

Priprema tankoslojne referentne elektrode

Šarić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:635774>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Šarić

Priprema tankoslojne referentne elektrode

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Dr. sc. Petar Kassal

ZAGREB, rujan 2017.

Sažetak

U ovom radu pripravljena je Ag elektroda printanjem koje je izvedeno ink-jet printerom na fleksibilnoj podlozi. Površina dobivene Ag elektrode potom je modificirana na dva načina i to kemijski i elektrokemijski. Kemijska modifikacija elektrode provedena je pomoću otopine FeCl_3 i uz pomoć elementarnog klora, a elektrokemijska cikličkom voltametrijom odnosno potenciostatski. Nakon provedene modifikacije formiran je sloj AgCl na površini elektrode. Tako pripravljene elektrode testirane su otopinama kloridnih iona poznate i stalne koncentracije. Dobivenoj elektrodi potom je ispitana osjetljivost direktnom potenciometrijom, mjerenjem ovisnosti promjene potencijala o koncentraciji Cl^- iona te stabilnost potencijala, mjerenjem ovisnosti promjene potencijala o vremenu. Mjerenja su izvedena neprotočno. Najbolje rezultate pokazala je Ag|AgCl elektroda pripravljena kemijskom modifikacijom u otopini FeCl_3 . Testirana je trajnost pripravljene referentne elektrode mjerenjem potencijala u otopini iste koncentracije klorida kako bi se dobili podaci o mogućnosti primjene takve izvedbe u procesnim analizatorima krvi ili nekih drugih mjernih uzoraka.

Ključne riječi: Ag|AgCl elektroda, ciklička voltometrija, ink-jek printanje, potenciometrija

Abstract

In this work an Ag electrode was printed on a flexible surface by using an ink-jet printer. After that, the surface of the electrode was modified in two ways: chemically and electrochemically. The chemical modification of the electrode was carried out in FeCl_3 or by Cl_2 , while the electrochemical modification was done by using cyclic voltammetry or by constant potential modification. After the modification, a layer of AgCl was created on the surface of the electrode. The electrodes prepared in this way were tested by using chloride ion standard solutions of unvarying concentration. Afterwards, the sensitivity of the prepared electrode was tested by measuring the dependence of potential deviation versus chloride ion concentration. Moreover, the stability of the potential of the prepared electrode was tested by measuring potential fluctuation during the time. The Ag|AgCl reference electrode which was prepared by using chemical modification by FeCl_3 solution showed the best results.

Keywords: Ag|AgCl reference electrode, cyclic voltammetry, ink-jet printing, potentiometry

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Srebro.....	2
2.2. Nanosrebro.....	4
2.3. Printanje elektroda	5
2.4. Referentne elektrode.....	7
2.4.1 Elektrodni potencijal	7
2.4.2. Odnos struje i napona.....	7
2.4.3. Općenito o referentnim elektrodama	8
2.4.4. Najčešće vrste referentnih elektroda	9
2.5. Ciklička voltometrija	13
2.6. Potenciometrija.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. Kemikalije	19
3.2. Aparatura	19
3.3. Printanje elektroda	20
3.4. Priprema otopina.....	20
3.5. Modifikacija površine Ag elektrode	20
3.5.1. Kemijska modifikacija uz pomoć FeCl_3	21
3.5.2. Elektrokemijska modifikacija cikličkom voltametrijom.....	21
3.5.3. Potenciostatska elektrokemijska modifikacija	21
3.5.4. Kemijska modifikacija uz pomoć elementarnog klora	22
3.6. Opis mjerenja.....	23
4. REZULTATI I DISKUSIJA	24
4.1. Preliminarna potenciometrijska mjerenja	24
4.2. Kemijska priprema Ag AgCl elektrode pomoću otopine FeCl_3	26
4.2.1. Baždarenje Ag AgCl plošne elektrode	26
4.2.2. Praćenje stabilnosti Ag AgCl referentne elektrode	29
4.3. Elektrokemijska priprema Ag AgCl referentne elektrode cikličkom voltametrijom	32
4.3.2. Modifikacija Ag printane elektrode cikličkom voltametrijom	32
4.3.3. Baždarenje Ag AgCl referentne elektrode	33

4.3.4. Praćenje stabilnosti Ag AgCl referentne elektrode	35
4.4. Potenciostatska priprema Ag AgCl referentne elektrode	38
4.4.1. Praćenje stabilnosti Ag AgCl referentne elektrode pripravljene potenciostatkom metodom	39
4.5. Kemijska priprema Ag AgCl elektrode pomoću elementarnog klora	41
5. ZAKLJUČAK	42
6. LITERATURA	43
7. ŽIVOTOPIS	45

1. UVOD

Cilj ovog eksperimentalnog rada je izvedba stabilne plošne referentne elektrode na bazi Ag|AgCl-a, koja bi se mogla uporabiti kao sastavni dio protočnih sustava za analizu elektrolita u krvi ili serumu. Jedna od najvažnijih karakteristika koju mora zadovoljiti referentna elektroda je stabilnost potencijala, kako bi se mogla primijeniti u elektrokemijskim mjerenjima.

Danas se kao elektrode u odnosu na koje mjerimo potencijal najčešće koriste Ag|AgCl referentna elektroda i zasićena Hg|Hg₂Cl₂ elektroda (kalomel elektroda). Kalomel elektroda koristi se znatno manje zbog toksičnosti živinog(I) iona. Također, napredak tehnologije i znanosti, te nanotehnologija danas omogućavaju razvoj jednostavnijih i manjih uređaja. Upravo zbog toga danas se razvijaju tankoslojne referentne Ag|AgCl elektrode.

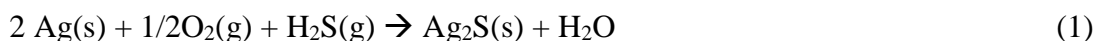
Izvedba ovakve vrste referentne elektrode započinje otiskivanjem Ag tinte na čvrstu ili fleksibilnu podlogu ink-jet printanjem. Zatim slijedi modifikacija printane površine oksidacijom Ag sloja kemijskim ili elektrokemijskim putem. Cilj je dobiti sloj teško topljive soli AgCl. Ovakve vrste referentnih elektroda zahtijevaju unutarnji elektrolit poznate koncentracije koji bi osiguravao stabilnost potencijala.

2. OPĆI DIO

2.1. Srebro

Atomski broj ▪	47
Relativna atomska masa ▪	107,8682
Naziv na hrvatskom ▪	Srebro
Internacionalni naziv ▪	Argentum
Oksidacijska stanja ▪	0, 1, 2, 3
Talište / Vrelište (K) ▪	961,93 / 2212
Elektronegativnost ▪	1,93 / 4,44 eV
Konfiguracija zadnje ljuske ▪	4d ¹⁰ 5s ¹
Element je ▪	Prijelazni element
Spada u grupu ▪	11
Spada u skupinu ▪	Bakrova sk.[2]

Srebro je u obliku elementarne tvari bijeli sjajni metal, kovak, rastezljiv, mekan i obradiv. Ima veću toplinsku vodljivost i manji električni otpor od bilo kojeg drugog metala. Na sobnoj temperaturi ne oksidira na zraku, ali nakon nekog duljeg izlaganja potamni od tragova sumporovodika iz zraka:

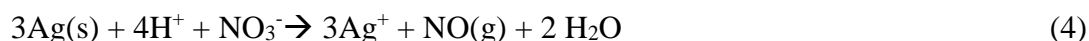
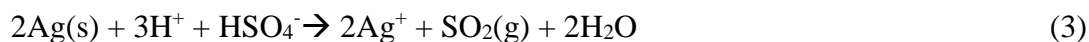


Ovu oksidaciju srebra obavlja atmosferski kisik ali uz pomoć sumporovodika koji će nastali Ag^+ ion vezati u teško topljivi Ag_2S . Redoks-potencijal te reakcije:



iznosi $E^\circ = +0,69$ V. Oksidaciju kisikom iz zraka moguće je obaviti budući je standardni redoks potencijal kisika 1,23 V.

Srebro se otapa samo u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje, kao npr. koncentrirana sumporna i dušična kiselina, zato što srebro imaviši standardni elektrodni potencijal (+ 0.8 V) od elektrokemijskog sustava $2\text{H}^+|\text{H}_2$ koji iznosi 0V a koji je svojstven neoksidirajućim kiselinama:



Otapanje srebra u zlatotopci brzo se zaustavlja jer se na površini metala stvara zaštitni sloj srebrovog(I)-klorida.

Elementarno srebro upotrebljava se za posrebrivanje manje plemenitih metala ili njihovih legura. Posrebruje se plastika i staklo za izradu ogledala te razne legure sa zlatom i bakrom.

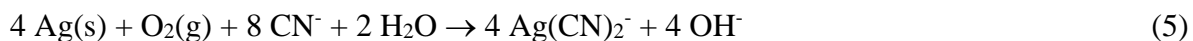
Metalno srebro nije otrovno stoga se upotrebljava u medicini za pripremu lijekova, u kirurgiji, u zubnoj protetici i konzervativnom liječenju zubi. Međutim, njegove topljive soli su otrovne. Metalno srebro, odnosno ioni Ag^+ , imaju baktericidno djelovanje pa se upotrebljava za dezinfekciju i sterilizaciju vode za piće i izradu posuđa za jelo.

Srebro se u prirodi nalazi u relativno malim količinama najčešće kao pratitelj olovnih i bakrenih ruda. Rjeđe je prisutno u obliku elementarne tvari kao metal ili u obliku argentita, Ag_2S . Četiri petine godišnje proizvodnje srebra dobivaju se preradom olovnih i bakrenih ruda, a jedna petina preradom metalnog srebra, argentita ili ostalih ruda ovog metala.

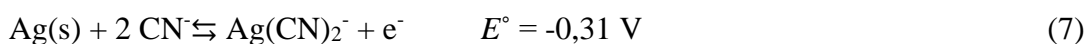
Metode za dobivanje sirovog srebra ovise o sirovini iz koje se dobiva. Možemo ih podijeliti u dvije grupe: dobivanje srebra nakon preradbe olovnih i bakrenih ruda te dobivanje srebra preradbom metalnog srebra ili njegovih ruda.

Srebro se iz olova ekstrahira cinkom, cink se ukloni destilacijom, a preko taline olova i srebra provodi se zrak. Budući da je olovo manje plemenit metal, on se prvi oksidira te se neprestano uklanja s površine taline u obliku olovova(II)-oksida. Nastalo srebro dalje će se pročišćavati elektrolitski.

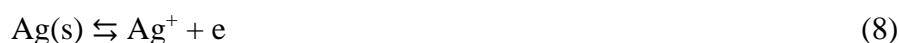
U raznim stijenama možemo naći uprskano metalno srebro, zajedno s rudom. Iz takve vrste sirovine srebro se dobiva tkz. cijanidnim postupkom. Za ovaj postupak potrebno je rudu usitniti do finoće mulja, te se nakon toga suspenzija rude u vodenoj otopini natrijeva cijanida miješa sa zrakom. Srebro prelazi u otopinu prema reakciji:



Oksidaciju srebra do stupanja oksidacije +1 izvršio je kisik iz zraka. Srebro se bez cijanidnog iona ne bi oksidiralo. To možemo vidjeti i iz usporedbe potencijala ovih parcijalnih redoks-reakcija:

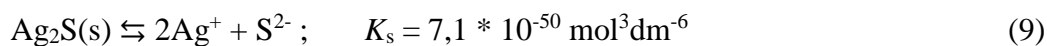


Iz danih podataka možemo zaključiti da je srebro oksidacijsko sredstvo te ga je zbog toga teško oksidirati. Ali uz cijanidni ion srebro je dobro redukcijsko sredstvo te ga kisik iz zraka može oksidirati. Promjenu potencijala redoks-sustava $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ možemo objasniti ovako:

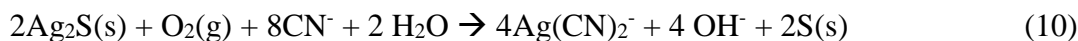


Ravnoteža ove reakcije pomaknut će se na desno ako se na neki način Ag^+ ion ukloni iz ravnoteže. Možemo ga ukloniti cijanidnim ionom pri čemu će nastati kompleksni dicijanoargentat(I)-ion te će se time olakšati oksidacija srebra. Navedeni redoks potencijali također pokazuju kako je puno lakše oksidirati srebro u prisutnosti cijanidnog iona.

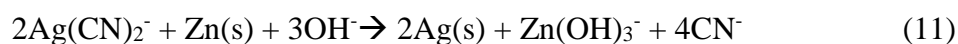
Slično vrijedi i pri otapanju Ag_2S budući da je taj sulfid ekstremno netopljiv:



što znači da su koncentracije srebra i sulfidnog iona u ravnoteži s čvrstim srebrovim sulfidom zanemarivo male. Ukoliko se iz ravnoteže ukloni sulfidni ion, ravnoteža će se pomaknuti na desno odnosno doći će do otapanja srebrova(I)-sulfida. U prisutnosti cijanidnog iona moguća je oksidacija sulfidnog iona kisikom iz zraka.



Kako bi dobili srebro iz otopine stabilnog kompleksa potrebno je upotrijebiti jako redukcijsko sredstvo kao npr. cink ili aluminij u lužnatom mediju:



Dio cinka koji nastaje redukcijom prisutan je i u obliku cijano-kompleksa, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, koji je čak stabilniji od trihidroksocinkat(II)-iona. Ovdje je prikazan trihidroksocinkat(II)-ion zbog velike koncentracije lužine.

Sirovo srebro rafinira se elektrolitskim postupkom te je ta rafinacija analogna rafinaciji bakra uz elektrolit srebrov(I)-nitrat, AgNO_3 [1,2].

2.2. Nanosrebro

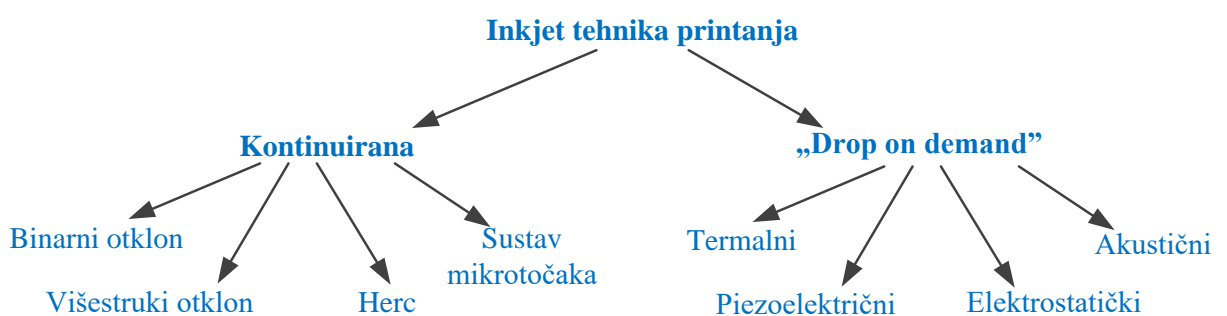
Nanomaterijali su čestice veličine nanometra. Mogu se podijeliti u tri skupine: nanofilmovi, nanocjevčice i nanočestice. Nanočestice poboljšavaju mehanička svojstva, kemijsku postojanost, toplinsku stabilnost i negorivost, smanjuju emisije plinova pri gorenju, povećavaju UV stabilnost, poboljšavaju površinska svojstva, električnu vodljivost, optičku transparentnost i smanjuju propusnost. One se danas koriste u različitim proizvodima i industrijama kao što su farmaceutska, automobilska, računala, kozmetička i druge. Danas se najviše rabe nanočestice srebra, te nanočestice zlata, keramičke nanočestice (amorfna silika, SiO_2 , ZnO nanočestice, TiO_2 nanočestice, Fe_3O_4 nanočestice, nanočestice nitrida i karbida) i nanočestice glina. Za dobivanje ovih nanočestica koriste se različiti fizikalni i kemijski postupci. Najčešći među njima su mehaničke i mehanokemijske metode te procesi fizikalnog taloženja iz plinovite faze [3].

Nanosrebro je danas najkorištenija nanočestica. Zbog svojih jedinstvenih svojstava koristi se za razne namjene kao što su vodljive paste, katalizatori, senzori te fotonaponske naprave. Napredak u sintetiziranju nanosrebra doveo je do toga da se nanočestice srebra mogu dopremiti na mjesta gdje nikada prije to nije bilo moguće (prolazak unutar stanica). Srebro je odavno bilo poznato po svojim antibakterijskim svojstvima, no transformacijom u ovako sitne

čestice djelotvornost srebra kao antibakterijskog sredstva povećala se tisuću puta. Nanočestice srebra kataliziraju stvaranje radikala kisika koji oksidiraju molekulske strukture bakterija pa nanošenje srebra na površine različitih proizvoda čini te površine otpornim na rast bakterija. Primjer proizvoda u kojem se eksploatiraju baktericidna svojstva srebra su gaze, zavoji i slično. Nanočestice srebra najčešće se dobivaju PVD procesom ili redukcijom soli srebra prikladnim reducentsom u prisutnosti stabilizatora. Kod nanočestica jako je bitan omjer veličine čestica i volumena, jer što je čestica manja to je omjer veći odnosno veća je reaktivnost nanočestica. Organski omotači koji stabiliziraju nanočestice srebra su citrat, polivinilpirolidon (PVP) i cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB). Oni su najčešće korišteni organski stabilizatorijer omogućavaju učinkovito raspršenje nanočestica te pridonose stabilnosti i homogenosti otopina nanočestica [3,4].

2.3. Printanje elektroda

Srebrna elektroda otiskuje se na fleksibilnu ili čvrstu podlogu primjenom ink-jet printera ili pak sitotiskom (engl. *Screen Printing*). Za printanje se vrlo često upotrebljava ink-jet printanje, koje ima mnoge prednosti u usporedbi sa ostalim tehnikama printanja. Neke od njih su jeftina oprema, primjenjivost za različite podloge, a sam proces se odvija u jednom koraku.



Slika 1. Prikaz ink-jet tehnika printanja [6]

Ink-jet printeri koriste različite tehnike zapisa kao što je i prikazano na prethodnoj slici.

Tehnologija ink-jet printanjem bazira se na primjeni:

1. mehanički sustav – printer,

2. vodljiva tinta

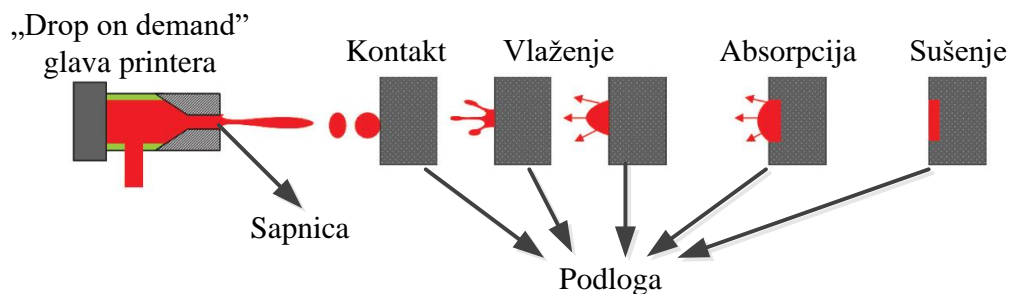
Ink-jet printanje pripada tehnologiji koja omogućuje direktno otiskivanje teksta i/ili slike na savitljive ili čvrste podloge. Na Slici 1. prikazana je podjela ink-jet tehnologije.

Prema Slici 1. ink-jet tehnologiju možemo podijeliti na dvije glavne skupine:

- 1) Kontinuirani ink-jet
- 2) Kapanje na zahtjev (engl. *drop on demand*, DOD) ink-jet.

Kod kontinuirane metode printanja najčešće se koristi binarni i višestruki otklon. Kod binarnog printanja kapljica može biti nabijena ili nenabijena. Nabijene kapljice odlaze direktno do podloge za printanje, a nenabijene odlaze na recirkulaciju kroz žljeb. Kod višestrukog printanja kapljice su nabijene i kreću se raznim smjerovima do podloge.

Piezoelektrični DOD ink-jet printeri sastoje se od rezervoara s tintom u kojima se nalazi piezoelektrični rezonator. Primjenom napona, rezonator mijenja oblik i poput mišića stvara puls kojim potiskuje tintu iz mlaznice na podlogu. Piezoelektrični ink-jet printeri omogućuju upotrebu različitih vrsta tinti 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 i podloge. Princip rada piezoelektričnih ink-jet printera prikazan je na Slici 2. [5,6]



Slika 2. Prikaz rada ink-jet printera koji radi po principu kapljice na zahtjev

2.4. Referentne elektrode

2.4.1 Elektroodni potencijal

Elektrokemijska ćelija sastoji se od elektroda (najčešće metalne) i elektrolita. Elektroodni potencijal je električni potencijal elektrokemijske ćelije gdje je ispitivana elektroda katoda, a standardna vodikova elektroda ($E = 0,000 \text{ V}$) anoda. Na anodi se uvijek događa reakcija oksidacije, a na katodi reakcija redukcije. Elektroodni potencijal je po definiciji redukcijski potencijal. Prema IUPAC-ovu dogovoru, izraz elektroodni potencijal namijenjen je isključivo za polureakcije redukcije. Predznak elektroodnog potencijala određen je predznakom dotičnog polučlanka koji je spojen sa standardnom vodikovom elektrodom. Pozitivni predznak upućuje na to da je reakcija spontana u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, odnosno da se taj polučlanak spontano ponaša kao katoda[7]. Elektroodni potencijal povezan je s kemijskim aktivitetom komponenata elektrokemijske reakcije Nernstovom jednađbom:

$$E_{red} = E_{red}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{red}}{a_{oks}} \right) \quad (12)$$

gdje je E_{red} elektroodni redukcijski potencijal, E_{red}° standardni redukcijski potencijal, R univerzalna plinska konstanta, T temperatura u K, z broj elektrona izmijenjenih u reakciji, F Faraday-eva konstanta, a_{red} i a_{oks} kemijski aktivitet reduciranih i oksidiranih tvari [8].

2.4.2. Odnos struje i napona

Standardnim redukcijskim potencijalom opisuje se ravnotežno stanje na granici faza elektroda otopina. Protokom struje uslijed narinutog vanjskog potencijala ova termodinamička ravnoteža je narušena i mora se pribjeći kinetičkim modelima kako bi se mogao okarakterizirati elektrokemijski sustav pri neravnotežnim uvjetima.

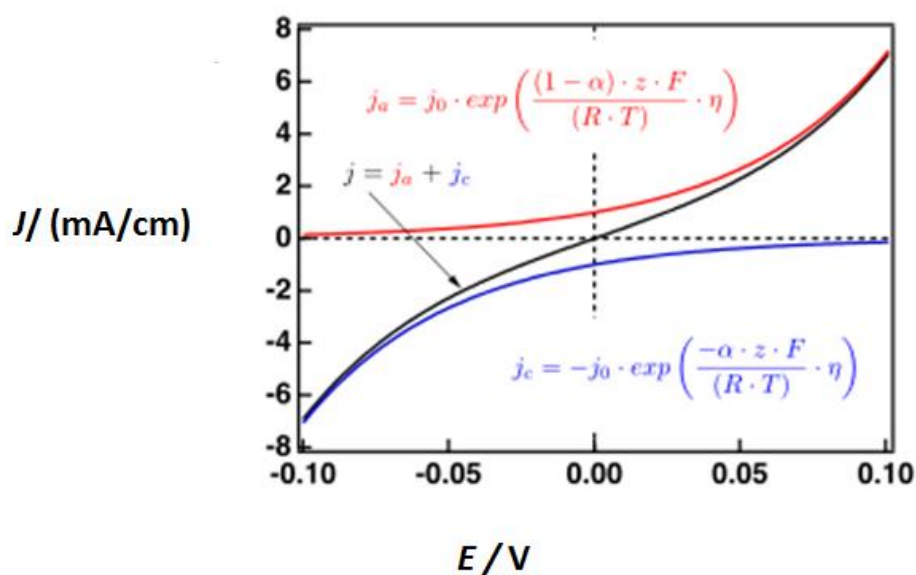
Pri niskim potencijalima i strujama, prijenos elektrona ovisi o standardnom redukcijskom i primijenjenom potencijalu. Odnos struje i napona tada se može opisati jednostavnim modelom prikazanim Butler-Volmer-ovom jednađbom

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha z q \eta}{kT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z q \eta}{kT}} \right) \quad (13)$$

gdje je j gustoća struje, j_0 gustoća struje izmjene, η prenapon, k Boltzmann-ova konstanta, q elementarni naboj, α koeficijent prijenosa, T temperatura u Kelvinima, z broj izmijenjenih elektrona prema elektrokemijskoj reakciji.

Ova jednadžba pokazuje da za kinetički kontroliran proces, protok naboja preko granica faza elektroda|elektrolit izaziva promjenu potencijala elektrode.

Gustoća struje izmjene ključni je čimbenik u određivanju veličine promjene. Što je njena vrijednost veća, to je niža promjena potencijala. Stoga, u reakcijskim sustavima koji se primjenjuju kao referentne elektrode, poželjna je što veća gustoća struje izmjene. [8]



Slika 3. Na grafu je prikazana ovisnost gustoće struje o prenaponu gdje su gustoća anodne i katodne struje prikazane kao j_a i j_k [9]

2.4.3. Općenito o referentnim elektrodama

Referentna elektroda je specifična vrsta elektrode koja se sastoji od elektrodnog materijala dobro definiranog elektrokemijskog ponašanja te ima poznati stabilni potencijal prema kojemu se određuju potencijali ostalih elektroda. Na primjer, potencijal standardne vodikove elektrode (SHE) u standardnim uvjetima dogovorno iznosi 0V. Međutim, zbog svoje konstrukcijske kompleksnosti standardna vodikova elektroda ne koristi se tako često. Ag|AgCl elektroda je vjerojatno najjednostavnija i najpraktičnija referentna elektroda koja se koristi u industriji i istraživanju. Njezina jednostavna konstrukcija, koja se sastoji od Ag

metala obloženog netopljivim slojem srebrova klorida uronjenog u zasićenu otopinu KCl, čine je atraktivnim izborom.

Zahtjevi koje mora zadovoljiti kvalitetna referentna elektroda su:

- mora imati visoku gustoću struje izmjene, mora biti reverzibilna i nepolarizibilna
- elektrodna reakcija ne smije trošiti elektrodu niti mijenjati površinu na bilo koji način, tako da se ne mijenja reakcijsko područje, a time ni struja
- otopina unutarnjeg elektrolita u dodiru s referentnom elektrodom mora biti zasićena
- međufazna granica tekućina/zasićena otopina mora biti dizajnirana tako da bi se smanjili svi oblici brzog konvektivnog miješanja
- potencijal na granici faza (unutarnji elektrolit referentne elektrode (KCl)) mjerna otopina) trebao bi biti minimalan i konstantan s vremenom
- karakteristike referentne elektrode moraju biti reproducibilne

Referentne elektrode trebaju održavati konstantan referentni elektrodni potencijal tijekom cijelog životnog vijeka. Različiti postupci taj potencijal mogu poremetiti. Promjena referentnog elektrodnog potencijala ima mnoge neželjene učinke. Provode se brojne studije kako bi se ti učinci smanjili [8].

2.4.4. Najčešće vrste referentnih elektroda

Ovisno o primjeni i dostupnosti specifičnih ionskih vrsta u ispitivanoj otopini, kao referentne elektrode mogu se koristiti različiti sustavi elektroda/elektrolit. Općenito, jedna referentna elektroda neće zadovoljiti sve zahtjeve idealne referentne elektrode, pa bi ono što služi kao dobra referentna elektroda za određenu mjerni uzorak moglo biti neprikladno za neki drugi. Stoga je konstruirano nekoliko vrsta referentnih elektroda koje se primjenjuju češće u praktičnoj analizi različitih mjernih uzoraka [8].

2.4.4.1. Ag|AgCl elektroda

Radi svoje jednostavne konstrukcije Ag|AgCl elektroda je najčešća vrsta elektrode koji se koristi u istraživanju i industriji. Makroskopski model sastoji se od srebrne žice obložene srebrovim kloridom, uronjene u kloridima bogatu otopinu. Elektroda je zatvorena u staklenu cijev i odvojena od ispitivane otopine polupropusnom membranom. U takvim elektrodama, otapanje AgCl u tekućini unutarnjeg elektrolita predstavljaju ozbiljne prijetnje za stabilnost i točnost elektrodnog potencijala. Reakcija koja se koristi za opisivanje Ag|AgCl elektrode prikazana je izrazom (14):



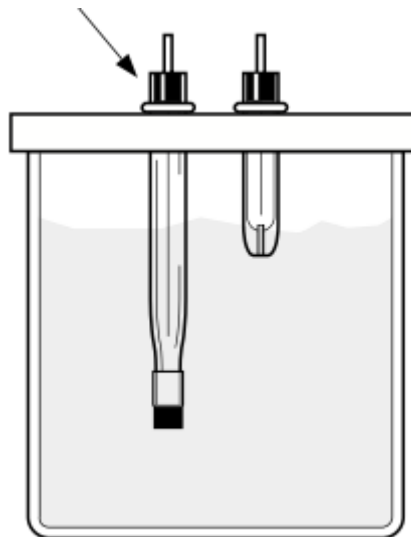
Potencijal elektrode može se opisati Nernstovom jednačbom:

$$E_{\text{Ag,AgCl,Cl}^-} = E_{\text{Ag,Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (15)$$

gdje je $K_s = a_{\text{Ag}^+} * a_{\text{Cl}^-}$, konstanta produkta topljivosti srebrovog klorida te je uvrštena u brojčanu vrijednost standardnog redukcijskog potencijala za Ag|AgCl elektrodu;

$$E_{\text{Ag,AgCl,Cl}^-} = E_{\text{Ag,Ag}^+,\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (16)$$

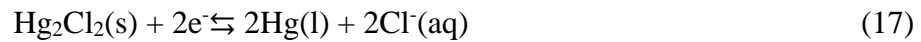
U otopini bogatoj kloridima, protok struje koji uzrokuje promjenu koncentracije klorida neće utjecati na njegov kemijski potencijal i razlog je stabilnosti ove elektrode. Standardni elektrodni potencijal za Ag|AgCl elektrodu je 0,22 V. Budući da se Ag|AgCl elektroda često koristi zasićenom unutarnjom otopinom klorida, tada elektrodni potencijal iznosi 0.199V [8].



Slika 4. Ag|AgCl referentna elektroda [10]

2.4.4.2. Hg|Hg₂Cl₂ elektroda

Zasićena kalomel elektroda (engl. SCE) sastoji se od žive koja je prekrivena živinim kloridom, a sve je u dodiru s zasićenom otopinom KCl. Platinasta žica koristi se za vanjski kontakt. Prednosti takve elektrode su jednostavnost konstrukcije i stabilni potencijal. Međutim, rad s živom je opasan zbog njezine toksičnosti. Sljedeća reakcija koristi se za karakteriziranje Hg|Hg₂Cl₂:



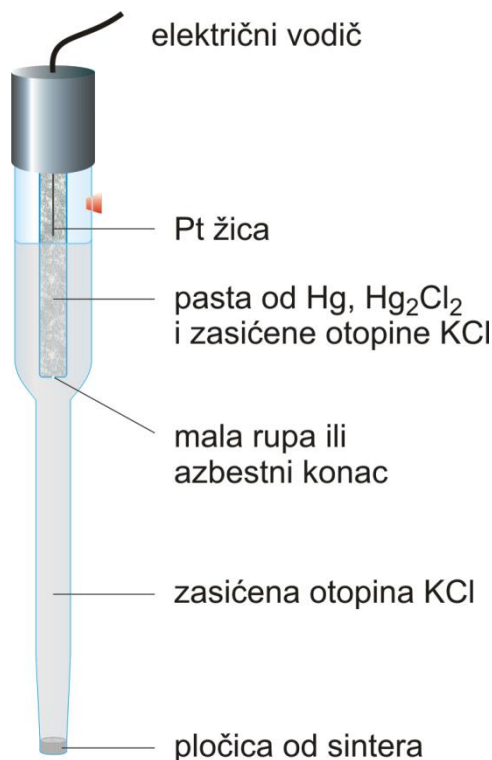
Nernstov izraz za potencijal kalomel elektrode opisuje izraz (18):

$$E_{\text{cal}} = E_{\text{Hg, Hg}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (18)$$

gdje je $K_s = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$ konstanta produkta topljivosti živinog klorida te je uvrštena u brojčanu vrijednost standardnog redukcijskog potencijala:

$$E_{\text{cal}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (19)$$

Prema Nernstovoj jednadžbi potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) klorida, tako da je održavanje zasićene otopine KCl od vitalnog značaja za stabilan potencijal. Standardni elektrodni potencijal za zasićenu kalomel elektrodu iznosi 0,245 V [8].



Slika 5. Referentna kalomel elektroda [15]

2.4.4.3. Vodikova elektroda

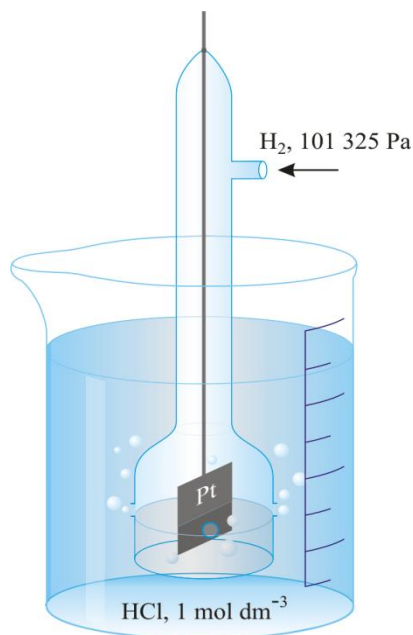
Standardna vodikova elektroda (engl. SHE) važna je elektroda jer je njezin standardni potencijal dogovorno postavljen kao nulti potencijal, a svi ostali standardni potencijali elektroda mjereni su prema njoj. Konstrukcija uključuje platinastu površinu prekrivenu crnom platinom. Crna platina olakšava redukciju protona i djeluje kao katalizator elektrodne reakcije. Osim toga, obložena površina platine ima mnogo veću površine od gole platine, što povećava gustoću struje izmjene. Platina je uronjena u kiselu otopinu, a napredak reakcije može se promatrati kao nastajanje mjehurića plinovitog vodika na površini platine. Cijela ćelija se nalazi unutar staklenog kućišta, a regulator tlaka održava stalan tlak vodika o kojem ovisi stalan potencijal elektrode. Sljedeća reakcija koristi se za karakteriziranje vodikove elektrode:



Nernstova jednadžba za ovu polureakciju:

$$E = E_0 + (RT/2F)\ln\{(a_{\text{H}^+})^2/P_{\text{H}_2}\} \quad (21)$$

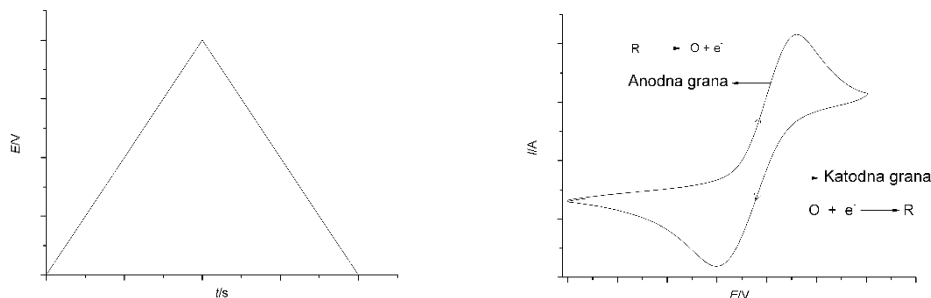
sugerira da je aktivnost vodikovog iona prvenstveno odgovorna za promatrani potencijal. Procjenjuje se da je apsolutni elektrodni potencijal SHE oko 4,44 V kod standardnih uvjeta temperature od 20° C i tlaka od 101,325 kPa [8].



Slika 6. Standardna vodikova elektroda [15]

2.5. Ciklička voltametrija

Metodu su 1938. godine otkrili Matheson i Nichols [L.A. Matheson and N. Nichols, Trans. Electrochem. Soc., 73 (1938) 193.], a teorijski su je opisali Randles i Ševčík[12]. Ciklička voltametrija je elektroanalitička tehnika mjerenja u kojoj je signal pobude linearno promjenjiv potencijal dok je signal odziva struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Potencijal radne elektrode linearno se mijenja s vremenom, od početnog potencijala do krajnjeg i ponovno nazad. Rezultat pobude uzrokuje elektrokemijska reakcija na elektrodi dobiveni odziv prikazuje se krivuljom struja-potencijal. Rezultirajuća krivulja struja-potencijal ima dvije grane: početnu, katodnu i povratnu, anodnu. Ovim tehnikama se mogu ispitivati i spore i vrlo brze reakcije budući da se brzina promjene potencijala može mijenjati u širokom opsegu [11].



Slika 7. Signal pobude i odziva u cikličkoj voltametriji [12]

Prema brzini prijenosa naboja, procese koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom mogu se podijeliti u tri skupine:

- Reverzibilni proces
- Ireverzibilni proces
- Kvazireverzibilni proces

Reverzibilni proces

Kod reverzibilnog procesa prijenos naboja je puno brži od difuzije. Na površini elektrode se konstantno uspostavlja ravnoteža koja je dana Nernstovom jedndžbom. Vrijednost struje će ovisiti o dopremi reaktanta do površine elektrode. Kroz ćeliju teče samo osnovna struja kod procesa oksidacije, odnosno kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od

standardnog (formalnog) elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Standardni potencijal može se odrediti kao prosječna vrijednost anodnog i katodnog strujnog vrha:

$$E^{\circ} = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (22)$$

Brzina elektrodne reakcije oksidacije raste pozitiviranjem potencijala elektrode. Kroz ćeliju počinje teći mjerljiva struja a na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kod dovoljno pozitivnih vrijednosti potencijala elektrode doći će do trenutačne oksidacije svih čestica koje su pristigle na elektrodu. Samim time će i struja odziva imati maksimalnu vrijednost. Tokom ovog procesa iscrpljuje se reaktant iz otopine u sloju neposredno uz elektrodu. Dobava čestica difuzijom se smanjuje te se smanjuje i strujni odziv. Kada se postigne konačna vrijednost potencijala koja je određena signalom pobude, potencijal će se početi negativirati. Negativiranjem potencijala približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste te tada započinje proces redukcije. Reducira se oksidirani oblik koji je stvoren procesom oksidacije uz površinu elektrode. Na voltamogramu se pojavljuje katodna struja odnosno struja redukcije. Katodna struja raste do određenog maksimalnog potencijala. Daljnjim negativiranjem elektrode, struja redukcije opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Struja ćelije je razlika anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi.

Randles i Ševčik dali su izraz za struju vrha vala:

$$I_p = 2.69 * 10^5 \frac{C}{\text{molV}^{1/2}} z^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} c_0 \quad (23)$$

pri čemu je:

I_p – struja vrha vala, A

A – površina radne elektrode, cm^2

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

C_0 – koncentracija elektroaktivne vrste, molcm^{-3}

z - broj elektrona

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

Otuda za istuelektroaktivnu tvar i elektrodu, vrijedi:

$$I_p = k c_0 v^{1/2} \quad (24)$$

odnosno

$$\frac{I_p}{v^{1/2}} = konst. \quad (25)$$

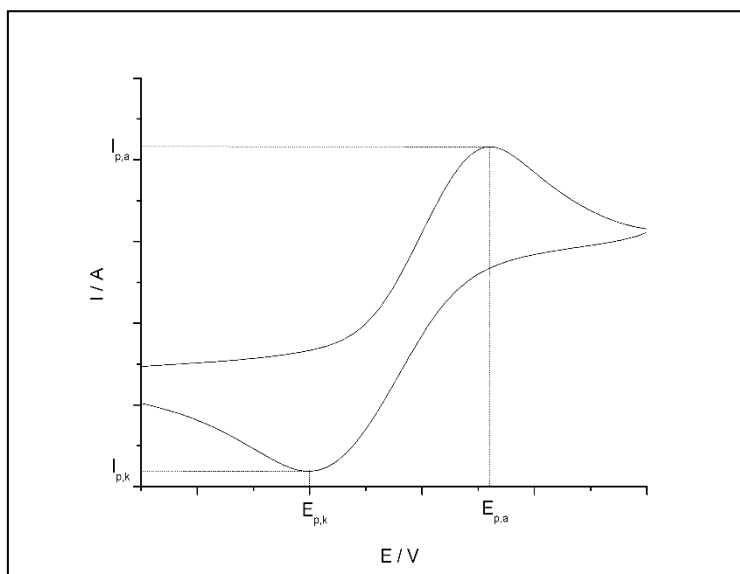
Eksperimentalni parametri za reverzibilan proces:

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

$E_{p,k}$, $E_{p,a}$ je $57/z$ mV, kod 25°C , ne ovisi o v

$I_{p,k} / I_{p,a}$ je 1, ne ovisi o v

$I_p/v^{1/2}$ je konstanta, ne ovisi o v . [11]



Slika 8. Ciklički voltamogram za reverzibilan proces [12]

Ireverzibilni proces

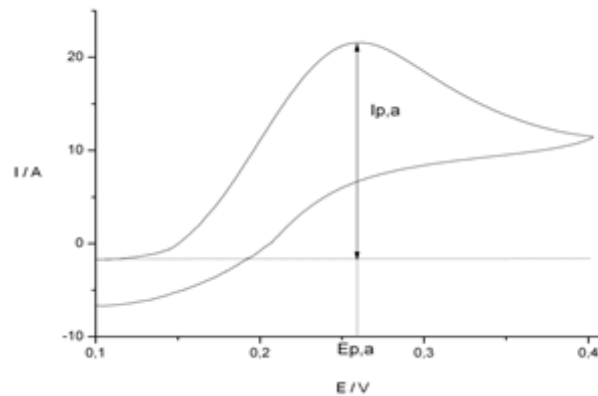
Kod ireverzibilnog procesa prijenos naboja je jako spor u usporedbi s difuzijom. Budući da je proces prijenosa naboja spor struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. Budući da se ne odvija elektrodni proces u povratnom dijelu, voltamogram ne registrira struji vrh. Konstanta brzine prijenosa naboja, k_0 kod standardnog potencijala elektrode je mala. Oksidacija reaktanata nastaje kod potencijala koji je znatno pozitivniji od standardnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Budući da nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta, kažemo da u elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks sustava. S povećanjem brzine promjene potencijala, potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima.

Eksperimentalni parametri za ireverzibilan proces:

E_p - ovisi o v .

Kod deseterostrukog povećanja brzine, za proces oksidacije pomiče se za $30/\alpha z_a$ mV prema pozitivnijim vrijednostima

$I_p/v^{1/2}$ – ne ovisi o v , nema strujnog odziva kod povrata te ciklički voltamogram ima samo val u polazu. [11]



Slika 9. Ciklički voltamogram za ireverzibilni proces [12]

Kvazireverzibilni proces

Pojam kvazireverzibilan proces odnosi se na procese koji se kod malih brzina promjene potencijala ponašaju reverzibilno, a s porastom brzine promjene potencijala ireverzibilno. Kod ovih procesa struja odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa, a visina i oblik strujnih vrhova ovise o koeficijentu prijelaza, α , konstanti brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode, k^0 , brzini promjene potencijala, v i difuzijskom koeficijentu oksidirane i reducirane vrste, D_0 i D_R .

Oblik i visina strujnog vrha funkcije su koeficijenta prijelaza, α i parametra, Λ koji je definiran kao:

$$\Lambda = \frac{k^0}{\left(\frac{DzFv}{RT}\right)^{1/2}} \quad (26)$$

gdje je:

k^0 – konstanta brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

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

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

R – opća plinska konstanta, $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

F – Faraday-eva konstanta (96500 Cmol^{-1})

T – termodinamička temperatura, K

z – broj elektrona

Ako je vrijednost konstante brzine reakcije prijelaza jako velika onda će se koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika na površini elektrode pokoravati Nernstovoj jednadžbi, odnosno bit će u ravnoteži. Struja koja se razvija bit će difuzijska struja i takvu reakciju onda nazivamo reverzibilnom reakcijom i kažemo da je pod difuzijskom kontrolom.

Ako je vrijednost konstante brzine reakcije prijelaza mala, proces će biti pod kinetičkom kontrolom odnosno slijediti će Butler-Volmer-ovu kinetiku [11].

2.6. Potencimetrija

Potencimetrija pripada skupini elektroanalitičkih metoda. To je metoda kod koje se mjeri razlika potencijala između elektroda u elektrokemijskoj ćeliji, u stanju ravnoteže. Tijekom mjerenja napona ovom metodom kroz ćeliju ne teče struja ili teče jako mala struje koja ne utječe na stanje ravnoteže. Koncentracijsko područje za potencimetrijska mjerenja iznosi 10 mikromola /L do 10^{-1} M. Mjerni uređaji koji se primjenjuju za mjerenje razlike potencijala su: potenciometri i voltmetri s velikom ulaznom impedancijom (pH-metar i pIon-metar). Potencijetrijom uz uvjet reverzibilne reakcije na elektrodama možemo određivati:

- Promjenu slobodne entalpije
- Konstantu ravnoteže kemijskih reakcija
- Aktivitet, odnosno koncentraciju
- Koeficijente aktiviteta

Potencimetrijska mjerenja provode se upotrebom dviju elektroda, referentne (poglavlje 2.4.3) i indikatorske elektrode. [13, 14] Napon članka može se prikazati jednadžbom:

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{kon.}} \quad (27)$$

Pri izvođenju analize potrebno je izmjeriti napon članka, korigirati ga za potencijal referentne elektrode i kontaktni potencijal, te iz potencijala indikatorske elektrode izračunati koncentraciju analita. Postoje dvije temeljne analitičke primjene potencimetrije: direktna potencimetrija i potencimetrijska titracija.

Indikatorske elektrode

Potencijal (E_{ind}) kojeg razvija indikatorska elektroda ovisi o aktivitetu analita. Indikatorske elektrode koje se koriste u potenciometriji daju visoko selektivan odziv na ispitivane ione. Razlika potencijala koja nastaje na dodirnoj površini elektroda|otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode odnosno, posljedica je razdvajanja naboja na površini elektrode. Potencijal indikatorske elektrode određen je Nernstovim izrazom:

$$E = E^{\circ} \pm \frac{0,059}{z} \log a \quad (28)$$

Indikatorske elektrode možemo podijeliti na dvije temeljne vrste: metalne elektrode i ionsko-selektivne (membranske) elektrode. Kod metalnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda|otopina posljedica je redoks-reakcije koja se odvija na elektrodi, a kod membranskih elektroda posljedica je promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona (ionska izmjena, adsorpcija, ekstrakcija) [15].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Tijekom provođenja ovog eksperimenta rabljene su sljedeće kemikalije:

- Kalijev klorid, KCl, *p.a.* čistoće, proizvođač: VWR Chemicals, Belgija
- Željezov klorid, FeCl₃, *p.a.* čistoće, proizvođač: Kemika, Hrvatska
- Natrijev nitrat, NaNO₃, *p.a.* čistoće, proizvođač: Gram Mol, Hrvatska
- Natrijev sulfat, Na₂SO₄, *p.a.* čistoće, proizvođač: Merck, Njemačka
- Ag tinta proizvođač: Zavod za opću i anorgansku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Hrvatska
- Ag tinta proizvođač: NovaCentrix, SAD

Za pripremu odgovarajućih otopina korištena je dvostruko deionizirana voda iz *Millipore-MiliQ* sustava, električne provodnosti, $\kappa = 0,058 \mu\text{S cm}^{-1}$.

3.2. Aparatura

Tijekom provođenja eksperimenta uporabljena je sljedeća aparatura:

- Printer: Epson Stylus D92, modificirani, (SAD)
- Vaga: KERN, ALJ 120-4, Engleska
- Potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 264A (SAD)
- osobno računalo s programskom podrškom eDAQ za cikličku voltametriju i potenciometriju
- digitalni voltmetar: pH METER MA 5740, Iskra, (Slovenija)
- neprotočna ćelija razvijena na Zavodu za opću i anorgansku kemiju
- 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, $A = 2 \text{ cm}^2$

3.3. Printanje elektroda

Za printanje elektroda korišten je printer Epson Styles D92, modificirani i Ag tinta proizvođača ZOAK, FKIT, Hrvatska i proizvođača NovaCentrix, SAD. Uporabljena je savitljiva podloga proizvođača NovaCentrix, SAD.

3.4. Priprema otopina

1M otopina KCl pripremljena je otapanjem 3,728 g suhog KCl-a u odmjerne tikvici od 500 mL. Razređivanjem 1M otopine KCl priređen je niz standardnih otopina u rasponu koncentracija od 10^{-5} do 10^{-1} M, u odmjernim tikvicama od 50 mL.

50 mM otopine Na_2SO_4 pripravljena je otapanjem 3,551 g čvrstog Na_2SO_4 u odmjerne tikvici od 500 mL. Mjerne otopine (1M KCl) priređene su u rasponu koncentracija od 10^{-6} do 10^{-2} M, u odmjernim tikvicama od 50 mL nadopunjavanjem do oznake 50 mM otopinom natrijeva sulfata.

50 mM otopinu NaNO_3 pripremljena je otapanjem 2,125 g suhog NaNO_3 u odmjerne tikvici od 500 mL. Niz standardnih otopina kalijeva klorida u rasponu koncentracije 10^{-6} do 10^{-2} M pripremljene su u odmjernim tikvicama od 50 mL i do oznake dopunjene 50 mM otopinom natrijeva nitrata. Otopine 50 mM Na_2SO_4 i 50 mM NaNO_3 su otopine za podešavanje ionske jakosti tj za održavanje stalne ionske jakosti standardnih otopina KCl.

50 mM otopina FeCl_3 pripremljena je otapanjem 0,14 g suhog FeCl_3 u odmjerne tikvici od 10 mL.

Sva mjerenja provedena su na sobnoj temperaturi od 20 do 25°C.

3.5. Modifikacija površine Ag elektrode

Kako bi se dobio sloj teško topljive AgCl soli, površina srebrne printane elektrode modificirana je na dva načina: kemijski i elektrokemijski. Prije same modifikacije provjerena je ispravnost elektrode mjerenjem električnog otpora.

3.5.1. Kemijska modifikacija uz pomoć FeCl₃

Na površinu printane elektrode nanosena je 50 mM otopina FeCl₃. Naneseno je 10 μL otopine. Nakon 50 sekundi površina elektrode temeljito je isprana deioniziranom vodom. Elektroda je zatim 12 h kondicionirana u zasićenoj otopini AgCl-a. Reakcija na površini elektrode može se opisati kemijskom jednadžbom:

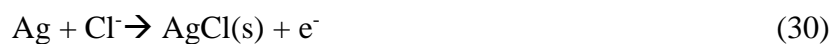


Slika 10. Elektroda modificirana kemijski uz pomoć FeCl₃

3.5.2. Elektrokemijska modifikacija cikličkom voltametrijom

Elektrokemijska modifikacija cikličkom voltametrijom provedena je u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom u elektrolitu, 1M otopini KCl-a. Uvjeti elektrokemijske modifikacije bili su: $E_{\text{poč}} = -0.01 \text{ V}$, $E_{\text{kon}} = 0.01 \text{ V}$, $\nu = 5 \text{ mV/s}$, broj ciklusa = 8.

Reakcija anodnog otapanja srebra u 1 M otopini KCl može se prikazati reakcijom:



3.5.3. Potenciostatska elektrokemijska modifikacija

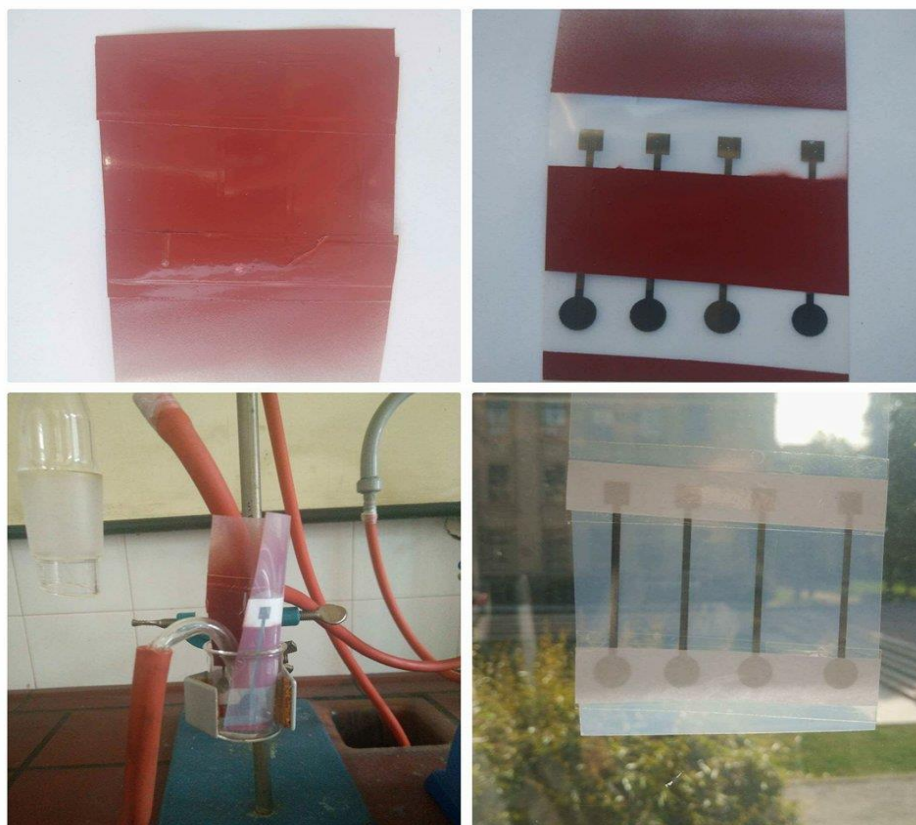
Potenciostatska modifikacija provedena je u elektrokemijskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom u 1M otopini KCl-a. Uvjeti ove modifikacije bili su: $E = 0.07 \text{ V}$, $t_{\text{elektrolize}} = 40 \text{ s}$.



Slika 11. Elektrode modificirane elektrokemijski; sve su pripravljene cikličkom voltametrijom osim zadnje s desna, koja je pripravljena potencijostatski

3.5.4. Kemijska modifikacija uz pomoć elementarnog klora

Kemijska modifikaciju uz pomoć elementarnog klora provedena je direktnim izlaganjem elektroda plinovitom kloru. Vodovi (kontakti) elektroda su prije kloriranja zaštićeni polimernim izolacijskim lakom kako bi se kloriranje ostvarilo samo na radnoj površini. Od ukupno četiri elektrode izložene plinovitom kloru samo je jedna pokazivala vodljivost, budući da je kod drugih klor ipak reagirao s cijelom površinom.



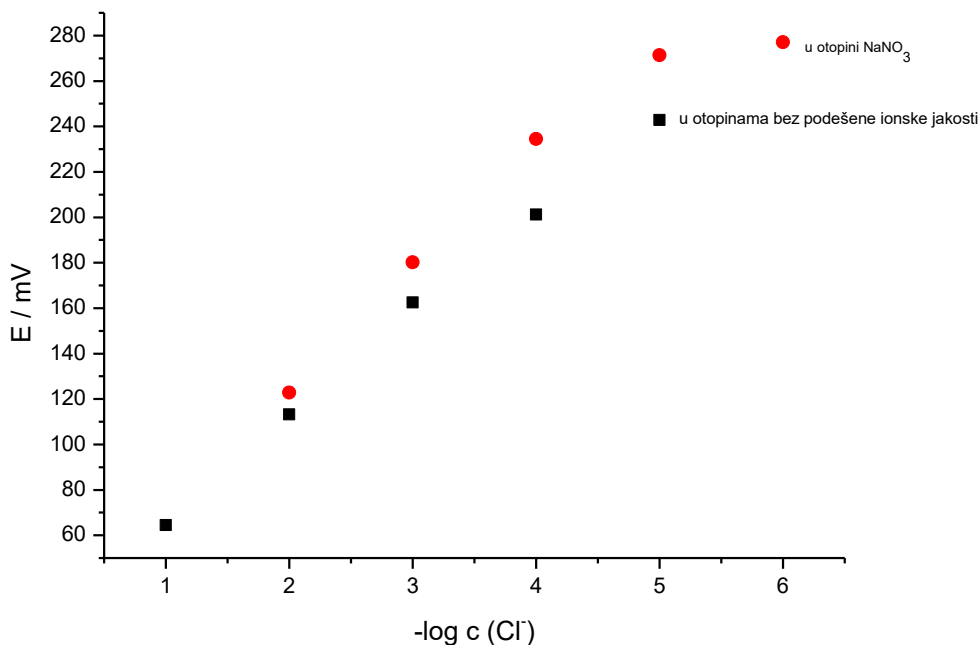
Slika 12. Modifikacija elektrode uz pomoć elementarnog klora

3.6. Opis mjerenja

Kao mjerna metoda kojom su testirana svojstva pripremljenih referentnih elektroda korištena je potenciometrija, a mjerenja su provedena u neprotlačnoj ćeliji uz pomoć digitalnog voltmetra. U eksperimentalnom radu ispitivana je osjetljivost printane Ag|AgCl elektrode na Cl⁻ ione u otopinama nepodešene i s podešenom ionskom jakosti. Praćena je promjena potencijala u ovisnosti o koncentraciji kloridnih iona u pripremljenim standardnim otopinama. Također su provedena preliminarna mjerenja ovisnosti potencijala o koncentraciji Cl⁻ iona za nemodificiranu printanu Ag elektrodu i za klasičnu komercijalnu Ag|AgCl||10⁻³M KCl elektrodu. Osim osjetljivosti ispitana je i stabilnost elektrode praćenjem promjene potencijala u ovisnosti o vremenu.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Preliminarna potenciometrijska mjerenja



Slika 13. Prikaz odziva klasične Ag|AgCl ionsko-selektivne elektrode pri mjerenju u otopinama klorida sa i bez podešene ionske jakosti. Kao otopina za podešavanje ionske jakosti korištena je 50 mM otopina NaNO_3 .

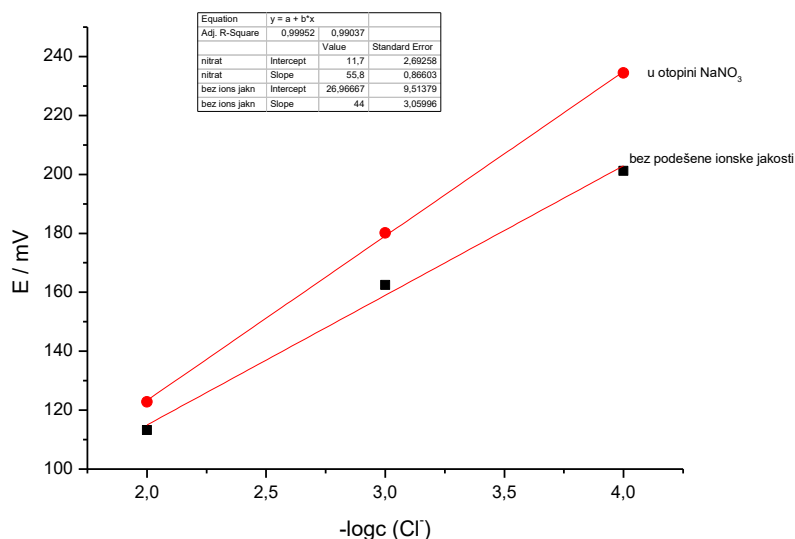
Na slici 13 prikazan je odziv klasične ($\text{Ag}|\text{AgCl}||10^{-3}\text{M KCl}$) izvedbe ionsko-selektivne elektrode bazirane na senzorskoj površini izvedenoj zajedničkim taloženjem srebrova klorida i srebrova sulfida. Na grafičkom prikazu uočava se da je postignut viši odziv potencijala u otopinama s podešenom ionskom jakosti nego kod otopine s nepodešenom ionskom jakosti. Odziv potencijala kod otopine s podešenom ionskom jakosti linearan je u koncentracijskom području od 10^{-2} do 10^{-5} M, dok se pri koncentracije od 10^{-6} M pojavljuje odstupanje od linearnosti. Razlog tog nelinearnog ponašanja leži u konstanti produkta topljivosti AgCl soli, odnosno otapanju AgCl soli:

$$K_{pt} = [\text{Ag}^+] * [\text{Cl}^-] \quad (33)$$

$$K_{pt}(\text{teorijski}) = 1,77 * 10^{-10} [16]$$

$$10^{-5} \text{mol dm}^{-3} * 10^{-5} \text{mol dm}^{-3} = 10^{-10} \text{mol}^2 \text{dm}^{-6} \quad (34)$$

Koncentracije srebrovih i kloridnih iona u ravnoteži s netopljivim AgCl(s) su jednake. Pri koncentraciji od 10^{-6} M klorida ravnotežna koncentracija Ag^+ bila bi malo veća od $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ što za posljedicu ima malu promjenu potencijala koja se na grafičkom prikazu manifestira zaobljenjem krivulje odziva.

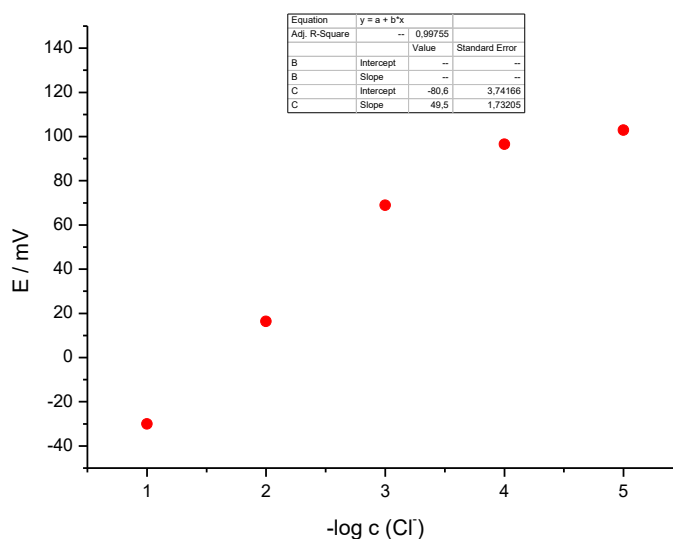


Slika 14. Prikaz statističkih podataka i linearne regresije mjernih podataka iz prethodnog grafa.

Nagib pravca koji odgovara mjerenjima u otopini klorida s podešenom ionskom jakosti, odnosno u 50 mM otopini NaNO_3 iznosi $55,8 \text{ mV/pCl}^-$. Vrijednost dobivenog nagiba bliska je teorijskoj Nernstovoj vrijednosti koja iznosi $59,16 \text{ mV/pCl}^-$ a koja je karakteristična za elektrokemijske reakcije s jednoelektronskom izmjenom, pri $298,15 \text{ K}$. Nagib pravca koji odgovara mjerenjima provedenim u otopini klorida bez podešene ionske jakosti iznosi 44 mV/pCl^- . Veći nagib pravca upućuje na bolju osjetljivost koja se kao što je vidljivo ostvaruje mjerenjem u otopinama podešene ionske jakosti [17, 18].

4.2. Kemijska priprema Ag|AgCl elektrode pomoću otopine FeCl₃

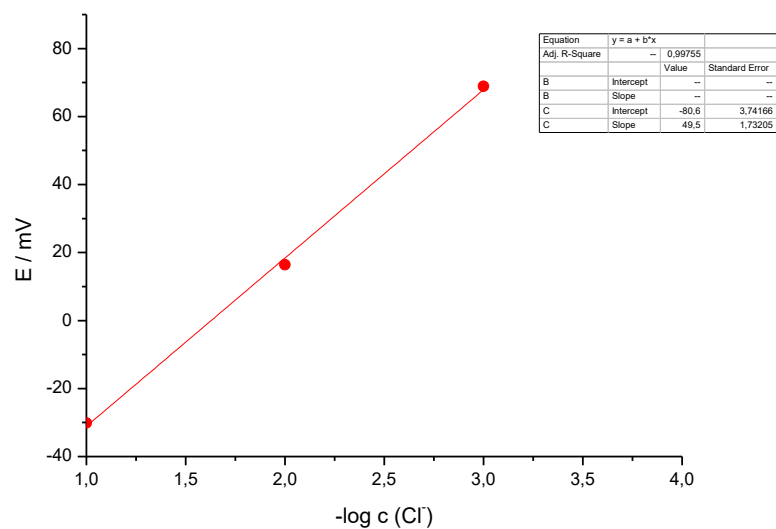
4.2.1. Baždarenje Ag|AgCl plošne elektrode



Slika 15. Prikaz odziva printane Ag|AgCl elektrode pripremljene pomoću otopine FeCl₃.

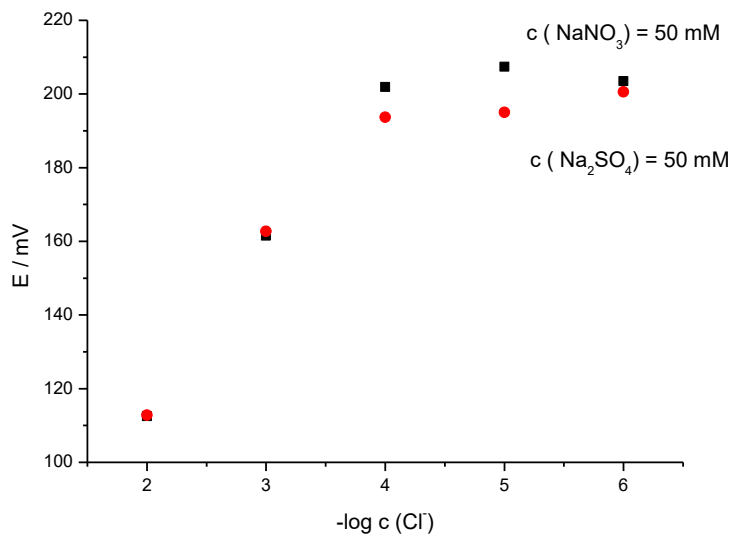
Elektrode je 24 sata kondicionirala u zasićenoj otopini AgCl. Prikazana su mjerenja u otopinama klorida bez podešene ionske jakosti.

Prikaz odziva Ag|AgCl elektrode koja je pripravljena printanjem na savitljivoj podlozi dok je sloj AgCl pripremljen kemijskom oksidacijom pomoću željezova(III) klorida. Odziv potencijala linearan je u koncentracijskom području od 10⁻¹ do 10⁻⁴ M, dok pri nižim koncentracijama dolazi do odstupanja od linearnosti.



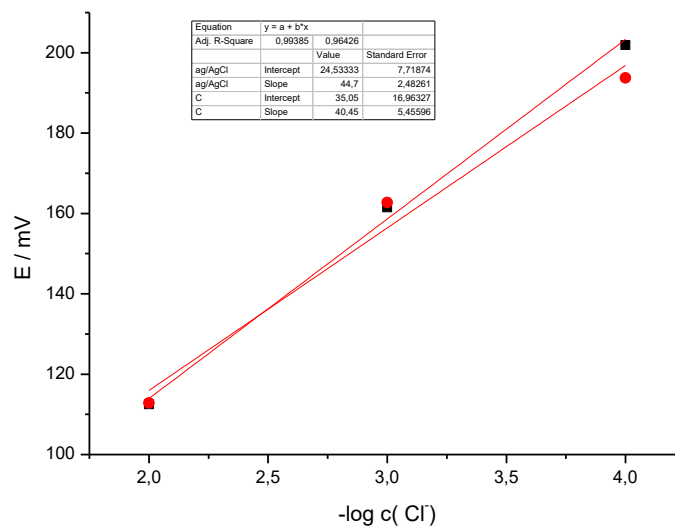
Slika 16. Prikaz statističkih podataka i linearne regresije podataka mjerenja iz prethodnog grafičkog prikaza

Ostvaren je nagib pravca od 49,5 mV/pCl⁻.



Slika 17. Prikaz odziva mjerenja printane Ag|AgCl elektrode pripremljene pomoću otopine FeCl₃. Elektroda je 24 sata kondicionirana u zasićenoj vodenoj otopini AgCl-a. Nakon toga je baždarena u otopinama KCl-a koje su pripravljene u 50 mM otopini NaNO₃ i u 50 mM otopini Na₂SO₄.

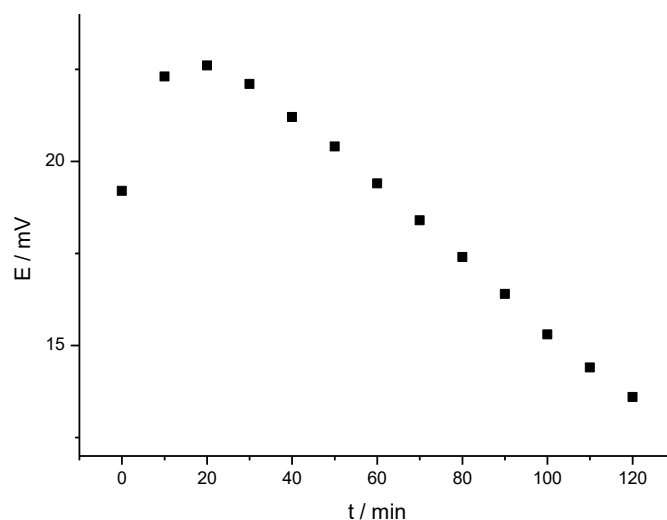
Usporedbom grafova na slici 15 i na slici 17, vidimo da su potencijali znatno viši u otopinama podešene ionske jakosti u odnosu na otopinu bez podešene ionske jakosti.



Slika 18. Prikaz statističkih podataka i linearne regresije prethodnog grafa

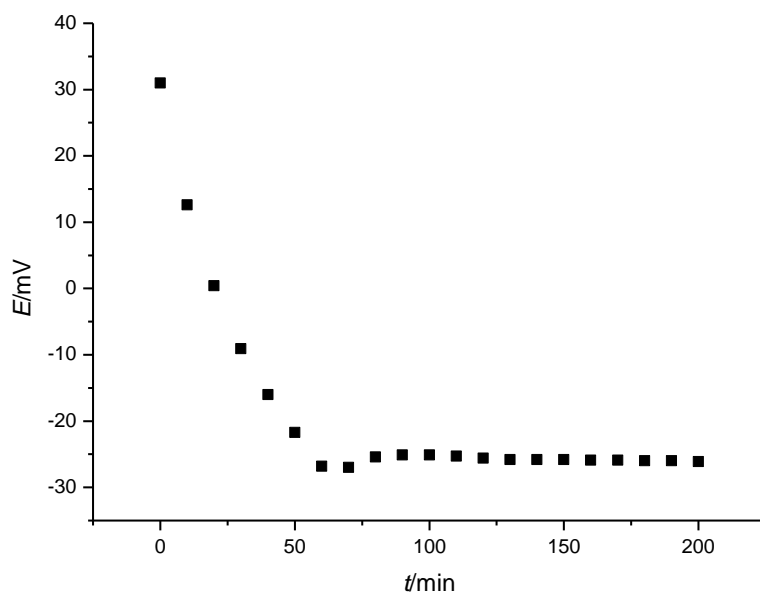
Nagibi pravaca iznose za $40,45 \text{ mV/pCl}^-$ za mjerenja izvedena u otopini klorida podešene ionske jakosti otopinom sulfata, te $44,70 \text{ mV/pCl}^-$ kada je ionska jakost mjernih otopina klorida podešena otopinom nitrata. Dakle, pripravljena elektroda ponaša se kao ionsko-selektivna elektroda za mjerenje koncentracije klorida. Kada je koristimo u otopini stalne koncentracije kloridnih iona ponaša se kao referentna elektroda, tj. pokazuje stalan potencijal. Prilikom testiranja koristimo otopine klorida visoke koncentracije (0,1 M, 1 M i 3 M KCl) kako bi otapanje sloja AgCl bilo što manje te je tako produljeno vrijeme trajanja referentne elektrode.

4.2.2. Praćenje stabilnosti Ag|AgCl referentne elektrode



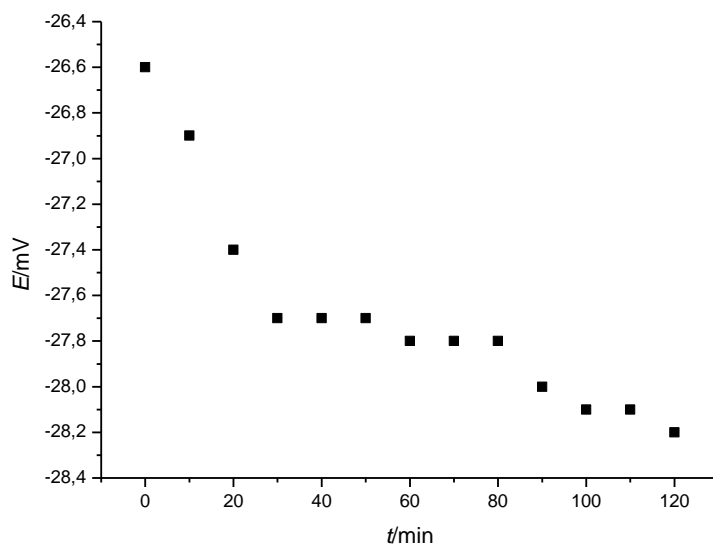
Slika 19. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu pripremljenu kemijski, u 0,1 M otopini KCl-a, referentna elektroda bila je Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃. Elektroda je močena u otopini 0,1 M KCl pola sata prije mjerenja.

Printane Ag|AgCl elektrode testirane su kao referentne elektrode u 0,1 M KCl, 1M KCl i 3M otopinama KCl tijekom dužeg vremenskog razdoblja. Tijekom provođenja mjerenja koje je trajalo 120 minuta, praćena je promjena potencijala elektrode te je odziv bilježen svakih 10 minuta. Mjerenje potencijala u 0,1 M otopini KCl pokazalo je male padove potencijala. Potencijal od svoje početne vrijednosti koja je bila 19,2 mV raste do vrijednosti od 22,6 mV da bi na kraju došao do vrijednosti od 13,6 mV. Srednja vrijednost ovog mjerenja i standardna devijacija iznose $16,4 \pm 3,9$ mV.



Slika 20. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu u 1 M otopini KCl-a, referentna elektroda Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃. Elektroda je močena 12 sati prije mjerenja.

Mjerenje je provedeno 200 minuta. Potencijal na početku mjerenja mijenja iz pozitivne u negativnu vrijednost te pada prvih 40 minuta. Nakon 40 minuta promjene potencijala su jako male, te se njegova vrijednost stabilizira nakon 70-te minute te je od tada potencijal nepromijenjen. U području od 70 do 120 minute postignut je potencijal od $-26,6 \text{ mV} \pm 0,6 \text{ mV}$. Za ovu elektrodu možemo reći da pokazuje visoku stabilnost potencijala.

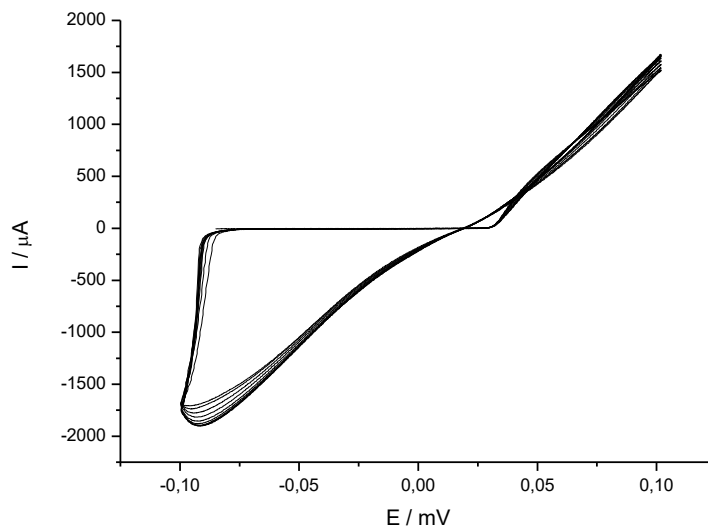


Slika 21. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu u 3 M otopini KCl-a, referentna elektroda bila je Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃.

Ovako pripremljena elektroda pokazala je iznimno dobru stabilnost s potencijalom od $-27,4 \pm 1,1$ mV tijekom 2 sata mjerenja.

4.3. Elektrokemijska priprema Ag|AgCl referentne elektrode cikličkom voltametrijom

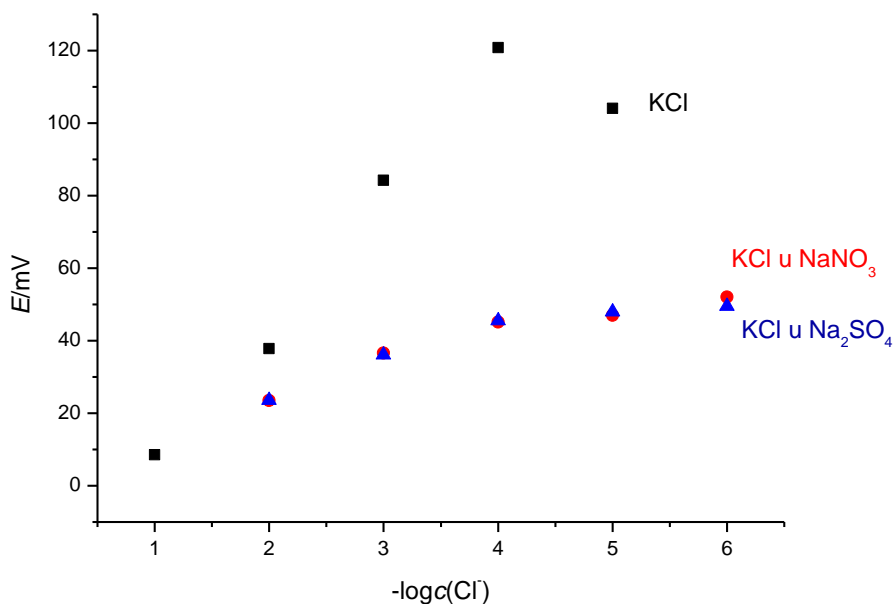
4.3.2. Modifikacija Ag printane elektrode cikličkom voltametrijom



Slika 22. Ciklički voltamogram printane Ag elektrode. Promjer elektrode iznosio je 5 mm, kao elektrolit korišten je 1M KCl, brzina promjene potencijala bila je 5 mV/s, broj ciklusa je bio 8, a raspon potencijala od - 0,01 V do 0,01 V.

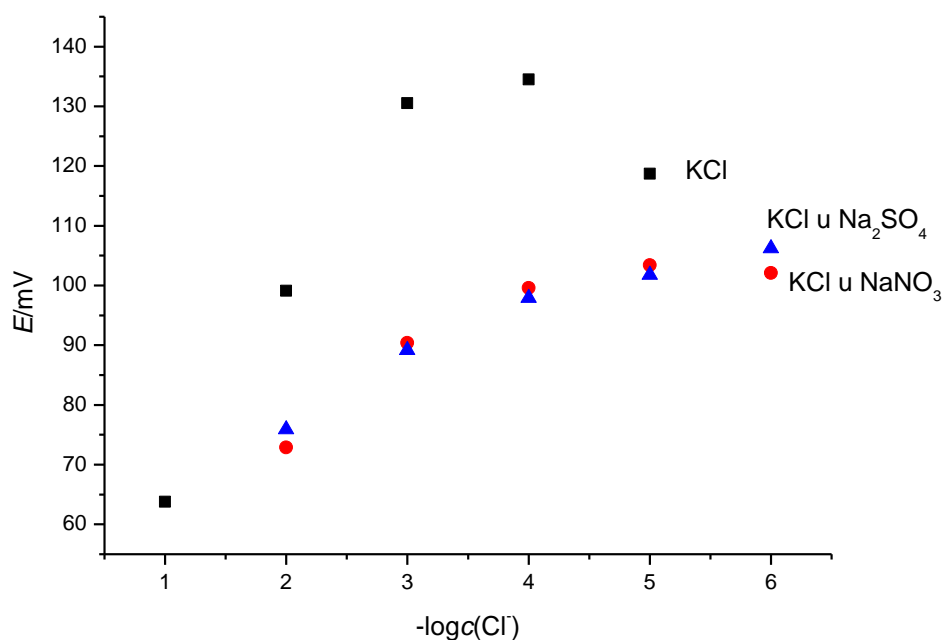
Uočavamo da struja oksidacije naglo raste u anodnom ciklusu te nastavlja rasti prilikom povratka potencijala prema nižim početnim vrijednostima. Razlog povećanja struje oksidacije nakon pada potencijala je uzrokovano redukcijom nastalih Ag atoma koji se apsorbiraju u kristalnu rešetku i postaju parcijalno nabijeni. Kako je već objašnjeno, prilikom oksidacije dolazi do formiranja AgCl sloja koji se tijekom procesa redukcije reducira u srebro što uzrokuje povećanje hrapavosti. Dio nastalih Ag atoma apsorbira se u kristalnu rešetku te postaju parcijalno nabijeni (adatom) što im omogućuje da sudjeluju pri formiranju AgCl nukleusa u sljedećem ciklusu oksidacije. To je razlog povećanju anodne struje nakon inicijalnog pada potencijala prema katodnom području [19, 20].

4.3.3. Baždarenje Ag|AgCl referentne elektrode



Slika 23. Prikaz odziva potencijala Ag|AgCl elektrode pripravljene cikličkom voltametrijom u otopinama KCl-a sa i bez podešene ionske jakosti.

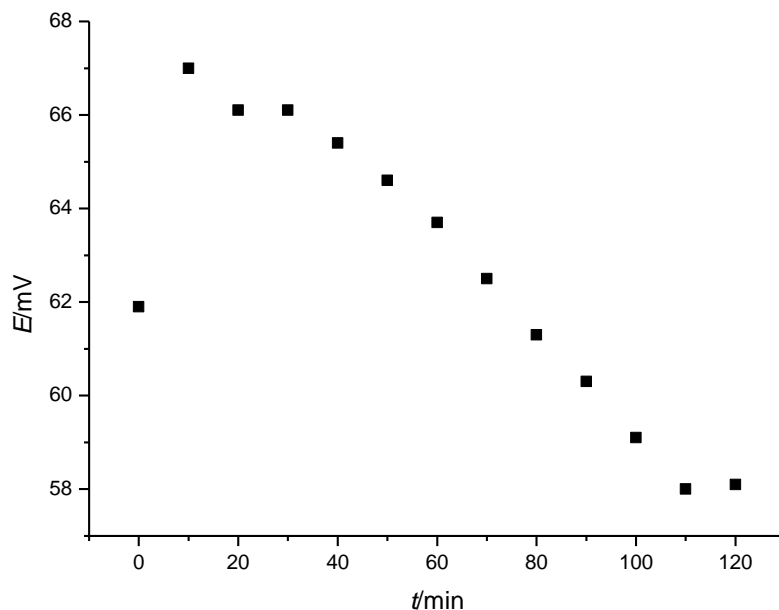
Na osnovu grafičkog prikaza i dobivenih statističkih podataka, može se zaključiti da je osjetljivost ovako dobivene elektrode, premala prema Cl^- ionima s obzirom na očekivanu teorijsku osjetljivost. Zaključak proizlazi iz nagiba dobivenih pravaca. Nagib pravca dobiven mjerenjem u otopinama KCl-a bez podešene ionske jakosti iznosi $27,42 \text{ mV/pCl}^-$, a za otopine s podešenom ionskom jakosti, (ionska jakost podešena s NaNO_3) iznosi $6,74 \text{ mV/pCl}^-$ te (ionska jakost podešena s Na_2SO_4) iznosi $4,27 \text{ mV/pCl}^-$. Dakle nije postignuta željena vrijednost nagiba koja bi trebala biti u intervalu od 50 do 60 mV/pCl^- . Takvo ponašanje je donekle obećavajuće za izradu referentne elektrode jer u širokom rasponu koncentracije kloridnih iona dolazi do male promjene potencijala. Očito je da je površina elektrode pripravljene cikličkom voltametrijom neosjetljiva na kloridne ione. Osjetljivost elektrode u otopini bez podešene ionske jakosti veća je nego u otopinama s podešenom ionskom jakosti.



Slika 24. Prikaz odziva potencijala pri mjerenju istom Ag|AgCl elektrodom u otopinama klorida sa i bez podešene ionske jakosti. Elektroda je 24 sata bila močena u 10^{-3} M otopini KCl-a.

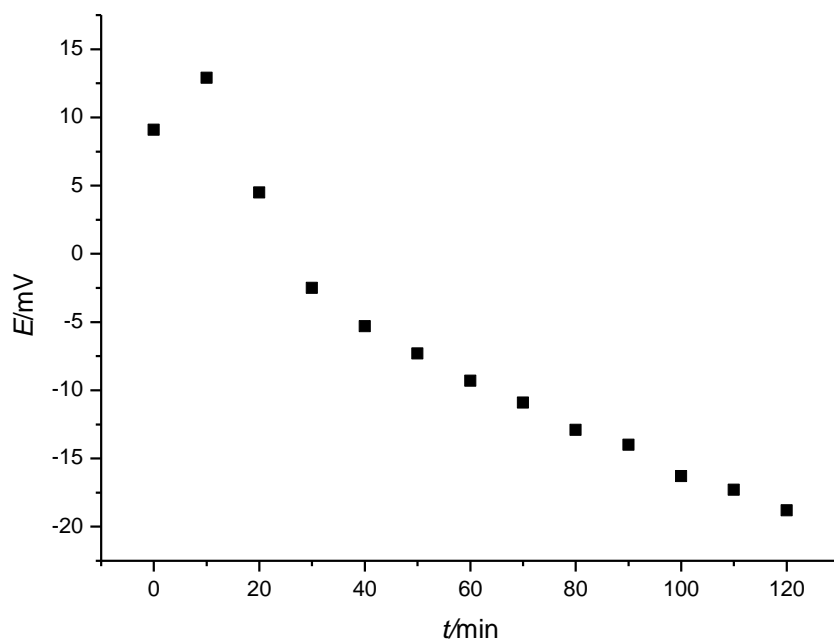
Nakon 24 satnog močenja u 1 mM otopini KCl elektroda nije pokazala puno bolje rezultate. Nagibi pravaca nisu se mnogo promijenili. Nagib pravca dobivenog mjerenjem u otopinama KCl-a nepodešene ionske jakosti iznosio je $14,54 \text{ mV/pCl}^-$ te se osjetljivost u odnosu na prijašnje mjerenje pogoršala. Nagib pravca u otopinama podešene ionske jakosti s NaNO_3 iznosio je $7,14 \text{ mV/pCl}^-$ a u otopinama podešene ionske jakosti s Na_2SO_4 $7,32 \text{ mV/pCl}^-$. Osjetljivost se u ovim otopinama malo povećala, ali nedovoljno.

4.3.4. Praćenje stabilnosti Ag|AgCl referentne elektrode



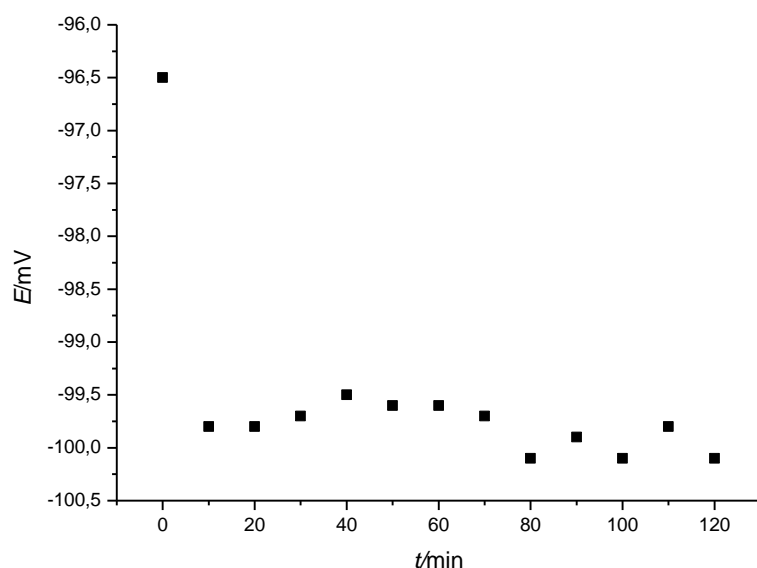
Slika 25. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu pripremljenu cikličkom voltametrijom, u 0,1 M otopini KCl-a, referentna elektroda bila je Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃. Elektroda je printana ZOAK tintom.

Ovako pripremljena elektrode pokazuje klizanje potencijala tijekom vremenskog perioda testiranja što može upućivati na postepeno skidanje sloja AgCl-a. Dakle, tijekom priprave nastali sloj AgCl ne prijanja dovoljno čvrsto na površini Ag elektrode.



Slika 26. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu u 1 M otopini KCl-a, referentna elektroda bila je Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃. Elektroda je printana ZOAK tintom.

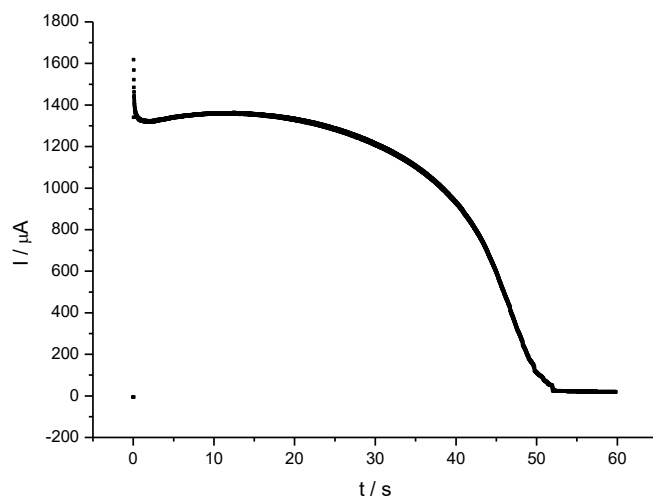
Provođenjem mjerenja za Ag|AgCl elektrodu pripremljenu cikličkom voltametrijom u otopini 1 M KCl pokazuje značajno manje klizanje potencijala u usporedbi s referentnom elektrodom koja je izvedena primjenom Ag|AgCl elektrode u 0,1 M otopini KCl. Srednja vrijednost potencijala i standardna devijacija iznose: $-4,9 \pm 19,7$ mV te se može reći da ovako pripremljena elektrode ne pokazuje dovoljnu stabilnost.



Slika 27. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu u 3 M otopini KCl-a, referentna elektroda bila je Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃. Elektroda je printana ZOAK tintom.

Značajno stabilniji potencijal je ostvaren Ag|AgCl elektrodom koja pripravljena cikličkom voltametrijom mjerenjem u 3 M otopini KCl. Međutim, ostvarena potencijalna razlika između dviju istovrsnih elektroda trebala bi iznositi svega nekoliko mV. Kako je i mjerna i radna elektroda konstruirana od istog materijala i uronjene su u otopinu KCl iste koncentracije izmjereni potencijal ne bi se smio razlikovati za 100 mV. Takva potencijalna razlika upućuje na moguće potpuno skidanje sloja AgCl s površine Ag printane elektrode. Potencijal se u vremenskom periodu od 120 minuta kreće u rasponu vrijednosti od $-98,3 \pm 2,5456$ mV.

4.4. Potenciostatska priprema Ag|AgCl referentne elektrode



Slika 28. Potenciostatska priprema Ag|AgCl referentne elektrode. Kao radna elektroda korištena je Ag printana elektroda promjera 5 mm. Kao protuelektroda koristila se Pt žica a referentna elektroda bila je Ag|AgCl||3M KCl. Radni potencijal bio je 70 mV, a koncentracija otopine KCl 1M.

Elektroda je pripremljena unutar 60 sekundi. Do pada struje došlo je u zadnjih 20 sekundi zbog jakog stanjivanja Ag sloja elektrode. Tu masu otopljenog Ag sloja moguće je izračunati iz naboja utrošenog za stvaranje AgCl sloja, koji je dobiven integracijom površine ispod krivulje. Debljinu nastalog AgCl sloja moguće je izračunati na temelju pretpostavke da je svaki nastali Ag^+ ion sudjelovao u stvaranju AgCl sloja.

Masa otopljenog Ag sloja

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

$$Q = 55932 \text{ } \mu\text{As} = 0,0559 \text{ As}$$

$$Q = It = nzF \Rightarrow n = \frac{Q}{zF} = \frac{0,0559 \text{ As}}{1 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}} = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad (35)$$

$$m = nM = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot 107,87 \text{ g mol}^{-1} = 6,256 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 62,56 \text{ } \mu\text{g} \quad (36)$$

Debljina otopljenog Ag sloja

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

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{6,256 \cdot 10^{-5} \text{ g}}{10,49 \text{ g cm}^{-3}} = 5,96 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \quad (37)$$

$$r = 2,5 \text{ mm}$$

$$A = r^2\pi \Rightarrow A = (0,25\text{cm})^2\pi = 0,196\text{cm}^2 \quad (38)$$

$$d = \frac{V}{A} = \frac{5,96 \cdot 10^{-6}\text{cm}^3}{0,196\text{cm}^2} = 3,04 \cdot 10^{-5}\text{cm} = 304 \text{ nm} \quad (39)$$

Debljina nastalog AgCl sloja

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

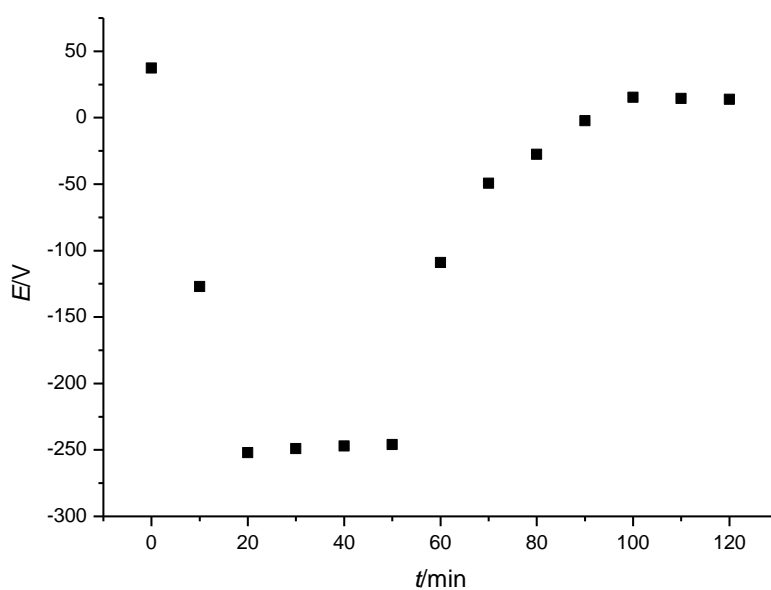
$$n(\text{AgCl}) = n(\text{Ag})_{\text{otopljenog}} = 5,8 \cdot 10^{-7}\text{mol}$$

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

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

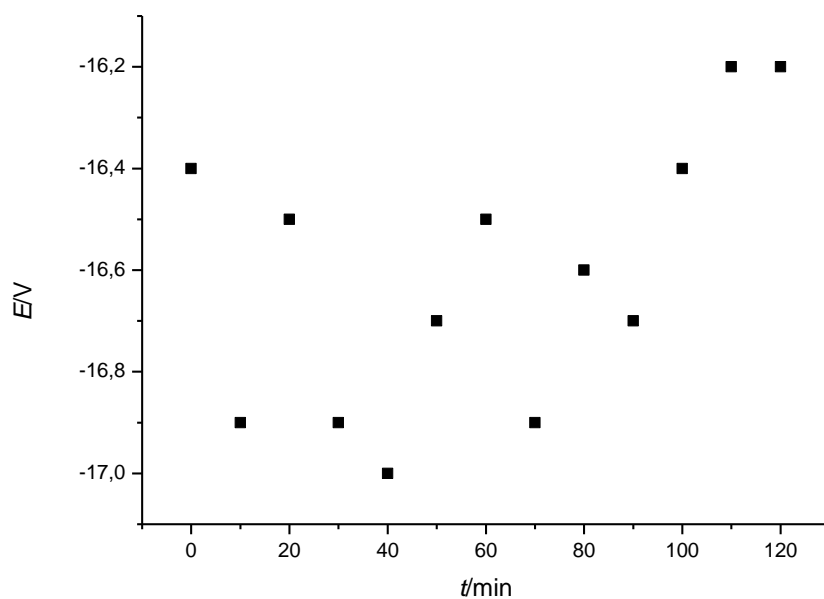
$$d(\text{AgCl}) = 763 \text{ nm}$$

4.4.1. Prećenje stabilnosti Ag|AgCl referentne elektrode pripravljene potenciostatkom metodom



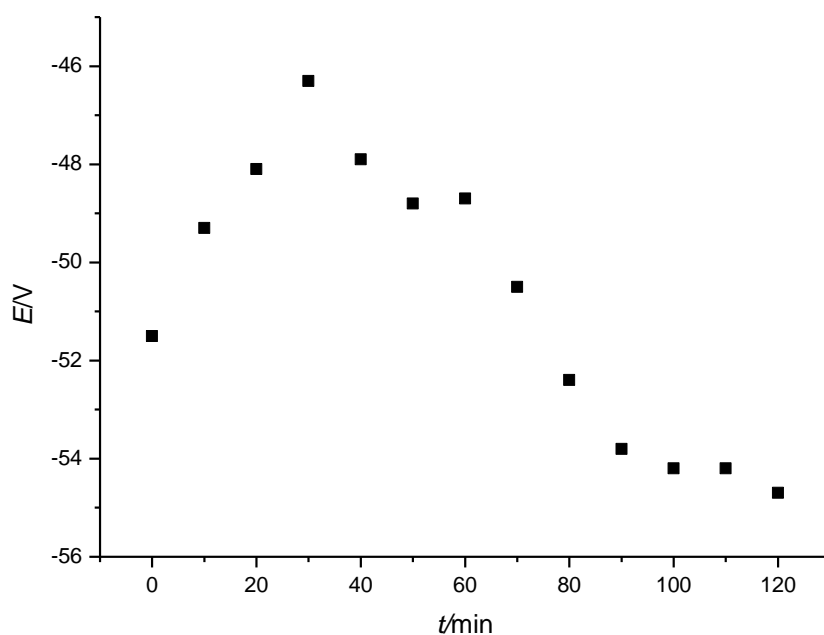
Slika 29. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu pripravljenu potenciostatski, u 0,1 M otopini KCl-a, referentna elektroda bila je Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃.

Ovakva priprema elektrode ne pokazuje dovoljno veliku stabilnost. Potencijal se značajno mijenja krećući iz pozitivne vrijednosti od 37,4 mV do negativne od -246,1 mV pa sve ponovno do ponovno pozitivne vrijednosti od 13,7 mV.



Slika 30. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu pripremljenu potenciostatski u 1 M otopini KCl-a, referentna elektroda bila je Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃.

Vidljiva je dobra stabilnost odziva u ispitivanom vremenskom intervalu. Srednja vrijednost potencijala ostvarena kroz dva sata je $-16,3\text{mV} \pm 0,14\text{ mV}$.



Slika 31. Mjerenje potencijala u ovisnosti o vremenu za Ag|AgCl elektrodu pripremljenu potenciostatkom metodom. Koncentracija otopine KCl = 3 M, referentna elektroda bila je Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃.

Potencijal se u vremenu od 120 minuta kreće u rasponu vrijednosti od $-53,1 \pm 2,3$ mV.

4.5. Kemijska priprema Ag|AgCl elektrode pomoću elementarnog klora

Izvedbe referentne elektrode elementarnim klorom rezultirale su elektrodama visokog električnog otpora a radi neselektivne oksidacije dolazilo je do prekida kontakata.

5. ZAKLJUČAK

U eksperimentalnom radu konstruirane su četiri tankoslojne Ag|AgCl referentne elektrode. Osnovne Ag elektrode su printane ink-jet printerom na fleksibilnu podlogu. Dvije elektrode su pripravljene kemijski; modifikacijom u otopini FeCl₃ i s elementarnim klorom, a dvije elektrokemijski; cikličkom voltametrijom i potenciostatski. Praćena je osjetljivost i stabilnost elektroda.

Elektrode modificirane elementarnim klorom pokazivale su visok električni otpor te je zbog neselektivne oksidacije dolazilo do prekida kontakata.

Najbolju osjetljivost pokazala je Ag|AgCl referentna elektroda pripravljena otopinom FeCl₃. Elektroda je kondicionirana 24 sata u zasićenoj otopini AgCl-a. Zaključak proizlazi iz nagiba baždarnih pravaca. Nagib otopine bez podešene ionske jakosti iznosio je 49,50 mV/pCl⁻, a otopina sa podešenom ionskom jakosti; za otopinu Na₂SO₄ iznosi 40,45 mV/pCl⁻, a za otopinu NaNO₃ iznosi 44,70 mV/pCl⁻.

Referentne elektrode modificirane cikličkom voltametrijom, potenciostatski i elementarnim klorom nisu pokazale dobru osjetljivost za Cl⁻ ione, što je vidljivo iz nagiba baždarnih pravaca. Razlog tome je mala količina aktivnog materijala koja se postepeno ispirala s površine.

Najbolju stabilnost potencijala pokazale su referentna elektroda modificirana otopinom FeCl₃ u 3M otopini KCl, gdje srednji potencijal i standardna devijacija iznose $-27,3 \pm 1,1$ mV te referentna elektroda modificirana potenciostatski u 1M otopini KCl, sa srednjim potencijalom i standardnom devijacijom od $-16,3 \pm 0,14$ mV.

6. LITERATURA

- [1] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, II. dio, Kemijski elementi i njihovi spojevi, Školska knjiga, Zagreb, str. 1079-1081.
- [2] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/index.html>(pristup 7. rujna 2017.)
- [3] Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., str. 242-245.
- [4] Milošić, A., Utjecaj čestica nanosrebra na rast i pojavu oksidacijskog stresa u korjenčićima luka, Zagreb, 2014.
- [5] Hanjin, C., Parameswarana, M., Yu, H-Z., Fabrication of microsensors using unmodified office inkjet printers, *Sensors and Actuators B* **123** (2007) 749–756
- [6] 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, Soutenue au Centre Microélectronique de Provence à Gardanne, 2012, str. 16-18.
- [7] <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektrodni+potencijal>(pristup 7. rujna 2017.)
- [8] Waleed Shinwari, M., Zhitomirsky, D., Imran Deen, A., Landheer, D., Janal Deen, N., Selvaganapathy, P.R., Microfabricated Reference Electrodes and their Biosensing Applications, 2010.
- [9] Bockris, J. O'M., Reddy, A.K.N. and Gamboa-Aldeco, M. "Modern Electrochemistry 2A. Fundamentals of Electrode Processes.", Second Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, p.1083, 2000.
- [10] Bott, W. A., Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry
- [11] Kraljić Roković, M., Ciklička voltometrija – nastavni materijali, 2017.
- [12] Palčić, M., Doktorska disertacija
- [13] Smajlović, B., Aljić S., Begović M., Džanić N., Potencijometrija, seminarski rad, Tuzla
- [14] N. Đonlagić, Elektroanalitičke metode, Tuzla 2004.
- [15] Generalić, E., http://www.periodni.com/enig/potencijometrijski_senzori.html(pristup 7. rujna 2017.)
- [16] https://www.periodni.com/hr/konstante_produkta_topljivosti.html (pristup 11. rujna 2017.)

- [17] Ramanathan, N. i suradnici, Rapid Deployment with Confidence: Calibration and Fault Detection in Environmental Sensor Networks, *Center for Embedded Network Sensing*, **5** (2006).
- [18] Arnold, M.A., Ion-selective electrodes, *Analytical chemistry*, **56** (1984) 20-48.
- [19] 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.
- [20] Herman, M. A., Richter, W., Sitter, H., *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*, Springer. 2014, str. 322.

7. ŽIVOTOPIS

IVANA ŠARIĆ [REDACTED] gdje je završila osnovnu školu. U Zaprešiću je završila srednju školu 2012. godine kada je i maturirala. Iste godine upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu kao redovita studentica na sveučilišnom preddiplomskom studiju Primijenjena kemija. Sudjelovala je u izvođenju vježbi na Zavodu za opću i anorgansku kemiju kao demonstratorica u zimskom semestru akademske godine 2015./2016.