Ispitivanje odziva membrane satsaava FePO4:Ag2S:PTFE (1:1:2; 1:4:3,33) na fosfatne ione

Pirija, Lidija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:167:839003

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 ODZIVA MEMBRANA SASTAVA $FePO_4$:Ag_2S:PTFE (1:1:2 ; 1:4:3,33) NA FOSFATNE IONE

ZAVRŠNI RAD

LIDIJA PIRIJA

Matični broj: 410

Split, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA SASTAVA $FePO_4$:Ag_2S:PTFE (1:1:2 ; 1:4:3,33) NA FOSFATNE IONE

ZAVRŠNI RAD

LIDIJA PIRIJA

Matični broj: 410

Split, srpanj 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY

TESTING MEMBRANE SYSTEM RESPONSE $FePO_4$:Ag_2S:PTFE (1:1:2 ; 1:4:3,33) TO PHOSPHATE IONS

BACHELOR THESIS

LIDIJA PIRIJA

Index number: 410

Split, July 2020.

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: prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor:prof.dr.sc. Josipa Giljanović
Pomoć pri izradi: mag. Chem. Andrea Paut

ISPITIVANJE ODZIVA MEMBRANA SASTAVA $FePO_4$:Ag_2S:PTFE (1:1:2 ; 1:4:3,33) NA FOSFATNE IONE

Lidija Pirija, matični broj: 410

Sažetak: Izrađene su ion-selektivne membrane sljedećeg sastava:

- Membrana 1. $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2
- Membrana 2. $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 4 : 3,33

Metodom slijednog razrjeđivanja ispitivan je odziv fosfatnih iona u otopini di-natrijevog hidrogen fosfata. Zbog jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene potenciometrijska se metoda pokazala najučinkovitijom.

Ključne riječi: potenciometrija, fosfatni ioni, ion-selektivne membrane

Rad sadrži: 33 stranica, 21 slike, 8 tablica, 0 priloga i 14 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 29. srpnja 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

Scientific area: Natural sciences
Scientific field: Chemistry
Thesis subject: was aproved by Faculty of Chemisty and Technology, session no. 28.
Mentor: Josipa Giljanović, PhD, full prof.
Technical assistance: Andrea Paut, MChem

TESTING MEMBRANE SYSTEM RESPONSE $FePO_4$:Ag_2S:PTFE (1:1:2 ; 1:4:3,33) TO PHOSPHATE IONS

Lidija Pirija, index number: 410

Abstract: Ion-selective membranes with the following content have been made:

- Membrane 1. $FePO_4$: Ag2S : PTFE = 1 : 1 : 2
- Membrane 2. $FePO_4$: Ag2S : PTFE = 1 : 4 : 3,33

Phosphate ions response in the solution of disodium hydrogen phosphate was tested using serial dilution method. Potentiometric method proved to be the most efficient considering its simplicity, effectiveness and low price.

Keywords: potentiometric, phosphate ions, ion-selective membranes

Thesis contains: 33 pages, 21 figures, 8 tables, 0 supplements i 14 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ante Prkić, PhD, associate prof.- chair person
2. Vesna Sokol, PhD, associate prof.- member
3. Josipa Giljanović, PhD, full prof.- supervisor

Defence date: 29th July 2020.

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijsko- tehnološkoga fakulteta u Splitu pod direktnim nadzorom Andree Paut, mag.chem. i pod mentorstvom prof.dr.sc. Josipe Giljanović u lipnju 2020.godine.

Iskreno zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Josipi Giljanović na pomoći, strpljenju i stručnim savjetima tijekom izrade ovog završnog rada.

Zahvaljujem se i Andrei Paut, mag. chem. na potrebnoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnoga rada.

I na kraju, veliko hvala mojoj obitelji koja je uvijek vjerovala u mene, bila puna razumijevanja i pružala mi podršku tijekom dosadašnjeg školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOGA RADA

- Potenciometrijski ispitati odzive ion-selektivnih membrana izrađenih od željezovog (III) fosfata, srebrovog sulfida i teflona u otopini fosfatnih iona.
- Na osnovu izmjerenih potencijala konstruirati grafove odziva membrana.

SAŽETAK

Izrađene su ion-selektivne membrane sljedećeg sastava:

- Membrana 1. $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2
- Membrana 2. $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 4 : 3,33

Metodom slijednog razrjeđivanja ispitivan je odziv fosfatnih iona u otopini di-natrijevog hidrogen fosfata. Zbog jednostavnosti, praktičnosti i niske cijene potenciometrijska se metoda pokazala najučinkovitijom.

Ključne riječi: potenciometrija, fosfatni ioni, ion-selektivne membrane

SUMMARY

Ion-selective membranes with the following content have been made:

- Membrane 1. $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2
- Membrane 2. $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 4 : 3,33

Phosphate ions response in the solution of disodium hydrogen phosphate was tested using serial dilution method. Potentiometric method proved to be the most efficient considering its simplicity, effectiveness and low price.

Key words: potentiometric, phosphate ions, ion-selective membranes

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Potenciometrija 3

1.2. Referentna elektroda 4

1.2.1. Standardna vodikova elektroda 4

1.2.2. Kalomelova elektroda 5

1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid 6

1.3. Indikatorske elektrode 7

1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode 8

1.3.2. Selektivne (membranske) elektrode 11

1. 4. Fosfor 15

1.4.1. Fosforna kiselina 16

2. EKSPERIMENTALNI DIO 18

2.1. Pribor 19

2.2. Kemikalije 19

2.3. Priprava otopina 19

2.3.1. Otopina natrijevoga hidroksida 19

2.3.2. Otopina di-natrijevog hidrogen fosfata 19

2.4. Postupak rada 20

2.5 Rezultati 21

3. RASPRAVA 29

4. ZAKLJUČAK 31

LITERATURA 31

UVOD

Analitička kemija grana je kemije koja uključuje odjeljivanje, dokazivanje i određivanje analita u uzorku. Tijekom povijesti razvile su se mnogobrojne analitičke metode kako bi se dobili što brži i vjerodostojniji rezultati analize. Te metode mogu se podijeliti na: spektrofotometrijske metode, elektroanalitičke metode, volumetriju i gravimetriju. Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala referentne i indikatorske elektrode. Potenciometrija ima mnogo prednosti, među kojima su jednostavnost korištenja i vrlo mali financijski izdatci za izvedbu. Među nedostatcima ističu se visoka detekcijska granica i mala selektivnost.

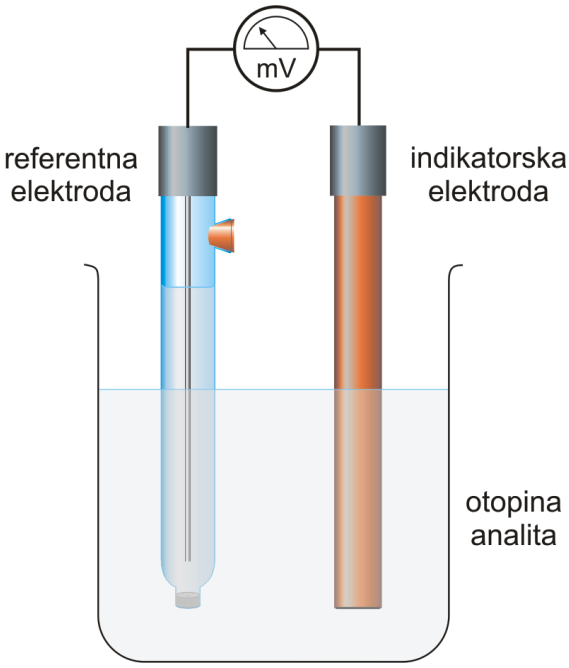
Ovaj je rad podijeljen u dva glavna dijela, a to su opći i eksperimentalni dio. Opći dio donosi teorijsku podlogu na kojoj se temelji eksperiment. Osim potenciometrije u njemu se nalazi i detaljna podjela elektroda na referentne i indikatorske te poglavlje o fosforu i fosfornoj kiselini.

U ovom radu referentna elektroda je dvospojna elektroda srebro/srebrov klorid, dok je indikatorska elektroda ion-selektivna elektroda. Indikatorska je elektroda jednostavna za rukovanje, relativno je jeftina, ima široko mjerno područje i osjetljivost te je pogodna za kontinuirano praćenje kemijskih vrsta; u ovom slučaju za praćenje odziva na fosfatne iona.

1. OPĆI DIO

1.1. Potenciometrija

Potenciometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala referentne i indikatorske elektrode koje su uronjene u elektrokemijsku ćeliju s elektrolitom uz ravnotežne uvjete, tzv. elektrokemijski članak. Kako bi se spriječilo njihovo miješanje, elektrode su uglavnom uronjene u različite otopine, a elektricitet se iz jedne otopine u drugu provodi elektrolitskim mostom (*Slika 1.*). Tijekom mjerenja potencijal referentne elektrode se ne mijenja jer ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji, dok za indikatorsku elektrodu to ne vrijedi. Potenciometar i voltmetar s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH-metar, uređaji su koji se koriste za mjerenje razlike potencijala. Kako se eksperimentalno ne mogu odrediti apsolutne vrijednosti pojedinačnih potencijala polučlanaka, određuju se naponi članaka. Pri mjerenju napona članka ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. Signal pobude je kemijska reakcija, a signal odziva električna veličina, odnosno razlika potencijala između elektroda. Potenciometrija omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te koncentracija i koeficijenata aktiviteta velikog broja molekulskih vrsta u otopinama, uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne. [1,2]



Slika 1. Prikaz elektrokemijskoga članka [2]

1.2. Referentna elektroda

Referentna je elektroda ona koja ima točno poznat elektrodni potencijal, a služi kao standard prema kojemu se mjeri potencijal druge elektrode ili prema kojem se regulira vanjski napon koji se dovede na radnu elektrodu. Struja elektrolize ne provodi se kroz referentnu elektrodu. Postignutim dogovorom pri potenciometrijskim mjerenjima, referentna elektroda je uvijek anoda. Idealna referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe, mora imati poznat i stalan potencijal koji ne ovisi o sastavu otopine te se pri prolazu malih struja potencijal ne smije mijenjati. Konstitucija referentne elektrode mora biti takva da je njezin sastav stalan i da je reakcija stabilna tijekom vremena.[1,3]

Univerzalna referentna elektroda prema kojoj se iskazuje potencijal ostalih elektroda standardna je vodikova elektroda koja ponekad može biti opasna pa se često zamjenjuje mnogo pogodnijim, sekundarnim referentnim elektrodama, poput kalomelove i srebro/srebrov klorid elektrode. Potencijali sekundarnih elektroda su pomno određeni kako bi se mogli prevesti u potencijal standardne vodikove elektrode. [4]

1.2.1. Standardna vodikova elektroda

Standardnu vodikovu elektrodu čini pločica spužvaste platine koja je uronjena u otopinu vodikovih iona jediničnog aktiviteta kroz koju se propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa (*Slika 2.*). Prema definiciji elektrodni je potencijal redukcijski potencijal, a dogovorom je postignuto da on za standardnu vodikovu elektrodu iznosi 0,000 V pri svakoj temperaturi. [2,4]

Standardna vodikova elektroda:

$$\mathrm{Pt|H_2}(a = 1)\mathrm{|H^+}(a = 1)$$

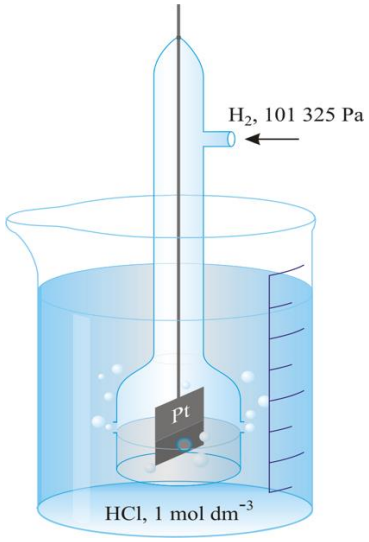
Reakcija na elektrodi u polučlanku je:

$$2\mathrm{H^+(aq)} + 2\mathrm{e^-} \rightleftarrows \mathrm{H_2(g)}$$

Potencijal se može prikazati:

$$E_{ind} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2(g)}}{a^2_{H^+}}$$

$$E_{ind} = E^o - \frac{0{,}0592}{2} \ln \frac{a_{H_2(g)}}{a^2_{H^+}}$$



Slika 2. Prikaz standardne vodikove elektrode [2]

1.2.2. Kalomelova elektroda

Kalomelova se elektroda često upotrebljava kao referentna elektroda u laboratoriju zbog jednostavnije izrade i održavanja te točno poznatog potencijala. U unutrašnjoj cijevi nalazi se kruta pasta nastala miješanjem kalomela (živin (I) klorid, Hg_2Cl_2), elementarne žive i zasićene otopine kalijevoga klorida u koju je uronjena platinska žica. Pasta je spojena sa zasićenom otopinom kalijevoga klorida u vanjskoj cijevi pomoću malog otvora na dnu. Preko sinter pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve ostvaruje se veza s otopinom analita (*Slika 3.*). Nedostatak je ove elektrode visoki temperaturni koeficijent promjene potencijala, na kojega se mora računati ako tijekom mjerenja dolazi do većih temperaturnih promjena. [1,3,5]

Kalomelova je elektroda:

$$\mathrm{Hg|Hg_2Cl_2(zas.), KCl(x)}$$

u kojoj je x koncentracija kalijevoga klorida u otopini.

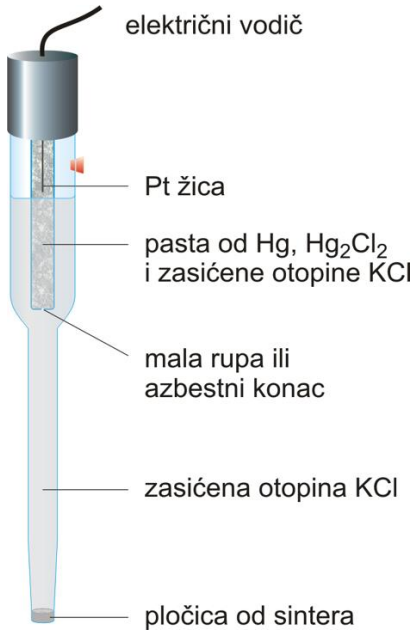
Reakcija na elektrodi u polučlanku je:

$$\mathrm{Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg(l) + 2Cl^-}$$

Potencijal se može prikazati:

$$E_{\mathrm{ind}} = E^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a^2_{\mathrm{Hg(l)}} \cdot a^2_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{Hg_2Cl_2}}}$$

$$E_{\mathrm{ind}} = E^o - \frac{0{,}0592}{2} \ln a^2_{\ \mathrm{Cl^-}}$$



Slika 3. Prikaz zasićene Kalomelove elektrode [2]

1.2.3. Elektroda srebro/srebrov klorid

Zbog jednostavnosti, stabilnosti, niske cijene i neotrovnosti, elektroda srebro/srebrov klorid jedna je od najčešće korištenih referentnih elektroda. Nju čini srebrna žica presvučena tankim slojem srebrovog klorida koja je uronjena u otopinu kalijevoga klorida poznate koncentracije, a ta je otopina zasićena sa srebrovim kloridom (*Slika 4.*).

Uglavnom se koristi srebro/srebrov klorid elektroda, kojoj je elektrodni potencijal veći za 0,197 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Srebro/srebrov klorid elektroda referentna je elektroda koja se najčešće koristi u ne vodenim otopinama. [1,3,5]

Elektroda srebro/srebrov klorid

$$\mathrm{Ag|AgCl(zas.), KCl(zas.)}$$

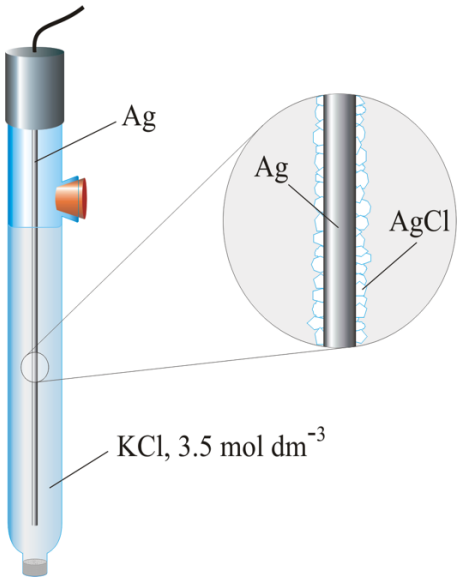
Reakcija na elektrodi u polučlanku je:

$$\mathrm{AgCl(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^-}$$

Potencijal se može prikazati:

$$E_{ind} = E^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag(s)} \cdot a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$$

$$E = E^o - 0{,}0592 \ln a_{Cl^-}$$



Slika 4. Prikaz elektrode srebro/srebrov klorid [2]

1.3. Indikatorske elektrode

Indikatorska elektroda je elektroda koja razvija potencijal koji ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Na promjenu koncentracije iona analita idealna indikatorska elektroda daje brz i reproducibilan odziv. Indikatorske

elektrode razlikuju se prema načinu nastajanja razlike potencijala, koji je posljedica elektrokemijske reakcije na dodirnoj površini elektroda - otopina. [2]

Potpuno selektivna indikatorska elektroda ne postoji, ali tržište nudi nekoliko vrlo selektivnih elektroda. Indikatorske elektrode dijele se na metalne (kovinske) elektrode i selektivne (membranske) elektrode. [4]

1.3.1. Metalne (kovinske) elektrode

Kod metalnih (kovinskih) elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda- otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Metalnu površinu elektrode potrebno je prije upotrebe očistiti kratkotrajnim uranjanjem u dušičnu kiselinu, a zatim temeljito isprati destiliranom vodom. [1]

Metalne (kovinske) elektrode dijele se na:

1. elektrode I. reda,
2. elektrode II. reda,
3. elektrode III. reda,
4. inertne metalne elektrode za redoks sustav.

1.3.1.1. Elektrode I. reda

Elektrode I. reda predstavljaju metali koji brzo uspostavljaju dinamičku ravnotežu sa svojim ionima u otopini, a to su: bizmut, bakar, kadmij, kositar, olovo, srebro, talij i živa.

U elektrode I. reda također spada i cink koji se otapa u kiselim otopinama.

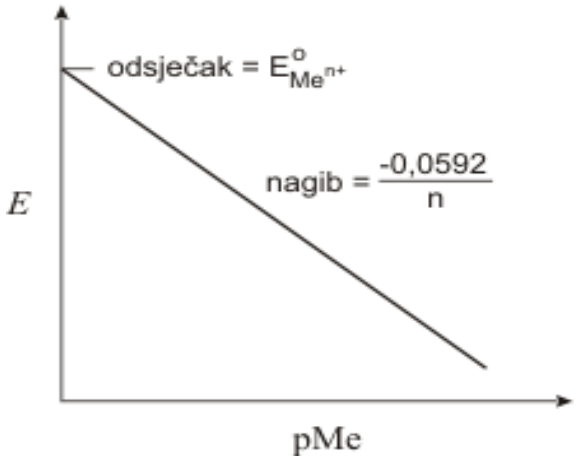
Ravnoteža između metala M i njegovih kationa M^{n+} je:

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

Potencijal elektrode prema Nernstovoj jednadžbi (*Slika 5.*):

$$E_{\text{ind}} = E^o_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{a_M}{a_{M^{n+}}}$$

Potencijal elektrode pozitivniji je što je koncentracija metalnih iona u otopini veća.[3-6]



Slika 5. Prikaz ovisnosti koncentracije metalnih iona o potencijalu elektrode I. reda [2]

1.3.1.2. Elektrode II. reda

Osim što služe za određivanje kationa, elektrode II. reda mogu se upotrijebiti za određivanje aniona koji s kationima metala stvaraju teško topljive taloge.

Primjer elektrode II. reda je srebro/srebrov klorid elektroda. Kod ove elektrode srebro je prekriveno teško topljivim srebrovim kloridom i uronjen je u otopinu koja sadrži kloridne ione. [3-6]

Reakcija na elektrodi je:

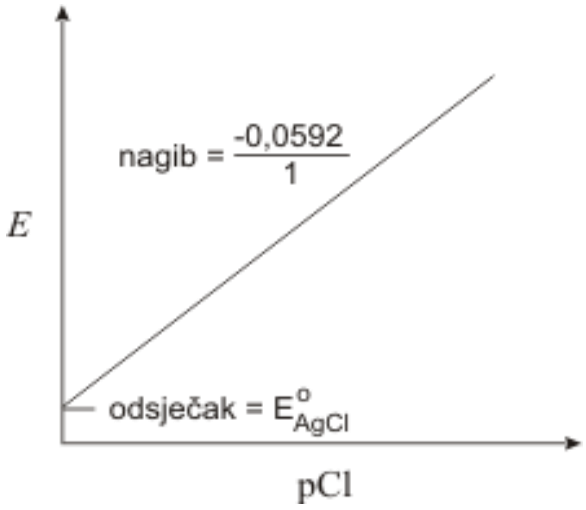
$$\mathrm{AgCl(s) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + Cl^-}$$

pri čemu je $E^{\circ}_{\mathrm{AgCl}} = 0.222$ V. Aktivitet $\mathrm{Ag^+}$ (a_{Ag^+}) jednak je:

$$a_{\mathrm{Ag^+}} = \frac{K^{\mathrm{o}}_{\mathrm{sp}}}{a_{\mathrm{Cl^-}}}$$

Potencijal elektrode prema Nernstovoj jednadžbi je (*Slika 6.*):

$$E_{\mathrm{ind}} = E^{0}_{\mathrm{AgCl/Ag(s)}} - 0{,}0592 \log[\mathrm{Cl^-}] = 0{,}222 + 0{,}0592 \cdot \mathrm{pCl}$$



Slika 6. Prikaz ovisnosti koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode II.reda [2]

1.3.1.3. Elektrode III. reda

Elektrode III. reda vrlo su trome i nestabilne metalne elektrode zbog niza ravnoteža koje se moraju uspostaviti kako bi se dobio što stabilniji potencijal. Potencijal je funkcija koncentracije nekog drugog kationa, a ne kationa metala od kojeg je elektroda.

Kao elektroda III. reda može poslužiti živina elektroda. Ona služi za mjerenje aktiviteta kalcijevih, cinkovih, niklovih i bakrovih iona koji s etilendiamintetraoctenom kiselinom (EDTA) tvore stabilne komplekse. [3-6]

1.3.1.4. Inertne metalne elektrode za redoks-sustav

Inertne metalne elektrode su elektrode u kojima sam metal ne sudjeluje u redoks-reakciji, već služi kao nosač elektrona drugog redoks-sustava. Najčešći su metali platina, zlato i paladij. Ove se elektrode koriste kod redoks-potenciometrijske titracije.

U ovu skupinu elektroda spadaju vodikova i kinhidronska elektroda. [1]

1.3.2. Selektivne (membranske) elektrode

Selektivne elektrode membranske su elektrode koje imaju veliku primjenu u potenciometriji, a izvedbom i načinom djelovanja se bitno razlikuju od metalnih (kovinskih) elektroda.[4] Njihova razlika potencijala na dodirnoj površini rezultat je zamjene iona u otopini i iona u površinskom dijelu materijala membrane.[8] Iako je način uspostavljanja potencijala kod metalnih (kovinskih) elektroda i selektivnih (membranskih) elektroda različit, on se prikazuje istom relacijom kao i redoks-sustav.[1] Razlika potencijala na membrani koja uspostavlja dinamičku ravnotežu može se prikazati tim izrazom, pod uvjetom da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane.[3]

$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{a_j}{a_{ir}}$$

a_j je aktivitet iona na jednoj strani, a a_{ir} aktivitet iona na drugoj strani.

Ako je a_{ir} konstantan, E_m se izražava formulom:

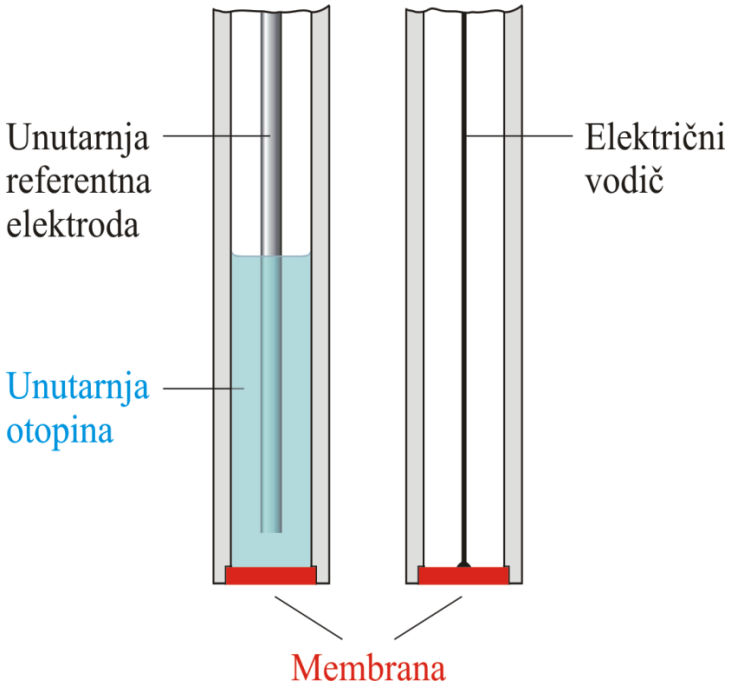
$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

Selektivne (membranske) elektrode dijele se na:

1. elektrode s kristalnom membranom,
2. elektrode s nekristalnom membranom,
3. specijalne ion-selektivne elektrode,
4. elektrode sa metalnim kontaktom.

1.3.2.1. Elektrode s kristalnom membranom

Elektrode s kristalnom membranom sadrže teško topljivu sol metala kao aktivnu komponentu, a njihova selektivnost ovisi o konstanti produkta topljivosti te soli (*Slika 7.*). Potencijal elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i čvrstoj fazi membrane. Kristalna membrana ovih elektroda može biti homogena i heterogena.[9]



Slika 7. Prikaz elektrode s kristalnom membranom [2]

- HOMOGENE MEMBRANE

Homogene membrane sadrže kristalnu tvar jednog spoja ili homogene smjese spojeva (npr. Ag_2S, AgI/Ag_2S), a najčešće se izrađuju membrane od smjese dviju kristalnih tvari, pri čemu je samo jedna elektrokemijski aktivna. Površina elektrode selektivna je i na druge molekulske vrste ako s ionima membrane tvore teško topljive soli, odnosno stabilne topljive komplekse. Na primjer, membrana izgrađena od srebrovog sulfida selektivna je za Ag^+, Cl, I^- i Hg_2^{2+} ione koji tvore slabo topljive sulfide. Izravno se preko metalnog vodiča s unutarnjom stranom membrane ostvaruje električni kontakt u vodljivim membranama. Homogene membrane izrađuju se kao pločice monokristala ili polikristalne prešane pločice debljine oko 3 mm.[6]

- HETEROGENE MEMBRANE

Heterogene membrane pripravljaju se prešanjem aktivne tvari koja je dispergirana u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu. To su najčešće silikonska guma ili polimerni materijali na bazi poli (vinil-klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana). Nakon stvrdnjavanja membrane lijepe se na otvor staklenog ili plastičnog nosača. Preko unutrašnje elektrolitne otopine i unutrašnje referentne elektrode ostvaruje se električni

kontakt. Heterogene elektrode koriste se za određivanje Ag^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^- i S^{2-} iona. Prije upotrebe elektrode se moraju kondicionirati u otopini iona za koji su selektivne.[6]

1.3.2.2. Elektrode s nekristalnom membranom

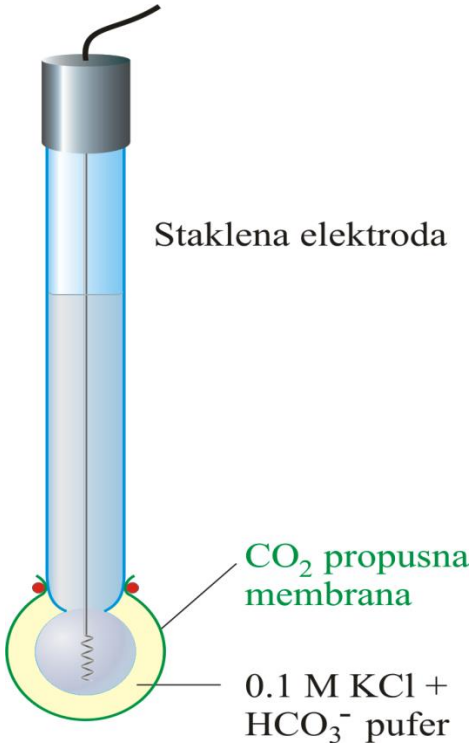
Elektrode s nekristalnom membranom sadrže ionske ili nenabijene čestice.[9] Navedene elektrode imaju aktivne komponente membrane kojoj inaktivni nosač može biti porozan (npr. mikroporozni filtar) ili neporozan (npr. staklo, PVC).

1.3.2.3. Specijalne ion-selektivne elektrode

Specijalne ion-selektivne elektrode su one koje sadrže dvije membrane odvojene tankim slojem elektrolitske otopine, a dijele se na elektrode za plinove i enzimske elektrode (biosenzore).[4]

- ELEKTRODE ZA PLINOVE

Elektrode za plinove su elektrode koje se koriste za mjerenje parcijalnih tlakova NH_3, CO_2, SO_2, NO_2, HF, H_2S i HCN, a rad im se temelji na reakciji plinova s vodom.[1] Elektrode sadrže membranu propusnu za plinove i membranu selektivnu za ione, a između njih nalazi se tanki sloj elektrolitske otopine (*Slika 8.*). Interakcijom s određenim plinom u otopini nastaju ioni koji utječu na potencijal elektrode, a on je proporcionalan parcijalnom tlaku izmjerenoga plina u uzorku.[4]



Slika 8. Prikaz elektrode za plinove [2]

- ENZIMSKE ELEKTRODE (BIOSENZORI)

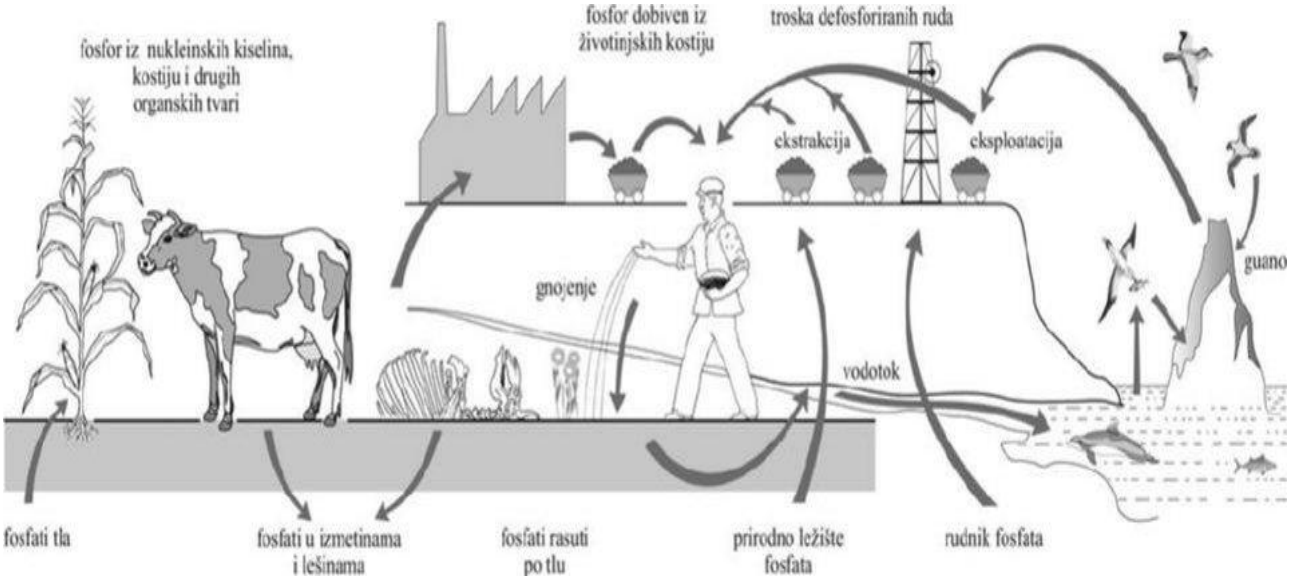
Enzimske elektrode su biosenzori čiji je osjetilni dio izrađen od enzima, antitijela, stanica, tkiva ili nekog mikroorganizma.[4] Biosenzorima je prostor između osjetljive površine selektivne elektrode i dijafragme ispunjen materijalom u kojemu je imobiliziran enzim, koji svojim katalitičkim djelovanjem na određenu molekulsku vrstu, koja difundira u taj prostor, daje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. Enzimska elektroda koja se prva koristila u potenciometriji je elektroda za mjerenje koncentracije uree.[1]

1.3.2.4. Elektrode s metalnim kontaktom

Elektrode s metalnim kontaktom ostvaruju električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane preko elektronskog ili miješanog vodiča, koji zamjenjuje unutarnju referentnu elektrodu. Prednost ovih elektroda očituje se u povećanoj mehaničkoj stabilnosti koja produžava trajnost senzora, ali komplicira samu izvedbu. Elektrode s metalnim kontaktom dijele se na: senzore s krutim kristalnim membranama, senzore kod kojih je elektronski vodič presvučen membranskim koktelom i elektrode od ugljikove paste.[10]

1. 4. Fosfor

Fosfor je nemetal kojeg je otkrio njemački alkemičar Hennig Bran 1669. godine. U prirodi je znatno rasprostranjen, ali nigdje ne dolazi u elementarnom stanju već kao fosforit i razne vrste apatita. Spojevi fosfora sastavni su dijelovi biljne i životinjske materije. Odrasla osoba ima 0.7 kg fosfora, od čega je 85-90% prisutno u kostima i zubima, a ostatak u DNA, RNA, ATP i fosfolipidima (*Slika 9.*).[11]

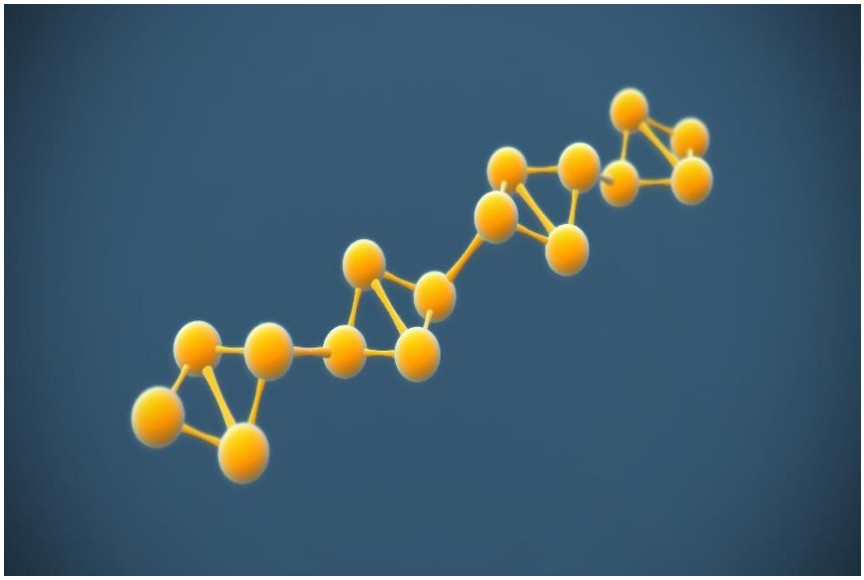


Slika 9. Prikaz kruženja fosfora u prirodi [12]

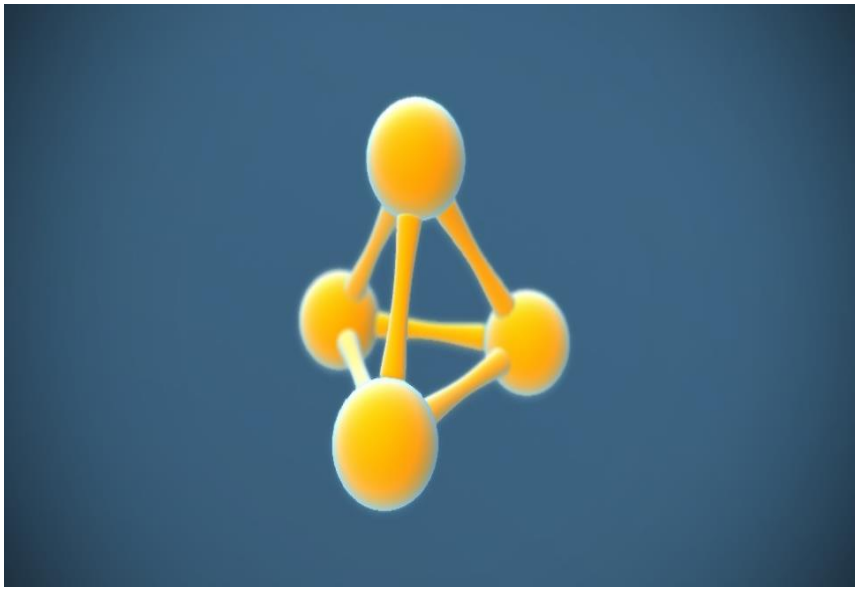
Elementarni fosfor dobiva se žarenjem kalcijeva fosfata sa silicijevim (IV) oksidom u električnim pećima pri temperaturi 1573 K:

$$2Ca_3(PO_4)_2(s) + 6SiO_2(s) + 10C(s) \rightleftarrows 6CaSiO_3(l) + 10CO(g) + P_4(g)$$

Dobiveni fosfor lijeva se u kalupe u kojima skrućivanjem nastaje nestabilna modifikacija, bijeli fosfor, koji se zbog velike reaktivnosti mora čuvati pod vodom (*Slika 10.*). Daljnjim zagrijavanjem bez pristupa zraka nastaje stabilnija modifikacija fosfora, crveni fosfor, koji je praktički netopljiv u svim otapalima i nije otrovan (*Slika 11.)*. Tek pri visokim temperaturama reagira s drugim elementima. [11]



Slika 10. Prikaz atomske rešetke crvenog fosfora [13]



Slika 11. Prikaz atomske rešetke bijelog fosfora [13]

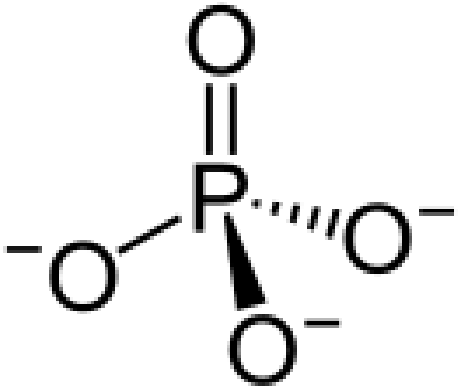
1.4.1. Fosforna kiselina

Fosforna kiselina može se dobiti reakcijom:

$$P_4O_{10\,(S)} + 6\ H_2O \rightleftarrows 4\ H_3PO_4$$

Čista fosforna kiselina je kristalinična tvar koja se tali na temperaturi od 314,5 K, a s vlagom u zraku se raskvasi. Lako se otapa u vodi i u vodenim otopinama djeluje kao

triprotonska kiselina pri čemu nastaju sljedeće soli: dihidrogenfosfati ($H_2PO_4^-$), hidrogenfosfati (HPO_4^{2-}) i fosfati (PO_4^{3-}) (*Slika 12.*). Otopine fosfata su izrazito bazične. Pri visokim temperaturama su izrazito stabilne. Fosfati se najviše upotrebljavaju u industriji umjetnih gnojiva. [11]



Slika 12. Prikaz fosfat iona [14]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Pribor

Pribor korišten tijekom rada:

- milivoltmetar - Mettler, Toledo Seven Exellence, Sjedinjene Američke Države
- analitička vaga - Mettler, AT 261 (± 0,1mg), Švicarska
- magnetska mješalica - Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH metar - Metrohm, 827, Njemačka
- dvospojna referentna elektroda - Orion 90 - 02, Sjedinjene Američke Države
- uređaj za proizvodnju ultračiste vode - Milipore Simplicity, Sjedinjene Američke Države
- mikropipeta (100 - 1000) μL / (1 - 5) mL - DragonMed, Kina
- odmjerne tikvice
- laboratorijske čaše

2.2. Kemikalije

Kemikalije korištene tijekom rada:

- natrijev hidroksid (NaOH) – Kemika, Republika Hrvatska
- di-natrijev hidrogen fosfat (Na_2HPO_4) – Kemika, Republika Hrvatska

2.3. Priprava otopina

2.3.1. Otopina natrijevoga hidroksida

U čašu s 1 L vode uronjen je pH metar koji je cijelo vrijeme pratio točnu promjenu pH. Kapaljkom je dodavana 20% - tna otopina natrijevoga hidroksida, dok otopina nije postigla pH =13.

2.3.2. Otopina di-natrijevog hidrogen fosfata

Za pripravu otopine di-natrijevog hidrogen fosfata, $\{c(Na_2HPO_4) = 0,1 \text{ mol } L^{-1}\}$ otopljeno je 7,098 g di-natrijevog hidrogen fosfata (Na_2HPO_4), u prethodno pripremljenoj otopini natrijevog hidroksida (NaOH) do konačnoga volumena od 0,5 L.

Masa di-natrijevog hidrogen fosfata (Na_2HPO_4) izračunata je prema izrazu:

$m = c \cdot V \cdot M$

$m = 0{,}1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0{,}5 \text{ L} \cdot 141{,}96 \text{ g mol}^{-1}$

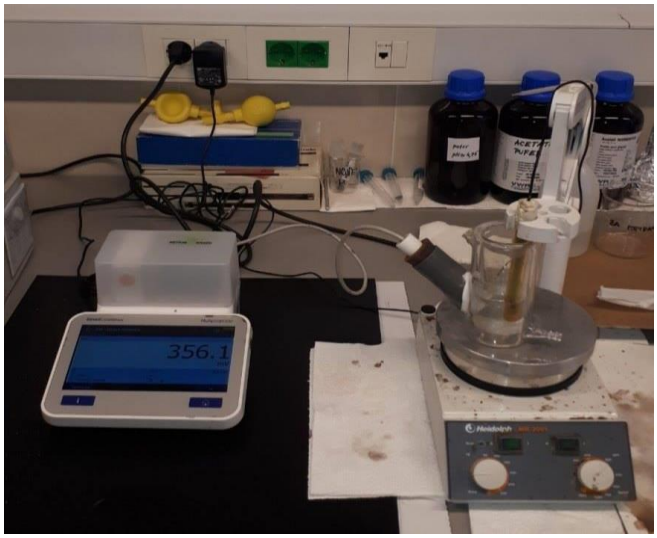
$m = 7{,}098 \text{ g}$

2.4. Postupak rada

Miješanjem željezovog (III) fosfata, srebrovog sulfida i teflona pripremljene su sljedeće membrane:

- Membrana 1. $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 1 : 2
- Membrana 2. $FePO_4$: Ag_2S : PTFE = 1 : 4 : 3,33

Prilikom mjerenja membrane su stavljene u tijelo elektrode. Mikropipetom otpipetirano je 40 mL otopine di-natrijevog hidrogen fosfata te je uključena magnetska miješalica. Metodom slijednog razrjeđivanja uziman je alikvot otopine od 20 mL, a dodavano je 20 mL otopine natrijevog hidroksida. Razrjeđenja i mjerenja provođena su dok se potencijal nije ustalio. Za svaku membranu mjerenje je ponovljeno 3 puta.



Slika 13. Prikaz potenciometrijskog mjerenja

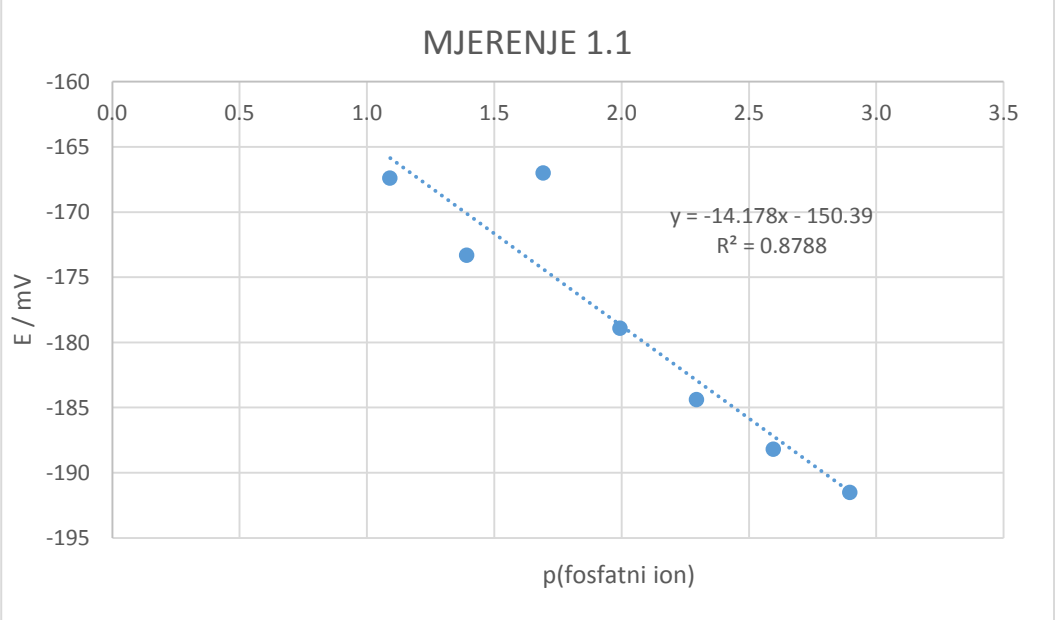
2.5 Rezultati

Testiranje odziva membrane na fosfatne ione

- **Membrana 1**

Tablica 1. Izmjereni potencijali odziva membrane na fosfatne ione prilikom mjerenja 1.

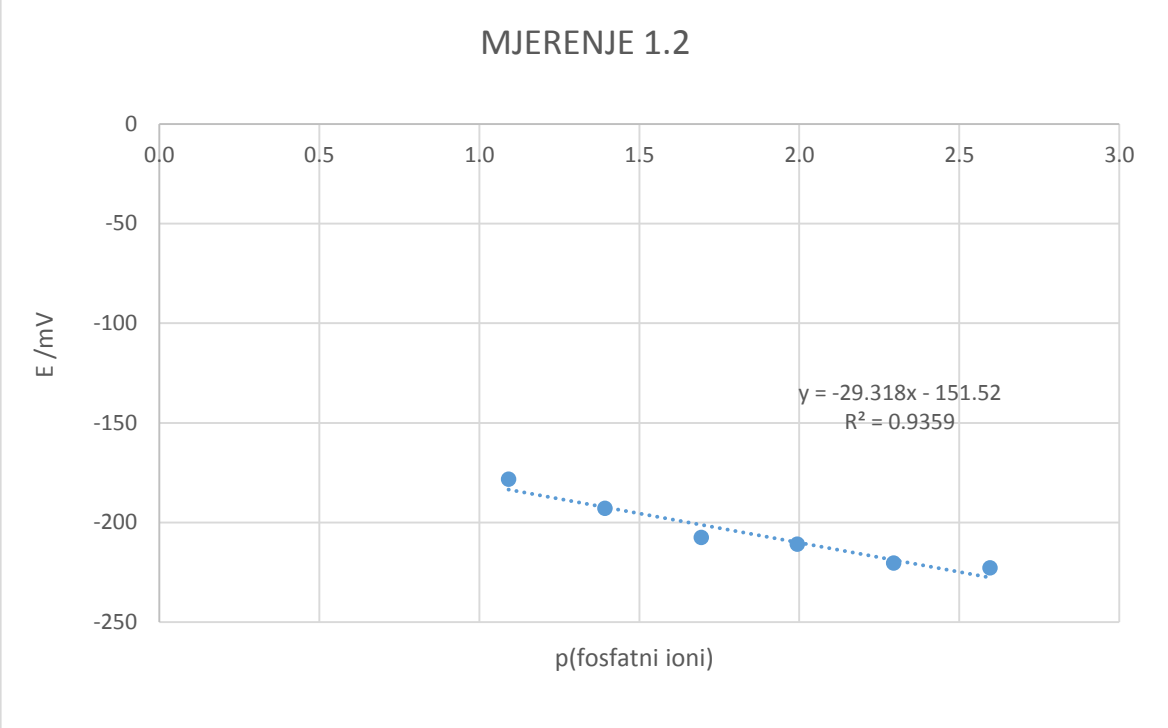
MJERENJE	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$p(PO_4^{3-})$	E / mV
1	0,1	1,1	-167,4
2	0,05	1,4	-173,3
3	0,025	1,7	-167,0
4	0,0125	2,0	-178,9
5	0,00625	2,3	-184,4
6	0,003125	2,6	-188,2
7	0,001563	2,9	-191,5



Slika 14. Prikaz odziva membrane na fosfatne ione

Tablica 2. Izmjereni potencijali odziva membrane na fosfatne ione prilikom mjerenja 2.

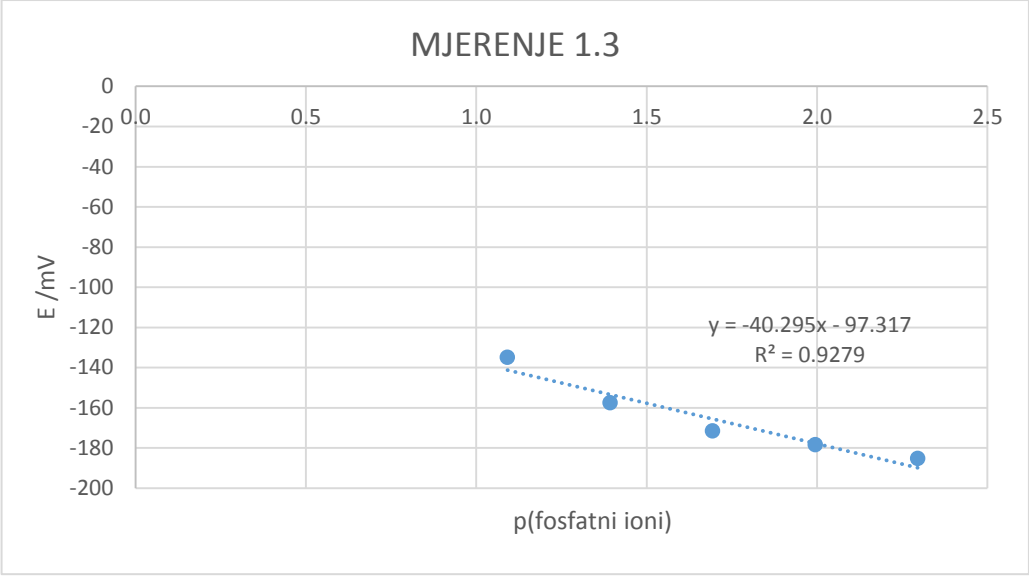
MJERENJE	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$p(PO_4^{3-})$	E / mV
1	0,1	1,1	-178,4
2	0,05	1,4	-193,0
3	0,025	1,7	-207,6
4	0,0125	2,0	-211,0
5	0,00625	2,3	-220,5
6	0,003125	2,6	-223,0



Slika 15. Prikaz odziva membrane na fosfatne ione

Tablica 3. Izmjereni potencijali odziva membrane na fosfatne ione prilikom mjerenja 3.

MJERENJE	**$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}**	**$p(PO_4^{3-})$**	**E / mV**
1	0,1	1,1	-135,0
2	0,05	1,4	-157,6
3	0,025	1,7	-171,5
4	0,0125	2,0	-178,5
5	0,00625	2,3	-185,2

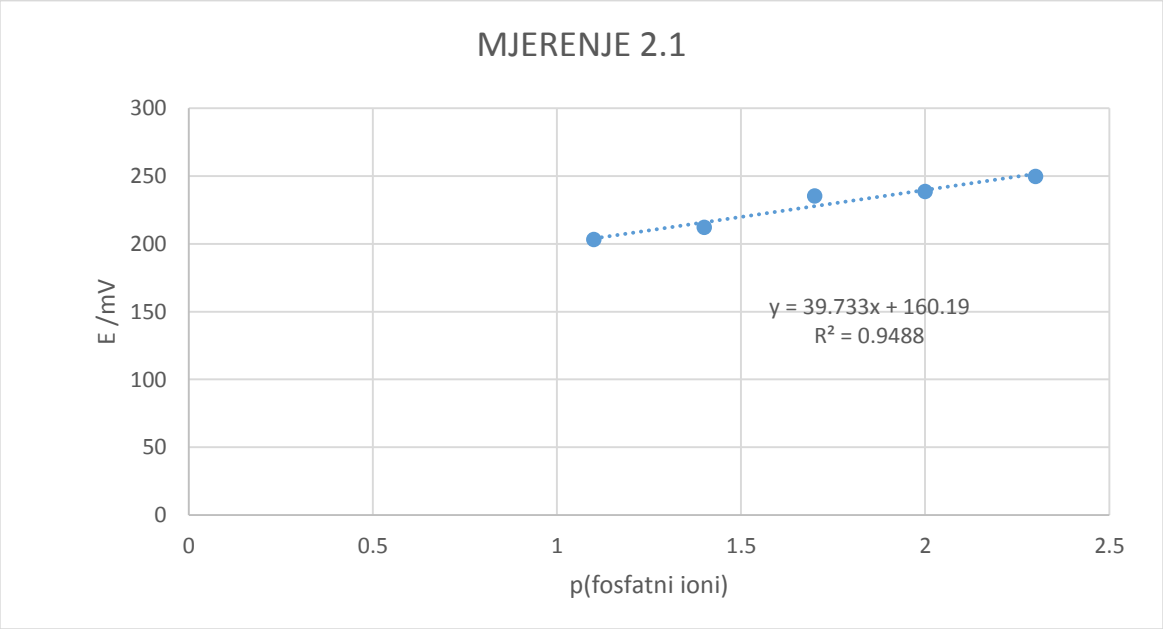


Slika 16. Prikaz odziva membrane na fosfatne ione

- **Membrana 2**

Tablica 4. Izmjereni potencijali odziva membrane na fosfatne ione prilikom mjerenja 1.

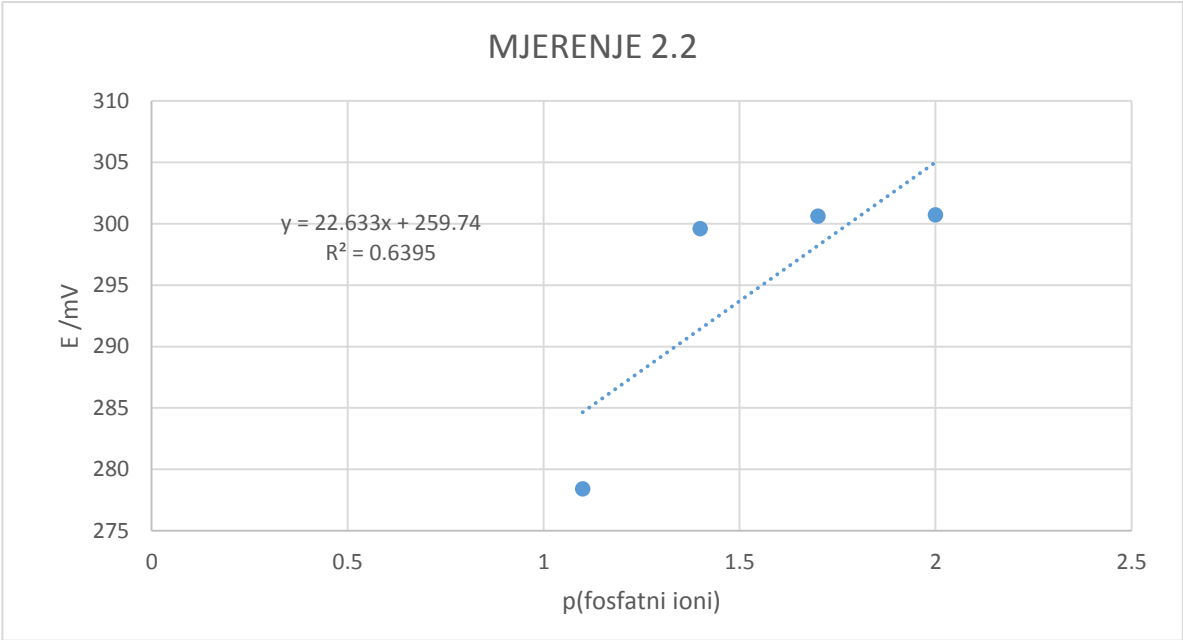
MJERENJE	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$p(PO_4^{3-})$	E / mV
1	0,1	1,1	203,2
2	0,05	1,4	212,1
3	0,025	1,7	235,3
4	0,0125	2,0	238,5
5	0,00625	2,3	249,6



Slika 17. Prikaz odziva membrane na fosfatne ione

Tablica 5. Izmjereni potencijali odziva membrane na fosfatne ione prilikom mjerenja 2.

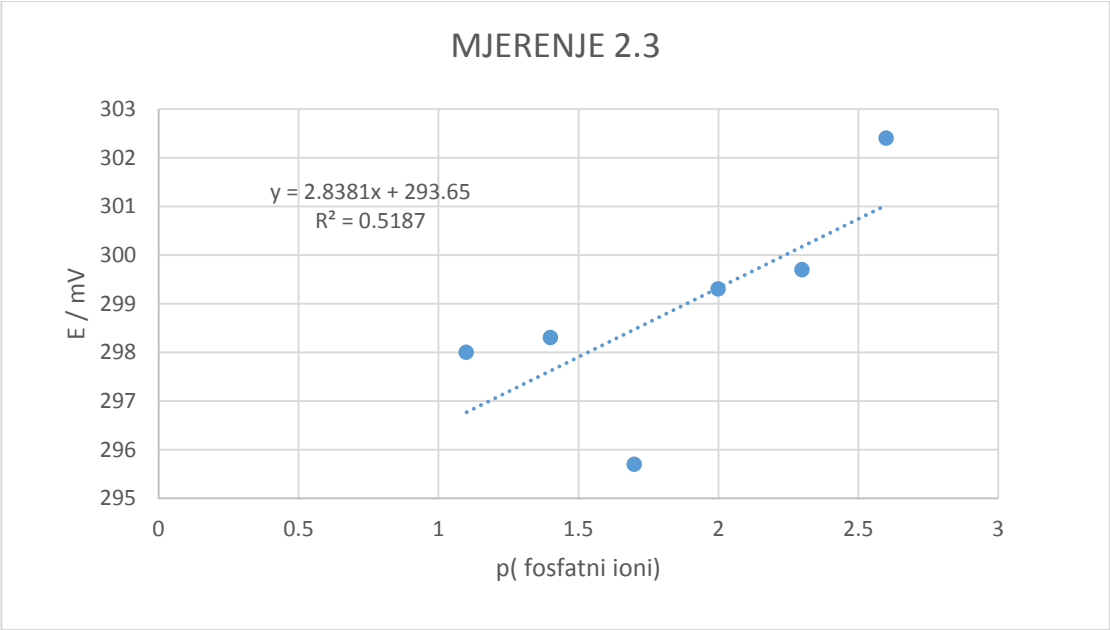
MJERENJE	**$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}**	**$p(PO_4^{3-})$**	**E / mV**
1	0,1	1,1	278,4
2	0,05	1,4	299,6
3	0,025	1,7	300,6
4	0,0125	2,0	300,7



Slika 18. Prikaz odziva membrane na fosfatne ione

Tablica 6. Izmjereni potencijali odziva membrane na fosfatne ione prilikom mjerenja 3.

MJERENJE	**$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}**	**$p(PO_4^{3-})$**	**E / mV**
1	0,1	1,1	298,0
2	0,05	1,4	298,3
3	0,025	1,7	295,7
4	0,0125	2,0	299,3
5	0,00625	2,3	299,7
6	0,003125	2,6	302,4



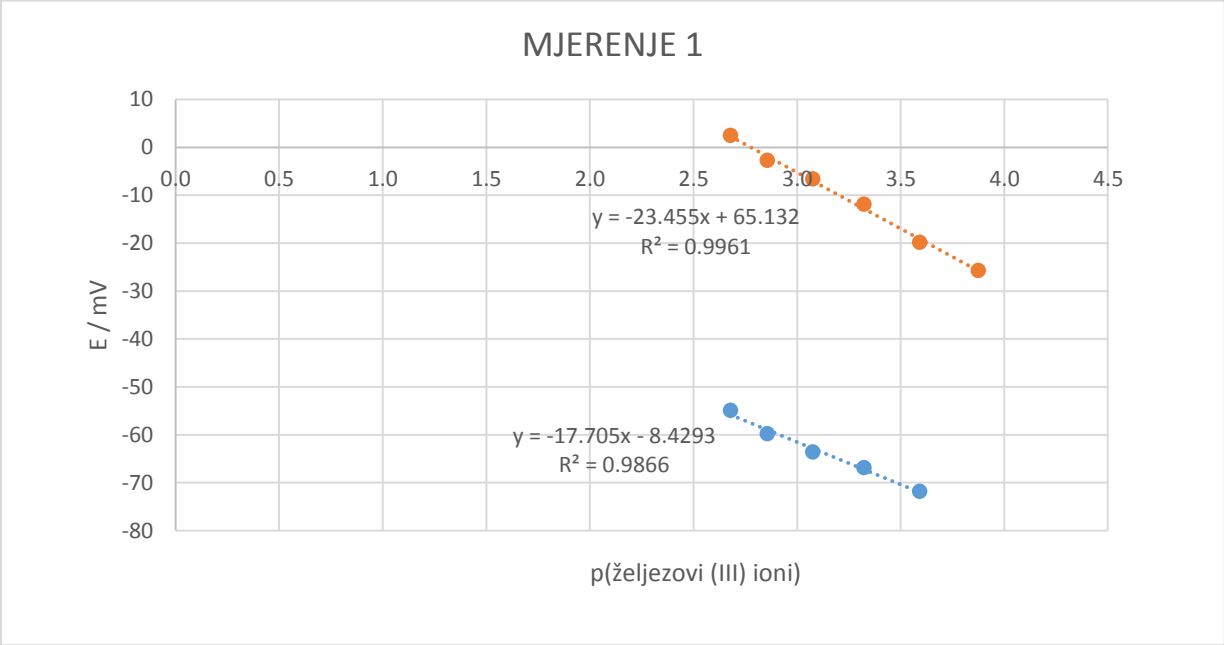
Slika 19. Prikaz odziva membrane na fosfatne ione

Prethodno su napravljena testiranja odziva istih membrana na željezove (III) ione.

- **Membrana 1**

Tablica 7. Izmjereni potencijali odziva membrane na ione Fe^{3+} prilikom mjerenja

MJERENJE	**$[Fe^{3+}]$ / mol L^{-1}**	**$p(Fe^{3+})$**	**E_1 / mV**	**E_2 / mV**
1	0,01	2,7	2,5	-54,9
2	0,005	2,9	-2,7	-59,8
3	0,0025	3,1	-6,6	-63,6
4	0,00125	3,3	-11,9	-66,9
5	0,000625	3,6	-19,8	-71,8
6	0,000313	3,9	-25,7	

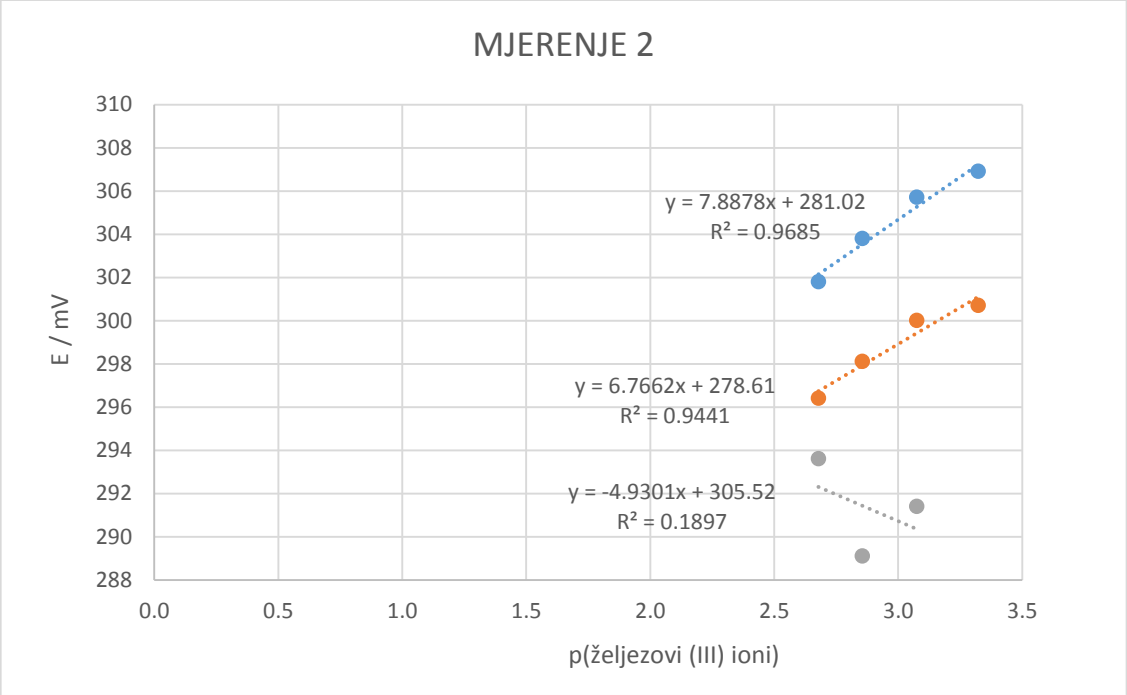


Slika 20. Prikaz odziva membrane na željezove (III) ione

- **Membrana 2**

Tablica 8 . Izmjereni potencijali odziva membrane na ione Fe^{3+} prilikom mjerenja

MJERENJE	**$[Fe^{3+}]$ / mol L^{-1}**	**$p(Fe^{3+})$**	**E_1 / mV**	**E_2 / mV**	**E_3 / mV**
1	0,01	2,7	293,6	296,4	301,8
2	0,005	2,9	289,1	298,1	303,8
3	0,0025	3,1	291,4	300,0	305,7
4	0,00125	3,3		300,7	306,9



Slika 21. Prikaz odziva membrane na željezove (III) ione

3. RASPRAVA

Prilikom korištenja određene analitičke metode, metodu je potrebno validirati kako bi dobivene vrijednosti analitičkih rezultata bile točne i precizne. Na taj se način može dokazati da je upotrijebljena metoda valjana za odabrani mjerni sustav. Validacija podrazumijeva određivanje značajki mjernog postupka i provjeravanje jeli te značajke zadovoljavaju neka prethodno postavljena mjerila. Validacija se provodi u tri koraka:

- karakterizacija ispitivanog uzorka
- usporedba sa zahtjevima korisnika
- izjava o udovoljavanju zahtjevima

Pomoću izvedbenih validacijskih značajki ili parametara definira se jeli moguće upotrijebiti određenu metodu te može li ona koristiti za određeni mjerni sustav. To su: preciznost (slučajna pogreška), točnost (sustavna pogreška), linearnost, granica određivanja, granica dokazivanja, robusnost, selektivnost i specifičnost, iskoristivost, osjetljivost, stabilnost i učinak matice. Svi ovi parametri daju uvid u ponašanje i svojstva sustava kada se uvodi nova ili modificirana postojeća metoda, kod svake promjene na instrumentu ili radom izvan normiranog područja. Nakon provedene validacije dobiju se pouzdani i vjerodostojni rezultati neke analitičke metode.

U ovom je radu potenciometrijskom metodom mjeren odziv membrana na fosfatne ione. Mjerena je se razlika potencijala referentne elektrode (dvospojna elektroda srebro/srebrov klorid) i indikatorske elektrode (ion-selektivna elektroda). Ispitivanje se vršilo pri pH=13. Korištene membrane izrađene su od željezovog (III) fosfata, srebrovog sulfida i teflona.

Dobiveni rezultati grafički su prikazani. Promjenom koncentracije fosfatnih iona razlika potencijala se nije značajnije mijenjala, pa nagibi pravaca ne prate nagib pravca Nernstove jednadžbe što upućuje na slab odziv membrana. Iz ovoga se može zaključiti da testirane membrane nisu prikladne za razvoj novih potenciometrijskih metoda za određivanje fosfatnih iona. Prethodnim mjerenjima membrana 1 pokazala je dobar odziv na željezove (III) ione i tu membranu bi trebalo i dalje testirati.

Predlaže se da se testiranje membrana provede pri nižim pH vrijednostima otopine te mijenjajući udio pojedinih komponenata u membrani.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenog rada, može se zaključiti:

- Opisana potenciometrijska metoda određivanja fosfatnih iona u otopini pri pH=13 ne pokazuje prihvatljiv odziv membrana.
- Testiranje membrana trebalo bi se provoditi pri nižim pH vrijednostima te mijenjajući omjer komponenata zadanih membrana.

LITERATURA

1. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, MediaPrint, Zagreb, 2010, str. 80-85, 211-236, 250-251, 272-283
2. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (27.03.2020)
3. *D. Harvey*, Modern analytical chemistry, London, 2000, str. 471-473
4. *D. Skoog, D. M. West, J.F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 382-419
5. *D. C. Harris*, Quantitative Chemical Analysis, **8. izdanje**, W. H. Freeman and Company, New York, 2010
6. *F. Scholtz (Editor)*, Electroanalytical Methods, **2. izdanje**, Springer, Berlin, 2010
7. *J. Ružićka, E. H. Hansen*, Flow Injection Analysis, **2. izdanje** , Willey, New York, 1988
8. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes (27.03.2020)
9. *J. Wang*, Analytical electrochemistry Wiley-VCH, New York, 2000
10. *K. Kalcher, I. Švancara, R. Metelka, K. Vytras, A. Walcarius*, Encyclopedia of Sensors 10 (2006)
11. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str.775-789
12. https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=20218 (27.03.2020)
13. https://us.mozaweb.com/hr/Extra-3D_animacije-Bijeli_fosfor_P-14583 (27.03.2020)
14. https://bs.wikipedia.org/wiki/Fosfat (27.03.2020)