Potenciometrijsko ispitivanje ujtecaja udjela teflona na odziv ionsko-selektivnih membrana prema fosfatnim ionima

Krstić, Kata

Master's thesis / Diplomski 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:167:715987

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

POTENCIOMETRIJSKO ISPITIVANJE UTJECAJA UDJELA TEFLONA NA ODZIV IONSKO – SELEKTIVNIH MEMBRANA PREMA FOSFATNIM IONIMA

DIPLOMSKI RAD

KATA KRSTIĆ

Matični broj: 109

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Smjer: Organska kemija i biokemija

POTENCIOMETRIJSKO ISPITIVANJE UTJECAJA UDJELA TEFLONA NA ODZIV IONSKO – SELEKTIVNIH MEMBRANA PREMA FOSFATNIM IONIMA

DIPLOMSKI RAD

KATA KRSTIĆ

Matični broj: 109

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

Orientation: Organic Chemistry and Biochemistry

POTENTIOMETRIC TESTING OF THE INFLUENCE OF TEFLON SHARE ON THE RESPONSE OF ION-SELECTIVE MEMBRANES TO PHOSPHATE IONS

MASTER THESIS

KATA KRSTIĆ

Parent number: 109

Split, September 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemije

Smjer Organska kemija i biokemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019. godine

Mentor: Izv.prof.dr.sc. Ante Prkić

Pomoć pri izradi: Andrea Paut, mag.chem.

POTENCIOMETRIJSKO ISPITIVANJE UTJECAJA UDJELA TEFLONA NA ODZIV IONSKO – SELEKTIVNIH MEMBRANA PREMA FOSFATNIM IONIMA

Kata Krstić, 109

Sažetak:

U ovom radu ispitivan je odziv ionsko–selektivnih membrana na fosfatne ione (PO_4^{3-}), odnosno utječe li promjena udjela teflona u sastavu, kao neaktivnog nosača, na odziv samih membrana. Elektrokemijsko ponašanje je praćeno potenciometrijom zbog jednostavnosti, praktičnosti i pristupačnosti same metode te su sva mjerenja ponovljena minimalno tri puta pri pH = 13.

Ionsko–selektivne membrane su ispitivane u elektrokemijskoj ćeliji uz otopinu dinatrijevog hidrogenfosfata, Na_2HPO_4, koja je pripremljena u otopini natrijeve lužine, pri pH = 13, metodom slijednog razrjeđivanja. Prilikom mjerenja je bilježena vrijednost elektrodnog potencijala te su se ista odvijala sve dok razlika između dvaju mjerenja nije iznosila 1 do 2 mV.

Ključne riječi: ion–selektivne membrane, potenciometrija, teflon, fosfatni ioni

Rad sadrži: 28 stranica, 9 Slika, 5 tablica, 8 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Josipa Giljanović, predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol; član
3. Izv.prof.dr.sc. Ante Prkić; član - mentor

Datum obrane: 9. listopada 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split

Faculty of chemistry and technology

Graduate Study in Chemistry

Orientation Organic chemistry and biochemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology 28th session held on September 25th 2019

Mentor: Ante Prkić, associate professor

Technical assistance: Andrea Paut, mag.chem.

POTENTIOMETRIC TESTING OF THE INFLUENCE OF TEFLON SHARE ON THE RESPONSE OF ION-SELECTIVE MEMBRANES TO PHOSPHATE IONS

Kata Krstić, 109

Abstract:

The purpose of this thesis was to test the response of ion–selective membranes on phosphate ions, PO_4^{3-}, precisely does the change in the content of teflon, as an inactive carrier, effect the response. Electrochemical behaviour was carried out using potentiometry because of its simplicity, practicality and its affordability. All measurements were repeated three times in pH = 13.

Ion–selective membranes were tested for in an electrochemical cell using di sodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4, which was prepared in sodium hydroxide buffer, NaOH using sequentially dilution method. For each measurement, the value of the electrode potential was recorded and were repeated until the potential difference reached about 1 or 2 mV between two consecutive measurements.

Keywords: ion–selective membranes, potentiometry, teflon, phosphate ions

Thesis contains: 28 pages, 9 figures, 5 tables, 8 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Josipa Giljanović – PhD, full professor, chair person
2. Vesna Sokol – PhD, associate professor, member
3. Ante Prkić – PhD, associate professor; supervisor

Defence date: October 9th, 2020

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ante Prkića, te uz pomoć Andree Paut, mag. chem. u razdoblju od travnja do rujna 2020. godine.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Anti Prkiću kao i kolegici Andrei Paut, mag. chem. na svoj stručnoj pomoći te na brojnim pruženim uputama i savjetima koji su mi pomogli tijekom izrade ovog diplomskog rada.
Također, zahvaljujem svima koji su mi na bilo koji način pomogli prilikom izrade ovog rada, kao i za vrijeme školovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Zadatak diplomskog rada je bio ispitivanje odziva membrana za ionsko – selektivne elektrode na fosfatne ione pri promjeni udjela teflona u samom sastavu membrane, pri pH = 13.
Testiranja su provedena na četiri membrane (M7, M8, M9, M10) koje su prethodno napravljene od željezovog(III) fosfata, $FePO_4$, srebrovog sulfida, Ag_2S te teflona, PTFE kao neaktivnog nosača u različitim omjerima.
Na temelju potencijala očitanih mjerenjem su konstruirani grafovi odziva pojedinih membrana.

SAŽETAK

U ovom radu ispitivan je odziv ionsko–selektivnih membrana na fosfatne ione (PO_4^{3-}), odnosno utječe li promjena udjela teflona u sastavu, kao neaktivnog nosača, na odziv samih membrana. Elektrokemijsko ponašanje je praćeno potenciometrijom zbog jednostavnosti, praktičnosti i pristupačnosti same metode te su sva mjerenja ponovljena minimalno tri puta pri pH = 13.
Ion – selektivne membrane su ispitivane u elektrokemijskoj ćeliji uz otopinu di – natrijevog hidrogenfosfata, Na_2HPO_4, koja je pripremljena u puferu natrijeve lužine, NaOH metodom slijednog razrjeđivanja. Prilikom mjerenja je bilježena vrijednost elektrodnog potencijala te su se ista odvijala sve dok razlika između dvaju mjerenja nije iznosila 1 do 2 mV.

SUMMARY

The purpose of this thesis was to test the response of ion – selective membranes on phosphate ions, PO_4^{3-}, precisely does the change in the content of teflon, as an inactive carrier, effect the response. Electrochemical behaviour was carried out using potentiometry because of its simplicity, practicality and its affordability. All measurements were repeated three times in pH = 13.

Ion – selective membranes were tested for in an electrochemical cell using di sodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4, which was prepared in sodium hydroxide buffer, NaOH using sequentially dilution method. For each measurement the value of the electrode potential was recorded and were repeated until the potential difference reached about 1 or 2 mV between two consecutive measurements.

Sadržaj

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3

1.1. POTENCIOMETRIJA 4

1.2. REFERENTNE ELEKTRODE 5

1.2.1. STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA 5

1.2.2. KALOMELOVA ELEKTRODA 6

1.2.3. ELEKTRODA SREBRO/SREBROV KLORID 7

1.3. INDIKATORSKE ELEKTRODE 8

1.3.1. METALNE (KOVINSKE) ELEKTRODE 8

1.3.2. SELEKTIVNE MEMBRANSKE ELEKTRODE 12

1.3.3. SPECIJALNE IONSKO SELEKTIVNE ELEKTRODE 15

2. EKSPERIMENTALNI DIO 17

2.1. PRIBOR I KEMIKALIJE 18

2.2. ISPITIVANJE MEMBRANA 18

2.3. REZULTATI 20

3. RASPRAVA 24

4. ZAKLJUČAK 26

LITERATURA 28

UVOD

U ovome radu je korištena potenciometrija kao metoda određivanja fosfatnih iona, PO_4^{3-}. Potenciometrija jest elektroanalitička metoda koja se temelji na mjerenju potencijala između dvaju elektroda elektrokemijskog članka pri ravnotežnim uvjetima, gdje se mjeri potencijal indikatorske elektrode koja je uronjena u elektrokemijsku ćeliju koja sadrži elektrolit sa ispitivanom ionskom vrstom, nepoznate koncentracije.

Jedan od većih nedostataka potenciometrije, kao tehnike je manja selektivnost, odnosno veća granica detekcije. Analit se mjeri u širokom koncentracijskom području, koji može biti čak i do 3 reda veličine pa postoje razni faktori kojima se može utjecati na samu selektivnost. Promjenom reakcijskih uvjeta, kao što su pH otopine uzorka ili dodatkom redoks reagensa ili sredstva koje će tvoriti komplekse može doći do povećanja selektivnosti. Još jedan od faktora jest udio pojedinih sastojaka membrane, odnosno udio sredstva koji služi kao nosač, što će u ovom radu biti teflon.

Primjenom svih ovih navedenih reakcijskih uvjeta te pronalaženjem najoptimalnije kombinacije se može razviti selektivna, brza i jeftina potenciometrijska metoda za određivanje različitih aniona, točnije u ovome radu fosfatnih aniona.

1. OPĆI DIO

1.1. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijskog članka pri određenim ravnotežnim uvjetima. Mjerenje napona članka se provodi tako da kroz članak teče električna struja toliko mala da ne utječe na stanje ravnoteže na samim elektrodama. Elektrokemijski članak je građen od referentne i indikatorske elektrode koje su uronjene u elektrokemijsku ćeliju sa elektrolitom. Signal pobude je kemijska reakcija dok je signal odziva električna veličina tj. razlika potencijala između dviju elektroda. [1,2]

Potencijal referentne elektrode ne ovisi o koncentraciji analita kao ni o koncentraciji drugih iona u otopini te ne mijenja za vrijeme mjerenja već je on točno određen. Potencijal druge, indikatorske elektrode ovisi o koncentraciji analita. [1]

Mjeri se razlika potencijala jer nije moguće eksperimentalno odrediti apsolutne vrijednosti pojedinačnih polučlanaka pa se zato mjere potencijali članka u odnosu na potencijal referentne elektrode koji se za vrijeme mjerenja ne mijenja. [1]

Razlikujemo dvije vrste elektrokemijskih članaka, a to su elektrolitički i galvanski članci, koji se dalje dijele na reverzibilne (povratne) i ireverzibilne (nepovratne). Galvanski ili voltni članci su baterije koje služe za pohranu energije te reakcije na elektrodama se odvijaju spontano, a smjer gibanja elektrona je od anode prema katodi preko vanjskog vodiča. Glavna razlika je što kod elektrolitičkih članaka je potreban vanjski izvor energije da bi se reakcija odvijala, dok kod galvanskih ili voltinih članaka reakcije na elektrodama se odvijaju spontano. U galvanskom članku elektrokemijska reakcija se može preokrenuti ako se okrenu polovi elektroda. Promjena smjera struje kod reverzibilnih članaka uzrokuje promjenu toka elektrona dok kod ireverzibilnih članaka će dovesti do odvijanja potpuno različitih reakcija na jednoj ili objema elektrodama. U većini slučajeva elektrode su uronjene u različite otopine da bi se spriječilo njihovo miješanje, a elektroni se prevode iz jedne u drugu otopinu elektrolitnim mostom, vodljivom otopinom. Nedostatak elektrolitnog mosta bi doveo do nakupljanja pozitivnog naboja u anodnom dijelu, odnosno nakupljanja negativnog naboja u katodnom dijelu što bi onemogućilo rad samoga članka. [1,2,3]

Jednostavni elektrokemijski članak se prikazuje na sljedeći način:

indikatorska elektroda | otopina 1 ‖ elektrolitni most ‖ otopina 2 | referentna elektroda. [3]

1.2. REFERENTNE ELEKTRODE

Referentna elektroda je polučlanak koji ima točno definiran elektrodni potencijal, E_{ref} koji ne ovisi o koncentraciji analita, a isto tako ni o koncentracijama drugih iona koji su prisutni u ispitivanoj otopini. Referentna elektroda prema dogovoru, u potenciometrijskim mjerenjima je uvijek anoda. Idealna referentna elektroda treba biti jednostavne izvedbe, imati poznati i stalan potencijal koji je neovisan o sastavu otopine, te se potencijal ne smije mijenjati pri prolazu malih struja. [3,4]

Kao referentne elektrode se koriste standardna vodikova elektroda, kalomelova elektroda i srebro/srebrov klorid elektroda. Potencijali ostalih elektroda se iskazuju prema standardnoj vodikovoj elektrodi, koja se koristi kao univerzalna referentna elektroda. [3]

1.2.1. STANDARDNA VODIKOVA ELEKTRODA

Standardna vodikova elektroda (SVE) sastoji se od pločice spužvaste platine koja je uronjena u otopinu vodikovih iona koji su jediničnog aktiviteta te se kroz nju propušta plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa[2]. Standardni elektrodni potencijal neke elektrode definira se kao standardna elektromotorna sila članka u kojoj je jedna od elektroda standardna vodikova elektroda. [3]

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

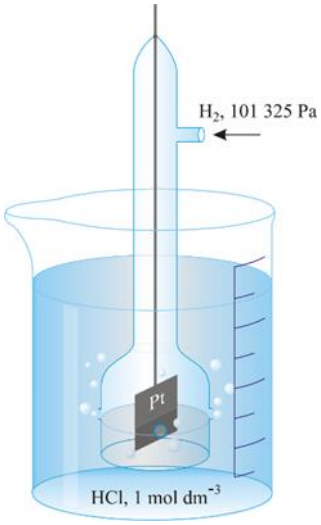
Reakcija koja se odvija na elektrodi u polučlanku je:

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

A sam izraz za potencijal se može prikazati relacijom:

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

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



Slika 1. Standardna vodikova elektroda [5]

1.2.2. KALOMELOVA ELEKTRODA

Kalomelova elektroda je jedna od najčešće upotrebljavanih referentnih elektroda iz razloga što ju je lako pripremiti tako da ima točno poznat potencijal. U unutrašnjoj cijevi se nalazi pasta od žive, kalomela (kalomel je trivijalni naziv za živin(I) klorid, Hg_2Cl_2) i otopine kalijevog klorida u koju je uronjena žica od platine. Pasta je povezana sa otopinom kalijevog klorida koji se nalazi u vanjskoj cijevi pomoću malog otvora na dnu. Veza s otopinom analita ostvaruje se preko sinterirane pločice, poroznog stakla ili porozne vlaknaste brtve. [1,2,3]

Zasićena kalomelova elektroda ima potencijal 0,244 V pri 25°C. Ako tijekom mjerenja dolazi do većih temperaturnih promjena potrebno je obratiti pozornost na jedini nedostatak ove elektrode, a to je veliki temperaturni koeficijent promjene potencijala. [1]

$Hg|Hg_2Cl_2(zas.), KCl(x)$, gdje x označava koncentraciju KCl u otopini.

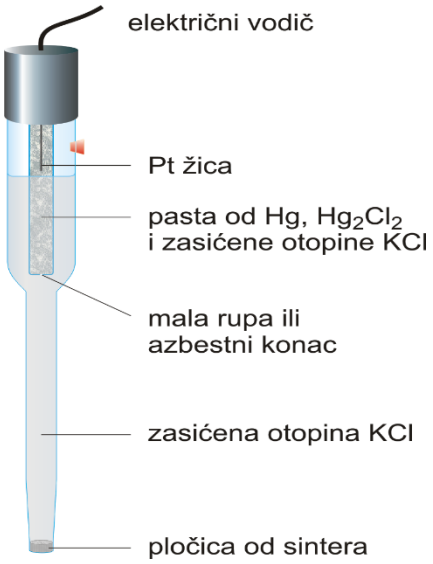
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

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

A sam izraz za potencijal se može prikazati relacijom:

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

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



Slika 2. Zasićena kalomelova elektroda[5]

1.2.3. ELEKTRODA SREBRO/SREBROV KLORID

Ova elektroda se najčešće koristi zbog njene jednostavnosti, neotrovnosti i niske cijene. Građena je od srebrne žice koja je presvučena tankim slojem srebrovog klorida te je uronjena u otopinu kalijevog klorida poznate koncentracije zasićenog srebrovim kloridom. [1]

Potencijal srebro/srebrov klorid elektrode je konstantan u pri tenperaturi od 25°C iznosi 0,199 V u zasićenoj otopini srebrovog klorida. Potencijal je također temperaturno i koncentracijski ovisan. [1,3,4]

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

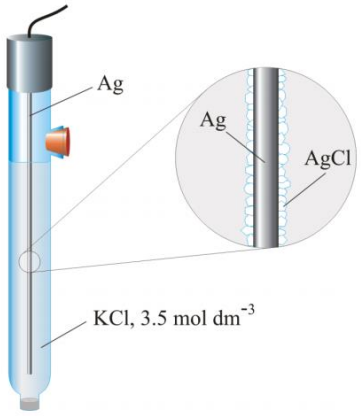
Elektrodna reakcija u polučlanku je:

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

A sam izraz za potencijal se može prikazati relacijom:

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

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



Slika 3. Elektroda srebro / srebrov klorid [5]

1.3. INDIKATORSKE ELEKTRODE

Indikatorske elektrode u potenciometriji mogu biti raznolike te se razlikuju prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina. Kao posljedica elektrokemijske reakcije na površini elektrode se javlja razlika potencijala na dodirnoj površini. Dolazi do razdvajanja naboja na dodirnoj površini, što dovodi i do razlike potencijala između elektrode i otopine koja je s njom u kontaktu. Na tržištu je dostupno nekoliko selektivnijih elektroda ali ni jedna koja je u potpunosti selektivna. [1,2,3,4]

Ove elektrode dijelimo na kovinske (metalne) elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod prvih, kovinskih elektroda kao posljedica redoks reakcije koja se odvija na elektrodi se javlja razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina, dok kod selektivnih elektroda potencijal proizlazi kao posljedica promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj membrana - ispitivana otopina. [3,4]

1.3.1. METALNE (KOVINSKE) ELEKTRODE

Metalne indikatorske elektrode se dijele na elektrode I. reda, elektrode II. reda, elektrode III. reda i inertne redoks-elektrode. [3]

1.3.1.1. ELEKTRODE I. REDA

Elektrode I. reda su građene od čiste kovine koja je u ravnoteži sa svojim kationima. Ovako će se ponašati bizmut, bakar, cink, kadmij, kositar, olovo, srebro, talij i živa dok će cink se ponašati ograničeno jer će u kiselim otopinama doći do otapanja istog. Ravnoteža između metala M i njegovih kationa M^{n+} je:

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

Te se potencijal računa prema Nernstovu izrazu:

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

Dogovorno je uzeto da je aktivitet čistoga metala jednak jedan pa će elektrodni potencijal ovisiti samo o aktivitetu iona metala u otopini, prema izrazu:

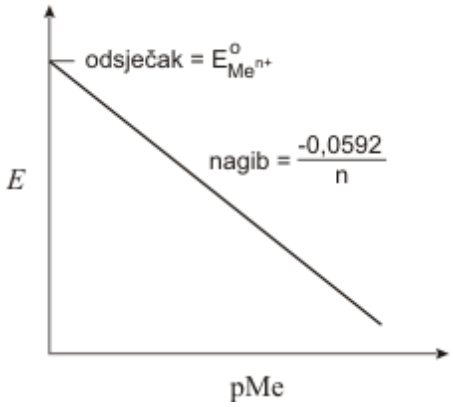
$$E_{ind} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0.0592V}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} + \frac{0.0592V}{n} \log a_{M^{n+}}$$

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

$$E_{ind} = E^{\circ}_{M^{n+}/M(s)} - \frac{0.0592V}{n} pM$$

Iz prethodnog izraza za elektrodni potencijal je vidljivo da ukoliko dođe do povećanja koncentracije metalnih iona u otopini, potencijal elektrode postaje pozitivniji, dok smanjenjem koncentracije potencijal elektrode postaje negativniji.

Nagib pravca odstupa od idealnog kod nekih metala kao posljedica deformacija u kristalnoj strukturi ili zbog prisutnosti tankog sloja oksida na površini. [3,4]



Slika 4. Linearna ovisnost koncetracije metalnoh iona o potencijalu elektrode prvog reda [5]

1.3.1.2. ELEKTRODE II. REDA

Elektrode II. reda se upotrebljavaju za određivanje aniona koji sa kationom kovine stvaraju komplekse, odnosno teško topljive taloge te se takve koriste u taložnoj potenciometriji. Primjer elektroda II. reda su srebro/srebrov klorid i kalomel elektroda. Kod obje elektrode je metal prekriven svojom teško topljivom soli te zatim uronjen u otopinu koja sadrži isti anion kao i sama sol. Tako je elektrodni potencijal određen preko produkta topljivosti teško topljive soli, odnosno određen je koncentracijom aniona. [3,4]

Primjer je srebra žica koja jeuronjena u zasićenu otopinu teško topljivog srebrovog klorida:

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

Te se potencijal računa prema Nernstovu izrazu:

$$E_{\mathrm{ind}} = E^o_{\mathrm{AgCl/Ag^+}} - \log\frac{a_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{AgCl}}} = E^o_{\mathrm{AgCl/Ag^+}} - \log a_{\mathrm{Cl^-}}$$

Ako je srebrna elektroda uronjena u zasićenu otopinu srebrovog klorida, tada je aktivitet kloridnog iona jednak jedan te aktiviteti čistog srebra i srebrovog klorida također iznose jedan. Aktivitet srebrovih iona se prikazuje izrazom:

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

Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal elektrode iznosi:

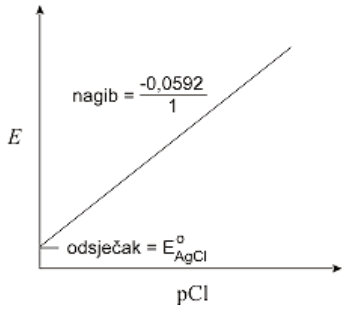
$$E_{\mathrm{ind}} = E^o_{\mathrm{Ag^+/Ag(s)}} + 0{,}0592\,\log\frac{K^o_{\mathrm{sp}}}{a_{\mathrm{Cl^-}}} = E^o_{\mathrm{Ag^+/Ag(s)}} + 0{,}592\log K^o_{\mathrm{sp}} - 0{,}592\log a_{\mathrm{Cl^-}}$$

$$E^o_{\mathrm{AgCl/Ag(s)}} = E^o_{\mathrm{Ag^+/Ag}} + 0{,}0592\log a_{\mathrm{Cl^-}} = 0{,}222\ \mathrm{V}$$

Odnosno iz toga slijedi:

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

Dakle, srebrova elektroda je indikatorska elektroda drugog reda za kloridne ione u otopini zasićenoj srebrovim kloridom.



Slika 5. Linearna ovisnost koncentracije kloridnih iona o potencijalu elektrode drugog reda [5]

1.3.1.3. ELEKTRODE III. REDA

Elektrode trećeg reda su metalne elektrode u kojima je elektrodni potencijal funkcija koncentracije nekog drugog kationa, ali ne kationa metala od kojeg je sama elektroda izrađena. U tom slučaju metal je u kontaktu s dvije teško topljive soli, od kojih jedna ima kation metala elektrode, a druga ima kation kojemu trebamo odrediti koncentraciju, a obje soli imaju isti anion te su uronjene u otopinu soli drugog metala (npr. cink - cinkov oksalat kalcijev oksalat - otopina kalcijeve soli). [1,3,4]

Potencijal ove elektrode ovisi o koncentraciji njenog kationa u samoj otopini, ali koncentracija kationa je kontrolirana koncentracijom aniona preko produkta topljivosti. Koncentracija zajedničkog aniona je u ovisnosti o koncentraciji kationa druge teško topljive soli. Ovakve elektrode su vrlo trome i nestabilne što se javlja kao posljedica niza ravnoteža koje se moraju uspostaviti prije nego što se dobije stabilni potencijal. [3,4]

1.3.1.4. INERTNE METALNE ELEKTRODE ZA REDOKS SUSTAVE

Ugljik i inertne kovine kao što su zlato, platina i paladij pokazuju odziv na potencijal redoks-sustava s kojim se nalaze u dodiru. Redoks elektrode su one metalne elektrode u kojima metal od kojega je elektroda građena služi kao nositelj elektrona drugog redoks para te sam ne sudjeluje u samoj redoks reakciji. Ove elektrode se koriste pri izvođenju redoks - potenciometrijske titracije.

To su vodikova i kinhidronska elektroda koje se koriste za određivanje aktiviteta vodikovih iona u otopini. [1,3]

1.3.2. SELEKTIVNE MEMBRANSKE ELEKTRODE

U potenciometriji, selektivne membranske elektrode imaju široku primjenu jer su dizajnirane tako da njihov potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne prisutne ionske vrste u potenciometrijskoj ćeliji. Kada bi između sviju elektrolitnih površina zamislili graničnu površinu kroz koju može prolaziti samo jedna ionska vrsta tada bi se na suprotnim stranama granične površine, ovisno o aktivitetu aktivnih iona pojavila razlika potencijala. Ako pretpostavimo da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno pomoću idealne membrane, razlika potencijala na membrani (E_m) pri kojoj se uspostavlja dinamička ravnoteža na graničnoj površini može se prikazati izrazom:

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

Gdje su a_j aktivitet iona na jednoj, a a_{ir} aktivitet iona na drugoj strani. Ako pretpostavimo da je a_{ir} konstantan, prethodni izraz za E_m poprima novi oblik:

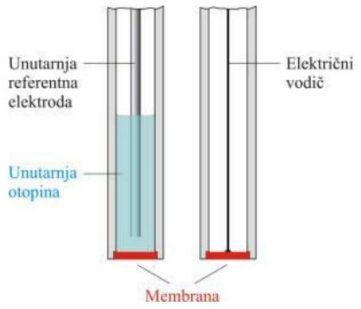
$$E_m = \frac{RT}{z_j F} \ln a_j$$

Isti izraz vrijedi i za redoks sustav iako se potencijal uspostavlja na različit način.

S obzirom na sustav membrane membranske elektrode se dijele na elektrode s kristalnom membranom koje mogu imati homogene i heterogene membrane te elektrode s nekristalnom membranom, a to su staklene elektrode i elektrode s mobilnim prenosiocem. [1,2,3,4]

1.3.2.1. ELEKTRODE SA KRISTALNOM MEMBRANOM

Aktivna komponenta membrana ove elektrode sadrži teško topljivu sol metala te selektivnost ovih membrana ovisi o konstanti produkta topljivosti te iste soli. Potencijal elektroda sa kristalnom membranom se javlja kao posljedica stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini sa onima u čvrstoj fazi membrane. [1,3]



Slika 6. Shema elektrode sa kristalnom membranom

1.3.2.2. HOMOGENE MEMBRANE

Ovakve membrane sadrže kristalnu supstancu spoja Ag_2S, homogene smjese spojeva AgI/Ag_2S ili CuS/Ag_2S ili mogu biti monokristalne pločice LaF_3. Membrane se rade od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je samo jedna elektrokemijski aktivna. Površina elektrode je selektivna i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore stabilne topljive komplekse ili topljive soli. [1,3]

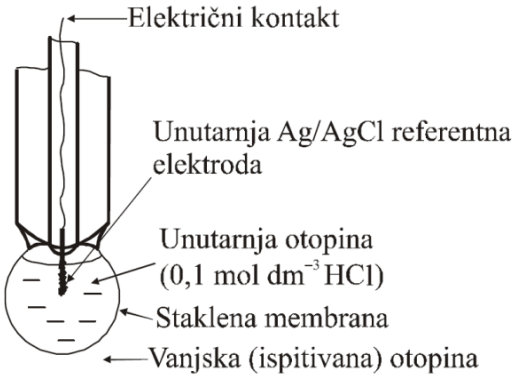
1.3.2.3. HETEROGENE MEMEBRANE

Kod ovakvih elektroda aktivna tvar je raspršena u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu, koji je često silikonska guma ili polimerni materijal na bazi poli(vinil - klorida), polietilena i poli(dimetil-silokana). Ovakve membrane se pripremaju prešanjem aktivnog materijala koji se prethodno miješa sa nosivim materijalom. Unutrašnja elektrolitna otopina i referentna elektroda služe za električni kontakt. Ovakve elektrode se koriste za određivanje iona: Ag^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-} te se prije uporabe moraju kondicionirati u 0,001 mol L^{-1} otopini iona za koje su selektivne. [3]

1.3.2.4. ELEKTRODE S NEKRISTALNOM MEMBRANOM

Ove elektrode sadrže ionske ili nenabijene čestice kao aktivne komponente membrane. Inaktivan nositelj membrane može biti porozan (mikroporozni filtar) ili neporozan (staklo, PVC). [1,2,3]

Jedna od prvih membranskih elektroda je staklena elektroda koja se sastoji od Ag/AgCl elektrode u otopini klorovodične kiseline pri stalnoj pH vrijednosti. Staklena elektroda se spaja sa referentnom elektrodom pri određivanju pH. [1,2]



Slika 7. Shema staklene elektrode [1]

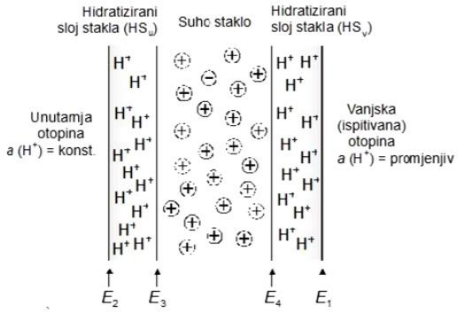
Shematski prikaz članka:

$$\mathrm{ZKE}\,||[\mathrm{H_3O^+}] = a_1|\text{staklena membrana}\,|[\mathrm{H_3O^+}] = a_2, [\mathrm{Cl}] = 1{,}0\ \mathrm{M}, \mathrm{AgCl(zas.)}|\ \mathrm{Ag}$$

Gdje je,

a_1= aktivitet vanjske otopine (nepoznati), a_2= aktivitet unutrašnje otopine (konstantan)

Membrane koje su izrađene od stakla posebnog kemijskog sastava su pouzdane do vrijednosti pH 12, a one od litijevog stakla su pouzdane i iznad te vrijednosti. Staklena elektroda prije korištenja mora biti namočena u vodi. Vodljivost u hidratiziranoj staklenoj elektrodi se javlja kao posljedica kretanja natrijevih i vodikovih iona. Natrijevi ioni nose naboj u suhoj unutrašnjosti membrane dok se protoni gibaju u sloju gela. [1,2,3,6]



Slika 8. Presjek staklene membrane [3]

Granični potencijal je razlika potencijala na granici faza gel – otopina. Razlika potencijala, E_1 određena je aktivitetom vodikovih iona u otopini analita, a_1 i aktivitetom vodikovih iona na površini gela. Razlika potencijala, E_2 određena je aktivitetom vodikovih iona u unutrašnjoj otopini i u odgovarajućoj površini gela. [1,2,3]

Odnos između graničnog potencijala i dvaju aktiviteta vodikovih iona može se prikazati kao izraz:

$$E_b = \Delta E_1 - \Delta E_2 = 0{,}0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

Iz izraza je vidljivo da granični potencijal ovisi samo o aktivitetima vodikovih iona u otopinama s obje strane membrane.

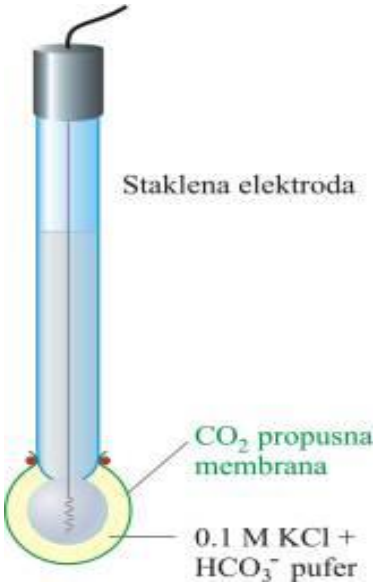
Aktivitet vodikovih iona u unutrašnjoj otopini je konstantan, stoga je granični potencijal mjera za aktivitet vodikovih iona u vanjskoj otopini. [2]

1.3.3. SPECIJALNE IONSKO SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ove su elektrode građene od dvije membrane koju se međusobno odvojene tankim slojem elektrolitske otopine, te se dijele se na elektrode za plinove i biosenzore. [2]

1.3.3.1. ELEKTRODE ZA PLINOVE

Ovo su specijalne elektrode koje su građene od dvije membrane, od kojih je jedna hidrofobna plin propusna membrana, a druga je membrana koja je selektivna za ione. Između ovih dviju membrana se nalazi tanki sloj elektrolitne otopine gdje dolazi do interakcije s određenim plinom te nastaju ioni koji utječu na sami potencijal elektrode. Ovakav potencijal je proporcionalan parcijalnom tlaku mjerenog plina u ispitivanom uzorku. [1,3]



Slika 9. Elektrode za plinove [5]

1.3.3.2. ENZIMSKE ELEKTRODE (BIOSENZORI)

Definicija biosenzora jest uređaj koji je samostalan i integriran te je sposoban davati specifične kvantitativne ili semikvantitativne informacije uz pomoć biološkog elementa za prepoznavanje. Sam rad se temelji na specifičnom katalitičkom djelovanju biološke tvari za selektivno određivanje koncentracije određene molekulske vrste. Materijal u kojem se nalazi imobilizirani enzim je smješten u međuprostor između dijafragme i osjetljive površine selektivne elektrode. Određena molekulska vrsta, na koju enzim djeluje, difundira u prostor iz ispitivanog uzorka te tako nastaje produkt na koji je indikatorska elektroda selektivno osjetljiva. [3,7,8]

Prema signalu biosenzori se mogu podijeliti na elektrokemijske, termičke i terminalne, a druga podjela je prema principu biološkog prepoznavanja na enzimske, imunokemijske, cjelostanične i DNA senzore te su danas široko raširenih radi svoje praktičnosti i jednostavnosti. [7,8]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIBOR I KEMIKALIJE

Oprema korištena tijekom rada:

- Milivoltmetar, Mettler, Toledo Seven Exellence, SAD
- Dvospojna referentna elektroda, Orion, 90-02, SAD
- Magnetska mješalica, Heindolph, MR 3001, Njemačka
- pH metar, Metrohm, 827, Njemačka
- Analitička vaga, Mettler, AT 261 (± 0,1mg), Švicarska
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode, Milipore Simplicity, SAD
- Mikropipete, DragonMed, (100-1000) µL/ (1-5) mL
- Odmjerne tikvice, laboratorijske čaše, lijevci, stakleni štapići

Kemikalije korištene tijekom rada

- Natrijev hidroksid
- dinatrijev hidrogen fosfat

2.2. ISPITIVANJE MEMBRANA

Ispitivanje se vršilo na četiri membrane, M7, M8, M9 i M10, sa različitim udjelima teflona u sastavu.

Tablica 1. Omjer sastojaka u membranama

	M7	**M8**	**M9**	**M10**
$FePO_4$	1	1	1	1
Ag_2S	4	4	4	4
PTFE	2,14	1,25	0,56	0

Mjerili smo razliku potencijala između referentne i radne elektrode. Za referentnu elektrodu smo koristili Ag/AgCl elektrodu sa dvostrukom stjenkom, dok je radna elektroda bila sastavljena od membrane koja je smještena u tijelo indikatorske elektrode.

Testiranja su provedena na način da se uz pomoć mikropipete doda 40 mL osnovne otopine di – natrijevog hidrogen fosfata u reakcijsku posudu te se uključi magnetsko miješalo. Nakon što smo očitali stabilizirani potencijal slijedi metoda slijednog razrjeđenja. To znači da se iz reakcijske otopine otpipetira 20 mL otopine te se doda 20 mL otopine pufera natrijeve lužine. Mjerenja, odnosno razrjeđenja se ponavljaju sve sok se potencijal ne ustali, da razlika vrijednosti potencijala između dvaju mjerenja ne razlikuje za 1 do 2 mV.

Nakon provedenog mjerenja se radi krivulja umjeravanja za svaku membranu.

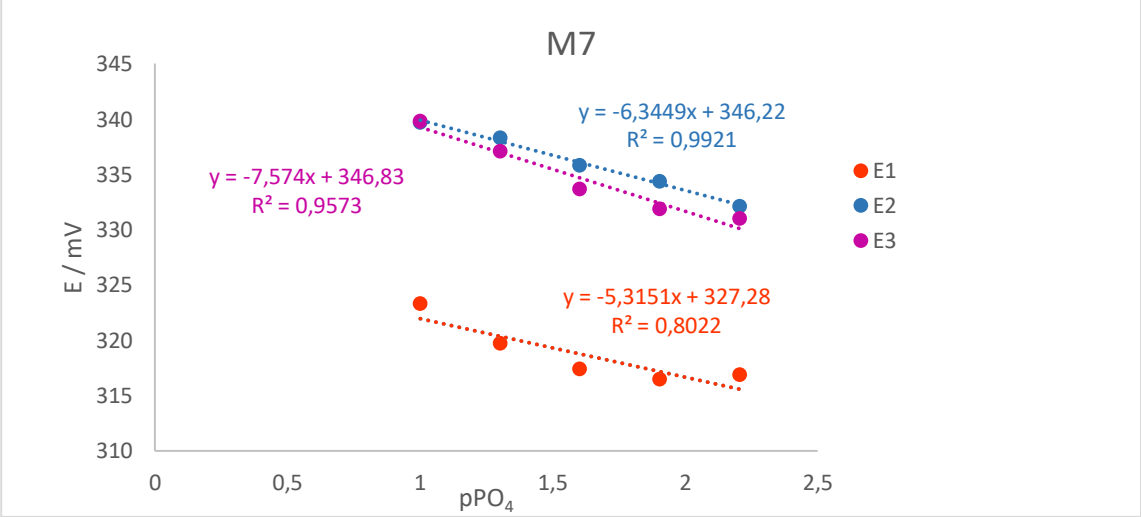
Membrane su ispitivane potenciometrijom te su sva mjerenja ponovljena minimalno tri puta pri istim pH vrijednostima, pH = 13.

2.3. REZULTATI

Membrana 7

Tablica 2. Rezultati mjerenja za membranu 7

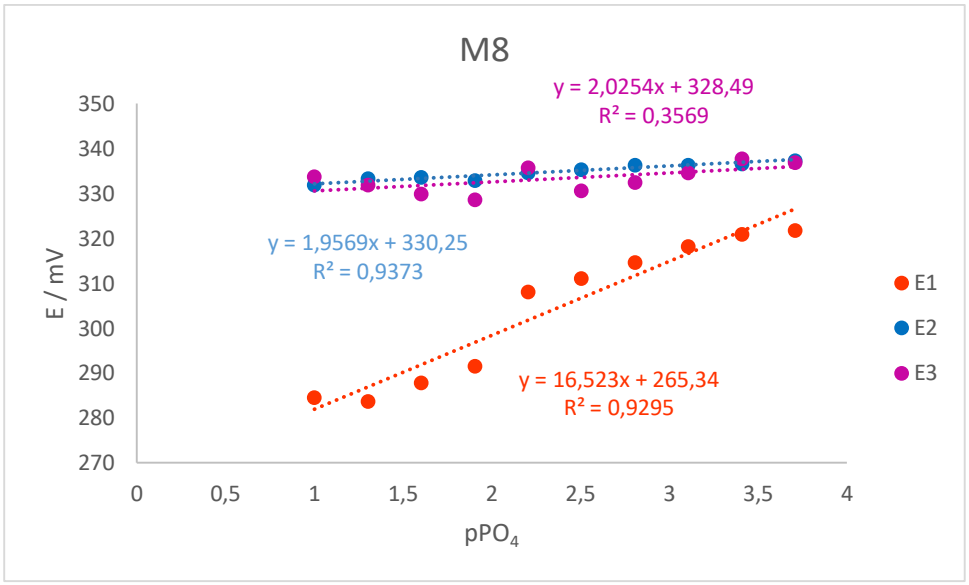
	$[(PO_4)^{3-}]$ / molL^{-1}	pPO_4	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1.	1,000E-01	1	323,3	339,7	339,8
2.	5,000E-02	1,30103	319,7	338,3	337,1
3.	2,500E-02	1,60206	317,4	335,8	333,7
4.	1,250E-02	1,90309	316,5	334,4	331,9
5.	6,250E-03	2,20412	316,9	332,1	331



Membrana 8

Tablica 3. Rezultati mjerenja za membranu 8

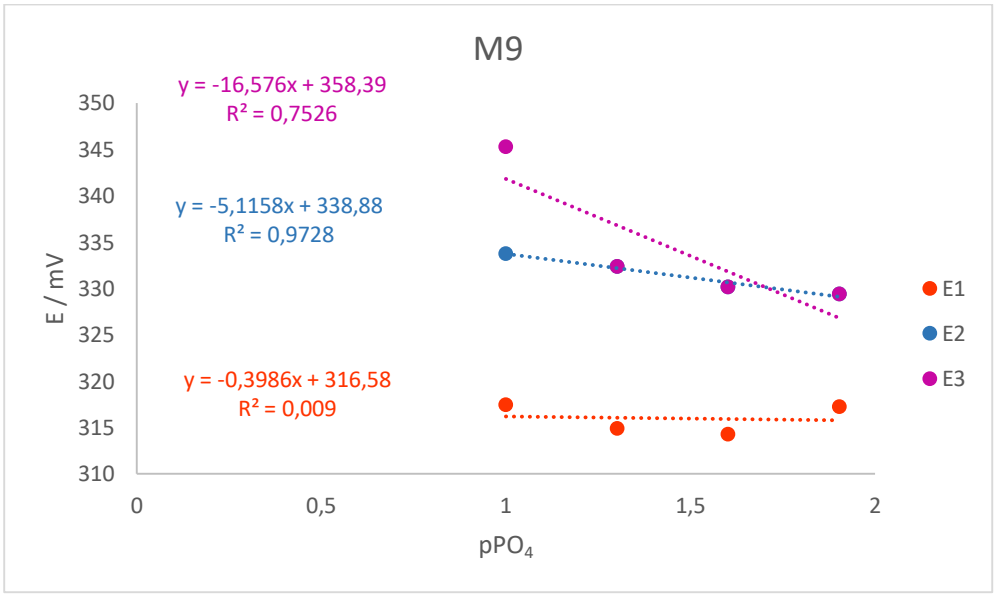
	$[(PO_4)^{3-}]$ / molL^{-1}	pPO_4	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1.	1,000E-01	1	284,5	331,9	333,8
2.	5,000E-02	1,30103	283,7	333,3	331,9
3.	2,500E-02	1,60206	287,9	333,6	329,9
4.	1,250E-02	1,90309	291,5	333	328,6
5.	6,250E-03	2,20412	308,1	334,7	335,8
6.	3,125E-03	2,50515	311,1	335,3	330,6
7.	1,563E-03	2,80618	314,7	336,4	332,5
8.	7,813E-04	3,10721	318,3	336,4	334,7
9.	3,906E-04	3,40824	320,9	336,7	337,8
10.	1,953E-04	3,70927	321,8	337,3	337



Membrana 9

Tablica 4. Rezultati mjerenja za tablicu 9

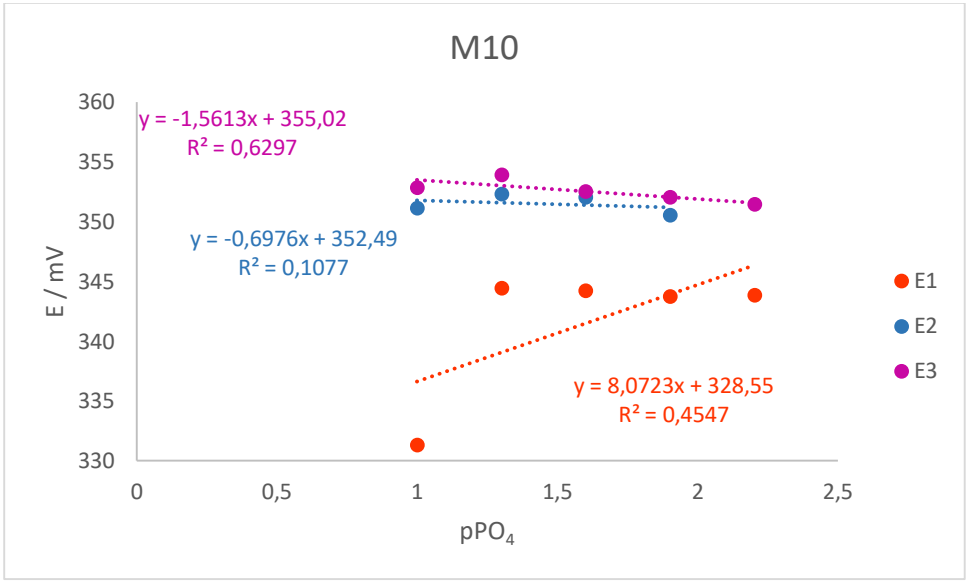
	$[(PO_4)^{3-}]$ / $molL^{-1}$	pPO_4	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1.	1,000E-01	1	317,5	333,8	345,3
2.	5,000E-02	1,30103	314,9	332,4	332,4
3.	2,500E-02	1,60206	314,3	330,2	330,2
4.	1,250E-02	1,90309	317,3	329,4	329,4



Membrana 10

Tablica 5. Rezultati mjerenja za membranu 10

	$[(PO_4)^{3-}]$ / $molL^{-1}$	pPO_4	E_1 / mV	E_2 / mV	E_3 / mV
1.	1,000E-01	1	331,3	351,1	352,8
2.	5,000E-02	1,30103	344,4	352,3	353,9
3.	2,500E-02	1,60206	344,2	352	352,5
4.	1,250E-02	1,90309	343,7	350,5	352
5.	6,250E-03	2,20412	343,8	348,9	351,4



3. RASPRAVA

Cilj ovog, kao i drugih ispitivanja u analitičkim laboratorijima jest dobivanje brzih, točnih i pouzdanih rezultata analize koji će se moći primjenjivati u daljnjim istraživanjima. Važno je u ispitivanjima pokazati da određena analitička metoda odgovara pojedinim kriterijima koji nam govore o značajkama učinkovitosti, a to određujemo provođenjem validacijom same metode.

Ionsko–selektivne elektrode se koriste u raznim mjerenjima, kao što su konduktometrijska, amperometrijska te potenciometrijska, kakva su provedena i u ovom radu. Ove elektrode imaju široku primjenu jer imaju brz odziv i široko koncentracijsko područje te reagiraju na aktivitet određenog iona u otopini.

U ovome radu je opisano istraživanje na ionsko–selektivnim membranama sa ciljem razvoja membrana za potenciometrijska mjerenja u svrhu detekcije odziva na fosfatne ione pri pH 13. Za ispitivanje su korištene četiri membrane koje su se razlikovale u sastavu, uz jednake udjele željezova (III) fosfata i srebrova sulfida mijenjao se udio teflona.

Mjerenjem je utvrđeno da prethodno pripremljene elektrode na kojima se provelo ispitivanje ne pokazuju odziv na fosfatne ione. Ako uzmemo u obzir pretpostavku da je prah za membranu dobro homogeniziran na sam odziv membrane mogu utjecati i drugi ioni iz otopine koji sudjeluju u paralelnim reakcijama koje se odvijaju sa ionskim vrstama iz membrane. Prilikom mjerenja nisu dodavani reagensi koji bi mogli sudjelovati u paralelnim reakcijama kompleksiranja ili taloženja pa pri pH na kojem su se mjerenja izvodila moguće da je došlo do promjene oksidacijskog stanja željeza, odnosno do nastajanja željezovog (III) oksida. To smo zaključili nakon pogleda na membranu nakon provedenog mjerenja, vide se crveni mikrotragovi na dodirnoj površini.

Ako se uspoređuju rezultati dobiveni mjerenjem, od četiri membrane samo membrana M8 je u jednom od ponovljenih mjerenja pokazala odziv prema fosfatnim ionima. Prema Nernstovom izrazu se očekivao nagib od 19,7 mV, a ponovljenim mjerenjem dobiveni nagib od 16,5 mV je jako blizu za trovalentne željezove katione. Takav rezultat se prikazao u prvom mjerenju, dok ostali nisu bili zadovoljavajući. To možemo pripisati pojavi sloja željezovog (III) hidroksida na samoj površini membrane, što potvrđuje sklonost trovalentnog željeza da tvori komplekse sa drugim ionima u otopini. Stvaranjem kompleksa na površini dolazi do blokiranja aktivnih centara membrane pa ne može doći do interakcije željezovih sa fosfatnim ionima u otopini.

Ostale membrane nisu pokazale odziv odnosno nagib im je neodgovarajući te nije u skladu sa očekivanjima dobivenim prema Nernstovom izrazu.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata možemo donijeti zaključak da:
Korištena potenciometrijska metoda ne pokazuje odziv membrane na fosfatne ione pri pH = 13 neovisno o udjelu teflona u sastavu iste. Jedino membrana 8 je pokazala neke karakteristike te bi bila pogodna za daljnja istraživanja uz mijenjanje mogućih parametara, kao sastava same membrane ili da se mjerenja provode pri drugoj pH vrijednosti.

LITERATURA

1. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, MediaPrint, Zagreb, 2010.

2. D. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.

3. A. Prkić, Doktorska disertacija, 2013.

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

5. https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (preuzeto 25.03.2020.)

6. D. Wencel, T. Abel, and C. McDonagh, Optical Chemical pH Sensors, Optical Sensors Laboratory, School of Physical Sciences, Biomedical Diagnostics Institute, Dublin City University, Dublin, 2012.

7. F. Faridbod, V. K. Gupta and H. A. Zamani, Electrochemical Sensors and Biosensors, International Journal of Electrochemistry, Volume 2011, Article ID 352546

8. Eggins B.R. (2002). „Chemical sensors and biosensors“, U: Analytical Techniques in the Sciences (AnTS) (ur. Anto D.J.), John Wiley & sons, LTD.