# Primjena ionsko-selektivnih membrana na bazi BaSO4:Ag2PTFE=(1:1:2), (1:1:2) za određivanje barijevih iona

**Mastelić, Anđela**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:458166

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

*Repository / Repozitorij:*

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# PRIMJENA IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI $BaSO_4$:$Ag_2$:PTFE=(1:1:2), (1:1:2) ZA ODREĐIVANJE BARIJEVIH IONA

**ZAVRŠNI RAD**

**ANĐELA MASTELIĆ**

**Matični broj:1444**

**Split, rujan 2017.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**

# PRIMJENA IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI $BaSO4:Ag_2:PTFE=(1:1:2), (1:1:2)$ ZA ODREĐIVANJE BARIJEVIH IONA

**ZAVRŠNI RAD**

**Mentor: doc. dr. sc. Ante Prkić**

**ANĐELA MASTELIĆ**

**Matični broj:1444**

**Split, rujan 2017.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY CHEMISTRY**

# USE OF ION-SELECTIVE MEMBRANES BASED ON $BaSO4:Ag_2$:PTFE=(1:1:2) , (1:1:2) TO DETERMINE THE BARIUM IONS

**BACHELOR THESIS**

**Mentor: Assistant Professor PhD Ante Prkić**

**ANĐELA MASTELIĆ**

**Parent number:1444**

**Split, September 2017.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu Kemijsko-tehnološki fakultet**
**Stručni studij kemijske tehnologije, smjer: Prehrambena tehnologija**
**Znanstveno područje: Prirodne znanosti**
**Znanstveno polje: Kemija**

**Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta 30. studenoga, 2016.**
**Mentor: doc. dr. sc. Ante Prkić**
**Pomoć pri izradi: Karmela Zanki Kulazo, dipl. ing.**

# PRIMJENA IONSKO-SELEKTIVNIH MEMBRANA NA BAZI $BaSO4:Ag_2$:PTFE=(1:1:2), (1:1:2) ZA ODREĐIVANJE BARIJEVIH IONA

**Anđela Mastelić, 1444**

**Sažetak**: Prethodno su izrađene ionsko-selektivne membrane od barijevog sulfata dopirane elementarnim bakrom na kojima je izvršeno testiranje na barijeve ione .Potenciometrijska metoda se pokazala najučinkovitijom zbog jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene. Selektivnost same metode je ispitana promjenom reakcijskih uvjeta kao što je pH otopine uzorka. Prvo se ispituje odziv sulfatne ionsko-selektivne elektrode na $Ba^{2+}$ katione pri pH = 0, pH = 1 i pH = 2. Rezultati su prikazani u grafovima.

**Ključne riječi**: ionsko-selektivne elektrode, potenciometrija, barijev sulfat, membranske elektrode

**Rad sadrži**: 33 stranice, 12 slika, 5 tablica, 0 priloga, 8 literaturnih referenci

**Jezik izvornika**: hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu**:

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

**Datum obrane: 27. rujan 2017.**

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**University of Split**
**Faculty of Chemistry and Technology Split**
**Undergraduate Chemistry and Technology**
**Scientific area: Natural Sciences**
**Scientific field: Chemistry**

**Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21 on 30th November, 2016**
**Mentor: Assistant Professor PhD Ante Prkić**
**Tehnical assistance: Karmela Zanki Kulazo, BSc Chem. Eng.**

# USE OF ION-SELECTIVE MEMBRANES BASED ON BaSO4:Ag2:PTFE=(1:1:2) , (1:1:2) TO DETERMINE THE BARIUM IONS

**Anđela Mastelić, 1444**

**Abstract:** Premade ion-selective membranes of barium sulfate were doped with elemental copper on which was tested on barium ions. Due the simplicity and low cost, potentiometric method was used. . The selectivity of the method is increased by changing the reaction conditions such as the pH of the sample solution. It was examined the response ofsulfate and barium to ion-selective electrodes at pH = 0, pH = 1 and pH = 2. The results were shown in graphs.

**Keywords**: ion-selective electrode, potentiometry, barium sulphate, membrane electrode

**Thesis contains**: 33 pages, 12 figures, 5 tables, 0 supplements, 8 references

**Original in**: Croatian

**Defence Committee:**

**1. PhD Josipa Giljanović, associate professor, chair person**
**2. PhD Vesna Sokol, associate professor. member**
**3. PhD Ante Prkić, assistant professor, supervisor**

**Defence date: September 27th 2017.**

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

Završni rad izrađen je na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo u Splitu pod mentorstvom doc.dr.sc. Ante Prkića uz pomoć dipl.inž. Karmele Zanki Kulazo , u razdoblju od travnja do svibnja 2017.godine.

**Zahvala**

*Iskreno se zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Anti Prkiću koji je svojim savjetima, strpljenjem i stručnoj pomoći pomogao u izradi ovog završnog rada.*

**Zadatak završnog rada**

- Testiranje dviju membrana dopiranih elementarnim bakrom za ionsko-selektivne elektrode na barijeve ione te utvrđivanje moguće praktične primjene pri pH = 0, 1 i 2.

**SAŽETAK**

Prethodno su izrađene ionsko-selektivne membrane od barijevog sulfata dopirane elementarnim bakrom na kojima je izvršeno testiranje na barijeve ione.

Potenciometrijska metoda se pokazala najučinkovitijom zbog jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene. Selektivnost same metode je ispitana promjenom reakcijskih uvjeta kao što je pH otopine uzorka.

Prvo se ispituje odziv sulfatne ionsko-selektivne elektrode na $Ba^{2+}$ kationе pri pH=0, pH=1 i pH=2. Rezultati su prikazani u grafovima.

**SUMMARY**

Pre-made ion-selective membranes of barium sulfate were doped with elemental copper on which was tested on barium ions

Due the simplicity and low cost, potentiometric method was used.The selectivity of the method is increased by changing the reaction conditions such as the pH of the sample solution.

It was examined the response of barium to ion-selective electrodes at pH=0,pH=1 and pH=2. The results were shown in graphs.

**SADRŽAJ**

**UVOD** ..... **1**

**1 OPĆI DIO** ..... **2**

1.1 POTENCIOMETRIJA ..... 3

1.1.1 Referentne elektrode ..... 4

1.1.2 Standardna vodikova elektroda ..... 5

1.1.3 Kalomelova elektroda ..... 6

1.1.4 Elektroda srebro/srebrov klorid ..... 8

1.1.5 Elektrolitni most ..... 9

1.1.6 Potenciometrijski senzori ..... 9

1.1.7 Indikatorske elektrode ..... 10

1.1.8 Metalne (kovinske) elektrode ..... 10

1.1.9 Membranske elektrode ..... 14

1.1.10 Specijalne ionsko-selektivne elektrode ..... 17

**2 EKSPERIMENTALNI DIO** ..... **19**

2.1 PRIBOR I KEMIKALIJE ..... 20

2.2 PRIPRAVA OTOPINA ZA RAD ..... 21

2.3 POSTUPAK RADA ..... 21

2.4 REZULTATI ..... 23

**3 RASPRAVA** ..... **30**

**4 ZAKLJUČAK** ..... **32**

**5 LITERATURA** ..... **34**

## UVOD

Iako su potenciometrijske metode najčešće korištene, nedostatak u odnosu na ostale tehnike ipak postoji. Radi se o značajno višoj koncentraciji dokazivanja tj. većoj detekcijskoj granici te manjoj selektivnosti.Analit se može mjeriti u širokom koncentracijskom području, a selektivnost se može povećati promjenom reakcijskih uvjeta npr. pH otopine uzorka, dodatak kompleksirajućeg sredstva, redoks-reagensa i sl. Kombinacijom je moguće razviti jeftinu, brzu, jednostavnu i selektivnu potenciometrijsku metodu za određivanje različitih analita. U ovom radu korištena je potenciometrijska metoda određivanja $Ba^{2+}$ iona. Temelji se na postupnom dodavanju poznatog volumena reagensa,a kao funkcija dodanog volumena reagensa mjeri se potencijal između dvije elektrode, referentne i indikatorske.

# 1 OPĆI DIO

## 1.1 Potenciometrija

Potenciometrija je metoda elektrokemijske analize koja se zasniva na ovisnosti potencijala indikatorske elektrode o aktivitetu određene ionske vrste s kojom je ona u aktivnom, reverzibilnom kontaktu u ispitnoj otopini.[1]

Temelji se na mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode, indikatorske i referentne, uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom tako da kroz elektrokemijsku ćeliju teče električna struja neznatne jakosti koja ne utječe na ravnotežno stanje elektroda. Električni potencijal na elektrodama uspostavlja se zahvaljujući spontanim elektrokemijskim reakcijama.

Princip potenciometrijskog određivanja koncentracije nekog iona u otopini sastoji se od mjerenja elektromotorne sile članka, koji se sastoji od dvije elektrode, indikatorske i referentne, koje su uronjene u istu otopinu. Apsolutne vrijednosti pojedinačnih potencijala polučlanka ne mogu se odrediti eksperimentalnno stoga se određuju naponi članka. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih vrsta te se zbog toga tijekom mjerenja ne mijenja, dok potencijal radne elektrode ovisi o aktivitetu odnosno koncentraciji molekulskih vrsta. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva električna veličina, tj. razlika potencijala između elektroda.

Laboratorijskim eksperimentom se mogu odrediti samo naponi članaka. Zbog toga je određeno da je potencijal standardne vodikove elektrode 0,000 V pri svim temperaturama, a u literaturi su dani standardni elektrodni potencijali u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Razlikuju se galvanski i elektrolitički elektrokemijski članci koji se dalje dijele u reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Galvanski članak je elektrokemijski članak koji može vršiti električni rad na račun elektrokemijskih reakcija koje se spontano odvijaju unutar članka. Sastoji se od dva polučlanka, a svaki polučlanak od elektrode uronjene u elektrolit. Kod elektrode povezanih nekim vodičem, elektroni putuju kroz vodič od negativnog pola prema pozitivnom polu, odnosno tok elektrona se kreće s anode (oksidacija) prema katodi (redukcija) preko vanjskog vodiča.

Elektrolitički članak je elektrokemijski članak unutar kojeg se pomoću vanjskog izvora struje mogu pokrenuti elektrokemijske reakcije koje se ne odvijaju spontano unutar članka. Elektrokemijska reakcija u galvanskom članku može se preokrenuti ako se obrnu polovi

elektroda. Kod reverzibilnih članaka dolazi do promjene toka elektrona kada se promijeni smjer elektrokemijske reakcije. U ireverzibilnim člancima promjena smjera struje uzrokuje potpuno različite reakcije na jednoj ili objema elektrodama. U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine da se spriječi njihovo miješanje, a elektricitet se iz jedne otopine u drugu provodi elektrolitnim mostom.

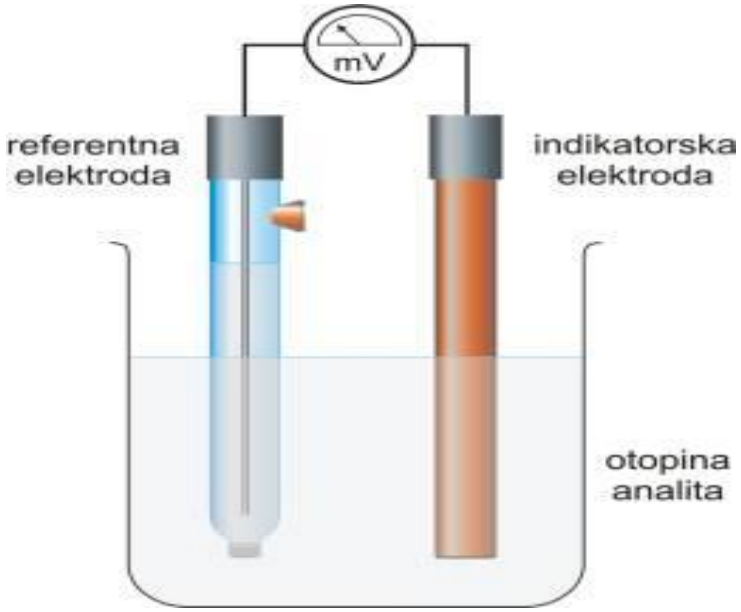
### 1.1.1 **Referentne elektrode**

Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona prisutnih u ispitivanoj otopini. Dogovorno je uzeto da je u potenciometrijskim mjerenjima referentna elektroda uvijek anoda.[3]

Idealna referentna elektroda trebala bi imati sljedeće osobine: stalan i poznat potencijal koji je neovisan o sastavu otopine, mora biti jednostavne izvedbe, te pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati.

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda. No, zbog svoje složenosti u izvedbi umjesto nje češće se koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda.

Glavna karakteristika je ta da se ćelija sa srebrnom žicom i zasićenom otopinom srebrova klorida nalazi u unutrašnjem dijelu tijela elektrode, dok se u vanjskoj cijevi koja sadrži drugi elektrolit koji je s ispitivanom otopinom povezan preko elektrolitskog mosta tzv. „frita“. Otopina u vanjskom omotaču referentne elektrode gradi „solni most“ između unutrašnje otopine referentne elektrode i ispitivane otopine. Tako se sprječava kontaminacija unutrašnje otopine referentne elektrode s ionima iz ispitivane otopine.




**Slika 1.** Prikaz referentne elektrode[2]

### 1.1.2 Standardna vodikova elektroda

Standardna vodikova elektroda (SHE) je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda. Sastoji se od pločice izrađene od spužvaste platine uronjene u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa. Standardni elektrodni potencijal neke elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda.[3]

$$Pt|H_2(a = 1)|H^+(a = 1)$$

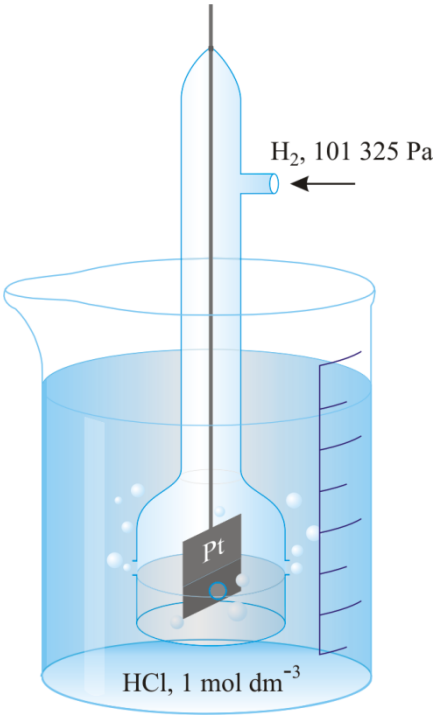
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

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

a potencijal se može prikazati:

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

$$= E° - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{a_{H_2(g)}}{a_{H^+}^2}$$




**Slika 2.** Standardna vodikova elektroda[3]

### 1.1.3 Kalomelova elektroda

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

$Hg|Hg_2Cl_2(zas.), KCl(x))$

gdje je *x* koncentracija KCl u otopini.

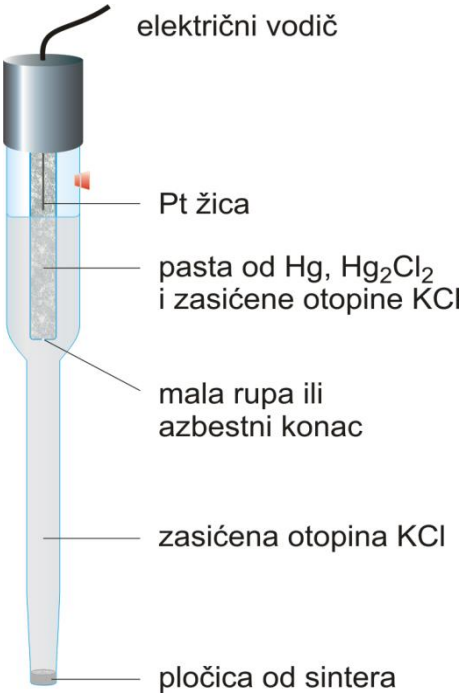
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$$

a potencijal se može prikazati:

$$E_{ZKE} = E° - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg_{(l)}} \cdot a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}}$$

$$= E° - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}$$




**Slika 3.** Shematski prikaz zasićene kalomelove elektrode[3]

### 1.1.4 Elektroda srebro/srebrov klorid

Srebro/srebrov klorid elektroda je najčešće korištena referentna elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Sastoji se od srebrene žice prevučene tankim slojem srebrova klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom. Potencijal elektrode srebro/srebrov klorid je temperaturno i koncentracijski ovisan, a pri temperaturi od 25 °C iznosi 0,199 V.[6]

Ag|AgCl(zas.), KCl(zas.)

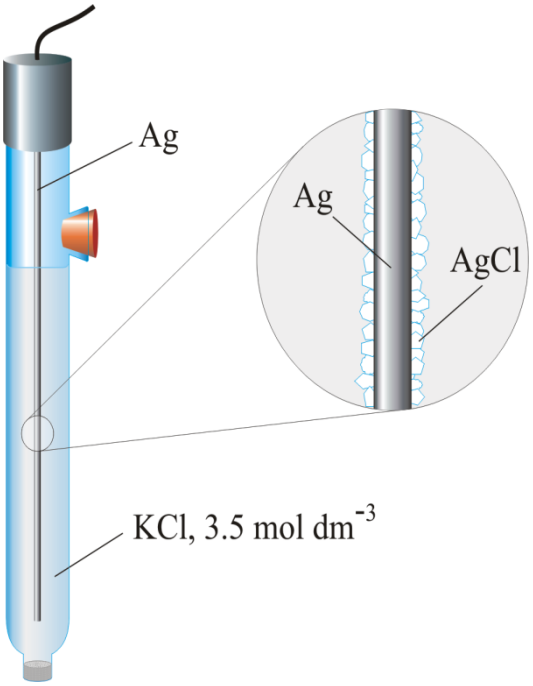
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

a potencijal se može prikazati:

$$E = E° - 0{,}059 \log \frac{a_{Ag(s)} a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$$

$$= E° - 0{,}059 \log a_{Cl^-}$$




**Slika 4.** Elektroda Ag/AgCl [3]

### 1.1.5 Elektrolitni most

Elektrolitni most sprječava miješanje radne otopine s otopinom u referentnoj elektrodi. Koncentracija elektrolita u mostu mora biti velika radi što bolje vodljivosti i mora imati ione približno jednake pokretljivosti kako bi difuzijski potencijal bio što manji. Zasićena otopina kalijeva klorida odgovara tim zahtjevima i njen kontaktni potencijal iznosi nekoliko milivolta.

### 1.1.6 Potenciometrijski senzori

Potenciometrijski senzori su senzori koji daju signal razlike potencijala između indikatorske i referentne elektrode koncentracije analita. Razlika potencijala nastaje zbog kemijske reakcije analita s aktivnim centrima na površini indikatorske elektrode.

Najveći su razvoj pokazali elektrokemijski senzori. U usporedbi s drugim vrstama senzora, npr. optičkim, masenim i termičkim senzorima, elektrokemijski senzori su se pokazali vrlo privlačnima dostupne cijene, praktičnosti i jednostavnosti. U većini elektrokemijskih senzora analit reagira s aktivnom tvari senzora, pri čemu dolazi do promjene fizikalnih svojstava. U elektrokemijskim člancima, potenciometrijski senzori su uvijek indikatorske elektrode.

### 1.1.7 Indikatorske elektrode

Idealna indikatorska elektroda daje brz i ponovljiv odaziv na promjene koncentracije iona (ili skupine iona) analita. Indikatorske elektrode koje koristimo u potenciometriji mogu biti raznolike. Razvrstavaju se na temelju razlike u načinu nastajanja potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina.

Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda-otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode. Pritom nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu.

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda:

- Kovinske (metalne) elektrode

-Membranske elektrode

### 1.1.8 Metalne (kovinske) elektrode

Kod metalnih (kovinskih) elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda-otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana-ispitivana otopina.

Metalne indikatorske elektrode se uglavnom dijele na:

- Elektrode I. reda

- Elektrode II. reda

- Elektrode III. reda

- inertne redoks elektrode

### 1.1.8.1 Elektrode I. reda

Elektrode I. reda su čiste kovine koje su u neposrednoj ravnoteži s kationom te kovine. Tako se ponašaju metali: bizmut, bakar, cink, kadmij, kositar, olovo, srebro, talij i živa.

Korištenje cinka kao elektrode I. reda u kiselim otopinama dolazi do otapanja cinka.

Ravnoteža između metala M i njegovih kationa $M^{n+}$ je:

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

za koju se potencijal računa prema formuli:

$$E_{ind} = E°_{M^+} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E°_{M^{n+}} + \frac{0,059V}{n} \log a_{M^{n+}}$$

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

$$E_{ind} = E°_{M^{°+}} - \frac{0,059}{n} pM$$

Iz jednadžbe može se zaključiti da povećanjem koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, a smanjenjem koncentracije negativniji. Kod nekih kovina često nagib odstupa od idealnog što se može pripisati napetosti i deformacijama u kristalnoj strukturi ili prisutnosti tankog sloja oksida na njenoj površini.[3]

### 1.1.8.2 Elektrode II. reda

Elektrode drugog reda jesu metalne elektrode kojima je ravnotežni potencijal funkcija koncentracije aniona u otopini. Primjer su srebro/srebrov klorid i kalomelova elektroda. U obiju je elektroda metal prekriven svojom teško topljivom soli i uronjen u otopinu koja sadrži isti anion kao i teško topljiva sol. Na taj način je koncentracija kationa metala, odnosno elektrodni potencijal, određena koncentracijom aniona preko produkta topljivosti teško topljive soli.[8]

U slučaju srebrove elektrode reakcija glasi:

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$$

pri čemu je $E°_{AgCl}$=0,222 V.

Aktivitet $Ag^+$ jednak je:

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

Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode je:

$$E_{ind} = E°_{Ag^+/Ag} + 0{,}059V \log\frac{K^\circ_{sp}}{a_{Cl^-}}$$

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

### 1.1.8.3 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. Potencijal ovih elektroda ovisi o koncentraciji njihovog kationa u otopini, ali njegova je koncentracija kontrolirana koncentracijom zajedničkog aniona. Koncentracija zajedničkog aniona opet je u ovisnosti o koncentraciji zajedničkog kationa. Ove su elektrode vrlo trome i nestabilne što je posljedica serije ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal.

Živina elektroda može poslužiti i kao elektroda trećeg reda za mjerenje aktiviteta (koncentracije) kationa koji s $Y^{4-}$ ionima tvore stabilne komplekse, ali manje stabilnosti od kompleksa $HgY^{2-}$.

### 1.1.8.4 Inertne metalne elektrode za redoks sustave

Inertne kovine (zlato, platina ili paladij) i ugljik pokazuju odziv na potencijal redoks sustava s kojim su u dodiru. Redoks elektrodama nazivaju se one kovinske elektrode u kojima metal elektrode sam ne sudjeluje u redoks reakciji, nego služi samo kao nosioc elektrona drugog redoks para. Njihov standardni elektrodni potencijal jako je pozitivan te uronjene u otopinu poprimaju potencijal koji ovisi samo o svojstvima redoks sustava u otopini.

### 1.1.9 Membranske elektrode

Selektivne membranske elektrode imaju vrlo široku primjenu u potenciometriji. Dizajnirane su tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu jedne ionske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. Pretpostavi li se granična površina između dviju elektrolitnih faza kroz koju može prolaziti jedna ionska vrsta tada se ovisno o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne odnosno druge strane na graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala. Ako se pretpostavi da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno s pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani ($E_\mathrm{m}$) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini može se prikazati formulom:[7]

$$E_m = \frac{RT}{z_\mathrm{i}F} \ln \frac{a_\mathrm{i}}{a_\mathrm{ir}}$$

$a_\mathrm{j}$ – aktivitet iona na jednoj strani

$a_\mathrm{ir}$ – aktivitet iona na drugoj strani

Ako se pretpostavi da je $a_{ir}$ konstantan $E_\mathrm{m}$ se može prikazati:

$$E_m = K + \frac{RT}{z_\mathrm{j}F} \ln a_\mathrm{j}$$

$$K = -\frac{RT}{z_\mathrm{j}F} \ln a_\mathrm{j}$$

Prikazuje se istom relacijom kao i za redoks-sustav iako je način uspostavljanja potencijala različit (na membrani izmjena iona, na kovini redoks-reakcija).

Obzirom na sastav membrane membranske elektrode mogu se podijeliti na: elektrode s kristalnom membranom mogu imati homogene i heterogene membrane i elektrode s nekristalnom membranom su staklene elektrode, elektrode s mobilnim prenosiocem

### 1.1.9.1 Elektrode s kristalnom membranom

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

a) Homogene membrane

Ove membrane sadrže kristalnu supstancu jednog spoja ($Ag_2S$), homogene smjese spojeva (AgI/ $Ag_2S$) ili mogu biti monokristalne pločice ($LaF_3$).

Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koji s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako je membrana izgrađena od srebrova sulfida selektivna za ione $Ag^+$, $Cl^-$, $I^-$ , $Hg_2^{2+}$ i druge ione koji tvore slabo topljive sulfide. U vodljivim membranama (onima sa srebrovim solima) električni kontakt se može ostvariti izravno preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane.[7]

b) Heterogene membrane

Kod ovih elektroda aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma ili polimerni

materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana).

Heterogene membrane pripravljaju se prešanjem aktivnog materijala pomiješanog sa silikonskom gumom (ili drugim nosivim materijalom). Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Električni kontakt se ostvaruje preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode. Ove elektrode se moraju prije upotrebe kondicionirati u otopini iona za koju su selektivne.[7]

### 1.1.9.2 Elektrode s nekristalnom membranom

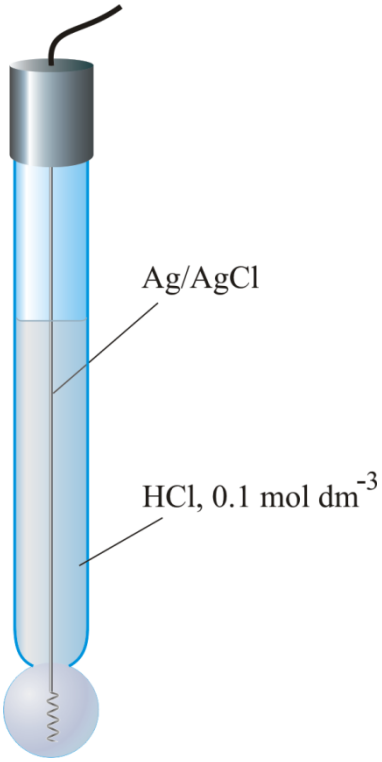
Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene čestice kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan npr. staklo, PVC . Staklena elektroda je jedna od prvih membranskih elektroda. Sastoji se od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline stalnog pH koja se nalazi unutar posudice tankih staklenih stjenki. Pri određivanju pH staklena elektroda se spaja s nekom referentnom elektrodom radi mjerenja elektromotorne sile članka. Shematski prikaz ovog članka je:

ZKE | $[H_3O^+]=a_1$ | staklena membrana | $[H_3O^+]=a_2$, $[Cl^-]$=1.0 M, AgCl(zas) | Ag

$a_1$ – aktivitet vanjske otopine (nepoznat)

$a_2$ – aktivitet unutarnje otopine (konstantan)

Membrane su od stakla specijalnog kemijskog sastava i pouzdane su do pH = 12, a one od litijevog stakla i iznad pH 12. Na suha stakla pH ne utječe pa se staklena elektroda prije mjerenja mora močiti u vodi. Staklene elektrode imaju veliki otpor pa je s njima moguće raditi samo pomoću vrlo osjetljivih instrumenata - pH-metrima. Vodljivost staklene elektrode posljedica je kretanja $Na^+$ i $H^+$ kationa. Natrijevi kationi nose naboj u suhoj unutrašnjosti.




**Slika 5.** Shematski prikaz elektrode s nekristalnom membranom – staklena elektroda za mjerenje pH[2]

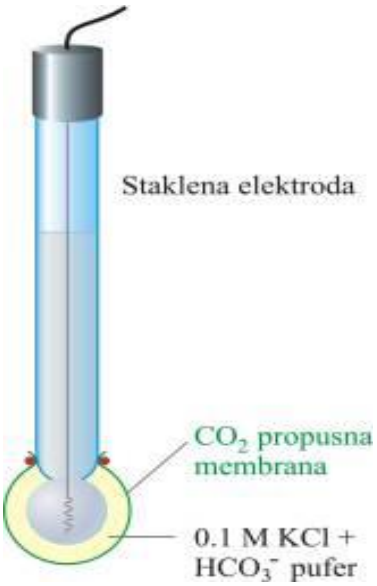
### 1.1.10 Specijalne ionsko-selektivne elektrode

Ove elektrode obično sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitne otopine.

#### 1.1.10.1 Elektrode za plinove

Takve elektrode sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji

utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode je proporcionalan parcijalnom tlaku mjerenog plina u uzorku.




**Slika 6.** Shematski prikaz elektrode za plinove[3]

### 1.1.10.2 Biosenzori (enzimske elektrode)

Princip rada ovih elektroda temeljen je na specifičnom katalitičkom djelovanju enzima za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen je materijalom u kojem je imobiliziran enzim. Katalitičkim djelovanjem enzima na određenu molekulsku vrstu, koja difundira u taj prostor iz ispitivanog uzorka, nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Prva takva elektroda je bila elektroda za mjerenje koncentracije uree.

# 2 EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1 Pribor i kemikalije

Pribor koji je korišten tijekom rada je:

- Ionsko-selektivna sulfatna elektroda
- pH metar, Metrohm, Njemačka
- analitička vaga, Mettler Toledo, SAD
- magnetska mješalica, Berghoff, Njemačka
- trbušasta pipeta (50 ml)
- mikropipeta (5 ml)
- odmjerne tikvice
- milivoltmetar

Kemikalije i otapala:

- natrijev sulfat ($Na_2SO_4$)
- natrijev nitrat ($NaNO_3$)
- perklorna kiselina ($HClO_4$)
- natrijeva lužina (NaOH)
- barijev klorid dihidrat ($BaCl_2 \times 2H_2O$)

## 2.2 Priprava otopina za rad

Priprava

U tri odmjerne tikvice od 500 ml dodano je:

1. 0,1 M $Na_2SO_4$ + 0,9 M $NaNO_3$
2. 1 M $HClO_4$ + 0,9 M $NaNO_3$ pH = 0
3. 0,1 M $HClO_4$ + 0,9 M $NaNO_3$ pH = 1
4. u otopinu br.1 dodan je NaOH 10% do pH = 2

te nadopunjeno destiliranom vodom do oznake na tikvici.

Masa natrijevog nitrata za pripremu otopine je 38,2455 g.

Potrebna masa natrijevog sulfata je 7,102 g.

## 2.3 Postupak rada

Vrši se testiranje na barijeve ione. Ispituju se 2 membrane:

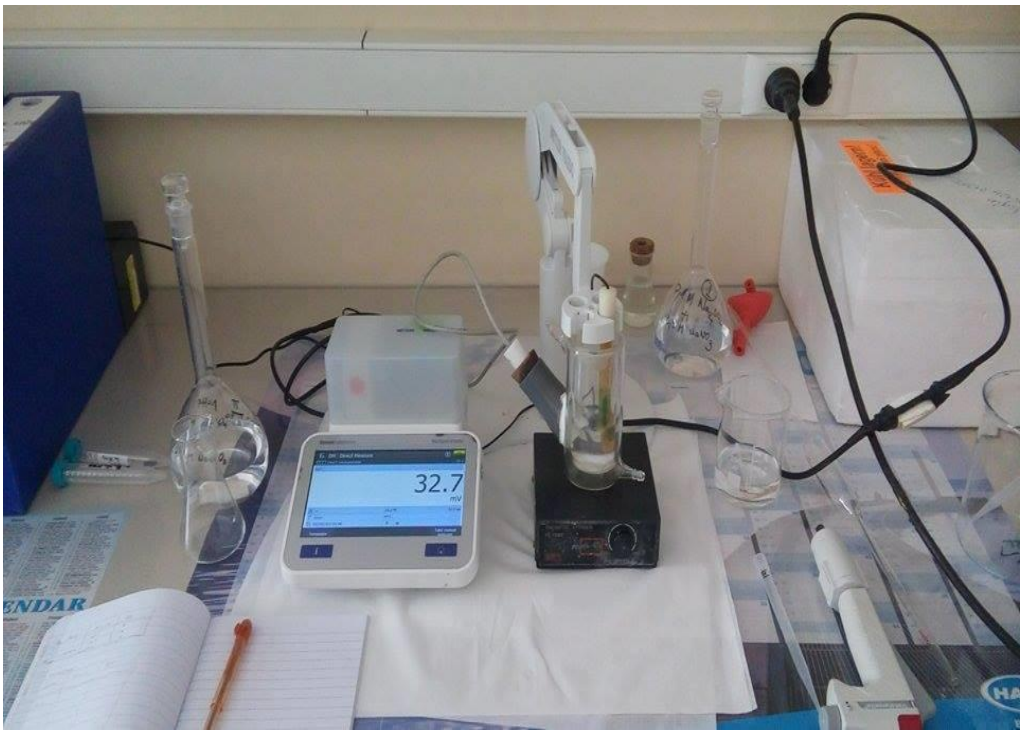
1. $BaSO_4$ + 10 mg Cu pH = 0, 1
2. $BaSO_4$ + 18 mg Cu pH = 0, 1 i 2

Započinje se s 50 mL 0,1 M otopine natrijevog sulfata, stavlja se u ćeliju te se provjeravaju mjehurići zraka na membrani i brtvi elektrode. Zatim se metodom slijednog razrjeđivanja uzima 25 mL otopine u kojoj se vršilo mjerenje i dodaje se 25 mL odabranog pufera (odgovarajućeg pH).

U prvi pufer dodan je $BaCl_2 \times 2H_2O$ otopina $1x10^{-3}$ M za pripremu membrane za rad s $Ba^{2+}$ ionima.

Membrana je stajala 24 sata u otopini nakon čega je ispolirana.

Mjerenje je provedeno pri sobnoj temperaturi.




**Slika 7.** Prikaz potenciometrijskog mjerenja

## 2.4 Rezultati

### Testiranje odziva elektrode na $Ba^{2+}$ ione

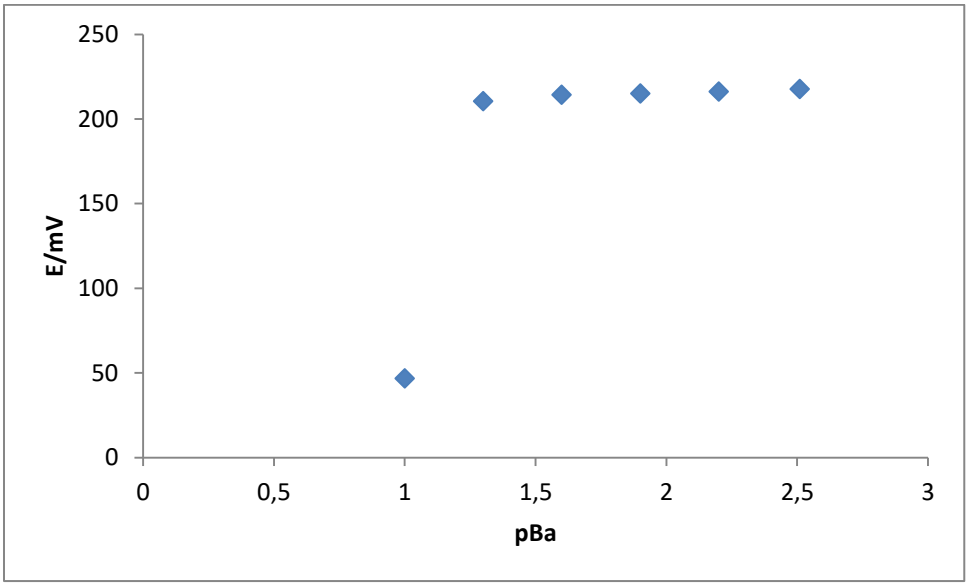
Membrana 1 ( pri pH= 0,1)

$BaSO_4$ + 10 mg Cu

Prvo mjerenje pri **pH = 0**

**Tablica 1.** Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| **$[Ba^{2+}]$ / mol $L^{-1}$** | **pBa** | ***E*/mV** |
|---|---|---|
| 0,1 | 1,00 | 46,8 |
| 0,05 | 1,30 | 210,4 |
| 0,025 | 1,60 | 214,2 |
| 0,0125 | 1,90 | 215,1 |
| 0,00625 | 2,20 | 216,2 |
| 0,003125 | 2,51 | 217,7 |

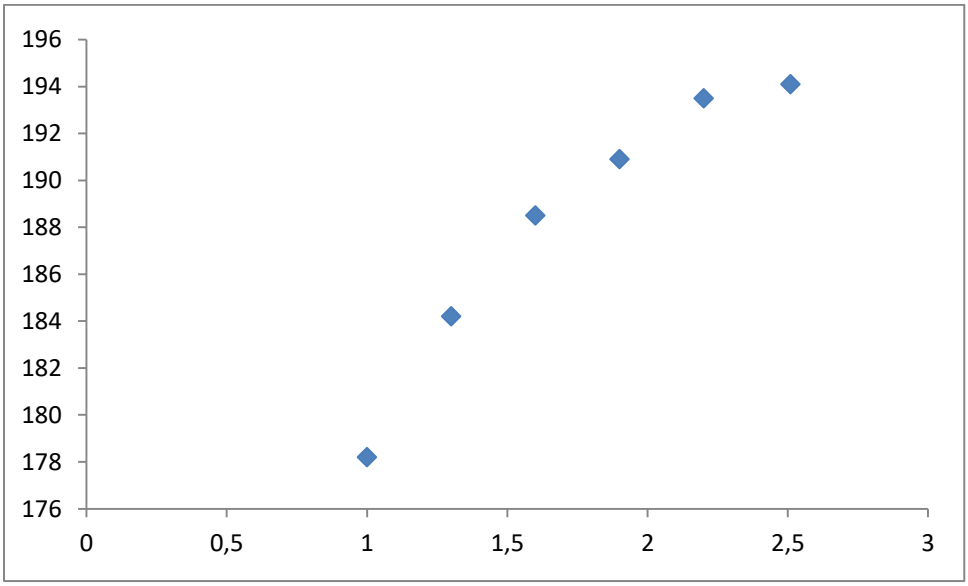



**Slika 8.** Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

Drugo mjerenje pri **pH = 1**

**Tablica 2.** Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| **$[Ba^{2+}]$ / mol $L^{-1}$** | **pBa** | ***E*/mV** |
|---|---|---|
| 0,1 | 1,00 | 178,2 |
| 0,05 | 1,30 | 184,2 |
| 0,025 | 1,60 | 188,5 |
| 0,0125 | 1,90 | 190,9 |
| 0,00625 | 2,20 | 193,5 |
| 0,003125 | 2,51 | 194,1 |




**Slika 9.** Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

**Testiranje odziva elektrode na $Ba^{2+}$ ione**

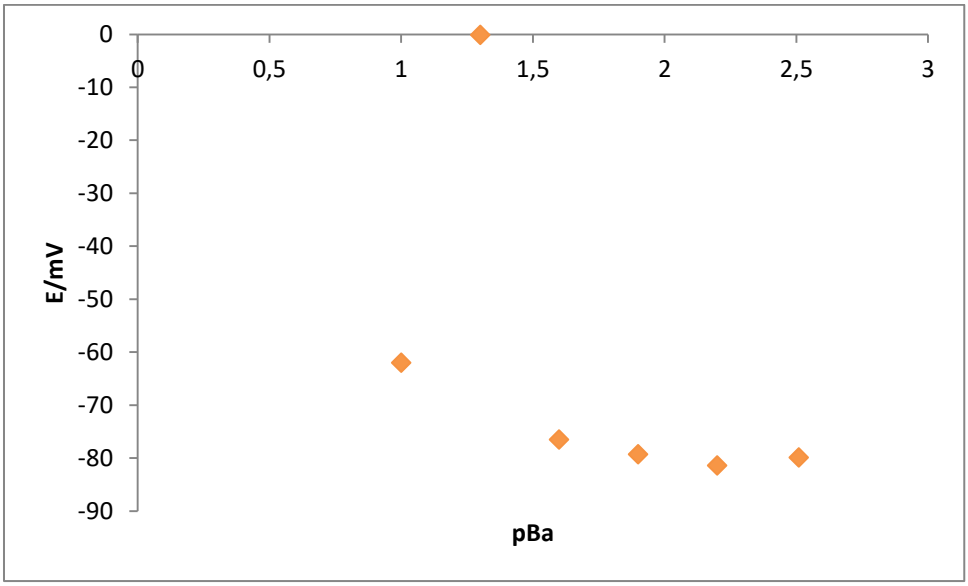
Membrana 2

$BaSO_4$ + 18 mg Cu

Prvo mjerenje pri **pH = 0**

**Tablica 3.** Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| **$[Ba^{2+}]$ / mol $L^{-1}$** | **pBa** | ***E*/mV** |
|---|---|---|
| 0,1 | 1,00 | -62,0 |
| 0,05 | 1,30 | -0,1 |
| 0,025 | 1,60 | -76,5 |
| 0,0125 | 1,90 | -79,3 |
| 0,00625 | 2,20 | -81,4 |
| 0,003125 | 2,51 | -79,9 |

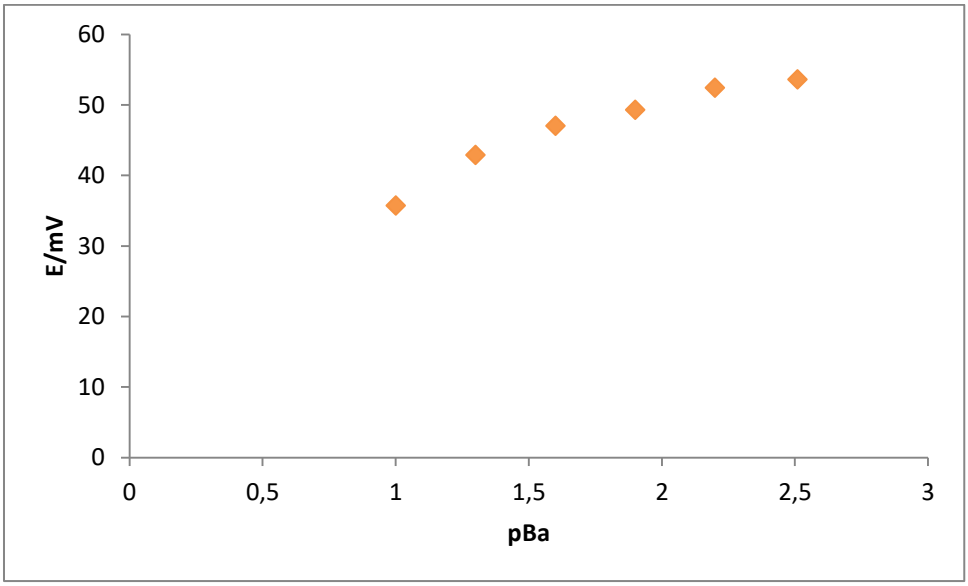



**Slika 10.** Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

Drugo mjerenje pri **pH = 1**

**Tablica 4.** Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| **$[Ba^{2+}]$ / mol $L^{-1}$** | **pBa** | ***E*/mV** |
|---|---|---|
| 0,1 | 1,00 | 35,7 |
| 0,05 | 1,30 | 42,9 |
| 0,025 | 1,60 | 47,0 |
| 0,0125 | 1,90 | 49,3 |
| 0,00625 | 2,20 | 52,4 |
| 0,003125 | 2,51 | 53,6 |

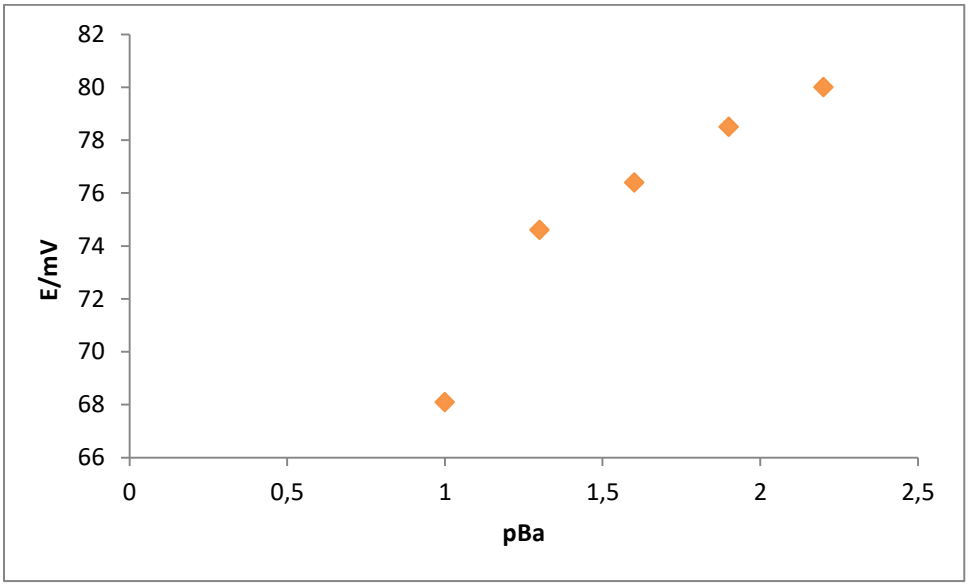



**Slika 11.** Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

Treće mjerenje pri **pH = 2**

**Tablica 5.** Izmjereni potencijal testiranja odziva elektrode na barijeve katione

| **$[Ba^{2+}]$ / mol $L^{-1}$** | **pBa** | ***E*/mV** |
|---|---|---|
| 0,1 | 1,00 | 68,1 |
| 0,05 | 1,30 | 74,6 |
| 0,025 | 1,60 | 76,4 |
| 0,0125 | 1,90 | 78,5 |
| 0,00625 | 2,20 | 80,0 |




**Slika 12.** Prikaz testiranja odziva elektrode na barijeve katione

# 3 RASPRAVA

Cilj svakog analitičkog laboratorija jest dobiti brze, točne i vjerodostojne rezultate analize koji moraju biti znanstveno potkrijepljeni i zakonski obranjivi. Kvaliteta rada svih analitičkih laboratorija procjenjuje se na osnovi točnosti i sljedivosti analitičkih rezultata. Stoga je važno vrednovanjem (validacijom) metode pokazati da analitička metoda udovoljava kriterijima koji se odnose na odgovarajuće značajke učinkovitosti. Stoga osiguranje kvalitete reprezentativnog uzorka zahtjeva kontrolu i upravljanje kvalitetom.

U ovom radu opisan je razvoj ionsko-selektivnih membrana s ciljem razvijanja jednostavnijih potenciometrijskih senzora za određivanje barijevih kationa. U tu svrhu korištene su dvije membrane dopirane različitom količinom elementarnog bakra. Uz barijev sulfat jedna membrana sadrži 10 mg bakra, a druga 18 mg bakra. Testiranjem je utvrđeno da pripremljene membrane pokazuju slab odziv prema promjeni koncentracije barijevih kationa.

Na odziv elektrode osim pH vrijenosti, može utjecati i količina prisutnog iona. Uspoređujući korištene membrane, ona membrana koja sadrži veću količinu bakra pri većoj pH vrijednosti daje bolji odziv elektrode na barijeve katione. Membrana s manjom količinom bakra, s nižim pH dala je slabiji odziv elektrode,što je vidljivo u grafovima.

Temeljem eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti da korištene membrane ipak nisu prikladne za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje barijevih kationa.

Elementarni bakar nakon srebra najbolji je vodič topline i elektriciteta (električne struje). Zbog pozitivnog redoks potencijala ne otapa se u razrijeđenim kiselinama i kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. U prirodi se bakar nalazi u malim količinama, a može ga se naći raspršenoga u stijenama u obliku sitnog zrnja, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti.

U vodenim otopinama stabilni su samo spojevi u kojima je bakar dvovalentan, jer se $Cu^{+}$ ioni u vodi odmah disproporcioniraju na $Cu^{2+}$ ione i elementarni bakar.

# 4 ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenog ispitivanja može se donijeti sljedeći zaključak:

Opisana potenciometrijska metoda prikazuje slab odziv membrana dopiranih elementarnim bakrom na barijeve katione pri pH = 0, 1 i 2. Prijedlog za daljnje ispitivanje su rad pri višem pH i promjena sastava membrana.

# 5 LITERATURA

1. http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49739 (24.8.2017.)

2. http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (24.8.2017.)

3. D.Skoog , D.M. West, J.F. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga,

Zagreb, 1999

4. http://www.xmprs.com.cn/ (25.8.2017.)

5. D. Harvey, Modern analytical chemistry, London, 2000.

6. R. J. Cremlyn , An Introduction to Organosulfur Chemistry, John Eiley and Sons Chichester, 1996.

7. F. Scholtz (Edition), Electroanalytical Methodes, 2nd Edition, Springer,

Berlin, 2010.

8. http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektroda+drugog+reda (26.8.2017.)