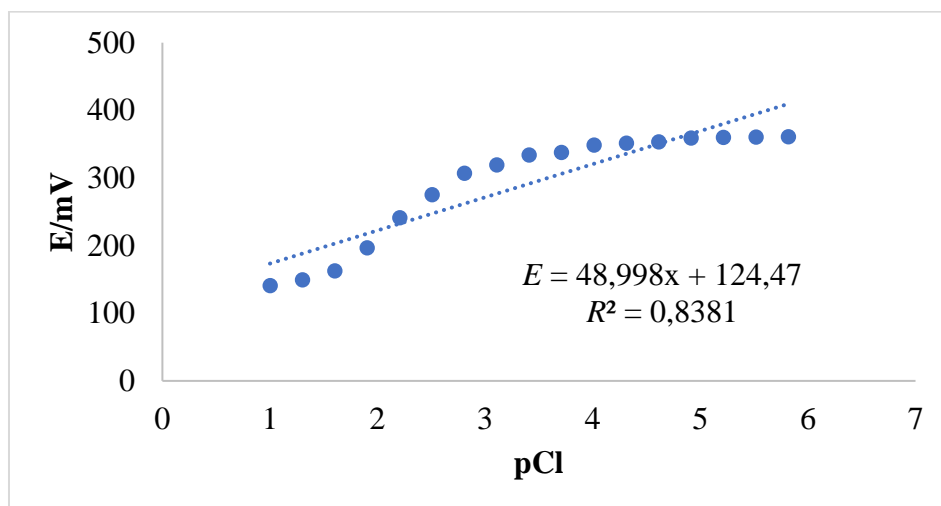
Slika 31. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 95 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

b) MEMBRANA 97

TABLICA 22. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

c/M	pCl	E/mV	t/s
0,1	1	140,5	8
0,05	1,30103	149	85
0,025	1,60206	162,3	46
0,0125	1,90309	196,6	319
0,00625	2,20412	241,2	453
0,003125	2,50515	275	467
0,001563	2,80618	306,7	311
0,000781	3,10721	319,2	143
0,000391	3,40824	334	244
0,000195	3,70927	337,7	59
9,77E-05	4,0103	348,4	74
4,88E-05	4,31133	351,1	104
2,44E-05	4,61236	353,1	117

1,22E-05	4,91339	358,8	84
6,1E-06	5,21442	360	100
3,05E-06	5,51545	360,4	72
1,53E-06	5,81648	360,9	89



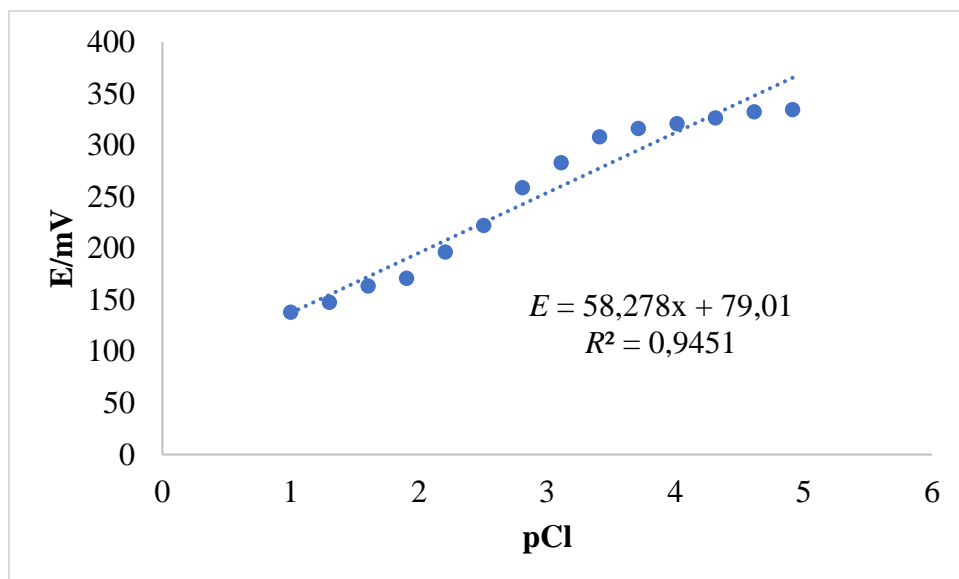
Slika 32. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 97 o koncentraciji  $Cl^-$  iona

### c) MEMBRANA 99

TABLICA 23. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $pH = 4,75$

$c/M$	$pCl$	$E/mV$	$t/s$
0,1	1	137,9	67
0,05	1,30103	147,8	178
0,025	1,60206	163,5	234
0,0125	1,90309	170,8	62
0,00625	2,20412	196,3	347
0,003125	2,50515	222,2	482
0,001563	2,80618	258,7	630
0,000781	3,10721	282,9	260
0,000391	3,40824	308,2	376
0,000195	3,70927	316,3	100
9,77E-05	4,0103	320,8	28
4,88E-05	4,31133	326,4	107

2,44E-05	4,61236	332,3	88
1,22E-05	4,91339	334,4	92



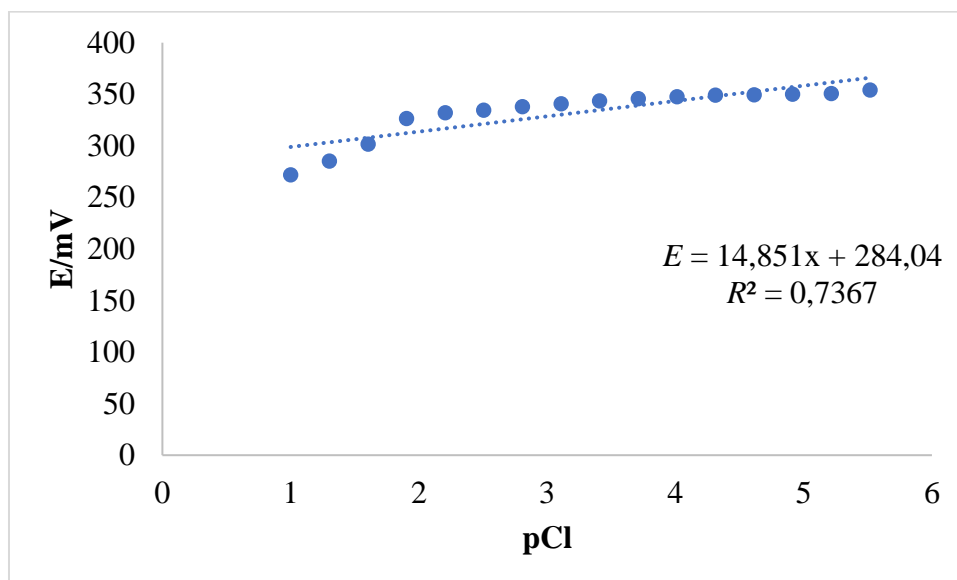
Slika 33. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 99 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

d)MEMBRANA 101

TABLICA 24. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,75$

$c/\text{M}$	pCl	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	271,6	802
0,05	1,30103	285,1	63
0,025	1,60206	301,4	142
0,0125	1,90309	326,4	284
0,00625	2,20412	332	116
0,003125	2,50515	334,4	29
0,001563	2,80618	337,8	14
0,000781	3,10721	340,7	56
0,000391	3,40824	343,3	34
0,000195	3,70927	345,6	13
9,77E-05	4,0103	347,4	39
4,88E-05	4,31133	348,9	24

2,44E-05	4,61236	349,3	20
1,22E-05	4,91339	350,1	13
6,1E-06	5,21442	350,6	13
3,05E-06	5,51545	354,1	14



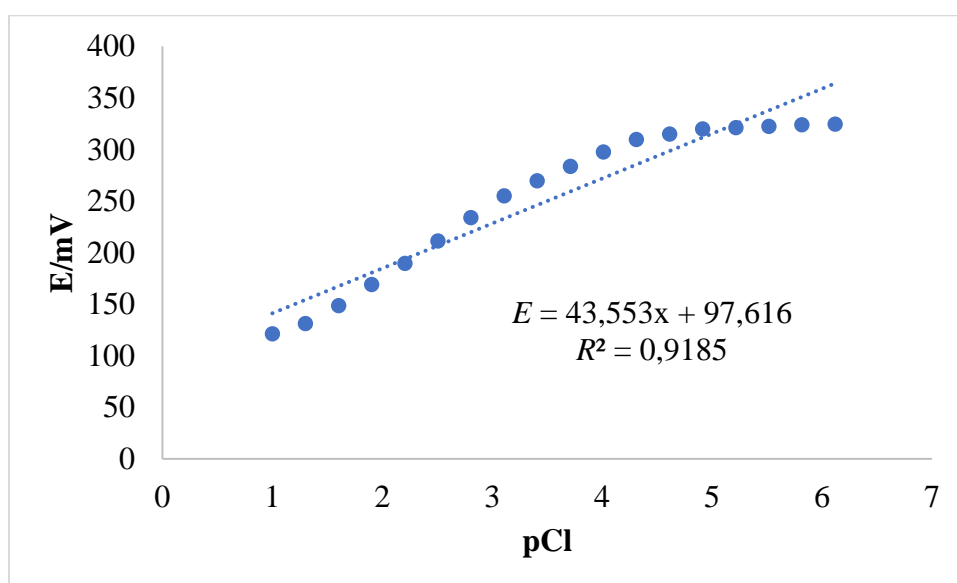
Slika 34. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 101 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

e)MEMBRANA 103

TABLICA 25. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

<i>c/M</i>	pCl	<i>E/mV</i>	<i>t/s</i>
0,1	1	121,1	112
0,05	1,30103	131,3	186
0,025	1,60206	148,6	219
0,0125	1,90309	169	342
0,00625	2,20412	189,4	326
0,003125	2,50515	211,2	306
0,001563	2,80618	234	242
0,000781	3,10721	255,1	174
0,000391	3,40824	269,5	148
0,000195	3,70927	283,5	88

9,77E-05	4,0103	297,5	73
4,88E-05	4,31133	309,8	112
2,44E-05	4,61236	314,9	68
1,22E-05	4,91339	319,9	87
6,1E-06	5,21442	321,2	13
3,05E-06	5,51545	322,3	23
1,53E-06	5,81648	324,1	29
7,63E-07	6,11751	324,6	55



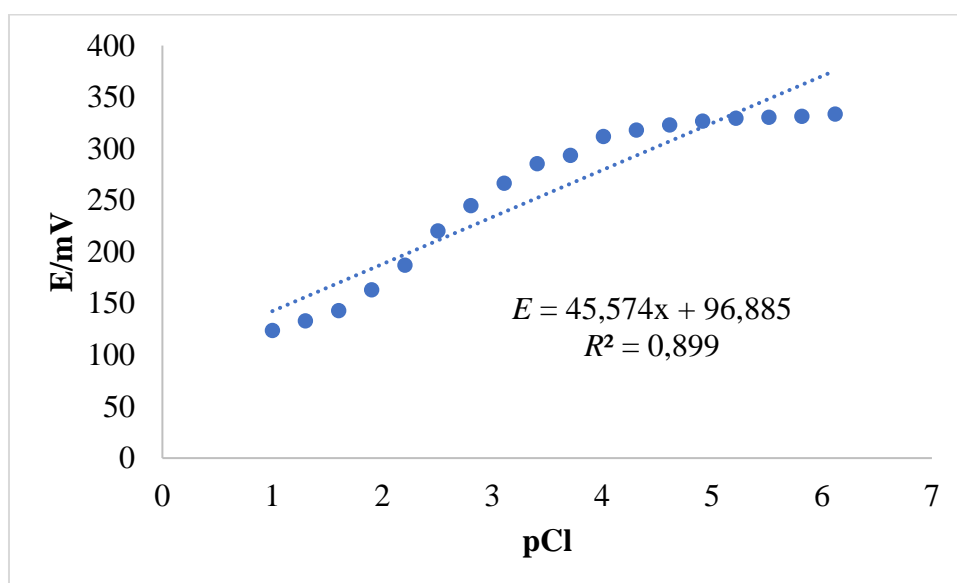
Slika 35. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 103 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

f) MEMBRANA 105

TABLICA 26. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

<i>c/M</i>	pCl	<i>E/mV</i>	<i>t/s</i>
0,1	1	123,7	317
0,05	1,30103	132,8	203
0,025	1,60206	143	139
0,0125	1,90309	163,1	274
0,00625	2,20412	186,9	439
0,003125	2,50515	220,3	583

0,001563	2,80618	244,7	329
0,000781	3,10721	266,5	286
0,000391	3,40824	285,3	345
0,000195	3,70927	293,3	123
9,77E-05	4,0103	311,7	242
4,88E-05	4,31133	318	139
2,44E-05	4,61236	322,9	84
1,22E-05	4,91339	326,7	122
6,1E-06	5,21442	329,3	52
3,05E-06	5,51545	330,3	50
1,53E-06	5,81648	331,2	24
7,63E-07	6,11751	333,6	71



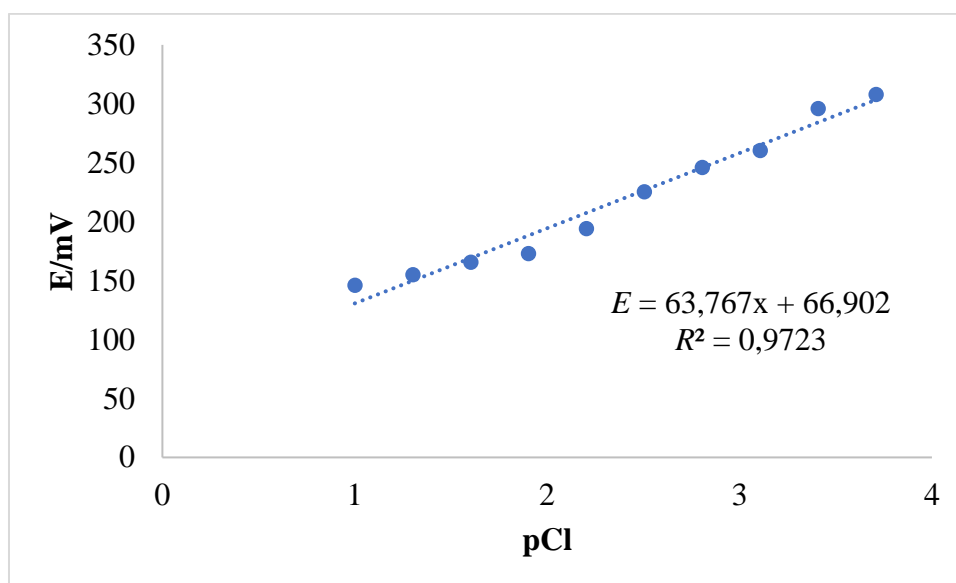
Slika 36. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 105 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

g)MEMBRANA 107

TABLICA 26. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

c/M	pCl	E/mV	t/s
0,1	1	146,1	139
0,05	1,30103	155,2	127

0,025	1,60206	165,8	97
0,0125	1,90309	173	31
0,00625	2,20412	194,3	116
0,003125	2,50515	225,4	572
0,001563	2,80618	246,2	218
0,000781	3,10721	260,4	326
0,000391	3,40824	296	518
0,000195	3,70927	308,1	152



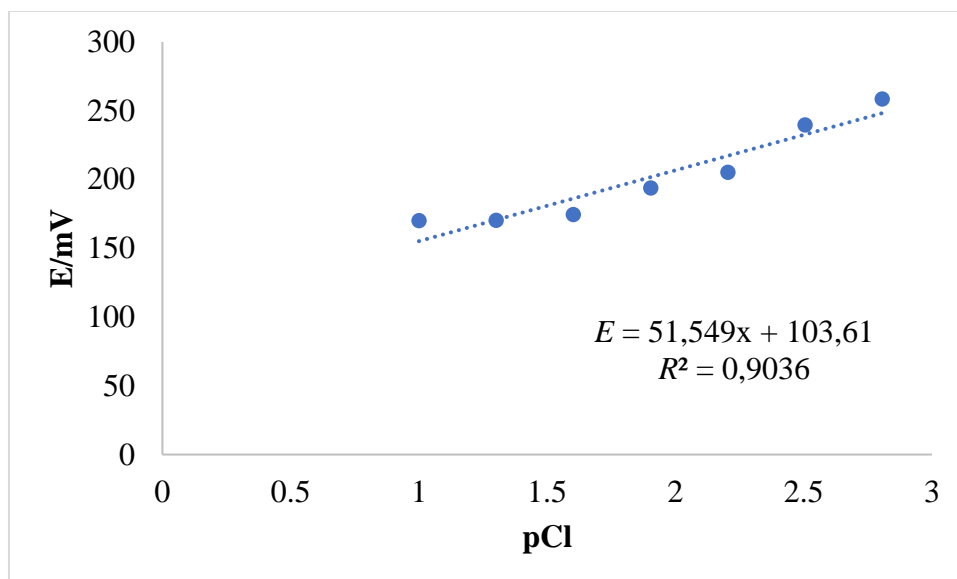
Slika 37. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 107 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

#### h) MEMBRANA 109

TABLICA 27. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,75$

$c/\text{M}$	pCl	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	170,1	97
0,05	1,30103	170,3	34
0,025	1,60206	174,5	52
0,0125	1,90309	193,8	377
0,00625	2,20412	205,2	176
0,003125	2,50515	239,6	700

0,001563	2,80618	258,5	354
----------	---------	-------	-----



Slika 38. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 109 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

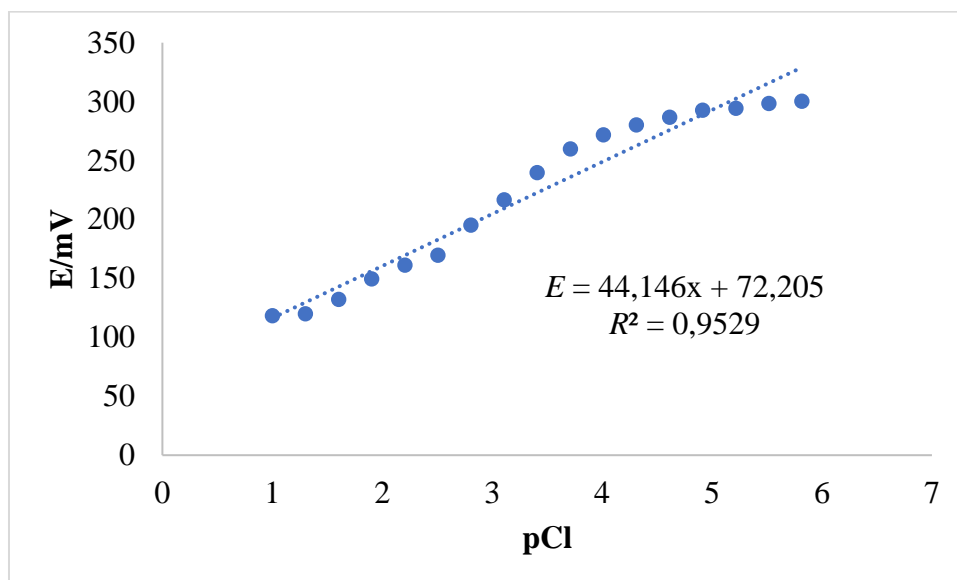
i)MEMBRANA 111

TABLICA 28. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

c/M	pCl	E/mV	t/s
0,1	1	118,3	85
0,05	1,30103	120	21
0,025	1,60206	132	117
0,0125	1,90309	149,5	259
0,00625	2,20412	161,2	93
0,003125	2,50515	169,5	18
0,001563	2,80618	195	213
0,000781	3,10721	216,6	206
0,000391	3,40824	239,6	175
0,000195	3,70927	259,8	240
9,77E-05	4,0103	271,7	121
4,88E-05	4,31133	280,2	60
2,44E-05	4,61236	286,7	92



1,22E-05	4,91339	292,5	46
6,1E-06	5,21442	294,3	13
3,05E-06	5,51545	298,3	96
1,53E-06	5,81648	300,1	63



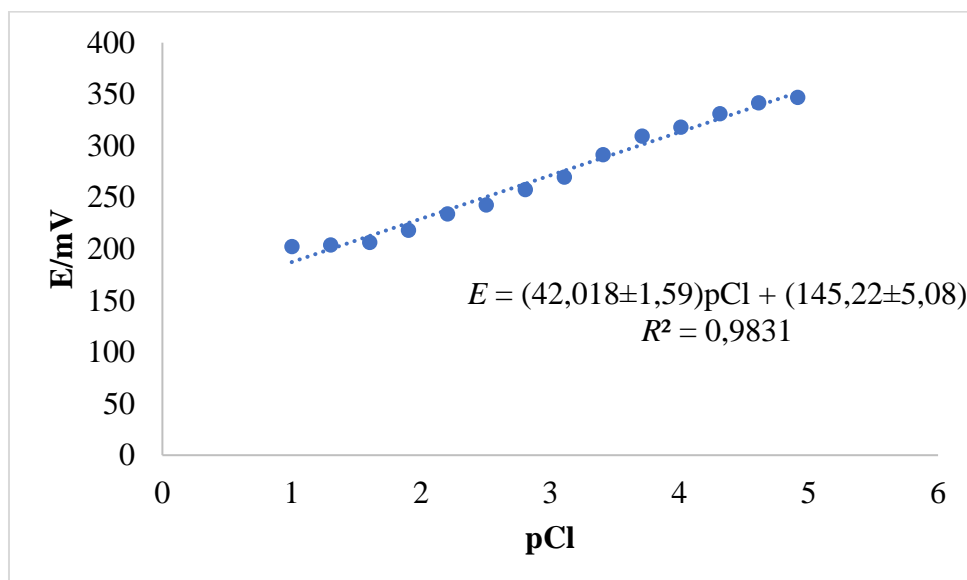
Slika 39. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 111 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

j)MEMBRANA 113

TABLICA 29. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,75$

$c/\text{M}$	pCl	$E/\text{mV}$	t/s
0,1	1	202,3	207
0,05	1,30103	203,8	84
0,025	1,60206	206,2	79
0,0125	1,90309	218	141
0,00625	2,20412	234	246
0,003125	2,50515	242,6	66
0,001563	2,80618	257,5	172
0,000781	3,10721	269,7	100
0,000391	3,40824	291,3	347
0,000195	3,70927	309,2	331

9,77E-05	4,0103	318	101
4,88E-05	4,31133	331,1	258
2,44E-05	4,61236	341,7	254
1,22E-05	4,91339	346,9	85



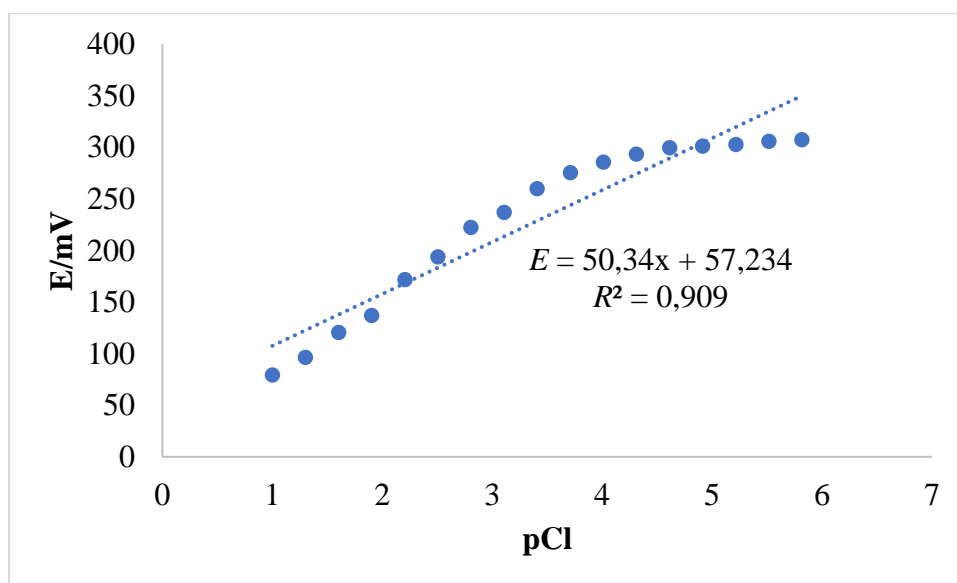
Slika 40. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 113 o koncentraciji Cl<sup>-</sup> iona

k) MEMBRANA 115

TABLICA 30. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri pH = 4,75

c/M	pCl	E/mV	t/s
0,1	1	79,4	226
0,05	1,30103	96,2	208
0,025	1,60206	120,5	505
0,0125	1,90309	137	126
0,00625	2,20412	171,8	751
0,003125	2,50515	193,9	294
0,001563	2,80618	222,4	596
0,000781	3,10721	236,9	134
0,000391	3,40824	260	331
0,000195	3,70927	275,4	242

9,77E-05	4,0103	285,6	110
4,88E-05	4,31133	293,5	56
2,44E-05	4,61236	299,6	60
1,22E-05	4,91339	301,3	32
6,1E-06	5,21442	302,8	24
3,05E-06	5,51545	306	47
1,53E-06	5,81648	307,4	165



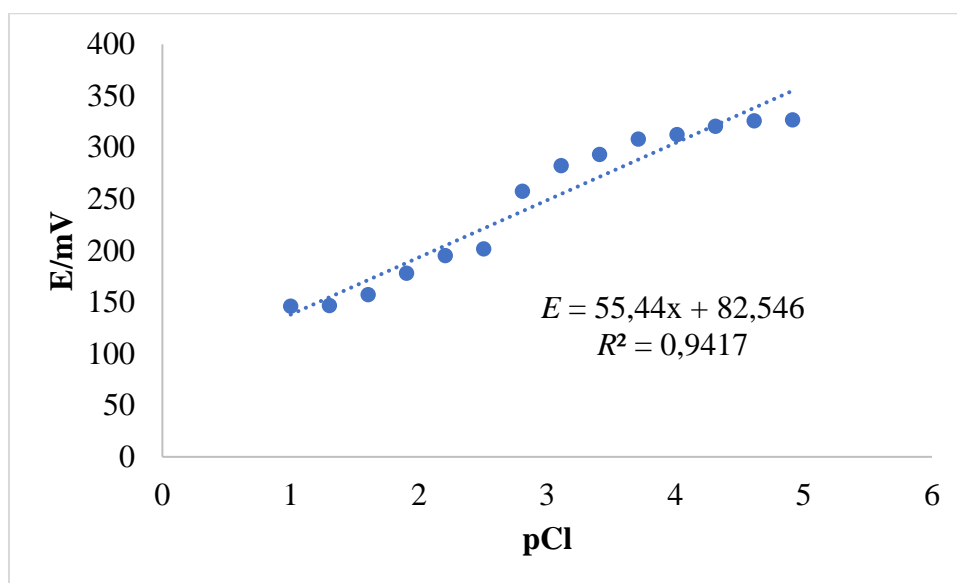
Slika 41. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 115 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

#### 1) MEMBRANA 117

TABLICA 31. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,75$

$c/\text{M}$	$\text{pCl}$	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	146	240
0,05	1,30103	146,6	15
0,025	1,60206	157,3	115
0,0125	1,90309	177,9	327
0,00625	2,20412	195	337
0,003125	2,50515	201,6	29
0,001563	2,80618	257,3	704

0,000781	3,10721	282,4	443
0,000391	3,40824	293,2	155
0,000195	3,70927	307,9	198
9,77E-05	4,0103	312,5	75
4,88E-05	4,31133	320,5	140
2,44E-05	4,61236	325,6	110
1,22E-05	4,91339	326,7	41



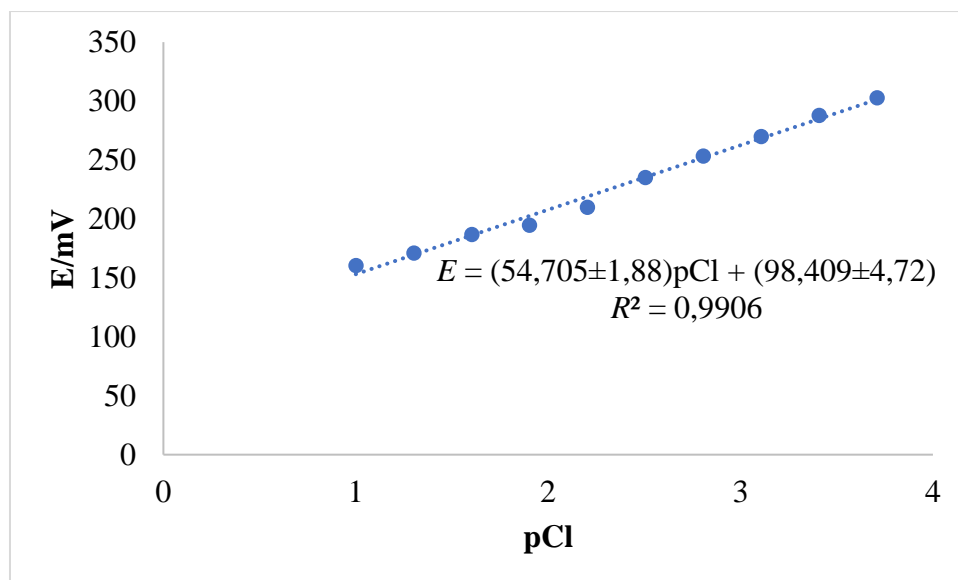
Slika 42. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 117 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

m) MEMBRANA 1:1

TABLICA 32. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $\text{pH} = 4,75$

$c/\text{M}$	pCl	$E/\text{mV}$	$t/\text{s}$
0,1	1	160,4	31
0,05	1,30103	171	180
0,025	1,60206	186,8	294
0,0125	1,90309	194,8	110
0,00625	2,20412	210	118
0,003125	2,50515	235,2	350
0,001563	2,80618	253,2	137

0,000781	3,10721	270	131
0,000391	3,40824	287,9	415
0,000195	3,70927	302,9	1164



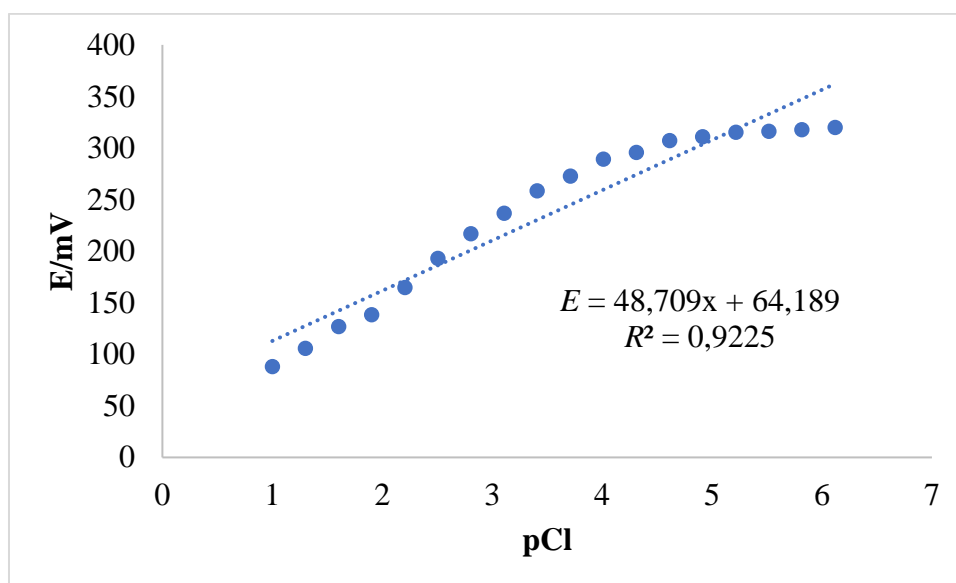
Slika 43. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1:1 o koncentraciji  $Cl^-$  iona

n) MEMBRANA 1:2

TABLICA 33. Promjena koncentracije, razlika potencijala i vrijeme odziva prilikom testiranja membrane pri  $pH = 4,75$

$c/M$	pCl	$E/mV$	$t/s$
0,1	1	88,3	197
0,05	1,30103	105,8	134
0,025	1,60206	126,8	205
0,0125	1,90309	138,4	92
0,00625	2,20412	164,9	361
0,003125	2,50515	193,2	396
0,001563	2,80618	216,9	435
0,000781	3,10721	236,9	238
0,000391	3,40824	258,7	167
0,000195	3,70927	272,9	119

9,77E-05	4,0103	289,4	137
4,88E-05	4,31133	295,7	45
2,44E-05	4,61236	307,2	122
1,22E-05	4,91339	310,9	61
6,1E-06	5,21442	315,4	41
3,05E-06	5,51545	316,3	20
1,53E-06	5,81648	318	24
7,63E-07	6,11751	319,9	62



Slika 44. Ovisnost elektrodnog potencijala membrane 1:2 o koncentraciji  $\text{Cl}^-$  iona

## **3.RASPRAVA**

Osnovni zadatak analitičkog laboratorija jest dobivanje brzih, točnih i vjerodostojnih rezultata analize. Zbog ovog razloga se neprestano razvijaju nove analitičke metode koristeći dostupne tehnike, odnosno mijenjajući neke parametre postojećih metoda. Samom validacijom ne mogu se previdjeti svi problemi analitičke metode, postupci razvoja i validacije upućuju na one najčešće. Validacija se realizira kroz uspostavljanje ciljeva vezano za karakteristike izvođenja, dobivanje podataka o karakteristikama izvođenja, dokumentiranje validiranog postupka, zaključke o primjenjivosti metode za namijenjenu svrhu.

U ovome radu opisan je razvoj novih membrana za ionsko-selektivne elektrode i njihovo testiranje na odziv osnovnih iona, kloridnih i srebrovih iona. Ispitivanje odziva membrane pri  $\text{pH} = 4,00$  i  $\text{pH} = 4,75$  utvrđeno je da membrane pokazuju slab odziv prema promjeni koncentracije osnovnog iona  $\text{Ag}^+$ , dok je odziv zadovoljavajući prema promjeni koncentracije  $\text{Cl}^-$  iona. Izvrstan odziv može se primijetiti za membranu 1:1, za koju je pri  $\text{pH}=4,00$ ,  $R^2=0,981$ , a pri  $\text{pH}=4,75$   $R^2=0,991$ . Podrobniji odgovor što je uzrok ovom bi se mogao dobiti koristeći različite spektroskopske tehnike kao što su pretražni elektronski mikroskop (SEM), rendgenska difrakcija (XRD), mikroskop atomske sile (AFM), infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili pak provođenjem voltametrijskih eksperimenata koji bi poslužili za karakterizaciju reakcija koje se odvijaju na površini membrane. Nabrojane spektroskopske tehnike poslužile bi za kvantitativnu i kvalitativnu karakterizaciju površine membrane. Temeljem tih podataka moglo bi se utvrditi jesu li na površini membrane prisutne sve očekivane vrste (u ovom slučaju kloridni/srebrovi ioni) te u kojoj količini. Ukoliko neke od vrsta nema u očekivanoj količini (po iznosu mora biti jednaka udjelu vrste u ukupnoj masi membrane), može se pretpostaviti da homogenizacija praha prije prešanja membrane nije ispravno provedena te manjak ili pak suvišak određene vrste utječe na loš odziv membrane.

S druge strane, ako se pretpostavi da je prah za membranu dobro homogeniziran, na odziv membrane mogu utjecati i ioni iz otopine koji će sudjelovati u neželjenim reakcijama s ionskim vrstama iz membrane. U ovom slučaju nije bilo za očekivati takav slučaj jer kloridi kao konjugirana baza jake kiseline neće protonirati, dok se srebrov hidroksid taloži iznad  $\text{pH} = 10$ , a mjerenja su se provodila pri  $\text{pH} = 4,00$  i  $\text{pH} = 4,75$ . Tijekom ispitivanja nije dolazilo do promjena oksidacijskog stanja analita i nisu dodavani reagensi koji će sudjelovati u paralelnim reakcijama kompleksiranja ili taloženja.

Ipak, temeljem eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da  $\text{pH} = 4,00$  i  $\text{pH} = 4,75$  nisu prikladni za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje srebrovih kationa te je prijedlog da se testiranja membrana provode pri drugim vrijednostima  $\text{pH}$ . Eksperimentalni podaci pokazuju da  $\text{pH} = 4,00$  i  $\text{pH} = 4,75$  pogoduje za razvoj novih potenciometrijskih



metoda za određivanje kloridnih iona. Naposljetku može se reći da su membrana 115 i membrana 1:1, pri pH=4,00 te membrana 1:1 i membrana 113, pri pH=4,75 pokazale očekivan odziv prema kloridnim ionima. Koristeći donje izraze, može se izračunati granica određivanja i granica dokazivanja kloridnih iona.

GO- granica određivanja je najniža koncentracija koju je moguće odrediti s prihvatljivom točnošću

GD- granica dokazivanja je najniža koncentracija analita koju možemo dokazati

Da bismo mogli izračunati granicu određivanja i granicu dokazivanja koristili smo funkciju LINEST u Microsoft Excelu.

Primjer za membranu 1:1, pri pH=4,75 dan je izrazima :

$$GD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} = \frac{3 \cdot 1,883}{54,705} = 0,103246$$

$$GD = 3,71 + 0,10 = 3,81$$

$$[Cl^-] = 10^{-3,81} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$GO = \frac{10 \cdot \sigma}{S} = \frac{10 \cdot 1,883}{54,705} = 0,344155$$

$$GO = 3,71 - 0,34 = 3,37$$

$$[Cl^-] = 10^{-3,37} = 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

## **4.ZAKLJUČAK**

Na osnovu provedenog rada mogu se donijeti zaključci:

- Opisana potenciometrijska metoda prikazuje prihvatljiv odziv membrane na kloridne ione ( $\text{Cl}^-$ ) pri  $\text{pH} = 4,00$ .
- Opisana potenciometrijska metoda je primjenjiva za određivanje kloridnih iona pri  $\text{pH} = 4,75$ .
- Opisana potenciometrijska metoda nije primjenjiva za srebrove ione pri  $\text{pH} = 4,00$  i  $\text{pH} = 4,75$ .

## **5.LITERATURA**

1. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
2. *J. Wang*, Analytical electrochemistry, Wiley-VCH, New York, 2000.
3. *J. Ružička, E. H. Hansen*, Flow Injection Analysis, 2nd ed., Willey, New York, 1988.
4. URL:<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak>  
(preuzeto: 16.1.2019.)
5. URL:[https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Daniellov\\_%C4%8Dlanak\\_2.png?fbclid=IwAR1uS2rJPrQvd853Qo13y\\_2ED2Cqb9jvXPjsqPbb6FMVGqgoi2Mh6HXSR6k](https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Daniellov_%C4%8Dlanak_2.png?fbclid=IwAR1uS2rJPrQvd853Qo13y_2ED2Cqb9jvXPjsqPbb6FMVGqgoi2Mh6HXSR6k)  
(preuzeto: 18.2.2019.)
6. *P. Grundler*, Chemical sensors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
7. *J. 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.
8. URL:[https://www.google.hr/search?q=Jednostavniji+prikaz+elektrokemijskog+senzora&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiW-tin63iAhUtl4sKHbbxB08Q\\_AUIDigB&biw=1366&bih=657#imgdii=mZOvDrdSvIA8TM:&imgsrc=ddTW43WIVoeBOM](https://www.google.hr/search?q=Jednostavniji+prikaz+elektrokemijskog+senzora&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiW-tin63iAhUtl4sKHbbxB08Q_AUIDigB&biw=1366&bih=657#imgdii=mZOvDrdSvIA8TM:&imgsrc=ddTW43WIVoeBOM): (preuzeto: 18.2. 2019.)
9. *R. A. Durst*, Ion-selective electrodes, National Bureau of Standards Gaithersburg Maryland, siječanj 1969.
10. URL: [https://www.periodni.com/enig/potencimetrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potencimetrijski_senzori.html)  
(preuzeto: 18.2.2019.)
11. URL:[https://www.google.hr/search?q=standardna+vodikova+elektroda&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj-5NeMn7HiAhUGx4UKHUMWARYQ\\_AUIDigB&biw=1366&bih=657#imgrc=HOawG\\_vs7dy7zM](https://www.google.hr/search?q=standardna+vodikova+elektroda&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj-5NeMn7HiAhUGx4UKHUMWARYQ_AUIDigB&biw=1366&bih=657#imgrc=HOawG_vs7dy7zM): ( preuzeto:18.2.2019.)
12. *D. Harvey*, Modern analytical chemistry, London, 2000.
13. URL:<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kalomel+elektroda>  
(preuzeto: 17.9.2019.)
14. URL:[https://www.google.hr/search?biw=1366&bih=608&tbm=isch&sa=1&ei=JV7mXKXzHeSsgweG2JKYBw&q=elektroda+srebro%2F+srebrov+klorid&oq=elektroda+srebro%2F+srebrov+klorid&gs\\_l=img.3...2268.15510..15921...0.0..0.131.5265.0j46.....0....1..gws-wiz-img.....0..0j0i30j0i8i30j0i24j0i19.mTJKuxf8qjE#imgrc=kQY-t2hqAWLHuM](https://www.google.hr/search?biw=1366&bih=608&tbm=isch&sa=1&ei=JV7mXKXzHeSsgweG2JKYBw&q=elektroda+srebro%2F+srebrov+klorid&oq=elektroda+srebro%2F+srebrov+klorid&gs_l=img.3...2268.15510..15921...0.0..0.131.5265.0j46.....0....1..gws-wiz-img.....0..0j0i30j0i8i30j0i24j0i19.mTJKuxf8qjE#imgrc=kQY-t2hqAWLHuM) :  
(preuzeto: 23.2.2019.)
15. *A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
16. *A. Kelavić*, Priprema membrana Ag<sub>2</sub>S:AgCl:PTFE=1:1:2 s komponentama Ag ili Cu i potencimetrijsko određivanje pri pH=7, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, Split, rujan 2016.

17. N. Štavlić, Ispitivanje odziva potenciometrijskih senzora za sulfatne ione, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, rujan, 2018.