

Ispitivanje odzivnih karakteristika različitih membrana za pripremu ISFE

Bačić, Marko

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:775506>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA
RAZLIČITIH MEMBRANA ZA PRIPRAVU ISFE

ZAVRŠNI RAD

MARKO BAČIĆ
MATIČNI BROJ: 821

Split, rujan 2017.

SVEUČILISTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA

ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA
RAZLIČITIH MEMBRANA ZA PRIPRAVU ISFE

ZAVRŠNI RAD

MARKO BAČIĆ
MATIČNI BROJ: 821

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY
ORIENTATION: ENVIROMENTAL PROTECTION

EXAMINATION RESPONSE
CHARACTERISTICS OF DIFFERENT
MEMBRANES FOR PREPARING ISFE

BACHLEOR THESIS

MARKO BAČIĆ
PARENT NUMBER: 821

Split, september 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada: Ispitivanje odzivnih karakteristika različitih membrana za pripremu ISFE

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Marija Bralić

Pomoć pri izradi: Josip Radić, mag. Chem.

ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA RAZLIČITIH MEMBRANA ZA PRIPRAVU ISFE

Marko Bačić, 821

Sažetak: U ovom radu korištene su LaF_3 membrane kod kojih su ispitivane odzivne karakteristike.

Ispitan je odziv fluorid ion-selektivne elektrode pri pH 4,7 za tri različite membrane. Utvrđeno je da elektrode kod svake od ispitivanih membrana slijede linearnu promjenu potencijala do koncentracije fluorida $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, uz promjenu potencijala po koncentracijskim dekadama od: 10 mV za $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ 8×5 , 24 mV za $\text{LaF}_3(\text{Eu } 0,3\%)$ $8 \times 1,5$; 34 mV za $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ $8 \times 1,35$ mV za $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ 8×1 (prethodno močena 24 sata).

Ispitan je i utjecaj pH na odziv fluorid ionsko-selektivne elektrode te je uočeno da je potencijal kod elektrode s membranom $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ veličine 8×5 mm padao do pH vrijednosti 4 nakon čega bi se ustalio. Za druge dvije membrane potencijal s mijenjao s promjenom pH do vrijednosti pH = 5 nakon čega je potencijal ostao stabilan do pH = 9.

Također je ispitan odziv elektrode u ovisnosti o vremenu za sve tri membrane. Stabilan potencijal za elektrodu s membranom $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ veličine 8×5 mm uspostavlja se u vremenu od 6 minuta, dok se stabilan potencijal za druge dvije membrane uspostavlja u vremenu do 2 minute.

Ključne riječi: ionsko selektivne elektrode, lantanov(III) fluorid, FISE, potenciometrija, pH

Rad sadrži: 42 stranice, 13 slika, 12 tablice, 24 literaturnih referenci

Jezik izvornika : Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu: Doc. dr. sc. Maša Buljac, Doc. Dr. sc. Ante Prkić, Izv. prof. dr. sc. Marija Bralić

Datum obrane:

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

Professional study of Chemical Technology; Course: Environmental protection

Scientific area: Natural Science

Scientific field: Chemistry

Thesis subject Examination response characteristics of different membranes for preparing ISFE..

Mentor: PhD Bralić Marija, associate professor

Technical assistance: Josip Radić, mag.chem.

EXAMINATION RESPONSE CHARACTERISTICS OF DIFFERENT MEMBRANES FOR PREPARING ISFE

Marko Bačić, 821

Abstract: In the following study case responsive characteristics of LaF₃ membranes are examined.

Using 3 different membranes 4,7 pH fluoride ion-selective electrode responsiveness is examined.

It has been found out that electrodes of all examined membranes follow linear change of potential until fluoride concentration 10⁻⁶ mol L⁻¹, potential changes are determined by concentration decades. It follows: 10 mV of LaF₃(Eu 1%) 8x5; 24 mV of LaF₃(Eu 0,3%) 8x1,5; 34 mV of LaF₃(Eu 1%) 8x1; 35 mV of LaF₃(Eu 1%) 8x1 (previously dipped in water for 24 hours).

The influence of pH on the response of the fluoride ion-selective electrode was also investigated and the potential for electrodes with an 8 × 5 mm size of LaF₃ (Eu 1%) membrane fell to a pH of 4 after which it was settled. For the other two membranes, the potential varied with pH change to pH = 5, so the potential remained stable to pH = 9.

An electrodes response in time dependent for all three membranes is also tested. Stable potential for 8x5mm-sized LaF₃ (Eu 1%) electrodes is established for a period of 6 minutes while a stable potential for the other two membranes is established for up to 2 minutes.

Keywords: ion selective electrodes, lanthanum(III) fluoride, FISE, potentiometry, pH

Thesis contains: 42 pages, 13 figures, 12 tables, 24 references

Original in: Croatian

Defence committee: Assistant Professor PhD Maša Buljac, Assistant Professor PhD Ante Prkić,
Associate Professor PhD Marija Bralić

Defence date: September 2017.

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 kemiju okoliša Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marije Bralić, u razdoblju od 12.5.2017. do 1.9.2017.

Iskreno se zahvaljujem na svestranoj pomoći pri radu ovog završnog rada izv. prof. dr. sc. Mariji Bralić, te asistentu Josipu Radiću.

Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na nesebičnoj podršci tijekom školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitati odzivne karakteristike fluorid ionsko-selektivne elektrode s različitim LaF_3 membranama
2. Ispitati utjecaj pH na fluorid ionsko-selektivnu elektrodu (FISE) s različitim LaF_3 membranama
3. Odrediti brzinu odziva fluorid ionsko-selektivne elektrode s različitim LaF_3 membranama

SAŽETAK

U ovom radu korištene su LaF_3 membrane kod kojih su ispitivane odzivne karakteristike.

Ispitan je odziv fluorid ion-selektivne elektrode pri pH 4,7 kod tri različite membrane. Utvrđeno je da elektrode kod svake od ispitivanih membrana slijede linearnu promjenu potencijala do koncentracije fluorida 10^{-6} mol L^{-1} , uz promjenu potencijala po koncentracijskim dekadama od:

10 mV za $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ 8x5,

24 mV za $\text{LaF}_3(\text{Eu } 0,3\%)$ 8x1,5,

34 mV za $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ 8x1,

35 mV za $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ 8x1 (prethodno močena 24 sata).

Ispitan je i utjecaj pH na odziv fluorid ionsko-selektivne elektrode te je uočeno da je potencijal kod elektrode s membranom $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ veličine 8x5 mm padao do pH vrijednosti 4 nakon čega bi se ustalio. Za druge dvije membrane potencijal se mijenjao s promjenom pH do vrijednosti pH =5 nakon čega je potencijal ostao stabilan do pH = 9.

Također je ispitano odziv elektrode u ovisnosti o vremenu za sve tri membrane. Stabilan potencijal za elektrodu s membranom LaF_3 (Eu 1%) veličine 8x5 mm uspostavlja se u vremenu od 6 minuta, dok se stabilan potencijal za druge dvije membrane uspostavlja u vremenu do 2 minute.

Ključne riječi: ionsko selektivne elektrode, lantanov(III) fluorid, FISE, potenciometrija, pH

SUMMARY

In the following study case responsive characteristics of LaF_3 membranes are examined.

Using 3 different membranes 4,7 pH fluoride ion-selective electrode responsiveness is examined.

It has been found out that electrodes of all examined membranes follow linear change of potential until fluoride concentration $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, potential changes are determined by concentration decades. It follows:

10 mv of $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ 8x5,

24 mv of $\text{LaF}_3(\text{Eu } 0,3\%)$ 8x1,5,

34 mv of $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ 8x1,

35 mv of $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$ 8x1 (previously immersed in water for 24 hours).

The influence of pH on the response of the fluoride ion-selective electrode was also investigated and the potential for electrodes with an $8 \times 5 \text{ mm}$ size of LaF_3 (Eu 1%) membrane fell to a pH of 4 after which it was settled. For the other two membranes, the potential varied with pH change to $\text{pH} = 5$, so the potential remained stable to $\text{pH} = 9$.

An electrodes response in time dependent for all three membranes is also tested. Stable potential for 8x5mm-sized LaF_3 (Eu 1%) electrode was established for a period of 6 minutes while a stable potential for the other two membranes is established for up to 2 minutes .

Keywords: ion selective electrodes, Lanthanum(III) fluoride, FISE, potentiometry, pH

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1. POTENCIOMETRIJA | 4 |
| 2.2. REFERENTNE ELEKTRODE | 4 |
| 2.2.1. KALOMELOVA ELEKTRODA | 5 |
| 2.2.2. ELEKTRODE SREBRO/SREBROV Klorid | 5 |
| 2.3. IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE | 6 |
| 2.4. VRSTE IONSKO-SELEKTIVNIH ELEKTRODA | 6 |
| 2.4.2. ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM | 7 |
| 2.4.3. HOMOGENE I HETEROGENE MEMBRANE | 7 |
| 2.4.3. ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM | 7 |
| 2.4.4. ELEKTRODE SA STAKLENOM MEMBRANOM | 8 |
| 2.4.5. ELEKTRODE S MOBILNIM PRENOSIOCEM | 8 |
| 2.4.6. ELEKTRODE ZA PLINOVE | 9 |
| 2.4.7. ENZIMSKE ELEKTRODE (BIOSENZORI) | 9 |
| 2.4.8. FLUORID IONSKO-SELEKTIVNA ELEKTRODA | 10 |
| 2.4.9. PRIMJENA FISE U PRAKTIČNIM ANALIZAMA | 10 |
| 2.4.10. VRIJEME ŽIVOTA FISE | 11 |
| 2.4.11. UTJECAJ ACETATNOG PUFERA NA FISE | 11 |
| 2.4.12. GRANICA DETEKCIJE FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE | 11 |
| 3. METODIKA | 13 |
| 3.1. PRIPRAVA OTOPINA | 14 |
| 3.1.1. Otopina kalijeva nitrata | 14 |
| 3.1.2. Osnovna otopina natrijeva fluorida | 14 |
| 3.1.3. Priprava acetatnog pufera pH = 4,7 | 15 |

| | |
|---|----|
| 3.1.4. Otopina natrijevog fluorida u 0,10 mol L ⁻¹ KNO ₃ | 15 |
| 3.1.5. Otopina za razrjeđenje | 15 |
| 3.2. Mjerni uređaji i pribor..... | 16 |
| 4. REZULTATI MJERENJA | 18 |
| 4.1. Testiranje odziva fluorid ionsko-selektivne elektrode..... | 19 |
| 4.2. Utjecaj pH na odziv FISE s različitim membranama LaF ₃ | 23 |
| 4.3. Promjena potencijala FISE s različitim membranama LaF ₃ s vremenom..... | 28 |
| 5. RASPRAVA | 35 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 40 |
| 7. LITERATURA | 42 |

1. UVOD

1. UVOD

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su idealni senzor kod analize industrijskih uzoraka ili pojedinačnih komponenti u tehnološkom procesu. Imaju nekoliko izvedbenih karakteristika koje im daju prednost nad ostalim tehnikama na polju procesne kontrole. Prilikom izbora za pojedinačnu primjenu ISE uzimamo u obzir raspoložive tehnike, mogućnost održavanja i servisiranja, stupanj vještine da se ovlada metodom, točnost i preciznost te troškove opreme. Bez obzira radi li se o obojenim, viskoznim uzorcima ili suspenzijama soli, ISE su podjednako dobre. Prihvaćene su u analitičkoj kemiji zbog svoje jednostavnosti prilikom mjerenja i jer u odnosu na druge tehnike skraćuju vrijeme analize. Elektroda selektivna na fluoridne ione jedna je od najčešće upotrijebljenih ionsko-selektivnih elektroda u analitičkoj praksi.

Velika prednost ionsko-selektivne elektrode je njena selektivnost i vrlo brz odziv kod najmanje promjene koncentracije ispitivane otopine. Promjena pH, osim kod nekih iznimki, negativno utječe na točnost ionsko-selektivne elektrode, što se negativno reflektira pri njihovoj praktičnoj primjeni. Brojnim ispitivanjima utvrđeno je da prisutnost uobičajenih ionskih vrsta u otopini (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) negativno utječe na točnost, brzinu odziva, kao i vijek trajanja ionsko-selektivnih elektroda.

Fluorid ionsko-selektivnom elektrodom mogu se odrediti niske koncentracije fluorida do $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, pa i niže uz kontrolu ionske jakosti otopina, koncentraciju hidroksidnih iona te maskiranje smetnji metalnih iona.

U ovom radu ispitivane su odzivne karakteristike membrana LaF_3 s različitim udjelom europija i različitim debljina za pripremu ionsko selektivne fluoridne elektrode.

2. OPĆI DIO

2. OPĆI DIO

2.1. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvijete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama.

Razlika potencijala između elektroda ćelije mjeri se pomoću osjetljivih mjernih uređaja potenciometra i voltmetra s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH-odnosno pIon-metar. Ove mjerne naprave omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju. Potenciometrijska mjerenja provode se uz upotrebu dviju elektroda.

Najčešće je jedna od njih referentna elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Zato se potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja ne mijenja. Druga je elektroda indikatorska elektroda. Njezin potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji¹.

2.2. REFERENTNE ELEKTRODE

U elektroanalitičkim mjerenjima elektrokemijska ćelija sadržava uz radnu, odnosno indikatorsku i referentnu elektrodu. Potencijal te elektrode ne mijenja se tijekom provođenja elektroanalitičkog postupka.

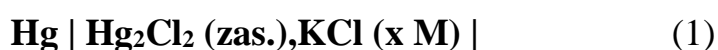
Referentna elektroda služi kao standard prema kojem mjerimo potencijal druge elektrode radne ili indikatorske. Idealna referentna elektroda ima potencijal koji je poznat, stalan i potpuno neovisan o sastavu otopine analita. Osim toga, referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe, a pri prolazu malih struja mora zadržavati konstantan potencijal.

Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda.

Najčešće korištene referentne elektrode su kalomelova elektroda i srebro/srebrov klorid elektroda².

2.2.1. KALOMELOVA ELEKTRODA

Kalomelova elektroda se može prikazati na sljedeći način:



gdje je **x** molarna koncentracija kalijeva klorida u otopini. Uobičajeno se koriste tri koncentracije kalijeva klorida: $c(\text{KCl}) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$; $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ ili zasićena otopina kalijeva klorida koja je otprilike $c(\text{KCl}) = 4,600 \text{ mol L}^{-1}$.

Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) često se koristi jer je njezina izradba jednostavna. Glavni nedostatak ove elektrode je taj što ima nešto veći temperaturni koeficijent, koji je važan samo pokatkad kada tijekom mjerenja nastaju bitne temperaturne promjene. Elektrodni potencijal zasićene kalomelove elektrode je 0,244 V pri temperaturi od 25°C².

2.2.2. ELEKTRODE SREBRO/SREBROV Klorid

Ovaj sustav je istovjetan zasićenoj kalomelovoj elektrodi, a sastoji se od srebrne elektrode uronjene u otopinu zasićenu kalijevim i srebrovim kloridom³:



Standardni potencijal ove elektrode iznosi 0,199 V na 25 °C.

2.3. IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ionsko-selektivne elektrode su potenciometrijski osjetilne naprave koje detektiraju promjenu aktiviteta samo jedne molekulske ili ionske vrste prisutne u otopini. U većini ionsko-selektivnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektrode i otopine posljedica je zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. On je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Pritom kroz dodirnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u jednoj odnosno drugoj otopini⁴.

Razlika potencijala zapravo smanjuje brzinu prijelaza iona u jednom smjeru, a ubrzava prijelaz istih iona u drugom smjeru. Kada je razlika potencijala takva da uzrokuje iste brzine prijelaza aktivnih iona, uspostavlja se dinamička ravnoteža. Tu ravnotežnu razliku potencijala nazivamo Donnanov potencijal⁵.

2.4. VRSTE IONSKO-SELEKTIVNIH ELEKTRODA

Ovisno o izvedbi ionsko-selektivne elektrode IUPAC preporuča podjelu elektroda na kristalne i nekristalne elektrode⁶.

1. Elektrode s kristalnom membranom možemo podijeliti na:
 - a) homogene membrane
 - b) heterogene membrane

2. Elektrode s nekristalnom membranom možemo podijeliti na:
 - a) elektrode sa staklenom membranom
 - b) elektrode s mobilnim prenosiocem ⁴

3. Specijalne ionsko-selektivne elektrode možemo podijeliti na:
 - a) elektrode za plinove
 - b) enzimske elektrode

2.4.2. ELEKTRODE S KRISTALNOM MEMBRANOM

Membrana ovih elektroda sadrži teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu. Selektivnost ovih membrana ovisi o konstanti produkta topljivosti teško topljive soli membrane. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnotežne reakcije zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane. Ove elektrode su selektivne na ione sadržane u membrani⁷.

2.4.3. HOMOGENE I HETEROGENE MEMBRANE

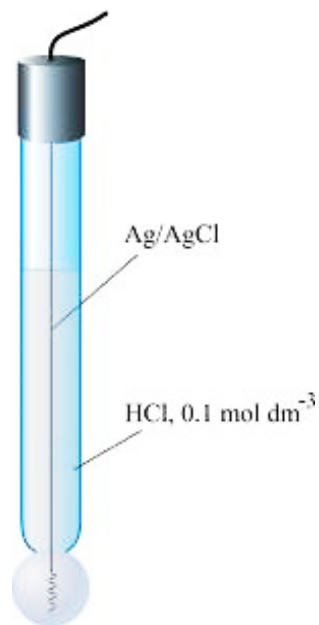
Homogene membrane sadrže kristalne tvari jednog spoja (Ag_2S) ili heterogene smjese spojeva ($\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$). Često se izrađuju membrane od smjese dviju (rijetko više) kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Kod heterogenih membrana aktivna tvar je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. Kao nosivi materijal najčešće se koristi silikonska guma koja daje čvrstu i elastičnu membranu. Koriste se i polimerni materijali na bazi poli(vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana). Heterogene membrane pripravlja se prešanjem aktivne komponente i njenim miješanjem sa silikonskom gumom ili nekim drugim inaktivnim materijalom. Nakon stvrdnjavanja membrane se lijepe na otvor staklenog ili plastičnog tijela elektrode. Električni kontakt se ostvaruje preko unutarnje elektrolitne otopine i unutarnje referentne elektrode. Ove elektrode obično se prije upotrebe kondicioniraju u otopini iona za koje su selektivne, odnosno koji se određuje⁷.

2.4.3. ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM

Ove elektrode sadrže ionske ili ne nabijene vrste kao aktivne komponente membrana. Inaktivni nosač membrane može biti porozan (npr. mikroporozni filter) ili neporozan (npr. staklo)⁷.

2.4.4. ELEKTRODE SA STAKLENOM MEMBRANOM

Kod ove vrste elektroda membrana je od stakla specijalnog kemijskog sastava. Površini staklene membrane koja je uronjena u vodu hidratizira i dolazi do izmjene jedno valentnih kationa stakla s protonima iz vode. Kao posljedica ove izmjene stvara se potencijal membrane koji ovisi o konstanti reakcije izmjene².



Slika 1. ISE sa staklenom membranom

2.4.5. ELEKTRODE S MOBILNIM PRENOSIOCEM

Ove elektrode se još nazivaju i elektrode s tekućom membranom, a možemo ih svrstati u tri skupine:

1. Membrane koje sadrže pozitivno nabijeni mobilni prenosioč (npr. kvartemu amonijevu sol) kao aktivnu tvar membrane, otopljen u prikladnom otapalu, a osjetljive su na promjenu aktiviteta aniona.
2. Membrane koje sadrže negativno nabijem mobilni prenosioč (npr. tetra-*p*-klorfenilborat) otopljen u prikladnom organskom otapalu kao aktivnu komponentu membrane, a osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa.
3. Membrane koje sadrže ne nabijeni mobilni prenosioč otopljen u prikladnom otapalu kao aktivnu komponentu membrane (npr. antibiotik Valinomicin u eteru koji gradi kompleks s K^+ ionima ili visoko selektivni liganid za Ca^{2+} ione otopljen u nitrofenil-oktil eteru). Ovakve membrane osjetljive su na promjenu aktiviteta kationa⁸.

2.4.6. ELEKTRODE ZA PLINOVE

Ove elektrode sadrže dvije membrane. Između hidrofobne, za plin propusne membrane i membrane selektivne za ione (najčešće staklena membrana pH elektrode) nalazi se tanki sloj elektrolitne otopine, u kojoj interakcijom s određenim plinom nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode. Potencijal elektrode je proporcionalan parcijalnom tlaku mjenog plina u uzorku².

2.4.7. ENZIMSKE ELEKTRODE (BIOSENZORI)

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 osjetljiva².

2.4.8. FLUORID IONSKO-SELEKTIVNA ELEKTRODA

Fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE) spada u grupu elektroda s membranom u čvrstom stanju, koje se razlikuju u načinu provođenja struje kroz membranu i strukturi membranske faze. Staklena elektroda također spada u ovu grupu, iako ima svojstva slična onima u tekućoj fazi⁹.

Osnovna karakteristika FISE je da su aktivni centri ionske izmjene smješteni unutar membrane i da ne pokazuju pokretljivost. Potencijal fluoridne elektrode kod temperature eksperimentalnog rada (25 °C) dat je Nernstovim izrazom¹⁰:

$$E = E^{\circ} - 59.16 \times \log a_{F^-} \quad (3)$$

Iz izraza je vidljivo da potencijal elektrode slijedi aktivitet slobodnih iona F⁻ u otopini. U određenom pH području nastaje slaba fluorovodična kiselina koja je u ravnoteži sa svojim ionima prema relaciji:



Ravnotežu možemo izraziti preko konstante disocijacije kiseline:

$$K_k = (a_{H^+} \times a_{F^-}) / a_{HF} \quad (5)$$

2.4.9. PRIMJENA FISE U PRAKTIČNIM ANALIZAMA

U praktičnom radu FISE ima mnogostruku primjenu:

- Određivanje iona F⁻ u anorganskim tvarima dimećoj HNO₃, metalnim oksidima, fosfatima, mineralima i stijenama,
- Određivanje iona F⁻ u organskim tvarima ili spojevima,
- Određivanje iona F⁻ u okolišu: zraku, vodi za piće, otpadnim vodama i morskoj vodi,

- Određivanje iona F⁻ u biologiji, medicini i industriji prerade i proizvodnji hrane u različitim uzorcima kao što su: kosti, zubi, urin, biljke, pića...

2.4.10. VRIJEME ŽIVOTA FISE

Tijekom vremena upotrebe elektrodni odziv slabi, postaje sve sporiji i elektroda je na kraju neprikladna za upotrebu. Brzina promjene odziva može se uočiti već nakon jednog do šest mjeseci poslije kupnje. Dužim korištenjem odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjeđivanja ili ishlapljivanja unutarnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Obnovom istog, elektroda ponovo pokazuje teorijski odziv².

2.4.11. UTJECAJ ACETATNOG PUFERA NA FISE

Acetatni ioni znatno utječu na odziv FISE. Eksperimentalno je utvrđeno da prisutnost acetata utječe na izgled krivulje kalibracije. Kod većih koncentracija acetata u otopini područje linearnosti se smanjuje i do pH vrijednosti 3,6. Pretpostavlja se da dolazi do nastajanja kompleksa između lantana i acetata ili nastajanja miješanog taloga LaF₂Ac(s), zbog čega dolazi do izmjene iona na membrani prema slijedećim reakcijama:



Ili



Gubitak odziva zbog ovog utjecaja može se mijenjati, a područje linearnosti povećati iznad pH 3,6 dodatkom male količine La(NO₃)₃ u otopinu ili dodatkom suviška nitrata¹¹.

2.4.12. GRANICA DETEKCIJE FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Granica detekcije se može definirati kao koncentracija kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala. Donja granica detekcije

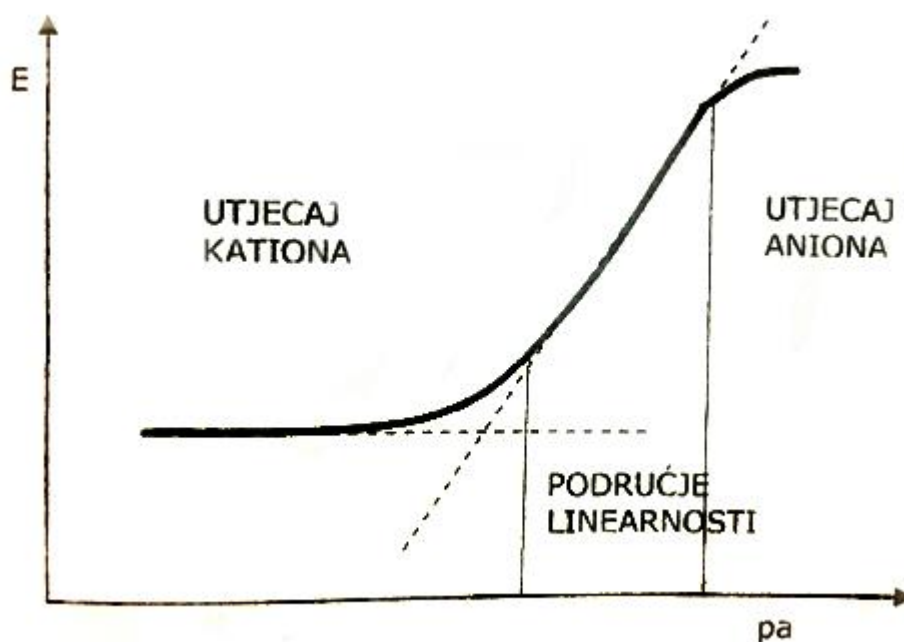
za FISE je oko 10^{-6} mol L⁻¹. Često se pretpostavlja da je granica detekcije fluorida pod utjecajem otapanja LaF₃.

Granica detekcije (GD) predstavlja koncentraciju kod koje, pri određenim uvjetima, elektroda više ne može pratiti promjenu potencijala, odnosno kao što slika 4 ilustrira, to je granični aktivitet u točki GD koja je sjecište ekstrapoliranih linearnih područja baždarene krivulje¹¹.

Nagib pravca (s) u području linearnosti predstavlja promjenu potencijala po log c :

$$dE / d \log c = 0.059 / z_j = s \quad (8)$$

Za ione koji imaju $z = 1$, nagib pravca iznosi $s = 0,059$.



Slika 2. Ovisnost potencijala o logaritmu aktiviteta – granica detekcije¹²

3.METODIKA

3. METODIKA

Tijekom eksperimentalnog rada korištene su slijedeće kemikalije p.a. čistoće:

Natrijev fluorid, (NaF), Kemika, Zagreb

Kalijev nitrat, (KNO₃), Kemika, Zagreb

Perklorna kiselina, (HClO₄), Kemika, Zagreb

Dušična kiselina, (HNO₃), Kemika, Zagreb

Natrijev hidroksid, (NaOH), Kemika, Zagreb

Octena kiselina (CH₃COOH), Kemika, Zagreb

Natrijev acetat, (CH₃COONa), Kemika, Zagreb

Voda korištena za pripremu otopina bila je dva puta destilirana.

3.1. PRIPRAVA OTOPINA

3.1.1. Otopina kalijeva nitrata

Za pripremu 2000 mL kalijeva nitrata, $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ potrebno je izvagati na analitičkoj vagi 20,22 g krutog kalijeva nitrata, prenijeti ga u odmjernu tikvicu, otopiti i nadopuniti dva puta destiliranom vodom do oznake.

3.1.2. Osnovna otopina natrijeva fluorida

Osnovna otopina natrijeva fluorida pripravljena je vaganjem potrebne količine soli i otapanjem u potrebnom volumenu dodatkom destilirane vode, tako da je konačna koncentracija otopine bila, $c(\text{NaF}) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Prethodno se NaF suši 1,5 - 2 sata na temperaturi od 110 °C u sušioniku, nakon sušenja ohladi se u eksikatoru.

Sve pripravljene otopine fluorida čuvale su se u polietilenskim bocama. Otopine nižih koncentracija od ove pripremale su se njenim razrjeđenjem samo sa destiliranom vodom ili dodatkom acetatnog pufera, karbonata ili drugih kemikalija za provedbu određenih mjerenja.

3.1.3. Priprava acetatnog pufera pH = 4,7

Za pripravu acetatnog pufera pH = 4,70 potrebno je pomiješati 400 mL octene kiseline (0,10 mol L⁻¹) s 100 mL natrijevog acetata (0,10 mol L⁻¹), pH je potrebno podešavati kapaljkom dodatkom HAc ili NaAc dok se ne postigne pH = 4,70.

3.1.4. Otopina natrijevog fluorida u 0,10 mol L⁻¹ KNO₃

Za pripravu 1000 mL otopine NaF, $c(\text{NaF}) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ potrebno je izvagati 4,20 g NaF ($M_r(\text{NaF}) = 41,99 \text{ g mol}^{-1}$) na analitičkoj vagi, zatim staviti u tikvicu od 1000 mL te nadopuniti s 200 mL 0,10 mol L⁻¹ KNO₃ da bismo otopili NaF. Prethodno se NaF suši 1,5-2 h na temperaturi od 110°C u sušioniku, nakon sušenja ohladi se u eksikatoru. Nakon što se otopi doda se 100 mL gore pripremljenog acetatnog pufera pH = 4,70 i razrijedi do oznake s 0,10 mol L⁻¹ KNO₃.

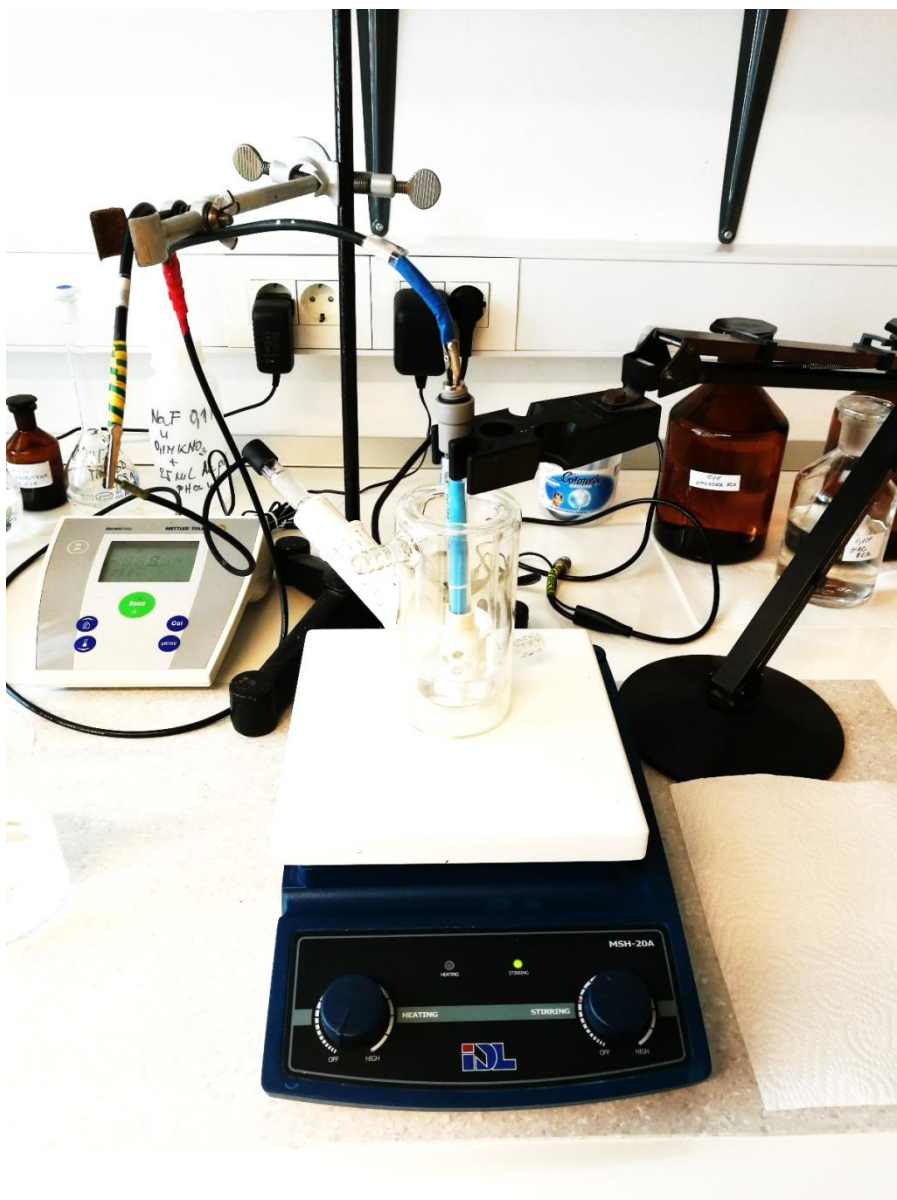
3.1.5. Otopina za razrjeđenje

U odmjernu tikvicu od 1000,0 mL otpipetira se 100,0 mL acetatnog pufera pH=4,70, te razrijedi otopinom kalijevog nitrata, $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, do oznake volumena.

3.2. Mjerni uređaji i pribor

Za ispitivanja provedena u ovom završnom radu korišteni su sljedeći mjerni uređaji i pribor:

1. Membrane LaF₃, Crystran Ltd, BH16 5SL, UK
2. pH/mV-metar, Iskra, MA 5741, Slovenija
3. Analitička vaga, Mettler, AT 261, (preciznost 0.00001 g), Švicarska
4. Magnetska mješalica, Železnik; MM 510, Slovenija
5. Sušionik, ST-01/02, Zagreb, Hrvatska



Slika 3. Uređaj za potenciometrijska određivanja

4. REZULTATI MJERENJA

4. REZULTATI MJERENJA

4.1. Testiranje odziva fluorid ionsko-selektivne elektrode

Membrane LaF_3 s različitim udjelom Eu i različitim debljina umetnute su u laboratoriju izrađeno tijelo elektrode, unutarnji kontakt je mokri kontakt 3 M KCl, a kao unutarnja elektroda korištena je kalomelova elektroda.

Ispitivan je odziv pripravljene elektrode testirane prema fluoridnim ionima metodom slijednog razrjeđenja. Testiranje je vršeno otopinom za razrjeđenje koja je po sastavu bila kalijev nitrat, $c(\text{KNO}_3) = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ uz odgovarajući pufer. Koncentracijsko područje testiranja bilo je u granicama od $c(\text{F}) = 10^{-1}$ do $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ Tijekom mjerenja temperatura i miješanje otopina održavani su konstantnim. Potencijal je praćen tijekom deset minuta.

Podatci mjerenja prikazani su u sljedećim tablicama, a baždareni pravci prikazani su na sljedećim slikama.

Tablica 4.1.1. Promjena potencijala s promjenom koncentracije F⁻ za membranuLaF₃(Eu 1%), veličine 8x5 mm

| V (otopine za razrijeđenje) LaF₃ (Eu 1%) 8x5 | I E/Mv | II E/mV | III E/mV | c _{F⁻} | pF ⁻ |
|---|-----------|------------|-------------|----------------------------|-----------------|
| 50 | -9 | 2 | 1 | 10 ⁻¹ | 1 |
| ±40 | -1 | 7 | 6 | 2×10 ⁻² | 1,70 |
| ±40 | 8 | 12 | 11 | 3×10 ⁻³ | 2,40 |
| ±40 | 16 | 16 | 15 | 4×10 ⁻⁴ | 3,10 |
| ±40 | 21 | 20 | 18 | 5×10 ⁻⁴ | 3,80 |
| ±40 | 23 | 22 | 21 | 6×10 ⁻⁵ | 4,50 |
| ±40 | 26 | 23 | 22 | 7×10 ⁻⁶ | 5,20 |
| ±40 | 26 | 23 | 22 | 8×10 ⁻⁶ | 5,90 |

Tablica 4.1.2. Promjena potencijala s promjenom koncentracije F⁻ za membranuLaF₃(Eu 0,3%), veličine 8x1,5mm

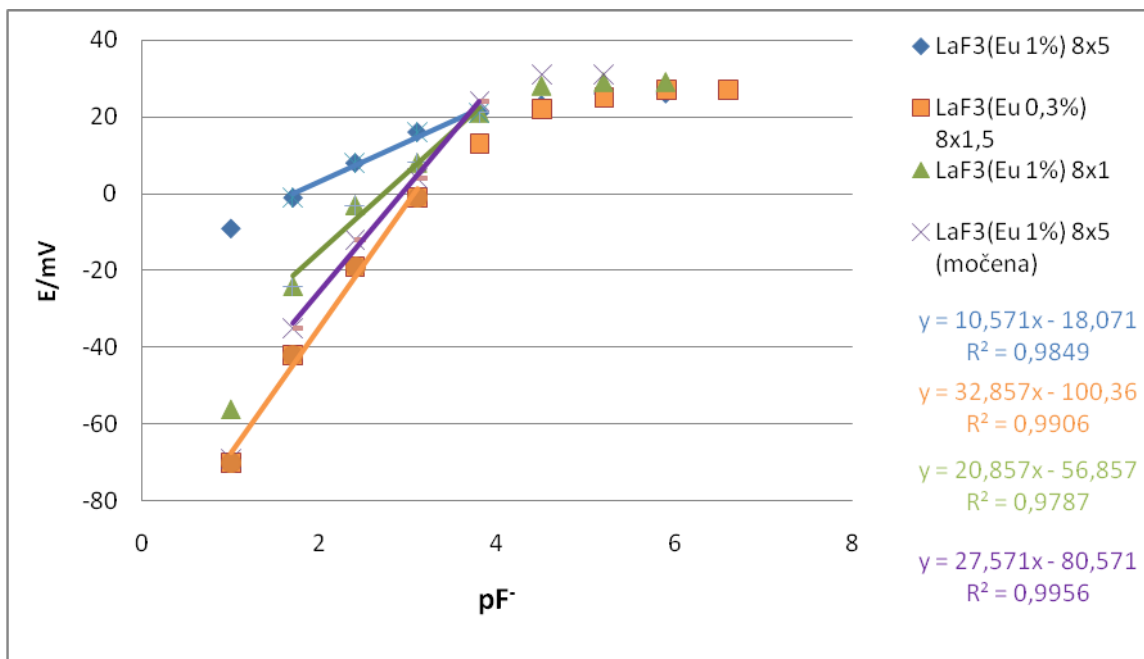
| V (otopine za razrijeđenje) LaF₃(Eu 0,3%) 8x1,5 | I E/mV | II E/mV | III E/mV | c _{F⁻} | pF ⁻ |
|--|-----------|------------|-------------|----------------------------|-----------------|
| 50 | -68 | -70 | -69 | 10 ⁻¹ | 1 |
| ±40 | -38 | -42 | -40 | 2×10 ⁻² | 1,70 |
| ±40 | -18 | -19 | -19 | 4×10 ⁻³ | 2,40 |
| ±40 | 1 | -1 | 1 | 8×10 ⁻⁴ | 3,10 |
| ±40 | 13 | 13 | 14 | 1,6×10 ⁻⁴ | 3,80 |
| ±40 | 21 | 22 | 21 | 3,2×10 ⁻⁵ | 4,50 |
| ±40 | 23 | 25 | 25 | 6,4×10 ⁻⁶ | 5,20 |
| ±40 | 25 | 27 | 26 | 1,28×10 ⁻⁶ | 5,90 |
| ±40 | 25 | 27 | 26 | 2,56 ×10 ⁻⁶ | 6,60 |

Tablica 4.1.3. Promjena potencijala s promjenom koncentracije F^- za membranu $LaF_3(Eu\ 1\%)$, veličine $8 \times 1\ mm$

| V (otopine za razrijeđenje) $LaF_3(Eu\ 1\%)$ 8×1 | I E/mV | II E/mV | III E/mV | c_{F^-} | pF^- |
|---|-------------|--------------|---------------|-----------------------|--------|
| 50 | 33 | -40 | -56 | 10^{-1} | 1 |
| ± 40 | 35 | -19 | -24 | 2×10^{-2} | 1,70 |
| ± 40 | 37 | 1 | -3 | 4×10^{-3} | 2,40 |
| ± 40 | 41 | 42 | 8 | 8×10^{-4} | 3,10 |
| ± 40 | 42 | 42 | 21 | $1,6 \times 10^{-4}$ | 3,80 |
| ± 40 | 42 | 42 | 28 | $3,2 \times 10^{-5}$ | 4,50 |
| ± 40 | 42 | 42 | 29 | $6,4 \times 10^{-6}$ | 5,20 |
| ± 40 | 42 | 42 | 29 | $1,28 \times 10^{-6}$ | 5,90 |

Tablica 4.1.4. Promjena potencijala s promjenom koncentracije F^- za membranu $LaF_3(Eu\ 1\%)$, veličine $8 \times 1\ mm$ (prethodno močena 24 sata)

| V (otopine za razrijeđenje) $LaF_3(Eu\ 1\%)$ 8×1 | I E/mV | II E/mV | III E/mV | c_{F^-} | pF^- |
|---|-------------|--------------|---------------|----------------------|--------|
| 50 | -64 | -60 | -69 | 10^{-1} | 1 |
| ± 40 | -21 | -27 | -35 | 2×10^{-2} | 1,70 |
| ± 40 | -4 | -5 | -12 | 4×10^{-3} | 2,40 |
| ± 40 | 9 | 8 | 4 | 8×10^{-4} | 3,10 |
| ± 40 | 20 | 22 | 24 | $1,6 \times 10^{-4}$ | 3,80 |
| ± 40 | 29 | 31 | 31 | $3,2 \times 10^{-5}$ | 4,50 |
| ± 40 | 29 | 31 | 31 | $6,4 \times 10^{-6}$ | 5,20 |



Slika 4.1.1. Promjena potencijala s promjenom koncentracije F^- za sve četiri membrane pri $pH = 4,7$

4.2. Utjecaj pH na odziv FISE s različitim membranama LaF₃

Utjecaj pH na odziv FISE s različitim membranama vršen je promjenom pH dodatkom 10% NaOH u području pH od 2 do 9. Rezultati su prikazani u sljedećim tablicama i na sljedećim slikama. Iz grafova je vidljivo da sve membrane pokazuju stabilan potencijal u području pH vrijednosti od 4 do 8.

Tablica 4.2.1.Ovisnost promjene potencijala s promjenom pH za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x5 mm

| pH | <i>E/mV</i> |
|-------|-------------|
| 1,076 | 15 |
| 2,50 | 7 |
| 2,96 | 4 |
| 3,46 | 3 |
| 3,98 | 1 |
| 4,5 | 1 |
| 5 | 1 |
| 5,50 | 1 |

Tablica 4.2.2.Ovisnost promjene potencijala s promjenom pH za membranu LaF₃(Eu 0,3%) veličine 8x1,5

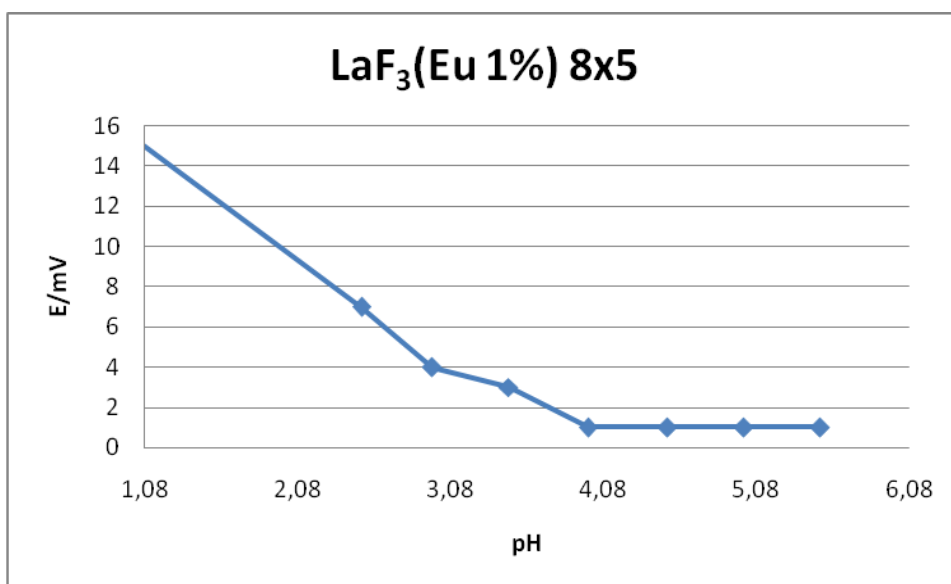
| pH | <i>E/mV</i> |
|------|-------------|
| 2,05 | 2 |
| 2,45 | -7 |
| 2,96 | -21 |
| 3,49 | -37 |
| 3,95 | -50 |
| 4,40 | -57 |
| 4,93 | -62 |
| 5,10 | -62 |
| 5,63 | -63 |
| 6,20 | -63 |
| 9,13 | -62 |

Tablica 4.2.3. Ovisnost promjene potencijala s promjenom pH za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x1

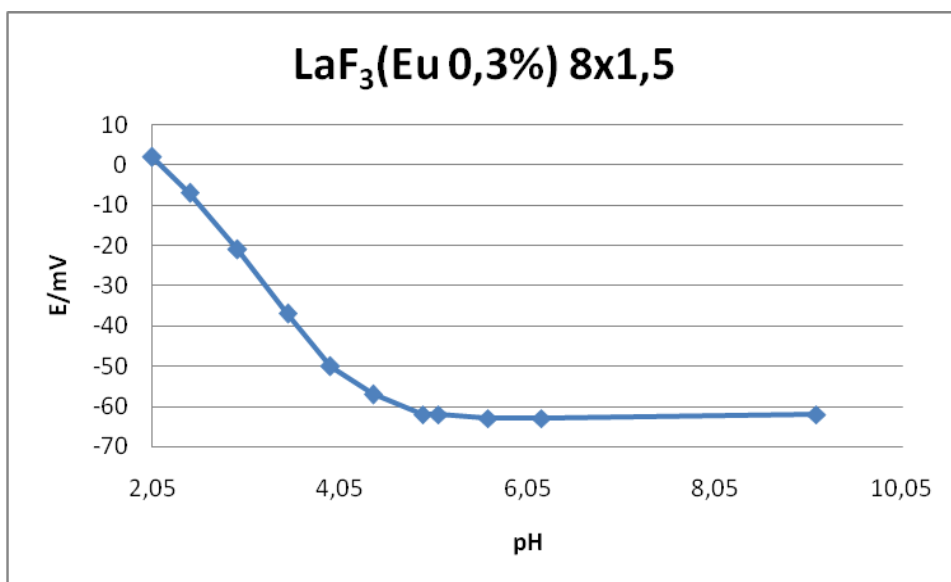
| pH | <i>E</i> /mV |
|-------|--------------|
| 2,01 | 27 |
| 2,47 | 11 |
| 2,95 | -10 |
| 3,46 | -31 |
| 3,96 | -52 |
| 4,46 | -67 |
| 5,03 | -78 |
| 5,70 | -80 |
| 6,47 | -80 |
| 10,38 | -80 |

Tablica 4.2.4. Ovisnost promjene potencijala s promjenom pH za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x1 (močena)

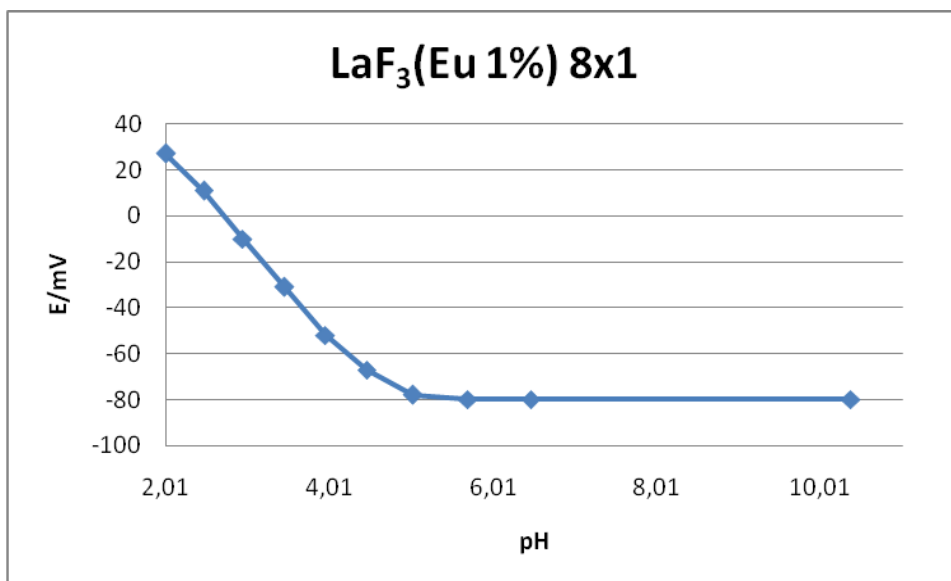
| pH | <i>E</i> /mV |
|------|--------------|
| 2,05 | 27 |
| 2,46 | 6 |
| 2,96 | -13 |
| 3,45 | -33 |
| 4,05 | -53 |
| 4,56 | -65 |
| 4,94 | -69 |
| 5,70 | -70 |
| 6,03 | -70 |
| 6,04 | -70 |
| 9,93 | -40 |



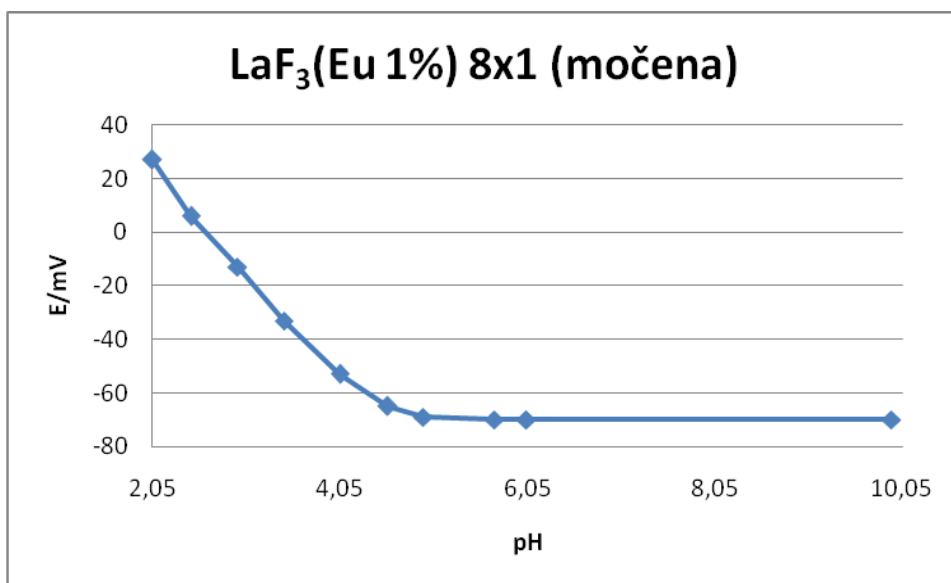
Slika 4.2.1. Ovisnost promjene potencijala s promjenom pH za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x5 mm



Slika 4.2.2. Ovisnost promjene potencijala s promjenom pH za membranu LaF₃(Eu 0,3%) veličine 8x1,5



Slika 4.2.3. Ovisnost promjene potencijala s promjenom pH za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x1



Slika 4.2.4. Ovisnost promjene potencijala s promjenom pH za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x1 (močena)

4.3.Promjena potencijala FISE s različitim membranama LaF_3 s vremenom

Praćena je promjena potencijala u ovisnosti o vremenu za svaku pripravljenu elektrodu. Mjerenje je vršeno na način da se u elektrokemijsku ćeliju doda natrijev fluorid koncentracije $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ te se prati promjena potencijala 10 minuta, nakon čega se otopina iz ćelije zamjeni s otopinom u kojoj je koncentracija F^- bila $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ te se postupak ponavlja za koncentracije do koncentracije $\text{F}^- 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Rezultati mjerenja su prikazani na sljedećim grafovima i tablicama.

Tablica 4.3.1. Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF₃(Eu 1%)
veličine 8x5 mm

| LaF₃ (Eu 1%) 8x5 | $c(\text{NaF})=10^{-5}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-4}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-3}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-2}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-1}\text{M}$ |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| T (min) | <i>E/mV</i> | <i>E/mV</i> | <i>E/mV</i> | <i>E/mV</i> | <i>E/mV</i> |
| 0 | 19 | 17 | 13 | 4 | -4 |
| 0,5 | 19 | 17 | 13 | 4 | -4 |
| 1 | 19 | 17 | 14 | 4 | -4 |
| 1,5 | 19 | 17 | 14 | 4 | -4 |
| 2 | 18 | 16 | 14 | 4 | -4 |
| 2,5 | 18 | 16 | 13 | 5 | -4 |
| 3 | 18 | 16 | 13 | 5 | -4 |
| 3,5 | 18 | 16 | 13 | 5 | -4 |
| 4 | 18 | 17 | 13 | 4 | -4 |
| 4,5 | 19 | 17 | 13 | 4 | -4 |
| 5 | 19 | 17 | 13 | 4 | -4 |
| 5,5 | 19 | 17 | 13 | 4 | -4 |
| 6 | 18 | 17 | 14 | 5 | -4 |
| 6,5 | 18 | 16 | 14 | 5 | -4 |
| 7 | 18 | 16 | 13 | 5 | -4 |
| 7,5 | 18 | 16 | 13 | 5 | -4 |
| 8 | 18 | 16 | 13 | 5 | -4 |
| 8,5 | 18 | 17 | 13 | 5 | -4 |
| 9 | 18 | 17 | 13 | 4 | -4 |
| 9,5 | 18 | 17 | 13 | 4 | -4 |
| 10 | 18 | 17 | 13 | 4 | -4 |

Tablica 4.3.2.. Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF₃ (Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm

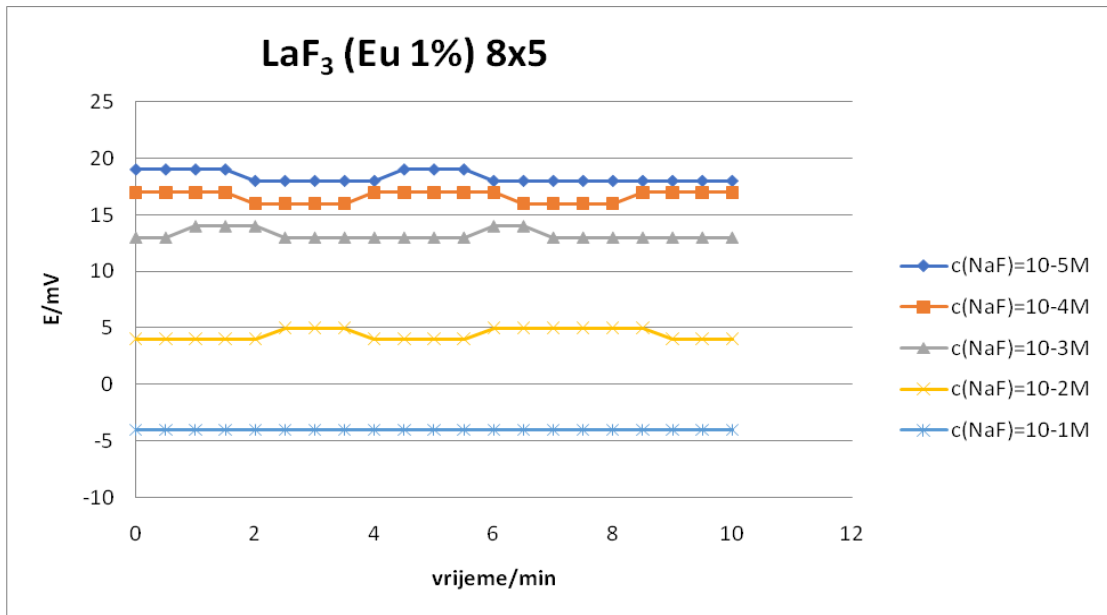
| LaF₃ (Eu 0,3%) 8x1,5 | $c(\text{NaF})=10^{-5}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-4}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-3}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-2}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-1}\text{M}$ |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>T</i> (min) | <i>E</i> /mV | <i>E</i> /mV | <i>E</i> /mV | <i>E</i> /mV | <i>E</i> /mV |
| 0 | 26 | 10 | -5 | -44 | -71 |
| 0,5 | 26 | 9 | -4 | -41 | -69 |
| 1 | 24 | 9 | -3 | -40 | -68 |
| 1,5 | 24 | 8 | -2 | -37 | -67 |
| 2 | 24 | 7 | -2 | -37 | -67 |
| 2,5 | 22 | 7 | -2 | -36 | -67 |
| 3 | 22 | 6 | -2 | -36 | -67 |
| 3,5 | 22 | 6 | -2 | -36 | -66 |
| 4 | 22 | 6 | -2 | -36 | -66 |
| 4,5 | 21 | 5 | -2 | -36 | -66 |
| 5 | 21 | 5 | -2 | -36 | -66 |
| 5,5 | 21 | 4 | -2 | -36 | -66 |
| 6 | 20 | 4 | -2 | -36 | -66 |
| 6,5 | 20 | 3 | -2 | -36 | -66 |
| 7 | 20 | 3 | -2 | -36 | -66 |
| 7,5 | 19 | 3 | -2 | -36 | -66 |
| 8 | 19 | 2 | -2 | -36 | -66 |
| 8,5 | 19 | 2 | -2 | -36 | -66 |
| 9 | 19 | 2 | -2 | -36 | -66 |
| 9,5 | 19 | 2 | -2 | -36 | -66 |
| 10 | 19 | 2 | -2 | -36 | -66 |

Tablica 4.3.3. Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF₃(Eu 1%)
veličine 8x1 mm

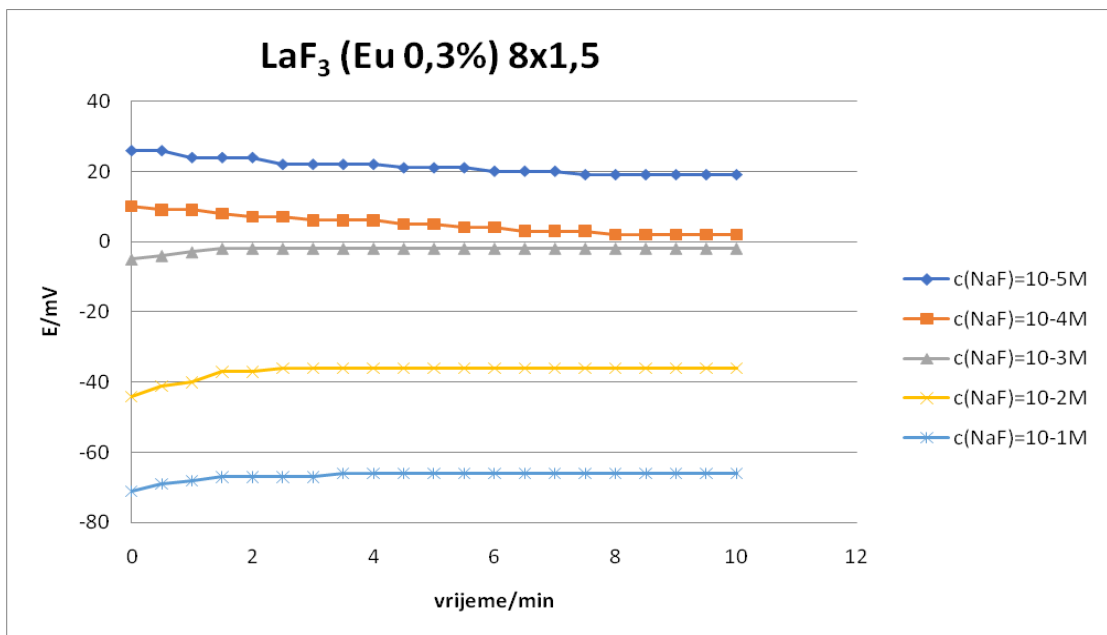
| LaF₃ 1% | $c(\text{NaF})=10^{-4}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-5}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-3}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-2}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-1}\text{M}$ |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>T</i> (min) | <i>E</i> /mV | <i>E</i> /mV | <i>E</i> /mV | <i>E</i> /mV | <i>E</i> /mV |
| 0 | 42 | 41 | 39 | 32 | -81 |
| 0,5 | 42 | 41 | 40 | 32 | -84 |
| 1 | 41 | 41 | 40 | 32 | -85 |
| 1,5 | 41 | 41 | 40 | 32 | -84 |
| 2 | 41 | 41 | 40 | 32 | 29 |
| 2,5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 3 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 3,5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 4 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 4,5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 5,5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 6 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 6,5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 7 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 7,5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 8 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 8,5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 9 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 9,5 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |
| 10 | 41 | 41 | 40 | 31 | 29 |

Tablica 4.3.4. Rezultati promjene potencijala s vremenom za membranu LaF₃(Eu 1%)
veličine 8x1 mm (prethodno močene 24 sata)

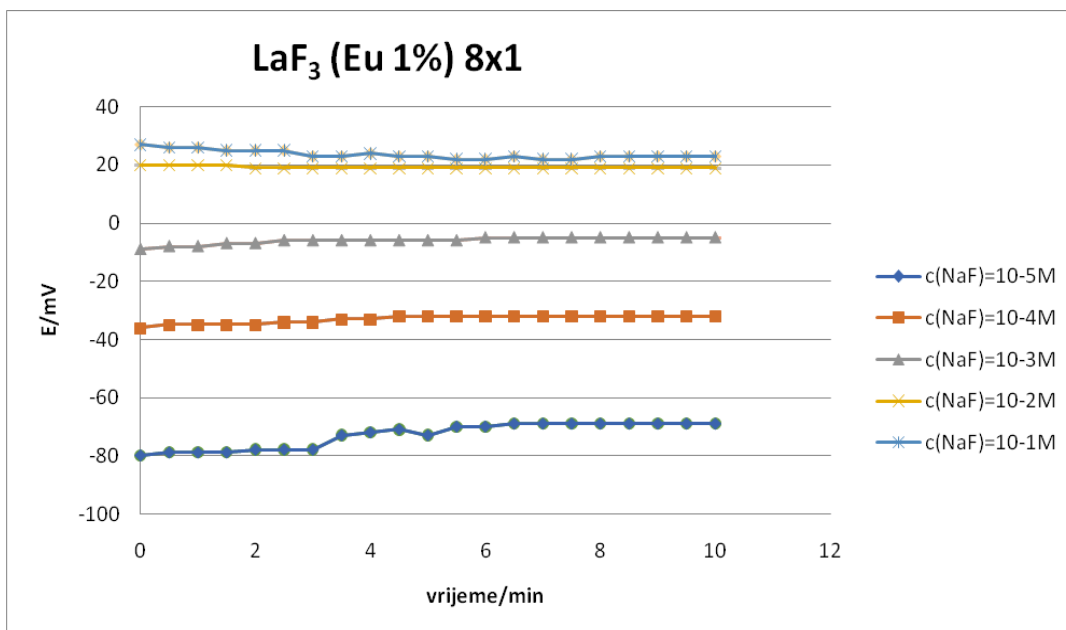
| LaF₃(Eu 1%) 8x1 | $c(\text{NaF})=10^{-5}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-4}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-3}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-2}\text{M}$ | $c(\text{NaF})=10^{-1}\text{M}$ |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>T (min)</i> | <i>E/mV</i> | <i>E/mV</i> | <i>E/mV</i> | <i>E/mV</i> | <i>E/mV</i> |
| 0 | -80 | -36 | -9 | 20 | 27 |
| 0,5 | -79 | -35 | -8 | 20 | 26 |
| 1 | -79 | -35 | -8 | 20 | 26 |
| 1,5 | -79 | -35 | -7 | 20 | 25 |
| 2 | -78 | -35 | -7 | 19 | 25 |
| 2,5 | -78 | -34 | -6 | 19 | 25 |
| 3 | -78 | -34 | -6 | 19 | 23 |
| 3,5 | -73 | -33 | -6 | 19 | 23 |
| 4 | -72 | -33 | -6 | 19 | 24 |
| 4,5 | -71 | -32 | -6 | 19 | 23 |
| 5 | -73 | -32 | -6 | 19 | 23 |
| 5,5 | -70 | -32 | -6 | 19 | 22 |
| 6 | -70 | -32 | -5 | 19 | 22 |
| 6,5 | -69 | -32 | -5 | 19 | 23 |
| 7 | -69 | -32 | -5 | 19 | 22 |
| 7,5 | -69 | -32 | -5 | 19 | 22 |
| 8 | -69 | -32 | -5 | 19 | 23 |
| 8,5 | -69 | -32 | -5 | 19 | 23 |
| 9 | -69 | -32 | -5 | 19 | 23 |
| 9,5 | -69 | -32 | -5 | 19 | 23 |
| 10 | -69 | -32 | -5 | 19 | 23 |



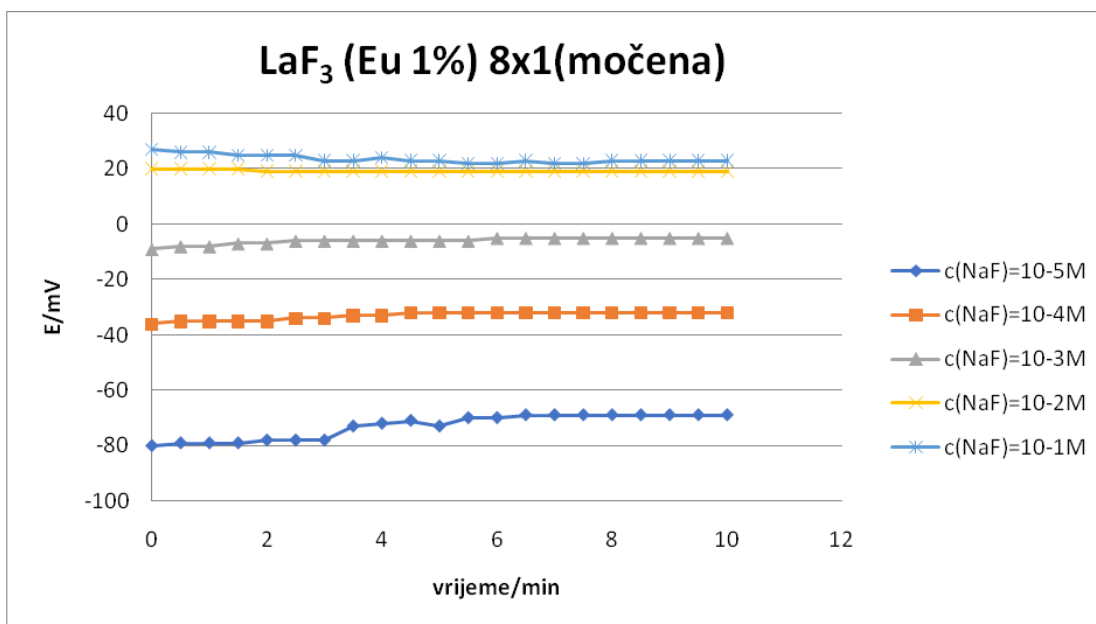
Slika 4.3.1. Promjena potencijala s vremenom za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x5 mm



Slika 4.3.2. Promjena potencijala s vremenom za membranu LaF₃(Eu 0,3%) veličine 8x1,5 mm



Slika 4.3.3. Promjena potencijala s vremenom za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x1 mm



Slika 4.3.4. Promjena potencijala s vremenom za membranu LaF₃(Eu 1%) veličine 8x1 mm (prethodno močene 24 sata)

5. RASPRAVA

5. RASPRAVA

Potenciometrija je jedna od najjednostavnijih elektroanalitičkih metoda koja se sastoji u mjerenju razlike potencijala između dvije elektrode od kojih je jedna radna, a druga standardna.

Jedna od najčešće korištenih elektroda je fluorid ionsko-selektivna elektroda (FISE), koja ima široku primjenu u analitičkim određivanjima počevši od okoliša do analiza u medicinskim laboratorijima.

U ovom radu vršeno je testiranje elektrode s različitim LaF_3 membranama. Ispitan je odziv ionsko-selektivne elektrode pri pH 4,7. Zatim je ispitan utjecaj pH na odziv FISE, kao i promjena potencijala FISE u ovisnosti o vremenu za različite membrane.

Ispitivanjem odziva FISE vidljivo je da elektroda s membranom sa sve tri ispitivane membrane pokazuje linearnu promjenu potencijala u koncentracijskom području od 10^{-1} do 10^{-4} mol L^{-1} . No, promjena potencijala za membranu $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$, veličine 8x5 mm je od 5 do 10 mV, za membranu $\text{LaF}_3(\text{Eu } 0,3\%)$, veličine 8x1,5 mm je 32,8 mV, dok je za membranu $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$, veličine 8x1 mm promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 21, 5 mV odnosno 27,6 mV kada je elektroda bila močena preko noći u 10^{-3} mol L^{-1} fluorida. Iz zabilježenog vidljivo je da sve tri ispitivane membrane pokazuju promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi znatno nižu od teoretske vrijednosti (59 mV) koja vrijedi za jednovalentne ione.

Ova elektroda je našla svoju primjenu u širokom pH području, od kiselog do lužnatog. Ograničenje njene primjene je u lužnatoj sredini zbog nastajanja $\text{La}(\text{OH})_2\text{F}_{2+x}$.⁴

Ispitivanjem utjecaja pH na ponašanje elektrode vidljivo je da elektroda pokazuje stabilan potencijal u području pH vrijednosti od 5 do 9 za sve tri ispitivane membrane iz čega proizlazi da je elektrodu najbolje koristiti za mjerenja u tom pH području.

Ispitivanjem ovisnosti potencijala o vremenu zabilježeno je da elektroda s membranom $\text{LaF}_3(\text{Eu } 1\%)$, veličine 8x5 mm stabilan potencijal uspostavlja tek nakon 8 min osim kod koncentracije fluorida 10^{-1} mol L^{-1} . Kod druge dvije elektrode stabilan potencijal se uspostavlja u vremenu nakon 3 min.

Literaturno je potvrđeno da vrijeme odziva ovisi o koncentraciji fluoridnih iona, a promjena potencijala data je Mullerovim izrazom⁴:

$$E_t - E_1 = t / (a + bt) \quad (9)$$

Gdje je E_t potencijal u vremenu t , E_1 ravnotežni potencijal u prvoj otopini, a i b empirijske veličine.

Općenito gledajući smisao ovakvih istraživanja je pronaći najjednostavniju FISE koja se može koristiti za određivanje u različitim eksperimentalnim uvjetima.

Fluoridi u malim koncentracijama, ključni su za ljudsko zdravlje, a posebno u sprečavanju poremećaja kostiju i zubi¹³. Maksimalno dopuštene vrijednosti fluorida npr. u vodi za piće prema važećim normama u Republici Hrvatskoj je $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, što se poklapa s vrijednostima preporučenim od strane Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), dok je primjerice ta količina preporučena od strane Agencije za zaštitu životne sredine SAD (US EPA) 4 mg L^{-1} .¹⁴ U mnogim zemljama su regije gdje voda sadrži puno veću razinu fluorida od tih vrijednosti što izaziva niz zdravstvenih problema. Procjenjuje se da više od 70 milijuna ljudi pati od fluoroze na globalnoj razini¹⁷. Međutim, ako je unos fluorida iznad određene razine, to može izazvati mnoge bolesti kostiju, uključujući i mrvljenje zuba i lezije endokrinih žlijezda, štitnjače, jetre i drugih organa¹⁵. To je jedan od tri važna elementa, osim arsena i nitrata, koji može dovesti do velikih zdravstvenih problema ukoliko koncentracije u pitkoj vodi nisu prema preporučenim standardima¹⁶.

Iako je FISE s membranom od LaF_3 (Eu) jedna od najstarijih ion selektivnih elektroda različiti autori su nastojali pripremiti i FISE s drugačijim membranama. Temeljenu na CaF_2 uz različite udjele i drugih spojeva najčešće sulfidi srebra ili bakra¹⁷. Kod takvih elektroda linearno područje je od koncentracija 10^{-1} do $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi od $26 \pm 2 \text{ mV}$.

Nadalje, fluoridi se mogu ukloniti nizom procesa, uključujući adsorpciju, biosorpciju i ionsku izmjenu¹⁸⁻²⁰, membranskim procesima kao što su reverzna osmoza²¹, nano-filtraciju²², ili elektrodijalizu²³. Većina metoda za uklanjanje fluorida imaju nedostatke, uključujući i visoke početne cijene, nedostatak selektivnosti, mali kapacitet, i teškoće u radu ili regeneraciji.

Fluoridni ioni imaju mali radijus, i pokazuje izrazitu sklonost tvorbi kompleksa u kojima egzistiraju kao ligandi, u kompleksima s velikom koordinacijskim brojem,

najčešće 6. Fluor stvara stabilne komplekse u vodi s cijelim nizom metalnih iona a najčešće s Al^{3+} , Be^{2+} i Fe^{3+} ionima. S nekim elementima, primjerice borom tvori mješovite fluoro-hidroksi komplekse. Kako fluoridni ioni imaju isti naboj i gotovo isti radijus kao hidroksidni ioni, često se zamjenjuju u kristalnim strukturama tvoreći miješane komplekse.

U kiselim otopinama, fluoridi mogu reagirati sa silicijem, tvoreći kompleksne ione $[\text{SiF}_6]^{2-}$ i $[\text{SiF}_4]$, no, uvjeti za stabilnost tih kompleksa rijetko postoje u prirodnom vodom. U ciklusima kruženja vode, fluoridi se uglavnom vežu u obliku kompleksa s aluminijem, a prema vrijednosti konstante stabilnosti nastalih kompleksa, za očekivati je da takvi kompleksi prevladavaju u prirodnim vodama čija pH vrijednosti, je manja od 7,00. Kako je koncentracija fluoridnih iona u tim uvjetima obično viša od koncentracije aluminijskih iona, samo manji udio slobodnih fluoridnih iona vezan je u komplekse s aluminijem²⁴.

Fluoridi u vode za piće i namirnice mogu dospjeti iz različitih izvora osim otapanjem stijena i tla kroz koji voda prolazi, prije svega iz industrijskih otpadnih voda, iz različitih procesa proizvodnje primjerice aluminija, bakra ili nikla, iz mineralnih fosfatnih gnojiva, pesticida, proizvodnje stakla, cementa, lijepila te niza drugih izvori onečišćenja. Količina i vrsta fluoridnih iona u vodi prvenstveno ovisi o okolini, pH vrijednosti, tvrdoći vode, prisutnosti drugih tvari koje mogu utjecati na sadržaj fluorida primjerice glinice će smanjiti količini fluorida u okolišu zbog apsorpcije fluorida na glinici²⁴.

U otpadnim vodama fluoridi mogu biti prisutni u obliku slabe i visoko toksične fluorovodične kiseline (HF), koja zbog male veličine molekule lako prodire i akumulira se u koži i tkivu, posebice jetre, i na taj način izaziva trajna oštećenja. Zbog svega navedenog postoji stalna potreba za razvojem novih i poboljšanjem postojećih metoda određivanja fluorida u različitim uzorcima. Svakako najvažnija elektroanalitička metoda za određivanje fluorida je potenciometrija s fluorid ionsko-selektivnom elektrodom (FISE) koja je jednostavna, brza metoda, vrlo selektivna i osjetljiva, mjerenja mogu ići u temperaturnom rasponu od 0 do 50 °C. Za najširu komercijalnu primjenu najčešće se koristi FISE s homogenom membranom od monokristala LaF_3 koju su prvi razvili Frant i Ross³. Aktivnu tvar membrane čini monokristal LaF_3 dopiran s ionima Eu^{2+} , koji smanjuju omski otpor membrane i doprinose velikoj selektivnosti ove membrane jer omogućava da su samo fluoridni ioni uključeni u proces difuzije. Najveći doprinos

širokoj primjeni FISE u analitičke svrhe daje izuzetna selektivnost ove elektrode, a jedini bitan interferirajući ioni su hidroksidi, čiji se utjecaj može eliminirati izvođenjem mjerenja pri prikladnoj pH-vrijednosti.

Fluoridi elemenata rijetkih zemalja u prirodi kristaliziraju u heksagonskom (tip rešetke LaF_3) ili rompskom sustavu (tip rešetke itrijev trifluorid).

U LaF_3 tipu rešetke, ioni La^{3+} su okružen s 5 fluoridnih iona, a šest sljedećih bliskih susjeda su također fluoridi. Prema tome rešetka se sastoji od naizmjeničnih slojeva iona LaF_2^+ i slojeva fluorida. LaF_3 ima svojstva čvrstog elektrolita jer su fluoridni ioni u rešetci relativno mobilni²⁴.

Slijedom naprijed navedenog u ovom završnom radu ispitivane su membrane LaF_3 s različitim udjelom Eu i različitih veličina kako bismo predložili najpogodniju membranu za FISE koja bi se mogla koristiti s različitim unutarnjim kontaktima što bi omogućavalo i širu primjenu same elektrode.

6.ZAKLJUČAK

6. ZAKLJUČAK

1. Kod testiranja odziva elektrode metodom razrjeđenja pri pH 4,7 elektroda linearno slijedi promjenu koncentracije fluoridnih iona, $c(\text{F}^-) = 1 \times 10^{-1}$ do $1,6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} uz dekadske promjene potencijala od 10 mV za LaF_3 (Eu 1%) 8x5, 24 mV za LaF_3 (Eu 0,3%) 8x1,5, 34 mV za LaF_3 (Eu 1%) 8x1, te 35 mV za LaF_3 (Eu 1%) 8x1. Koeficijent linearne regresije bio je veći od 0,9 za svaku od membrana.
2. Ispitivanjem ovisnosti promjene potencijala s promjenom pH kod svake membrane utvrđeno je da potencijal pada do vrijednosti pH 4 ili 5 nakon čega se ustali.
3. Ispitivanjem promjene potencijala u ovisnosti o vremenu utvrđeno je da elektroda već nakon par minuta uspostavlja stabilan potencijal.
4. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je za sve ispitivane membrane znatno niža od teoretske vrijednosti (59 mV) za jednovalentne ione.

7. LITERATURA

7. LITERATURA

1. *N. Donlagić*, Elektroanalitičke metode, Tuzla (2004)
<https://www.scribd.com/doc/188301787/Seminarski-Rad-Potenciometrija>
Pristupljeno: 22.8.2017.
2. *I. Piljac*, Elektroanalitičke metode, teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC Zagreb, **111** (2010)., 80.-83.
3. *M.S. Frant and J.W. Ross*, Science **154** (1966)., 1559.
4. *W. Moritz and L. Miller*, Analyst, **116** (1991).589
5. *J. Ružička and E. H. Hansen*, Anal Chim. Acta, **88** (1977). 1
6. Instruction Manual for Fluoride Electrodes, Orion Research, (2005).
Pristupljeno: 19.8.2017.
7. *Skoog D.A., West D.H., Holler F.J.*, Fundamental of analytical chemistry, Saunders college publishing, New York, (1996)., 207.
8. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html
Pristupljeno: 23.8.2017.
9. *M. Vudrag*, Analitička primjena fluorid ion selektivne elektrode, Diplomski rad, Tehnološki fakultet Split, (1980).
10. *N. Kujundžić*, Diplomski rad, KTF Split, (2005).
11. *E. Linder, K. Toth and E. Pungor*, Anal. Chem. Acta., **59** (1987)., 2213.
12. www.kemija.unios.hr/wpcontent/uploads/.../ak2/P15_elektroanaliticke_metode.pdf
Pristupljeno: 29.8.2017.
13. *J.V. Kumar and M.E. Moss*, North Am., **52** (2008). 387-401.
14. WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 1, Recommendations, 3rd ed., Geneva, 2004.
15. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, NN. **47**, 2008.
16. *Y. Cengelolu, E. Kir and M. Ersoz*, Sep. Purif. Technol., **28** (2002). 81-86.
17. *G. Somer, S. Kalayc, I. Basak*, Talanta, **80** (3) 2010, 1129-1132,
[doi:org/10.1016/j.talanta.2009.08.037](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.037)
18. *X. Wu, Y. Zhang, X. Dou, M. Yang*, Chemosphere., **69** (2007). 1758-1764.
19. *S. Ayoob, A.K. Gupta*, Chem. Eng. J., **133** (2007). 273-281.
20. *S.S. Tripathy, J. Bersillon, K. Gopal*, Sep. Purif. Technol., **50** (2006). 310-317.

21. *P. Sehn*, *Desalination.*, **223** (2008) 73-84.
22. *M. Tahaikt, R. El Habbani, A. Ait Haddou, I. Achary, Z. Amor, M. Taky, A. Alamib, A. Boughriba, M. Hafsi, A. Elmidaoui*, *Desalination.*, **212** (2007) 46-53.
23. *M. A. Menkouchi Sahli, s. Annouar, M. Tahaikt, A. Soufiane, A. Elmidaoui*, *Desalination.*, **212** (2007). 37-45.
24. *M. B. Rajković, I. D. Novaković*, *J. of Agric. Sci.*, **52**, (2), 2007., 155-168.