Ispitivanje odzivnih karakteristika fluorid ionsko-selektivne elektrode (FISE) s membranom LaF3 dimenzija 8x5 mm

Dumičić, Iv

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:167:929672

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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

ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE (FISE) S MEMBRANOM LaF_3 DIMENZIJA 8x5 mm

ZAVRŠNI RAD

IV DUMIČIĆ

Matični broj: 273

Split, Rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE (FISE) S MEMBRANOM LaF_3 DIMENZIJA 8x5 mm

ZAVRŠNI RAD

IV DUMIČIĆ

Matični broj: 273

SPLIT, Rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
CHEMISTRY

THE TEST RESPONSE CHARACTERISTICS OF FISE WITH MEMBRAN LAF_3 DIMENSION 8X5 mm

BACHLEOR THESIS

IV DUMIČIĆ
Parent number: 273

SPLIT, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemije
Znanstveno područje: prirodne znanosti
Znanstveno polje: kemija
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 23. Studenoga 2018
Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić
Pomoć pri izradi: mag. Chem. , asistentJosip Radić

ISPITIVANJE ODZIVNIH KARAKTERISTIKA FISE S MEMBRANOM LaF_3 DIMENZIJE 8x5 mm

Iv Dumičić, 273

Sažetak: U ovom radu ispitivane su odzivne karakteristike fluorid ionsko-selektivne elektrode (FISE) s membranom LaF_3 (Eu 1%) 8x5mm te unutarnjim elektrolitnim odnosno s unutarnjim čvrstim kontaktom pri pH 4,7.
Ispitivan je i utjecaj nanočestica, koje su bile nanesene na površinu membrane, na odzivne karakteristike FISE.
Elektroda uglavnom slijedi linearnu promjenu potencijala do koncentracije fluorida niže od 1×10^{-5} mol L^{-1} s promjenom potencijala po koncentracijskoj od 10^{-5} do 10^{-1}.
Također je ispitan je i odziv elektrode u ovisnosti o vremenu. Stabilan potencijal za membranu LaF_3 (Eu 1%) 8x5mm se uspostavlja u vremenu od 0 min do 5 min, što ovisi o kondicioniranju same elektrode, ali i o unutarnjem kontaktu. Najbržu uspostavu stabilnog potencijala elektroda je pokazala s elektrolitnim kontaktom pri koncentraciji fluorida od 10^{-3} mol L^{-1}.

Ključne riječi: potenciometrija, potenciometrijski senzori, membranske elektrode, FISE, lantanov(III)fluorid

Rad sadrži: 49 stranica, 17 slika, 16 tablica i 28 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ante Prkić - član
2. Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - predsjednik
3. Prof. dr. sc. Marija Bralić – član - mentor

Datum obrane: 27. Rujna.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 chemistry
Scientific area: natural science
Scientific filed: chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology
19. Session hold on November 23rd 2018
Mentor: prof. dr. sc. Marija Bralić
Technical assistance: mag. chem., asistent Josip Radić

The test response characteristics of FISE with membran LaF_3 dimension 8x5 mm

Iv Dumičić, 273

Abstract: In this paper, were examined the response characteristics of a fluoride ion-selective electrode (FISE) with a LaF_3 membrane (Eu 1%) 8x5mm and internal electrolyte and internal solid contact at pH 4.7.The effect of nanoparticles deposited on the membrane surface on the response characteristics of FISE was also examined.
The electrode generally follows a linear change in potential up to a fluoride concentration lower than 1×10^{-5} mol L^{-1} with a change in potential at a concentration of 10^{-5}do 10^{-1}
The response of the electrode as a function of time was also examined. The stable membrane potential of LaF_3 (Eu 1%) 8x5mm is established in the time from 0 min to 5 min, which depends on the conditioning of the electrode itself and also on the internal contact. The fastest establishment of the stable potential of the electrode was demonstrated by electrolyte contact at a fluoride concentration of 10^{-3} mol L^{-1}.

Keywords: potentiometry, potentiometric sensors,, membrane electrode, FISE, lantan (III) fluorid

Thesis contains: 49 pages, 17 figures, 16 tables and 28 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Doc. dr. sc. Ante Prkić - PhD, assistant professor, member
2. Izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović - PhD, associate professor, chair person
3. Prof. dr. sc. Marija Bralić - PhD, full professor, supervisor

Defence date: 27. September. 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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 7.studenoga 2017. do 2.veljače 2018.

Iskreno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Mariji Bralić, te asistentu Josipu Radiću na svoj mogućoj pomoći oko izvođenja ovog završnog rada. Također veliko hvala na svim potrebnim materijalima i konstruktivnim savjetima koji su pridonijeli konačnom izgledu ovog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitivanje odzivnih karakteristika fluorid ionsko-selektivne elektrode s membranom LaF_3(Eu 1%)8x5mm te unutarnjim elektrolitnim odnosno s unutarnjim čvrstim kontaktom.

2. Ispitati odziv fluorid ionsko-selektivne elektrode s membranom LaF_3(Eu 1%) 8x5mm te unutarnjim elektrolitnim odnosno s unutarnjim čvrstim kontaktom u ovisnosti o vremenu

SAŽETAK

U ovom radu ispitivane su odzivne karakteristike fluorid ionsko-selektivne elektrode (FISE) s membranom LaF_3(Eu 1%)8x5mm te unutarnjim elektrolitnim odnosno s unutarnjim čvrstim kontaktom pri pH 4,7. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekati za ispitivanu membranu ovisila je o kondicioniranju elektrode odnosno o unutarnjem kontaktu. Kad membrana nije bila kondicionirana promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi iznosila je 45,4 mV odnosno 59,5 mV. Kod elektrolitnog kontakta iznosila je 47,5 odnosno 50,8 mV. Kad su na površinu membrane bile nanesene nanočestice promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je bila u rasponu od 50,5 do 41 mV.

Također je ispitan je i odziv elektrode u ovisnosti o vremenu. Stabilan potencijal za membranu LaF_3(Eu 1%)8x5mm se uspostavlja u vremenu od 0 minuta do 5 minuta, što ovisi o kondicioniranju same elektrode, ali i o unutarnjem kontaktu. Najbržu uspostavu stabilnog potencijala elektroda je pokazala kada je unutarnji kontakt bio čvrsti kontakt kondicionirana i pri koncentraciji fluorida od 10^{-3} mol L^{-1}.

SUMMERY:

In this paper were examinated the response characteristics of a fluoride ion selective electrode (FISE) with a LaF_3 membrane (Eu 1%) 8x5mm and internal electrolyte and internal solid contact at pH 4.7. The change in potential per concentration deca for the test membrane depended on the electrode conditioning and the internal contact. When the membrane was not conditioned, the change in potential per concentration decade was 45.4 mV and 59.5 mV, respectively. At electrolyte contact it was 47.5 and 50.8 mV. When nanoparticles were applied to the membrane surface, the change in potential per concentration decade ranged from 50.5 to 41 mV.
The response of the electrode as a function of time was also examined. A stable membrane potential of LaF_3 (Eu 1%) 8x5mm is established in the time from 0 minutes to 5 minutes, which depends on the conditioning of the electrode itself and also on the internal contact. The fastest establishment of a stable electrode potential was demonstrated when the internal contact was solid contact conditioned and at a fluoride concentration of 10^{-3} mol L^{-1}.

Sadržaj

UVOD....1
1 OPĆI DIO....2
1.1 POTENCIOMETRIJA....3
1.2 REFERENTNE ELEKTRODE....3
1.2.1 STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA....4
1.2.2 KALOMELOVA ELEKTRODA....5
1.2.3 SREBRO/SREBROV KLORID ELEKTRODA....6
1.3 INDIKATORSKE ELEKTRODE....6
1.4 IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE....7
1.5 VRSTE IONSKO-SELEKTIVNIH ELEKTRODA....7
1.6 FLUORID IONSKO SELEKTIVNA ELEKTRODA....7
1.6.1 VRIJEME ŽIVOTA FISE....9
1.6.2 UNUTARNJI ELEKTROLITNI KONTAKT S LAF3 – MEMBRANOM....10
1.7 PREGLED NOVIJE LITERATURE....11
2 METODIKA....13
2.1 PRIPRAVA OTOPINA....14
2.1.1 OTOPINA KALIJEVOG NITRATA....14
2.1.2 OTOPINA NATRIJEVA FLUORIDA....14
2.1.3 PRIPRAVA ACETATNOG PUFERA PH= 4,7....14
2.1.4 OTOPINA NATRIJEVOG FLUORIDA U 0,1 MOL/L....14
2.1.5 OTOPINA ZA RAZRJEĐENJE....15
2.2 MJERNI UREĐAJI I PRIBOR....15
3 REZULTATI MJERENJA....19
3.1 TESTIRANJE ODZIVA FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE....20
3.2 PROMJENA POTENCIJALA FISE S RAZLIČITIM MEMBRANAMA LAF3 S VREMENOM....27
4 RASPRAVA....40
5 ZAKLJUČAK....45
6 LITERATURA....47

UVOD

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su membranske elektrode čiji je potencijal (primarno) ovisan o jednoj ionskoj vrsti. Imaju nekoliko izvedbenih karakteristika koje im daju prednosti nad ostalim tehnikama na polju procesne kontrole. Kod izbora ISE koju ćemo primjenjivati uzimamo u obzir : raspoložive tehnike, mogućnost održavanja i servisiranja, ovladavanje metodom, točnost i preciznost tehnike i troškovi opreme.

ISE su podjednako dobre u analizama bez obzira na svojstva uzorka (obojenost, viskoznost, suspenzije soli). U analitičkoj kemiji su prihvaćene jer smanjuju vrijeme analize. ISE uključuju sonde koje mjere specifične ione i plinove u otopini. Najčešće korišteni ISE je pH elektroda. Drugi ioni koji se mogu mjeriti uključuju fluorid, bromid, kadmij i plinove u otopini kao što je amonijak, ugljikov(IV)oksid i dušične okside (NO_2, NO). Elektroda koja je selektivna na fluoridne ione je jedna od najčešće upotrebljavanih ionsko-selektivnih elektroda u analitičkoj praksi.

Prednost ionsko-selektivne elektrode nad drugima je velika selektivnost i vrlo brz odziv kod najmanje promjene koncentracije ispitivane ionske vrste. U većini slučajeva promjena pH negativno utječe na točnost ionsko-selektivne elektrode, što je nedostatak pri njihovoj praktičnoj primjeni. Nakon velikog broja ispitivanja također je utvrđeno da prisutnost nekih ionskih vrsta (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}), negativno utječe na točnost, brzinu odziva, te vijek trajanja ionsko-selektivne elektrode.

Fluorid ionsko-selektivnom elektrodom mogu se odrediti niske koncentracije fluorida do 10^{-6}mol/L. Moguće je i određivanje manjih koncentracija uz kontrolu ionske jakosti otopina, koncentraciju hidroksidnih iona, te maskiranje smetnji metalnih iona.

U ovom radu su ispitivane odzivne karakteristike LaF_3 membrana s 1% Eu (europija), te debljinom membrane 8x5 mm.

1 OPĆI DIO

1.1 POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. 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 (vodiča) uronjenih u otopinu elektrolita. Jedna od njih je referentna elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Zato se potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja ne mijenja. Druga elektroda je indikatorska elektroda. Njezin potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji.

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 (elektrolitni most je vodljiva otopina). Jedan jednostavni članak se može opisati na sljedeći način[1]:

referentna elektroda | elektrolitni most | otopina analita | indikatorska elektroda

1.2 REFERENTNE ELEKTRODE

Referentna elektroda je polučlanak s točno poznatim elektrodnim potencijalom E_{ref} koji ne ovisi o koncentraciji analita ni o koncentracijama drugih iona u ispitivanoj otopini. Pri izvođenju potenciometrijske analize potrebno je izmjeriti napon članka, korigirati ga za potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal, te iz potencijala indikatorske elektrode izračunati koncentraciji analita. Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali ostalih elektroda.

Idealna referentna elektroda:

-mora imati poznat i stalan potencijal, neovisan o sastavu otopine

-mora biti jednostavne izvedbe

-pri prolazu malih struja potencijal se ne smije mijenjati

Najčešće korištene referentne elektrode su kalomelova elektroda i srebro/srebrov klorid elektrode[2].

1.2.1 STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA

Standardna vodikova elektroda univerzalna je referentna elektroda prema kojoj se iskazuju potencijali svih ostalih elektroda. Sastoji se od pločice platinirane platine (spužvaste platine) uronjene u otopinu vodikovih iona aktiviteta 1 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. Elektrodni potencijal po definiciji je redukcijski potencijal[2].

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

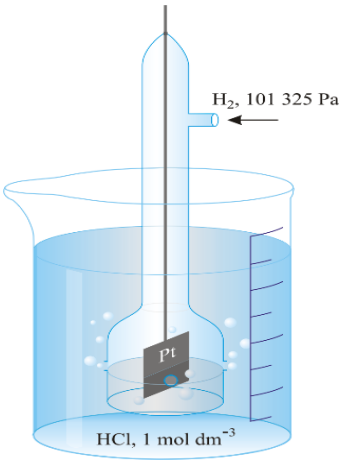
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

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

a potencijal se može prikazati

$$E_H = 0{,}059 \log a_{H^+} .$$

$$E_H = -0{,}059\ pH$$



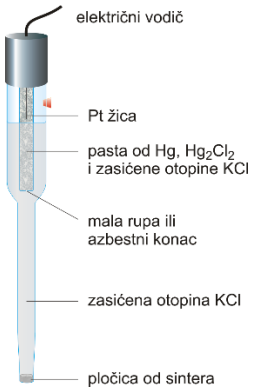
Slika1. Standardna vodikova elektroda preuzeto iz https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html

Redoks-potencijal standardne vodikove elektrode, pri svim temperaturama, dogovorno je uzet 0,00V.

Zbog zahtjevnosti održavanja standardna vodikova elektroda se zamjenjuje sa sekundarnim referentnim elektrodama čiji su potencijali određeni u odnosu prema vodikovoj elektrodi. Kao referentne elektrode najčešće se koriste kalomelova i srebro/srebrov klorid elektroda[2].

1.2.2 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[2].



Kalomelova elektroda

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

Gdje je x koncentracija KCl-a u otopini

Slika 2. Kalomelova elektroda preuzeto iz https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html

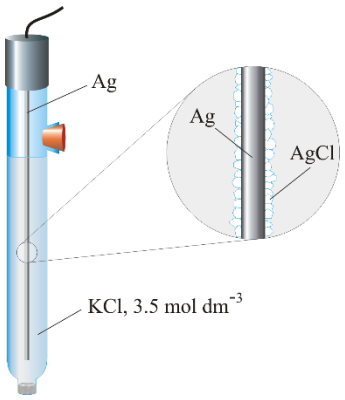
Potencijal kalomelove elektrode može se prikazati izrazom

$$E_{\text{živa-živin(I)klorid}} = 0{,}2682 - 0{,}0591 \log a_{Cl^-} \qquad (1)$$

Zasićena kalomel elektroda (ZKE) ima standardni potencijal 0.244 V pri 25 °C. Nedostatak ove elektrode je njen veliki temperaturni koeficijent što je potrebno uzeti u obzir ako tijekom mjerenja dolazi do većih promjena temperature.

1.2.3 SREBRO/SREBROV KLORID ELEKTRODA

Srebro/srebrov klorid elektroda jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Sastoji se od srebrne žice, prevučene tankim slojem srebrova klorida, uronjene u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije i zasićenog srebrovim kloridom.



Srebro/srebrov klorid elektroda

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

Slika 3. srebro/srebrov klorid elektroda preuzeto iz

https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html

Potencijal ove elektrode može se prikazati izrazom

$$E_{\text{Cl-/AgCl/Ag}} = 0{,}2224 - 0{,}059 \log a_{\text{Cl-}} \qquad (2)$$

te iznosi 0.199 V pri temperaturi od 25 °C[2].

1.3 INDIKATORSKE ELEKTRODE

Indikatorska elektroda razvija potencijal (E_{ind}) koji ovisi o aktivitetu analita. Većina indikatorskih elektroda koje se koriste u potenciometriji daje visoko selektivan odziv na ispitivane ione.

Kontaktni potencijal (E_{kon}) nastaje na granici između dviju tekućina koje stvaraju elektrolitni most.

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: kovinske elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod 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[2].

1.4 IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ionsko-selektivne elektrode predstavljaju vrlo osjetljive naprave u potenciometriji, koje detektiraju promjenu aktiviteta jedne molekulske ili ionske vrste u otopini. Kod većine ionsko-selektivnih elektroda do zamjene iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane dolazi uslijed razlike u potencijalima na dodirnoj površini elektrode i otopine. Na površini dodira dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. Difuzijski potencijal je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Usput kroz dodirnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u obje otopine[3].

Razlika potencijala smanjuje brzinu prijelaza iona u jednom smjeru, a ubrzava prijelaz istih iona u drugom smjeru. Dinamička ravnoteža nastaje tada kada je razlika potencijala takva da uzrokuje iste brzine prijelaza aktivnih iona. Donnanov potencijal- predstavlja ravnotežnu razliku potencijala[4].

1.5 VRSTE IONSKO-SELEKTIVNIH ELEKTRODA

Ovisno o izvedbi ionsko-selektivne elektrode IUPAC preporuča podjelu elektroda na kristalne i ne kristalne elektrode[5].

1. Elektrode s kristalnom membranom možemo podijeliti na:
   - Homogene membrane
   - Heterogene membrane
2. Elektrode s nekristalnom membranom možemo podijeliti na :
   - Elektrode sa staklenom membranom
   - Elektrode s mobilnim prenosiocem[3]
3. Sprecijalne ionsko-selektivne elektrode možemo podijeliti na:
   - Elektrode za plinove
   - Enzimske elektrode

1.6 FLUORID IONSKO SELEKTIVNA ELEKTRODA

Prve ionsko-selektivne elektrode s heterogenim membranama pripravili su Pungor i Hollos – Rokosingi još 1961. Godine[6] , a ionsko selektivne elektrode s membranom od kristalnog materijala pripravili su Frant i Ross[7]. $K_{sp}(LaF_3) = 10^{-17.9} mol^4 L^{-4}$

Za fluorid ionsko – selektivnu elektrodu (FISE) koristili su se monokristali lantanovog flourida[8]. Kako monokristal lantanovog flourida nema zadovoljavajuću vodljivost dopiran je s ionima europija. Produkt topljivosti svježe istaloženog lantanovog flourida

kod ionske jakosti, I=0.08mol L^{-1} , je $K_{sp}(LaF_3) = 10^{-17.9} mol^4 L^{-4}$. Stajanjem LaF_3 mijenja konstantu produkta topljivosti $K_{sp}(LaF_3) = 10^{-24.2} mol^4 L^{-4}$. Razlika u konstanti produkta topljivosti posljedica je različite energije kristalne rešetke koja je mnogo veća kod svježe istaloženih polikristaličnih materijala nego kod monokristala[9].

Konstanta produkta topljivosti (K_{sp}) umnožak je ravnotežnih koncentracija (točnije aktiviteta) iona taloga podignutih na potenciju svog stehiometrijskog faktora u ravnotežnoj jednadžbi.

Za bilo koji spoj opće formule A_aB_b

$$A_aB_b(s) \rightarrow aA^+ + bB \qquad (3)$$

konstanta produkta topljivosti iznosi

$$K_{sp}(A_aB_b) = [A^+]^a \cdot [B^-]^b \qquad (4)$$

Topljivost, kao i sve konstante ravnoteže ovisi o temperaturi. Što je manja vrijednost konstante produkta topljivosti, to je manja topljivost tvari[10].

Ova elektroda[9] pokazuje odziv u skladu s Nerstovim izrazom za monovalentne aktivne ione u neutralnoj i slabo kiseloj sredini unutar koncentracijskog područja fluorida od 10^{-1} do 10^{-6} mol L^{-1} .

Donja granica detekcije ove elektrode može biti i niža, čak do koncentracijeF^- ona10^{-7} molL^{-1} za ionsku jakost otopine μ=2 mol L^{-1} .

Zapažena je interferencija hidroksidnih iona na odziv FISE. Frant i Ross smatrali su da selektivnost prema hidroksidnim ionima može biti karakterizirana koeficijentom selektivnosti $K^{pot}(F^-, OH^-)$= 0,1. Utvrđeno je da se koeficijent selektivnosti mijenja u ovisnosti o koncentraciji fluoridnih iona i o vremenu. Ovisnost o vremenu je izrazitija u lužnatim otopinama, u čemu važnu ulogu ima prodiranje OH^- iona u kristalnu rešetku lantanovog trifluorida. Posljedica prodiranja OH^- iona u kristalnu rešetku LaF_3 je oslobađanje F^- iona, njihovu difuziju u otopinu i promjenu potencijala. Kod ispitivanja odziva ove elektrode utvrđeno je da se stabilan potencijal postiže za 0,5 sekundi kod visokih koncentracija, dok se kod koncentracije fluorida 10^{-6} mol L^{-1} stabilan potencijal uspostavlja u vremenu od 3 min. Frant i Ross preporučili su kao najpogodniji pH za mjerenje s ovom elektrodom pH=5 – 5,5 uz primjenu TISAB- pufera. Elektroda ima vrlo široku primjenu u praktičnim analitičkim određivanjima kao i kod proučavanja mehanizma reakcija stvaranja fluoridnih kompleksa[7].

Primjena FISE u praktičnim analizama:

- Određivanje F^- iona u anorganskim supstancama dimećoj HNO_3 fluorosilicijevoj kiselini, metalnim oksidima, fosfatima, mineralima i stijenama

- Određivanje F^- iona u organskim supstancama
- Određivanje F^- iona u okolišu: zraku, ispušnim plinovima, vodi za piće, otpadnim vodama i morskoj vodi
- Određivanje F^- iona u biologiji, medicini i industrijskoj hrani; posebice u uzorcima kao što su: kosti, zubi, serum, urin, pasta za zube, biljke, pića…

Primjena FISE kod proučavanja kinetike nekih reakcija:

- Reakcije ionizacije HF
- Računanje konstanti stabilnosti za reakcije različitih kationa s F^-- ionima
- Proučavanje mehanizma reakcije između Fe(III) iona i I^- iona u fluoridnom mediju
- Ispitivanje kinetike nastajanja kompleksa $MF_n^{(3-n)+}$

U posljednjih 15-ak godina ova elektroda našla je svoju primjenu i u protočnoj analizi[11].

1.6.1 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 1 do 6 mjeseci poslije kupnje. Dužim korištenjem odzivno vrijeme postaje deset puta duže od uobičajenog[12].

Mertens i suradnici[13] opisali su vrijeme odziva koje može biti od 1 do 10 min. Ako bi se elektroda kupovala nakon što pokazuje slabije odzivne karakteristike to bi bilo skupo za analizu, pa su Stahr i suradnici pokazali kako obnoviti komercijalnu izvedbu FISE-e koja je potpuno izgubila kontakt. Pokazalo se da elektroda gubi odziv zbog iscjeđenja ili ishlapljivanja unutrašnjeg elektrolita koji ostvaruje kontakt. Obnovom istog elektroda ponovno pokazuje dobar odziv. Kao unutrašnji elektrolit autori su upotrijebili: otopinu HCl, c(HCl) = 1 mol L^{-1}, pripravljenu s redestiliranom vodom zasićenom s $CaCl_2$. U otopinu su dodali 1-2 kapi otopine $AgNO_3$, c($AgNO_3$) = 1 mol L^{-1}. Jedan mililitar pripravljene otopine dodan je u tijelo elektrode. Karakteristike odziva obnovljene elektrode u potpunosti su usporedive s komercijalnom elektrodom iako može doći do paralelnog pomaka vrijednosti potencijala u pozitivnom ili negativnom smjeru[12].

1.6.2 UNUTARNJI ELEKTROLITNI KONTAKT S LAF3 – MEMBRANOM

Od prvih radova Franta i Rossa[7], veliki broj publikacija odnosi se na tumačenje odziva potencijala fluorida ion – selektivne elektrode uključujući mehanizam funkcioniranja unutarnjeg kontakta sa selektivnom membranom. Kod komercijalno dostupnih fluorid ion – selektivnih elektroda kontakt između unutarnje srebro/srebro – kloridne referentne elektrode ostvaren je preko tekućeg elektrolita. Unutrašnja elektrolitna otopina sadrži kloridne i fluoridne ione u određenim koncentracijama koje definiraju radni potencijal FISE[14].

Uočeno je da odziv komercijalne elektrode s vremenom postaje tromiji nakon čega potpuno nestaje. Gubitak kontakta između unutarnje referentne elektrode i osjetljive membrane rezultat je ispitivanja ili cijeđenja unutrašnje otopine. Kontakt je moguće obnoviti obradom tijela elektrode i dodavanjem svježe standardne otopine[12]. Međutim, ovaj način obnove unutarnjeg kontakta nije se pokazao kao dobro rješenje. Ghosh i suradnici pripravili su ISE membranu od kalcijevog fluorida. Kalcijev fluorid su pripravili u obliku kristala koji su dopirali s ionima europija. Cijela procedura nastajanja kristala i dopiranja izvođena je pri temperaturi 1380°C. Kristal je kontrolirano hlađen, posebice se kontrolirao rast kristala čija je konačna debljina iznosila 40 nm a promjer 10 mm. Kao unutrašnje otopine koristili su otopine dušične kiseline, kalijevog nitrata, kalcijevog klorida i kalijevog fluorida različitih koncentracija, kao i kombinacija ovih otopina u različitim omjerima. Kod svih unutrašnjih otopina kao unutarnju elektrodu koristili su platinsku elektrodu.

Odziv elektrode prema kalcijevim ionima ispitan je uz korištenje unutrašnje otopine koja je sadržavala ione kalcijevog klorida i kalijevog fluorida, promjena potencijala po dekadi koncentracije bila je 20 mV. Kada su kao unutrašnju otopinu koristili otopinu $CaCl_2$ $c(CaCl_2)$ = 0,1 mol L^{-1} pomiješanu s nekoliko kapi otopine HNO_3, $c(HNO_3)$ =0,01mol L^{-1}, dobivena je promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 30mV, međutim elektroda pokazuje slabu selektivnost. Bolji rezultati dobiveni su kada je kao unutrašnja otopina korištena otopina kalijevog fluorida, c(KF) = 0,1 mol L^{-1} pomiješana s nekoliko kapi otopine HNO_3, $c(HNO_3)$ =0,01mol L^{-1}.

Ispitivan je odziv elektrode prema fluoridnim ionima, te je dobivena promjena poetncijala po koncentracijskoj dekadi od 15 do 40 mV u području koncentracije

fluorida10^{-1} do10^{-5} mol L^{-1} Elektroda je bila testirana i na druge ione i pokazalo se da odziv elektrode ovisi o sastavu unutrašnje otopine[15].

1.7 PREGLED NOVIJE LITERATURE

- Neki autori pripravili su novi fluorid – selektivni senzor temeljenu na kombinaciji jedinstvenih osobina grafenovog oksida s anionskom selektivnošću metaloporfirina . Elektroda je pripravljena iz smjese od 27% poli(vini-klorid)-a, 54% 1-(2-nitrofenoksi)oktan-a, 4% natrijum tetrafenilborat-a i 15 % niobijev tetrafenilfosfonijev -a. Senzor pokazuje Nerstov odziv (58.3 mV po dekadi) u području koncentracije od 5,0 x 10^{-1} do 5,0 x 10^{-7} mol L^{-1} s granicom detekcije od 8,0 x 10^{-8} mol L^{-1}. Odziv senzora stabilan je u pH području od 3,0 do 7,0 , također senzor temeljen na niobij(V)5-4(aminofenil)-10, 15, 20-trifenilporfirin-grafen oksid pokazuju dobru selektivnost prema velikom broju aniona. . Vrijeme života pripravljenog senzora je dugo (više od 12 tjedana), a vrijeme odziva[16] je oko 20 s.
- Razvijena je nova fluorid selektivna elektroda pripravljena od 70% Ag_2S, 10% Cu_2S i 20% CaF_2. Linearna promjena potencijala je u području koncentracije od 1x10^{-6} do 1x10^{-1} mol L^{-1} fluoridnog iona. Promjena potencijal po koncentracijskoj dekadi fluorida za ovaj senzor iznosila je 26±2 mV. Nađeno je da promjena pH vrijednosti u području od 1 do 8 nema utjecaja na promjenu potencijala elektrode. Nije zabilježena interferencija kationa kao što su K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} te aniona Cl^- NO_3^- SO_4^{2-} i PO_4^{3-}. Životni vijek elektrode je više od 2 godine kada se koristi bar 4 do 5 puta dnevno, a vrijeme odziva je oko 60 s. Mjerenja su izvedena pri konstantnoj ionskoj jakosti (0,1 mol L^{-1} $NaNO_3$) i na sobnoj temperaturi. Elektroda je korištena za određivanje fluoridnog iona u gradskoj vodi Ankare i u bocama izvorske vode primjenom standardne metode dodavanja[17].

Bis (2-metilbenzaldehid) butan-2,3-dihidrazon (TDSB) je korišten kao nova N-N Schiffova baza koja ima ulogu izvrsnog ionskog nosača u pripravi senzora za La (III) membrane. Najbolje odzivne karakteristike dobivene su s membranom koja sadrži 30% poli (vinil klorid), 60% benzil acetat, 6% TDSB i 4% natrijev tetrafenilborat. Ovaj senzor pokazuje vrlo dobru selektivnost prema ionima La^{3+} te drugih kationa,

uključujući alkalne, zemno alkalne, prijelazne i teške metalne ione. Predložena elektroda pokazuje Nernstovsko ponašanje (s nagibom od 19,8 mV po dekadi) u širokom rasponu koncentracija ($1,0 \times 10^{-5}$-$1,0 \times 10^{-1}$ M). Granica detekcije senzora je $7,0 \times 10^{-6}$ M. senzor ima vrlo kratko vrijeme odziva, u cijelom rasponu koncentracija (~ 5 s), a može se koristiti najmanje dvanaest tjedana u području pH od 3,0 do 9,4 , Predloženi senzor uspješno je primijenjen kao indikatorska elektroda za potenciometrijsku titraciju La(III), s EDTA. Također je uspješno primijenjena u određivanju fluoridnih iona u tri preparata za ispiranje usta[18].

2 METODIKA

Tijekom eksperimentalnog dijela rada korištene su sljedeće kemikalije p.a.čistoće :

Natrijev fluorid, (NaF), Kemika, Hrvatska

Kalijev nitrat, (KNO_3), Kemika.Hrvatska, čistoća 99%

Natrijev acetat, (CH_3COONa), GRAM-MOL, Hrvatska, čistoća 98.5%

Octena kiselina, (CH_3COOH), T.T.T., Hrvatska, čistoća 99.5%

Voda korištena za pripravu otopina bila je dva puta destilirana

2.1 PRIPRAVA OTOPINA

2.1.1 OTOPINA KALIJEVOG NITRATA

Za pripravu 2000 mL otopine kalijevog nitrata koncentracije 0,1 mol/L $c(KNO_3)$= 0,1 mol/L potrebno je izvagati na analitičkoj vagi 20,22 g krutoga (KNO_3). Potom se izvagana sol prenese u odmjernu tikvicu, otopi se tako što se do oznake nadopuni dva puta destiliranom vodom.

2.1.2 OTOPINA NATRIJEVA FLUORIDA

Osnovna otopina natrijeva fluorida (NaF) pripremljena je vaganjem potrebne količine soli i otapanjem u potrebnom volumenu dodatkom dva puta destilirane vode. Konačna koncentracija otopine iznosi *c*(NaF)= 0,1000 mol/L. Prethodno se NaF suši 1.5-2 sata na temperaturi od 110 °C u sušioniku, nakon sušenja ohladi se u eksikatoru. Otopine nižih koncentracija dobivaju se razrjeđenjem s dva puta destiliranom vodom, acetatnim puferom, i otopinom KNO_3.

2.1.3 PRIPRAVA ACETATNOG PUFERA PH= 4,7

Za pripravu acetatnog pufera pH=4,7 potrebno je pomiješati 400 mL octene kiseline $c(CH_3COOH)$=0,1 mol/L, pH je potrebno podešavati dodatkom HAc ili NaAc dok se ne postigne pH=4,7.

2.1.4 OTOPINA NATRIJEVOG FLUORIDA U 0,1 MOL/L

Za pripravu 1000 mL otopine NaF, *c*(NaF)=0,100 mol/L potrebno je izvagati 4,2g NaF-a (Mr(NaF))=41,99 g/mol na anlitičkoj vagi, zatim staviti u tikvicu od 1000 mL te nadopuniti sa 200 mL 0,1 mol/L KNO_3 da bismo otopili NaF. Prethodno se NaF suši 1,5-2 sata na temperaturi od 110 ˚C u sušioniku, nakon sušenja ohladi se u eksikatoru. Nakon što se otopi doda se 100 mL gore pripremljenoga acetatnoga pufera pH = 4,7 i razrijedi do oznake s 0,1 mol/L KNO_3.

2.1.5 OTOPINA ZA RAZRJEĐENJE

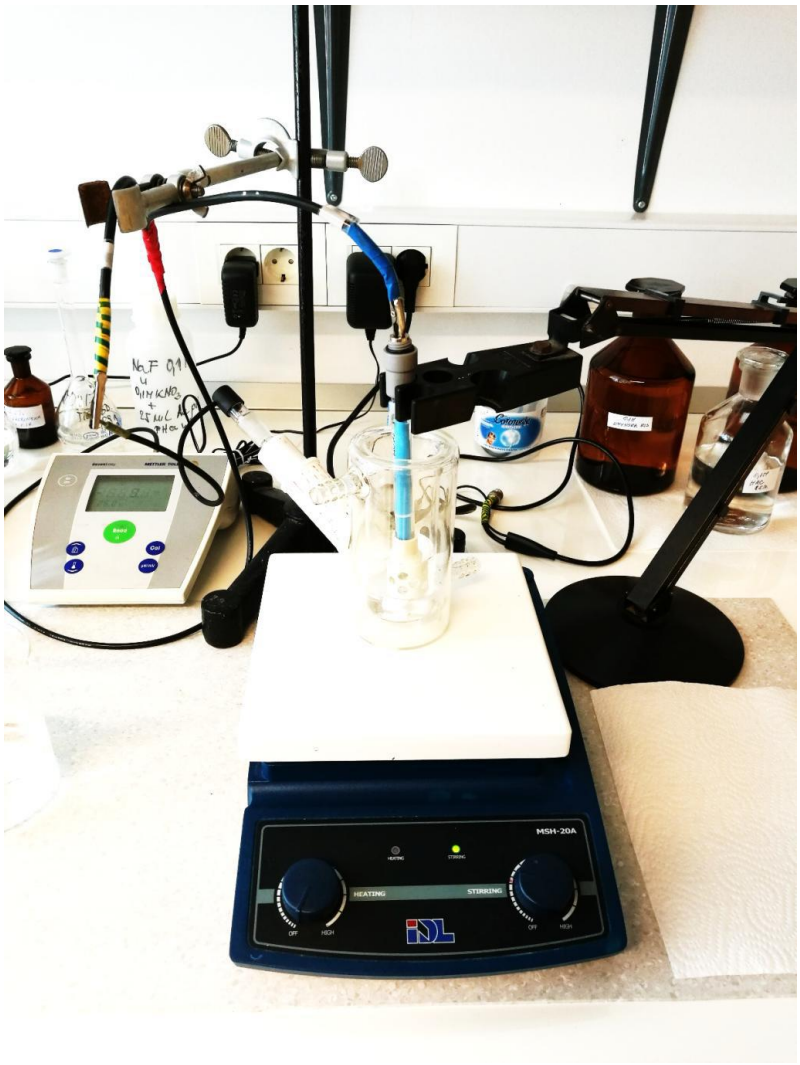
U odmjernu tikvicu od 1000mL doda se 100mL acetatnog pufera pH = 4,7, te se razrijedi otopinom kalijevog nitrata, $c(KNO_3)$= 0,1 mol/L, do oznake.

2.2 MJERNI UREĐAJI I PRIBOR

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

1. Combination Fluoride Ion selective Elektrode (FISE), SIN 6230008, METTLER, Toledo, SAD
2. Membrana LaF_3 (Eu 1%) debljine 8x5 mm proizvođača Crystran Ltd.
3. pH/mV-metar, Mettler, Tolendo
4. analitična vaga, METTLER, AT 261 (točnosti 0,00001 g), Švicarska
5. tehnička vaga, Kern 440-45 N, (preciznost 0,1 g), Njemačka
6. sušionik, Elektrosanitarija, Hrvatska
7. magnetska mješalica, ŽELEZNIK, MM 510, Slovenija
8. tijelo elektrode

SLIKE APARATURE



Slika 4. Uređaj za potenciometrijsko određivanje
(slika preuzeta iz završnog rada studenta Marko Bačić)



Slika 5. Membrana LaF_3 s udjelom Eu u iznosu od 1%, debljine 8x5 mm



Slika 6. Tijelo za membranu

3 REZULTATI MJERENJA

3.1 TESTIRANJE ODZIVA FLUORID IONSKO-SELEKTIVNE ELEKTRODE

Membrana LaF_3 s udjelom Eu u iznosu od 1%, te debljine 8x5 mm umetnuta je u laboratoriju izrađeno tijelo elektrode, unutarnji kontakt je mokri kontakt 3M 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 razrijeđenje koja se sastojala od 0,1 M otopine kalijevog nitrata i acetatnog pufera pH = 4,7. Područje testiranja bilo je u koncentracijskom intervalu od c (F) =10^{-1} do 10^{-6} M. Miješanje i temperatura su bili konstantni tokom izvođenja mjerenja. Potencijal je praćen u intervalu od 10-15 minuta.

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

Tablica 4.1.1. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona za membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, debljine 8x5 mm. (suhi kontakt/ nekondicionirana elektroda)

V (otopine za razrjeđenje)/ mL	pF^-	E /(mV)	$c_{\bar{F}}$
40	1	98	10^{-1}
± 30	1,6	127	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
± 30	2,2	155	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$
± 30	2,8	177	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
± 30	3,4	209	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
± 30	4,0	238	$9{,}76 \cdot 10^{-5}$
± 30	4,6	266	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
± 30	5,2	286	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
± 30	5,8	303	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
± 30	6,4	306	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$

Tablica 4.1.2. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona za membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, debljine 8x5 mm. (suhi kontakt/ kondicionirana elektroda)

V (otopine za razrjeđenje)/ mL	pF^-	E /(mV)	c_F^-
40	1	-33	10^{-1}
± 30	1,6	7	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
± 30	2,2	52	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$
± 30	2,8	96	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
± 30	3,4	134	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
± 30	4,0	166	$9{,}76 \cdot 10^{-5}$
± 30	4,6	191	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
± 30	5,2	210	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
± 30	5,8	222	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
± 30	6,4	230	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$

Tablica 4.1.3. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona za membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, debljine 8x5 mm. (mokri kontakt/ kondicionirana elektroda)

V (otopine za razrjeđenje)/ mL	pF^-	E /(mV)	c_F^-
40	1	-225	10^{-1}
± 30	1,6	-196	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
± 30	2,2	-163	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$
± 30	2,8	-130	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
± 30	3,4	-99	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
± 30	4,0	-66	$9{,}76 \cdot 10^{-5}$
± 30	4,6	-38	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
± 30	5,2	-18	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
± 30	5,8	-9	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
± 30	6,4	-3	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$

Tablica 4.1.4. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona za membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, debljine 8x5 mm. (mokri kontakt/ nekondicionirana elektroda)

V (otopine za razrjeđenje)/ mL	pF^-	E /(mV)	c_F^-
40	1	-268	10^{-1}
± 30	1,6	-248	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
± 30	2,2	-216	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$
± 30	2,8	-186	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
± 30	3,4	-158	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
± 30	4,0	-127	$9{,}76 \cdot 10^{-5}$
± 30	4,6	-97	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
± 30	5,2	-76	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
± 30	5,8	-61	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
± 30	6,4	-51	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$

Tablica 4.1.5. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona za membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, debljine 8x5 mm.(s nanočesticama GS18a) (suhi kontakt/ nekkondicioniranaelektroda)

V (otopine za razrjeđenje)/ mL	pF^-	E /(mV)	c_F^-
40	1	-138	10^{-1}
± 30	1,6	-103	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
± 30	2,2	-69	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$
± 30	2,8	-37	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
± 30	3,4	-4	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
± 30	4,0	28	$9{,}76 \cdot 10^{-5}$
± 30	4,6	52	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
± 30	5,2	52	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
± 30	5,8	69	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
± 30	6,4	77	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$

Tablica 4.1.6. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona za membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, debljine 8x5 mm.(s nanočesticama GS18a) (suhi kontakt/ kondicionirana elektroda)

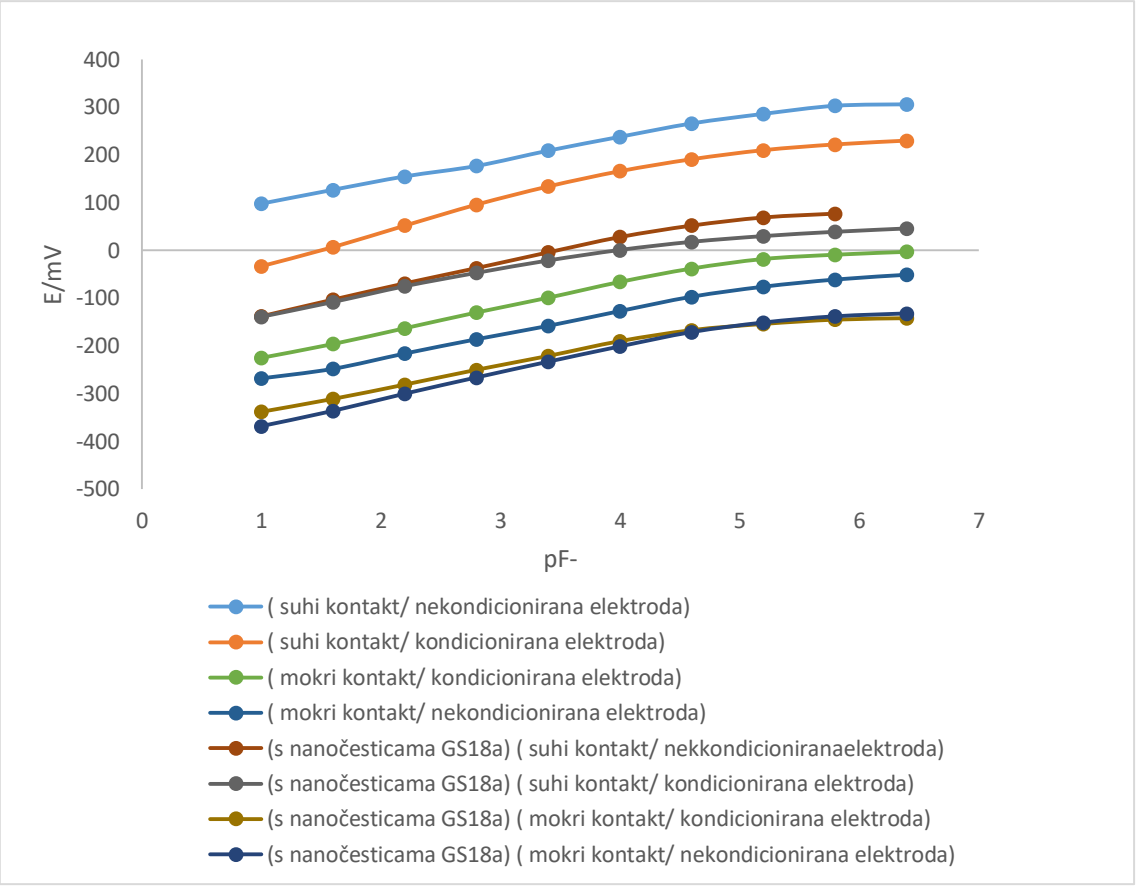
V (otopine za razrjeđenje)/ mL	pF^-	E /(mV)	c_F^-
40	1	-139	10^{-1}
± 30	1,6	-108	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
± 30	2,2	-75	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$
± 30	2,8	-47	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
± 30	3,4	-21	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
± 30	4,0	1	$9{,}76 \cdot 10^{-5}$
± 30	4,6	18	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
± 30	5,2	30	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
± 30	5,8	39	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
± 30	6,4	46	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$

Tablica 4.1.7. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona za membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, debljine 8x5 mm.(s nanočesticama GS18a) (mokri kontakt/ kondicionirana elektroda)

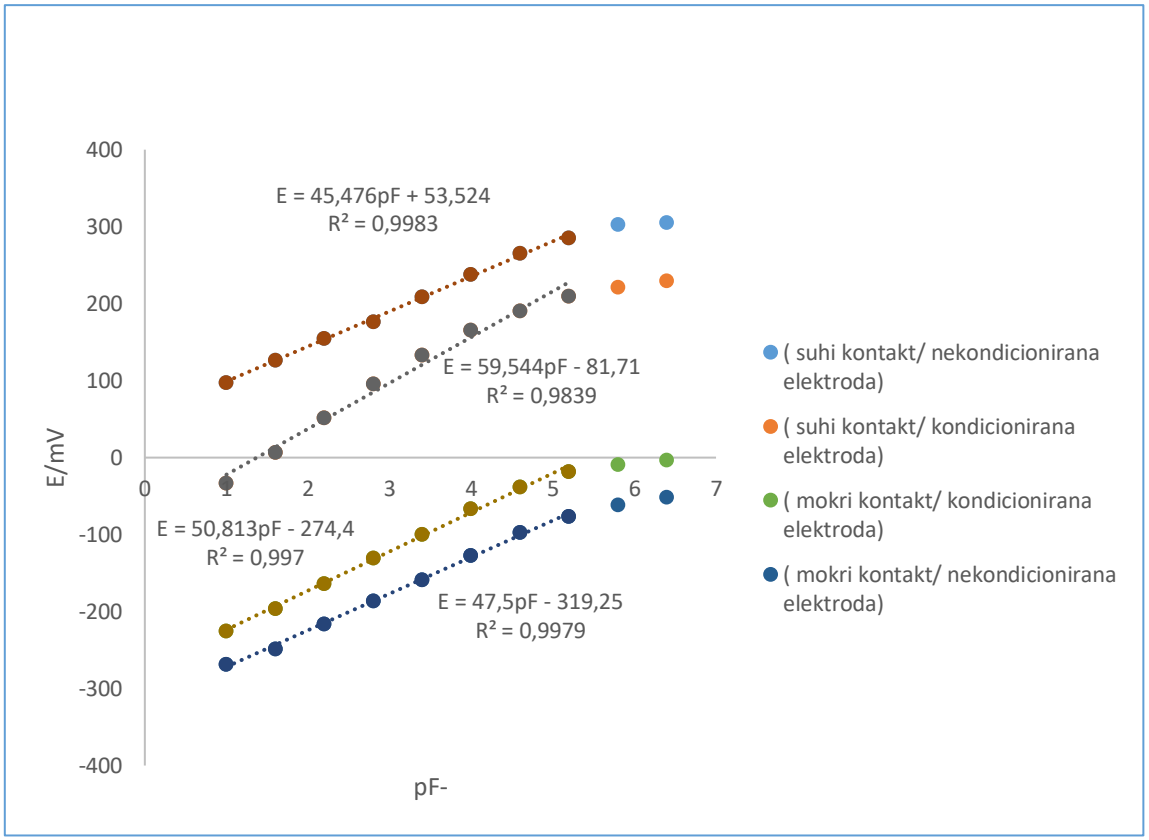
V (otopine za razrjeđenje)/ mL	pF^-	E /(mV)	c_F^-
40	1	-338	10^{-1}
± 30	1,6	-311	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
± 30	2,2	-281	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$
± 30	2,8	-250	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
± 30	3,4	-221	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
± 30	4,0	-190	$9{,}76 \cdot 10^{-5}$
± 30	4,6	-167	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
± 30	5,2	-154	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
± 30	5,8	-145	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
± 30	6,4	-142	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$

Tablica 4.1.8. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona za membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, debljine8x5 mm.(s nanočesticama GS18a) (mokri kontakt/ nekondicionirana elektroda)

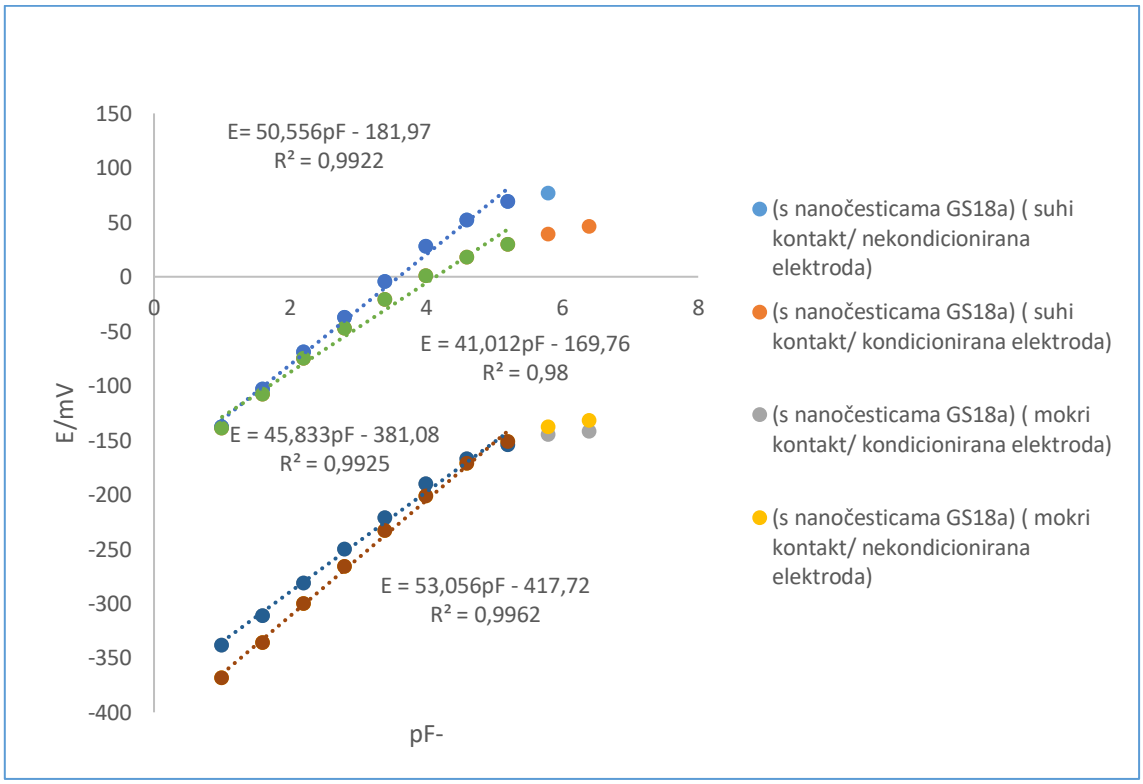
V (otopine za razrjeđenje)/ mL	pF^-	E /(mV)	c_F^-
40	1	-368	10^{-1}
± 30	1,6	-336	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$
± 30	2,2	-300	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$
± 30	2,8	-266	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
± 30	3,4	-233	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
± 30	4,0	-201	$9{,}76 \cdot 10^{-5}$
± 30	4,6	-171	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
± 30	5,2	-151	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
± 30	5,8	-138	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
± 30	6,4	-132	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$



Slika 4.1.1. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluorida za ispitivanu membranu uz različite uvjete mjerenja



Slika 4.1.2. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona



Slika 4.1.3. Promjena potencijala s promjenom koncentracije fluoridnih iona (sa nanočesticama)

3.2 PROMJENA POTENCIJALA FISE S RAZLIČITIM MEMBRANAMA LAF3 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}mol L^{-1}te se prati promjena potencijala svakih 10 sekundi u trajanju od 6 minuta. Nakon toga se razrijedi otopina fluoridnih iona na koncentraciju 10^{-4} mol/L. Postupak razrijeđenja ponavljamo sve do koncentracije fluoridnih iona 10^{-1} mol/L.

Rezultati mjerenja su prikazani na sljedećim tablicama i na sljedećim grafovima.

Tablica 4.2.1. Rezultati promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (suhi kontakt/ bez kondiciniranja elektrode)

Radi jednostavnosti prikaza u tablici će se nalaziti podatci za mjerenja izvršena svako 20 sekundi.

LaF_3(Eu, 1%)	c(NaF)=10^{-5} M	c(NaF)=10^{-4} M	c(NaF)=10^{-3} M	c(NaF)=10^{-2} M	c(NaF)=10^{-1} M
t(s)	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV
0	299	271	217	160	103
20	302	271	217	158	102
40	303	271	216	158	101
60	305	271	216	157	101
80	306	272	216	157	102
100	306	272	216	157	102
120	306	272	215	157	102
140	306	272	215	157	103
160	306	271	215	157	103
180	307	271	216	157	103
200	307	271	216	157	103
220	307	271	216	157	103
240	307	271	216	157	103
260	304	271	216	157	103
280	304	271	216	157	103
300	305	271	216	157	103
320	306	271	216	157	103
340	306	271	216	157	103
360	307	271	216	157	103

Tablica 4.2.2. Rezultati promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (suhi kontakt/ sa kondiciniranjem elektrode)

Radi jednostavnosti prikaza u tablici će se nalaziti podatci za mjerenja izvršena svako 20 sekundi.

LaF_3(Eu, 1%)	c(NaF)=10^{-5} M	c(NaF)=10^{-4} M	c(NaF)=10^{-3} M	c(NaF)=10^{-2} M	c(NaF)=10^{-1} M
t(s)	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV
0	167	175	149	113	67
20	169	176	147	112	65
40	170	176	146	111	63
60	171	177	146	111	61
80	172	177	146	110	61
100	172	177	146	109	60
120	173	177	146	109	60
140	174	177	146	108	58
160	174	178	146	108	58
180	175	178	146	108	58
200	175	179	146	107	58
220	175	179	146	107	58
240	176	179	146	107	58
260	176	179	146	107	58
280	177	180	146	107	59
300	177	180	146	107	59
320	178	180	147	107	59
340	178	180	147	108	59
360	179	181	147	108	59

Tablica 4.2.3. Rezultati promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (mokri kontakt/ sa kondiciniranjem elektrode)
Radi jednostavnosti prikaza u tablici će se nalaziti podatci za mjerenja izvršena svako 20 sekundi.

LaF_3(Eu, 1%)	c(NaF)=10^{-5} M	c(NaF)=10^{-4} M	c(NaF)=10^{-3} M	c(NaF)=10^{-2} M	c(NaF)=10^{-1} M
t(s)	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV
0	-45	-72	-122	-172	-233
20	-41	-72	-123	-177	-235
40	-39	-73	-124	-179	-236
60	-36	-73	-125	-180	-236
80	-35	-73	-126	-181	-237
100	-35	-73	-126	-181	-237
120	-34	-73	-126	-182	-238
140	-33	-73	-126	-182	-238
160	-33	-73	-126	-182	-238
180	-33	-74	-127	-183	-239
200	-33	-74	-127	-183	-239
220	-33	-74	-127	-183	-239
240	-32	-73	-127	-183	-239
260	-32	-74	-127	-183	-239
280	-32	-73	-127	-183	-239
300	-32	-73	-127	-183	-239
320	-32	-73	-127	-183	-239
340	-32	-73	-127	-183	-240
360	-32	-73	-127	-183	-240

Tablica 4.2.4. Rezultati promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (mokri kontakt/ bez kondiciniranja elektrode)

Radi jednostavnosti prikaza u tablici će se nalaziti podatci za mjerenja izvršena svako 20 sekundi.

LaF_3(Eu, 1%)	c(NaF)=10^{-5} M	c(NaF)=10^{-4} M	c(NaF)=10^{-3} M	c(NaF)=10^{-2} M	c(NaF)=10^{-1} M
t(s)	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV
0	-63	-95	-136	-203	-263
20	-62	-97	-151	-205	-266
40	-60	-100	-153	-209	-268
60	-58	-101	-154	-210	-269
80	-58	-101	-155	-212	-270
100	-57	-101	-156	-212	-270
120	-57	-101	-156	-212	-270
140	-57	-101	-157	-213	-271
160	-57	-101	-157	-213	-271
180	-57	-101	-157	-213	-272
200	-57	-101	-157	-213	-272
220	-57	-101	-157	-213	-272
240	-57	-101	-157	-213	-272
260	-56	-101	-157	-213	-272
280	-56	-101	-157	-214	-272
300	-56	-101	-157	-214	-272
320	-56	-101	-157	-214	-272
340	-56	-101	-157	-214	-272
360	-56	-101	-157	-214	-272

Tablica 4.2.5. Rezultati promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm.

(s nanočesticama GS18a) (suhi kontakt/ bez kondiciniranja elektrode)

Radi jednostavnosti prikaza u tablici će se nalaziti podatci za mjerenja izvršena svako 20 sekundi.

LaF_3(Eu, 1%)	c(NaF)=10^{-5} M	c(NaF)=10^{-4} M	c(NaF)=10^{-3} M	c(NaF)=10^{-2} M	c(NaF)=10^{-1} M
t(s)	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV
0	46	23	-29	-83	-112
20	53	22	-32	-83	-115
40	54	21	-33	-86	-118
60	55	21	-34	-88	-120
80	56	20	-35	-89	-123
100	56	20	-35	-90	-124
120	57	20	-35	-91	-125
140	57	20	-36	-91	-125
160	57	20	-36	-92	-126
180	57	20	-36	-92	-126
200	57	20	-36	-92	-126
220	57	20	-36	-93	-126
240	57	20	-36	-93	-126
260	58	20	-36	-93	-126
280	58	19	-37	-93	-126
300	58	19	-37	-94	-126
320	57	19	-37	-94	-126
340	58	19	-37	-94	-126
360	58	19	-37	-94	-126

Tablica 4.2.6. Rezultati promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm.

(s nanočesticama GS18a) (suhi kontakt/ sa kondiciniranjem elektrode)

Radi jednostavnosti prikaza u tablici će se nalaziti podatci za mjerenja izvršena svako 20 sekundi.

LaF_3(Eu, 1%)	c(NaF)=10^{-5} M	c(NaF)=10^{-4} M	c(NaF)=10^{-3} M	c(NaF)=10^{-2} M	c(NaF)=10^{-1} M
t(s)	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV
0	27	14	-16	-58	-122
20	28	15	-21	-58	-126
40	28	15	-23	-74	-128
60	29	15	-24	-76	-129
80	30	15	-24	-76	-130
100	30	15	-25	-78	-131
120	30	15	-26	-78	-132
140	30	15	-26	-79	-133
160	30	15	-26	-79	-134
180	30	15	-27	-80	-134
200	31	15	-27	-80	-135
220	31	15	-27	-80	-135
240	31	15	-27	-80	-135
260	31	15	-27	-80	-136
280	31	15	-27	-80	-136
300	31	15	-28	-80	-136
320	31	15	-28	-80	-136
340	31	15	-28	-80	-136
360	31	15	-28	-80	-136

Tablica 4.2.7. Rezultati promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm.

(s nanočesticama GS18a) (mokri kontakt/ sa kondiciniranjem elektrode)

Radi jednostavnosti prikaza u tablici će se nalaziti podatci za mjerenja izvršena svako 20 sekundi.

LaF_3(Eu, 1%)	c(NaF)=10^{-5} M	c(NaF)=10^{-4} M	c(NaF)=10^{-3} M	c(NaF)=10^{-2} M	c(NaF)=10^{-1} M
t(s)	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV
0	-159	-182	-229	-281	-338
20	-157	-182	-231	-283	-339
40	-156	-183	-232	-284	-341
60	-156	-183	-233	-285	-342
80	-156	-184	-234	-286	-343
100	-156	-184	-235	-287	-344
120	-155	-184	-235	-288	-344
140	-155	-184	-235	-288	-344
160	-155	-184	-236	-289	-344
180	-155	-184	-236	-289	-344
200	-154	-184	-236	-290	-345
220	-154	-185	-236	-290	-345
240	-153	-185	-236	-290	-345
260	-153	-185	-236	-290	-345
280	-153	-185	-236	-290	-346
300	-153	-185	-236	-291	-346
320	-153	-185	-236	-291	-346
340	-153	-185	-236	-291	-346
360	-153	-185	-237	-291	-346

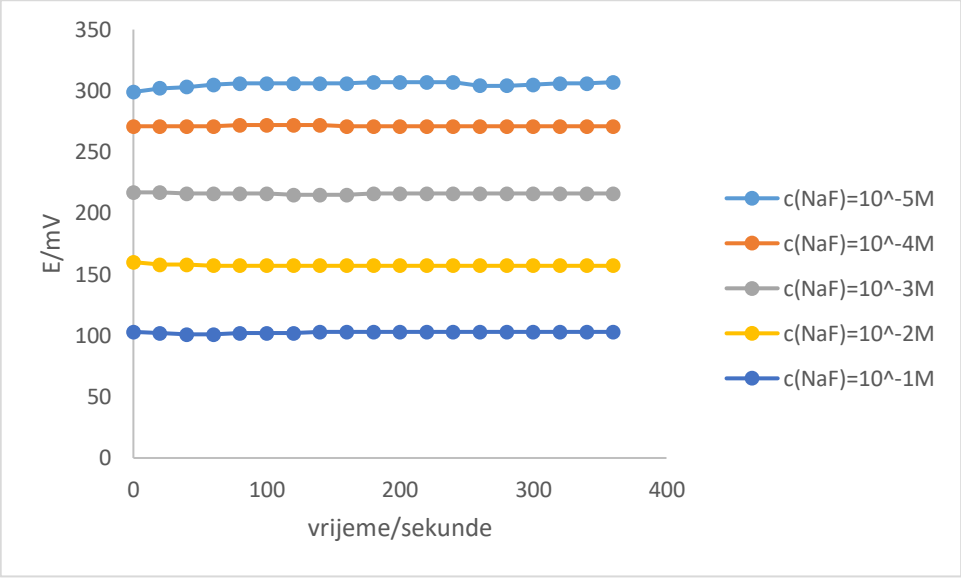
Tablica 4.2.8. Rezultati promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm.

(s nanočesticama GS18a) (mokri kontakt/ bez kondiciniranja elektrode)

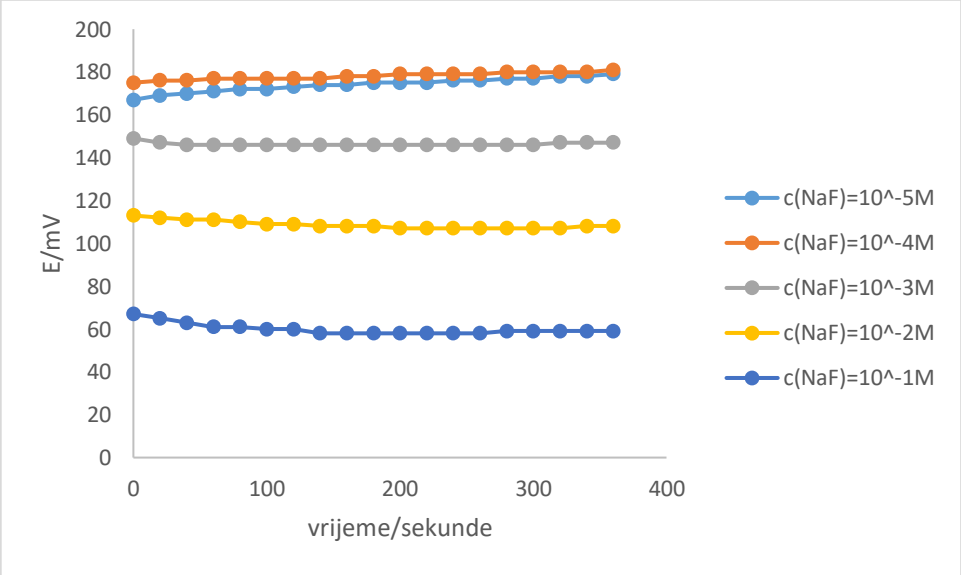
Radi jednostavnosti prikaza u tablici će se nalaziti podatci za mjerenja izvršena svako 20 sekundi.

LaF_3(Eu, 1%)	c(NaF)=10^{-5} M	c(NaF)=10^{-4} M	c(NaF)=10^{-3} M	c(NaF)=10^{-2} M	c(NaF)=10^{-1} M
t(s)	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV	E/mV
0	-150	-186	-240	-288	-353
20	-149	-189	-242	-295	-355
40	-149	-189	-243	-296	-356
60	-149	-189	-244	-298	-357
80	-148	-189	-244	-299	-358
100	-148	-189	-245	-300	-358
120	-148	-189	-245	-301	-358
140	-148	-190	-245	-302	-358
160	-148	-190	-245	-302	-359
180	-148	-190	-245	-302	-359
200	-148	-190	-245	-302	-359
220	-148	-190	-245	-302	-359
240	-148	-190	-245	-302	-359
260	-148	-190	-245	-302	-359
280	-148	-190	-245	-302	-359
300	-148	-190	-245	-302	-359
320	-148	-190	-245	-302	-359
340	-148	-190	-245	-302	-359
360	-148	-190	-245	-302	-359

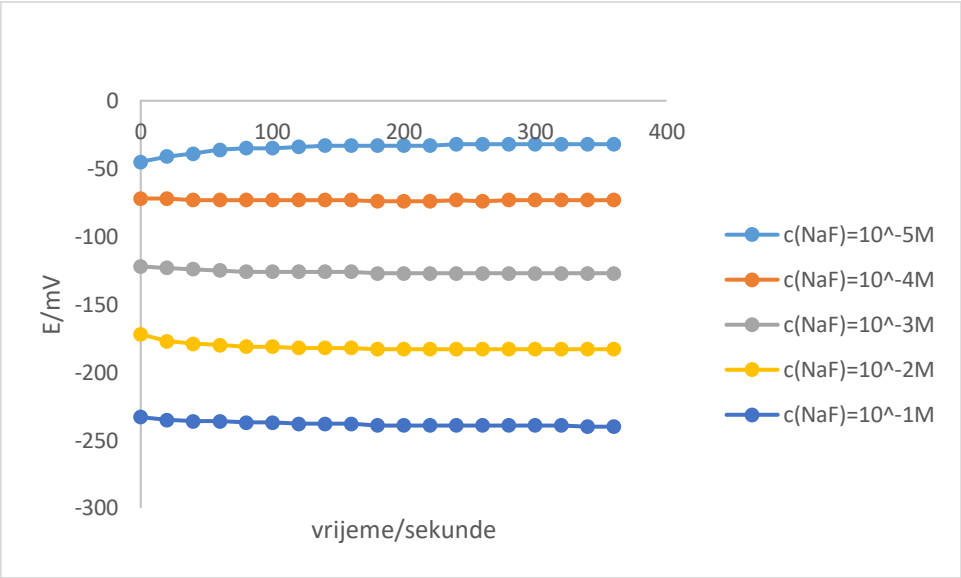
Grafovi prikazuju rezultate promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm.



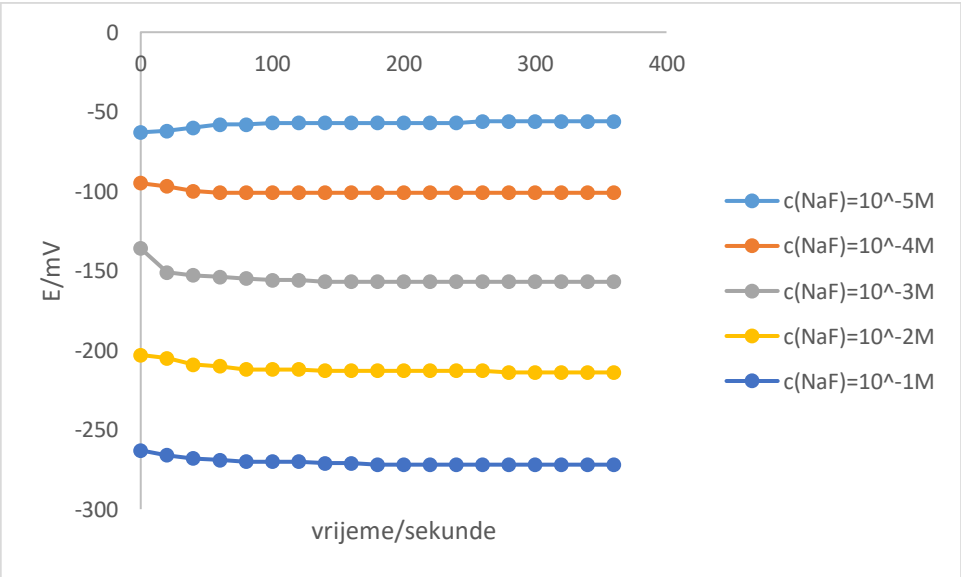
Slika 4.2.1. promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (suhi kontakt/ bez kondiciniranja elektrode)



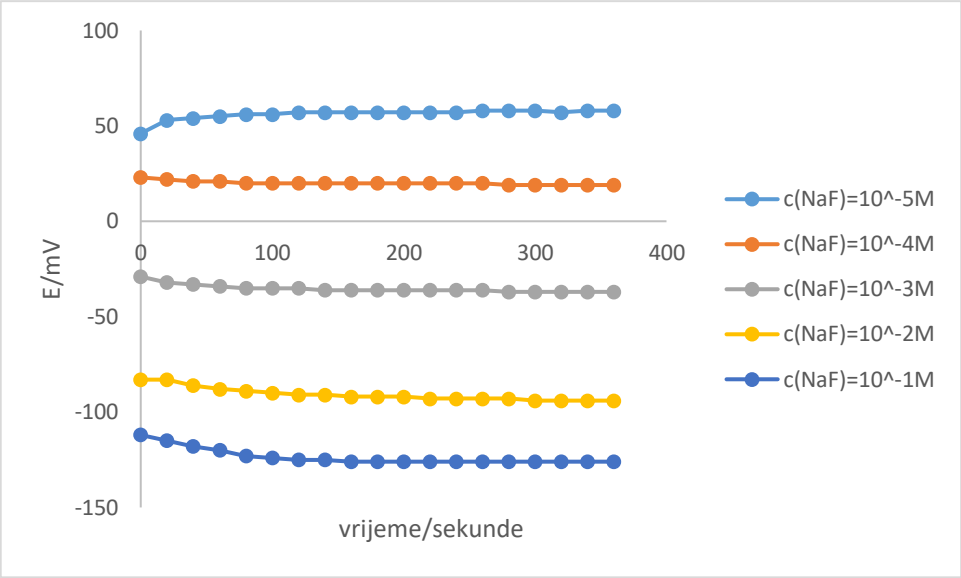
Slika 4.2.2. promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (suhi kontakt/ sa kondiciniranjem elektrode)



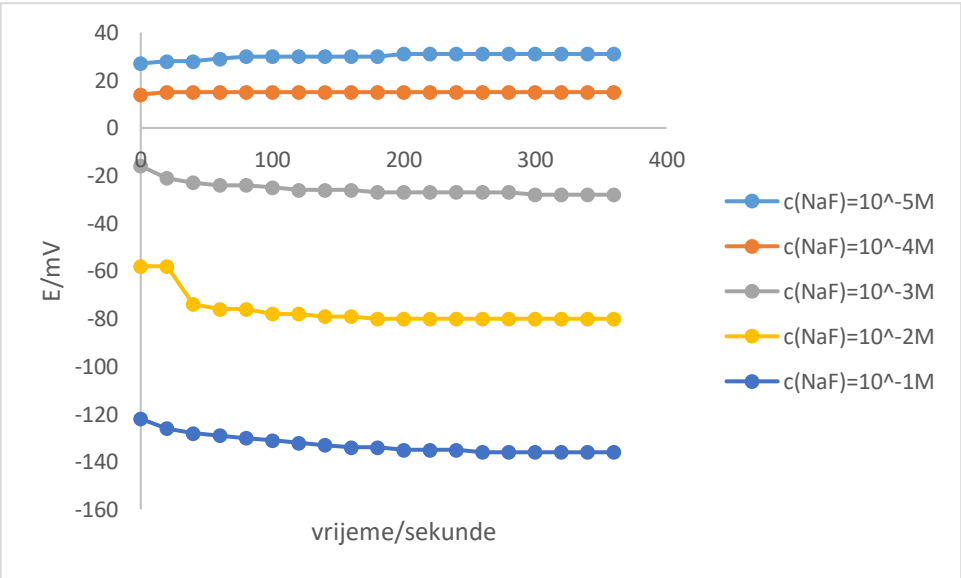
Slika 4.2.3. promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (mokri kontakt/ sa kondiciniranjem elektrode)



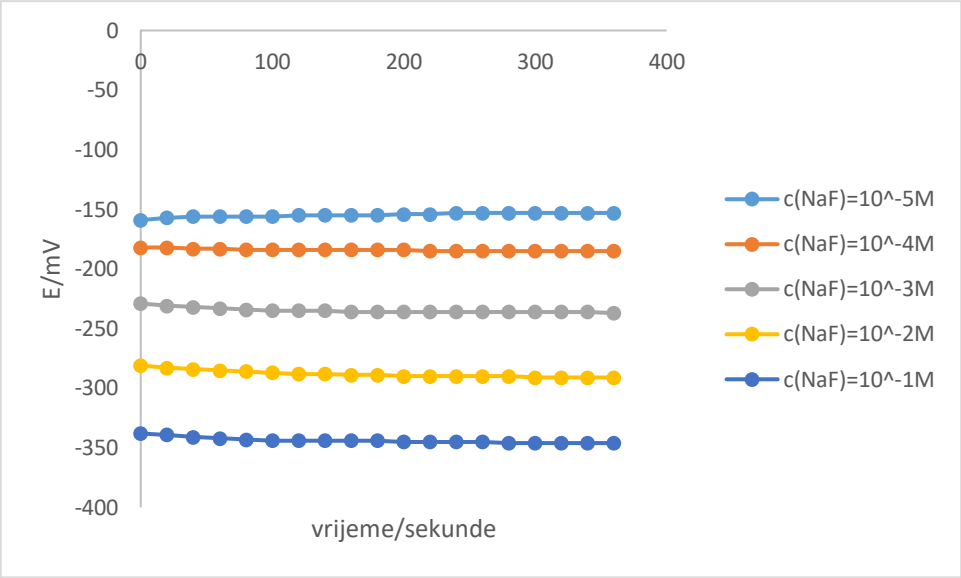
Slika 4.2.4. promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (mokri kontakt/ bez kondiciniranja)



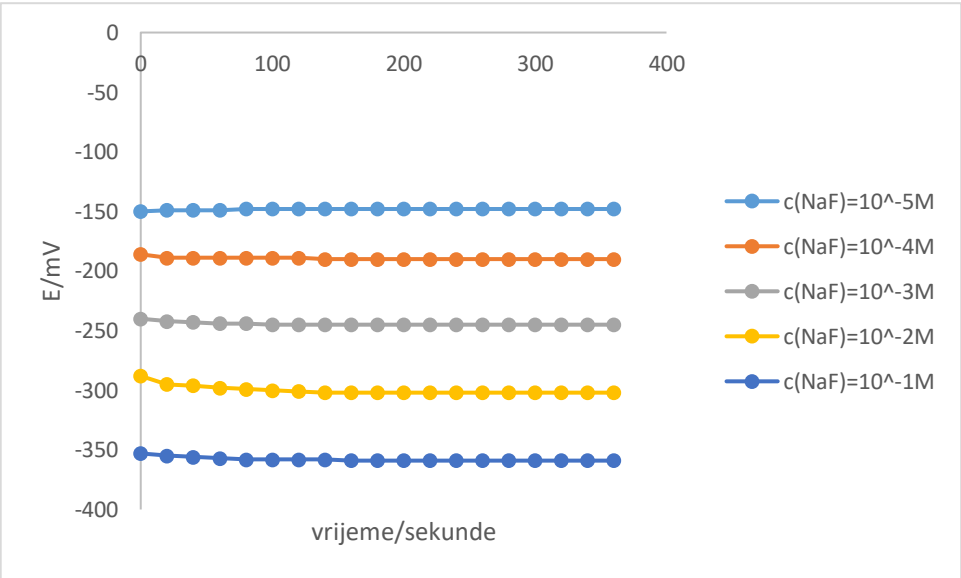
Slika 4.2.5. promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (s nanočesticama- suhi kontakt/ bez kondiciniranja elektrode)



Slika 4.2.6. promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (s nanočesticama- suhi kontakt/ sa kondiciniranjem elektrode)



Slika 4.2.7. promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (s nanočesticama- mokri kontakt/ sa kondiciniranjem elektrode)



Slika 4.2.8. promjene potencijala s vremenom za navedenu membranu La$F_3(Eu, 1\%)$, veličine 8x5 mm. (s nanočesticama- mokri kontakt/ bez kondiciniranja)

4 RASPRAVA

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 LaF_3 membranom s 1% udjela Eu, debljine 8x5 mm. Ispitivanja ion-selektivne elektrode su se izvodila sa nanočesticama i bez nanočestica pri pH 4.7, te pri različitim uvjetima (s kondicioniranjem i bez njega) . Zadatak je bio praćenje promjene potencijala FISE u ovisnosti o vremenu pri različitim koncentracijama fluoridnih iona.

Ispitivanjem navedene membrane vidljivo je da pokazuje linearnu promjenu potencijala u području koncentracija od 10^{-1} do 10^{-5} mol L^{-1}. Promjena potencijala za membranu LaF_3(Eu 1%), veličine 8x5 mm koja nije bila kondicionirana je od 45,4 mV, odnosno 47,5 mV, kad je unutarnji elektrolitni kontakt promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je 59,5 mV, odnosno 50,8 mV, kada je elektroda bila kondicionirana preko noći u 10^{-3} mol L^{-1} fluorida. Potencijal elektrode kada su na površinu membrane nanesene nanočestice Fe_2O_3, je 41 mV. Kad je elektroda bila s unutarnjim elektrolitnim kontaktom i s nanočesticama Fe_2O_3 , potencijal nakon drugog dana kondicioniranja iznosio je 45,8 mV. Iz zabilježenog vidljivo je da membrana pokazuju promjenu potencijala po koncentracijskoj dekadi znatno nižu od teoretske vrijednosti (59 mV) koja vrijedi za jednovalentne ione. Međutim, fluorid s željezovim ionima reagira prema slijedećoj reakciji:

$$Fe^{3+} + n\,F^- \rightleftharpoons FeF_n^{(3-n)+} \qquad (5)$$

što upućuje na moguće nastajanje FeF^{+2} ili FeF^{2+} kompleksa. Za dvovalentne ione promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi 29 mV što je u skladu s promjenama dobivenim u ovom radu, pa zapravo možemo kazati da dolazi do izmjene iona iz nanočestica i otopine.

Ispitivanjem ovisnosti potencijala o vremenu zabilježeno je da elektroda s membranom LaF_3(Eu 1%) brzo uspostavlja stabilan potencijal u prvih šest minuta. Uz unutarnji elektrolitni kontaktom i uz kondicioniranje elektrode , te uz korištenje nanočestica gledamo kada će se uspostaviti stabilan potencijal. Međutim primjećuje se da se stabilan potencijal uglavnom uspostavlja kod nižih koncentracija do vremena od 3 minute, a kod većih koncentracija će se uspostaviti uglavnom iza vremena od 3 minute.

Literaturno je potvrđeno da vrijeme odziva ovisi o koncentraciji fluoridnih iona, a promjena potencijala dana je Mullerovim izrazom[3]:

$$Et - E_1 = t / (a + bt) \qquad (6)$$

gdje je Et 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.

Iako je FISE s membranom od LaF_3 (Eu) jedna od najstarijih ion selektivnih elektroda različiti autori su nastojali pripraviti i FISE s drugačijim membranama. Temeljenu na CaF_2 uz različite udjele i drugih spojeva najčešće sulfidi srebra ili bakra[17]. Kod takvih elektroda linearno područje je od koncentracija 10^{-1} do 10^{-5} mol L^{-1} s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi od 26 ± 2 mV. . Nadalje, fluoridi se mogu ukloniti nizom procesa, uključujući apsorpciju, biosorpciju i ionsku izmjenu[22–24], membranskim procesima kao što su reverzna osmoza[25], nano – filtraciju[26], ili elektrodijalizu[26]. 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 $[SiF_6]^{2-}$ i $[SiF_4]$, 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 aluminijevih iona, samo manji udio slobodnih fluoridnih iona vezan je u komplekse s aluminijem[27].

Općenito razmatrajući 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 zubi[19]. Maksimalno dopuštene vrijednosti fluorida npr. u vodi za piće prema važećim normama u Republici Hrvatskoj je 1,5 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) [20]4 mg L^{-1}. 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 razini[17]. 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 organa[21]. 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 standardima. 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 glinici[27].

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 Ross[7]. 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.

Uslijed gore navedenih činjenica u ovom završnom radu ispitana je LaF_3 membranom s 1% udjela Eu, debljine 8x5 mm. Dobiveni rezultati bi nam mogli dati uvid u to gdje bi se sve mogla upotrijebiti ova elektroda.

5 ZAKLJUČAK

1. Kod testiranja odziva elektrode metodom razrjeđenja pri pH 4,7 elektroda linearno slijedi promjenu koncentracije fluoridnih iona, $c(F^-) = 1 \times 10^{-1}$ do $1,6 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} uz dekadske promjene potencijala od 49 mV za LaF_3 (Eu 1%) 8x5mm, 58 mV za LaF_3 (Eu 1%) 8x5mm, 49 mV za LaF_3 (Eu 1%) 8x5mm s elektrolitnim kontaktom, 58 mV za LaF_3 (Eu 1%) 8x5mm uz kondicioniranje. Za membranu s nanočesticama Fe_2O_3 s unutarnjim čvrstim kontaktom promjena potencijala je 50,5 mV, nakon kondicioniranja od jednog dana iznosi 41 mV, a nakon drugog dana kondicioniranja iznosi 45,8 mV. Koeficijent linearne regresije bio je veći od 0,9.
2. Ispitivanjem promjene potencijala u ovisnosti o vremenu utvrđeno je da elektroda unutar pet minuta uspostavlja stabilan potencijal.
3. Promjena potencijala po koncentracijskoj dekadi je za sve ispitivane membrane niža od teoretske vrijednosti (59 mV), osim uz kondicioniranje, za jednovalentne ione, ali je u skladu za dvovalentne ione (29 mV).

6 LITERATURA

1. *N.Đonlagić*, Elektroanalitièke metode, Tuzla (2004) https://www.scribd.com/doc/188301787/Seminarski-Rad-Potenciometrija Pristupljeno: 18.9.2019.
2. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html Pristupljeno: 19.9.2019.
3. *W. Moritz and L. Miller*, Mechanistic study of fluoride ion sensor, Analyst, **116** (1991).589-594.
4. *J. Ružička and E. H. Hansen*, Flow injection analysis: Part VII. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate, Anal Chim. Acta, **88** (1977). 1-16.
5. Instruction Manual for Fluoride Electrodes, Orion Research, (2005). Pristupljeno: 19.9.2019.
6. *E. Pungor and E. Hollos- Rokosingi*,Preparation and properties of a new solid state borate ion selective electrode and its application Acta, Chim., Acad. Hung., **27** (1961) 63.-67.
7. *M.S. Frant and J.W. Ross*, Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, Science **154** (1966), 1553-1555.
8. *J.J. Lingane*,Preparation of Standard Chromous Sulfate or Chromous Chloride Solutions of Determinate Concentracion Anal. Chem. **40** (1968) 935-937.
9. *J.Koryta*, Membrane Electrodes, Anal. Chem. Acta. **61**, (1972) 329-332.
10. https://www.periodni.com/hr/konstante_produkta_topljivosti.html, Pristupljeno: 16.9.2019.
11. *J.Koryta*, Exchange kinetics at potassium – selective liquid membrane electrodes Anal. Chem. Acta, **233** (1990)1-5.
12. *H.M. Stahr, P.F. Ross and W. Hyde*,Selective Fluoride Electrode Mechanism Studies Microchem. J., **25** (1980) 232-236.
13. *J. Martens, P. Van den Winkel and D.L Massart*, Effect of polishing the fluoride – selective electrode on the response time and sensitivity in flow systems, Anal. Chem., **48** (1976) 272-275.
14. *M.S Grant and J.W. Ross Jr.*, Serum fluoride analysis with the fluoride electrode, Anal. Chem., **40** (1968) 1169-1175.
15. *M. Ghosh, M.R. Dhaneshwar, R.G. Dhaneswar and B. Ghosh*, Analyticl Control of Drug – Type Substances with Membrane Electrodes, Analyst, **103** (1978) 768-773.

16. *T. Poursaberi[1], MR Ganjali , M. Hassanisadi,* A novel fluoride-selective electrode based on metalloporphyrin grafted-grapheneoxide, Talanta **101** (2012) 128-34.
17. *G.Somer, Ş.Kalaycı, I. Başak,* Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application, Talanta **80** (2010) 1129-1132.
18. (*M. R. Ganjali, P. Matloobi, M. Ghorbani, P. Norouzi, and M. S.-Niasari*, La(III) Selective Membrane Sensor Based on a New N-N Schiff's Base, B. Korean. Chem. Soc. **26** (2005) 38-42.
19. *J.V. Kumar and M.E. Moss,* Fluorides in dental public health programs, Dent. Clin. North. Am., **52** (2008) 387-401.
20. WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 1, Recommendations, 3rd ed., Geneva, 2004.
21. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, NN. **47**, (2008).
22. *X. Wu, Y. Zhang, X. Dou, M. Yang*, Fluoride removal performance of a novel Fe–Al–Ce trimetal oxide adsorbent, Chemosphere., **69** (2007). 1758-1764.
23. *S. Ayoob, A. K. Gupta*, Sorptive response profile of an adsorbent in the defluoridation of drinking water, Chem. Eng. J. **133** (2007). 273-281.
24. *S.S. Tripathy, J. Bersillon, K. Gopal*, Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina, Sep. Purif. Technol. **50** (2006). 310-317.
25. *P. Sehn*, Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland, Desalination. **223** (2008) 73-84.
26. *M. Tahaikt, R. El Habbani, A. Ait Haddou, I. Achary, Z. Amor, M. Taky, A. Alamib, A.Boughriba, M. Hafsi, A.Elmidaoui*, Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis, Desalination. **212** (2007) 46-53.
27. *M. B. Rajković, I. D. Novaković*, Determination of fluoride content in drinking water and tea infusions using fluoride ion selective electrode. J. of Agric. Sci. **52** (2007) 155-168.