

Priprema plošne referentne elektrode printanjem ink-jet printerom

Farkaš, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:406703>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Maja Farkaš

PRIPREMA PLOŠNE REFERENTNE ELEKTRODE PRINTANJEM INK-JET
PRINTEROM

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, srpanj 2017.

Prvenstveno, veliko hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću na uloženom trudu i vremenu te nesebičnom dijeljenju znanja i konstruktivnim savjetima kroz sve segmente rada. Veliko hvala i dipl. ing. Ireni Ivanišević na susretljivosti te vrijednim i stručnim savjetima koji su mi mnogo pomogli prilikom izrade ovog rada.

Od srca hvala svim mojim kolegama i prijateljima na potpori, poticanju radoznalosti i želje za razvojem te stvaranju ugodne atmosfere tijekom zajedničkog školovanja.

Hvala Ninoslavu Friščiću na razumijevanju, ohrabrirvanju i dozi optimizma u ključnim trenucima.

Zahvaljujem se roditeljima, Vesni i Krešimiru, te bratu i sestri, Fabijanu i Sanji, na bezuvjetnoj podršci i entuzijazmu koji su dijelili sa mnom tijekom cijelog školovanja.

SAŽETAK

Predmet ovog rada bila je priprema plošne Ag|AgCl referentne elektrode printanjem ink-jet printerom. Ag tinta (NovaCentrix / ZOAK) otisnuta je na fleksibilnu površinu pomoću modificiranog ink-jet printera. Površine Ag elektroda zatim su modificirane kemijski, otopinom FeCl₃ te elementarnim klorom, i elektrokemijski, cikličkom voltametrijom te potenciostatski što je rezultiralo nastankom AgCl sloja na Ag površini. Tako priređene elektrode ispitivane su potenciometrijski u neprotocnim ćelijama u nizu standardnih otopina KCl-a sa i bez podešene ionske jakosti. Ionska jakost podešena je otopinama Na₂SO₄ i NaNO₃. Na iste elektrode nanese membrane na bazi ionskih tekućina (IL) i na bazi epoksida te su dulje ili kraće vrijeme močene u 10⁻³ M otopini KCl-a. Potom su ponovo podvrgnute potenciometrijskim mjerenjima unutar neprotodne ćelije u nizu istih standardnih otopina. Također, testirana je i stabilnost pojedine referentne elektrode u 10⁻³ M otopini KCl-a s podešenom ionskom jakosti kako bi se pratio odziv elektrode (potencijal) u vremenu. Najbolje rezultate pokazala je referentna elektroda dobivena modifikacijom sa željezovim (III) kloridom i IL membranom nakon petodnevnog kondicioniranja.

KLJUČNE RIJEČI: plošna Ag|AgCl referentna elektroda, tehnologija ink-jet printanja, potenciometrija, membrana, ionske tekućine

ABSTRACT

In this work an alternative strategy for manufacturing all-solid-state reference electrodes was carried out. Planar Ag electrodes were printed using ink-jet printer which was followed by surface modification. The modification processes involved electrochemical potentiostatic and potentiodynamic methods such as cyclic voltammetry, and also chemical methods where FeCl_3 and Cl_2 were used in order to obtain AgCl thin layer on the printed Ag electrode. For keeping a steady potential of quasi-reference electrodes, two kinds of membranes were prepared, first one based on ionic liquids (IL) and the second one based on epoxy resin. Potentiometric measurements were applied for calibration curves determination of printed Ag|AgCl electrodes with and without membrane. Measurements were performed in KCl standard solutions prepared in 50 mM solution of Na_2SO_4 and NaNO_3 . Electrode with IL-based membrane, the surface of which was previously modified with FeCl_3 solution, exhibited the best potential stability among all other manufactured electrodes.

KEY WORDS: planar Ag|AgCl electrode, ink-jet printing technology, potentiometry, membranes, ionic liquids

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	2
2.1.	Metalne elektrode	2
2.1.1.	Elektrode I. vrste	3
2.1.2.	Elektrode II. vrste	6
2.1.3.	Redoks elektrode	9
2.2.	Ionsko–selektivne elektrode	9
2.2.1.	Baždarenje	10
2.2.2.	Izvedba ionsko–selektivnih elektroda	12
2.3.	Kemijski senzori.....	15
2.4.	Ionske tekućine.....	16
2.4.1.	Primjena ionskih tekućina u elektrokemijskim sensorima.....	17
2.5.	Planarne elektrode	17
2.6.	Ink–jet tehnologije.....	19
2.7.	Potenciometrija.....	22
2.8.	Ciklička voltometrija	23
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	30
3.1.	Kemikalije	30
3.2.	Aparatura	31
3.3.	Printanje elektroda.....	32
3.4.	Priprema otopina	32
3.5.	Priprema membrana	33
3.5.1.	Membrana na bazi ionske tekućine	33
3.5.2.	Membrana na bazi epoksidne smole	34
3.6.	Modifikacija površine Ag printane elektrode.....	34
3.6.1.	Kemijska modifikacija pomoću otopine FeCl ₃	34
3.6.2.	Elektrokemijska modifikacija cikličkom voltametrijom.....	35
3.6.3.	Potenciostatska elektrokemijska modifikacija	36
3.6.4.	Kemijska modifikacija elementarnim klorom.....	36
3.7.	Opis mjerenja	37
4.	REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1.	Preliminarna potenciometrijska mjerenja.....	39
4.2.	Kemijska priprema Ag AgCl elektrode pomoću otopine FeCl ₃	43
4.2.1.	Baždarenje Ag AgCl plošne elektrode	43

4.2.2. Baždarenje Ag AgCl referentne elektrode s IL membranom	45
4.2.3. Praćenje stabilnosti Ag AgCl referentne elektrode s IL membranom.....	46
4.2.4. Ponovljena mjerenja s IL membranom	47
4.2.5. Baždarenje Ag AgCl referentne elektrode s epoksidnom membranom	49
4.2.6. Praćenje stabilnosti Ag AgCl referentne elektrode s epoksidnom membranom	50
4.3. Elektrokemijska priprema Ag AgCl referentne elektrode cikličkom voltametrijom	51
4.3.1. Preliminarna mjerenja	51
4.3.2. Modifikacija Ag printane elektrode cikličkom voltametrijom.....	53
4.3.3. Baždarenje Ag AgCl elektrode.....	54
4.3.4. Baždarenje Ag AgCl referentne elektrode s IL membranom.....	56
4.3.5. Praćenje stabilnosti Ag AgCl referentne elektrode s IL membranom.....	58
4.4. Potenciostatska priprema Ag AgCl referentne elektrode	59
4.4.1. Baždarenje Ag AgCl elektrode.....	61
4.4.2. Baždarenje Ag AgCl referentne elektrode s IL membranom.....	62
4.4.3. Praćenje stabilnosti Ag AgCl referentne elektrode s IL membranom.....	64
4.5. Kemijska priprema Ag AgCl referentne elektrode elementarnim klorom	65
4.5.1. Baždarenje Ag AgCl referentne elektrode	65
5. ZAKLJUČAK	66
6. POPIS SIMBOLA	68
7. LITERATURA.....	70
8. ŽIVOTOPIS	73

1. UVOD

Dugoročna stabilnost elektrokemijskog sustava u kojem se provode potenciometrijska mjerenja ovisi o stabilnosti potencijala referentne elektrode. Kada je riječ o konvencionalnim referentnim elektrodama, u praksi se najčešće koriste Ag|AgCl i zasićena kalomel elektroda (ZKE). No, napredak znanosti i sve veća težnja nanotehnologiji potaknuli su razvoj k minijaturizaciji i pojednostavljenju uređaja koji se koriste u svakodnevnom životu. Zajedno s tim imperativom napredovala je izvedba senzora, odnosno izvedba njegovih funkcionalnih jedinica. Osnovni dijelovi elektrokemijskog senzora su indikatorska i referentna elektroda. Premda je velik fokus na indikatorske odnosno ionsko–selektivne elektrode, značajna pozornost također je usmjerena i prema referentnim elektrodama. Kako je Ag|AgCl elektroda jednostavnija, te za razliku od ZKE nije toksična, velik broj istraživanja posvećen je upravo izvedbi takve tankoslojne referentne elektrode. Minijaturizacija elektrode započinje otiskivanjem Ag tinte na podlogu primjenom sitotiska ili ink–jet printera. Zatim slijedi modifikacija površine kako bi se dobio sloj teško topljive AgCl soli, što se može postići oksidacijom Ag sloja kemijskim ili elektrokemijskim putem. Problematika vezana uz tankoslojne referentne elektrode proizlazi iz potrebe za unutarnjim elektrolitom poznate koncentracije koji će osigurati stabilan potencijal. Međutim, postoje pristupi koji rješavaju ovaj problem, a temelje se na izvedbi polimerne membrane koja je položena na površinu referentne elektrode. Polimer, koji čini matriks membrane, sadrži elektrolit (npr. KCl) i time omogućuje bolju provodnost, ali i stabilan potencijal elektrode. Naime, budući da se od elektrolita, a i same polimerne membrane, očekuje što dulja funkcionalnost, nezaobilazna komponenta membrane je plastifikator. Njime je omogućena mobilnost elektrolita koja podsjeća na onu u kapljevinu. Također, pridonosi fleksibilnosti membrane te sprečava njeno propadanje. U okviru ovog diplomskog rada razmotrene su različite izvedbe referentne Ag|AgCl elektrode primjenom dviju kemijskih modifikacija Ag površine i dviju elektrokemijskih u kombinaciji s dvije vrste membrana. Ag planarna tankoslojna elektroda dobivena je otiskivanjem na fleksibilnoj podlozi pomoću ink–jet printera.

2. OPĆI DIO

2.1. Metalne elektrode

Pri uranjanju čistog metala u otopinu njegovih iona, na granici faza metal/otopina uspostavlja se ravnotežno stanje u obliku sljedeće reakcije:



Osim što se radi o prijenosu elektrona, ova reakcija također predstavlja ravnotežu otapanja i taloženja metala, a odvija se tako dugo dok se brzina otapanja, odnosno oksidacije, ne izjednači s brzinom taloženja, odnosno redukcije [1,2].

Nakon što metal otpusti elektron, njegov potencijal ima drugačiju vrijednost u odnosu na otopinu, a posljedica toga je uspostavljanje razlike potencijala poznatog pod nazivom ravnotežni potencijal ili elektrodni potencijal.

Kemijski potencijal je dio potencijalne energije koja ovisi o jakosti kemijske veze između iona i medija. Drugi dio potencijalne energije ovisi o električnom potencijalu medija u kojem se ioni nalaze. Ukupna potencijalna energija zbroj je kemijskog potencijala i električne komponente potencijalne energije [1]. Kako su ostali doprinosi zanemarivi ili dogovorno fiksirani (temperatura), termodinamički izvod za potencijal svodi se na ta dva člana te poprima sljedeći oblik:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad (2)$$

gdje je:

E – potencijal elektrode, V,

E° - standardni elektrodni potencijal, V,

R – opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

T – temperatura, K,

z_i – broj izmijenjenih elektrona,

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

a_i – aktivitet, mol kg^{-1} .

Ovom je jednadžbom definirana ravnoteža elektrode uronjene u otopinu vlastitih iona [2]. Međutim, kako se razlika potencijala između otopine i metala ne može izravno mjeriti zbog nemogućnosti spajanja voltmetra na otopinu, elektrodni potencijali nikada ne slove kao apsolutni, već uvijek kao relativni [1]. Relativnost zahtijeva referentni sustav koji će biti stabilan i pouzdan, odnosno referentnu elektrodu. Potencijal te elektrode ostaje nepromjenjiv tijekom provođenja elektroanalitičkoga mjerenja. Ona predstavlja standard prema kojem se mjeri potencijal druge elektrode (radne ili indikatorske), ili prema kojem reguliramo vanjski napon koji dovodimo na radnu elektrodu. Poželjno je da kroz referentnu elektrodu ne prolazi struja, što se postiže uporabom troelektrodnog sustava koji se sastoji od radne (indikatorske) elektrode, referentne elektrode i protuelektrode. Referentna elektroda može imati ulogu pomoćne i referentne elektrode istovremeno (dvoelektrodni sustav), pa u tom slučaju, kroz nju ipak postoji protok struje.

Izvedba referentnih elektroda temelji se na redoks sustavima koji imaju jednostavnu regulaciju aktiviteta aktivnih vrsta, čime se postiže stabilnost potencijala. Sustav također mora imati brzu kinetiku izmjene elektrona kako bi se redoks reakcija što brže dovela u ravnotežno stanje [1-3].

2.1.1. Elektrode I. vrste

Kod elektroda I. vrste prisutna je samo jedna ravnoteža, a u ovu skupinu ubrajamo elektrode koje čine navedeni sustavi [2,4]:

1. metal uronjen u otopinu vlastitih iona, $Me(s)|Me^+(aq)$
2. plinske elektrode $Pt(s)|X_2|X^+(aq)$ ili $Pt(s)|X_2|X^-(aq)$
3. amalgamske elektrode

1. Metal uronjen u otopinu vlastitih iona

Uranjanjem metala u otopinu istoimenih iona, metal gubi elektrone i počinje se otapati, dok s druge strane ioni u otopini primaju elektrone te dolazi do taloženja. Shodno tome, odgovarajuća elektrodna reakcija i potencijal dani su izrazima (3) i (4):



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

Primjer elektrode I. vrste s navedenom ravnotežnom reakcijom je bakrena pločica uronjena u otopinu vlastitih iona gdje je ravnotežna reakcija:



pa je i potencijal iste elektrode:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \quad (6)$$

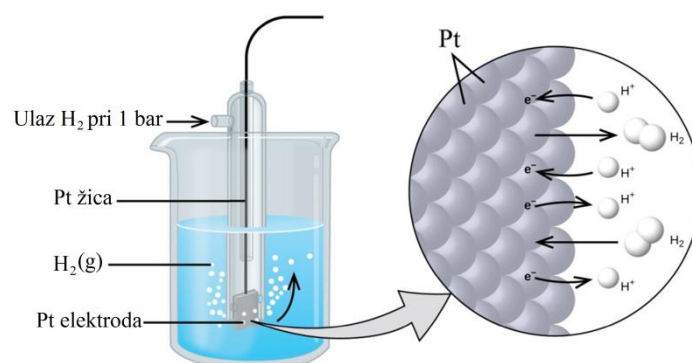
2. Plinske elektrode

Plinsku elektrodu čini plemeniti metal (najčešće platina) na čijoj se površini adsorbira plin. Ovdje razlikujemo kationske plinske elektrode poput vodikove, te anionske plinske elektrode poput halogenih [2,4].

Vodikova elektroda je kationska plinska elektroda kod koje se na platinsku elektrodu dovodi plinoviti vodik. Platina, osim što djeluje kao adsorbens molekula vodika, ujedno je i katalizator njihove disocijacije, a na granici faza elektroda/elektrolit uspostavlja se sljedeća ravnoteža:



Iako se vodik adsorbira na platinu, ona ne sudjeluje u ravnoteži [2]. Na Slici 1. prikazana je vodikova elektroda i povećan prikaz fazne granice elektroda/elektrolit.



Slika 1. Vodikova elektroda.

Kako se razmjena elektrona između iona i atoma vodika odvija preko platine, potencijal koji platina ima je elektrodni potencijal vodikove elektrode:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(H^+)}{a(H_2)} \quad (8)$$

pri čemu je aktivnost vodikovih iona određena koncentracijom istih u otopini, dok je aktivitet plinovitog vodika jednak njegovom tlaku (u slučaju kad se ponaša kao idealan plin, tj. pri malim tlakovima). Jednadžba sada ima ovaj oblik:

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

Uvrštenjem vrijednosti $T = 298,15 \text{ K}$, $p^\circ = 1 \text{ bar}$, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$, te pretvorbom prirodnog logaritma u dekadski, dobiva se sljedeća jednadžba:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ + 0,059 \log a(H^+) \quad (10)$$

iz koje slijedi da je potencijal vodikove elektrode direktno proporcionalan aktivitetu vodikovih iona u otopini [4]. Prema IUPAC-ovom dogovoru, za standardni potencijal vodikove elektrode uzeta je vrijednost 0,000 V pri svim temperaturama tako da je potencijal standardne vodikove elektrode (SVE) (engl. *standard hydrogen electrode*, SHE):

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

Uspostavom dogovora o nultom potencijalu vodikove elektrode, ujedno su određeni relativni potencijali ostalih elektroda u odnosu na vodikovu.

Vodikova elektroda koristi se za znanstvena istraživanja koja zahtijevaju posebnu točnost. Međutim, zbog visoke adsorpcijske aktivnosti platinske elektrode, njezinu je površinu potrebno zaštititi od prisutnosti interferenata poput živinih, bakrovih, željezovih iona te katalitičkih otrova poput cijanida i sulfida [5]. Budući da rad sa SHE nije jednostavan, u praksi se više koriste druge elektrode stalnog i poznatog potencijala poput Ag|AgCl i zasićene kalomel elektrode (ZKE) [6].

Osim plinske vodikove elektrode, postoje i druge plinske elektrode poput halogenih elektroda. One su, za razliku od vodikove, anionske plinske elektrode, a mogu biti npr. klorova ili kisikova s pripadajućim ravnotežnim reakcijama [2]:

Klorova elektroda: Pt |Cl₂| Cl⁻



Kisikova elektroda: $\text{Pt} | \text{O}_2 | \text{O}^{2-}$

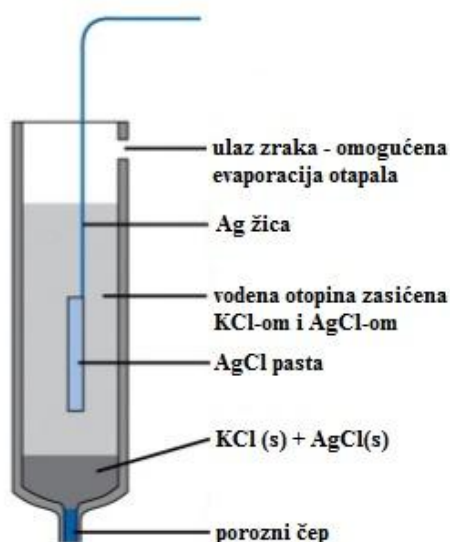


2.1.2. Elektrode II. vrste

Elektrode druge vrste čine metali na čijoj je površini istaložena njihova teško topljiva sol. Metal, zajedno sa slojem soli, uronjen je u otopinu elektrolita, a razlika potencijala koja nastaje između spomenute elektrode i otopine u koju je uronjena zadržava konstantu vrijednost [4]. Zbog navedenih svojstava, elektrode II. vrste pronalaze primjenu u vidu referentnih elektroda. Najčešće upotrebljavane referentne elektrode II. vrste su Ag|AgCl i zasićena kalomel elektroda [2].

Ag|AgCl referentna elektroda

Konstrukcija klasične Ag|AgCl elektrode počinje anodnom oksidacijom srebrne elektrode u otopini klorida pri čemu nastaje sloj teško topljivog AgCl-a. Tako priređena elektroda uranja se u kloridnu otopinu zasićenu s AgCl. Aktivitet Ag^+ iona, a time i potencijal elektrode, kontroliran je koncentracijom Cl^- iona u otopini. Najčešće se upotrebljava Ag|AgCl elektroda sa zasićenom otopinom KCl-a, kojoj je elektrodni potencijal + 0,197 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE). Shema na Slici 2. daje jednostavan prikaz Ag|AgCl referentne elektrode [1].



Slika 2. Shematski prikaz Ag|AgCl elektrode.

Elektrode II. vrste općenito podrazumijevaju dvije ravnotežne reakcije, otapanje metala te taloženje soli pa se i sustav Ag|AgCl||Cl⁻ osniva na sljedećim reakcijama:

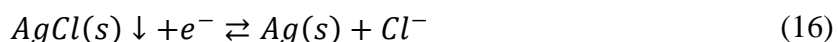
1. otapanje srebra



2. taloženje soli AgCl



Iz toga proizlazi da je sumarna reakcija:



Aktivitet srebrnih iona određen je produktom topljivosti soli:

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

Potencijal Ag|AgCl elektrode jednak je

$$E_{el} = E_{AgCl/Ag}^\circ - 0,059 \log a(Cl^-) \quad (18)$$

pri čemu je standardni elektrodni potencijal te elektrode $E^\circ = 0,222$ V. S obzirom da je aktivitet kloridnih iona u zasićenoj otopini KCl-a stalan, potencijal Ag|AgCl elektrode ovisi samo o temperaturi. Međutim, budući da je AgCl teško topljiva sol, male promjene temperature praktički nemaju nikakav utjecaj na elektrodni potencijal [1,2,4].

Zasićena kalomel elektroda

Živa tvori mnogo teško topljivih soli što omogućuje laku regulaciju koncentracije Hg₂²⁺ iona u otopini, a time i potencijala referentne elektrode temeljene na sljedećoj reakciji:



uz

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{2} \log a(Hg_2^{2+}) \quad (20)$$

pri čemu je $E^\circ = 0,242$ V, no kako se aktivitet živinih iona može izraziti preko konstante produkta topljivosti:

$$K_{pt} = a(\text{Hg}_2^{2+}) * a(\text{Cl}^-)^2 \quad (21)$$

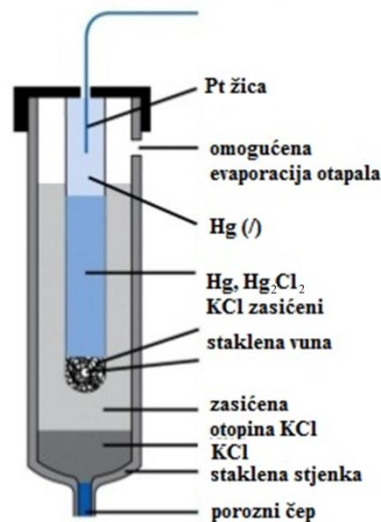
slijedi da je potencijal zasićene kalomel elektrode jednak:

$$E = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ - 0,0591 \log a(\text{Cl}^-) \quad (22)$$

gdje je

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{pt} \quad (23)$$

Kalomel elektroda priređuje se nanošenjem sloja kalomel paste (Hg_2Cl_2) na površinu žive u tijelu elektrode. Kalomel pasta se pak dobiva miješanjem 1-2 kapi žive i nekoliko kapi otopine KCl. Aktivitet Hg_2^{2+} iona u otopini ovisi o konstanti produkta topljivosti Hg_2Cl_2 , te o aktivitetu kloridnih iona u otopini. Kod konstantne koncentracije kloridnih iona stalna je i koncentracija Hg_2^{2+} , a time i potencijal referentne elektrode [1,2]. Shema zasićene kalomel elektrode prikazana je na Slici 3.



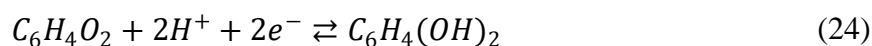
Slika 3. Shematski prikaz ZKE.

2.1.3. Redoks elektrode

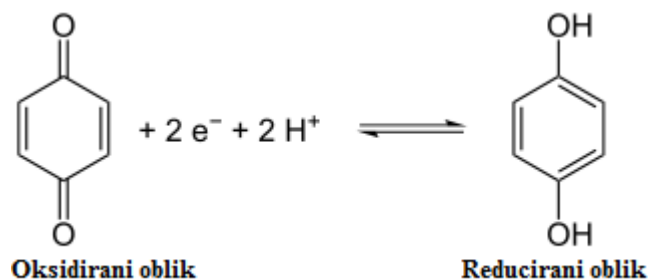
Elektrode kod kojih razlika potencijala nastaje uspostavljanjem termodinamičke ravnoteže između oksidirane i reducirane vrste nazivaju se redoks elektrodama. To su sustavi koji se sastoje od plemenitog metala uronjenog u otopine koja sadrži ione u reduciranom i u oksidiranom obliku [4]. Na jednoj elektrodi može se odvijati samo redukcija ili samo oksidacija, a ona je moguća samo ako na površini elektrode postoje slobodni elektroni. Redoks elektrode su treća vrsta reverzibilnih elektroda, a predstavnici ovih vrsta elektroda su sljedeći sustavi [1,2]:

- 1) Pt|Fe²⁺, Fe³⁺
- 2) Pt|[Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻
- 3) Pt|kinon, hidrokinon

U slučaju elektrode Pt|kinon, hidrokinon, uz prisustvo H⁺ iona uspostavlja se sljedeća ravnoteža:



Na Slici 4. prikazane su molekule kinona i hidrokinona u ravnotežnoj reakciji.



Slika 4. Kinon i hidrokinon.

2.2. Ionsko–selektivne elektrode

Ionsko–selektivne elektrode (ISE) su potenciometrijski senzori koji se sastoje od unutarnje referentne elektrode i otopine u koju je ona uronjena, te membrane koja čini selektivan dio tog sustava [7,8].

Ionsko-selektivna membrana srce je svih ionsko–selektivnih elektroda. Zahvaljujući selektivnoj membrani, potencijal elektrode ovisi isključivo o onoj ionskoj vrsti za koju je ta

membrana selektivna. Ona čini granicu između unutarnjeg i vanjskog elektrolita različitih aktiviteta. Kako je membrana propusna samo za određenu vrstu iona, razlika potencijala koja nastaje na granici faza može se opisati Nernstovom jednadžbom:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (25)$$

gdje je a_2 aktivitet ciljanih iona u unutarnjem elektrolitu, a_1 je aktivitet iona u mjerenoj otopini. Na Slici 5. dan je shematski prikaz ionsko–selektivne elektrode.



Slika 5. Shema ISE.

2.2.1. Baždarenje

Baždarenje ISE provodi se u standardnim otopinama iona s kojima je elektroda u ravnoteži, a po završetku mjerenja konstruiraju se grafovi ovisnosti potencijala o koncentraciji (Slika 6) [9].

Ioni koji su prisutni u matrici uzorka, a za koje membrana nije selektivna, uglavnom neće imati velik utjecaj na odziv mjerenja, međutim, njihov doprinos je ipak osjetan. Zbog toga što membrane nisu 100% selektivne za neku ionsku vrstu, dodijeljen im je koeficijent selektivnosti. Isti koeficijent jedan je od parametara Nikolski–Eisenmanove jednadžbe koja opisuje utjecaj interferenata na odziv ionsko–selektivnih elektroda [8,9].

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln [a_i + \sum (k_{ij} a_j^{z_i/z_j})] \quad (26)$$

gdje je

E – elektromotorna sila, V,

E° je standardni elektrodni potencijal, V,

z – naboj iona,

i – ciljani vrsta iona,

j – interferentni ion,

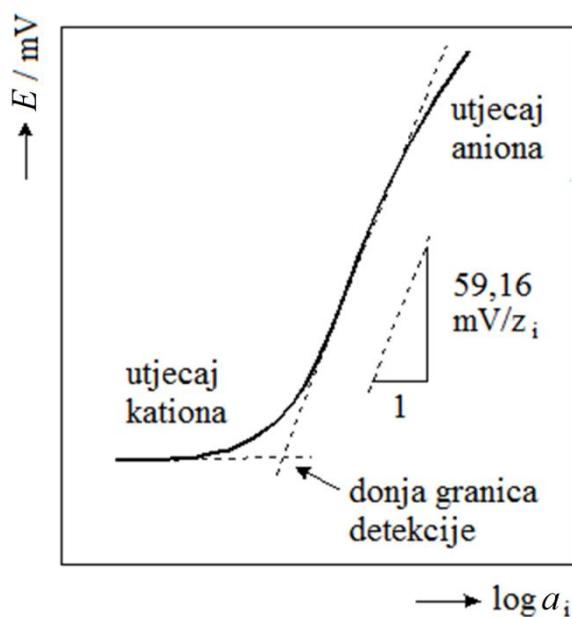
k_{ij} – koeficijent selektivnosti,

R – opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

T – temperatura, K,

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

a_i – aktivitet, mol kg^{-1} .



Slika 6. Karakteristična baždarna krivulja ionsko-selektivne elektrode.

Rad ISE može se karakterizirati na temelju 5 stavki: selektivnost, nagib baždarne krivulje, područje linearnosti, granica detekcije i vrijeme odziva [8-10].

- 1) Selektivnost je prva i najvažnija karakteristika ISE budući da o njoj ovisi tijek i pouzdanost mjerenja. Već spomenuta Nikolski-Eisenmanova jednadžba povezuje odziv elektrode i koeficijent selektivnosti. Što je manja vrijednost koeficijenta, to je veća selektivnost elektrode prema ciljanoj vrsti iona.

- 2) Nagib baždarne krivulje relevantan je samo za linearno područje. Prema Nernstovoj jednadžbi, teorijska vrijednost nagiba pri 298,15 K za reakciju s jednim izmijenjenim elektronom iznosi 59,16 [mV/log(a_x)]. Uobičajene vrijednosti nagiba za baždarne pravce ionsko–selektivnih elektroda kreću se u rasponu od 50 do 60 mV ($z=1$). Što je veći nagib baždarne krivulje, to je manja pogreška dobivenog potencijala i koncentracije analita.
- 3) Linearno područje baždarnog pravca ISE u većini slučajeva nalazi se u rasponu koncentracija od 10^{-1} M do 10^{-5} M. Kod nižih koncentracija dominira utjecaj aniona, dok je kod viših izraženiji utjecaj kationa (Slika 6). R^2 vrijednost dobivena linearnom regresijom ukazuje na pouzdanost odnosno moguća odstupanja.
- 4) Granica detekcije prema IUPAC-u definirana je presjekom dvaju ekstrapoliranih pravaca kako je prikazano na Slici 6. Njezina vrijednost ovisi o aktivitetu iona i prisutnim nečistoćama. U praksi se najčešće radi o koncentracijama oko 10^{-5} M do 10^{-6} M.

$$c_i(GD) = k_{ij} \frac{z_i}{z_j} \quad (27)$$

gdje je $c_i(GD)$ – granica detekcije, k_{ij} – potenciometrijski koeficijent selektivnosti, z_i – naboj ciljanog iona, z_j – naboj interferirajućeg iona

- 5) Vrijeme odaziva, prema IUPAC-u, definira se kao razlika vremena uranjanja elektrode u ispitivanu otopinu i vremena ustaljenja potencijala do preciznosti od 1 mV ili dok se ne postigne 90 % konačne vrijednosti (taj postotak može varirati od 63 % do 90 %).

2.2.2. Izvedba ionsko–selektivnih elektroda

Konstrukcija ISE ovisi o glavnom dijelu tog integriranog kemijskog sustava – ionsko–selektivnoj membrani. S obzirom na materijale koji se koriste, membrane se mogu podijeliti na:

- 1) membrane u čvrstom stanju
- 2) tekuće membrane
- 3) modificirane membrane

Ionsko–selektivne membrane su perm–selektivne kod kojih razlika električnoga potencijala kroz međusloj na površini membrane nastaje kemijskom interakcijom određene molekulske vrste iz otopine s: a) istom molekulskom vrstom u materijalu membrane, b) istom molekulskom vrstom na površini inertne membrane [1].

Membrane se još mogu svrstati u posebne grupe s obzirom na (ne)mobilnost veznih mjesta. Prema tom kriteriju dijelimo ih na:

- 1) membrane s fiksnim veznim mjestima
- 2) membrane s mobilnim veznim mjestima

Vezna mjesta su dijelovi membrane na koje se selektivno vežu ioni, a integrirani su u matrici membrane.

1) Membrane u čvrstom stanju

Membrane u čvrstom stanju mogu biti staklene ili kristalne građe. Zajedničko svojstvo su im fiksna vezna mjesta. Heterogene membrane koje sadrže teško topljive soli su kristalne membrane. Elektroda je uronjena u unutarnji elektrolit koji, zbog zadržavanja ravnotežnih uvjeta, mora biti zasićena otopina jer, u sprotinom, dolazi do njenog otapanja. Anorganske tvari koje se najčešće koriste u izvedbi ove vrste membrane su: Ag_2S , CuS , CdS , PbS , LaF_3 , AgCl , AgBr , AgI i AgSCN . Iz takvih membrana mogu se napraviti ionsko–selektivne elektrode za upravo te vrste: Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , S^{2-} , F^- , Br^- , I^- , SCN^- i CN^- [12].

Drugi tip su staklene membrane u tzv. staklenim elektrodama poput pH elektrode gdje su vezna mjesta kreirana defektima u SiO_2 membrani. Kada se uroni u vodu, na površini se stvara tanki hidratizirani sloj (5-100 nm) te se počinju odvijati dva procesa: izmjena i difuzija iona. Oba procesa utječu na selektivnost membrane. Koncentracija anionskih veznih mjesta se procjenjuje na vrijednost između 3 i 10 M, čime je uvjetovana širina linearnog područja baždarne krivulje (od 2 do 12 pH). Debljina stijenke membrane varira od 0,05 do 0,2 mm [11,12]. Najčešću uporabu staklene elektrode pronalaze pri određivanju pH vrijednosti neke otopine. Razlog tomu je njihova visoka selektivnost, pouzdanost te širok raspon mjerenja. Međutim, postoje i nedostaci poput velikog električnog otpora, nestabilnost u fluorovodičnoj kiselini te općenito u fluoridnim otopinama, a i silanima. No, najveći nedostaci koji je čine nespretnom za primjenu u senzoricima je njihova fragilnost i teškoće pri minijaturizaciji [13].

2) Tekuće membrane

Tekuće membrane su porozne strukture, a napravljene su od inertnog materijala u čije je pore smješten ionski izmjenjivač ili ionofor koji čine selektivan dio tog sustava. Općenito, klasična polimerna membrana sadrži plastičnu polimernu tvar (matriks) (33%), plastifikator (66%) i ionofor ili ionski izmjenjivač (~1%). Uloga ionskog izmjenjivača je vezanje iona iz otopine prilikom čega ispušta ekvivalentnu količinu vlastitih iona. Uglavnom se radi o visokopolimernim spojevima (premda postoje i mineralni). Ovdje primjenu mogu pronaći ionske smole, poput epoksida, koje sadrže različite kopolimere [14]. Osim ionskih izmjenjivača, ulogu selektivnog vezivanja iona iz otopina može imati i ionofor. Postoje ionofori s nabojem i bez naboja, a zajedničko svojstvo s ionskim izmjenjivačima im je mobilnost veznih mjesta.

Većina membrana je hidrofobnog karaktera kako bi se izbjeglo otapanje prilikom mjerenja u vodenim otopinama. Čestu ulogu polimera preuzima poli(vinil-klorid), polisiloksan, polistiren, poli(metil-metakrilat) i poliamid [15]. Visoko selektivni senzori temelje se na takvim hidrofobnim polimernim membrana ili filmovima, a poželjno je da su membrane kemijski stabilne i inertne te da imaju što manji električni otpor [16,17].

Nužan dodatak polimernoj membrani je palastifikator koji snižava temperaturu staklišta ispod sobne temperature te na taj način osigurava elastičnost membrane i pridonosi mehaničkoj stabilnosti. Plastifikatori ujedno stvaraju lipofilno okruženje unutar membrane što vodi boljoj topljivosti selektivnih komponenata (ionofora i ionskih izmjenjivača) [15]. Organska otapala koja se nerijetko koriste kao plastifikatori su bis(2-etilheksil)ftalat, bis(2-etilheksil)sebacat, 2-nitrofenil oktil eter [18]. Tvari poput ionskih tekućina imaju svojstvo i ionskog izmjenjivača i plastifikatora, stoga danas postaju sve popularnije u izvedbi polimernih senzorskih uređaja [19]. O ionskim tekućinama riječ je u poglavlju 2.4.

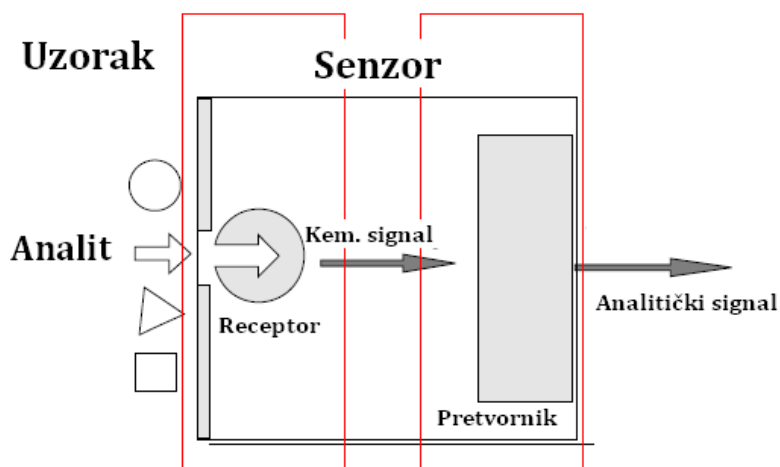
3) Modificirane membrane

Selektivnost membrane može se povećati korištenjem kompozitnih membrana na čijoj se vanjskoj površini nalaze enzimi koji kataliziraju specifičnu kemijsku reakciju kako bi generirali ione. Nastali ioni mogu se detektirati unutarnjom ionsko–selektivnom membranom. Primjer je selektivna detekcija uree koristeći ureazu kao enzimski katalizator. Pri tom se stvara amonijak koji može biti detektiran amonijevom–selektivnom membranom. Između

ostalog, postoje mnogobrojne enzimске elektrode sa substratima poput alifatskih alkohola, acetilkolina, amigdalina, asparagina, glukoze, glutamina, penicilina i drugih [10,12].

2.3. Kemijski senzori

Senzori su uređaji koji služe kako bi ulazni signal pretvorili u analitički korisnu informaciju, a sastoje se od funkcionalnih jedinica koje čine receptorski i pretvornički dio. Shema senzora prikazana je na Slici 7. Ovisno o vrsti ulaznog signala, senzori mogu biti kemijski, biokemijski (biosenzor) ili fizički. Receptor je osjetilna, selektivna komponenta senzora koja prepoznaje analit u uzorku. Može se reći da je receptor posrednik između mikro i makro svijeta jer pretvara signal analita u oblik energije koju pretvornik može mjeriti. Pretvornik pak prosljeđeni signal koji dobiva od receptora prevodi u analitičku informaciju korisnu krajnjem korisniku. Elektrokemijski sensor je uređaj koji na temelju elektrokemijske interakcije između analita i elektrode ekstrahira korisnu informaciju. Ta interakcija može biti stimulirana strujom ili može biti rezultat spontane interakcije pri ravnotežnim uvjetima. Vrsta takvih elektrokemijskih senzora su potenciometrijski senzori gdje se mjeri razlika potencijala između indikatorske (ionsko–selektivne) i referentne elektrode. Kako potencijal indikatorske elektrode ovisi o koncentraciji određene ionske vrste u otapalu, rezultatni napon između dvije elektrode određen je upravo time. Receptorski dio ovog sustava nalazi se u selektivnom dijelu ionsko–selektivne elektrode kojeg čini ionofor smješten u membrani, dok je pretvornički dio elektroda [20].



Slika 7. Shema senzora.

2.4. Ionske tekućine

Ionske tekućine (engl. *ionic liquid*, IL) su organski ionski spojevi s talištem ispod sobne temperature. Zbog niskog tališta, IL su pri sobnoj temperaturi, ili u širem smislu ispod 100 °C, u kapljevitom agregatnom stanju, što je jedan od razloga koji im omogućuje široko područje primjene. Prvi sintetiziran IL bio je temeljen na 1-alkil-3-metilimidazolnom kationu [21], a danas sastavnice IL-a može činiti širok spektar aniona i kationa. Najčešće se radi o spojevima koji sadrže asimetrično supstituirane dušikove atome s imidazolskim, pirimidinskim ili pirolidinskim kationima, te organskim ili anorganskim anionima poput Cl^- , PF_6^- , BF_4^- [22].

Nizak tlak pare, dobra termička provodnost, izražena polarnost, relativno niska viskoznost, široka elektrokemijska domena te visoki toplinski kapacitet, omogućuju primjenu IL-a u katalizi, inženjerstvu materijala, separacijskim tehnologijama, senzorima, biosenzorima, te čak i u svrhu skladištenja latentne topline. Posebnost ovih materijala leži u mogućnosti prilagodbe pojedinoj namjeni dizajniranjem same molekule. Tako se integracijom aromatskih skupina te povećavanjem broja C atoma alkilnog lanca postiže niža gustoća te viša viskoznost i hidrofobnost, dok se umetanjem piridina ili imidazola gustoća IL-a povećava. Duljina i razgranatost alkilnog lanca te gustoća naboja na anionu i kationu uvjetuju temperaturu tališta, što direktno utječe na termičku stabilnost. Povećanje razgranatosti alkilnog lanca smanjuje talište i termičku stabilnost dok se, s druge strane, povećanjem broja C atoma u istom lancu te povećanjem gustoće naboja aniona i kationa postiže obrnuti efekt. Ovisno o tome, ionske tekućine mogu biti termički stabilne na temperaturama do 700 K. Obzirom na polarnost, IL-ovi se mogu podijeliti na one netopljive (hidrofobne) i topljive u vodi (hidrofilne) [22]. IL-ovi hidrofobnog karaktera koriste se pri izradi elektrokemijskih senzora, a karakteriziraju ih PF_6^- ili TfN⁻ (Tf = tosilat) anionske skupine i imidazolni kation, dok hidrofilni IL-ovi karakterizirani Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- anionima ne ostvaruju tu primjenu zbog slabe stabilnosti u vodi. IL bazirani na imidazolnom ili piridinskom kationu imaju najvišu ionsku vodljivost koja se kreće od 1 do 0,1 S/m [23].

Svojstva IL-a također ovise i o strukturnim faktorima poput simetrije, fleksibilnosti, rotacijske simetrije glavnog prstena, cikličnosti ili razgranatosti strukture, funkcionalnim skupinama te voluminoznosti centralnog atoma aniona i delokaliziranosti naboja [22].

2.4.1. Primjena ionskih tekućina u elektrokemijskim senzorima

Najbitniji razlozi primijene IL-a u ovom području su ionska vodljivost, široka elektrokemijska domena, niska viskoznost i hidrofobnost. Elektrokemijska domena je područje potencijala unutar kojeg ne dolazi do oksidacije ili redukcije. Time je omogućena provedba mjerenja u širokom rasponu potencijala, a između ostalog, širina elektrokemijske domene također daje uvid o stabilnosti ionskih tekućina. Međutim, kontaminacija IL-a halogenim elementima uvelike smanjuje elektrokemijsku domenu i stabilnost. Uzrok tome je manja delokaliziranost naboja anorganskih aniona za razliku od organskih što dovodi do nižih potencijala oksidacije [22].

Tipičan senzor s ionsko–selektivnom membranom sastoji se od hidrofobne polimerne membrane ili filmovima dopiranih s ionoforom. Matriks membrane mora imati nisku viskoznost stoga je potreban plastifikator koji doprinosi smanjenju temperature staklenja polimera ispod sobne temperature te povećanju elastičnosti membrane, što pak dovodi do bolje mehaničke stabilnosti. Također, povećava i topljivost osjetilne komponente membrane [24]. Dakle, zbog ionske prirode i polimerne plastičnosti imaju velik potencijal u primjeni kod ISE.

2.5. Planarne elektrode

Ionsko-selektivne elektrode su dio potenciometrijskih senzora jer čine receptorski dio tog mjernog sustava koji je odgovoran za otkrivanje određenog analita u svrhu dobivanja kvalitativne, ali i kvantitativne informacije. Napretkom tehnologije i znanosti pojavljuju se uređaji koji mjere sve više parametara, a najčešću primjenu nalaze u medicini i zdravstvu općenito. Pogodnost uređaja je veća ukoliko je on prenosiv, bežičan, manjih dimenzija, a istovremeno precizan i dugotrajan. Potenciometrijski senzori nedvojbeno posjeduju veliki potencijal za razvoj takvih uređaja, a prvi se korak svodi na izradu plošnih odnosno planarnih elektroda. Budući da je predmet ovog rada priprema plošne referentne elektrode, u daljnjim razmatranjima najveća pažnja bit će posvećena upravo tome. Već spomenute Ag|AgCl i zasićena kalomel referentne elektrode svoje rivalstvo završavaju upravo u ovom koraku. ZKE gubi primjenjivost zbog toksičnosti žive koju sadrži, te se smatra da će, iz istog razloga, u budućnosti biti u potpunosti povučena s tržišta. Osim toga, Ag|AgCl elektroda nudi jednostavniju izvedbu te će se na njezinom primjeru razviti temeljan koncept za realizaciju planarnih referentnih elektroda. Planarni sustav se sastoji od srebrne elektrode, tankog AgCl sloja i membrane.

Srebrna elektroda otiskuje se na fleksibilnu ili čvrstu podlogu primjenom ink-jet printera ili pak sitotiskom (engl. *Screen Printing*). Razlika u te dvije metode otiskivanja je u mobilnosti podloge odnosno printera. Sitotisak koristi svileno sito učvršćeno u okvir preko koje se povlači mobilan valjak protiskujući tintu pri čemu se dobiva tanki sloj tinte na željenom mjestu. Ink-jet printer funkcionira na način da se formira kapljica tinte koja se usmjeruje na podlogu koja se kreće. Kako bi taj tanki sloj tinte ostao fiksiran na podlozi, mora doći do ostvarivanja veze između podloge i tinte. Jedan od procesa koji to omogućuje naziva se hladno sinteriranje, a do njega dolazi zbog privlačenja suprotnih naboja tinte i podloge.

Tinta koja se otiskuje sadrži vodljive Ag nanočestice a mi smo koristili komercijalnu (*NovaCentrix*, USA) i tintu pripravljenu prema vlastitoj recepturi. Priprema Ag vodljive tinte počinje sintezom od koje se zahtjeva jednostavnost, reproducibilnost, ekonomičnost te na samom kraju dobivanje idealnih, monodisperznih nanočestica srebra [25].

Sljedeći korak u izvedbi referentne elektorde je modifikacija površine sa svrhom dobivanja AgCl sloja, a može se provesti kemijski (npr. FeCl_3 , Cl_2), ili elektrokemijski (npr. cikličkom voltametrijom).

Konvencionalne referentne elektrode uronjene su u unutarnji elektrolit poznate koncentracije, što vodi do stabilnog i reproducibilnog potencijala. Međutim, kada je riječ o planarnim elektrodama, unutarnji elektrolit ne postoji u takvom smislu, već se stabilan potencijal postiže nanošenjem membrane na površinu elektrode. Stoga se nazivaju pseudo-referentnim ili kvazi-referentnim elektrodama. Polimerna membrana koja prekriva AgCl sloj često je dopirana elektrolitom; npr. Desmond i suradnici pri izradi membrane koristili su vinilestersku smolu dopiranu KCl-om [26], dok su Kinlen i sur. pri tom koristili trietilaminom kvaternizirani poliklorometilenstiren [27]. Wróblewski i suradnici za pripremu polimerne membrane koristili su PVC, plastifikator bis(2-etilheksil) sebacat, tridodeciletilamonijev klorid te ionsku tekućinu 1-dodecil-3-metilimidazol klorid [28]. Ionska tekućina sprečava otapanje AgCl sloja s površine elektrode, a istovremeno omogućuje kontakt elektrode s otapalom. Obzirom na vrlo dobre rezultate mjerenja s $\pm 2,5\text{mV}$ odstupanja, takav pristup izvedbi membrane primijenjen je i u ovom radu. Drugačiji pristup dali su Fernandes i Heinke koji koriste epoksidnu smolu i očvršćivalo (3:1) s ukomponiranim grafitom, elementarnim srebrom i srebrovim kloridom. Takvom izvedbom membrane za referentnu Ag|AgCl elektrodu dobili su odstupanja ispod $\pm 2\%$ te je ovo istraživanje također poslužilo kao osnova za sintezu epoksidne membrane korištene u okviru ovog diplomskog rada [29].

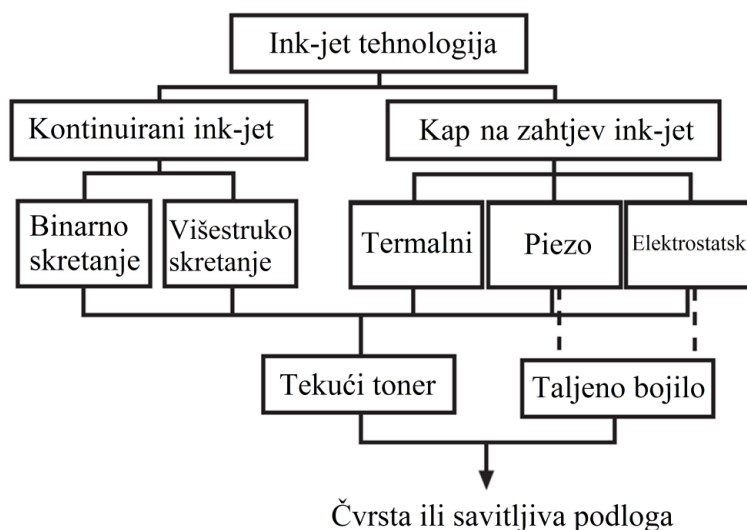
U optimalnom slučaju ne bi smjelo doći do gubitka na KCl-u i AgCl-u te kontaminacije referentnih elemenata sa supstancama u otopini koja se mjeri. Također je

poželjan što dulji vijek trajanja elektrode i momentalna spremnost za upotrebu. Životni vijek je limitiran količinom KCl-a u membrani, no nažalost planarne strukture nude vrlo mali prostor za pohranu tog KCl-a koji će kompenzirati gubitak soli tijekom rada elektrode. Za zaštitu Ag|AgCl elektrode služe i ionske tekućine koje osim toga omogućuju elektrolitički kontakt s otopinom [30].

2.6. Ink-jet tehnologije

Ink-jet printanje je tehnologija koja omogućuje direktno otiskivanje teksta i/ili slike na savitljive ili čvrste podloge [25]. Na Slici 8. prikazana je podjela ink-jet tehnologije. Primjenu pronalazi u različitim interdisciplinarnim područjima uključujući nanokemiju i nanotehnologiju u vidu izrade sljedećih integriranih kemijskih sustava [25,31]:

- 1) senzora
- 2) fotonaponskih ćelija
- 3) polimernih/organskih svjetlosno emitirajućih dioda (PLED i OLED)
- 4) tankoslojnih fleksibilnih tranzistora
- 5) identifikacijskih uređaja (RFID)



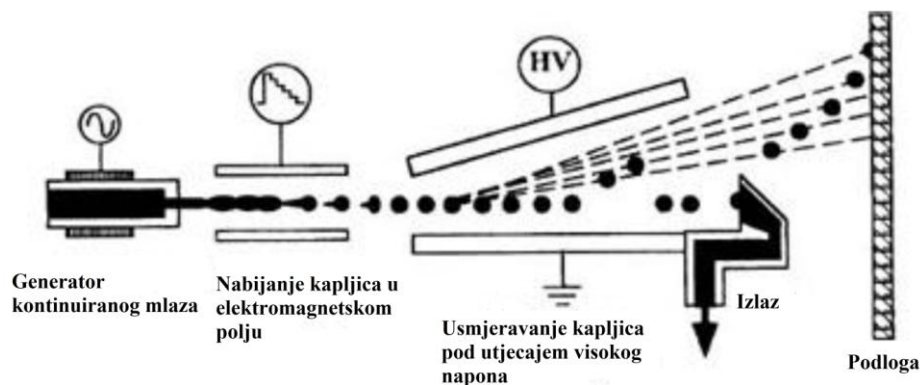
Slika 8. Podjela ink-jet tehnologije.

Ink-jet tehnologija omogućuje depoziciju mikro/nanolitarskih volumena (visoka rezolucija) nekog funkcionalnog materijala na podlogu zbog čega je izrada spomenutih sustava moguća. Otiskivanje teksta i/ili slike moguće je na savitljivim materijalima poput

folija, ili pak čvrstim poput keramike, stakla, plastike ili metala. Površina supstrata na kojem se otiskuje može biti glatka ili hrapava bez obzira na vrstu materijala koji se otiskuje [31]. Prema Slici 8. pratimo podjelu ink-jet tehnologije na dvije glavne grane:

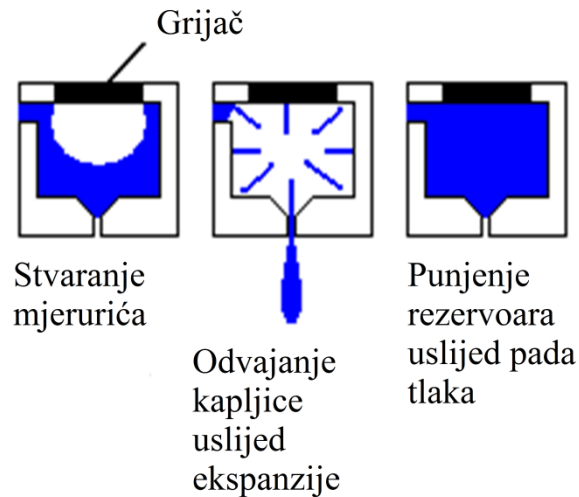
- 1) kontinuirani ink- jet
- 2) kapanje na zahtjev (engl. *Drop on Demand*, DOD) ink-jet.

Rad kontinuiranih ink-jet printera osniva se na principu prema kojem visoko tlačna pumpa usmjeruje tekući toner iz rezervoara kroz mikroskopsku mlaznicu stvarajući kontinuirani protok kapljica. Kapljice zatim prolaze kroz elektromagnetsko polje gdje se nabijaju kako bi u sljedećem koraku mogle biti usmjerene na željeno područje. Usmjeravanje kapi odvija se u prisustvu visokog napona [32]. Shema procesa prikazana je na Slici 9.



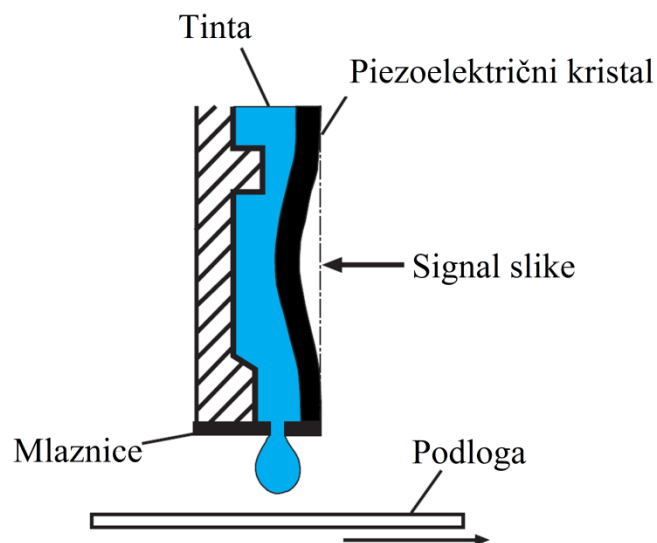
Slika 9. Shema procesa kontinuiranog ink-jet printanja.

S druge strane, DOD tehnologije postaju sve popularnije u kemijskom inženjerstvu, ali i drugim interdisciplinarnim područjima, te je predmet intenzivnog proučavanja s obzirom na svestranu primjenu u materijalima i analitici. Termalni DOD ink-jet printeri sastoje se od niza rezervoara napunjenih tintom u koje su integrirani grijači. Prolazak struje kroz ćelije uzrokuje zagrijavanje grijača što dovodi do isparavanja tinte. Na taj se način formira mjehurić tinte koji uzrokuje povećanje tlaka u ćeliji. Pod utjecajem nastalog tlaka inicira se odvajanje kapljice koja potom pada na podlogu. Nakon pražnjenja rezervoara slijedi ponovno punjenje i ponavljanje procesa [20,32]. Shema procesa prikazana je na Slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz rada termalnog ink-jet printera.

Piezoelektrični DOD ink-jet printeri sastoje se od rezervoara s tintom u kojima se nalazi piezoelektrik. Primjenom napona, piezoelektik mijenja oblik i poput mišića stvara puls kojim potiskuje tintu iz mlaznice na podlogu. Piezoelektrični ink-jet printeri omogućuju upotrebu više vrsta tinte za razliku od termalnih. Proces je stacionaran što znači da je mlaznica fiksna dok se podloga miče. Prednosti piezoelektričnih ink-jet printera su: velika brzina, dugi životni vijek, mali operativni troškovi i relativno velika udaljenost mlaznice od podloge [25,32]. Princip rada piezoelektričnih ink-jet printera dan je na Slici 11.



Slika 11. Shematski prikaz rada piezoelektričnog ink-jet printera.

2.7. Potencimetrija

Potencimetrija je elektroanalitička metoda kojom dobivamo povratnu informaciju o koncentraciji analita tako da se mjeri razlika potencijala između elektroda u otopini. Općenito, potencimetrijske elektroanalitičke metode, kao i potencimetrijski senzori, rade pri termodinamički ravnotežnim uvjetima [1]. To podrazumijeva odsutnost protoka značajnih struja te se prema tome mjerenje može izvesti u otvorenom strujnom krugu ili primjenom male katodne odnosno anodne struje koja ne utječe na stanje ravnoteže [33]. Za takvo mjerenje potreban je sustav s najmanje dvije elektrode, radnom ili indikatorskom te referentnom. Između te dvije elektrode dolazi do stvaranja mjerljive razlike potencijala. Kako referentna elektroda ima poznati, stalan potencijal, napon između elektroda zapravo ovisi samo potencijalu radne elektrode koji se mijenja ovisno o aktivitetu određene ionske vrste [1,2]. Pritom, na faznoj granici elektroda/elektrolit dolazi do preraspodjele naboja što je uzrok nastanku razlike potencijala između faza. Indikatorske elektrode mogu biti metalne i ionsko–selektivne elektrode s membranom. Ključna razlika između te dvije vrste elektroda leži u načinu na koji se uspostavlja razlika potencijala između same elektrode i otopine. Kod metalnih elektroda, razlika potencijala je posljedica oksido-redukcijske reakcije na površini, dok kod ionsko–selektivnih elektroda ona nastaje kao posljedica promjene slobodne energije do koje dolazi zbog prijelaza iona, adsorpcije ili ionske izmjene kroz međusloj membrane i ispitivane elektrode [11]. O navedenim vrstama elektroda više je rečeno u podnaslovima 2.1. i 2.2. Potencimetrija kao elektroanalitička metoda pronalazi dvije glavne primjene:

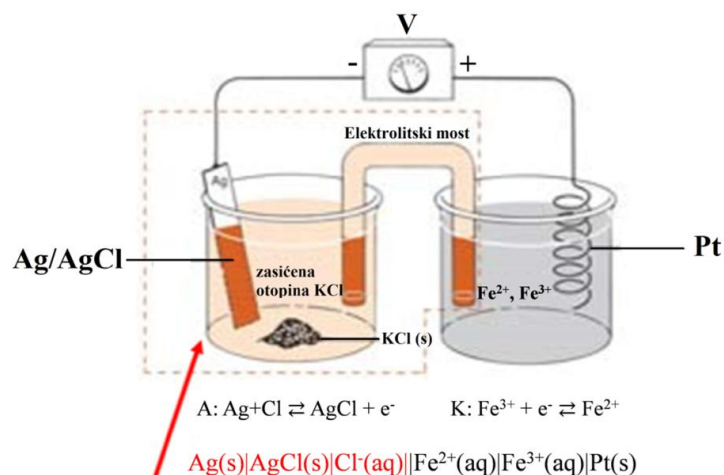
- Potencimetrijska mjerenja

Koriste se za određivanje koncentracije neke ionske vrste u otopini. Pri tom se koriste ionsko–selektivne elektrode poput primjerice vodikove elektrode (mjerenje pH). Ionsko–selektivne elektrode reagiraju samo s jednom, određenom vrstom iona zbog čega se i nazivaju selektivnima. Potencimetrija je najprimjenjivanija metoda ispitivanja čvrstih ISE senzora zbog velike osjetljivosti, niskih granica detekcije i pristupačne cijene [34].

Odziv je potencijal koji je u ovisnosti o koncentraciji ionske vrste prema sljedećoj jednadžbi.

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

Shema potencimetrijskog mjerenja dana je na Slici 12, koja predstavlja galvanski članak Ag|AgCl|Cl⁻||Fe³⁺|Fe²⁺|Pt.



Referentna elektroda

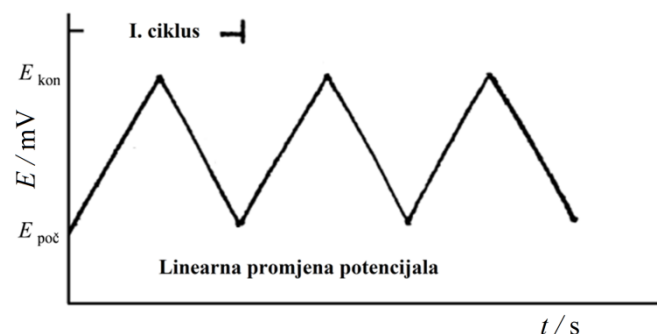
Slika 12. Shema potenciometrijskog mjerenja.

- Potenciometrijska titracija

Služi za određivanje točke završetka titracije (TZT). Primjenjiva je na sve reakcije za koje postoji odgovarajuća ionsko–selektivna elektroda te kod brojnih reakcija za koje ne postoje pogodni indikatori. Prednosti potenciometrijske titracije uključuju male količine uzorka te rad s vrlo razrijeđenim otopinama koje su ispod granice osjetljivosti drugih volumetrijskih analiza. Uz to, određivanje TZT je vrlo pouzdano jer se točka ekvivalencije određuje iz većeg broja nezavisnih vrijednosti. Također i u ovom slučaju korištena radna elektroda je selektivna na onu vrstu iona koji nastaju ili se troše tijekom titracije [6].

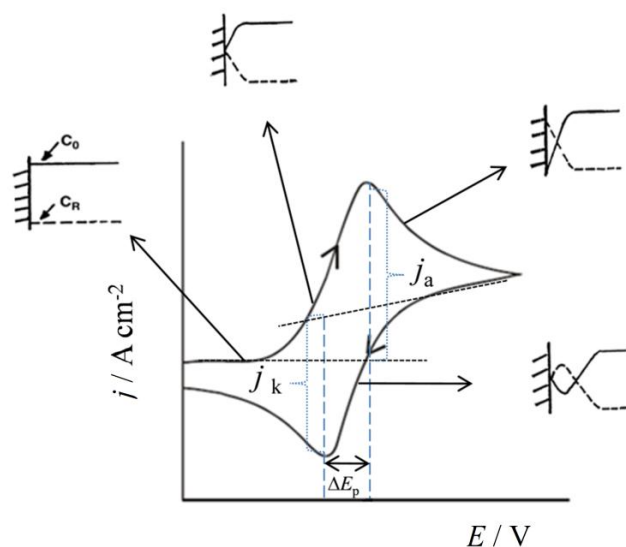
2.8. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV) slovi kao najčešće primjenjivana elektroanalitička metoda u elektrokemiji. Radi se o voltametriji s linearnom promjenom potencijala koju su 1938. godine prvi primijenili Marheson i Nichols, dok su je teorijski opisali Randels i Šečvik [35]. Signal pobude je linearno promjenjivi potencijal, a signal odaziva je struja mjerena kao funkcija narinutog potencijala (Slika 13). Metoda se primjenjuje u svrhu analize mehanizma i kinetike prijenosa elektrona pri različitim brzinama promjene potencijala, $v / V s^{-1}$ [3]. Budući da je brzina promjene potencijala parametar koji se može podešavati u širokom opsegu brzina, ovom tehnikom mogu se ispitivati jako spore, ali i vrlo brze elektrodne reakcije [3,35].



Slika 13. Pobuda u cikličkoj voltametriji.

Inicijalni ili početni potencijal radne elektrode (donji vrhovi na grafu, E_{poc}), linearno se uzdižu pri određenoj brzini promjene potencijala do konačnog potencijala (vrh trokutaste pobude, E_{kon}). Slika 14. prikazuje ciklički voltamogram reverzibilne reakcije. Kad je prijenos elektrona brz u odnosu na brzinu promijene potencijala, na površini elektrode uspostavlja se ravnotežno stanje u vidu nastajanja elektrokemijskog dvosloja.



Slika 14. Odziv u cikličkoj voltametriji.

Odmičući od početnog potencijala, na granici faza radne elektrode počinje proces prijenosa elektrona, to jest odvija se elektrokemijska reakcija. Struja nastala uslijed prijenosa elektrona tijekom oksidacije i redukcije naziva se još i Faradayskom strujom, a proces Faradayskim [3]. Ona ovisi o kinetici izmjene elektrona te o difuziji reaktanata na površinu. Složeni procesi još mogu uključivati adsorpciju reaktanata ili produkata na površinu

elektrode, kemijsku reakciju koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja te nastajanje nove faze na površini elektrode. Takvi popratni procesi uzrokuju kompleksniji izgled cikličkog voltamograma [35].

Daljnijim povećanjem početnog potencijala uzdiže se anodna struja, j_a , zahvaljujući napredujućoj reakciji oksidacije. Kad potencijal dođe do konačne vrijednosti, na elektrodi se odvija potpuna konverzija reduciranih vrsta u oksidirane. Od te vrijednosti potencijal se počinje vraćati prema početnoj stoga nastupa suprotna reakcija prilikom koje raste negativna, katodna struja redukcije j_k . Vrijednosti potencijala i struje u određenom vremenu zadane su jednadžbama (29) i (30) [3].

$$E(t) = E_{poč} + vt \quad (29)$$

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

pri čemu je:

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

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

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

t – vrijeme, s

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

$I_c(t)$ – kapacitivna struja u određenom vremenu, A

$I_F(t)$ – Faradayska struja u određenom vremenu, A

Ovisno o najsporijem stupnju reakcije, razlikujemo tri tipa elektrokemijskih reakcija s pripadajućim cikličkim voltamogramima: reverzibilne, kvazireverzibilne i ireverzibilne.

Reverzibilne elektrodne reakcije

Ako promatramo najjednostavniji slučaj, u reverzibilnoj reakciji sudjeluje samo jedan redoks par bez pratećih kemijskih reakcija.



Reverzibilnost procesa podrazumijeva vrlo brz prijenos elektrona što znači da je brzina reakcije pod kontrolom difuzije kao najsporijim stupnjem. U tom slučaju, koncentracije oksidiranih $[O]$ i reduciranih $[R]$ vrsta ovise o potencijalu elektrode prema Nernstovoj jednadžbi:

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

$$E = E_p + vt \quad (33)$$

$$\frac{[O]_{x=0}}{[R]_{x=0}} = e^{\frac{nF}{RT}(E_p + vt - E^0)} \quad (34)$$

gdje je:

E - elektrodni potencijal redoks sustava, V

E^0 - standardni elektrodni potencijal redoks sustava, V

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

T - apsolutna temperatura, K

$[O]$, $[R]$ - koncentracije oksidiranog odnosno reduciranog oblika redoks sustava, mol dm^{-3}

z - broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks reakciji

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

v - brzina promijene potencijala, mV s^{-1}

Ciklički voltamogram reverzibilne reakcije (Slika 14.) na početku promjene potencijala ima ravan tijek krivulje što prezentira polarizaciju elektrode pri čemu još ne dolazi do elektrodne reakcije. Pod uvjetom da su koncentracije oksidirane i reducirane vrste na površini elektrode ravnotežne, javlja se difuzijska struja [3]. Maksimalna vrijednost struje opisana je Randles-Ševčikovom jednadžbom s parametrima:

$$I_p = 2,69 * 10^5 z^{3/2} A c_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (35)$$

z - broj elektrona

A - površina radne elektrode, cm^2

c_0 - koncentracija elektroaktivne vrste, mol dm^{-3}

D_0 - difuzijski koeficijent oksidirane vrste redoks sustava, $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$

v - brzina promjene potencijala, Vs^{-1}

I_p - struja vrha vala, A

Iz priložene jednadžbe može se zaključiti da će struja rasti s koncentracijom elektroaktivne vrste u otopini. Omjer vrijednosti anodne i katodne struje vrha vala u reverzibilnom procesu je jednak jedinici:

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

Iz vrijednosti potencijala vrhova oksidacije i redukcije može se odrediti standardni redukcijski potencijal redoks para O/R :

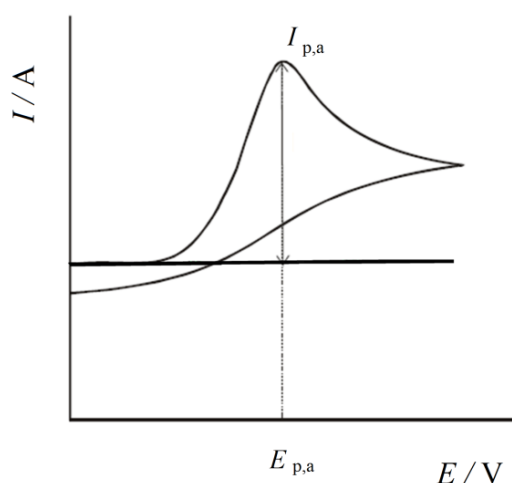
$$E^\circ = \frac{(E_{p,a} + E_{p,k})}{2} \quad (37)$$

Također, razlika potencijala dobiva se prema sljedećoj jednadžbi te ne ovisi o brzini promijene potencijala:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = \frac{59}{z} \text{ mV} \quad (38)$$

Ireverzibilne elektrodne reakcije

Kada je prijenos naboja spor u usporedbi s procesom difuzije, tada je riječ o termodinamički ireverzibilnom procesu. Elektrokemijska reakcija je pod kontrolom izmjene naboja kao najsporijeg stupnja procesa, a ovisnost struje o potencijalu slijedi Butler-Volmerovu kinetiku [3]. Ciklički voltamogram ireverzibilne reakcije prikazan je na Slici 15.



Slika 15. Ciklički voltamogram ireverzibilne reakcije.

Kako je na cikličkom voltamogramu prikazan samo anodni strujni vrh, radi se o sljedećoj reakciji:



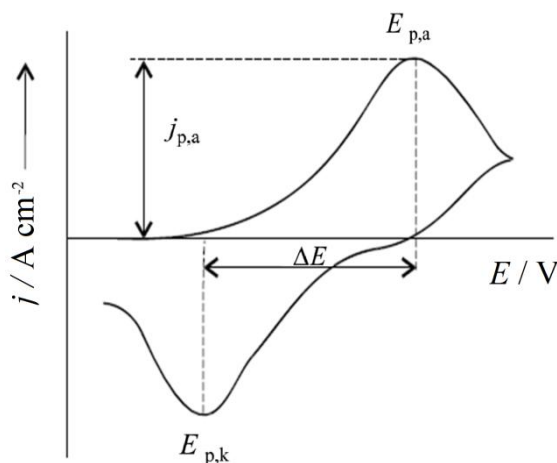
Kako se radi o malim brzinama prijelaza elektrona, elektrodna reakcija oksidacije reaktanta odvija pri pozitivnijem potencijalu od standardnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Budući da redukcijski vrh nije registriran, do reakcije redukcije uopće nije došlo. U slučaju ireverzibilnih procesa E_p ovisi o v i to na način da se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima s njegovim porastom [35].

Kvazireverzibilne elektrodne reakcije

Radi se o procesima koji su istovremeno pod kontrolom difuzije i prijenosa naboja, što ovisi o brzini promijene potencijala. Tako će kod malih brzina promjena potencijala reakcija biti reverzibilna, dok će kod većih poprimiti karakteristike ireverzibilnog procesa. Reakcija koja se odvija je sljedeća :



Na Slici 16. prikazan je ciklički voltamogram kvazireverzibilne elektrodne reakcije.



Slika 16. Ciklički voltamogram kvazireverzibilne elektrodne reakcije.

Struja oksidacije u ovom slučaju ovisi o brzini polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. S druge strane, visina i oblik strujnih vrhova ovise o koeficijentu prijelaza (α), standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije (k^0), brzini promjene potencijala (v) i o difuzijskom koeficijentu oksidirane i reducirane vrste redoks para (D_O, D_R).

Postojanje Faradayskog procesa ukazuje na postojanje nefaradayskog procesa kod kojih ne dolazi do prijenosa elektrona. Nefaradayski procesi karakteriziraju kapacitivno ponašanje gdje granica faza elektroda/elektrolit preuzima osobine kondenzatora pri čemu je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit druga. Odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode opisan je jednadžbom (41), a derivacijom naboja po vremenu dobiva se struja (42) [3].

$$Q_{dl} = C_{dl}E \quad (41)$$

$$\frac{dQ}{dt} = I = \frac{dE}{dt} C_{dl} \quad (42)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

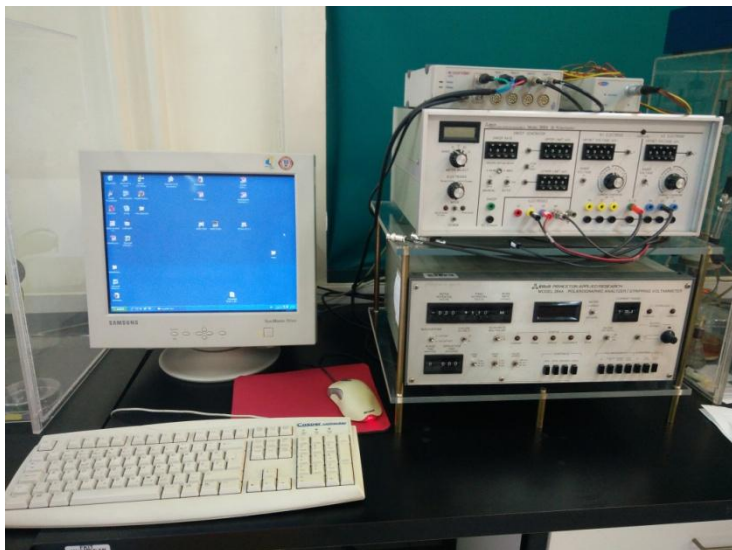
Korištene kemikalije imaju analitički stupanj čistoće (lat. *pro analysi*). U Tablici 1. dan je popis kemikalija koje su upotrebljavane tijekom rada u laboratoriju.

Tablica 1. Popis kemikalija i njihovih proizvođača te države proizvodnje.

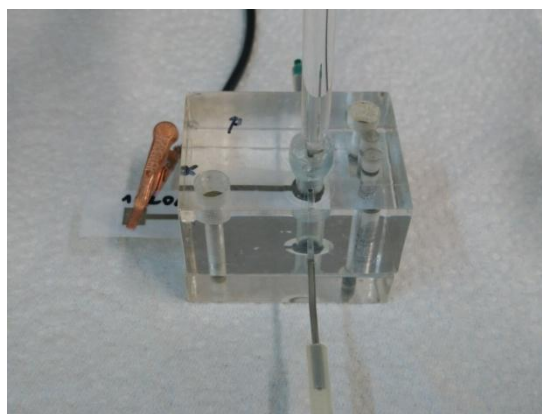
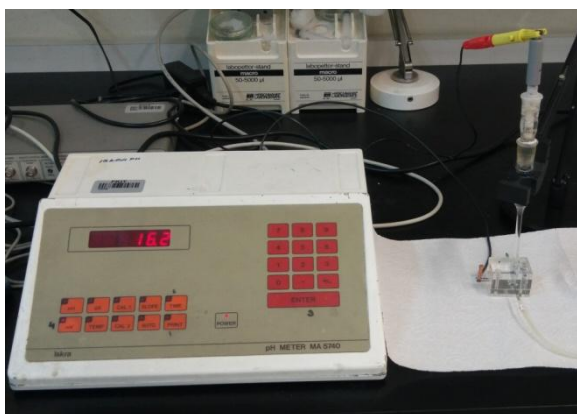
Kemikalija	Proizvođač	Država proizvodnje
Ag tinta 1	NovaCentrix	SAD
Ag tinta 2	ZOAK, FKIT ¹	Hrvatska
Na ₂ SO ₄	Merck	Njemačka
NaNO ₃	Gram Mol	Hrvatska
FeCl ₃	Kemika	Hrvatska
poli(vinil-klorid) (PVC)	Fluka, Chemica AG	Švicarska
bis(2-etilheksil) sebacat (DOS)	Sigma Aldrich	Njemačka
1-decil-3-metilimidazol	Sigma Aldrich	Njemačka
tetrahidrofuran (THF)	Kemika	Hrvatska
AgNO ₃	Kemika	Hrvatska
NaOH	Kemika	Hrvatska
N ₂ H ₄ xH ₂ O	Sigma Aldrich	Njemačka
grafit	Sigma Aldrich	Njemačka
epoksidna smola	RS Components Ltd	Ujedinjeno Kraljevstvo
očvršćivalo	RS Components Ltd	Ujedinjeno Kraljevstvo
HCl	Merck	Njemačka
KMnO ₄	Sigma Aldrich	Njemačka
KCl	VWR Chemicals	Belgija

¹ Zavod za opću i anorgansku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

3.2. Aparatura



Slika 17. Potenciostat i osobno računalo (lijevo) te elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom (desno).



Slika 18. Digitalni voltmetar i neprotočna ćelija s priključenom radnom i referentnom elektrodom (lijevo) te uvećani prikaz protočne ćelije (desno).

Korištena aparatura:

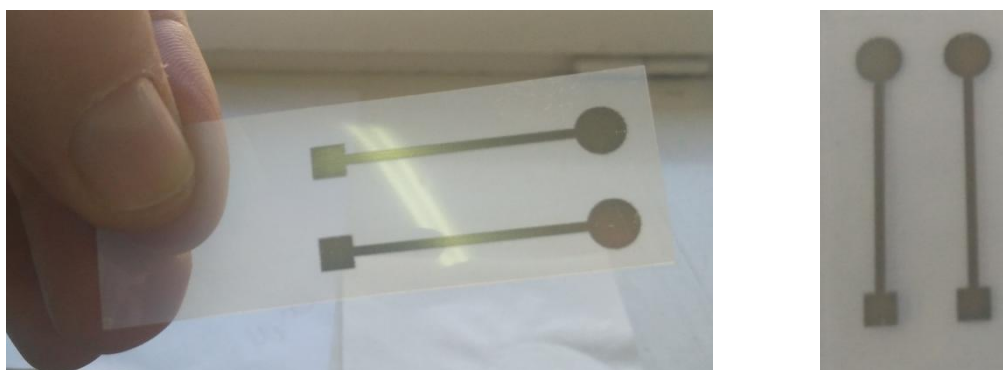
- Printer: Epson Stylus D92, modificirani
- Potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 264A, SAD
- osobno računalo s programskom podrškom eDOQ za cikličku voltametriju i potenciometriju
- digitalni voltmetar: pH METER MA 5740, Iskra, Slovenija
- neprotočna ćelija
- ultrazvučna kupelj: Bandelin Sonorex, Njemačka

- Vaga: KERN, ALJ 120-4, Velika Britanija
- Magnetska miješalica: Heidolph, Njemačka
- Elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom:
Referentna elektroda: Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃
Radna elektroda: printana Ag elektroda, $A = 0,196 \text{ cm}^2$
Protuelektroda: Pt elektroda, $A = 2 \text{ cm}^2$

Sva potenciometrijska mjerenja izvedena su pomoću navedene referentne elektrode.

3.3. Printanje elektroda

Elektrode su printane pomoću ink-jet printera Epson Stylus D92 pri čemu je korištena Ag tinta 1 i Ag tinta 2 (Tablica 1).



Slika 19. Ag elektrode printane ink-jet printerom.

3.4. Priprema otopina

Sve otopine napravljene su otapanjem navedenih kemikalija u deioniziranoj vodi dobivenoj iz Millipore–MilliQ uređaja. Sva mjerenja izvodila su se pri sobnoj temperaturi koja je varirala od 20 do 25°C. U istom temperaturnom intervalu priređene su sljedeće otopine:

- 1 M KCl – temeljna standardna otopina (TSO) KCl-a priređena je otapanjem 3,728 g suhog KCl-a u odmjerne tikvici od 500 mL
- iz TSO su priređene standardne otopine KCl-a u rasponu koncentracija od 10^{-5} do 10^{-1} M u odmjernim tikvicama volumena 50 mL
- 50 mM Na₂SO₄ – otopina za podešavanje ionske jakosti pripravljena je otapanjem 3,551 g čvrstog Na₂SO₄ u odmjerne tikvici od 500 mL

- razrjeđenjem TSO, pripravljen je niz standardnih otopina s podešenom ionskom jakosti u odmjernim tikvicama volumena 50 mL s rasponom koncentracija od 10^{-6} do 10^{-2} M
- 50 mM NaNO_3 – otopina za podešavanje ionske jakosti pripravljena je otapanjem 2,125 g čvrstog NaNO_3 u odmjernoj tikvici od 500 mL; također je pripravljen niz standardnih otopina KCl-a u rasponu koncentracija od 10^{-6} do 10^{-2} M s podešenom ionskom jakosti u odmjernim tikvicama od 50 mL
- 50 mM FeCl_3 – otopina je pripremljena otapanjem 0,1352 g čvrstog FeCl_3 u odmjernoj tikvici volumena 10 mL
- 0,4 M N_2H_4 – prethodno pripravljena razrjeđenjem iz 60%-tne vodene otopine
- 1 M NaOH – prethodno pripravljena u laboratoriju
- 0,1 M NaOH – prethodno pripravljena u laboratoriju

3.5. Priprema membrana

3.5.1. Membrana na bazi ionske tekućine

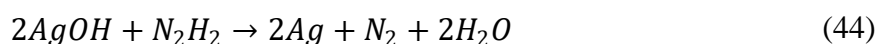
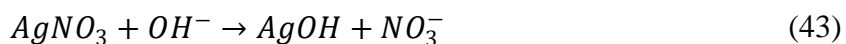
Za izradu membrane uzeto je 92,4 mg poli(vinil-klorida) (PVC), 184,8 mg omekšivača bis(2-etilheksil) sebacata (DOS) i 2,8 mg 1-decil-3-metilimidazola odnosno ionske tekućine te je sve otopljeno u 2 mL THF-a. Ukupna masa smjese je 280 mg što znači da PVC čini 33 %, DOS 66 %, a IL 1 %. Otopina je homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji, potom je izlivena na staklo te je sušena 72 sata u digestoru.



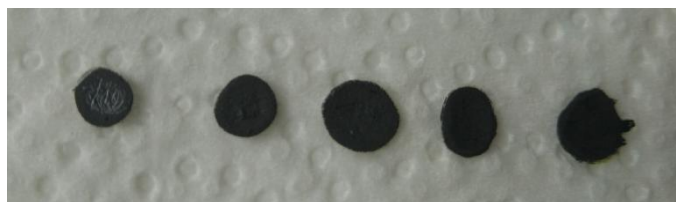
Slika 20. Membrana na bazi ionske tekućine.

3.5.2. Membrana na bazi epoksidne smole

Kako bi se postigla što bolja vodljivost membrane, smjesa sadrži nanočestice srebra priređenih u laboratoriju prema sljedećim jednadžbama kemijske reakcije:



Nakon svake reakcije, nastali talog ispran je deioniziranom vodom uz miješanje na magnetskoj miješalici u periodu od 2 minute kako bi se uklonili zaostali produkti, a postupak ispiranja ponovljen je 5 puta. Membrana je pripremljena sa 75,0 mg grafita, 37,5 mg elementarnog srebra, 37,5 mg srebrovog klorida i 60,0 mg kalijevog klorida. Smjesa je homogenizirana u tarioniku, a zatim je dodano 85,0 mg epoksidne smole i 85,0 mg očvršćivala. Svi sastojci su otopljeni u 2 mL THF-a i homogenizirani u ultrazvučnoj kupelji. Otopina je pipetom direktno nanošena na površinu elektroda u obrocima od 6 μ L, nakon čega je slijedilo sušenje u sušioniku na 110 °C u trajanju od 45 minuta.



Slika 21. Membrana na bazi epoksida.

3.6. Modifikacija površine Ag printane elektrode

U vidu dobivanja AgCl sloja, površina printane Ag elektrode modificirana je kemijskim i elektrokemijskim putem. Prije modifikacije, Ag elektroda je po potrebi ispolirana, nakon čega je izmjeren otpor da bi se ustanovila električna provodnost. Karakteristike elektroda mogu se iščitati iz Tablice 2.

3.6.1. Kemijska modifikacija pomoću otopine FeCl₃

Na površinu Ag printane elektrode nanoseno je 10 μ L 50 mM otopine FeCl₃ pri čemu se zbiva sljedeća kemijska reakcija:



Nakon 50 sekundi površina je temeljito isprana deioniziranom vodom kako bi se uklonio zaostali željezov(II) klorid. Elektroda je zatim 12 sati kondicionirana u zasićenoj otopini AgCl-a. Zahvaljujući niskoj vrijednosti konstante produkta topljivosti AgCl-a, standardni redukcijski potencijal Ag^+/Ag se u prisutnosti klorida smanjuje od 0,80 V na 0,223 V (prema SVE). Budući da potencijal Fe^{3+}/Fe^{2+} zadržava konstantnu vrijednost od 0,771 V, dolazi do oksidacije srebra od strane željezova(III) klorida prema jednadžbi (45). Pokretačka sila za tu reakciju upravo proizlazi iz razlike potencijala [36].



Slika 22. Ag|AgCl elektroda nakon nanošenja $FeCl_3$.

3.6.2. Elektrokemijska modifikacija cikličkom voltametrijom

Ciklička voltometrija provedena je uz pomoć potenciostata i softvera za cikličku voltometriju u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom uronjenim u 1 M otopinu KCl-a pri sljedećim uvjetima: $E_{poč} = -0,1$ V; $E_{kon} = 0,1$ V; $\nu = 5$ mV s⁻¹; broj ciklusa = 8



Slika 23. Usporedba Ag elektrode prije (gore) i nakon modifikacije cikličkom voltametrijom (dolje).

3.6.3. Potenciostatska elektrokemijska modifikacija

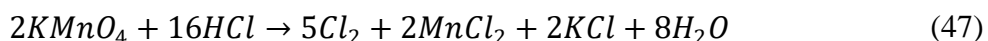
Potenciostatska modifikacija provedena je uz pomoć istog potenciostata i softvera u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom uronjenim u 1 M otopinu KCl-a pri navedenim uvjetima: $E = 0,07 \text{ V}$; $t = 40 \text{ s}$.



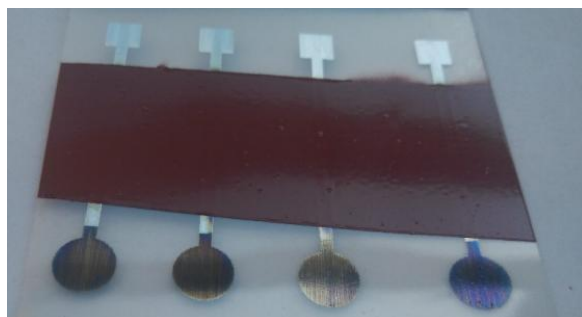
Slika 24. Ag elektroda nakon potenciostatske modifikacije.

3.6.4. Kemijska modifikacija elementarnim klorom

Kloriranje printanih Ag elektroda provedeno je direktnim izlaganjem plinovitom kloru priređenom prema jednadžbi kemijske reakcije:



Elektrode su zaštićene polimerom kako bi se kloriranje provelo selektivno, samo na radnoj površini. Međutim, zbog nedovoljne izolacije klor je u 75 % slučajeva kemijski reagirao s površinom cijele elektrode. Prema tome, od ukupno 4 elektrode podvrgnute kloriranju, samo je jedna od njih pokazala svojstvo električne vodljivosti nakon postupka kloriranja. Na Slici 25 prikazane su modificirane elektrode.



Slika 25. Elektrode nakon kloriranja.

Tablica 2. Električna svojstva pripremljenih elektroda.

Elektroda	Modifikacija	Tinta	R_1 / Ω	R_2 / Ω
A	FeCl ₃	ZOAK, FKIT	6,1	6,8
B	Ciklička voltometrija	Nova Centrix	15,8	18,6
C	Potenciostatski	Nova Centrix	27,7	33,91
D	Cl ₂	Nova Centrix	38,0	4000

* R_1 i R_2 odnose se na otpore elektrode prije i nakon modifikacije

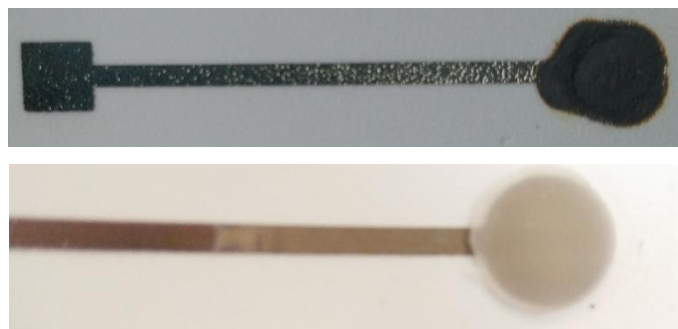
3.7. Opis mjerenja

Sva mjerenja podrazumijevaju primjenu potenciometrije kao glavne metode praćenja potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnih iona u standardnim otopinama. Postupak mjerenja možemo podijeliti prema redoslijedu:

1) Ispitivanje osjetljivosti printane Ag|AgCl elektrode na Cl⁻ ione u otopinama potenciometrijskim mjerenjima. Shodno tome, mjerenja su provedena u neprotočnoj ćeliji pomoću digitalnog voltmetra s nizom standardnih otopina KCl-a raspona koncentracije 10⁻⁵ do 10⁻¹ M, te otopinama KCl-a podešenih ionskih jakosti u rasponu koncentracija od 10⁻⁶ do 10⁻² M. Međutim, kako je cilj ovog rada postizanje stabilnog potencijala neovisnog o koncentraciji Cl⁻ iona, na pripremljene Ag|AgCl elektrode nanosene su membrane koje to omogućuju.

2) Praćenje promjene potencijala plošne Ag|AgCl elektrode s nanosenim membranama (na bazi ionskih tekućina te na bazi epoksida) u ovisnosti o koncentraciji Cl⁻ iona u navedenim standardnim otopinama. Potencijali su očitavani nakon perioda kondicioniranja od 2 minute kako bi se postignula stabilna vrijednost.

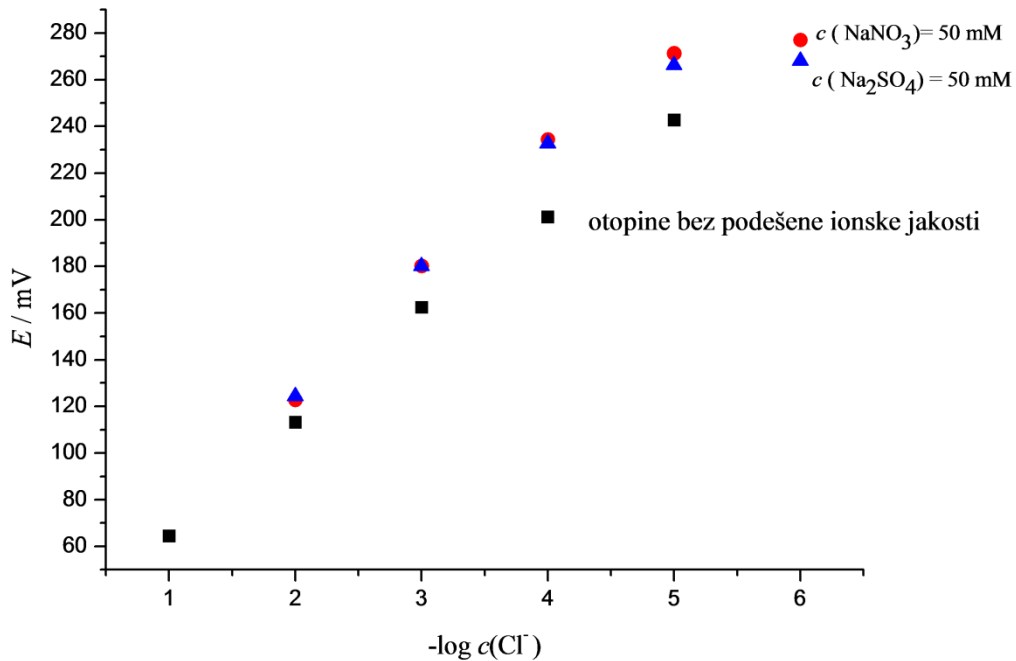
3) Praćenje stabilnosti plošne Ag|AgCl referentne elektrode s membranom kojoj se ponovno mjeri potencijal, ali u ovisnosti o vremenu. Odzivi su uzorkovani svakih 10 minuta, a mjerenje se provodilo u 10⁻³ M KCl-u pripremljenom u 50 mM otopini Na₂SO₄. Na ovaj način ispitane su sve elektrode. Na Slici 26 dan je prikaz elektroda s membranom na bazi IL-a te na bazi epoksida. Također, provedena su preliminarna mjerenja ovisnosti potencijala o koncentraciji Cl⁻ iona za čistu printanu Ag elektrodu, te za klasičnu Ag|AgCl|10⁻³M KCl ionsko–selektivnu elektrodu.



Slika 26. Ag|AgCl elektrode s membranom na bazi epoksida (gore) i na bazi IL-a (dolje).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Preliminarna potenciometrijska mjerenja



Slika 27. Odaziv klasične Ag|AgCl ionsko–selektivne elektrode. Mjerenja su provedena u otopinama klorida bez podešene ionske jakosti te uz podešavanje ionske jakosti 50 mM otopinama NaNO_3 i Na_2SO_4 .

Prema Debye–Huckleovoj teoriji, koncentracija otopina jakih elektrolita je u stvarnosti manja od teorijske vrijednosti zbog postojanja Coulmbovih privlačnih sila. Ta elektrostatska djelovanja između iona u otopini dovode do odstupanja od idealnosti te povećanja Gibbsove energije sustava. Iz tog se razloga uvodi pojam aktiviteta, a (mol kg^{-1}) koji u obzir uzima i koeficijent aktiviteta kao mjeru odstupanja od idealnosti.

$$a = \gamma_{\mp} * m \quad (49)$$

gdje je m molalitet, dok je a u izravnoj vezi s I_m , veličinom ionske jakosti [2].

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (50)$$

$$-\ln \gamma_{\mp} = A |z_+ z_-| \sqrt{I_m} \quad (51)$$

pri čemu je

$$A = \frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon RT} \quad (52)$$

gdje je

z_i – veličina naboja,

ϵ – dielektrična konstanta, $F\ m^{-1}$,

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

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

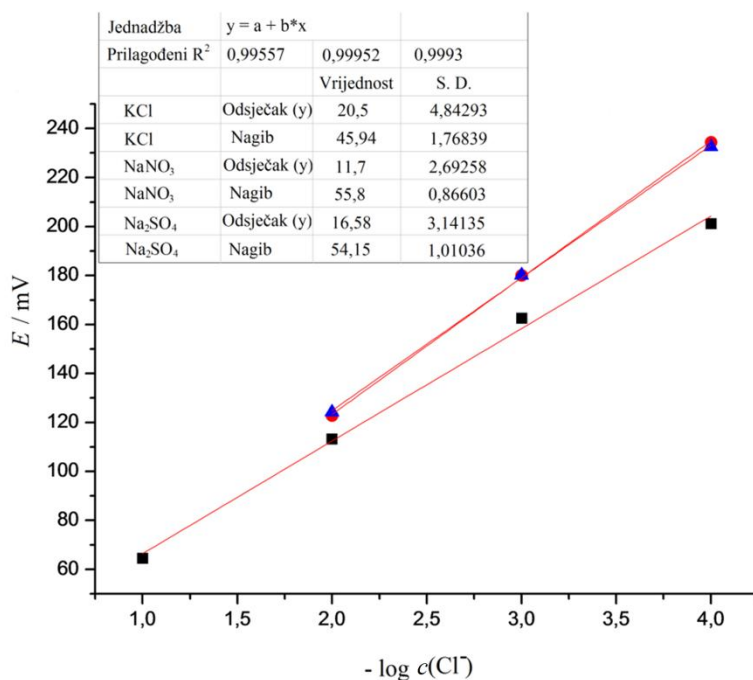
T – temperatura, K

Ovaj pojednostavljen izraz primjenjiv je samo za otopine koncentracije manje od 0,01 M. Prema grafu na Slici 27 pokazano je da su odzivi potencijala nešto viši kod otopina s podešenom ionskom jakošću nego kod onih bez podešene ionske jakosti. Jedan od razloga je viša ionska jakost otopina koja utječe na provodnost elektrolita. Također, primjetno je odstupanje od linearnosti kod otopina koncentracija 10^{-6} M. Razlog tomu je otapanje AgCl soli čija je konstanta produkta topljivosti :

$$K_{pt} = [Ag^+][Cl^-] \quad (53)$$

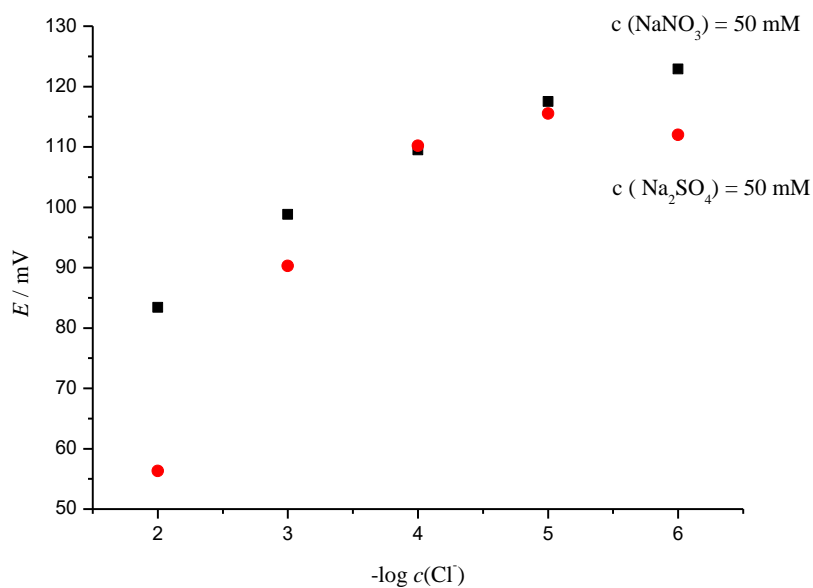
$$K_{pt} = (10^{-5} * 10^{-5})\ mol^2\ dm^{-6} = 10^{-10}\ mol^2\ dm^{-6} \quad (54)$$

Odnosno, kako je topljivost srebrnih iona i klorida jednaka te iznosi 10^{-5} M, koncentracija standardne otopine od 10^{-6} M pogoduje pomicanju ravnotežne prema otapanju soli, stoga na toj koncentraciji odziv odstupa od linearnog trenda.



Slika 28. Linearna regresija i statistički podaci grafa prikazanog na Slici 27.

Pravci koji odgovaraju mjerenjima u otopinama KCl-a podešenih ionskih jakosti 50 mM otopinama Na₂SO₄ i NaNO₃ se podudaraju. U slučaju mjerenja u otopinama s natrijevim sulfatom nagib pravca iznosi 54,15 mV/pCl⁻, a u slučaju natrijeva nitrata 55,8 mV/pCl⁻. Te su vrijednosti veoma bliske teorijskoj vrijednosti od 59,1 mV/ pCl⁻. S druge strane, mjerenja u otopinama KCl-a bez podešene ionske jakosti daju pravac s nešto manjim nagibom iznosa 45,94 mV/pCl⁻, te izlaze iz okvira prihvaćenih vrijednosti (raspona 50 do 60 mV/pCl⁻) nagiba baždarnih pravaca (poglavlje 2.2.). Različite ionske jakosti baždarnih otopina (KCl u odnosu na KCl/Na₂SO₄ i KCl/NaNO₃) upućuju na promjenu među nagibima pripadajućih baždarnih pravaca.

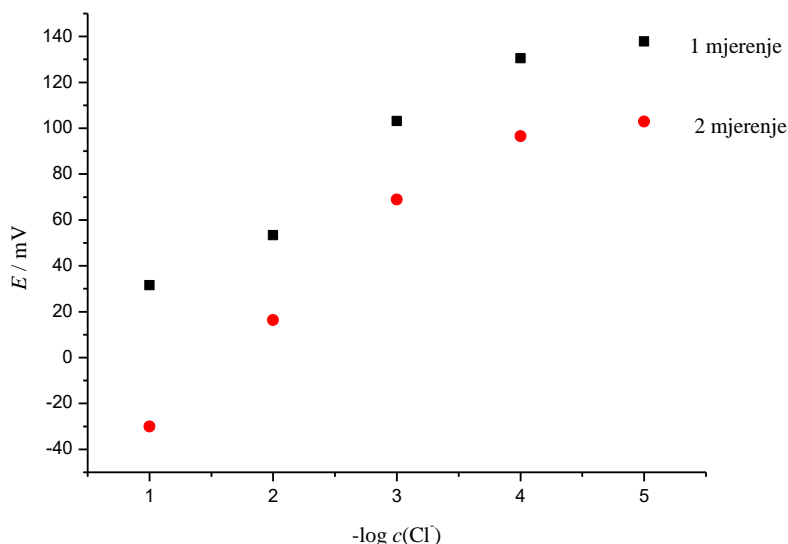


Slika 29. Baždarenje Ag elektrode printane na fleksibilnoj podlozi. Mjerenja su provedena nakon močenja elektrode u 1 mM otopini KCl tijekom 12 sati.

Slijede rezultati dobiveni baždarenjem printane Ag elektrode. Mjerenja u otopinama nitrata i sulfata se podosta međusobno razlikuju, što je vidljivo na temelju grafičkog prikaza na Slici 29. Dok mjerenje u otopinama nitrata odziv pokazuje linearnost, kod otopina sulfata taj je trend manje izražen i potpuno se gubi pri koncentracijama manjima od 10^{-4} M.

4.2. Kemijska priprema Ag|AgCl elektrode pomoću otopine FeCl₃

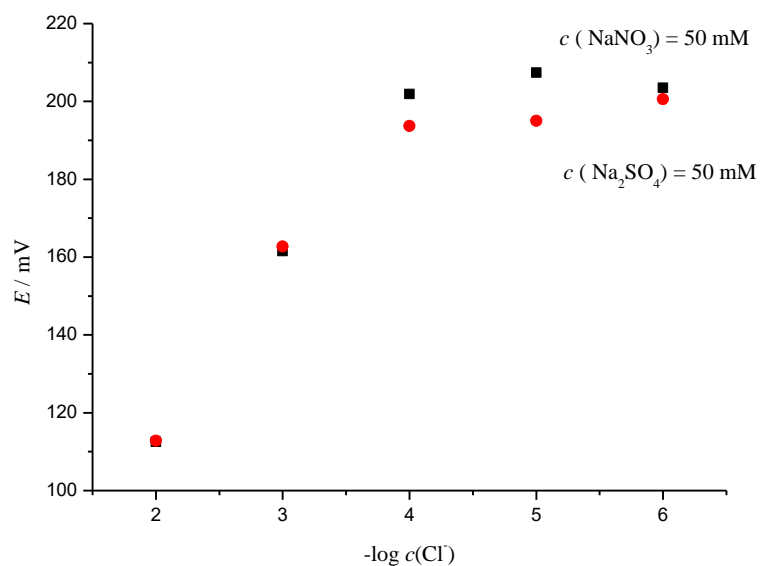
4.2.1. Baždarenje Ag|AgCl plošne elektrode



Slika 30. Odziv dvaju uzastopnih mjerenja Ag|AgCl elektrode močene 24 sata u zasićenoj otopini AgCl. Mjerenja su provedena u standardnim otopinama KCl-a bez podešene ionske jakosti.

Prvo mjerjenje pokazuje znatno odstupanje u odnosu na drugo što je vidljivo prema pomaku po osi ordinata. Uzrok tome je standardna pogreška koja je unesena prilikom pripreme otopina, stoga je statistički obrađeno samo 2. mjerjenje gdje je uzrok odstupanju slučajna pogreška. U drugom mjerjenju dobiven je odziv koji se linearno mijenja s promjenom koncentracije kloridnih iona sve do koncentracije od 10^{-4} M ispod koje se gubi trend linearnosti uslijed otapanja AgCl sloja na površini elektrode.

Ista elektroda modificirana željezovim(III) kloridom ispitivana je i u otopinama podešene ionske jakosti gdje su potencijali znatno viši. Razlog tomu može biti i dulji vremenski period močenja elektrode prilikom prethodnih mjerenja koje ima ulogu kondicioniranja same elektrode.



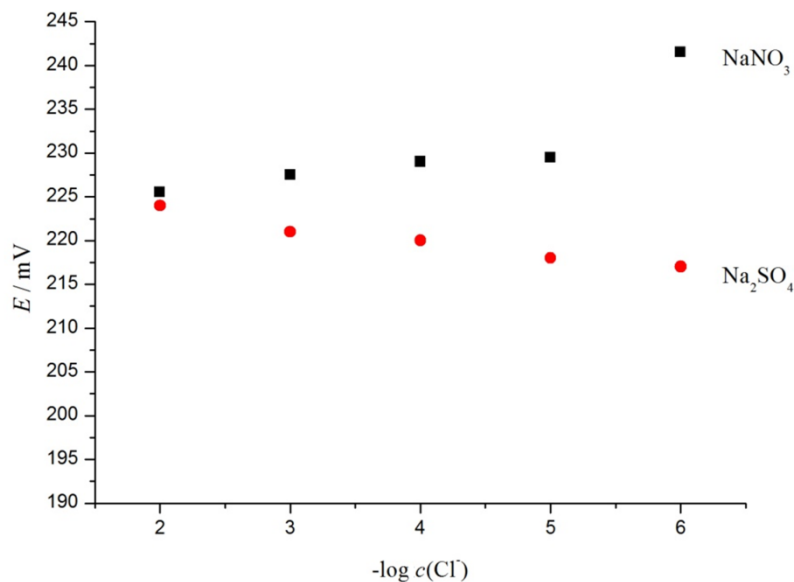
Slika 31. Ag|AgCl printana elektroda baždarena u otopinama KCl-a koje su pripravljene u 50 mM otopini NaNO_3 odnosno 50 mM otopini Na_2SO_4 . Elektroda je prethodno močena 24 h u zasićenoj vodenoj otopini AgCl-a.

Linearnom regresijom grafova na Slikama 30 i 31 dobiveni su pravci sljedećih nagiba:

Tablica 3. Nagibi baždarnih pravaca prikazanih na Slikama 30 i 31.

Otopina	KCl	Na_2SO_4	NaNO_3
Nagib [mV / pCl]	49,5	40,45	44,7

4.2.2. Baždarenje Ag|AgCl referentne elektrode s IL membranom



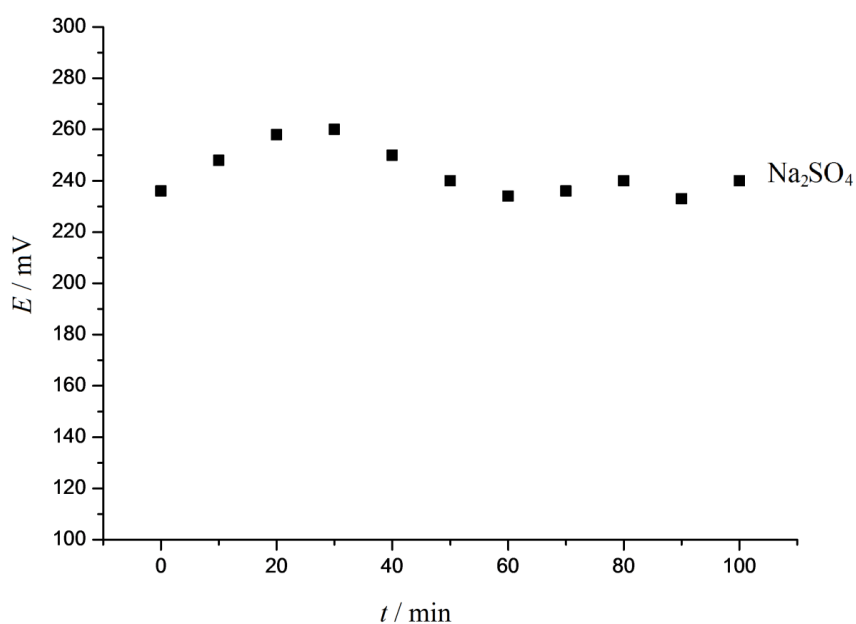
Slika 32. Baždarenje Ag|AgCl elektrode s membranom na bazi ionskih tekućina nakon 24 sata močenja u 10^{-3} M otopini KCl s podešenom ionskom jakosti u 50 mM NaNO₃.

Uloga membrane jest spriječiti utjecaj Cl⁻ iona na promjenu potencijala, odnosno zadržati potencijal elektrode konstantnim i stabilnim. Odziv mjerenja u otopinama KCl-a pripremljenog u natrijevom sulfatu pokazuje manje standardne devijacije za razliku od mjerenja u otopinama nitrata. Evidentno je povišenje odziva elektrode s membranom u odnosu na odziv elektrode bez membrane. Uzrok tomu je sama membrana, koja zbog lipofilnog karaktera zahtjeva dulje močenje u otopini KCl kako bi se uspostavio bolji kontakt.

Tablica 4. Statistički podaci baždarnih pravaca prikazanih na Slici 32.

Otopina	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃
Nagib [mV / pCl ⁻]	-1,7	3,4
Aritmetička sredina [mV]	220,0	230,6
Standardna devijacija [mV]	2,7	6,3

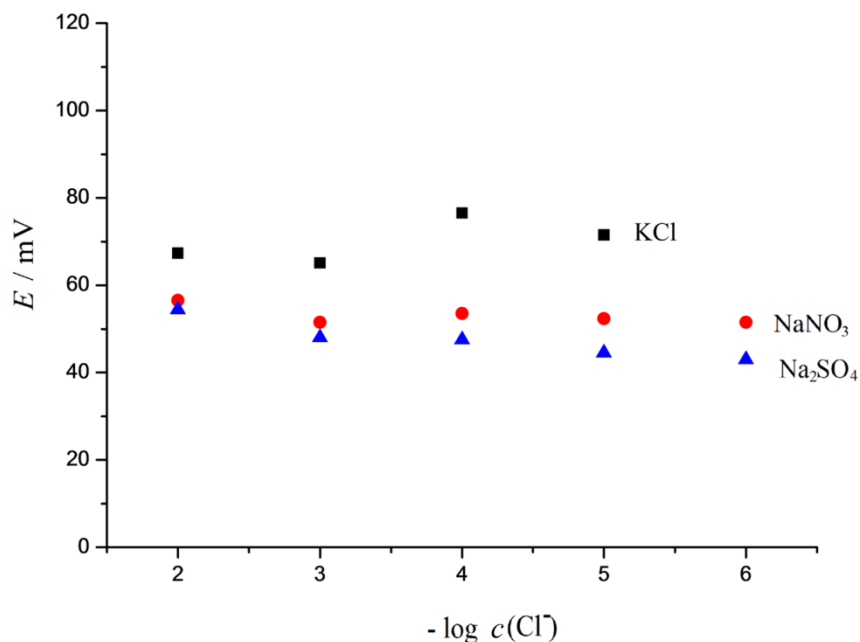
4.2.3. Praćenje stabilnosti Ag|AgCl referentne elektrode s IL membranom



Slika 33. Mjerenje promjene potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu s membranom na bazi ionskih tekućina u 10^{-3} M otopini KCl-a u 50 mM otopini Na_2SO_4 nakon 24 h močenja u istoj otopini.

Unutar prvih 30 minuta mjerenja potencijal raste od početne vrijednosti za 24 mV da bi se nakon 60 minuta ponovno spustio do početne vrijednosti. Nadalje se primjećuju manje promjene potencijala. Srednja vrijednost i standardna devijacija iznose: $243,2 \pm 9,45$ mV. Kako se radi o prevelikim odstupanjima, mjerenja su ponovljena nakon pet dana tijekom kojih je elektroda, zajedno s membranom, kondicionirana u 10^{-3} M otopini KCl-a u 50 mM otopini Na_2SO_4 .

4.2.4. Ponovljena mjerenja s IL membranom

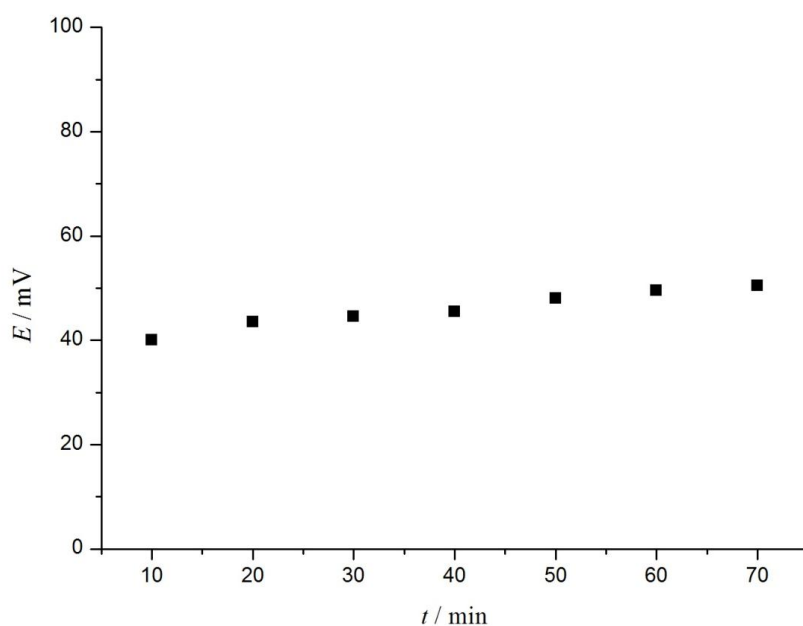


Slika 34. Ponovno mjerenje Ag|AgCl elektrode s membranom na bazi ionske tekućine nakon 5 dana namakanja u 10^{-3} M otopini KCl-a s podešenom ionskom jakosti s 50 mM otopinom Na₂SO₄. Mjerenje ovisnosti potencijala o koncentraciji u otopinama sa i bez podešene jakosti u rasponu od 10^{-6} do 10^{-2} odnosno 10^{-5} do 10^{-1} M.

Osim što je smanjena standardna devijacija, također je uočljiv pad potencijala. Standardne devijacije zajedno s aritmetičkim sredinama te nagibima pravaca pripadajućih odziva prikazane su u Tablici 5.

Tablica 5. Statistički podaci baždarnih pravaca s grafičkog prikaza na Slici 34.

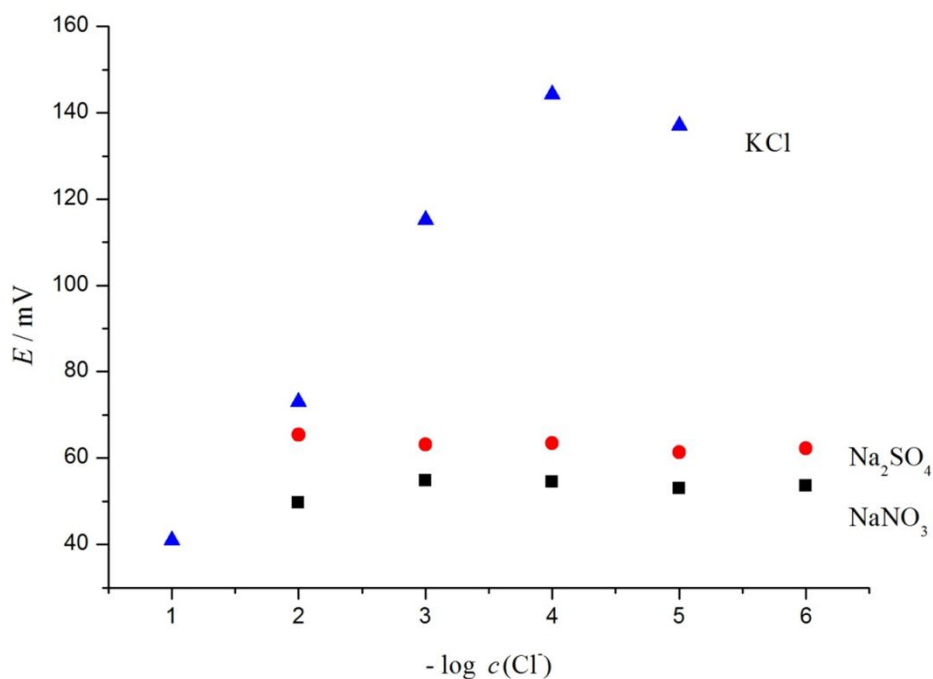
Otopina	KCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
Nagib [mV / pCl]	2,4	-0,92	-2,63
Aritmetička sredina [mV]	70,1	53,45	48,60
Standardna devijacija [mV]	5,02	2,19	4,16



Slika 35. Ponovljeno mjerenje stabilnosti Ag|AgCl elektrode s membranom na bazi ionske tekućine nakon 5 dana močenja u 10^{-3} M otopini KCl-a koja je pripravljena u 50 mM otopini Na_2SO_4 .

Stabilnost elektrode je neupitno veća nego što je to bilo pokazano u prethodnom mjerenju istog tipa. Premda se potencijal spustio s prosječnih 243,2 mV na 45,93 mV ipak se radi o znatno manjoj standardnoj devijaciji koja sada iznosi 3,66 mV. Pad potencijala može se pripisati upravo kondicioniranju u trajanju od 5 dana.

4.2.5. Baždarenje Ag|AgCl referentne elektrode s epoksidnom membranom



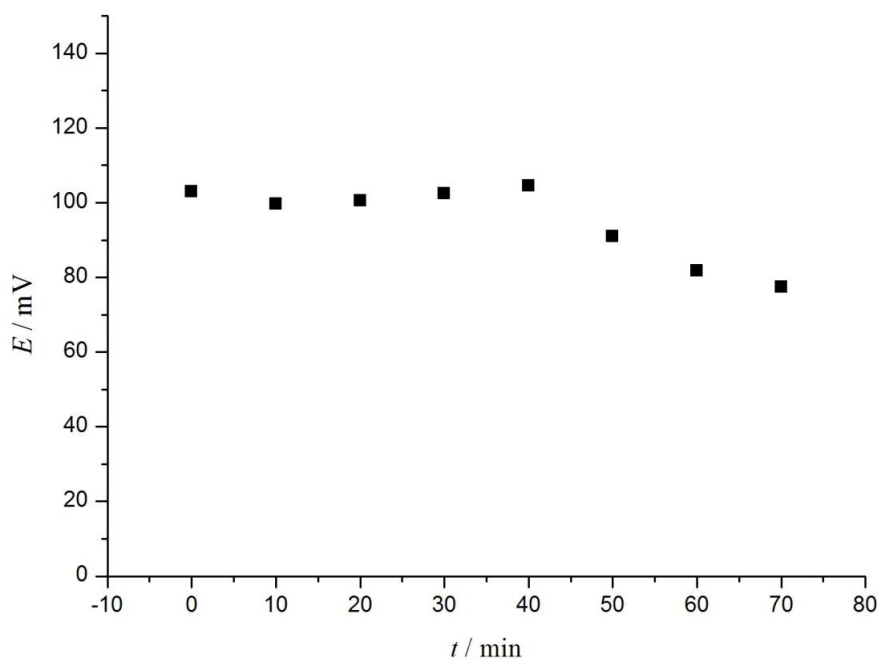
Slika 36. Mjerenje potencijala Ag|AgCl referentne elektrode s epoksidnom membranom u ovisnosti o koncentraciji Cl^- iona u nizu standardnih otopina sa i bez podešene ionske jakosti.

Tablica 6. Statistički podaci baždarnih pravaca prikazanih na Slici 36.

Otopina	KCl	Na_2SO_4	NaNO_3
Nagib [mV / pCl ⁻]	26,32	-0,82	0,61
Aritmetička sredina [mV]	102,1	63,1	53,1
Standardna devijacija [mV]	44,00	1,54	2,08

Provedena su mjerenja pokazala nelogičnost u ponašanju elektrode zbog očite razlike odziva u otopinama s podešenom ionskom jakosti i u čistim KCl otopinama. Dok se u slučaju mjerenja u otopinama čistog KCl-a elektroda ponaša selektivno prema Cl^- ionima, s druge strane u otopinama s podešenom ionskom jakosti ima relativno stabilan odziv referentne elektrode. Iako se radi o vrlo dobrim ishodima mjerenja u te dvije otopine, mjerenja s membranom na bazi epoksida ipak su obustavljena zbog problema očitavanja potencijala koji nakon 2 minute ne postiže stabilnu vrijednost.

4.2.6. Praćenje stabilnosti Ag|AgCl referentne elektrode s epoksidnom membranom



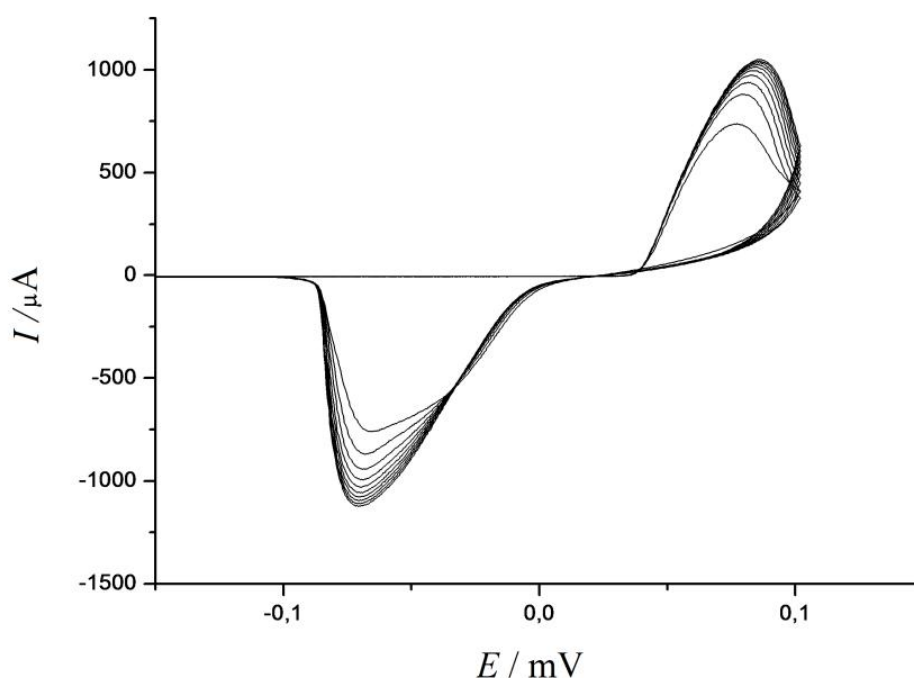
Slika 37. Mjerenje potencijala elektrode u ovisnosti o vremenu u 10^{-3} M otopini KCl-a pripremljenog u 50 mM otopini Na_2SO_4 .

Potencijal se u vremenskom periodu od 80 minuta kreće u rasponu vrijednosti od $95,04 \pm 10,43$ mV. Odstupanja su posljedica velikog otpora membrane.

4.3. Elektrokemijska priprema Ag|AgCl referentne elektrode cikličkom voltametrijom

4.3.1. Preliminarna mjerenja

Cilj preliminarnih mjerenja na Ag disk elektrodi bio je podesiti radne uvjete za konačna mjerenja odnosno elektrokemijsku modifikaciju Ag printane elektrode cikličkom voltametrijom.

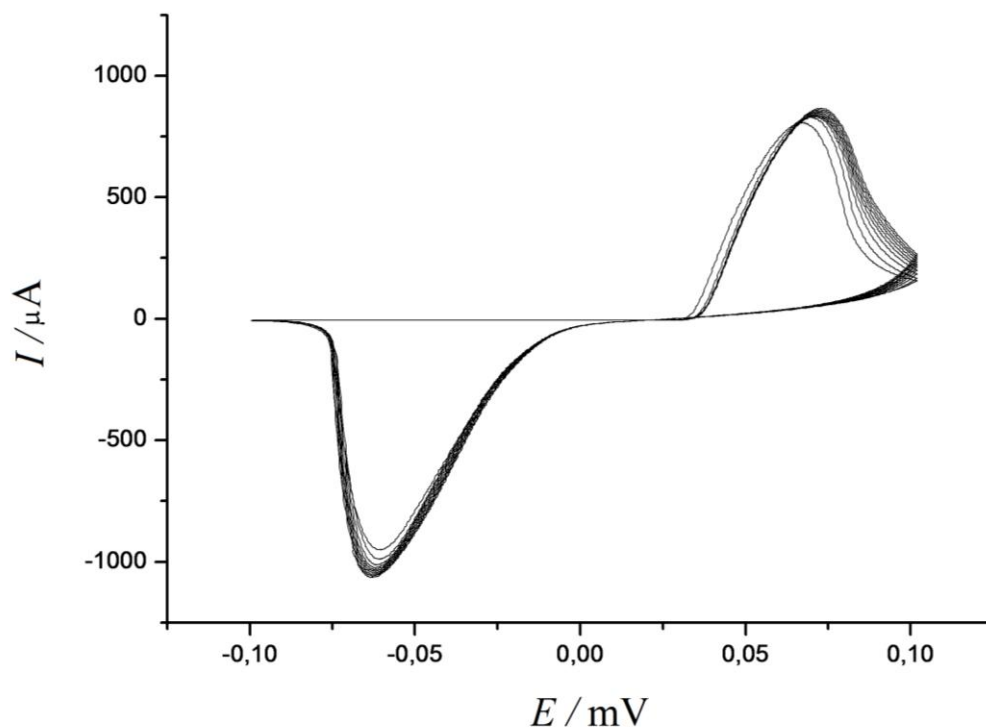


Slika 38. Ciklički voltamogram snimljen za Ag disk elektrodu promjera 1 cm u otopini 1 M KCl uz brzinu promjene potencijala od 10 mV s^{-1} tijekom 8 ciklusa.

Tijekom oksidacije Ag površine nastaju Ag^+ ioni koji zajedno s Cl^- ionima iz otopine, formiraju AgCl sloj. AgCl se prilikom redukcije vraća u elementarno srebro, stoga u sustavu postoje dvije vrste Ag atoma: oni koji dolaze od srebrne podloge i oni koji nastaju redukcijom AgCl sloja. Ta sekundarna vrsta Ag atoma bit će važna pri tumačenju fenomena na Slici 40. Reakcija (54) koja se zbiva na površini elektrode je reverzna, ali ne i reverzibilna.



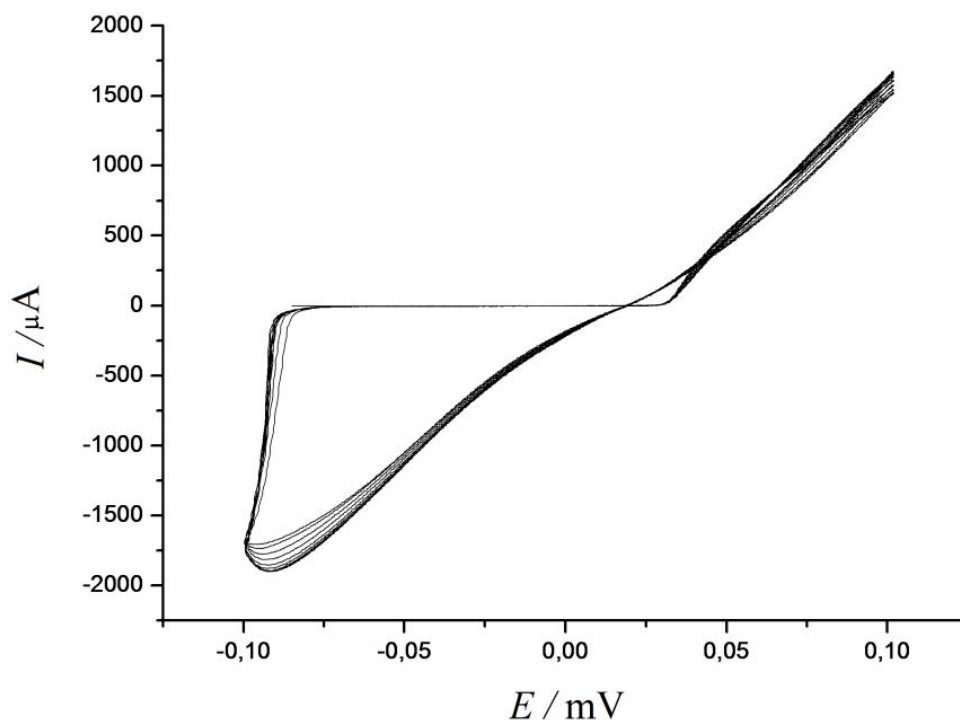
Potencijal oksidacije postignut je pri 0,075 mV, a potencijal redukcije na – 0,075 mV. Porastom broja ciklusa raste i struja, odnosno amplituda redukcije i oksidacije, što je posljedica većeg broja potrošenog naboja. Povećanjem broja ciklusa raste količina reduciranog srebra čime se povećava hrapavost površine, što dalje vodi razmicanju potencijala oksidacije i redukcije. Nakon 6 ciklusa vidljivo je da se amplitude stabiliziraju što se očituje po zadebljanju strujnih vrhova.



Slika 39. Ciklički voltamogram snimljen za Ag disk elektrodu promjera 1 cm u otopini 1 M KCl, uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s tijekom 8 ciklusa.

Usporavanjem brzine promjene potencijala vrhovi oksidacije i redukcije pomiču se prema vrijednostima od 0,06 mV odnosno – 0,06 mV. Struja oksidacije je manja za razliku od prethodnog slučaja gdje je primjenjena veća brzina promijene potencijala. Zanimljivo je da se oksidacijski vrh s napredovanjem ciklusa pomiče prema nižim vrijednostima potencijala, dok katodni vrh ostaje fiksiran. Kao i u prethodnom slučaju, CV se stabilizira nakon 6. ciklusa.

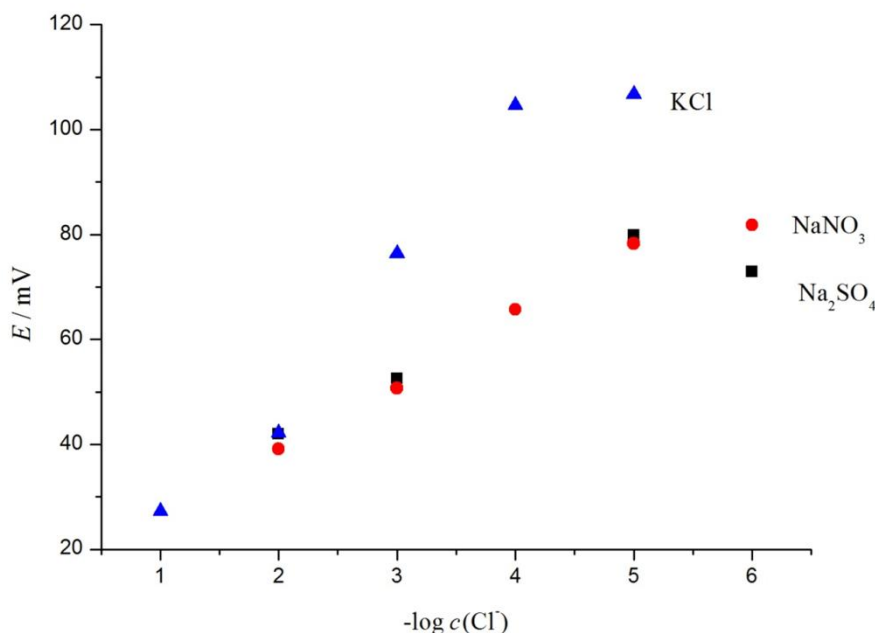
4.3.2. Modifikacija Ag printane elektrode cikličkom voltametrijom



Slika 40. Ciklički voltamogram printane Ag elektrode promjera 5 mm snimljen u 1 M otopini KCl-a pri rasponu potencijala od - 0,1 V do 0,1 V uz brzinu promjene potencijala od 5 mV s^{-1} tijekom 8 ciklusa.

Primjenjujući iste uvjete na printanu Ag elektrodu promjera 5 mm, uočljive su evidentne razlike. Amplituda struje oksidacije naglo i gotovo linearno raste, a prilikom povratka potencijala prema nižim vrijednostima, struja oksidacije nastavlja rasti. Objašnjenje ovog fenomena ponudili su Ouajai i sur. u članku „*Simple solid-state Ag/AgCl reference electrode and its integration with conducting polypyrrole electrode for the production of all-solid state pH sensor*“ u kojem govore da je takvo ponašanje karakteristično za procese nukleacije [37]. Pritom područja veće površine rezultiraju većom strujom, bez obzira na padajući potencijal. Kako je već objašnjeno, prilikom oksidacije dolazi do formiranja AgCl sloja koji tijekom procesa redukcije prelazi u elementarno srebro što uzrokuje povećanje hrapavosti površine elektrode. Dio nastalih Ag atoma apsorbira se u kristalnu rešetku prilikom čega postaju parcijalno nabijeni (adatom). To im omogućuje da sudjeluju pri formiranju AgCl nukleusa u sljedećem oksidacijskom ciklusu. Ovaj fenomen razlog je povećanju anodne struje nakon inicijalnog pada potencijala prema katodnim [37,38].

4.3.3. Baždarenje Ag|AgCl elektrode

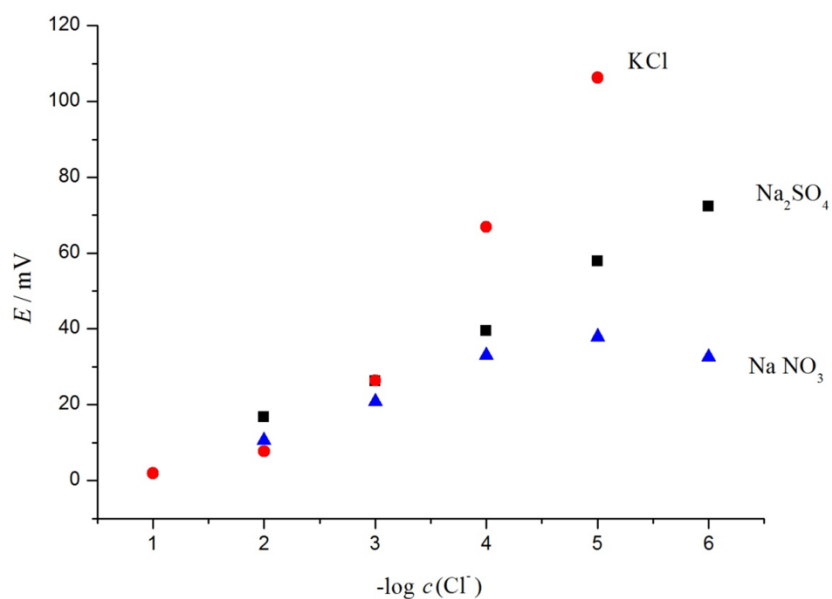


Slika 41. Mjerenje potencijala Ag|AgCl elektrode pripremljene cikličkom voltametrijom u otopinama KCl-a sa i bez podešene ionske jakosti.

Mjerenje je provedeno neposredno nakon pripreme elektrode. Osjetljivost elektrode u otopinama s podešenom jakosti manja je nego u otopinama bez podešene jakosti. U slučaju otopine Na₂SO₄ nagib pravca je 8,91 mV/pCl⁻, a kod mjerenja u otopini NaNO₃ nagib je nešto viši te iznosi 11,3 mV/pCl⁻. U čistim otopinama KCl-a nagib pravca dobivenog linearnom regresijom iznosi 22,12 mV/pCl⁻. Niti u jednom od tih slučajeva nije postignut željeni odziv s nagibom pravca u intervalu od 50 do 60 mV/pCl⁻, što ukazuje na premalu osjetljivost prema Cl⁻ ionima. Uzrok tomu je postepeno ispiranje AgCl sloja s površine elektrode.

Tablica 7. Nagibi baždarnih pravaca danih u grafičkom prikazu Slike 41.

Otopina	KCl	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃
Nagib [mV / pCl ⁻]	22,12	8,91	11,3



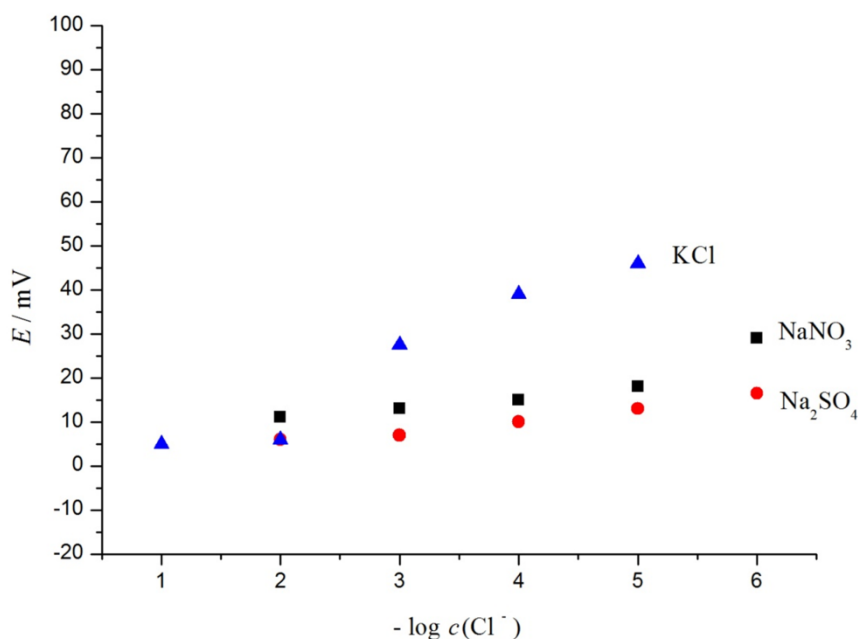
Slika 42. Mjerenje potencijala iste Ag|AgCl elektrode nakon 24 sata moćenja u 10^{-3} M otopini KCl-a pripravljenog u Na_2SO_4 .

Nagib pravca dobivenog mjerenjima u otopini NaNO_3 pokazuje najmanju vrijednost od 6,11 mV/pCl⁻, a time i najmanju osjetljivost na kloridne ione. U otopinama s Na_2SO_4 osjetljivost je nešto viša s nagibom od 14,26 mV/pCl⁻, dok je kod mjerenja u čistim otopinama KCl-a ponovno postignut najviši nagib od 26,8 mV/pCl⁻. Moćenjem elektrode 24 sata u otopini 10^{-3} M otopini Na_2SO_4 postignute su male, međutim, ne značajne promjene.

Tablica 8. Nagibi baždarnih pravaca prikazanih na Slici 42.

Otopina	KCl	Na_2SO_4	NaNO_3
Nagib [mV / pCl ⁻]	26,8	14,26	6,11

4.3.4. Baždarenje Ag|AgCl referentne elektrode s IL membranom



Slika 43. Mjerenje potencijala Ag|AgCl elektrode s IL membranom u otopinama KCl-a sa i bez podešene ionske jakosti.

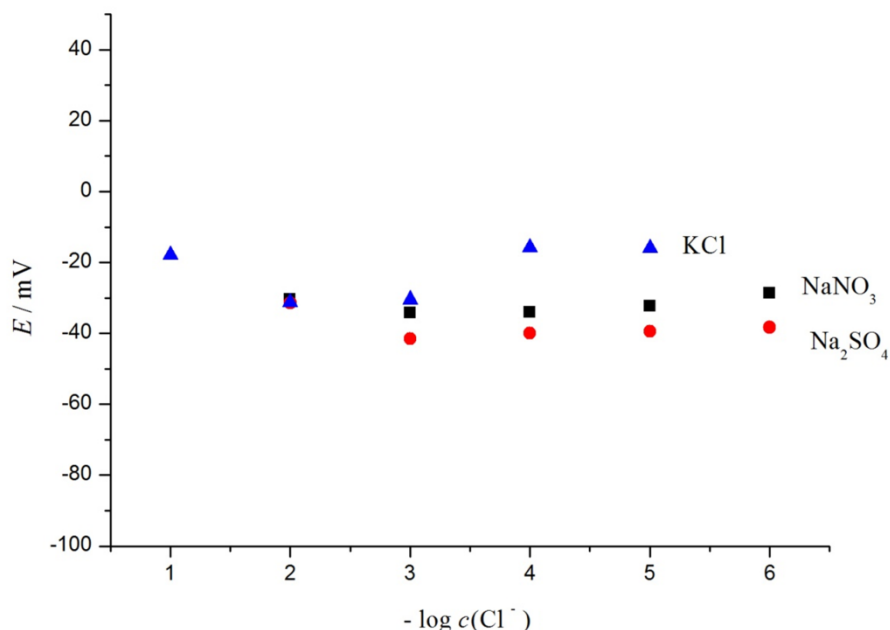
Primjenom membrane na površinu elektrode očituje se smanjenje nagiba pravaca. Ovo ponašanje nalikuje onom karakterističnom za referentne elektrode što je posebice vidljivo pri mjerenju u otopinama s podešenom ionskom jakosti. Nagibi pravaca dobivenih mjerenjima u otopinama s podešenom ionskom jakosti su 2,7 mV/pCl⁻ za Na₂SO₄ i 4,1 mV/pCl⁻ za NaNO₃, dok je kod KCl nagib i dalje najviši te iznosi 11,5 mV/pCl⁻.

Obradom rezultata također su dobivene sljedeće vrijednosti aritmetičkih sredina i standardnih devijacija priloženih u Tablici 9.

Tablica 9. Statistički podaci baždarnih pravaca s grafičkog prikaza na Slici 43.

Otopina	KCl	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃
Nagib [mV / pCl ⁻]	11,5	2,7	4,1
Aritmetička sredina [mV]	24,7	10,5	17,2
Standardna devijacija [mV]	18,73	4,33	7,08

Uvidom u vrijednosti iz Tablice 9 može se zaključiti da su odstupanja znatna, odnosno da je osjetljivost prema Cl^- ionima prejaka, naročito u slučaju čiste otopine KCl-a, pa je elektrodu zajedno s membranom potrebno kondicionirati u KCl-u.



Slika 44. Mjerenje potencijala iste Ag|AgCl elektrode s IL membranom kroz niz otopina KCl-a sa i bez podešene ionske jakosti nakon 2 dana stajanja u 10^{-3} M otopini KCl-a koje su priređene u 50 mM otopini Na_2SO_4 .

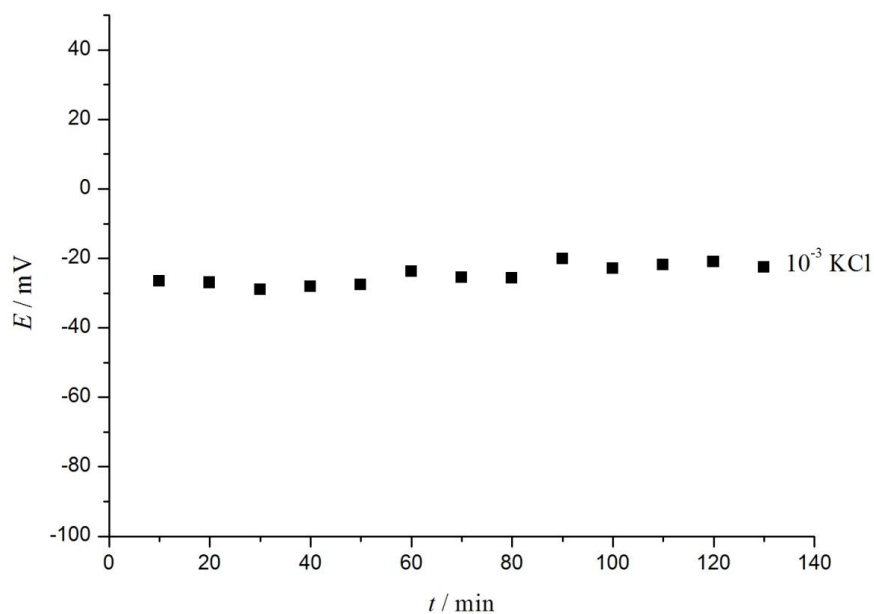
Kondicioniranjem referentne elektrode dobiveni su stabilniji potencijali i manji nagibi krivulja. Analiza podataka dana je u Tablici 10.

Tablica 10. Statistički podaci baždarnih pravaca sa Slike 44.

Otopina	KCl	Na_2SO_4	NaNO_3
Nagib pravca [mV / pCl^-]	1,91	-1,17	0,53
Aritmetička sredina [mV]	-22,28	-38,12	-31,92
Standardna devijacija [mV]	7,91	3,93	2,36

Iz priloženog je vidljivo da su nagibi svih kalibracijskih pravaca vrlo bliski jedinici što ukazuje na vrlo dobru izvedbu referentne elektrode.

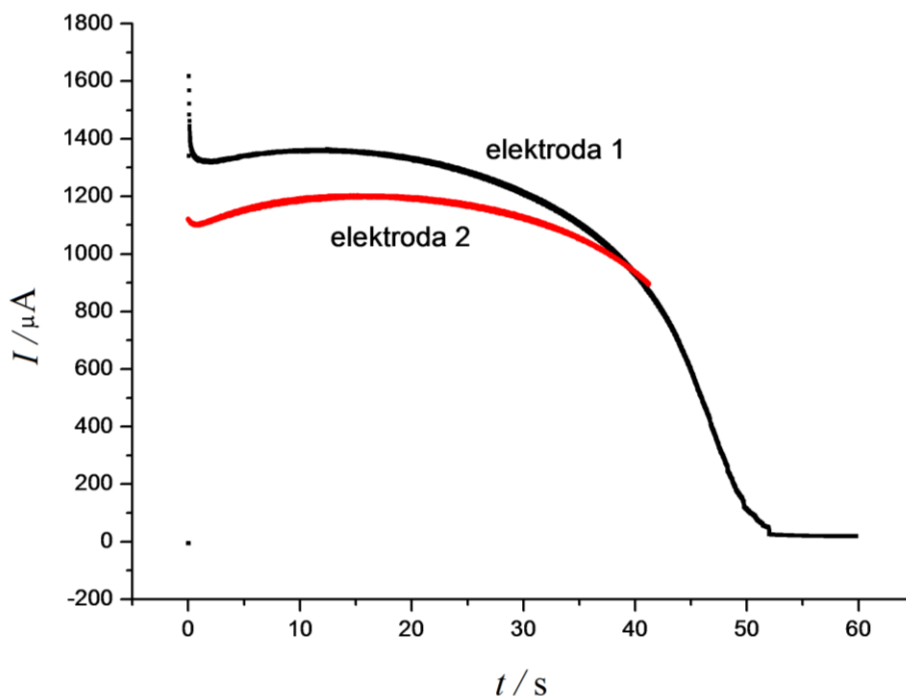
4.3.5. Praćenje stabilnosti Ag|AgCl referentne elektrode s IL membranom



Slika 45. Mjerenje potencijala elektrode Ag|AgCl s membranom nakon 2 dana stajanja u 10^{-3} M otopini KCl-a.

Ustanovljena je stabilnost odziva u vremenu uzorkovanjem odziva svakih 10 minuta kroz 2 sata. Uz iznimna odskakanja u 60-toj i 90-toj minuti potencijal je uglavnom stabilan. Srednja vrijednost potencijala kroz 2 sata je -23,45 mV uz standardnu devijaciju od 2,43 mV.

4.4. Potenciostatska priprema Ag|AgCl referentne elektrode



Slika 46. Potenciostatska priprema Ag|AgCl elektrode pri potencijalu od 70 mV u $c(\text{KCl}) = 1 \text{ M}$. Radne elektrode 1 i 2 su Ag tankoslojne elektrode promjera površine 5 mm, uz Pt žicu kao protuelektrodu, i referentnu Ag|AgCl||3M KCl elektrodu.

Priprema prve elektrode traje 60 sekundi, a u zadnjih 20 sekundi pratimo nagli pad struje odnosno velik otpor njezinom protjecanju. Razlog tomu je pretjerano stanjivanje Ag sloja elektrode. Integracijom površine ispod krivulja dobiven je naboj koji je utrošen za stvaranje AgCl sloja. Prema tome moguće je izračunati debljinu srebrne linije otopljene prilikom procesa. Također, pod pretpostavkom da je svaki nastali Ag^+ ion sudjelovao u formiranju AgCl sloja, moguće je izračunati i debljinu nastalog sloja AgCl-a.

Elektroda 1

Masa otopljenog Ag:

$$Q = 55\,932 \mu\text{A s} = 0,0559 \text{ A s}$$

$$Q = It = nzF \Rightarrow n = \frac{Q}{zF} = \frac{0,0559 \text{ A s}}{1 * 96\,500 \text{ C mol}^{-1}} = 5,8 * 10^{-7} \text{ mol} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} m(\text{Ag}) &= n * M = 5,8 * 10^{-7} \text{ mol} * 107,87 \text{ g mol}^{-1} = 6,256 * 10^{-5} \text{ g} \\ &= 62,56 \mu\text{g} \end{aligned} \quad (57)$$

$$M(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g mol}^{-1}$$

Debljina otopljenog Ag sloja:

$$d = \frac{V}{A} \quad (58)$$

$$\rho(\text{Ag}) = 10,49 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{6,256 * 10^{-5} \text{ g}}{10,49 \text{ g cm}^{-3}} = 5,96 * 10^{-6} \text{ cm}^3 \quad (59)$$

$$A = r^2 \pi; r = 2,5 \text{ mm} \Rightarrow A = (0,25 \text{ cm})^2 * \pi = 0,196 \text{ cm}^2 \quad (60)$$

$$d = \frac{5,96 * 10^{-6} \text{ cm}^3}{0,196 \text{ cm}^2} = 3,04 * 10^{-5} \text{ cm} = 304 \text{ nm} \quad (61)$$

Debljina nastalog AgCl sloja:

$$M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{Ag})_{\text{otopljeno}}$$

$$m(\text{AgCl}) = 83,12 \mu\text{g}$$

$$\rho(\text{AgCl}) = 5,56 \text{ g cm}^{-3}$$

$$d(\text{AgCl}) = 763 \text{ nm}$$

Elektroda 2

Masa otopljenog Ag sloja:

$$Q = 22\,880 \mu\text{A s}$$

$$m(\text{Ag}) = 25,61 \mu\text{g}$$

Debljina otopljenog Ag sloja:

$$A = 0,196 \text{ cm}^2$$

$$V = 2,44 * 10^{-6} \text{ cm}^3$$

$$d = \frac{2,44 * 10^{-6} \text{ cm}^3}{0,196 \text{ cm}^2} = 1,24 * 10^{-5} = 124 \text{ nm} \quad (62)$$

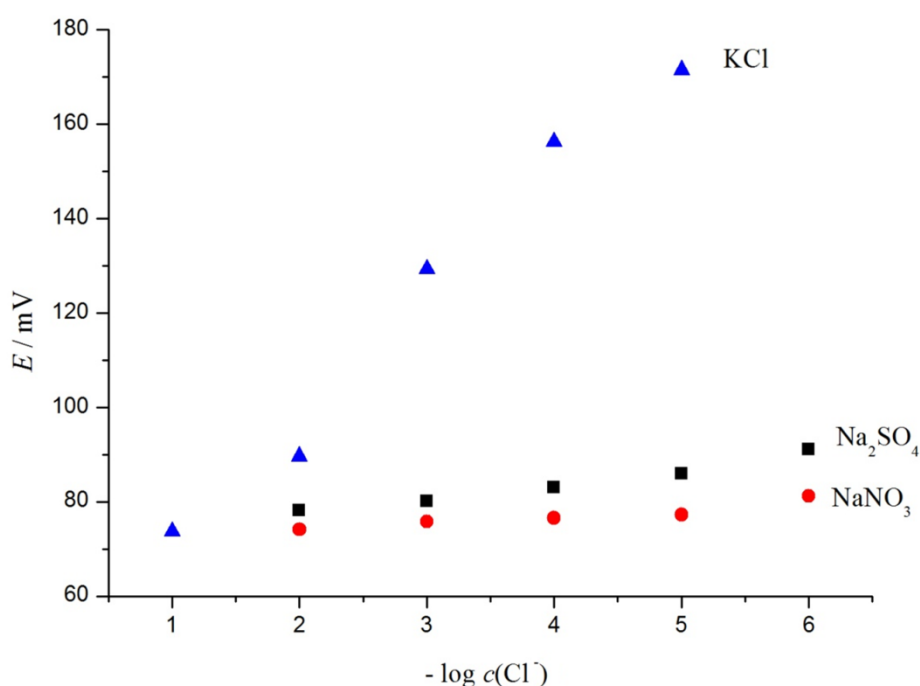
Debljina nastalog AgCl sloja:

$$m(\text{AgCl}) = 33,98 \mu\text{g}$$

$$d(\text{AgCl}) = 312 \text{ nm}$$

U daljnjim mjerenjima korištena je elektroda 2, odnosno Ag tankoslojna elektroda promjera 5 mm.

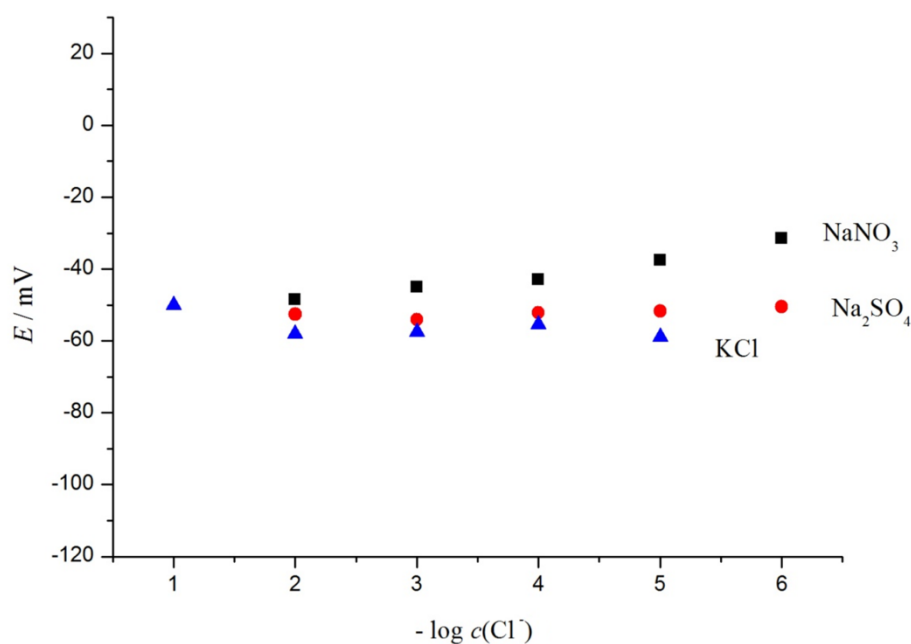
4.4.1. Baždarenje Ag|AgCl elektrode



Slika 47. Mjerenje potencijala Ag|AgCl elektrode kroz niz otopina KCl-a sa i bez podešene ionske jakosti u rasponu od 10^{-6} do 10^{-2} M odnosno 10^{-5} do 10^{-1} .

Nagibi kalibracijskih pravaca za mjerenja provedena u otopinama s podešenom ionskom jakosti su $1,56 \text{ mV/pCl}^-$ za NaNO_3 te $3,19 \text{ mV/pCl}^-$ za Na_2SO_4 . Takvo ponašanje nije specifično za ionsko-selektivnu elektrodu odnosno nagibi ukazuju na premalu osjetljivost elektrode na Cl^- ione. S druge strane, kalibracijski pravac dobiven mjerenjima u čistim KCl otopinama pokazuje veću osjetljivost na Cl^- ione s nagibom od $26,23 \text{ mV/pCl}^-$.

4.4.2. Baždarenje Ag|AgCl referentne elektrode s IL membranom

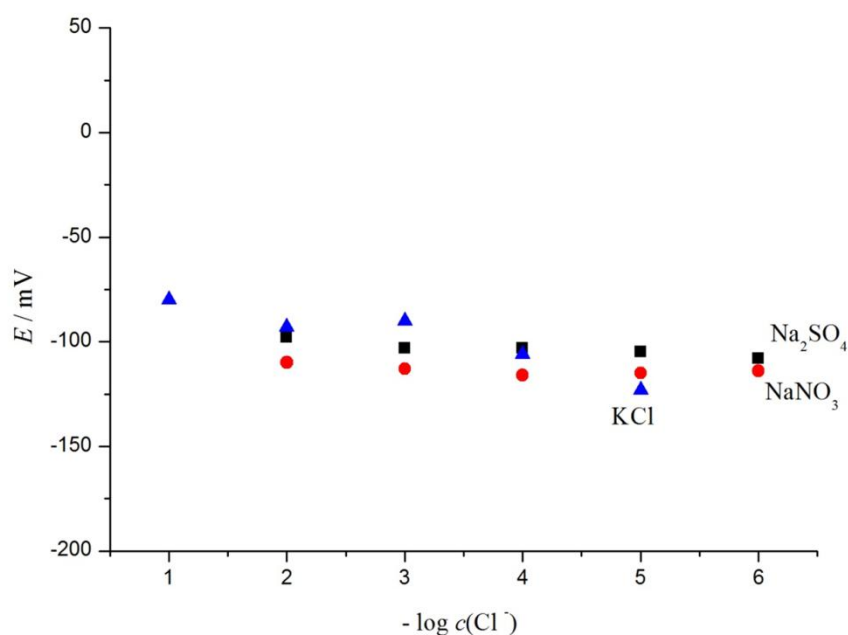


Slika 48. Mjerenje potencijala Ag|AgCl elektrode s IL membranom kroz niz otopina KCl-a sa i bez podešene ionske jakosti u rasponu koncentracija od 10^{-6} do 10^{-2} M, odnosno 10^{-5} do 10^{-1} M.

Mjerenja s IL membranom pokazuju dobre rezultate s obzirom na nagib kalibracijskih pravaca (Tablica 11). Najbolji odziv, odnosno najbolji nagibi pravaca postignuti su kod mjerenja u KCl-u bez podešene jakosti te sa podešenom jakosti u 50 mM otopini Na_2SO_4 .

Tablica 11. Statistički podaci baždarnih pravaca prikazanih na Slici 48.

Otopina	KCl	Na_2SO_4	NaNO_3
Nagib [mV / pCl]	-1,55	0,65	4,15
Aritmetička sredina [mV]	-56	-52,18	-41,1
Standardna devijacija [mV]	3,59	1,28	6,68



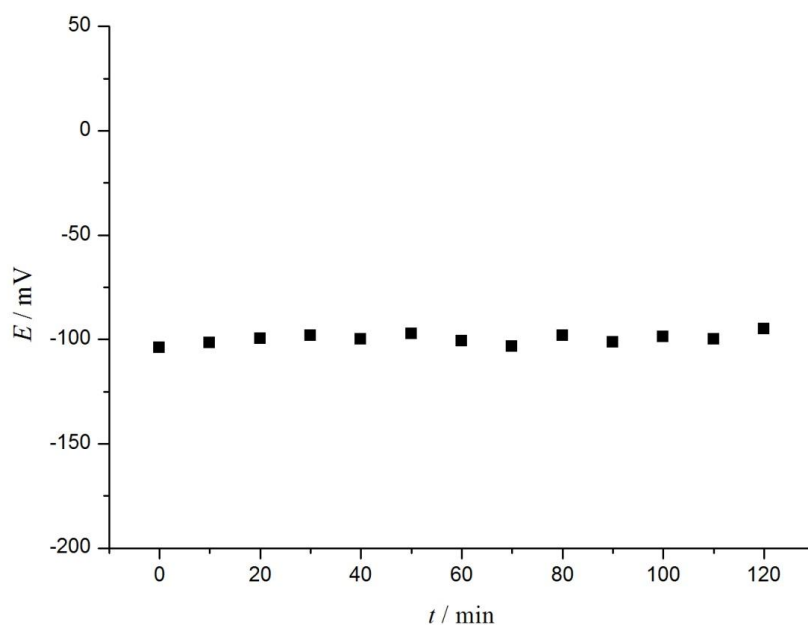
Slika 49. Mjerenje potencijala Ag|AgCl elektrode s IL membranom kroz niz otopina KCl-a sa i bez podešene ionske jakosti u rasponu od 10^{-6} do 10^{-2} M odnosno 10^{-5} do 10^{-1} . Snimljeno nakon močenja 48 sati u 10^{-3} M otopini KCl s podešenom ionskom jakosti u 50 mM Na_2SO_4 .

Ponovljena mjerenja nakon močenja elektrode u 10^{-3} M otopini Na_2SO_4 također pokazuju vrlo dobre rezultate izuzevši mjerenja u čistom KCl-u, čiji trend pada potencijala sa smanjivanjem koncentracije postaje izraženiji. Analiza podataka dana je u Tablici 12.

Tablica 12. Statistički podaci baždarnih pravaca danih na grafičkom prikazu Slike 49.

Otopina	KCl	Na_2SO_4	NaNO_3
Nagib / mV	-9,9	-2,2	-1
Aritmetička sredina / mV	-98,4	-103,4	-113,6
Standardna devijacija / mV	16,59	3,65	2,30

4.4.3. Praćenje stabilnosti Ag|AgCl referentne elektrode s IL membranom

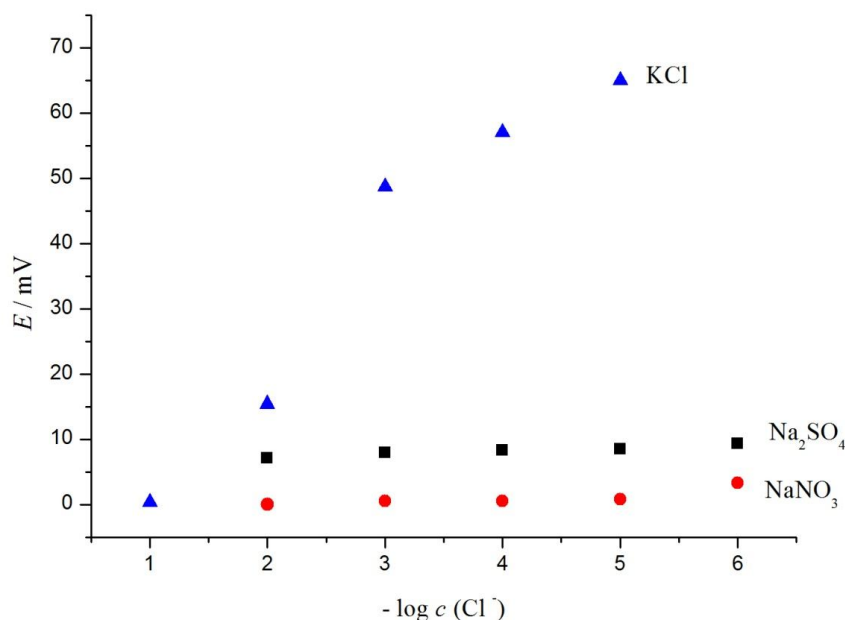


Slika 50. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu u 10^{-3} M otopini KCl-a u 50 mM otopini Na_2SO_4 , za elektrodu Ag|AgCl pripremljenu potencijostatski nakon 48 h močenja u 10^{-3} M otopini KCl podešene ionske jakosti 50 mM otopinom Na_2SO_4 .

Ova priprema elektrode pokazala je vrlo dobru stabilnost s potencijalom od $-99,41 \pm 2,46$ mV tijekom 2 sata mjerenja.

4.5. Kemijska priprema Ag|AgCl referentne elektrode elementarnim klorom

4.5.1. Baždarenje Ag|AgCl referentne elektrode



Slika 51. Mjerenje potencijala elektrode Ag|AgCl u ovisnosti o koncentraciji KCl-a u otopinama sa i bez podešene ionske jakosti.

Odzivi elektrode modificirane elementarnim klorom nalikuju na odzive elektrode dobivene potenciostatskom modifikacijom. Ponovno pratimo selektivnost elektrode kada je riječ o čistim otopinama KCl-a, te vrlo izražen referentan karakter u otopinama s podešenom jakosti. Ako bi se izuzelo mjerenje u otopinama sa čistim KCl-om, tada bi ova izvedba referentne elektrode bila optimalna jer čak i bez membrane pokazuje izvrsno zadržavanje stabilnog potencijala. Međutim, upravo odsutnost membrane predstavlja nedostatak izvedbe, budući da je omogućeno intenzivno ispiranje AgCl sloja s površine, pa su iz tog razloga obustavljena daljnja mjerenja. Različito ponašanje u otopinama bez podešene ionske jakosti, u odnosu na mjerenja u otopinama s podešenom ionskom jakosti, ukazuje na mogućnost postojanja interferenata na površini elektrode koji su uzrokovali stabilan potencijal u širokom rasponu mjerenja. Jedna od pretpostavki jest ta da je kod mjerenja u otopinama s podešenom ionskom jakosti, zbog prisutnosti dodatnih iona, došlo do stvaranja debljeg sloja na površini elektrode. Time je umanjena vjerojatnost interferencije kloridnih iona s površinom modificirane elektrode.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada napravljene su 4 kvazi-referentne elektrode printane ink-jet printerom. Modifikacija površinskog sloja napravljena je na četiri načina: kemijski - otopinom FeCl_3 te plinovitim klorom, i elektrokemijski - potenciostatski te cikličkom voltametrijom. Pojedinim elektrodama pridružene su membrane na bazi ionskih tekućina odnosno epoksida.

- Najbolju osjetljivost prema Cl^- ionima u otopini pokazala je $\text{Ag}|\text{AgCl}$ elektroda dobivena modifikacijom sa željezovim (III) kloridom koja je kondicionirana 24 h u zasićenoj otopini AgCl -a. Na to upućuju nagibi baždarnih pravaca koji za niz otopina čistog KCl -a, te s podešenom ionskom jakosti u 50 mM otopinama Na_2SO_4 i NaNO_3 redom iznose 49,50 mV/pCl⁻; 40,45 mV/pCl⁻ te 44,70 mV/pCl⁻
- Ostale $\text{Ag}|\text{AgCl}$ elektrode pripremljene cikličkom voltametrijom, potenciostatski te oksidacijom elementarnim klorom pokazuju slabiju osjetljivost na Cl^- ione na što upućuju nagibi njihovih baždarnih pravaca čije vrijednosti ne dostižu niti 30,00 mV/pCl⁻. Radi se o tankim slojevima AgCl -a odnosno maloj količini aktivnog materijala na površini elektrode koji se s mjerenjima postepeno ispiru. Takvom ponašanju pridonose nečistoće na površini elektrode čije je zadržavanje posljedica nedovoljno dobre prakse ispiranja elektroda nakon modifikacije površine. Kasnijim mjerenjima, koja nisu bila u sklopu ovog diplomskog rada, pokazalo se da se nanošenjem većeg sloja aktivnog materijala te naknadnim ispiranjem elektroda dušičnom kiselinom, uklanjaju problemi vezani uz osjetljivost elektrode prema Cl^- ionima.
- Najbolje referentno ponašanje pokazala je $\text{Ag}|\text{AgCl}$ elektroda dobivena modifikacijom površine otopinom željezovog(III) klorida s membranom na bazi ionskih tekućina koja je bila kondicionirana 5 dana u 10^{-3} M otopini $\text{KCl} / \text{Na}_2\text{SO}_4$. Nagibi baždarnih pravaca iznose 2,4 mV/pCl⁻ (KCl); - 0,92 mV/pCl⁻ (NaNO_3) te -2,63 mV/pCl⁻ (Na_2SO_4). Na temelju standardnih devijacija baždarnih pravaca ($\pm 5,02$ mV– KCl ; $\pm 4,5$ mV– NaNO_3 ; $\pm 4,16$ mV– Na_2SO_4) može se zaključiti da se ova referentna elektroda može koristiti u mjerenjima koja ne zahtijevaju preciznost veću od 0,05 V. K tome, ova izvedba pokazala je najmanje odstupanje odziva sa standardnom devijacijom od 3,66 mV prilikom mjerenja stabilnosti potencijala u ovisnosti o vremenu (E vs. t).

- Mjerenjima je pokazano da se kondicioniranjem elektrode s membranom poboljšava kontakt na granici faza membrana/elektrolit što dovodi do manjeg otpora membrane te većom stabilnosti potencijala.

6. POPIS SIMBOLA

- a – aktivitet, mol kg⁻¹
 A – površina, m²
 c – množinska koncentracija otopine, mol dm⁻³
 c (GD) – granica detekcije ionske vrste, mol dm⁻³
 C_{dl} – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F
 D – koeficijent difuzije, m² s⁻¹
 E – potencijal, V
 E_{kon} – konačni potencijal, V
 $E_{poč}$ – početni potencijal, V
 E_p – potencijal strujnog vrha, V
 E° – standardni redukcijski potencijal, V
 ΔE_p – razlika potencijala, V
 F – Faradayeva konstanta, C mol⁻¹
 I – struja, A
 I_c – kapacitivna struja, A
 I_m – ionska jakost, mol kg⁻¹
 I_f – Faradayeva struja, A
 I_p – struja vrha vala, A
 j – gustoća struje, A m⁻²
 k° – konstanta brzine prijenosa elektrona, cm s⁻¹
 K_{pt} – konstanta produkta topljivosti, mol² dm⁻⁶
 k_{ij} – koeficijent selektivnosti
 M – molarna masa, g mol⁻¹
 m – masa, g
 n – množina tvari, mol
 p – tlak, Pa
 Q – naboj, C
 R – opća plinska konstanta, 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹,
 R – otpor, Ω
 R^2 – koeficijent determinacije
 T – temperatura, K
 t – vrijeme, s

z – broj izmijenjenih elektrona

z_i – veličina naboja

α – koeficijent prijelaza

γ_{\pm} – koeficijent aktiviteta,

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

ρ – gustoća, $g cm^{-3}$

7. LITERATURA

- [1] Piljac, I., Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010, str. 80-99.
- [2] Košutić, K., Fizikalna kemija II – interna skripta, Zavod za Fizikalnu kemiju, FKIT, Zagreb, 2011.
- [3] Mandić, Z., Elektrokemijske tehnike, u: Predavanje iz kolegija Elektrokemija – interna skripta, Zavod za Elektrokemiju, FKIT, 2012.
- [4] Atkins, P., de Paula, J., Electrochemistry, u: Elements of physical chemistry, 4th ed., Oxford, 2005., 200-222.
- [5] Ives, D. J. G.; Janz, G. J. Reference Electrodes: Theory and Practice, Academic Press, (1961)
- [6] Macan, J., Dolar, D., Brnardić, I., Fizikalna kemija – laboratorijske vježbe, interna skripta, Zavod za Fizikalnu kemiju, FKIT, Zagreb, 2012, str. 56-64
- [7] Koryta, J., Theory of ion-selective electrodes, Prag, 1975.
- [8] Buck, R.P., Lindner, E., Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes, Pure & Appl. Chem., **66** (1994) 2527-2536.
- [9] Ramanathan, N. i suradnici, Rapid Deployment with Confidence: Calibration and Fault Detection in Environmental Sensor Networks, Center for Embedded Network Sensing, **5** (2006)
- [10] Arnold, M.A., Ion-selective electrodes, Analytical chemistry, **56** (1984) 20-48
- [11] Mir, M., Lugo, R., Tahirbegi, I. B., Samitier, J., Miniaturizable Ion-Selective Arrays Based on Highly Stable Polymer Membranes for Biomedical Applications, Sensors **14** (2014) 11844-11854
- [12] <http://csrg.ch.pw.edu.pl/> (pristup 15. svibnja 2017.)
- [13] Ruzicka, J., The Seventies—Golden Age for Ion Selective Electrodes. J. Chem. Educ. **74** (1997) 167–170.
- [14] Luterotti, S., Uvod u kemijsku analizu, interna skripta, FBF, Zagreb, 2012., str. 178.-182.
- [15] Bakker, E., Buhlmann, P., Pretsch, E., 1. General characteristics, u: Carrier-based ion selective electrodes and bulk optodes, Chem. Rev. **97** (1997) 3083 – 3132
- [16] Bakker, E., Buhlmann, P., Pretsch, E., 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors, u: Carrier-based ion selective electrodes and bulk optodes, Chem. Rev. **98** (1998) 1593-1688
- [17] Pretsch, E., The new wave of ion-selective electrodes, Anal. Chem. **26** (2007) 46–51.

- [18] Murphy, J., Additives for plastic Handbook, 2nd ed., Elsevier Science, 2001. str
- [19] Shevedene, N.V., Khrenova, M.G., Chernyshov, D.V., Formanovsky, A.A., Baulin, V.E., Plentev, I.V., Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes, *Electroanalysis* **19** (2007) 582-586
- [20] Steinberg, I., Integrirani kemijski sustavi, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2016.
- [21] Wilkes, J.S.;Levisky, J.A., Wilson, R.A., Chrles L.H. Dialkyimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room temperature ioninc liquids for electrochemistra, spectroscopy and synthesis, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1263-1264
- [22] Faridbod, F., Ganjali, M.R., Norouzi, P., Riahi, S., Rashedi, H., Application of Room temperature ionic liquids in electrochemical sensors and biosensors, *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, Prof. Alexander Kokorin, InTech
- [23] Every, H., Bishop, A.G., Forsyth, M., MacFarlane D. R., Ion diffusion in molten salt mixtures, *Electrochim.Acta*,**45** (2000) 1279-1284
- [24] Penga, B.;Zhub,J.;Liua,X.; Qina, Y., Potentiometric response of ion-selective membranes with ionic liquids as ion-exchanger and plasticizer, *Sens.Actuators B*, **133** (2008) 308-314.
- [25] Ivanišević, I., Sinteza i karakterizacija srebrnih nanočestica za primjenu u tehnologiji ink-jet printanja, 2017. ppt
- [26] Desmond, D., Lane, B., Alderman, J., Glennon, J. D., Diamond, D., Arrigan, D. W., Evaluation of miniaturised solid state reference electrodes on a silicon based component, *Sensors and Actuators*, **44** (1997) 389-396
- [27] Kinlen, P.J., Heider, J.E., Hubbard, D. E., A solid state pH sensor based on a nafion-coated iridium oxide indicaor electrode and a polymer-based silver chloride reference electrode, *Sens. Actuators, B* **22** (1994) 13-25
- [28] Maminska, R., Dybko, A, Wroblewski, W., All-solid-state miniaturise planar reference electrode based on ionic liquids, *Sensors and Actuators B* **115** (2006) 552-557
- [29] Heinke, E. V., Fernandes, J. C. B., Alternative strategy for manufacturing of all-solid.state reference electrodes for potentiometry, *J.Sens. Sens. Syst.* **4** (2015) 53-61
- [30] Guth, U., Gerlach, F., Decker, M., Oelßner, W., Vonau, W., Solid state reference electrodes for potentiometric sensors, *J Solid State Electrochem* **13** (2009) 27-39
- [31] Hanjin, C., Parameswarana, M., Yu, H-Z., Fabrication of microsensors using unmodified office inkjet printers, *Sensors and Actuators B* **123** (2007) 749–756
- [32] Cauchois, R., Microstructuration des depots imprimes par jet d'encre: De la coalescence des nanoparticules d'argent vers la realisation d'interconnexions de composants electroniques, Soutenu au Centre Microélectronique de Provence à Gardanne, 2012, str. 16-18

- [33] Lingane, J. J. ,Electroanalytical Chemistry, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1958.
- [34] Hassan, S.S.M., Mahmoud, W.H., Elmosallamy, M.A.F., Almarzooqi, M.H., Iron(II)-phthalocyanine as a novel recognition sensor for selective potentiometric determination of diclofenac and warfarin drugs, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **39** 2005 315–321.
- [35] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., 2000.
- [36] Ouajai, W-P., Pigram, P. J., Sirivat, A., Simple solid-state Ag/AgCl reference electrode and its integration with conducting polypyrrole electrode for the production of all-solid-state pH sensor, *J. Applied Science Technology*, **9** (2016) 225-233
- [37] Birss, V. I., Smith, C. K., The anodic behaviour of silver in chloride solutions-I: The formation and reduction of thin silver chloride films, **32** (1987) 259-268.
- [38] Herman, M. A., Richter, W., Sitter, H., *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*, Springer. 2014 322

8. ŽIVOTOPIS

Maja Farkaš [REDACTED] U istom gradu završava V. OŠ te nastavlja s obrazovanjem u II. Gimnaziji Varaždin. Nakon položene državne mature, 2012. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Primijenjene kemije. 2015. godine završava preddiplomski studij obranom završnog rada na temu „Testiranje elektrokemijskih superkondenzatora“ te stječe titulu prvostupnice primijenjene kemije uz pohvalu (*cum laude*). Iste godine u rujnu upisuje diplomski studij Primijenjene kemije na istom fakultetu, te odabire modul Specifični materijali i napredne tehnologije. Stručnu praksu odrađuje u svibnju 2015. na Zavodu za javno zdravstvo u Varaždinu, a u rujnu te godine volontira na Institutu Ruđer Bošković u laboratoriju za fizikalno – organsku kemiju. Od akademske godine 2014./2015. do 2016./2017. radi kao demonstrator iz vježbi na Zavodu za fizikalnu kemiju. U listopadu 2016. priključuje se studentskoj udruzi eSTUDENT te postaje član Tima za popularizaciju znanosti. Od akademske godine 2013./2014. do 2015./2016. stipendirana je od strane grada Varaždina, a od početka akademske godine 2016./2017. postaje Plivina stipendistica. 2017. godine sudjeluje u izradi Rektorove radnje u Zavodu za Fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pod temom „Oporaba kafilerijske otpadne vode za navodnjavanje hibridnim postupkom koagulacije, pješćane filtracije i ultrafiltracije“ koja je nagrađena Rektorovom nagradom.