

# Izvedba planarnih senzora za bromide na površini srebrne elektrode otisnute tintnim pisačem

---

**Tominac, Mia**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:684443>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Tominac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatica **Mia Tominac**

Predao je izrađen završni rad dana: 18. rujna 2018.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. dr. sc. Lidija Furač, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Tominac

IZVEDBA PLANARNIH SENZORA ZA BROMIDE NA POVRŠINI  
SREBRNE ELEKTRODE OTISNUTE TINTNIM PISAČEM

**ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

v. pred. dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2018.

*Veliko hvala mojemu mentoru, izv. prof. dr.sc. Stjepanu Milardoviću, na predloženoj temi, darovanom vlastitom vremenu, nesebičnom dijeljenju znanja, kritikama i savjetima koje mi je dao tijekom cijele izrade ovoga rada.*

*Hvala izv. prof. dr.sc. Marijani Kraljić Roković na stručnim savjetima i komentarima.*

*Od srca hvala mojim roditeljima, Marinki i Marku, te braći, Toniju i Bruni, na bezuvjetnoj podršci i ljubavi koju su mi pružali tijekom cijelog školovanja.*

## SAŽETAK

Tema ovog rada je izvedba planarne Ag|AgBr elektrode na površini srebrne elektrode dobivene ispisom tintnim pisačem, a koja će služiti kao senzor za mjerenje bromida u vodenoj otopini. Čestice nanosrebra *ink-jet* printerom nanosene su na fleksibilnu polimernu podlogu. Tako pripremljena elektroda modificirana je kemijski, otopinom FeBr<sub>3</sub>, kao i elektrokemijski, cikličkom voltametrijom odnosno potenciostatski. Kao rezultat modifikacije nastao je sloj srebrovog bromida na površini elektrode. Potenciometrijskom metodom provedeno je ispitivanje dobivene elektrode u neprotocnim ćelijama u nizu standardnih otopina kalijeva bromida sa i bez podešene ionske jakosti. Ionska jakost podešena je otopinama Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> i NaAc. Također je provedena elektrokemijska modifikacija i ispitivanje Ag disk elektrode, a dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima dobivenim mjerenjima pomoću nanosrebrom ispisane elektrode. Najbolje odzive pokazala je nanotintom ispisana elektroda dobivena modifikacijom sa željezovim(III) bromidom te potenciostatski modificirana disk elektroda. Općenito, bolja osjetljivost je dobivena koristeći printanu elektrodu. Ako promatramo samo elektrokemijsku vrstu modifikacije, možemo zaključiti da je potenciostatska metoda bolji odabir modificiranja metalne površine.

**KLJUČNE RIJEČI:** planarna Ag|AgBr elektroda, *ink-jet* tehnologija printanja, potenciometrija, potenciometrijski senzor

## ABSTRACT

In this work, an all-solid-state Ag|AgBr electrode was successfully fabricated on the surface of a planar silver electrode imprinted with an ink-jet printer. In the printing process nanoscale silver particles were applied to a flexible polymeric substrate. The electrode thus prepared was modified chemically using FeBr<sub>3</sub> solution, and electrochemically, by cyclic voltammetry and at fixed potential. As a result of the modification, a thin layer of silver bromide was formed on the surface of the electrode. In order to test the electrode, potentiometric measurements were performed in a series of standard potassium bromide solutions with and without the adjusted ionic strength. Adjusting the ionic strength was achieved using 50 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> and NaCH<sub>3</sub>COO solutions. Electrochemical modification and examination of the Ag disc electrode were also performed. Finally, collected results were compared to the results of the printed electrode measurements. The best response was given by the printed electrode whose surface was modified using ferric bromide and disc electrode modified potentiostatically. Generally, better sensitivity (higher slopes) was obtained using a printed electrode. If we observe only the electrochemical type of modification, we can conclude that the potentiostatic method is a better choice for modifying the metal surface.

**KEY WORDS:** planar Ag|AgBr electrode, ink-jet printing technology, potentiometry, potentiometric sensor

## Sadržaj

1. UVOD.....	3
2. OPĆI DIO .....	4
2.1. Metalne elektrode .....	4
2.1.1. Elektrode I. vrste .....	5
2.1.2. Elektrode II. vrste .....	8
2.1.3. Elektrode III. vrste.....	11
2.2. Ionsko – selektivne elektrode .....	12
2.2.1. Ionsko-selektivne elektrode sa čvrstom membranom .....	13
2.3. Kemijski senzori .....	14
2.4. <i>Ink-jet</i> tehnologija.....	15
2.5. Potenciometrija.....	18
2.6. Ciklička voltometrija .....	20
2.7. Ionska jakost.....	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	30
3.1. Kemikalije .....	30
3.2. Aparatura .....	30
3.3. Printanje elektroda.....	31
3.4. Priprema otopina.....	31
3.5. Modifikacija površine Ag printane i Ag disk elektrode .....	32
3.5.1. Kemijska modifikacija pomoću otopine $\text{FeBr}_3$ .....	32
3.5.2. Elektrokemijska modifikacija cikličkom voltametrijom.....	33
3.5.3. Potenciostatska elektrokemijska modifikacija .....	33
3.6. Opis mjerenja.....	34
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	36
4.1. Preliminarna potenciometrijska ispitivanja .....	36
4.2. Kemijska priprema Ag AgBr elektrode pomoću otopine $\text{FeBr}_3$ .....	38
4.2.1. Baždarenje Ag AgBr plošne elektrode .....	38
4.3. Elektrokemijska priprema Ag AgBr elektrode cikličkom voltametrijom .....	40
4.3.1. Čišćenje elektrode .....	40
4.3.2. Modifikacija Ag disk elektrode cikličkom voltametrijom .....	42
4.3.3. Modifikacija Ag printane elektrode cikličkom voltametrijom.....	44
4.3.4. Baždarenje Ag AgBr disk elektrode.....	45
4.3.5. Baždarenje printane Ag AgBr elektrode .....	46
4.4. Potenciostatska priprema Ag AgBr elektrode .....	48
4.4.1. Baždarenje Ag AgBr disk elektrode.....	49



4.4.2. Baždarenje Ag AgBr printane elektrode .....	51
4.5. Tablični prikaz svih nagiba pravaca za provedene modifikacije.....	53
5. ZAKLJUČAK.....	54
6. POPIS SIMBOLA.....	55
7. LITERATURA .....	57
8. ŽIVOTOPIS.....	58

# 1. UVOD

U posljednje vrijeme tehnologija doživljava iznimno brz razvoj. Razlog tomu je ubrzan opći napredak svih aspekata znanosti i društva koje sve više teži pojednostavljenju i poboljšanju funkcija tehnoloških proizvoda. Zajedno sa zanimanjem za razvoj uređaja svakodnevne upotrebe raste i zanimanje za stvaranje poboljšanih analitičkih uređaja. Primjer takvih su senzorske instrumentacije. Poboljšanje karakteristika elektrokemijskih senzora očituje se u konstruiranju prenosivih, minijaturiziranih, fleksibilnih, dostupnih i jednostavnih senzora. Nužno je da se pritom zadrži točnost i preciznost instrumenata jer je cilj svakog mjerenja dobiti izmjerenu veličinu koja će pouzdano ukazivati na neku informaciju o sustavu u kojem je mjerenje provedeno. Poboljšanje senzora zapravo podrazumijeva unaprjeđenje njegovih sastavnica, koje su u slučaju potenciometrijskog senzora indikatorska i referentna elektroda. Uloga referentne elektrode je osigurati konstantan potencijal koji je stabilan s obzirom na indikatorsku elektrodu. Postoje različite referentne elektrode, ali u sensorima se najviše koristi Ag|AgCl referentna elektroda. Međutim, prepreku minijaturizaciji takve konvencionalne elektrode predstavljaju krhkost elektrode i tekući unutarnji elektrolit. Rješenje tog problema pronalazi se u primjeni ionsko-selektivnih i referentnih elektroda sa čvrstom membranom koje ne trebaju unutarnju elektrolitnu otopinu. Spomenute elektrode služe kao pseudo-referentne jer ne posjeduju elektrolit poznate koncentracije koji osigurava konstantan potencijal. Jedan od načina izvedbe takve tankoslojne referentne elektrode je primjena sitotiska ili *ink-jet* printera. Nanočestice srebra nanose se na fleksibilnu podlogu nakon čega slijedi modifikacija površine kemijskim ili elektrokemijskim putem s ciljem dobivanja sloja teško topljive soli srebra. Usavršavaju se i metode nanošenja polimernog materijala koji sadrži elektrolit koji će omogućiti održavanje stalnog potencijala elektrode. U ovom završnom radu razmotrene su izvedbe Ag|AgBr elektrode primjenom kemijske i elektrokemijske modifikacije površine Ag planarne tankoslojne elektrode dobivene otiskivanjem na fleksibilnoj podlozi pomoću *ink-jet* printera.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Metalne elektrode

Kada se metal uroni u otopinu svojih iona, on pokazuje neki elektrokemijski aktivitet, tj. tendenciju izmjenjivanja elektrona s odgovarajućim ionima u otopini, a na faznoj granici takvog heterogenog sustava uspostavlja se ravnoteža [3]:



Izmjena elektrona na granici faza može se promatrati i kao ravnoteža otapanja i taloženja koji će se odvijati tako dugo dok se njihove brzine, odnosno brzine oksidacije i redukcije, ne izjednače. U trenutku ravnoteže metal će imati različito stanje potencijala od otopine jer je otpustio jedan ili više elektrona. Nastala razlika u potencijalima naziva se elektrodni potencijal. Izraz za izračunavanje elektrodnog potencijala može se dobiti definiranjem energije ravnotežnog stanja. Diferencijalna promjena Gibbsove energije sustava elektroda /otopina sastoji se od 5 doprinosa energije, od kojih promjenu tlaka možemo zanemariti kao i utjecaj površine, ako se ne radi o velikim površinama, dok je temperatura nepromjenjiv član. Ukupna promjena Gibbsove energije je zbroj promjene kemijskog i promjene električnog potencijala pa izjednačavanjem energije otopine i metala u ravnotežnom stanju dobivamo jednadžbu [1]:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln(a) \quad (2)$$

Apsolutni elektrodni potencijal, premda se može izračunati iz termodinamičkih podataka, ne može se mjeriti jer voltmetar nije moguće spojiti na otopinu. Stoga se umjesto izravnog provodi neizravno mjerenje [1,3]. Svaka elektroda ima svoj karakterističan potencijal čija vrijednost je relativna u odnosu na referentni sustav – referentnu elektrodu. Referentna elektroda predstavlja standard prema kojem se mjeri potencijal druge (radne ili indikatorske) elektrode i njezin potencijal mora biti poznat i stalan te se prilikom protoka malih struja kroz nju ona ne smije polarizirati. Navedena svojstva postižu se brzom kinetikom izmjene naboja, kako bi se redoks reakcija što brže dovela u ravnotežno stanje i kako bi se aktivacijska polarizacija zanemarila, te visokom koncentracijom, odnosno aktivitetom

aktivnih vrsta koji je praktično stalan, pa čak i u slučaju protoka malih struja kroz elektrodu [2].

### 2.1.1. Elektrode I. vrste

Kod elektroda I. vrste prisutna je samo jedna ravnoteža, a njihov ravnotežni potencijal je funkcija aktiviteta otopljenog kationa. Ovoj skupini pripadaju elektrode koje čine sustavi [1]:

- a) metal uronjen u otopinu vlastitih iona,  $\text{Me}(s)|\text{Me}^+(\text{aq})$
- b) amalgamske elektrode  $\text{HgMe}(s)|\text{Me}^+(\text{aq})$
- c) plinske elektrode  $\text{Pt}(s)|\text{X}_2|\text{X}^+(\text{aq})$  ili  $\text{Pt}(s)|\text{X}_2|\text{X}(\text{aq})$

#### a) Metal uronjen u otopinu vlastitih iona

Odmah pri uranjanju metala u otopinu vlastitih iona metal otpušta elektrone i otapa se, dok se istovremeno ti elektroni vežu na metalne ione iz otopine te tako dolazi do taloženja u otopini. Reakcija koja se odvija na elektrodi i potencijal iste elektrode prikazani su izrazima:



$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^\ominus + \frac{RT}{z_i F} \ln a'_i \quad (4)$$

Primjer ovakve elektrode je cinkova pločica uronjena u otopinu vlastitih iona gdje su ravnotežna reakcija i potencijal dani izrazima [4]:



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (6)$$

### b) Amalgamske elektrode

Aktivitet i elektrodni potencijal visoko reaktivnih metala kao što su natrij, kalij i cink, je teško izmjeriti u vodenoj otopini, stoga se njihov aktivitet snižava razrjeđivanjem sa živom. Nastali amalgam, legura je bilo kojeg metala sa živom [5]. Potencijal amalgamskih elektroda definiran je jednadžbom [3]:

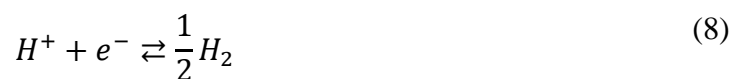
$$E = E^{\circ}_{Me^{z+}/Me(Hg)} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me(Hg)}} \quad (7)$$

### c) Plinske elektrode Pt(s)|X<sub>2</sub>|X<sup>+</sup>(aq) ili Pt(s)|X<sub>2</sub>|X<sup>-</sup>(aq)

U izgradnji sustava plinskih elektroda sudjeluju plemeniti metali koji se ne otapaju u otopinama elektrolita već se na njima adsorbiraju plinovi [1]. Najčešće se upotrebljava platinirana platinska elektroda. Znatna elektrokemijska aktivnost je zapažena dovođenjem određenih plinova na neku inertnu elektrodu uronjenu u otopinu elektrolita. Ti plinovi su: vodik, kisik, fluor i klor.

Razlikujemo kationske, koje su reverzibilne u odnosu na katione, i anionske, koje su reverzibilne u odnosu na anione, plinske elektrode [3].

Vodikova elektroda je kationska plinska elektroda koja je izvedena tako da se na inertnu platinsku elektrodu kroz cjevčicu dovodi plin vodik koji sudjeluje u ravnoteži. Platinska elektroda se koristi, osim kako bi se osigurala velika elektrokemijska površina za adsorpciju plina, i kao katalizator disocijacije molekula kako bi se postigla velika brzina uspostavljanja ravnoteže. Temelji se na redoks – sustavu:



Elektrodni potencijal ovisi o koncentraciji molekulskih i ionskih vrsta koje sudjeluju u elektrodnoj reakciji, odnosno o logaritmu omjera aktiviteta reaktanata i reakcijskih produkata elektrodne reakcije. Primijenjena platina ponaša se kao izvor i ponor elektrona za vodikove vrste pa je njezin potencijal elektrodni potencijal vodikove elektrode [3, 8]:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} \quad (9)$$

pri čemu je aktivitet vodikovih iona određen koncentracijom istih u elektrolitu, dok je aktivitet plinovitog vodika jednak njegovom tlaku (pri malim tlakovima, kada se ponaša kao idealan plin). Jednadžba poprima oblik:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}} \quad (10)$$

Uvrstimo li vrijednosti  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$  i  $p = 1 \text{ bar}$  te pretvorimo li prirodan logaritam u dekadski, dobiva se sljedeća jednadžba:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\ominus + 0,059 \log a_{H^+} \quad (11)$$

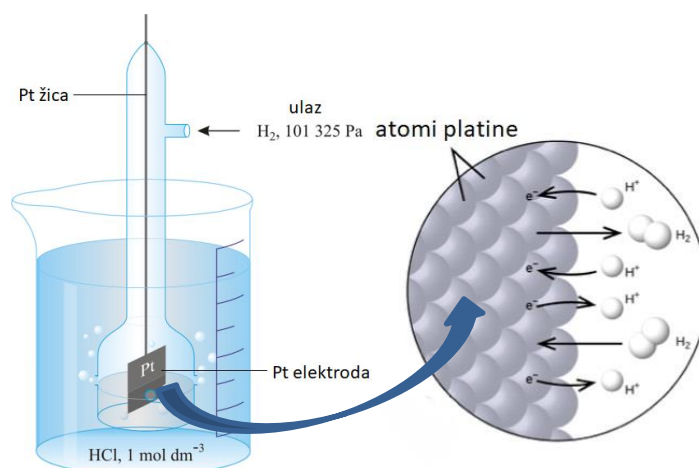
koja govori da je potencijal vodikove elektrode direktno proporcionalan aktivitetu vodikovih iona u otopini. Standardni potencijal vodikove elektrode dogovorna je vrijednost od 0,000 V pri svim temperaturama pa se potencijal standardne vodikove elektrode računa:

$$E_{H^+/H_2} = 0,059 \log a_{H^+} \quad (12)$$

Jednadžba 12 može se također izraziti primjenom vodikova eksponenta pH, koji je jednak  $-\log a(H^+)$ , tako da je pri 25 °C [3]:

$$E_H = -0,059 pH \quad (13)$$

Unatoč njezinoj važnosti kao fundamentalnoj referentnoj elektrodi prema kojoj mjerimo sve druge potencijale, SHE se rijetko koristi jer je nezgodna za pripremu i korištenje [4]. Kao referentne elektrode se koriste druge elektrode poznatog i stalnog potencijala poput Ag|AgCl i zasićene kalomel elektrode (ZKE). Osim kationskih plinskih elektroda kao što je vodikova, u upotrebi su i anionske, primjerice kisikova i halogene elektrode [1].



**Slika 1.** Vodikova elektroda.

### 2.1.2. Elektrode II. vrste

Elektrode druge vrste su metalne elektrode u ravnoteži sa slabo topljivom soli vlastitog kationa istaloženom na površini metala, a sustav metala i njegove soli uronjen je u jaki elektrolit. Odziv elektrode je ovisan ne samo o koncentraciji vlastitog kationa nego i o anionu slabo topljive soli ili stabilnog kompleksa [2]. Budući da razlika potencijala između metala na kojem je istaložena teško topljiva sol i otopine u koju se ta elektroda uranja ima stalnu vrijednost, koriste se kao referentne elektrode. Najviše korištene elektrode druge vrste su Ag|AgCl i zasićena kalomel elektroda, a u upotrebi su i njima slične Ag|AgBr i Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrode. Referentne elektrode podrazumijevaju dvije ravnoteže [1].

#### Srebro – srebrov klorid referentna elektroda

Ag|AgCl elektroda dobiva se anodnom oksidacijom srebrne žice u otopini klorida pri čemu se prevlači slojem teško topljivog srebrovog(I) klorida. Pripremljena elektroda uranja se u vodenu otopinu zasićenu kalijevim i srebrovim kloridima [3]. Topljivost srebrova klorida je smanjena u otopini kalijeva klorida stoga se preporučuje njime zasititi otopinu kako bi se izbjeglo skidanje slojeva klorida srebra sa srebrne žice [6]. U sustavu su prisutne dvije ravnoteže:

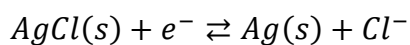
1. otapanje srebra u  $Ag^+$



2. fazna ravnoteža topljivosti soli AgCl



Iz kojih proizlazi ukupna reakcija:



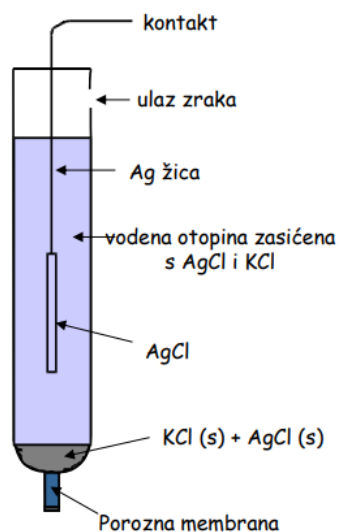
Potencijal elektrode proporcionalan je koncentraciji odnosno aktivitetu kloridnih aniona u otopini prema Nernstovoj jednadžbi:

$$E_{el} = E^{\circ}_{AgCl/Ag} - 0,059 \log a(Cl^-) \quad (16)$$

gdje je aktivitet srebrnih iona određen produktom topljivosti soli:

$$K_{pt} = a(Ag^+) \cdot a(Cl^-) \quad (17)$$

Standardni elektrodni potencijal Ag|AgCl elektrode pri 25°C jednak je  $E^{\circ} = 0,222$  V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu [1,3].



**Slika 2.** Prikaz Ag|AgCl referentne elektrode.

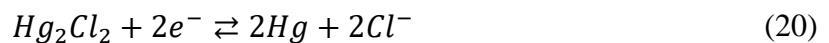


### Zasićena kalomel elektroda

Za pripremu zasićene kalomel elektrode (ZKE) potrebna je otopina kalijeva klorida u koju se uroni staklena cjevčica ispunjena živom, slojem kalomel paste načinjene od žive, KCl-a i teško topljive soli živinog(I)-klorida,  $Hg_2Cl_2$  te staklenom vunom. Električni kontakt sa živom postiže se platinskom žicom utaljenom neposredno kroz staklenu stijenku elektrodne posudice. U elektrodi živa-živin(I) klorid, na sličan način kao i kod elektrode srebro-srebrov klorid, zadovoljene su dvije ravnoteže [3]:



Sumarno:



Elektrokemijska reakcija se zbiva između metalne žive kao reduciranog oblika i živinog iona kao oksidiranog oblika. Elektrodni potencijal definiran je aktivitetom živinog(I) iona,

$$E = E_{Hg/Hg_2Cl_2}^\theta + \frac{0,0591}{2} \log a(Hg_2^{2+}) \quad (21)$$

koji je pak određen konstantom produkta topljivosti živine soli.

$$K_{pt} = a(Hg_2^{2+}) \cdot a(Cl^-)^2 \quad (22)$$

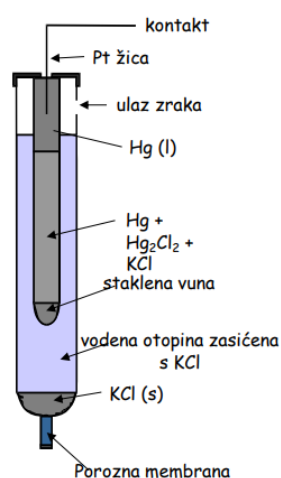
Nadalje, potencijal možemo računati prema:

$$E = E_{Hg/Hg_2Cl_2}^\theta - 0,0591 \log a(Cl^-) \quad (23)$$

gdje je

$$E_{Hg/Hg_2Cl_2}^\theta = E_{Hg/Hg_2^{2+}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln K_{pt} \quad (24)$$

Iz svega navedenog da se zaključiti da aktivitet živinih(I) iona ovisi o koncentraciji soli KCl i  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . S obzirom da je topljivost kalomela mala, gotovo svi ioni potječu iz otopine KCl pa je potencijal kalomelske elektrode ustvari određen koncentracijom klorida kalija. Kod konstantne koncentracije kloridnih iona stalna je i koncentracija  $\text{Hg}_2^{2+}$ , a time i potencijal referentne elektrode čija vrijednost je 0,244 V na temperaturi 25°C [3]. Živin(I)-klorid disproportionira na živu i živin(II)-klorid pri temperaturi većoj od 80°C što ograničava upotrebu elektrode na temperature do 80°C [7].



**Slika 3.** Shematski prikaz  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  referentne elektrode.

### 2.1.3. Elektrode III. vrste

Elektrodama treće vrste se obično nazivaju elektrode koje se sastoje od plemenitog metala, najčešće platine, uronjene u otopinu koja sadrži istovrsne katione, anione ili molekule različitih stupnjeva oksidacije. One su reverzibilne u odnosu na kation, ali ne kation koji odgovara metalu elektrode, već na neku drugu vrstu kationa koja se u elektrolitu nalazi u suvišku. Na jednoj elektrodi može se događati ili oksidacija ili redukcija [1,3]. Za reakcije primanja i otpuštanja elektrona platina predstavlja izvor i ponor istih potrebnih za interkonverziju oksidirane vrste u reduciranu i obrnuto. Općenito, ravnoteža redoks elektroda se prikazuje zapisom:



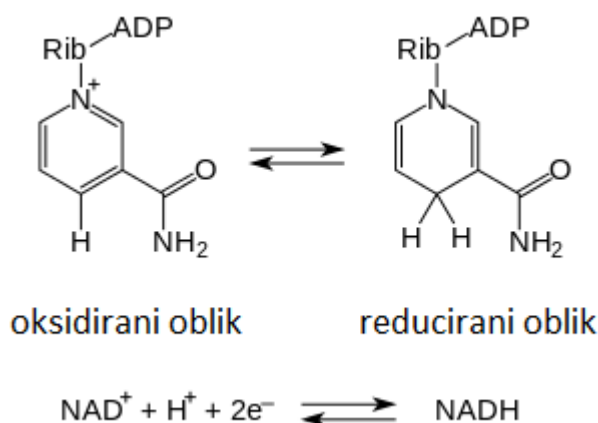
Općim zapisom, sustavi redoks elektroda se zapisuju:



gdje je Me inertni metal koji je u kontaktu s otopinom, a Red i Oks su ioni u reduciranom i oksidiranom obliku. Shodno navedenome, odgovarajuću ravnotežu redoks para  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  elektrode  $\text{Pt(s)}|\text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  opisuje navedena ravnotežna jednačba:



Još neki od primjera ovih elektroda su  $\text{Pt(s)}|[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq}), [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq})$  te  $\text{Pt(s)}|\text{NADH}(\text{aq}), \text{NAD}^{+}(\text{aq}), \text{H}^{+}(\text{aq})$  koja se koristi u ispitivanjima koenzima NADH [1,8].



**Slika 4.** Redoks reakcija nikotinamid adenin dinukleotida.

## 2.2. Ionsko – selektivne elektrode

Ionsko – selektivna elektroda ili membranska elektroda je elektrokemijski senzor koji, kada se uroni u otopinu koja sadrži slobodne ione određene vrste, poprma elektrokemijski potencijal logaritamske ovisnosti o aktivnosti iona, na koji je elektroda selektivna, prema Nernstovoj jednačbi:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (27)$$

gdje je  $a_1$  aktivitet iona u ispitivanoj otopini,  $a_2$  aktivitet ciljanih iona u unutrašnjoj referentnoj otopini i  $z$  naboj aktivnih iona.

Ionsko – selektivna elektroda (ISE) se sastoji od unutarnje referentne elektrode i otopine u koju je ona uronjena te membrane koja čini selektivan dio tog sustava. Osjetljiva membrana odvaja ispitivanu otopinu od unutrašnje referentne otopine i propusna je samo za određenu vrstu iona. Već prilikom uranjanja elektrode u ispitivanu otopinu uspostavlja se tok čestica unutar membrane u smjeru otopine koja ima niži aktivitet pokretnih čestica, a prijenos mase i naboja traje dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža. Ona nastupa kada je razlika potencijala tolika da izjednači brzine prijelaza aktivnih iona u oba smjera. Ravnotežni potencijal je, dakle, mjera razlike aktiviteta iona u dvije otopine, a njegova promjena odgovor je na promjenu aktiviteta iona na koji je elektroda selektivna [9].

Prema sastavu membrane, koja je osnovni i selektivan dio svake ISE, elektrode se mogu podijeliti na elektrode sa čvrstom i elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom [10].



**Slika 5.** Ionsko – selektivna elektroda

### 2.2.1. Ionsko-selektivne elektrode sa čvrstom membranom

Kao aktivni element ISE sa čvrstom membranom koriste anorganske soli ili različite vrste stakla koji daju Nernstov odziv za određeni kation odnosno anion. Često se izrađuju membrane od smjese dviju teško topljivih polikristaliničnih ili monokristaliničnih anorganskih soli od kojih je uvijek samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Iz takvih homogenih membrana mogu se napraviti ionsko-selektivne elektrode za:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  i  $\text{SCN}^-$ . Površina elektrode bit će selektivna i za druge vrste koje

tvore stabilne topljive komplekse ili teško topljive soli s ionima membrane. Tako će, primjerice, membrana izrađena od  $\text{Ag}_2\text{S}$  biti selektivna za ione  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Za razliku od homogenih, kod elektroda s heterogenom membranom kristalna krutina dispergirana je u čvrstom, elektrokemijski inaktivnom nosivom materijalu, najčešće silikonskoj gumi. One se upotrebljavaju za određivanje iona  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  i  $\text{S}^{2-}$ .

Čvrsta staklena membrana glavni je gradivni element staklenih elektroda koje su visoko selektivne i vrlo pouzdane. Najčešće se koriste za određivanje pH vrijednosti neke otopine. Budući da je debljina staklene membrane oko  $50\ \mu\text{m}$ , tim elektrodama treba pažljivo rukovati kako bi se izbjegli mogući lomovi i oštećenja. Osim toga, nužno je čuvati ih u odgovarajućim puferskim otopinama da bi se osigurala potpuna hidratiziranost vanjske površine membrane [3,4].

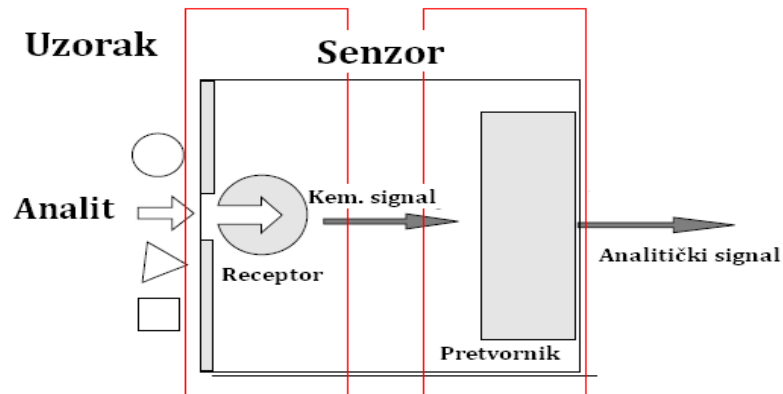
### 2.3. Kemijski senzori

Senzori su uređaji koji služe za pretvorbu ulaznog signala u analitički korisnu informaciju. Ovisno o vrsti ulaznog signala, oni mogu biti kemijski, biokemijski (biosenzor) ili fizički. Kemijski senzor je uređaj koji preoblikuje kemijsku informaciju, od koncentracije specifične komponente uzorka do kompletne analize komponenata, u analitički koristan izlazni signal. Sadrži dvije glavne funkcionalne jedinice: receptorski i pretvornički dio, a neki senzori sadrže i separator, primjerice membranu. Receptorski dio je osjetilna komponenta koja pretvara kemijski signal analita u oblik energije koji pretvornik može mjeriti i pretvoriti u analitičku informaciju korisnu krajnjem korisniku. Pretvornik ne pokazuje selektivnost. Spomenuta kemijska informacija može potjecati od kemijske reakcije analita ili od fizičkog svojstva sustava od interesa.

Kemijski senzori se mogu klasificirati prema principu rada pretvorničkog dijela na optičke, elektrokemijske, magnetske, masene, termometrijske i druge.

Elektrokemijski senzori transformiraju učinke elektrokemijske interakcije analit – elektroda u koristan signal. Učinci mogu biti stimulirani električnim putem ili mogu biti rezultat spontane interakcije bez vanjskog izvora struje. Razlikujemo voltometrijske i amperometrijske, potenciometrijske i potenciometrijske plinske senzore sa čvrstim elektrolitom. Potenciometrijski senzori mjere potencijal indikatorske (ionsko – selektivne) elektrode u odnosu na referentnu. Kako potencijal indikatorske elektrode ovisi o koncentraciji

određene ionske vrste u otapalu, rezultatni napon između dvije elektrode određen je upravo time. Ionofor smješten u membrani je selektivni dio ionsko – selektivne elektrode i u njemu se nalazi receptorski dio sustava, a pretvornički dio predstavlja elektroda [11].



Slika 6. Shema senzora.

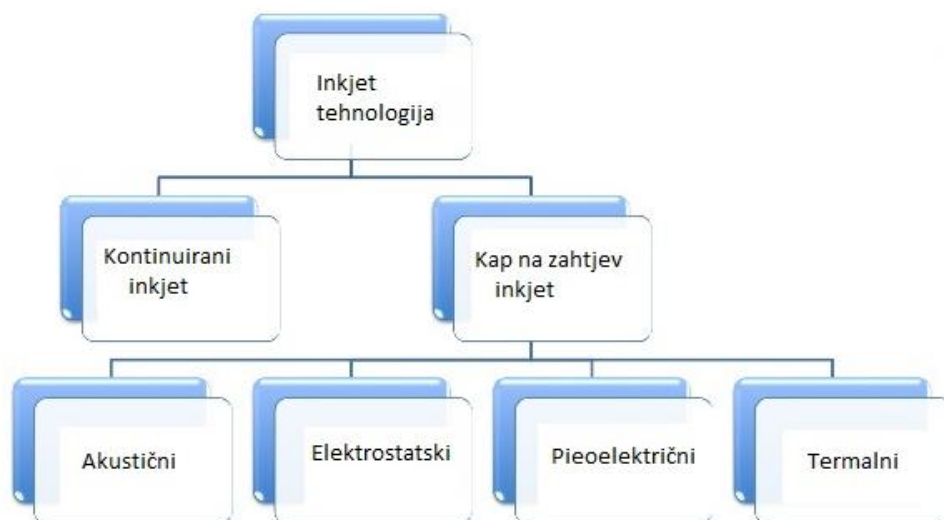
#### 2.4. Ink-jet tehnologija

*Ink-jet* printanje je tehnologija digitalnog ispisa kojom se kreira digitalna slika na papirnim, plastičnim ili drugim podlogama. Glava pisača, nakon što primi električni signal uzrokovan promjenom u tlaku, izbacuje kapljice tinte direktno na površinu supstrata. Istiskivanje tinte moguće je na tranzistorima, organskim svjetlećim diodama (OLED), vodljivim polimerima, strukturnim polimerima, keramici i biomaterijalima ravnih ili hrapavih površina [13]. *Ink-jet* ili printanje tintnim pisačem omogućava ispisivanje linearnih i prostornih dimenzija visoke rezolucije, od 10 do 20  $\mu\text{m}$ , a ponekad čak i nanodimenzija [12].

Tehnologija se primjenjuje u području nanokemije i nanotehnologije za izradu integriranih kemijskih sustava kao što su:

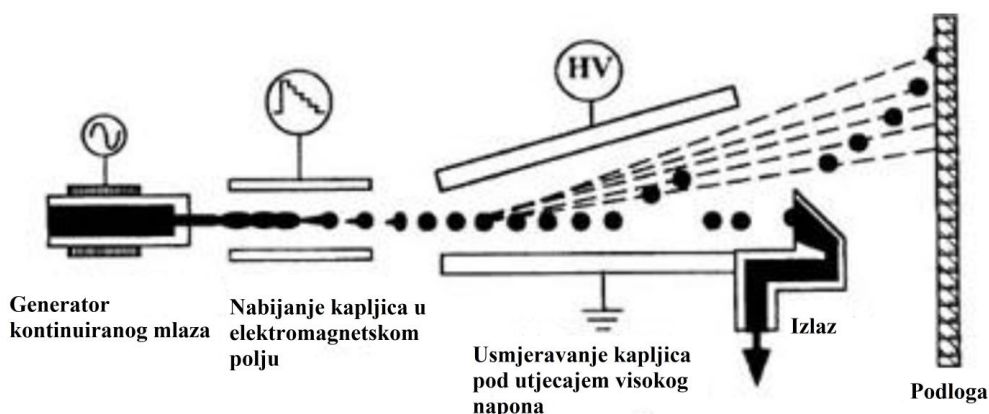
- 1) solarne ćelije
- 2) tranzistori
- 3) organske svjetlosno emitirajuće diode (OLED)
- 4) uređaji za identifikaciju radio-frekvencijom
- 5) senzori

Suvremeni tintni pisaci koriste jedan od dva principa; kontinuirani ili kapljica na zahtjev [12].



Slika 7. Podjela ink-jet tehnologije.

U tehnologiji kontinuiranog tipa visokotlačna pumpa usmjerava tekuću tintu iz rezervoara kroz „pištolj“ i mikroskopsku mlaznicu, stvarajući pritom kontinuirani tok kapljica tinte. Piezoelektrični kristal uzrokuje rasipanje toka u kapi koje se potom podvrgavaju elektrostatskom polju gdje se nabijaju i zatim elektrostatskim odbojnim pločama usmjeravaju na podlogu za printanje.

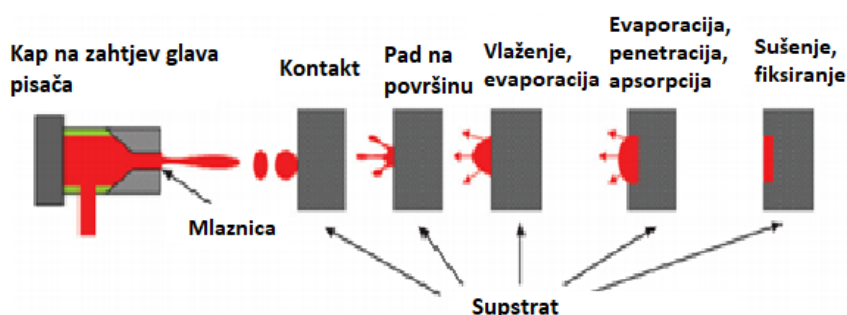


Slika 8. Shematski prikaz kontinuiranog ink-jet procesa.

Većina *ink-jet* printera, među koje spadaju termalni, piezoelektrični, elektrostatski i akustični, bazirana je na principu rada koji se temelji na kapljici na zahtjev (engl. drop-on-demand, DOD). Danas su najčešće u upotrebi printeri termalne ili piezoelektrične glave pisača.

U termalnom tintnom procesu spremnici s tintom se sastoje od niza malih komora od kojih svaka sadrži grijač. Kroz grijaći element prolazi puls struje i uzrokuje brzo isparavanje tinte u komori. Tako se stvara mjehurić posljedica čijeg nastanka je veliki porast tlaka. Zbog promjene u tlaku, kapljice tinte se potiskuju na podlogu. Tinta mora imati hlapljivu komponentu kako bi mogao nastati mjehurić para, inače do izbacivanja kapljica ne bi došlo.

Piezoelektrični DOD *ink-jet* printeri u tintnoj komori iza svake mlaznice koriste piezoelektrični materijal umjesto grijanog elementa. Kada se primijeni napon, piezoelektrik mijenja oblik stvarajući potisni puls zbog kojeg se kapljica tinte odvaja od mlaznice i pada na podlogu. Piezoelektrični printeri, za razliku od termalnih, dozvoljavaju upotrebu različitijih tinti jer nemaju potrebu za hlapljivom komponentom [12, 13].



**Slika 9.** Shematski prikaz DOD *ink-jet* procesa.

Osnovni zahtjev metalnih tinti za senzorsku primjenu je dobra električna vodljivost printanog uzorka. I vodljive i nevodljive tinte se sastoje od tekućeg sredstva (vode ili organskog otapala) koje determinira svojstva tinte, i dispergirane ili otopljene komponente koja pruža željenu funkcionalnost. Tinte koje uključuju nanočestice ili prekursore vodljivih metala poput srebra, bakra i zlata, u prednosti su pred drugim tintama. Formulacije tinte mogu uključivati vezivo (obično smolu) koje omogućava prijanjanje uzorka na supstrat. Većina vodljivih tinti je bazirana na nanočesticama srebra jer Ag posjeduje najveću vodljivost među metalima i otporno je na oksidaciju. Glavna prepreka za zamjenu srebra puno jeftinijim metalima, bakrom i aluminijem, je njihova sklonost oksidaciji u atmosferskim uvjetima. Zbog



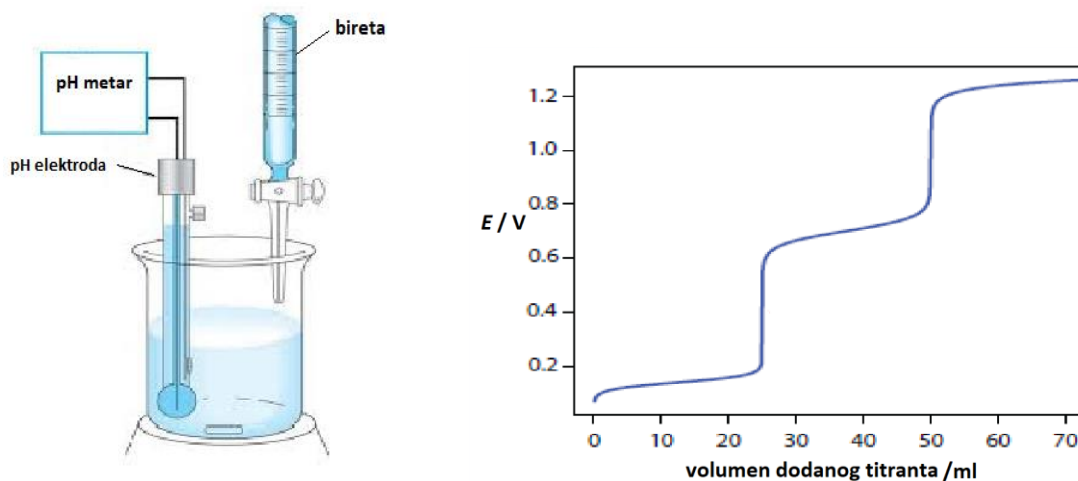
toga oni obično zahtijevaju posebno kontrolirane uvjete - korištenje ugljikovodičnih otapala, nisku koncentraciju prekursora i inertnu atmosferu [12].

## 2.5. Potencijometrija

Potencijometrija je elektroanalitička tehnika koja se osniva na praćenju potencijala elektrokemijskog članka u uvjetima konstantne struje odnosno otvorenog strujnog kruga. Zbog prisutnosti zanemarive struje tijekom mjerenja koja nema značajnog utjecaja na sustav, sastav elektrolita u elektrokemijskom članku ostaje nepromijenjen. Upravo iz tog razloga potencijometrija je korisna kao kvantitativna metoda koja korelira potencijal ćelije (razliku potencijala elektroda) s koncentracijom elektroaktivnih vrsta u njoj. Za potrebe potencijometrijskih mjerenja koristi se članak koji se sastoji, u pravilu, od dvije elektrode; referentne i indikatorske ili radne. S obzirom da je referentna elektroda elektroda stalnog i poznatog potencijala, potencijal (napon) članka ovisit će o potencijalu druge elektrode, koja pak ovisi o koncentraciji analita u otopini. Kao indikatorske elektrode upotrebljavaju se metalne i membranske elektrode. Razlika među njima je u načinu uspostave potencijala; metalnim elektrodama je on određen ravnotežom redoks reakcije na površini, a membranskim razlikom potencijala s unutarnje i vanjske strane membrane [2, 4].

### *Potencijometrijska titracija*

Potencijometrijska titracija je metoda kojom se može odrediti točka ekvivalencije odnosno točka završetka titracije. Koristi se kod kiselo-baznih, redoks, taložnih i kompleksometrijskih titracija, u vodenim i nevodenim otapalima. Za sve osim redoks titracija obično se primjenjuje ionsko-selektivna elektroda selektivna na analit (npr. vodikova elektroda), iako se mogu koristiti i elektrode selektivne na titrant ili reakcijski produkt. Promjena potencijala, odnosno pH ili negativnog logaritma koncentracije neke druge ionske vrste, koju registrira elektroda može poslužiti kao precizan indikator u volumetrijskoj titraciji [4, 15].

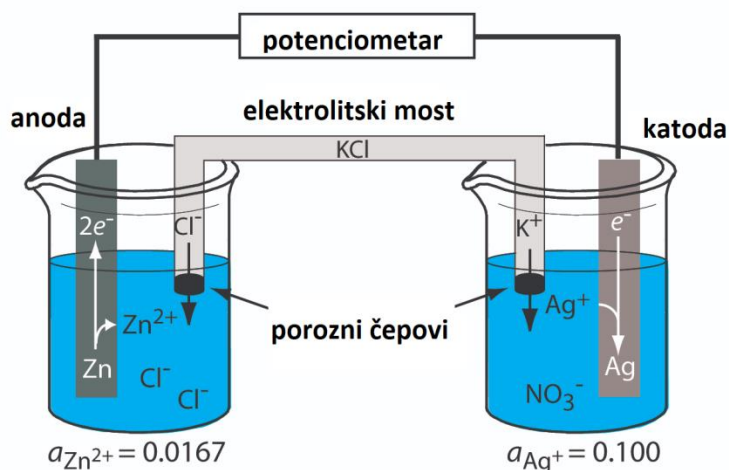


**Slika 10.** Prikaz tipične aparature za potenciometrijsku titraciju (lijevo) i titracijska krivulja (desno).

### *Potenciometrijska mjerenja*

Činjenica da indikatorska (radna) elektroda poprima potencijal kao rezultat aktiviteta analita, poslužila je kao temelj za primjenu potenciometrije u određivanju koncentracije neke ionske vrste u otopini. U usporedbi s drugim tehnikama, potenciometrija omogućava brz i relativno jeftin način analize, a zbog niskih granica detekcije i velike osjetljivosti najprimjenjivija je metoda ispitivanja čvrstih ISE senzora. Najčešće se koristi za utvrđivanje pH vrijednosti otopina pomoću ISE. Odziv je potencijal koji je u ovisnosti o koncentraciji ionske vrste prema sljedećoj jednadžbi [2, 4]:

$$E = E_{r/o}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_r}{a_o} \quad (28)$$



Slika 11. Shema potenciometrijskog mjerenja.

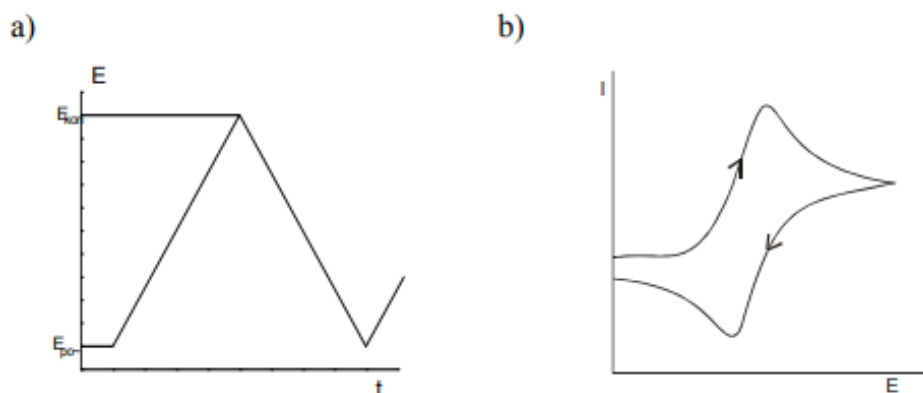
### Mjerenje potencijala digitalnim voltmetrom

Za mjerenje elektrokemijskog potencijala elektrokemijske ćelije u uvjetima odsutnosti toka struje koristi se digitalni voltmetar. Njegova preciznost je ograničena varijacijama u temperaturi i osjetljivošću. U većini slučajeva, koristeći općenamjenski digitalni voltmetar, možemo mjeriti potencijal uz reproducibilnost od  $\pm 0,1$  mV [4].

### 2.6. Ciklička voltometrija

Elektrokemijske tehnike dijelimo na one koje se osnivaju na praćenju ravnotežnog potencijala, nazvane potenciometrijskim tehnikama, i tehnike koje se osnivaju na pobudi sustava naponom ili strujom i praćenjem odziva sustava, nazvane tranzijentnim tehnikama. Na koji način i kako brzo sustav pokušava uspostaviti ravnotežu pod novim uvjetima glavna je odlika tranzijentnih elektrokemijskih tehnika [2]. Među potonje svrstana je i ciklička voltometrija, elektroanalitička metoda u kojoj je signal pobude linearno promjenjivi potencijal, a signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Za razliku od drugih voltametrijskih tehnika u kojima se pobuđuje potencijalom u smjeru ili pozitivnijih ili negativnijih potencijala, ciklička voltometrija podrazumijeva pobudu u oba smjera [4]. Dakle, potencijal elektrode se mijenja linearno s vremenom od početnog,  $E_{poč}$ , do

konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , i natrag. Rezultat ovakve pobude je elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja nazvana ciklički voltamogram [16].



**Slika 12.** Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji.

Osjetljivost strujnog odziva na stupnjeve elektrodnih reakcija poput izmjene naboja, adsorpcije, transporta mase i stvaranja nove faze na površini elektrode, omogućuje primjenu cikličke voltametrije za dijagnostiku elektrodnog procesa i za određivanje njegovog mehanizma [2]. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu i efektivno određuje duljinu trajanja reakcije, stoga se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije [16].

Eksperiment obično počinje na potencijalu gdje nema elektrodne reakcije ( $j = 0$ ). Zatim se potencijal pozitivira prema većim vrijednostima i na elektrodi se počinje odvijati proces prijenosa elektrona. Zajedno s potencijalom raste i anodna struja oksidacije, sve dok brzina elektrodne reakcije oksidacije ne dostigne maksimum. U tom trenutku na voltamogramu se javlja anodni vrh nakon kojeg se bilježi pad strujne vrijednosti. Kad potencijal dostigne konačnu vrijednost, nastupa suprotna reakcija – reakcija redukcije. Negativiranjem potencijala prema početnoj vrijednosti struja kontinuirano opada, odnosno raste negativna, katodna struja redukcije. Po dostizanju maksimalne brzine reakcije redukcije javlja se katodni strujni vrh. Povratni ciklus završava kada potencijal ponovno poprimi inicijalnu vrijednost. Ovisno o željenim rezultatima, može se izvesti jedan ili više kružnih ciklusa. Vrijednosti potencijala i struje u određenom vremenu zadane su jednadžbama [3, 14]:

$$E(t) = E_{poc} + vt \quad (29)$$

$$I(t) = I_c(t) + I_f(t) \quad (30)$$

pri čemu je:

$E(t)$  – elektrodni potencijal u određenom vremenu, V

$E_{\text{poč}}$  – početni/inicijalni potencijal, V

$v$  – brzina promjene potencijala, V s<sup>-1</sup>

$t$  – vrijeme, s

$I(t)$  – struja u određenom vremenu, A

$I_c(t)$  – kapacitivna struja (električna struja kao posljedica nabijanja dvosloja na površini elektrode) u određenom vremenu, A

$I_f(t)$  – Faradayska struja (struja nastala uslijed prijenosa elektrona) u određenom vremenu, A

Svi popratni procesi na elektrodi uzrokuju složeniji izgled cikličkog voltamograma. Proces koji se odvija na elektrodi mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine: reverzibilne, kvazireverzibilne i ireverzibilne [16].

### *Reverzibilni procesi*

Najjednostavniji slučaj je reverzibilna reakcija. U njezinom anodnom ciklusu se odvija oksidacija, a u katodnom redukcija jednog te istog redoks para:



Karakteristična za reverzibilnost je puno brža kinetika prijenosa naboja od difuzije zbog čega će reakcija biti pod difuzijskom kontrolom, a na površini elektrode se u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačinom [2, 16]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[O]_{x=0}}{[R]_{x=0}} \quad (32)$$

pri čemu je:

$E$  - elektrodni potencijal redoks sustava, V

$E^{\circ}$  - standardni elektrodni potencijal redoks sustava, V

$R$  - opća plinska konstanta,  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  - apsolutna temperatura, K

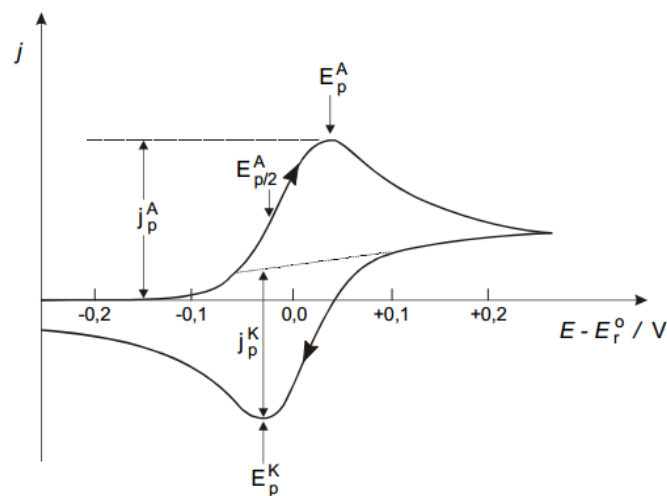
$[O]$ ,  $[R]$  – ravnotežne koncentracije oksidiranog /reduciranog oblika redoks sustava,  $\text{mol dm}^{-3}$

$z$  – broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks reakciji

$F$  – Faradayeva konstanta,  $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$

$v$  – brzina promjene potencijala,  $\text{mV s}^{-1}$

Na samom početku reakcije kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Da je došlo do potpune konverzije, znat ćemo po izraženom anodnom strujnom vrhu u cikličkom voltamogramu. Daljnjom oksidacijom sve se više iscrpljuje reaktant iz sloja uz elektrodu, dobava elektroaktivne tvari difuzijom iz otopine opada i postupno se smanjuje struja odziva. Od konačnog potencijala prema početnom odvija se redukcija istog redoks para na sličan način [16].



**Slika 13.** Ciklički voltamogram za reverzibilnu reakciju jednoelektrodnog prijelaza.

Elektrolitna otopina prvobitno sadrži R, ali ne i O.

Reverzibilni potencijal elektrode za redoks par O/R dan je relacijom:

$$E_r^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (33)$$

za koju  $E_{p,k}$  i  $E_{p,a}$  ne ovise o brzini promjene potencijala.

Niti promjena potencijala dana izrazom 34 nije ovisna o brzini promjene potencijala.

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = \frac{59}{z} mV \quad (34)$$

Maksimalna vrijednost struje opisana je Randles-Ševčikovom jednažbom koja je za 298 K jednaka:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) z^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (35)$$

i u kojoj je  $z$  broj elektrona koji sudjeluju u redoks reakciji,  $A$  je površina elektrode,  $D$  je difuzijski koeficijent elektroaktivnih vrsta,  $\nu$  je brzina promjene potencijala, a  $C$  koncentracija elektroaktivne vrste na elektrodi.

Za reverzibilnu reakciju anodni i katodni strujni vrh su jednaki po iznosu i njihov omjer je 1 [4]:

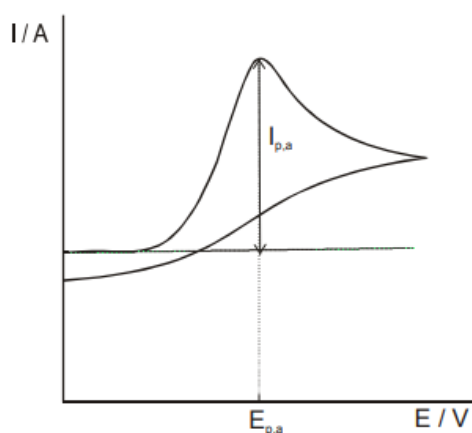
$$\frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} = 1 \quad (36)$$

### *Ireverzibilni procesi*

Ako je prijenos naboja, u usporedbi s procesom difuzije, vrlo spor, radi se o termodinamički ireverzibilnom procesu. Činjenično je da će reakcija uvijek biti pod kontrolom najsporijeg stupnja. Budući da je ovdje izmjena naboja najsporija, reakcija je pod aktivacijskom kontrolom, a struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. Voltamogram ireverzibilne elektrodne reakcije oksidacije



registrira samo anodni strujni vrh, a povratni, katodni ne jer se elektrodni proces ne odvija [2, 16].



**Slika 14.** Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa.

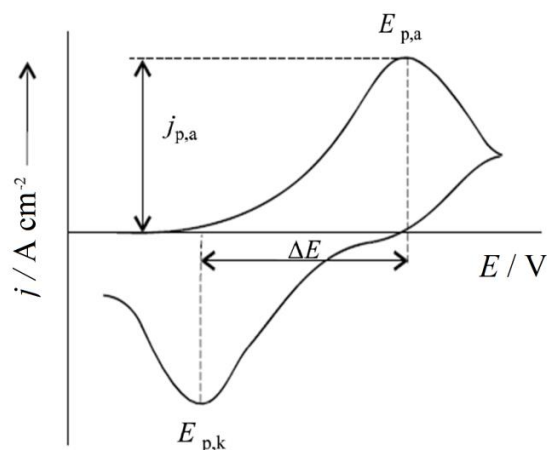
Konstanta brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode navedene reakcije vrlo je malena, što znači da se reakcija odvija sporo. Zbog toga elektrodna reakcija oksidacije reaktanta nastaje kod značajno pozitivnijeg potencijala od standardnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. S povećanjem brzine promjene potencijala, potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima pa slijedi da kod ireverzibilnih procesa  $E_p$  ovisi o  $v$  [16].

### *Kvazireverzibilni procesi*

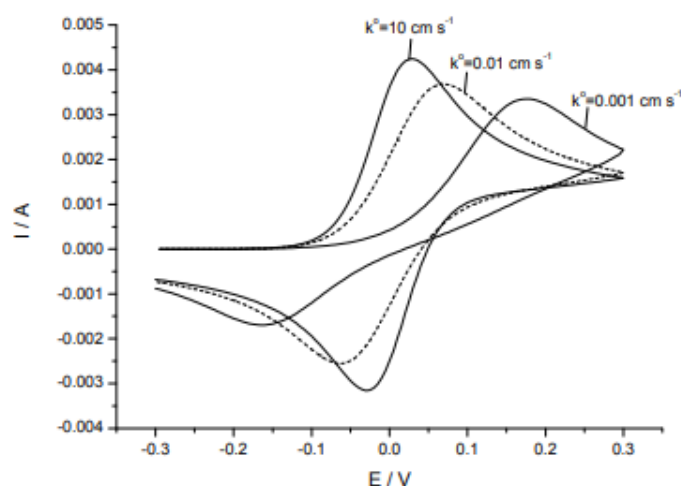
Ovisno o brzini promjene potencijala ciklički voltamogram nekog elektrokemijskog procesa može izgledati reverzibilno ili ireverzibilno. Područje brzina promjena potencijala kod kojih dolazi do prijelaza iz reverzibilnog u ireverzibilno ponašanje naziva se kvazireverzibilno područje, a za proces u takvim uvjetima naveden je pojam kvazireverzibilan proces.

Karakteriziraju ga reverzibilno ponašanje pri malim brzinama promjene potencijala, a ireverzibilno porastom brzine. Proces je, stoga, pod mješovitom kontrolom.





**Slika 15.** Ciklički voltamogram kvazireverzibilnog procesa.



**Slika 16.** Ciklički voltamogram redoks para O/R za različite vrijednosti konstanti brzine reakcije prijelaza naboja ( $k^0$ ).

Visina i oblik strujnih vrhova ovise o koeficijentu prijelaza ( $\alpha$ ), brzini promjene potencijala ( $\nu$ ), konstanti brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode ( $k^0$ ) i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks - sustava ( $D_O$ ,  $D_R$ ) [16].

Znanstvenici Matsuda i Ayabe uveli su pojam *kvazireverzibilno* za reakciju gdje je prijelaz elektrona otežan, ali u povratu postoji strujni vrh. Također su došli do zaključka da su osobine svakog strujnog vrha funkcija koeficijenta prijelaza  $\alpha$  i parametra  $\Lambda$  koji je definiran kao:

$$\Lambda = \frac{k^0}{\left(\frac{DzFv}{RT}\right)^{1/2}} \quad (38)$$

$k^0$  - konstanta brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode,  $\text{cm s}^{-1}$

$D$  - difuzijski koeficijent,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$v$  - brzina promjene potencijala,  $\text{V s}^{-1}$

$R$  - opća plinska konstanta,  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$T$  - termodinamička temperatura,  $\text{K}$

$F$  - Faradayeva konstanta ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )

$z$  - broj elektrona

## 2.7. Ionska jakost

U brojnim slučajevima potrebno je uzeti u obzir odstupanje elektrolitskih otopina od idealnog ponašanja i razmotriti aktivitete aktivnih vrsta umjesto njihovih koncentracija. U praktične svrhe aktivitet možemo promatrati kao efektivnu koncentraciju tvari [3]. Peter Debye i Erich Hückel su pretpostavili, još početkom 20. stoljeća, da je ion uslijed djelovanja Coulombovih elektrostatskih sila okružen ionima suprotnog naboja, dok se istovrsni ioni odbijaju od centralnog. Međutim, kad bi elektrostatske sile bile jedine koje djeluju, uspostavila bi se fiksna struktura takve ionske atmosfere. Kako se radi o kapljevinu u kojoj se svi ioni gibaju pod djelovanjem termičkog (Brownovog) gibanja, ioni ne stvaraju fiksnu strukturu oko centralnog iona, već je ta struktura ionske atmosfere vremenski promjenjiva. Može se reći da Coulombove sile stvaraju strukturu ionskog oblaka, a Brownovo gibanje ju na neki način razara. Taj model je nazvan „modelom ionskog oblaka“ [1]. Kao rezultat te kompeticije, postoji blagi višak kationa u blizini svakog aniona, koji daje pozitivno nabijenu ionsku atmosferu oko aniona, i blagi višak aniona u blizini svakog kationa, koji daje negativno nabijenu ionsku atmosferu oko kationa. Zato što se svaki ion nalazi u atmosferi suprotnog naboja, njegova energija je niža nego u uniformnoj, idealnoj otopini pa je, stoga, i njegov kemijski potencijal niži nego što bi bio u idealnoj otopini. Smanjenje kemijskog potencijala iona na vrijednost nižu od idealne vrijednosti uniformne otopine je ekvivalentno aktivitetnom koeficijentu  $\gamma$  čija je vrijednost manja od 1 [8]. Dakle, glavni su čimbenici

odstupanja od idealnog ponašanja elektrostatska međudjelovanja između iona suprotnih naboja. Aktivitet svakog iona u otopini je definiran:

$$a_+ = \gamma_+ c_+ \quad a_- = \gamma_- c_- \quad (39)$$

gdje su  $c$  koncentracije aniona i kationa, a  $\gamma$  je koeficijent aktiviteta. U idealnom slučaju, aktivitet i koncentracija su jednaki ( $\gamma = 1$ ) [3]. Zbog elektroneutralnosti elektrolita nije moguće razdvojiti djelovanje samih kationa ili aniona pa se sustav razmatra primjenjujući srednje ionske aktivitete [1]. Za elektrolit aniona i kationa iste valencije vrijedi relacija:

$$a_{\pm}^2 = a_+ a_- \quad (40)$$

Slično, srednji koeficijent ionskog aktiviteta se definira:

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_- \quad (41)$$

gdje  $\gamma_{\pm}$  označava odklon od idealnog ponašanja [3]. G.N. Lewis i M. Randall ranije su uveli veličinu ionske jakosti,  $I$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (42)$$

koja je u izravnoj vezi sa srednjim koeficijentom ionskog aktiviteta za razrijeđene otopine jakih elektrolita:

$$-\ln \gamma_{\pm} \sim \sqrt{I} \quad (43)$$

Naboj iona je označen veličinom  $z_i$ , a molalitet veličinom  $m_i$ .

Debye i Hückel dali su matematički opis razrijeđenih otopina jakih elektrolita ( $c < 10^{-3}$  M) koji je nazvan Debye-Hückelovim graničnim zakonom:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (44)$$

gdje je konstanta  $A$ :

$$A = \frac{F^3}{8\pi(\epsilon RT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{2\rho_0} \quad (45)$$

Za razrijeđene vodene otopine ona pri 298 K iznosi  $A=1,172$  [1].

Aktivnost možemo zamijeniti koncentracijom samo u vrlo razrijeđenim otopinama elektrolita jer se s porastom koncentracije smanjuje udaljenost između iona zbog čega su privlačne sile među njima veće pa korigiranje koncentracije koeficijentom aktiviteta postaje nužno [10].

Jednadžba 44 iako jednostavno, prilično netočno aproksimira srednji ionski koeficijent aktiviteta. Različiti ioni istog naboja tretirani su kao ekvivalentni unatoč kemijskim i fizikalnim razlikama među njima (veličina iona, topljivost). S druge strane, ova jednadžba ne prepoznaje da elektroliti koje tvore viševalentni ioni još više odstupaju od idealnog ponašanja uslijed snažnog elektrostatskog efekta viševalentnih čestica i njihove tendencije prema stvaranju ionskih parova. U otopinama koje se sastoje od nekoliko elektrolita ionska jakost sadrži član za svaki ion formiran u otopini. Koncentrirani elektroliti značajno utječu na srednji koeficijent aktiviteta u odnosu na elektrolite prisutne u niskim koncentracijama. U slučaju jednadžbi koje sadrže omjer aktiviteta (Nernstova jednadžba) koeficijenti aktiviteta će se poništiti i bit će ih moguće zamijeniti koncentracijama [3].

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

Korištene kemikalije imaju analitički stupanj čistoće (lat. *pro analysi*). U Tablici 1. dan je popis kemikalija koje su upotrebljavane tijekom rada u laboratoriju.

**Tablica 1.** Popis kemikalija, njihovih proizvođača i država proizvodnje.

Kemikalija	Proizvođač	Država proizvodnje
NaAc	Kemika	Hrvatska
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x 10H <sub>2</sub> O	Alkaloid AD Skopje	Makedonija
NaNO <sub>3</sub>	Kemika	Hrvatska
FeBr <sub>3</sub>	Sigma – Aldrich	Njemačka
KBr	Merck – Alkaloid	Njemačka

### 3.2. Aparatura

Korištena aparatura:

- Vaga: KERN, ALJ 120-4, Njemačka
- Printer: Epson Stylus D92, modificirani
- digitalni voltmetar: pH METER MA 5740, Iskra, Slovenija
- Potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 264A (SAD)
- osobno računalo s programskom podrškom eDOQ za cikličku voltometriju i potenciometriju (kronoamperometriju)
- neprotočna ćelija
- elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom:

Referentna elektroda: Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO<sub>3</sub> (ZOAK FKIT, Hrvatska)

Radna elektroda: printana Ag elektroda, Ag disk elektroda d = 6 mm (ZOAK FKIT, Hrvatska)

Protuelektroda: Pt elektroda (ZOAK FKIT, Hrvatska)

Sva potenciometrijska mjerenja izvedena su pomoću navedene referentne elektrode.

### 3.3. Printanje elektroda

Elektrode su printane pomoću tintnog printera Epson Stylus D92 (USA) pri čemu je korištena tinta pripravljena od nanosrebra.

### 3.4. Priprema otopina

Sve otopine su priređene otapanjem navedenih kemikalija u deioniziranoj vodi dobivenoj iz Millipore–MilliQ (TKA, Njemačka) uređaja. Sva mjerenja izvodila su se pri sobnoj temperaturi pri kojoj su priređivane i sljedeće otopine:

- $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  KBr – temeljna standardna otopina (TSO) priređena je otapanjem 0,5951 g suhog KBr-a u odmjerne tikvici od 50 mL
- iz TSO su priređene standardne otopine KBr-a u rasponu koncentracija od  $10^{-6}$  do  $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  u odmjernim tikvicama volumena 100 mL
- $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – otopina za podešavanje ionske jakosti pripravljena je otapanjem 32,221 g čvrstog  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$  u odmjerne tikvici od 1000 mL
- razrjeđenjem TSO pripremljen je niz standardnih otopina u rasponu koncentracija od  $10^{-6}$  do  $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  s podešenom ionskom jakosti u odmjernim tikvicama od 100 mL
- $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$  – otopina za podešavanje ionske jakosti pripravljena je otapanjem 8,449 g čvrstog  $\text{NaNO}_3$  u odmjerne tikvici od 1000 mL; također je pripremljen niz standardnih otopina KBr-a u rasponu koncentracija od  $10^{-6}$  do  $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  s podešenom ionskom jakosti u odmjernim tikvicama od 100 mL
- $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaAc – otopina za podešavanje ionske jakosti pripravljena je otapanjem 8,203 g čvrstog NaAc u odmjerne tikvici od 1000 mL; također je pripremljen niz standardnih otopina KBr-a u rasponu koncentracija od  $10^{-6}$  do  $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  s podešenom ionskom jakosti u odmjernim tikvicama od 100 mL
- 50 mM  $\text{FeBr}_3$  – otopina je pripremljena otapanjem 0,1508 g čvrstog  $\text{FeBr}_3$  u odmjerne tikvici volumena 10 mL

### 3.5. Modifikacija površine Ag printane i Ag disk elektrode

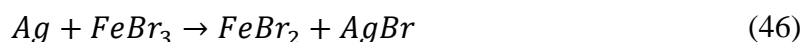
S ciljem dobivanja sloja srebrovog bromida na površini printane srebrne elektrode provedena je kemijska i elektrokemijska modifikacija. Prije same modifikacije Ag elektroda je ispolirana i nanosena su 2  $\mu\text{L}$  nanosrebra na njezinu površinu nakon čega se sušila na zraku 10 minuta. Zatim se dodatno sušila 30 minuta u sušioniku na 111°C. Radi uklanjanja potencijalno prisutnih nečistoća, pripremljena elektroda bila je dvije minute uronjena u 3 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopinu  $\text{HNO}_3$ . Konačno, izmjeren je otpor kako bi se ustanovila električna provodnost dobivene elektrode. Izvedena je i elektrokemijska modifikacija disk elektrode kako bi se mogla napraviti usporedba s printanom.



**Slika 17.** Ag printane elektrode nakon pripreme za modifikaciju.

#### 3.5.1. Kemijska modifikacija pomoću otopine $\text{FeBr}_3$

Printana Ag elektroda uronjena je u pripremljenu otopinu  $\text{FeBr}_3$  i tako ostavljena dvije minute. Odvijala se sljedeća reakcija:



Nakon proteklog vremena reakcije elektroda je temeljito isprana deioniziranom vodom kako bi se uklonio zaostali željezov(II) bromid.



**Slika 18.** Ag|AgBr elektroda prije (lijevo) i nakon (desno) kemijske modifikacije.

### 3.5.2. Elektrokemijska modifikacija cikličkom voltametrijom

Ciklička voltometrija rabljena je za modifikaciju printane Ag elektrodi kao i Ag disk elektrode. Modifikacija se odvijala u  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  otopini KBr podešene ionske jakosti natrijevim nitratom u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom; za printanu elektrodu kroz 12, a za disk elektrodu kroz 26 ciklusa tijekom kojih je formiran AgBr sloj. Modifikacija je praćena računalnom programskom podrškom namijenjenom za cikličku voltometriju. Polarizacija je provedena brzinom promjene potencijala od 50 mV/s.



### 3.5.3. Potenciostatska elektrokemijska modifikacija

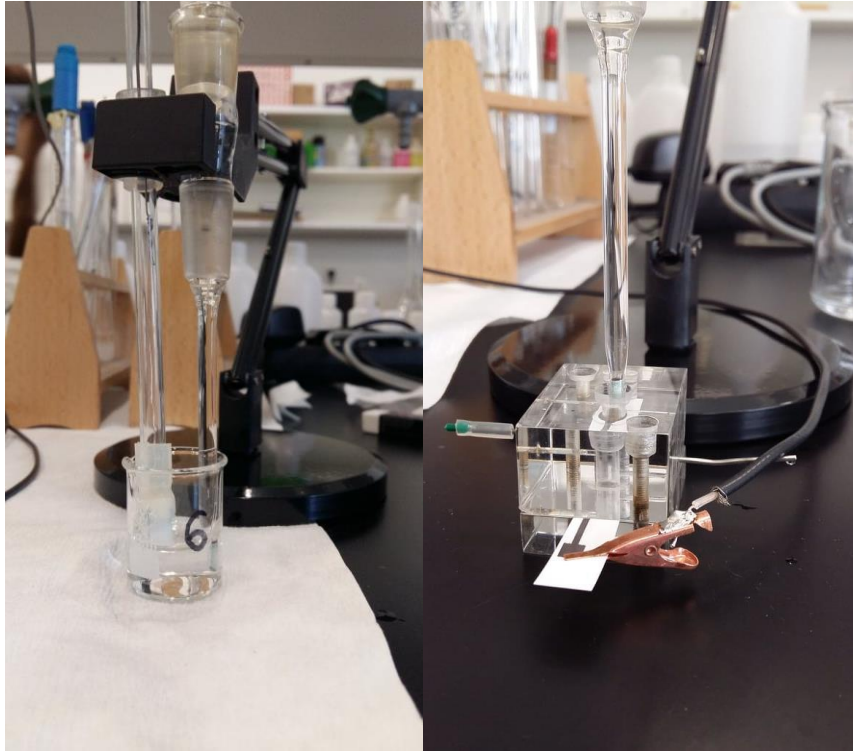
Modifikacija je izvedena u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom uronjenim u otopinu  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  KBr podešene ionske jakosti natrijevim nitratom pri uvjetima konstantnog potencijala od 200 mV u trajanju od dvije minute.



### 3.6. Opis mjerenja

Za sva mjerenja potenciometrija je korištena kao glavna metoda praćenja potencijala u ovisnosti o koncentraciji bromidnih iona u standardnim otopinama. Postupak mjerenja tekao je redoslijedom:

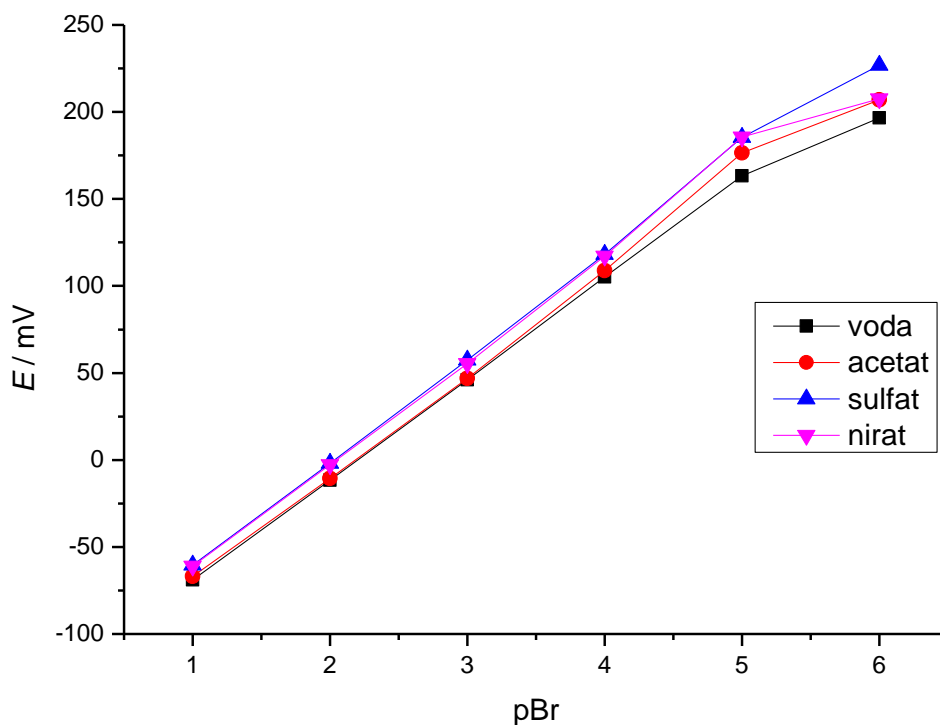
- 1) Baždarenje Ag|AgBr ionsko-selektivne elektrode otopinom bromida podešene ionske jakosti i otopinama bez podešene ionske jakosti.
- 2) Kemijska modifikacija i ispitivanje osjetljivosti printane Ag|AgBr elektrode u baždarnim otopinama KBr potenciometrijskim mjerenjima. Mjerenja su provedena u neprotočnoj ćeliji pomoću digitalnog voltmetra s nizom standardnih otopina KBr-a raspona koncentracije od  $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  mol dm<sup>-3</sup> te otopinama KBr-a podešenih ionskih jakosti u rasponu koncentracija od  $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  mol dm<sup>-3</sup>.
- 3) Cikličkom voltametrijom provedeno je elektrokemijsko oslojavanje površine obiju elektroda, printane i srebrne disk elektrode. Ispitivanje osjetljivosti Ag|AgBr elektroda provedeno je u otopinama bromida potenciometrijskim mjerenjima. Mjerenja su provedena pomoću digitalnog voltmetra s nizom standardnih otopina KBr-a raspona koncentracije od  $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  mol dm<sup>-3</sup> te otopinama KBr-a podešenih ionskih jakosti u rasponu koncentracija od  $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  mol dm<sup>-3</sup>.
- 4) Potenciostatska priprema AgBr sloja na srebrnoj disk i printanoj elektrodi. Ispitivanje osjetljivosti Ag|AgBr elektroda u otopinama bromida provedena su potenciometrijskim mjerenjima. I ova su mjerenja također provedena pomoću digitalnog voltmetra s nizom standardnih otopina KBr-a raspona koncentracije od  $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  mol dm<sup>-3</sup> te otopinama KBr-a podešenih ionskih jakosti u rasponu koncentracija od  $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  mol dm<sup>-3</sup>.



**Slika 19.** Mjerenje potencijala potenciostatski modificirane disk elektrode (lijevo) i printane elektrode (desno).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Preliminarna potenciometrijska ispitivanja



**Slika 20.** Prikaz rezultata baždarenja klasične komercijalne Ag|AgBr ionsko-selektivne elektrode otopinom bromida podešene ionske jakosti i otopinama bez podešene ionske jakosti.

Elektroda je preko noći kondicionirana u  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  otopini KBr.

Baždarne krivulje pokazuju promjenu potencijala ISE kao funkciju promjene aktivnosti odnosno koncentracije mjenenog analita. Prikaz ovisnosti  $E - \log c$  dat će pravac koji se pri višim koncentracijama zbog promjene ionske jakosti zakrivljuje. Krivulja ovisnosti  $E - \log a$  dat će pravac na cijelom koncentracijskom području što je i poželjno jer olakšava analizu podataka. Međutim, znajući da je nemoguće pripremiti otopine poznate aktivnosti, stalna ionska jakost održana je dodavanjem otopine za podešavanje ionske jakosti u svaku baždarnu otopinu. Ta otopina je koncentrirana otopina inertnog elektrolita koji ne sudjeluje u elektrodnim reakcijama i ne reagira s tvarima u otopini. U svrhu ispitivanja provedeno je baždarenje elektrode u nekoliko različitih otopina kalijeva bromida podešene ionske jakosti

otopinama soli  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (NaAc),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NaNO}_3$ . Odzivi otopina stalne ionske jakosti mogu se jednostavno uspoređivati.

Graf sa slike 20. pokazuje da je kod otopina s podešenom ionskom jakošću izmjeren nešto veći potencijal nego kod one bez podešene ionske jakosti. To se može objasniti na sljedeći način: ukupnoj ionskoj jakosti doprinose sve ionske vrste prisutne u otopini; anion i kation kalijeva bromida te anion i kation soli odnosno vode. Jakost je ovisna o koncentraciji otopine, za koju znamo da nije varijabilna jer su sve otopine priređene iz  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  KBr-a i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  nitrata odnosno sulfata i acetata, te o naboju u čemu se krije razlika među otopinama. Sve soli korištene za podešavanje jakosti imaju zajednički kation istog naboja,  $\text{Na}^+$ . Međutim, anionske vrste acetata i nitrata imaju manji nabojni broj (1-) od sulfatnog aniona (2-) što je razlog u korist veće ionske jakosti sulfata. Očekuje se da će nitrat i acetat imati jednaku ionsku jakost. Promatrana veličina je najmanja u otopini nepodešene ionske jakosti. Nadalje, posljedica veće ionske jakosti veća je provodnost elektrolita što se očituje većim odzivom potencijala.

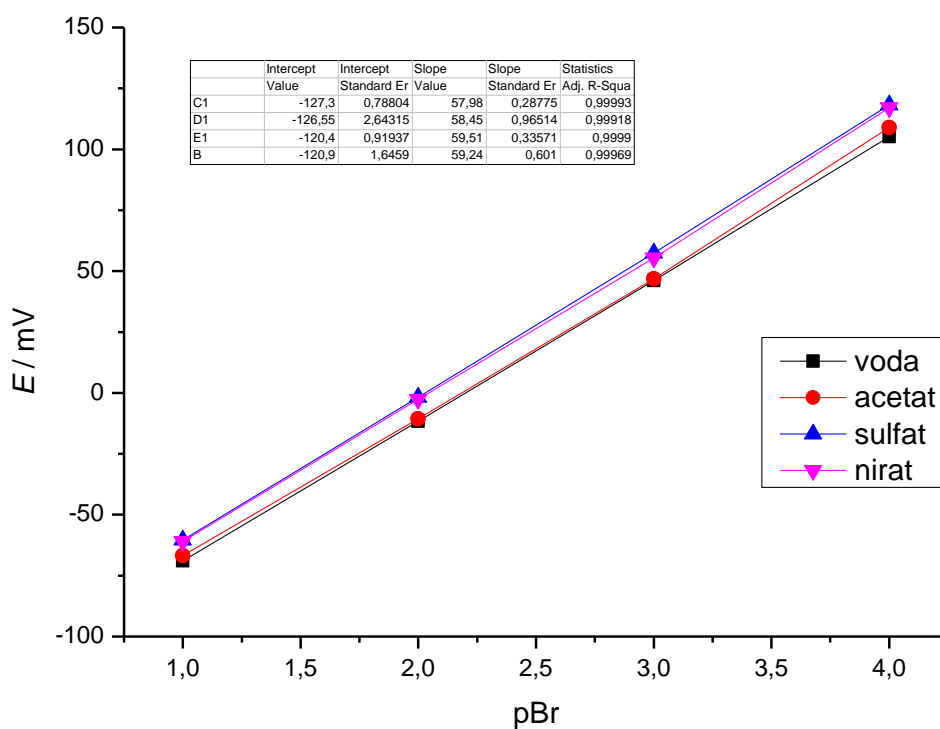
Moguće je da zbog različitih ionskih jakosti baždarnih otopina (KBr u odnosu na KBr/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KBr/ $\text{NaNO}_3$  i KBr/NaAc) pripadajući baždarni pravci imaju različit nagib. Mjerenja u otopinama s natrijevim sulfatom dala su nagib pravca od 59,51 mV/pBr, a u slučaju natrijeva nitrata 59,24 mV/pBr. U otopinama KBr podešene ionske jakosti otopinom natrijeva acetata postignut je nagib od 58,45 mV/pBr. Otopine nepodešene ionske jakosti dale su pravac nagiba 57,98 mV/pBr (Slika 21.). Sve vrijednosti nagiba su prihvatljive jer elektroda pokazuje malo, ali reproducibilno odstupanje od Nernstove jednadžbe.

Na slici 20. može se vidjeti da elektroda ne daje linearan odziv na svim koncentracijama, točnije pri koncentraciji  $c(\text{KBr})=10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  pravac odstupa od linearnog trenda. Razlog tomu nije pogreška u mjerenju već potencijalna smanjena osjetljivost elektrode pri jako malim koncentracijama. Drugo objašnjenje može dati vrlo bliska vrijednost koncentracije bromidnih iona u standardnoj otopini ( $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) topljivosti istih ( $10^{-6,5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) što možebitno ukazuje na proces otapanja AgBr soli čija je konstanta produkta topljivosti:

$$K_{pt} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad (48)$$

$$K_{pt} = (10^{-6,5} * 10^{-6,5}) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \quad (49)$$

Dakle, moguće je da se sol počinje otapati što rezultira otklonom od linearnosti.

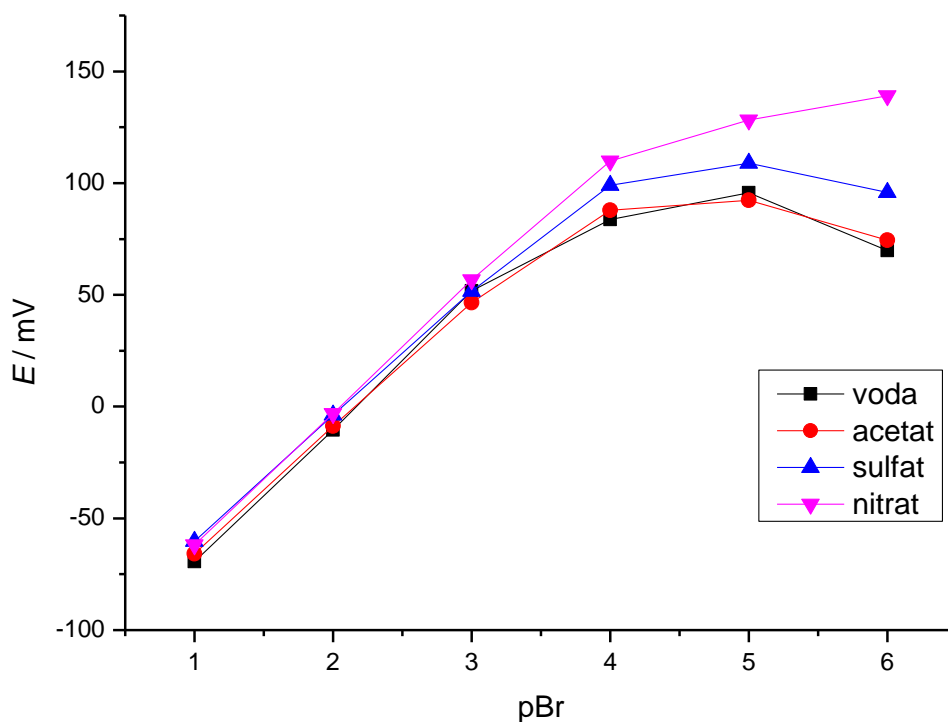


**Slika 21.** Linearna regresija i statistička obrada podataka prikazanih slikom 20.

## 4.2. Kemijska priprema Ag|AgBr elektrode pomoću otopine FeBr<sub>3</sub>

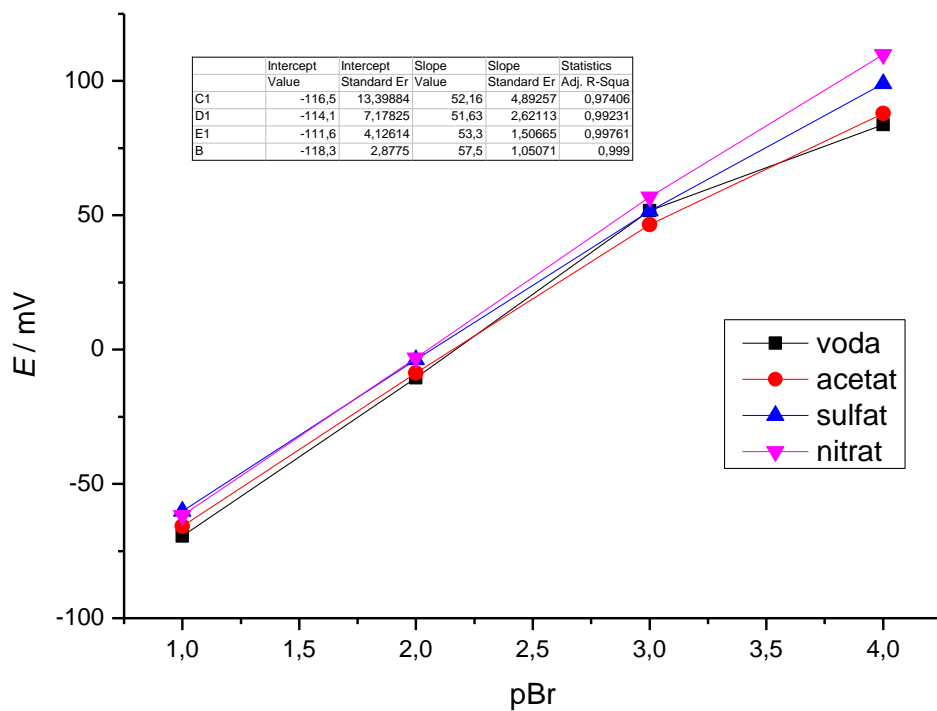
### 4.2.1. Baždarenje Ag|AgBr plošne elektrode

U istim otopinama ispitivana je printana elektroda čija je površina modificirana željezovim(III)-bromidom.



**Slika 22.** Mjerenja Ag|AgBr elektrodom ispisanom nanotintom na plastičnom supstratu. Priprema sloja AgBr izvedena kemijskom oksidacijom srebra otopinom FeBr<sub>3</sub>.

Linearnost je ovdje prisutna sve do koncentracije od  $10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, a na nižim koncentracijama se gubi. To je zasigurno posljedica manje osjetljivosti izvedene elektrode nego što ju ima klasična, komercijalna elektroda. Isti slučaj je i sa svim narednim izmjernim krivuljama dobivenim mjerenjima pomoću pripremljenih Ag|AgBr elektroda. Na prikazanom dijagramu ponovno su viši potencijali u otopinama podešene ionske jakosti. Sveukupno, rezultati su vrlo slični rezultatima komercijalne elektrode.

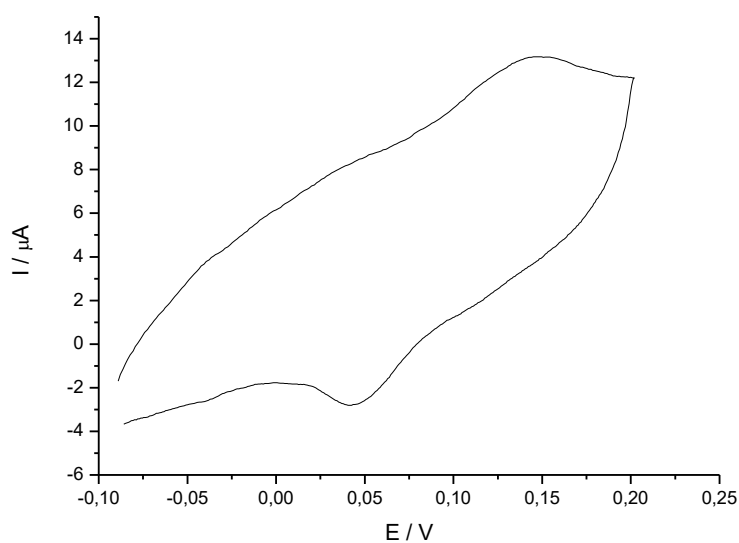


**Slika 23.** Linearna regresija i statistička obrada podataka prikazanih slikom 22.

### 4.3. Elektrokemijska priprema Ag|AgBr elektrode cikličkom voltametrijom

#### 4.3.1. Čišćenje elektrode

Prije oslojavanja disk elektrode bilo je potrebno očistiti površinu od potencijalno prisutnih onečišćivala.



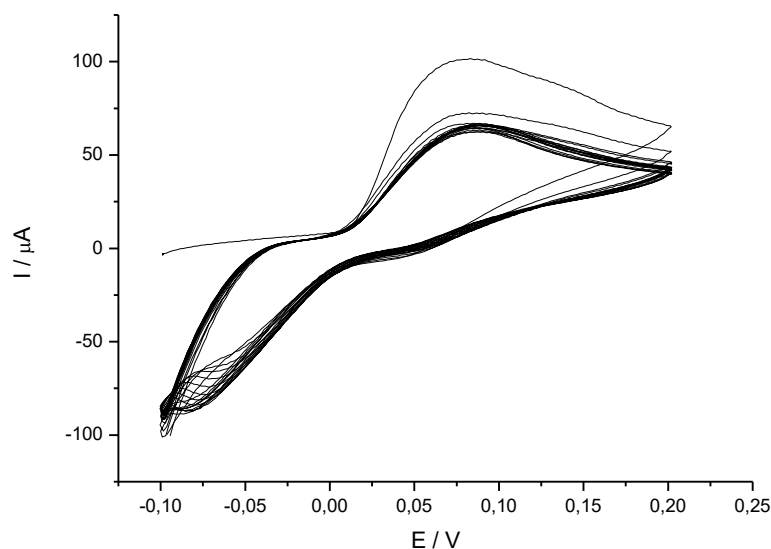
**Slika 24.** Izolirani posljednji ciklus snimanja cikličkog voltamograma za Ag disk elektrodu promjera 1 mm u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini natrijeva nitrata.

Na slici 24. izoliran je posljednji ciklus iz kojega se može vidjeti da je pročišćavanje uspješno provedeno. Kada bi postojale vezane nečistoće na površini metala, voltamogram bi sadržavao i strujne vrhove oksidacije odnosno redukcije istih. Oba prikazana strujna vrha opisuju reakcije iste vrste - srebra. Anodni je vrh reakcije oksidacije elementarnog srebra u kation srebra, a katodni redukcije kationa do elementarnog stanja.





### 4.3.2. Modifikacija Ag disk elektrode cikličkom voltametrijom



**Slika 25.** Ciklički voltamogram oslojavanja Ag disk elektrode u otopini  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KBr}$  i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ . Snimljeno uz brzinu promjene potencijala od  $50 \text{ mV/s}$  tijekom 26 ciklusa.

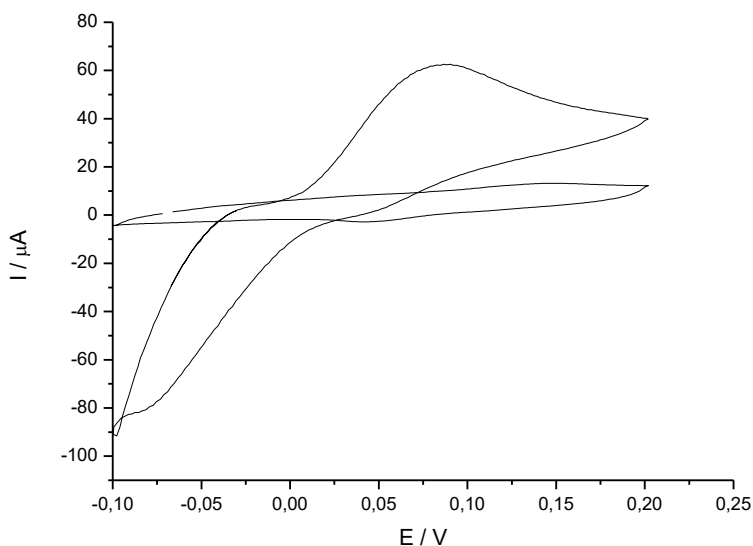
Na slici 25. vidljiv je anodni val maksimalne struje pri potencijalu od  $0,075 \text{ V}$  te jedan manji katodni val pri potencijalu od približno  $0,06 \text{ V}$  kao i jače izražen katodni val pri potencijalu od  $-0,08 \text{ V}$ .

Razlika između potencijala strujnih vrhova,  $\Delta E_p$ , povećava se uzastopnim pobudama zbog postupnog povećanja hrapavosti površine tijekom formiranja sloja. Nakon dvadesetak ciklusa anodne i katodne struje su se stabilizirale.

Vrhunac anodne reakcije je široki anodni vrh koji odgovara oksidaciji elementarnog srebra s površine elektrode, to jest elektroformaciji čvrstog AgBr sloja iz oksidiranog Ag i bromidnih iona iz otopine. Suprotno, oštriji katodni vrh označava elektroredukciju nastalog sloja u elementarno srebro. Može se zaključiti da u sustavu postoje dvije vrste srebra: ono koje dolazi s površine elektrode i ono nastalo redukcijom sloja AgBr.



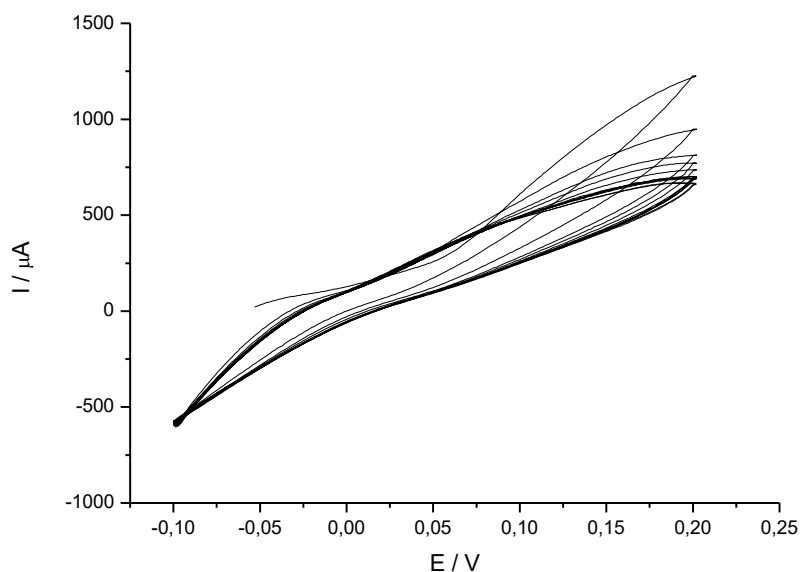
Rast teško topljivog filma je limitiran fizikalnim parametrima kao što su difuzija i migracija iona u otopini. Oslojavanje započinje dvodimenzionalnom depozicijom parcijalnog AgBr monosloja ili adsorpcijom bromidnih iona uključujući parcijalni prijenos naboja. Slijedi stvaranje nukleusa do kritične debljine koji se potom bočno šire sve dok među njima ne ostanu tek malene pore.



**Slika 26.** Usporedba odziva Ag disk elektrode i iste elektrode oslojene slojem AgBr u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ . Brzina promjene potencijala  $50 \text{ mV/s}$ .

Na slici 26. prikazana je usporedba odziva srebrne disk elektrode i iste elektrode nakon modifikacije slojem srebrova bromida. Visoke vrijednosti anodnih i katodnih struja upućuju na nastanak sloja srebrova bromida.

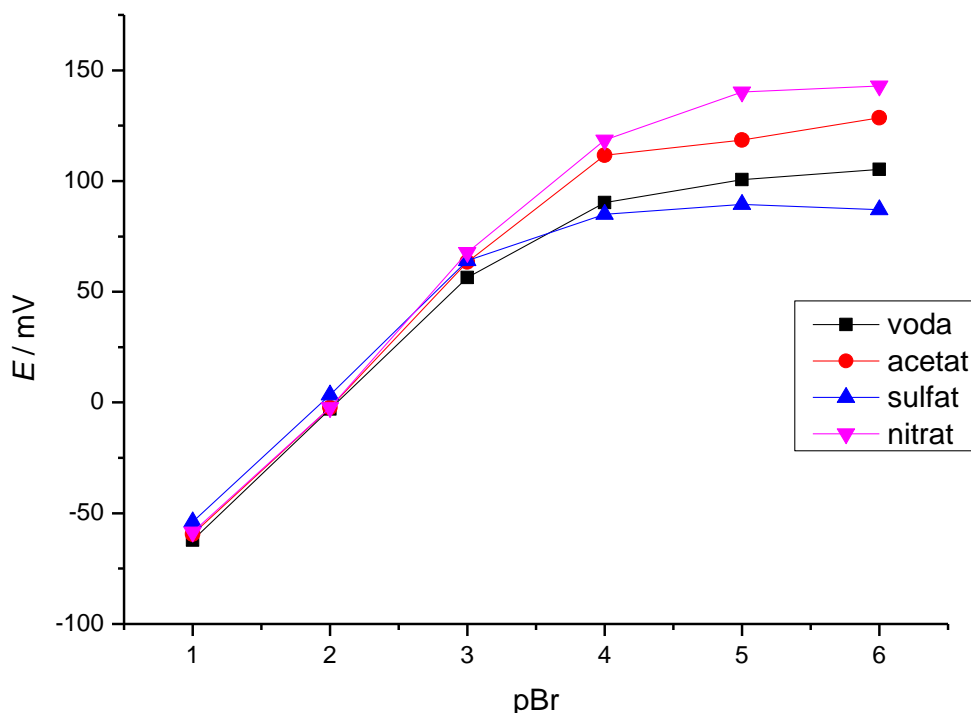
### 4.3.3. Modifikacija Ag printane elektrode cikličkom voltametrijom



**Slika 27.** Ciklički voltamogram oslojavanja Ag elektrode dobivene ispisom na tintnom pisaču. Oslojavanje je provedeno u  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini KBr uz  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$  tijekom 12 ciklusa. Brzina promjene potencijala iznosila je  $50 \text{ mV/s}$ .

U istim uvjetima printana Ag elektroda ponaša se vidno drugačije. Amplituda struje oksidacije gotovo linearno raste do postizanja maksimuma dok se promjenom smjera potencijala pojavljuje katodna struja. Nema naglašenih anodnih ni katodnih valova kao u slučaju cikliziranja provedenog s disk elektrodom. S vremenom se struje oksidacije i redukcije ustabile što upućuje na prestanak rasta sloja srebrova bromida. Potrebno je naglasiti da su anodne i katodne struje značajno veće nego u slučaju disk elektrode. Porast struje je posljedica veće površine elektrode ispisane tintnim printerom.

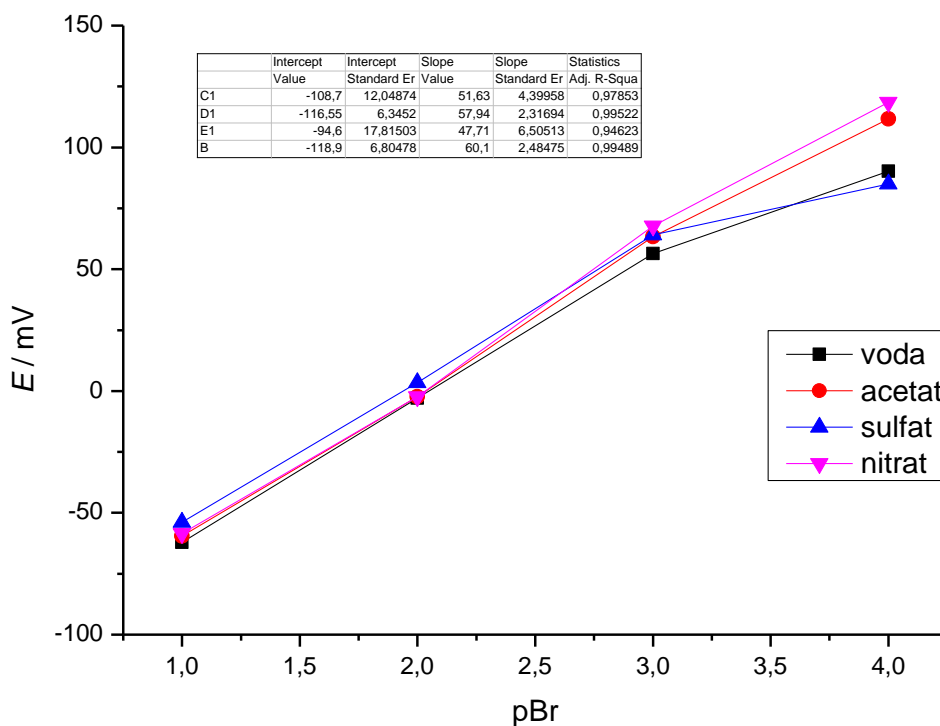
#### 4.3.4. Baždarenje Ag|AgBr disk elektrode



**Slika 28.** Baždarni dijagram Ag|AgBr disk elektrode u otopinama kalijeva bromida sa i bez podešene ionske jakosti pripremljene cikličkom voltametrijom.

Kako bi se izbjegle neželjene promjene na površini nastalog sloja, mjerenje je provedeno neposredno nakon svake elektrokemijske modifikacije.

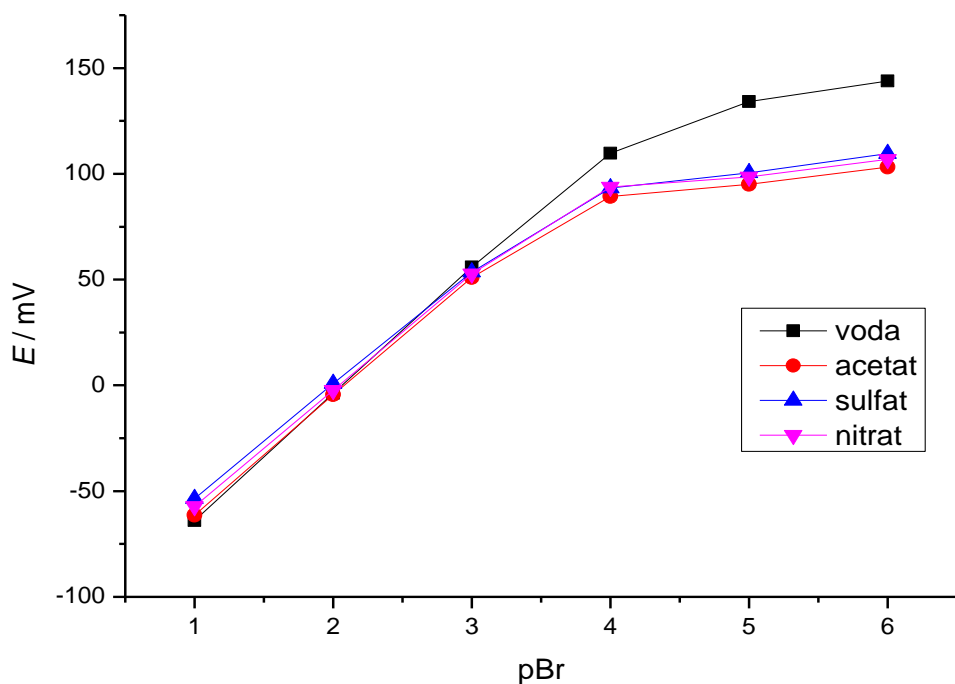
Odzivi disk elektrode priređene cikličkom voltametrijom slični su odzivima printane elektrode nakon kemijske modifikacije. Mjereni potencijali uglavnom su niži za otopine nepodešene ionske jakosti. Odstupanje se uočava u slučaju  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  za koji su od  $c(\text{KBr})=10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  ka nižima mjereni potencijali niži od potencijala otopina nepodešene jakosti. I ovako izvedena elektroda ima manju osjetljivost od komercijalne te se linearnost gubi od  $pBr > 4$ . Kalibracijski pravac u otopinama sulfata dobiven linearnom regresijom ima najmanji nagib od 47,71 mV/pBr. Primjenom  $\text{NaNO}_3$  otopine nagib je najveći i iznosi 60,1 mV/pBr. Slijede ga nagib u otopinama acetata, 57,94 mV/pBr i u otopinama KBr-a bez podešene ionske jakosti, 51,63 mV/pBr. Najbližija mjerenja komercijalnoj elektrodi su mjerenja provedena u otopinama podešene ionske jakosti acetatom i nitratom, dok je u ostalim slučajevima znatno manja osjetljivost na  $\text{Br}^-$  ione.



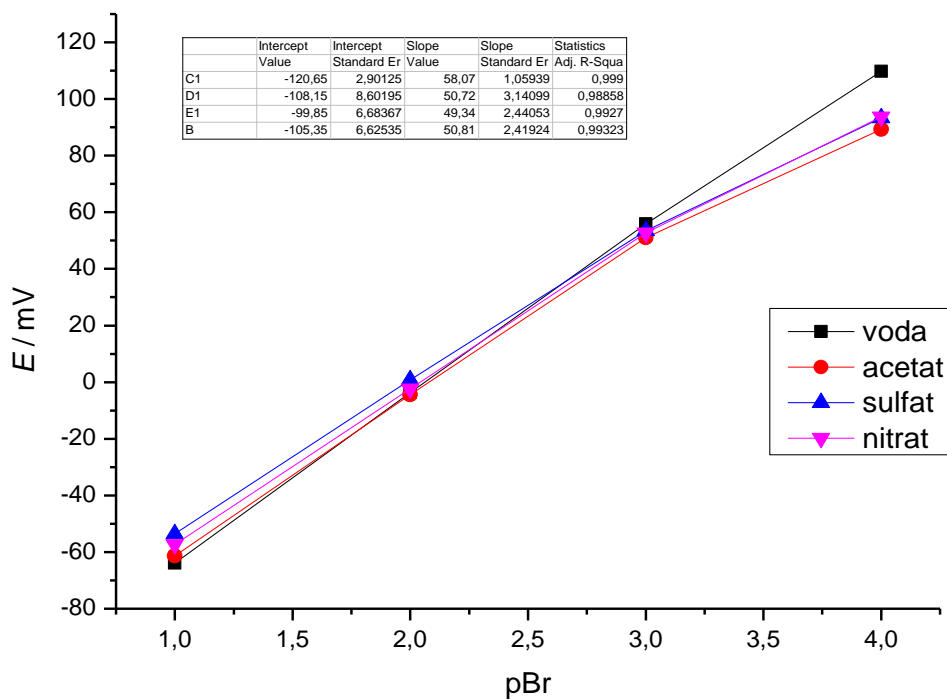
Slika 29. Statistička obrada rezultata prikazanih slikom 28.

#### 4.3.5. Baždarenje printane Ag|AgBr elektrode

Analiza rezultata voltametrijski modificirane nanotintom ispisane elektrode pokazala je da odstupanje, koje su kod disk elektrode pokazale sulfatne otopine, sada vrijedi za sve otopine podešene ionske jakosti. Rezultati su prikazani slikom 30. Nagibi baždarnih pravaca koji su izmjereni u otopinama  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaAc}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  iznose redom 50,81, 50,72 i 49,34 mV/pBr. Dobiveni baždarni pravac otopina kalijeva bromida kojima nije podešena ionska jakost zadržao je vrlo zadovoljavajuću linearnost uz nagib pravca od 58,07 mV/Br. U otopinama podešene ionske jakosti nije pokazan teorijski Nernstov odziv.

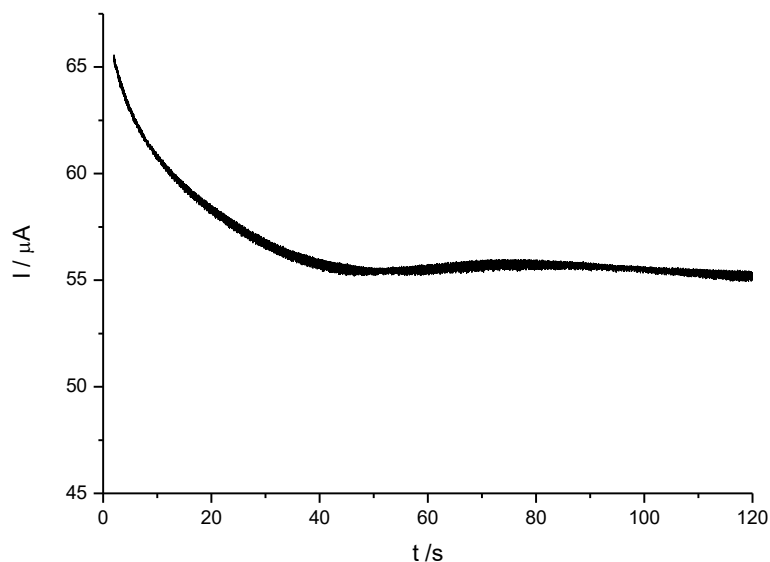


**Slika 30.** Baždarni dijagram printane Ag|AgBr elektrode pripremljene cikličkom voltametrijom u otopinama kalijeva bromida sa i bez podešene ionske jakosti.



**Slika 31.** Statistička obrada podataka prikazanih slikom 30.

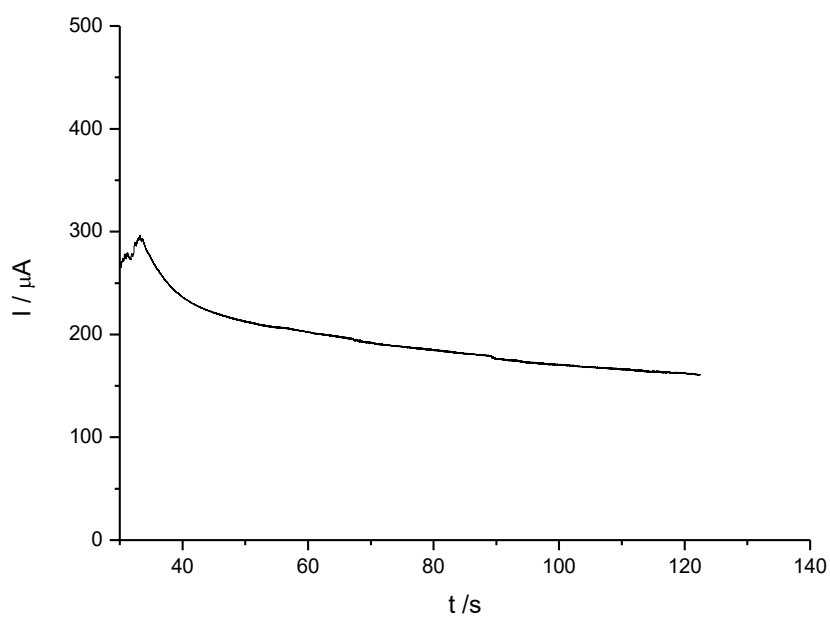
#### 4.4. Potenciostatska priprema Ag|AgBr elektrode



**Slika 32.** Potenciostatska priprema AgBr sloja na površini Ag disk elektrode. Mjereno u  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini KBr uz  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ . Radni potencijal  $0,2 \text{ V}$ . Vrijeme pripreme dvije minute.

Potenciostatska priprava sloja AgBr na disk elektrodi trajala je dvije minute. Kroz prvih otprilike 40 sekundi struja opada s vremenom uslijed povećanja otpora prijelazu naboja koji se javlja zbog stanjivanja sloja čistog metala odnosno nastanka teško topljivog sloja srebrova bromida na površini elektrode. Preostalo vrijeme struja je gotovo konstantna jer više ne dolazi do stvaranja sloja teško topljive soli.

U istim uvjetima oslojena je i printana elektroda; nagli pad struje završava nakon četrdesete sekunde eksperimenta, nakon čega je promjena struje sve manja. Struja otapanja značajno je veća kod printane Ag elektrode.

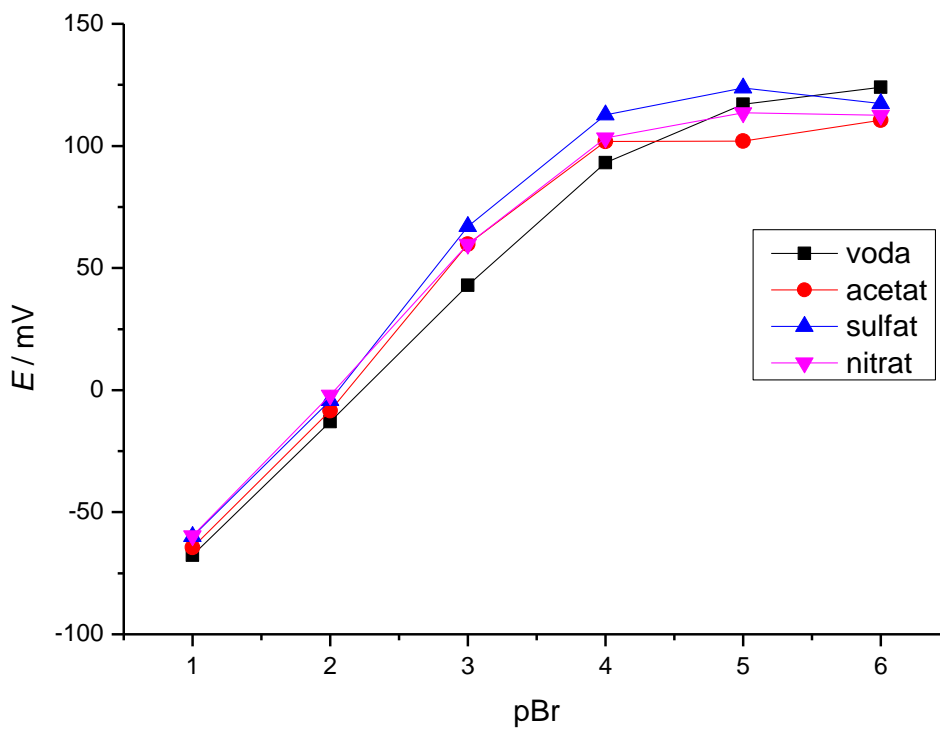


**Slika 33.** Potenciostatska priprema AgBr sloja na površini printane Ag elektrode. Mjereno u  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini KBr uz  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaNO}_3$ . Radni potencijal  $0,2 \text{ V}$ . Vrijeme pripreme dvije minute.

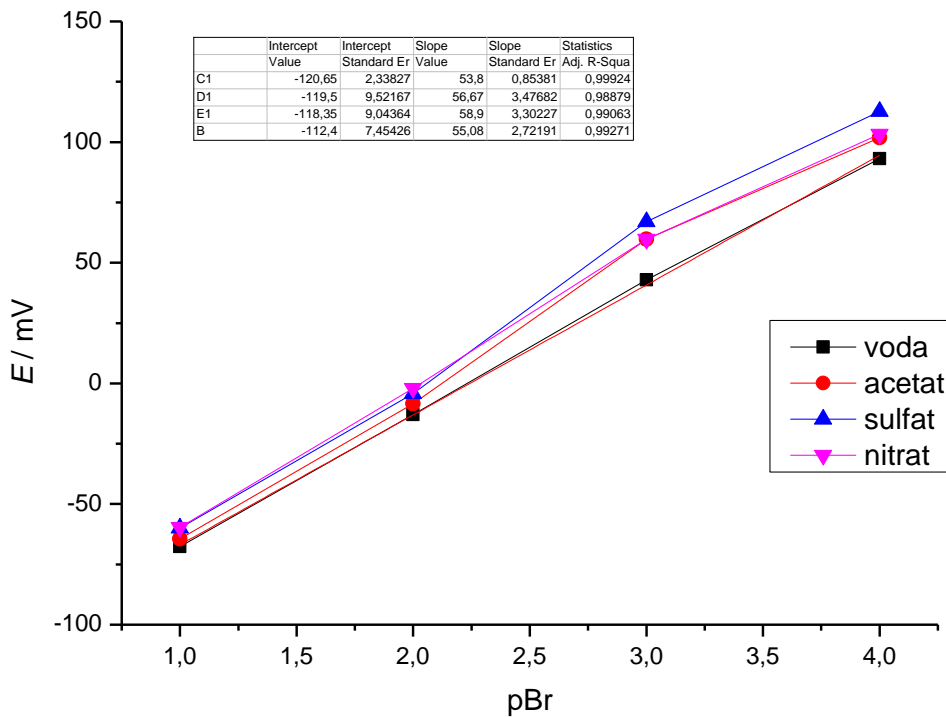
#### 4.4.1. Baždarenje Ag|AgBr disk elektrode

Baždarenjem je dobiven pravac u otopinama nepodešene ionske jakosti nagiba  $53,80 \text{ mV/pBr}$  te pravci u otopinama podešene ionske jakosti nagiba  $56,67$  (NaAc),  $58,90$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) i  $55,08 \text{ mV/pBr}$  ( $\text{NaNO}_3$ ). Najmanju osjetljivost na ione broma pokazala je elektroda mjerenjem u otopinama s nepodešenom ionskom jakosti.



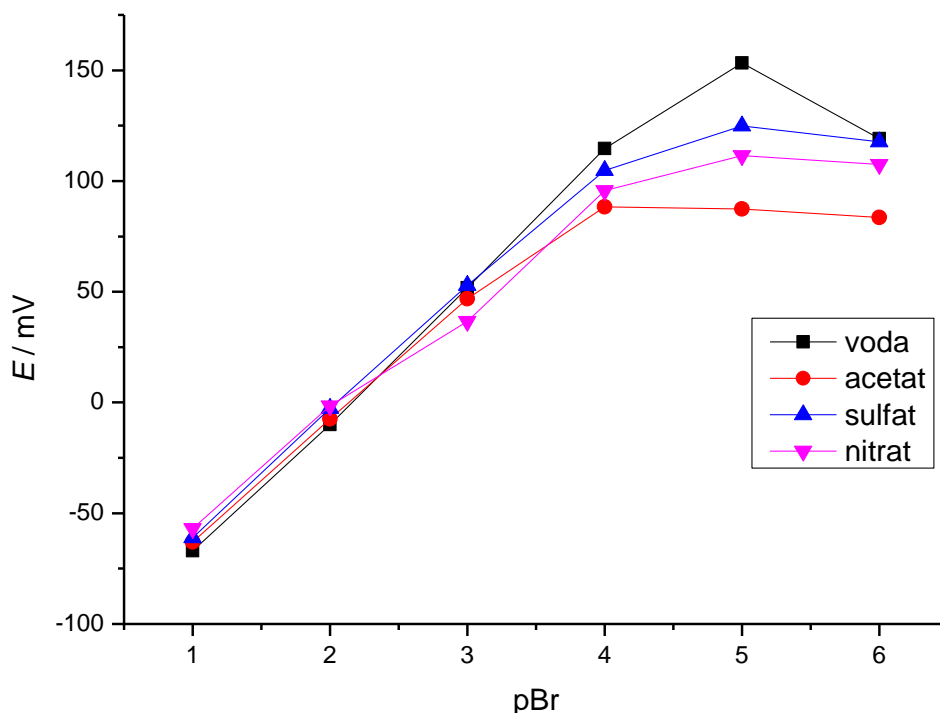


**Slika 34.** Mjerenje potencijala Ag|AgBr disk elektrode modificirane potenciometrijski u otopinama sa i bez podešene ionske jakosti.



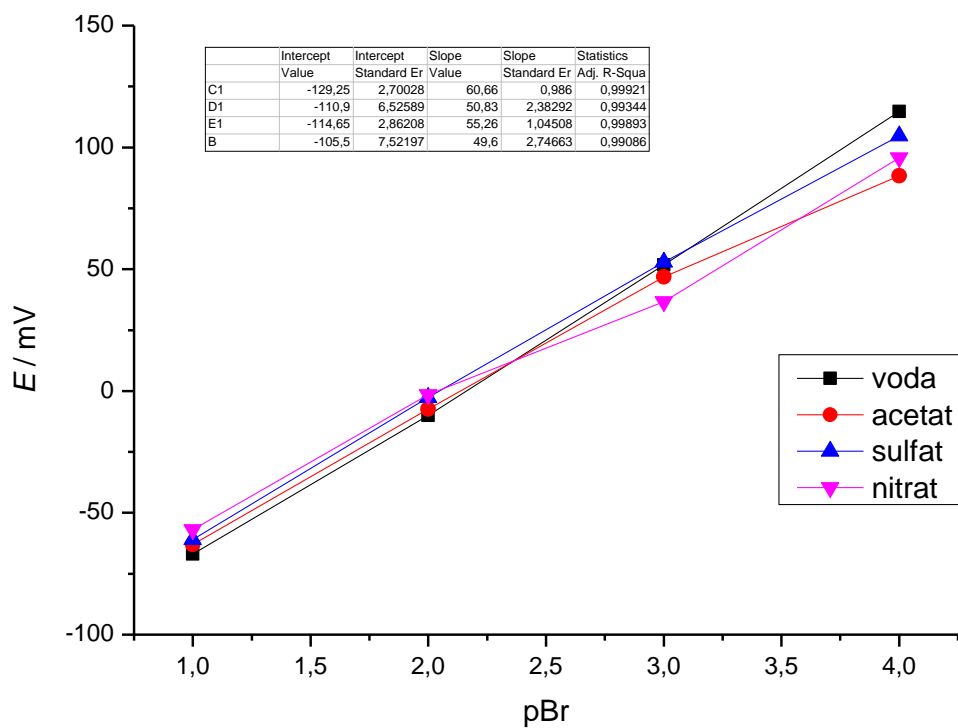
**Slika 35.** Statistička obrada rezultata prikazanih slikom 34.

#### 4.4.2. Baždarenje Ag|AgBr printane elektrode



**Slika 36.** Mjerenje potencijala Ag|AgBr printane elektrode modificirane potenciometrijski kroz niz otopina sa i bez podešene ionke jakosti.

Za razliku od svih prethodnih mjerenja, ovdje se može uočiti najviše nepravilnosti u usporedbi s rezultatima dobivenim baždarenjem pomoću klasične ISE. Slično ponašanju potenciostatski pripremljene Ag|AgBr disk elektrode u otopinama nepodešene ionske jakosti, u istim uvjetima ponaša se i printana elektroda. Pravač o kojem je riječ pokazao je najmanje odstupanje od teorijske vrijednosti nagiba prema Nernstu (pri 298,15 K i za reakciju gdje je  $z=1$ ) koja iznosi 59,16 [mV/logc(Br<sup>-</sup>)]. Također, mjerenja u istim otopinama pokazuju minimalno rasipanje točaka oko pripadajućeg pravca (Slika 37).



Slika 37. Statistička obrada rezultata prikazanih slikom 36.

#### 4.5. Tablični prikaz svih nagiba pravaca za provedene modifikacije

**Tablica 2.** Usporedni prikaz svih nagiba pravaca za svaku vrstu modifikacije.

Otopina	KBr	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub>	NaAc	Srednja vrijednost	Standardno odstupanje, $\sigma$
Nagib baždarnog pravca; preliminarna mjerenja [mV/pBr <sup>-</sup> ]	57,98	59,51	59,24	58,45	58,80	0,37
Nagib baždarnog pravca; kemijska modifikacija printane elektrode [mV/pBr <sup>-</sup> ]	52,16	53,3	57,5	51,63	53,65	5,31
Nagib baždarnog pravca; modifikacija printane elektrode cikličkom voltametrijom [mV/pBr <sup>-</sup> ]	58,07	49,34	50,81	50,72	52,24	11,69
Nagib baždarnog pravca; modifikacija disk elektrode cikličkom voltametrijom [mV/pBr <sup>-</sup> ]	51,63	47,71	60,1	57,94	54,35	24,36
Nagib baždarnog pravca; potenciostatska modifikacija printane elektrode [mV/pBr <sup>-</sup> ]	60,66	55,26	49,6	50,83	54,09	18,83
Nagib baždarnog pravca; potenciostatska modifikacija disk elektrode [mV/pBr <sup>-</sup> ]	53,8	58,9	55,08	56,67	56,11	3,62

## 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada napravljene su tri elektrode printane *ink-jet* printerom i dvije modificiranjem površine disk elektrode. Modifikacija površinskog sloja napravljena je na tri načina za printanu elektrodu; kemijska modifikacija provedena je uranjanjem u otopinu  $\text{FeBr}_3$ , a elektrokemijska modifikacija provedena je potenciostatski te cikličkom voltametrijom. Na disk elektrodi je provedena samo elektrokemijska modifikacija.

Najveću osjetljivost prema bromidnim ionima u otopini pokazala je  $\text{Ag}|\text{AgBr}$  elektroda dobivena modifikacijom pomoću željezovog(III) bromida. Na taj zaključak upućuju nagibi baždarnih pravaca (Tablica 2.) koji upravo za tu vrstu modifikacije imaju najmanje standardno odstupanje;  $\sigma=5,31$ , i istovremeno vrijednosti promjene potencijala najbliže Nernstovoj vrijednosti za reakciju izmjene jednog elektrona,  $\Delta E_p=59,16$  mV.

Disk elektroda priređena potenciostatskom modifikacijom dala je znatno bolje nagibe umjernih pravaca od modifikacije cikličkom voltametrijom, sa standardnom devijacijom od  $\sigma=3,62$  i srednjom vrijednosti nagiba bliskom Nernstovih 59,16 mV.

Usporedbom podataka elektrokemijskih modifikacija može se zaključiti da je potenciostatska metoda bolji izbor modificiranja metalne površine od cikličke voltametrije.

## 6. POPIS SIMBOLA

$a$  – aktivitet, mol kg<sup>-1</sup>

$A$  – površina elektrode, m<sup>2</sup>

$A$  – konstanta u Debye- Hückelovom graničnom zakonu

$c$  – množinska koncentracija otopine, mol dm<sup>-3</sup>

$C$  – koncentracija elektroaktivne vrste na elektrodi, mol dm<sup>-3</sup>

$D$  – difuzijski koeficijent, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>

$E$  – potencijal, V

$E_r^\circ$  – reverzibilni potencijal elektrode, V

$E_{kon}$  – konačni potencijal, V

$E_{poč}$  – početni potencijal, V

$E_p$  – potencijal strujnog vrha, V

$E^\circ$  – standardni redukcijski potencijal, V

$\Delta E_p$  – razlika potencijala, V

$F$  – Faradayeva konstanta, C mol<sup>-1</sup>

$I$  – ionska jakost, mol kg<sup>-1</sup>

$I$  – struja, A

$I_c$  – kapacitivna struja, A

$I_f$  – Faradayska struja, A

$I_p$  – struja vrha vala, A

$j$  – gustoća struje, A m<sup>-2</sup>

$k^0$  – konstanta brzine prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode, cm s<sup>-1</sup>

$K_{pt}$  – konstanta produkta topljivosti, mol<sup>2</sup> dm<sup>-6</sup>

$M$  – molarna masa, g mol<sup>-1</sup>

$m_i$  – molalitet, mol kg<sup>-1</sup>

$n$  – množina tvari, mol

$p$  – tlak, Pa

$Q$  – naboj, C

$R$  – opća plinska konstanta, 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,

$R$  – otpor,  $\Omega$

$R^2$  – koeficijent determinacije

$T$  – temperatura, K

$t$  – vrijeme, s

$z$  – broj izmijenjenih elektrona

$z_i$  – veličina naboja

$\alpha$  – koeficijent prijelaza

$\gamma_{\pm}$  – koeficijent aktiviteta,

$v$  – brzina promjene potencijala, V s<sup>-1</sup>

$\rho$  – gustoća, g cm<sup>-3</sup>

## 7. LITERATURA

- [1] Košutić, K., *Fizikalna kemija II – interna skripta*, Zavod za Fizikalnu kemiju, FKIT, Zagreb, 2011.
- [2] Mandić, Z., Elektrokemijske tehnike, u: Predavanje iz kolegija Elektrokemija – nastavni materijali
- [3] Metikoš-Huković, M., *Elektrokemija - Interni udžbenik*, Zagreb, 2000.
- [4] Harvey, D., Electrochemical Methods of Analysis, u: *Modern Analytical Chemistry*, USA, 2000., 461-531
- [5] Suresh, S., Electrochemistry, <<https://www.slideshare.net/sureshselvaraj108/electrochemistry-49214895>>. Pristupljeno 18. svibnja 2018.
- [6] <<https://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Reference-Half-Cells-Silver.htm>>. Pristupljeno 21. svibnja 2018.
- [7] <<https://www.corrosionpedia.com/definition/206/calomel-electrode>>. Pristupljeno 21. svibnja 2018.
- [8] Atkins, P., de Paula, J., Electrochemistry, u: *Elements of Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford, 2009., 194-212
- [9] Horvat, A. J. M., Margeta, K., *Instrumentalna analiza*, Radni materijal za internu uporabu, Zagreb 2009.
- [10] Kereković, I., Milardović, S., *Vježbe iz kemije okoliša*, Interna skripta, Zagreb, 2008.
- [11] Geab, S., Hulanicki, A., Ingman, F., *Chemical sensors definitions and classification*, 1991.
- [12] Kamyshny, A., Magdassi, S., Steinke, J., Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics, *The Open Applied Physics Journal*, 2011.
- [13] <[https://en.wikipedia.org/wiki/Inkjet\\_printing](https://en.wikipedia.org/wiki/Inkjet_printing)>. Pristupljeno 22. svibnja 2018.
- [14] Tan, F., New Developments in Screen Printing For Advances in Electroanalysis, 2013.
- [15] Brnardić, I., Dolar, D., Macan, J., *Fizikalna kemija – laboratorijske vježbe*, interna skripta, Zavod za Fizikalnu kemiju, FKIT, Zagreb, 2012., 56-64
- [16] Kraljić Roković, M., Radni materijal za kemijsko-tehnološke vježbe: Vježba 1. Ciklička voltometrija
- [17] Birss, V. I., Smith, C. K., The anodic behaviour of silver in chloride solutions-I: The formation and reduction of thin silver chloride films, 1987., 259-268.



## 8. ŽIVOTOPIS

Mia Tominac [REDACTED] Osnovnu školu Josipa Kozarca pohađala je od 2003. do 2011. godine. Istovremeno je polazila i 2010. godine završila Osnovnu glazbenu školu Josipa Runjanina. U razdoblju od 2011. do 2015. pohađala je Gimnaziju Matije Antuna Reljkovića Vinkovci, prirodoslovno-matematički smjer. Tijekom dotadašnjeg školovanja sudjelovala je na brojnim županijskim i državnim natjecanjima.

Nakon srednjoškolskog obrazovanja i položene državne mature, 2015. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, preddiplomski studij Primijenjene kemije.

U listopadu 2017. priključuje se studentskoj sekciji Hrvatskog društva kemijskih inženjera. Stručnu praksu odradila je u veljači 2018. u PIK Vinkovci d.d.